

К. Степова¹, Л. Сиса¹, А. Концур¹, О. Мякуш²

Адсорбція іонів Купруму бентонітом під дією НВЧ випромінювання

¹Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, Львів, Україна, e-mail: katyastepova@gmail.com

²Національний лісотехнічний університет України, Львів, Україна

У статті представлено результати вивчення зміни поверхневої структури бентоніту під впливом прямого НВЧ-опромінення під час адсорбції Cu^{2+} із концентрованих розчинів за допомогою рентгенофазового та енерго-дисперсійного аналізів. Було доведено, що НВЧ-опромінений бентоніт володіє підвищеною адсорбційною здатністю щодо іонів Купруму за рахунок розвинутої структури пор та деяких особливостей механізму адсорбції. Нелінійне моделювання експериментальних даних в рамках теоретичних моделей ізотерм продемонструвало, що адсорбція нативним бентонітом відповідає моделі Тота, а опроміненням – моделі Ленгмюра-Фрейндліха. Таке моделювання дає змогу передбачити максимальну адсорбційну здатність, що складає 44,8 мг/г. Результати рентгенофазового та мікροструктурного аналізів опроміненого зразка після адсорбції свідчать про утворення мікрокристалів окремої сполуки Купруму. Адсорбція на опроміненому зразку протікає не тільки в мономолекулярному шарі, а переважаючим механізмом є поверхнево-індуковане співосадження іонів міді у складі мікрокристалів окремої сполуки.

Ключові слова: бентоніт; надвисокочастотне випромінювання; адсорбція; мідь; нелінійне моделювання.

Подано до редакції 14.07.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

Вступ

Забруднення води важкими металами є важливою екологічною проблемою через їх негативний вплив на рослини, життя тварин та здоров'я людини. Важкі метали токсичні та здатні до біоаккумуляції [1-3]. Наприклад, Cu часто присутній у промислових стічних водах, таких як шахтний дренаж, цинкувальні установки, природні руди та комунальні очисні споруди. Мідь не розкладається і проходить через харчовий ланцюг шляхом біоаккумуляції. Збільшення вмісту Cu (II) в організмі людини викликає захворювання головного мозку, шкіри, підшлункової залози та серця [4]. Тому проблема зменшення вмісту міді у промислових стічних водах є актуальною.

Основними вимогами до очищення стічних вод є висока швидкість відновлення, відсутність вторинного забруднення, економічна ефективність та проста технологія [3]. Для очищення води

застосовуються різні механічні, біологічні та фізико-хімічні методи. Найбільш ефективними для видалення важких металів є осадження, ультрафільтрація, електродіаліз, зворотний осмос, осадження з коагуляцією, іонний обмін та адсорбція. Адсорбція є найпопулярнішою завдяки високій ефективності, простоті використання та доступності різних адсорбційних матеріалів [1].

Природні глинисті мінерали, включаючи бентоніт, є перспективними адсорбційними матеріалами, що характеризуються великою площею поверхні, шаруватою структурою, високою здатністю до обміну катіонів, хімічною та механічною стійкістю та низькою вартістю. Бентоніт є потенційним іонообмінником для важких металів через його доступність, значні запаси, хороші експлуатаційні характеристики та нешкідливість. Бентоніт має кращу адсорбційну здатність до іонів важких металів, ніж інші мінерали [5]. Загальна формула цих мінералів може бути представлена як

$[x(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot y(\text{SiO}_2)]\cdot z(\text{OH})\cdot m(\text{H}_2\text{O})\cdot n(\text{MeO}_x)$, де MeO_x – оксиди металів (заліза, лужних і лужноземельних металів та ін.) [6]. За структурою бентоніт – це глинистий матеріал з негативно зарядженим тривимірним алюмосилікатним каркасом і регулярною структурою. У проміжках каркаса розташовані гідратовані позитивні іони лужних та лужноземельних металів. Вони компенсують заряд каркаса і молекул води. З цієї причини в пори алюмосилікату адсорбується лише молекули розміром менше ефективного розміру каркаса [7, 8].

Бентоніт є рентабельним сорбентом, але його сорбційні характеристики дещо нижчі порівняно з синтетичними матеріалами. Попередня обробка бентонітових сорбентів покращує їх сорбційну активність [9, 10]. Для цього використовують гідротермальне очищення сорбенту, прожарювання, промивання содовими розчинами, неорганічними кислотами, органо-мінеральними композитами та різними видами опромінення [10]. В останні роки перспективним способом попередньої обробки сорбентів є обробка мікрохвильовим випромінюванням. Такі дослідження проводилися на природних глинах та на синтетичних сорбентах (активоване вугілля, іонообмінні смоли тощо) [11-18]. За твердженнями Сурендра та Фолетто [14, 16], опромінення бентоніту мікрохвильовим випромінюванням призводить до зміни розподілу мікропор на поверхні мінералу. Під впливом мікрохвильових електромагнітних полів з'являються нові мікротріщини і подрібнюються великі зерна, що збільшує активну площу поверхні сорбенту. У вищезазначених дослідженнях використовується комбінований активуючий ефект кількох факторів: додавання мінеральних кислот, нагрівання та мікрохвильове опромінення.

Раніше були описані два способи мікрохвильової обробки сорбенту без додавання кислот або інших активаторів [19-24]. У так званому STIM-методі [19, 21, 23, 24] природний бентоніт промивається бідистильованою водою та одночасно опромінюється мікрохвилями; пізніше сорбент піддавали контакту з сольовими розчинами - двоетапна процедура активації сорбенту (т. зв. "стимуляція"). У методі DIR (прямого опромінення) [20, 22, 23] зразки природного бентоніту контактували з водними розчинами солі при мікрохвильовому опроміненні. Доведено [19-24], що обидва способи мікрохвильової обробки бентоніту сприяють суттєвому збільшенню його максимальної адсорбційної здатності щодо іонів

важких металів Ni [19, 20], Zn [21, 22], Pb [23], Cu [24]. Перевагою методу DIR є інтенсивна спонтанна кристалізація нової фази на поверхні сорбенту [20, 22, 23]. Вважається, що причиною цього явища є утворення нових центрів кристалізації за рахунок перерозподілу мікропор на поверхні сорбенту під впливом мікрохвиль. Результати цих досліджень представлені в табл. 1.

Досліджено адсорбцію міді з низькоконцентрованих розчинів на бентоніті, обробленому НВЧ випромінюванням (двоетапна активація, серія STIM). Показано, що попереднє опромінення бентоніту мікрохвилями викликає зміни на поверхні та покращує його сорбційні параметри [24].

Мета роботи – дослідити процес адсорбції Cu з концентрованих розчинів бентонітом, обробленим прямим опроміненням.

I. Матеріали та методи

1.1. Матеріали

1.1.1. Бентоніт

Матеріал, що використовувався для дослідження – це природний бентоніт, придбаний у загальній торговій мережі в Україні. рН водного екстракту 8,92; насипна густина – 1244 кг/м³; коефіцієнт набухання ~ 2.

1.1.2. Модельні розчини

Модельний розчин мідного купоросу готували із сухого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,559 г) та бідистильованої води (500 мл). Концентрацію іонів Cu^{2+} визначали атомно-адсорбційним методом. Концентрація іонів металів у вихідному розчині становить 781,2 мг/дм³. Набір робочих розчинів готували із вихідного розчину багаторазовим розведенням бідистильованою водою.

1.2. Методи

1.2.1. Елементний аналіз

Для визначення концентрації Cu^{2+} у розчині використовували атомно-адсорбційний спектрофотометр ААС-115.М-1.

1.2.2. Рентгенофазовий аналіз

Фазовий аналіз зразків бентоніту після сорбції міді проводився за допомогою порошкової рентгенівської дифракції [25]. Для визначення кристалічної структури дані дифракції фіксували за

Таблиця 1

Максимальна адсорбційна ємність природного бентоніту (зразки серії Nat) та бентоніту, оброблений НВЧ методами STIM (серія STIM) та DIR (серія DIR)

Зразок	Максимальна адсорбційна ємність (мг/г)						
	^a Ni [19]	^b Ni [20]	^a Zn [21]	^b Zn [22]	^b Pb [23]	^a Cu [24]	^b Cu*
Серія Nat	5.98	-	1.23	-	30.95	11.82	-
Серія STIM	16.40	-	1.78	23.6	-	25.74	-
Серія DIR	-	26.9	-	21.5	114.7	-	44.8

^aадсорбція з розбавлених розчинів; ^bадсорбція з концентрованих розчинів; *результати даного дослідження

методом сканування $\theta - 2\theta$ з кроком $0,01^\circ 2\theta$ та часом експозиції 2 сек. (дифрактометр DRON-3, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Якісний фазовий склад визначали шляхом ідентифікації піків відповідних мінералів за допомогою програмного забезпечення FM-MINERAL.

1.2.3. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсна спектроскопія

Мікрофотографії зразків в поєднанні з ЕДС-аналізом отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа - мікроаналізатора REMMA-102-02 (ВАТ "Селмі", Україна). Межа виявлення ЕДС становить 10 - -100 ppm.

1.2.4. Дослідження адсорбції

Сорбційні властивості бентоніту вивчалися в статичних умовах. Наважки природного бентоніту (1 г) додавали до 100 мл кожного робочого розчину. Цю суспензію піддавали мікрохвильовому опроміненню протягом 10 хв при 800 Вт. Після охолодження суспензію залишали при кімнатній температурі протягом декількох годин. Розчин відокремлювали від сорбенту декантацією. Зразок відпрацьованого сорбенту сушили при 80°C протягом 2 годин до досягнення постійної ваги. Вміст іонів Cu^{2+} у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом. Усі експерименти повторювали тричі.

1.2.5. Моделювання в рамках теоретичних моделей ізотерм адсорбції

Адсорбційну ємність розраховували за зменшенням концентрації іонів Cu^{2+} у розчині:

$$q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

де q_e – рівноважна адсорбційна ємність, мг/г; V – об'єм розчину, мл; m – маса сухого адсорбента, г.

Завдяки неоднорідності поверхні сорбенту адсорбція протікає зі змішаним механізмом. Метою моделювання ізотерм адсорбції є визначення моделі ізотерми, яка найточніше описує експериментальні дані, і, таким чином, дає можливість передбачити механізм адсорбції.

Для інтерпретації експериментальних даних використали метод нелінійного моделювання, у якому були використані ізотерми Ленгмюра, Фрейндліха (двопараметричні ізотерми), Редліха-Петерсона, Тота та Ленгмюра-Фрейндліха (трипараметричні) [25]. Крім того, лінійне моделювання є непридатним для трипараметричних ізотерм. Тоді як лінійне моделювання є більш поширеним через простоту використання, нелінійне також широко використовується з метою усунення розбіжностей між прогнозованими та експериментальними даними.

Оскільки перетворення ізотерми в лінеаризовані форми призводить до зміни структури похибок експериментальних даних, нелінійний аналіз став незамінним, тому що він забезпечує точний метод визначення параметрів адсорбції без зміни вихідної форми ізотермічних рівнянь.

Модель була оцінена за мінімальною сумою стандартизованих похибок. Для аналізу були використані такі похибки:

– сума абсолютних похибок (SAE) [25]:

$$\sum_{i=1}^n |q_{e_exp} - q_{e_calc}|_i$$

де q_{e_exp} q_{e_calc} – це вміст сорбату в сорбенті, визначений експериментально та розрахованим шляхом відповідно, мг/г сорбенту;

– сума квадратів абсолютних похибок (SSE) [26]:

$$\sum_{i=1}^n (q_{e_exp} - q_{e_calc})_i^2$$

– сума відносних похибок (ARE) [27]:

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e_exp} - q_{e_calc}}{q_{e_exp}} \right|_i$$

n – це кількість експериментальних точок;

– гібридна фракційна похибка (HYBRID) [28]:

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{(q_{e_exp} - q_{e_calc})^2}{q_{e_exp}} \right)_i$$

p – кількість параметрів моделі, що підлягають визначенню.

– стандартне відхилення за Марквардом (MPSD) [29]:

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e_exp} - q_{e_calc}}{q_{e_exp}} \right)_i^2}$$

Для більш точної оцінки моделей було проведено два експериментальні вимірювання для експериментальних значень, які не використовувались для моделювання ізотерм. Для кожної моделі параметри ізотерми були розраховані шляхом мінімізації похибок та обчислення інших функцій похибок та стандартизованої суми похибок (SES). Ізотерми, що найкраще підходять, вибиралися виходячи зі значення похибок експериментальних значень і використовувались для встановлення механізму адсорбції та розрахунку максимальної адсорбційної ємності адсорбенту.

Детальний опис процедури аналітичної обробки адсорбційних кривих представлений у наших попередніх публікаціях [23, 24].

II. Результати та їх обговорення

2.1. Структура опроміненого бентоніту після адсорбції

Рентгенофазовий аналіз природного бентоніту був детально описаний у нашій попередній роботі [24]. Рентгенофазовий аналіз необробленого бентоніту виявив 4 мінерали: гідрослюда (близько 27%), монтморилоніт (близько 25%), кварц

(приблизно 22 %), хлорит (близько 20 %) та деякі домішки (кальцит, силвініт та інші мінерали).

На рис. 1 представлено дифрактограму зразка відпрацьованого опроміненого бентоніту (серія DIR). В результаті фазового аналізу було встановлено збільшення вмісту монтморилоніту (до 33 %) та кварцу (до 30 %). Однак загальний вміст хлориту та карбонатів зменшився (загалом - до 21 %). Крім того, після адсорбції з'явилися нові піки (рис. 1). Найімовірніше, це кристали Cu(I) сульфату [30] або складний гідроксосилікат $\text{Cu}_5[\text{Si}_4\text{O}_{12}][\text{OH}]_2$.

Нам не вдалося точно встановити, яка саме сполука міді осаджується на бентоніті, оскільки теоретичні дифрактограми цих сполук важко ідентифікувати порошковими методами. Адсорбція на НВЧ опроміненому зразку відбувається не тільки у мономолекулярному шарі всередині пор, а

переважаючим є механізм поверхнево-індукованого співосадження купруму у вигляді мікрочастинок окремої сполуки. Утворення мікрочастинок сполук окремих важких металів ($\text{Ni}_2[\text{SiO}_4]_2$,²⁰ $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}]_2$,²² $\text{Pb}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{H}_2\text{O}]$,²³) на поверхні опроміненого бентоніту (серія DIR) після адсорбції з концентрованих водних розчинів описано в наших попередніх роботах [20, 22, 23].

На мікрофотографіях природного та опроміненого бентоніту (серія DIR) (рис. 2, а, б) виявили значні зміни у морфології поверхні. Поверхню природного бентоніту (рис. 2, а) можна охарактеризувати як таку, що складається із пухнастих зернистих частинок з чіткими краями. Внутрішня структура бентоніту, опроміненого мікрохвилями (рис. 2, б), набагато більш пориста і шарувата. На гладкому зерновому фоні добре видно

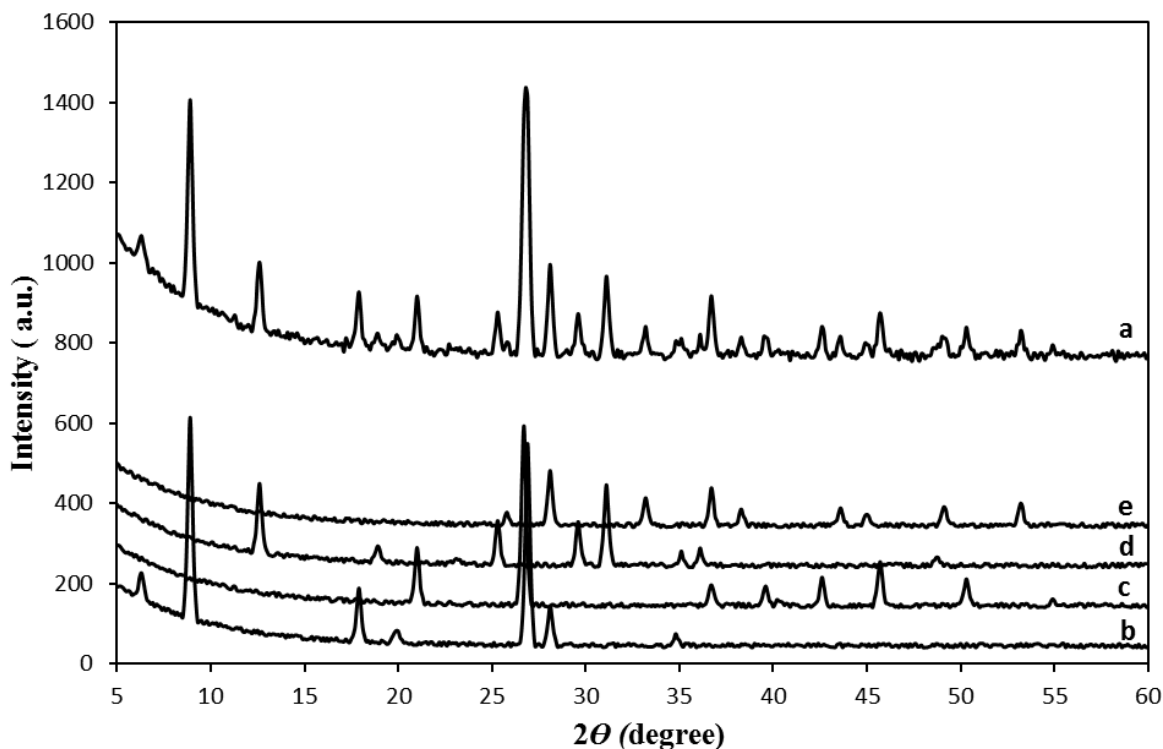


Рис. 1. Дифрактограми зразків: а – НВЧ-опроміненого бентоніту (серія DIR) після адсорбції, б – монтморилоніт, с – кварц, d – хлорит та карбонати, е – сполуки Купруму.

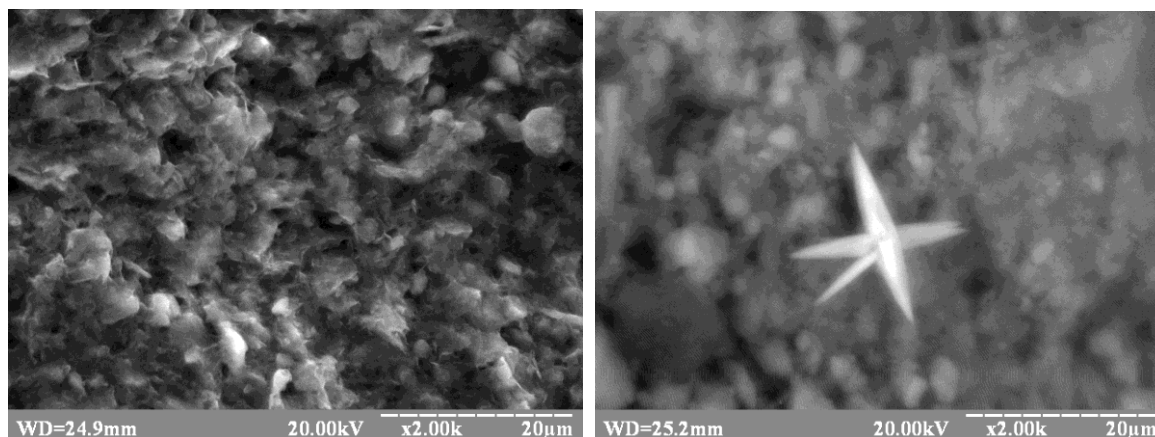


Рис. 2. Мікрофотографії зразків: (а) природний бентоніт, (б) НВЧ-опромінений бентоніт (серія “DIR”).

огранені кристали. Техніка мікроскопії темної фази дає можливість побачити розсипи яскравих кристалів (важких металів) на темному фоні (алюмосилікати).

Найімовірніше, нові мікрокристали утворюються на поверхні бентоніту завдяки мікрохвильовому опроміненню. Передбачається, що це фаза окремої сполуки. Це може бути спричинене низкою факторів.

pH стандартного розчину після адсорбції зростає від 4,4 до 5,1. Це збігається з твердженням, що мікрохвильове опромінення у водних середовищах спричиняє часткове руйнування скелета кремнезему шляхом міграції іонів SiO_4^{2-} . Ці іони гідролізують і pH зростає. Крім того, після руйнування зв'язків Si-O в поверхневих $\equiv\text{Si-OH}$ -групах, кількість вільних OH-груп збільшується. Отже, можливо, що адсорбція Cu^{2+} на бентоніті відбувається не тільки шляхом утворення моношару Ленгмюра з гідратованих іонів, але й шляхом спонтанної кристалізації нейтральних погано розчинних сполук Купруму. Подібне явище утворення чітких мікрокристалів на поверхні практично аморфних бентонітових фаз у процесах «прямого опромінення» розчину спостерігається у відповідній серії наших попередніх досліджень, де вивчалися процеси адсорбційного вловлення цинку [22], нікелю [20] і свинцю [23] з водних розчинів за схожих умов.

Елементний аналіз ЕДС показав, що основними елементами природного бентоніту є Si, Al, Mg, Ca, K і Fe (табл. 2). Елементний склад зразка, обробленого мікрохвильовим випромінюванням (серія DIR) після сорбції, суттєво не змінився, як це показано на ЕДС темної фази, що, швидше за все, є алюмосилікатами (монтморилоніт, смектит, хлорит тощо). ЕДС спектри світлої фази опроміненого зразка показали, що її основним елементом є Купрум (до 45 %).

Важливо зазначити, що скануючий електронний мікроскоп автоматично виявляв сполуку Cu (I). Цей факт викликає багато питань, оскільки сполуки Cu (I) нестійкі у водних розчинах. Крім того, виявлено значний вміст кремнію в цій новій фазі.

2.2. Адсорбція Купруму

Адсорбційну здатність природного та обробленого бентоніту оцінювали шляхом моделювання експериментальних даних в рамках теоретичних моделей ізотерм адсорбції. Ізотерми надають інформацію про максимальну адсорбційну ємність, а також основну інформацію про механізм адсорбції. Результати експериментів моделювалися в рамках ізотерм Ленгмюра, Фрейндліха, Редліха-Петерсона, Тота та Ленгмюра-Фрейндліха. На рис. 3 та 4 зображено експериментальні дані адсорбції Cu^{2+}

Таблиця 2

Елементний склад зразків за методом ЕДС

Зразок	Елементний склад (%)							
	Mg	Al	Si	K	Fe	S	Cu	Інші
Природний бентоніт	0,88	12,20	50,98	4,16	1,53	<DL	<DL	Ca, Ti
Опромінений бентоніт після сорбції (світла фаза)	<DL	1,40	5,10	0,25	0,73	16,45	44,99	Ca, Ti

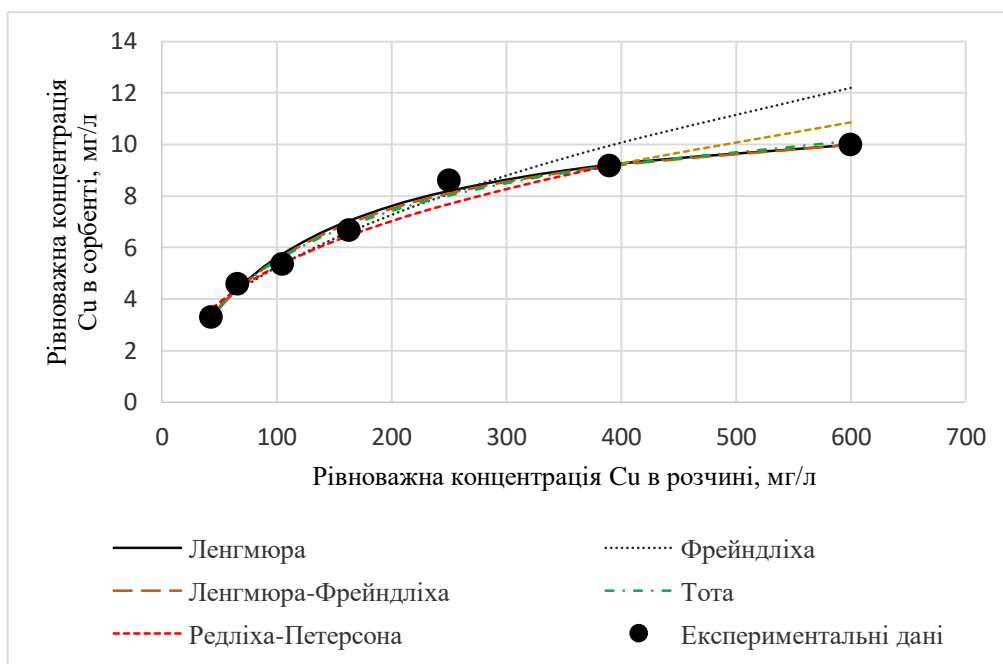


Рис. 3. Ізотерми адсорбції Купруму на природному бентоніті.

Таблиця 3

Аналіз похибок нелінійного моделювання в рамках ізотерм адсорбції процесу поглинання іонів Cu^{2+} на природному бентоніті

Похибки	Мінімізовані похибки				
	ARE	MPSD	HYBRID	SSE	SAE
SAE	1,9202	1,4312	1,4657	1,4587	1,7764
SSE	1,1028	0,4976	0,5355	0,5150	0,8994
ARE	3,8559	3,0844	3,1733	3,2383	3,8471
HYBRID	3,3559	1,6997	1,7804	1,7572	2,8797
MPSD	6,6554	4,9909	5,0552	5,0928	6,5140
SES	3,8958	3,7662	3,63188	3,2780	3,7499

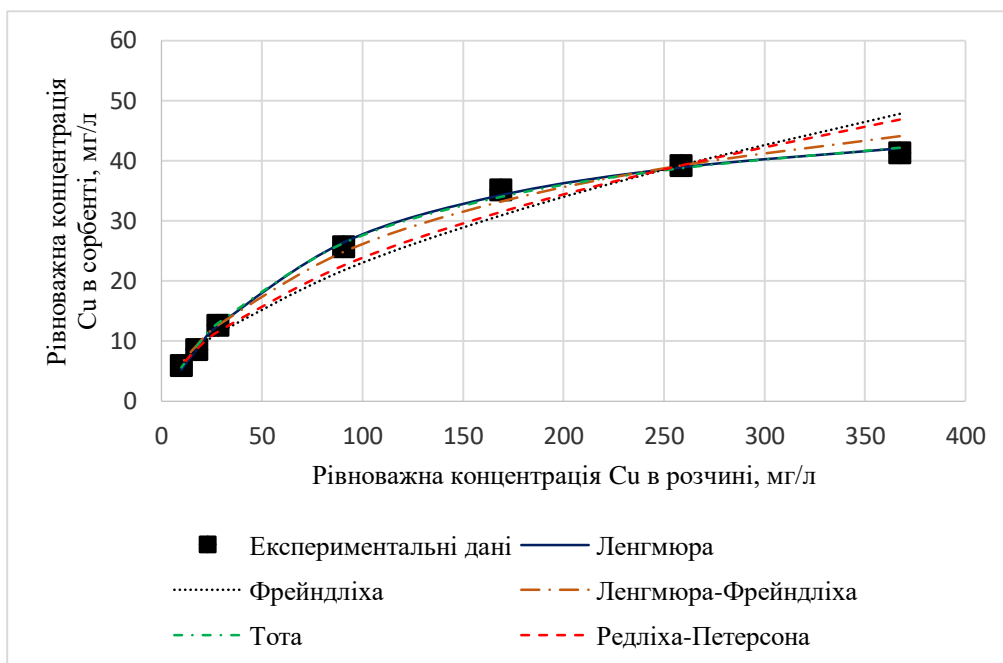


Рис.4. Ізотерми адсорбції Купруму на НВЧ-опроміненому бентоніті.

Таблиця 4

Аналіз похибок по відношенню до експериментальних даних, виключених з набору даних для моделювання, по адсорбції іонів Cu^{2+} природним бентонітом

Модель ізотерми	Мінімізовані похибки					SES
	ARE	MPSD	HYBRID	SSE	SAE	
Ленгмюра	0,0732	0,9540	0,0054	0,9539	0,0698	4,6728
Фрейндліха	0,4159	5,4201	0,1730	5,4201	2,2544	1,6588
Редліха-Петерсона	0,6613	8,6168	0,4373	8,6168	5,6979	7,8190
Тота	0,2608	3,3978	0,0680	3,3978	0,8866	1,5366
Ленгмюра - Фрейндліха	0,1631	2,1255	0,0266	2,1255	0,3467	3,2685

відповідно, на природному та опроміненому за методом DIR бентоніті, та їх моделювання в рамках теоретичних моделей.

У таблиці 3 представлений зразок аналізу похибок моделювання процесу поглинання Купруму природним бентонітом в рамках моделі ізотерми Тота. Значення мінімізованих похибок були отримані шляхом розрахунку параметрів рівняння ізотерми та порівняння теоретичних та експериментальних значень. За аналогічною процедурою були отримані

оптимальні параметри для інших моделей. Ці дані також були використані для побудови ізотерм. Діаграма $q_e=f(C_e)$ є ізотермою класичного типу в широкому діапазоні початкових концентрацій Cu^{2+} (рис. 3, 4).

У всіх випадках спостерігається насичення адсорбенту. Ізотермічні показники вказують, що найкращі результати були отримані для ізотерми Тота (природний бентоніт) та Ленгмюра-Фрейндліха (опромінений бентоніт). У таблицях 4 та 5

Таблиця 5

Аналіз похибок по відношенню до експериментальних даних, виключених з набору даних для моделювання, по адсорбції іонів Cu^{2+} опроміненим бентонітом

Модель ізотерми	Мінімізовані похибки					SES
	ARE	MPSD	HYBRID	SSE	SAE	
Ленгмюра	0,8875	4,7688	0,7876	4,7688	4,2322	4,1014
Фрейндліха	3,8709	20,80	14,9836	20,7999	80,5134	6,5470
Редліха-Петерсона	3,2681	17,5610	10,6805	17,5610	57,3909	3,9558
Тота	0,7130	3,8311	0,5083	3,8311	2,7315	4,5553
Ленгмюра - Фрейндліха	1,6669	8,9569	2,7785	8,9569	14,9300	1,8461

представлений аналіз похибок для всіх обраних ізотерм відносно експериментальних значень, виключених із набору даних, що використовувалися для моделювання.

Отже, можна припустити, що під час адсорбції Купруму природним бентонітом переважають центри адсорбції з низькою енергією [25], тоді як у випадку з НВЧ-опроміненим зразком експериментальні дані відповідають симетричному квазі-гауссівському розподілу адсорбційної енергії там, де присутні ділянки з низьким і високим рівнем енергії [32]. Цей факт свідчить про те, що електромагнітна обробка стимулює утворення нових центрів адсорбції. Можливо, активними центрами природного зразка є Na- або Ca-центри, а іонний обмін є превалюючим механізмом адсорбції. Електромагнітне випромінювання покращує структуру пор і впливає на поверхневий заряд, тому адсорбент стає більш сприйнятливим до іонів Купруму. Однак також задіяні й інші механізми, що можуть бути специфічною адсорбцією та поверхневим осадженням.

Ізотерми адсорбції дають змогу визначити максимальну адсорбційну ємність, яка становить 0,7 ммоль/г (44,8 мг/г) для НВЧ-опромінених зразків (серія «DIR»). Максимальна адсорбційна ємність показує спорідненість адсорбенту до іонів Купруму. Результати цього дослідження та дані попередніх досліджень показали, що пряме опромінення бентоніту (DIR) [20, 22, 23] є більш вигідним, ніж процедура двоетапної активації сорбенту (STIM) [19, 21, 24], оскільки воно не потребує додаткової стадії обробки сорбенту (попереднє промивання бідистильованою водою під час опромінення). Менша кількість технологічних операцій спрощує процес, скорочує час і, відповідно, зменшує витрати на очищення води.

Висновки

1. Досліджено адсорбційні характеристики,

мікроструктуру та фазовий склад природного глинистого сорбенту бентоніту, активованого прямим опроміненням мікрохвилями в процесах вилучення Cu^{2+} із концентрованих водних розчинів.

2. Внаслідок проведення рентгенофазового та мікроструктурного аналізів опроміненого зразка після адсорбції було виявлено утворення мікрокристалів окремої сполуки Купруму. Адсорбція на опроміненому зразку відбувається не тільки в порах, а переважаючим механізмом є поверхнево-індуковане співосадження Купруму у формі мікрокристалів окремої сполуки.

3. Доведено, що НВЧ-опромінений бентоніт володіє більшою адсорбційною ємністю щодо іонів Купруму за рахунок розвинутої структури пор. Нелінійне моделювання експериментальних даних в рамках теоретичних ізотерм показало, що адсорбція природного бентоніту найкраще описується ізотермою адсорбції Тота, тоді як поглинання на опроміненому зразку – моделлю ізотерми Ленгмюра-Фрейндліха. Моделювання ізотерм дає змогу передбачити максимальну адсорбційну ємність, що у випадку НВЧ-опроміненого зразка складає 44,8 мг/г.

4. НВЧ-опромінений зразок виявляє високу адсорбційну ємність щодо купруму і, таким чином, є перспективним матеріалом для очищення стічних вод. Стимуляція НВЧ є вигідною порівняно з хімічним модифікуванням, оскільки не вимагає додаткових реагентів та встановлення додаткової стадії обробки.

Подяка

Авторський колектив виражає подяку к.т.н. Маріанні Петровій за консультативну допомогу в обробці даних та моделюванні.

Степова К. – к.т.н., доцент;

Сиса Л. - к.х.н., доцент;

Концур А. - слухач ад'юнктури (аспірантури);

Мякуш О. - к.х.н., доцент,

[1] D. Kratochvil, B.Volesky. Trends, Biotechnol. 16, 291 (1998) (DOI:[10.1016/S0167-7799\(98\)01218-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9)).

[2] I.C. Escobar, A.I. Schäfer, Sustainable water for the future: Water recycling versus desalination, 1th ed. (Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2010).

- [3] F.J. Hopcroft, Wastewater treatment concepts and practices, (Momentum Press, New York, USA, 2015).
- [4] S. Veli, B. Alyuz, J. Haz. Mat. 149, 226 (2007) (DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.04.109](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.109)).
- [5] F. Ayari, F. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi, Desalination. 185, 391 (2005) (DOI: [10.1016/j.desal.2005.04.046](https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.046)).
- [6] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, H. He, Appl. Clay Sci. 123, 239 (2016) (DOI: [10.1016/j.clay.2015.12.024](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024)).
- [7] M.K. Uddin, Chem. Eng. (308), 438 (2017) (DOI: [10.1016/j.cej.2016.09.029](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029)).
- [8] S. Pandey, J. Mol. Liq. 241, 1091 (2017) (DOI: [10.1016/j.molliq.2017.06.115](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115)).
- [9] S. de Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Sust. Mat. Technol. 9, 10 (2016) (DOI: [10.1016/j.susmat.2016.06.002](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002)).
- [10] C.J. Van Oss, R.F. Giese, J. Dispersion Sci. Technol. 24, 363 (2003) (DOI: [10.1081/DIS-120021795](https://doi.org/10.1081/DIS-120021795)).
- [11] B. Legras, I. Polaert, M. Thomas, L. Estel, App. Therm. Eng. 57, 164 (2013) (DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2012.03.034](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.03.034)).
- [12] J. Li, L. Zhu, W. Cai, J. Haz. Mat. 136, 251 (2006) (DOI: [10.1016/j.jhazmat.2005.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.005)).
- [13] K. Subannaju, Mat. Chem. Phys. 184, 345 (2016) (DOI: [10.1016/j.matchemphys.2016.09.061](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.061)).
- [14] B.S. Surendra, M. Veerabhadraswamy, H.G. Anil Kumar, B.K. Kendagannaswamy, H.P. Nagaswarupa, S.C. Prashanth, Materials Today: Proceedings. 4, 11727, (2017) (DOI: [10.1016/j.matpr.2017.09.089](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.089)).
- [15] S. Korichi, A. Elias, A. Mefti, A. Bensmaili, Appl. Clay Sci. 59–60, 76 (2012) (DOI: [10.1016/j.clay.2012.01.020](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.020)).
- [16] E.L. Foletto, D.S. Paz, A. Gundel, Appl. Clay Sci. 83–84, 63 (2013) (DOI: [10.1016/j.clay.2013.08.017](https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.017)).
- [17] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, C. Villa, Appl. Clay Sci. 31, 134 (2006) (DOI: [10.1016/j.clay.2005.09.005](https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.09.005)).
- [18] Yu. Feng, T. Hu, M. Wu, J. Shangguan, H. Fan, J. Mi. Fuel Process. Technol. 148, 35 (2016) (DOI: [10.1016/j.fuproc.2016.01.037](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.037)).
- [19] L. Sysa, L. Shevchuk, A. Kontsur, Phys. Chem. Solid St. 18, 431 (2017).
- [20] A. Kontsur, L. Sysa, L. Shevchuk, Phys. Chem. Solid St. 19, 191 (2018).
- [21] L. Sysa, Yu. Rudyk, A. Kontsur, Ecological Safety, 24, 45 (2017).
- [22] A. Kontsur, Yu. Rudyk, L. Sysa, Ya. Kyrlyiv, Ecological Safety 25, 38 (2018).
- [23] L.V. Sysa, K.V. Stepova, M.A. Petrova, A.Z. Kontsur, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 5, 126 (2019) (DOI: [10.32434/0321-4095-2019-126-5-126-134](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-126-134)).
- [24] A. Kontsur, L. Sysa, M. Petrova, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 6, 26 (2017) (DOI: [10.15587/1729-4061.2017.116090](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.116090)).
- [25] D. Kinniburgh, Environmental Science & Technology 20 (9), 895 (1986).
- [26] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H.-P. Chao, Water Research 120, 88 (2017) (DOI: [10.1016/j.watres.2017.04.014](https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014)).
- [27] D.A. Ratkowsky, Handbook of nonlinear regression models (Marcel Dekker Inc., New York, 1990).
- [28] R.G. Duggleby, Eur J Biochem 109(1), 93 (1980) (DOI: [10.1111/j.1432-1033.1980.tb04771.x](https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1980.tb04771.x)).
- [29] B. Subramanyam, A. Das, J. Environ. Health Sci. Eng. 12(1), 92 (2014) (DOI: [10.1186/2052-336x-12-92](https://doi.org/10.1186/2052-336x-12-92)).
- [30] H.J. Berthold, J. Born, R. Wartchow. Z. Kristallogr. 183, 309 (1988).
- [31] H.T. Jr. Evans, M.E. Mrose. Am. Mineral. 62, 491 (1997).
- [32] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, J Colloid Interface Sci. 47(3), 755 (1974) (DOI: [10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)).

K. Stepova¹, L. Sysa¹, A. Kontsur¹, O. Myakush²

Adsorption of Copper Ions by Microwave Treated Bentonite

¹Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine, e-mail: katvastepova@gmail.com

²Ukrainian National Forestry University, Lviv, Ukraine

Changes of bentonite surface structure under the influence of direct microwave irradiation during adsorption of Cu²⁺ from concentrated solutions were investigated by X-ray and EDS analysis. The microwave treated bentonite (MTB) has been proved to have enhanced adsorption capacity for copper due to improved pore structure and some peculiarities of adsorption mechanism. The non-linear fitting of experimental data to the theoretical isotherms have demonstrated that the adsorption on natural bentonite fitted the Toth model, whilst microwave-treated bentonite fitted the Langmuir-Freundlich model. The isotherm modeling allowed predicting the maximal adsorption capacities 44.8 mg/g. XRD and SEM analysis of MTB sample after adsorption indicated formation of microcrystals of individual copper compound. The adsorption on MTB sample takes place not only in pores or in monomolecular layer on the bentonite surface, but the prevalent mechanism is surface-induced coprecipitation of copper as microcrystals of individual copper compound.

Keywords: bentonite; microwave; adsorption; copper; non-linear fitting.