

### ВПЛИВ МІКРОХВИЛЬОВОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ПРОЦЕС СОРБЦІЇ ІОНІВ ЦИНКУ БЕНТОНІТОМ ІЗ КОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

**А. З. Концур, Ю. І. Рудик, Л. В. Сиса, Я. Б. Кирилів**

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

вул. Клепарівська, 35, м. Львів, 79007, Україна. E-mail: teacher\_leon@ukr.net

Наведено результати вивчення сорбційних характеристик, мікроструктури та фазового складу природного глинистого сорбенту бентоніту у процесах очистки ним водних розчинів з високими концентраціями іонів Цинку. Робота є продовженням попередньої серії аналогічних досліджень авторів з використанням модельних розчинів солей Цинку з малими концентраціями. Активация сорбенту проводилась у 2 способи: а) попередня промивка його чистою водою з одночасним опроміненням мікрохвилями, а потім контакт з розчином солі Цинку; б) пряме опромінення мікрохвилями під час контакту з розчином солі. Показано, що в обох варіантах є помітне зростання сорбційної ємності бентоніту за іоном Цинку. Особливістю даного дослідження є той факт, що у другому випадку («пряме опромінення») спостерігається інтенсивна спонтанна кристалізація нової фази на поверхні сорбенту. Методами скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного та рентгенофазового аналізу встановлено, що цією новою фазою є гідроксосилікат Цинку. Причиною такого явища може бути виникнення нових центрів кристалізації внаслідок перерозподілу мікропор на поверхні сорбенту під дією мікрохвиль у водному середовищі. Другий варіант підготовки сорбенту («пряме опромінення») є простішим у технічному виконанні, тому його можна ефективно використовувати у процесах очистки стічних вод.

**Ключові слова:** очистка вод, адсорбція, бентоніт, мікрохвилі.

### ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕСС СОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА БЕНТОНИТОМ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**А. З. Концур, Ю. И. Рудык, Л. В. Сыса, Я. Б. Кырылив**

Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности

ул. Клепаровская, 35, г. Львов, 79007, Украина. E-mail: teacher\_leon@ukr.net

Приведены результаты изучения сорбционных характеристик, микроструктуры и фазового состава природного глинистого сорбента бентонита в процессах очистки водных растворов с высокими концентрациями ионов Цинка. Работа является продолжением предыдущей серии аналогичных исследований авторов с использованием модельных растворов солей Цинка с малыми концентрациями. Активация сорбента проводилась 2-я способами: а) предварительная промывка его чистой водой с одновременным облучением микроволнами, а потом контакт с раствором соли Цинка; б) прямое облучение микроволнами во время контакта с раствором соли. Показано, что в обоих вариантах имеет место значительное улучшение сорбционной ёмкости бентонита по иону Цинка. Особенностью данного исследования является тот факт, что во втором случае («прямое облучение») наблюдается интенсивная спонтанная кристаллизация новой фазы на поверхности сорбента. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа установлено, что этой новой фазой является гидроксосилікат Цинка. Причиной такого явления может быть появление новых центров кристаллизации вследствие перераспределения микропор на поверхности сорбента под действием микроволн в водной среде. Второй вариант подготовки сорбента («прямое облучение») проще в техническом исполнении, поэтому его можно эффективно использовать в процессах очистки сточных вод.

**Ключевые слова:** очистка вод, адсорбция, бентонит, микроволны.

**АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** Природні сорбенти на основі глинистих матеріалів знаходять широке застосування у різних галузях: очищення стічних вод і технологічних рідин, освітлення олій, соків, вина та іншої харчової продукції, у фармацевтичних і косметичних препаратах тощо. Особливе місце серед цих напрямків займає питання очистки різноманітних стоків від важких металів (Pb, Cu, Zn, Cd та ін.), радіоактивних компонентів та біологічних забруднювачів [1, 2].

Глинисті гірські породи (у т. ч. бентоніт) є економічно вигідними сорбентами завдяки їх поширеності та дешевизні, які компенсують дещо слабші сорбційні характеристики цих матеріалів у порівнянні з відомими синтетичними засобами.

Використання попередньої активації глинистих сорбентів значно покращує їх сорбційні параметри.

Для цієї мети застосовують гідротермальну очистку цих глин, їх прожарювання, промивку содовими розчинами, неорганічними кислотами, органічно-мінеральними композитами та різні види опромінення [3].

В останні десятиліття дуже перспективним напрямком підвищення ефективності попередньої підготовки сорбентів є використання для цієї мети надвисокочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ, «мікрохвиль»). На даний час такі дослідження проведено як на синтетичних сорбентах (активоване вугілля, іонообмінні смоли тощо) [4], так і на природних глинах [5, 6].

У подібних роботах, як правило, використовується комбінована активуюча дія декількох факторів: додавання мінеральних кислот (досить часто – у суміші з полімерними або іншими

## Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

органічними складниками), нагрівання та мікрохвильове опромінення. Це доволі ускладнює процес та робить його дорожчим.

У той же час, автори даного дослідження, як і в попередніх своїх роботах [7 - 9] зосередили увагу на спрощенні (та, відповідно – здешевленні) процесу сорбційної очистки водних розчинів. Зокрема, було показано, що процес опромінення сорбенту мікрохвилями можна здійснювати без додавання кислот чи інших активаторів – у невеликій кількості чистої води. Покращення сорбційних параметрів матеріалу у цьому випадку не таке значне, як внаслідок кислотної чи содової активації, але його можна посилити, підбираючи оптимальні режими опромінення сорбенту мікрохвилями (потужність, тривалість тощо), а також комбінуючи способи його попередньої підготовки.

Метою даної роботи була апробація різних варіантів попередньої підготовки сорбенту бентоніту з використанням мікрохвильового опромінення для покращення параметрів сорбції ним іонів Цинку з водних систем.

## МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

## 2.1. Вихідні матеріали.

Бентоніт, як і аналогічні глинисті сорбенти (сметит, каолінит, вермикуліт, монтморилоніт тощо) активно досліджуються не тільки з чіткою виробничою метою (наприклад, для підвищення ефективності сорбційної очистки олій), але й з науковою: встановлення кристалічної структури сорбенту, виявлення ймовірних перетворень у ній в процесі активації, зміни хімічних та фізичних параметрів, модифікації поверхні мікрочастин тощо.

Як відомо, бентоніти - різновид глинистих матеріалів, які мають негативно заряджений тривимірний алюмосилікатний каркас зі строго регулярною структурою: чергування тетраedrів та октаedrів. У проміжках цього каркасу знаходяться гідратовані позитивні іони лужних і лужноземельних металів, які компенсують заряд каркасу, і молекули води [10].

Авторами даної статті, як і в попередніх серіях їх досліджень [7 - 9], в якості сорбента використано зразок природного бентоніту тонкого помолу, придбаний у загальній торгівельній мережі («комерційний»); його точне місце походження невідоме.

Структура мінералу монтморилоніту (ММ), який є основною кристалічною фазою більшості бентонітів, що добуваються з природних родовищ, складається з двох тетраedrних шарів (Т), розділених одним октаedrним шаром (О) за схемою Т-О-Т. Каркас його побудований зв'язками через Оксигенові містки від одного шару Алюмінію, створеного октаедрами  $[AlO_3(OH)_3]^{6-}$ , до двох шарів Кременію, створених тетраедрами  $[SiO_4]^{4-}$ .

Проте, досить часто центральними атомами тетраedrних шарів (замість атомів Кременію) можуть виступати Алюміній, Залізо або лужноземельні метали, що призводить до виникнення надлишкового негативного заряду алюмосилікатного каркасу.

Кислотна активація тонких фракцій природних глинистих сорбентів полягає у вимиванні центральних атомів із тетраedrних та октаedrних позицій, яке робить їх придатними до сорбування зовнішніх іонів.

Також, кисле середовище робочого розчину спричиняє відрив гідроксильних груп від поверхні алюмосилікатного каркасу, що сприяє заміщенню їх на інші атомні групи.

І, нарешті, дія кислоти вимиває з глинистого матеріалу карбонатні домішки, що призводить до збільшення кількості мікро- та мезопор, їх розмірів та загальної площі активної поверхні сорбенту [11, 12].

Дія мікрохвильового випромінювання на глинисті сорбенти посилює процеси, викликані кислотною активацією, тому автори згаданих вище робіт [5, 6, 12] повідомляють про значне покращення сорбційних параметрів бентоніту внаслідок опромінення його в присутності мінеральних кислот.

## 2.2. Попередня обробка сорбенту.

Раніше [7 - 9] автори даної статті повідомляли результати вивчення ними ізотерм адсорбції іонів важких металів на нативних та НВЧ-опромінених зразках бентоніту. Ці ізотерми було побудовано на основі змін концентрації іонів Цинку у розбавлених модельних розчинах, визначених за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра (ААС).

У даній роботі область досліджень значно розширено: використано модельні розчини з більш високими концентраціями Цинку; збільшено час і потужність мікрохвильового опромінення; виконано детальний рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків бентоніту до та після сорбції; отримано мікрофотографії поверхні цього сорбенту на різних стадіях процесу за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) та спектри для енергодисперсійного аналізу (ЕДА; той же прилад).

Крім того, попередня підготовка бентоніту виконувалась у двох варіантах.

*Перший варіант:* бентоніт піддавався опроміненню мікрохвилями у невеликій кількості дистильованої води протягом 10 хв.; після відстоювання промивну воду зливали. Такий спосіб підготовки сорбенту автори у своїх попередніх роботах назвали «стимуляцією» (серія зразків «Стим»). Потім до сорбенту вносили модельний розчин. Після перемішування та відстоювання сорбат зливали і досліджували за допомогою ААС, а використаний сорбент висушували при 80 °С і передавали на РФА, СЕМ та ЕДА.

*Другий варіант:* нативний зразок бентоніту зразу заливали модельним розчином, і лише після цього піддавали опроміненню мікрохвилями. Такий спосіб автори пропонують назвати «пряме опромінення» (*Direct Irradiation*, серія зразків «DIR»). Як і в попередньому варіанті, після відстоювання сорбат зливали і вивчали за допомогою ААС, а висушений сорбент передавали на РФА, СЕМ та ЕДА.

Час опромінення зразків було збільшено у порівнянні з попередніми роботами авторів (від 3 хв до 10 хв), враховуючи також численні повідомлення

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

інших дослідників [5, 13, 14 та ін.]; потужність магнетрона становила 500-800 Вт. Принципова схема використаної НВЧ-установки та параметри її підключення ідентичні описаним у [9].

**2.3. Сорбційна очистка робочих розчинів.**

Сорбційні властивості бентоніту вивчали у статичних умовах.

У першому варіанті, для «стимуляції» нативного бентоніту його наважки масою 2,0 г поміщали у скляні колби місткістю 300 мл, заливали 50 мл дистильованої води та піддавали дії НВЧ ЕМВ. Опромінювання здійснювали у декілька прийомів з перемішуванням суспензії під час пауз. Після закінчення процесу опромінення та 30-хвилинного відстоювання суспензії залишки промивної води обережно знімали з сорбенту за допомогою вакуумної помпи.

Дальше у колби додавали по 250 мл робочих розчинів сульфату Цинку, тричі перемішували з інтервалом у 30 хв та залишали для відстоювання до наступного дня. Загальна тривалість контакту бентоніту та розчину становила близько 24 годин. Потім сорбат відділяли від сорбенту шляхом декантації, а колби разом з сорбентом поміщали у сушильну шафу.

У другому варіанті («прямого опромінення»), у згадані вище колби з нативним бентонітом заливали по 250 мл робочих розчинів та піддавали дії НВЧ всю отриману суспензію. Дальше виконували процес сорбційної очистки: 3-разове перемішування та відстоювання. Як і в першому варіанті, сорбат відділяли від сорбенту шляхом декантації, а потім колби разом з відпрацьованим сорбентом поміщали у сушильну шафу.

Моделльні розчини сульфату Цинку («моделі») виготовляли із наважок цієї солі марки «ч» та дистильованої води. Робочі розчини отримували із модельних шляхом кратних розбавлень «моделей» дистильованою водою.

Основний модельний розчин ( $C_0 = 750 \text{ мг/дм}^3$  за Цинком) показав  $\text{pH} \approx 4,6$  (очевидно, внаслідок часткового гідролізу цієї солі); у робочих розчинах кислотність плавно наближалась до  $\text{pH} \approx 5,8$ . Саме при таких значеннях кислотності проводилось сорбційне вилучення Цинку з робочих розчинів. Лише після відділення сорбату від сорбенту до очищених розчинів додавали нітратну кислоту до  $\text{pH} \approx 2$  як умову їх надійного зберігання до початку роботи з ААС.

Концентрації іонів  $\text{Zn}^{2+}$  у модельних та робочих розчинах визначались за відомими методиками на спектрометрі ААС-115М-1. Окремі проби робочих розчинів (внутрішньо-лабораторний контроль) вивчалися на вміст іонів Цинку за стандартною методикою фотометричного визначення цього іону з дитизоном із використанням електрофотокolorиметра КФК-2 [15].

Ця частина експериментальних досліджень проводилась у НДЛ екобезпеки ЛДУ БЖД (св. атест. № РЛ 127/17 від 14.11.2017 р). Опрацювання результатів аналізів (побудову ізотерм адсорбції, їх графічну та аналітичну обробку, розрахунки параметрів адсорбції) здійснювали за класичними

методиками: Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича та ін. [16]. Використано стандартні математичні процедури пакету Microsoft Office Excel та деякі власні програмні розробки авторів.

Наступну частину досліджень (РФА, СЕМ та ЕДА) виконано у співпраці із науковцями ЛНУ імені Івана Франка (м. Львів).

**3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

**3.1. Аналіз ізотерм адсорбції**

На рис. 1 (ділянка «а»), для наглядності, схематично винесено результати попередньої роботи авторів [8], де в процесі аналогічних досліджень НВЧ-опроміненого бентоніту концентрація Цинку була низькою. Ця ділянка у даній роботі послідовно переходить у серії зразків з більшими концентраціями Цинку: «Стим» (ділянка «б») та «DIR» (ділянка «в»).

Загальний вигляд кривих на графіках залежності величини адсорбції від рівноважної концентрації іонів Цинку ( $q_e = f(C_e)$ ) в обох випадках є подібним. У поєднанні з точками графіка в області низьких концентрацій Цинку (ділянка «а»), вони є близькими до S-форми [11].

Однак, при детальнішому розгляді верхньої частини рис. 1, можна помітити, що в області концентрацій Цинку більше 2 ммоль/л графіки адсорбції мають тенденцію до виходу на насичення. Тобто, ці ізотерми адсорбції набувають характерного «Ленгмюрівського» типу, що є звичним явищем у випадку глинистих сорбентів [12, 13 та ін.].

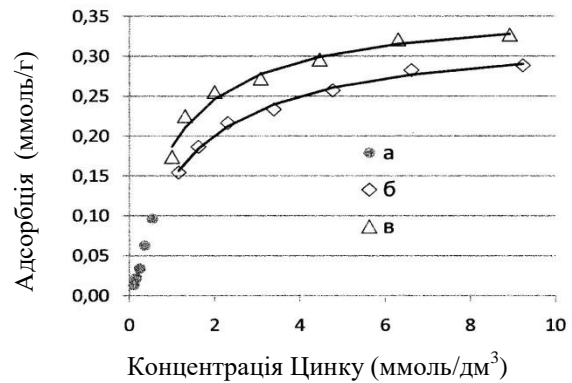


Рисунок 1 – Ізотерми адсорбції іонів  $\text{Zn}^{2+}$  на зразках бентоніту: а – дані з роботи [8]; б – серія зразків «Стим»; в – серія зразків «DIR»; суцільні лінії – розрахункові криві

На ділянках високих концентрацій Цинку в обох серіях зразків найбільш чітку залежність показала обробка ізотерми адсорбції за лінійними рівняннями моношарової моделі Ленгмюра (формули 1 і 2).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_\infty K} + \frac{1}{q_\infty} C_e \quad (2),$$

де  $q_e$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

$q_{\infty}$  – гранична сорбційна ємність (для моношару), ммоль/г;  $C_0$  та  $C_e$  – концентрації іонів Цинку до та після сорбції, ммоль/л;  $m$  – маса бентоніту, г;  $V$  – об’єм розчину, л;  $K$  – константа сорбційної рівноваги.

На рис. 2 зображені результати розрахунку лінійних параметрів адсорбції у двох серіях зразків бентоніту (ділянки високих концентрацій Цинку).

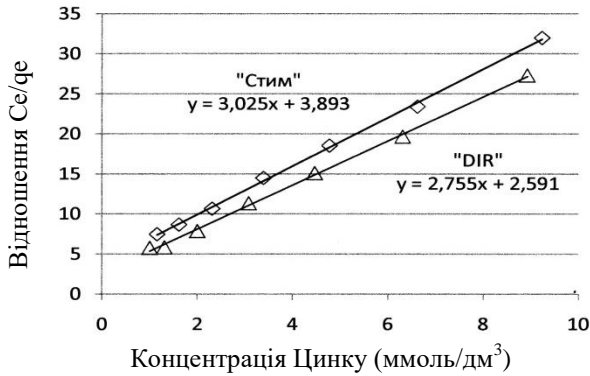


Рисунок 2 – Розрахунок параметрів сорбції іонів Цинку на бентоніті, опромінену НВЧ ЕМВ різними способами

Розраховані за рівняннями (1) і (2) константи ліній тренду вказують, що гранична сорбційна ємність за Цинком у серії зразків «Стим» дещо нижча і становить 0,331 ммоль/г (21,5 мг/г), а у серії зразків «DIR» ці значення дещо вищі: 0,362 ммоль/г (23,6 мг/г).

Тобто, за числовими значеннями граничної сорбційної ємності за Цинком обидва варіанти попередньої підготовки бентоніту («стимуляція» та «пряме опромінення») є практично рівноцінними. У той же час, другий варіант включає менше технологічних операцій, тому дозволяє спростити процес та скоротити час сорбційної очистки.

**3.2. Скануюча електронна мікроскопія.**

СЕМ-дослідження зразків бентоніту були здійснені на базі растрового мікроскопу електронного мікроаналізатора РЕММА-102-02. Сканування поверхні зразків здійснювалось з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2 - 40 кВ. Діапазон зміни кратності збільшення становив 10 – 20000, роздільна здатність складала близько 5,0 нм.

Основними зображеннями, отриманими у результаті зйомки на електронному мікроскопі, були зображення у пружновідбитих (зворотньо-розсіяних; BSE) та вторинних (SE) електронах. Застосовано два різновиди BSE – топологічне (ТОРО) та композиційне (СОМРО). У ТОРО режимі спостерігали рельєф досліджуваної поверхні, у СОМРО - фазовий контраст, де кожна фаза зразка має яскравість свічення, пропорційну до її усередненого атомного номеру.

На рис. 3 подано мікрофотографії зразків бентоніту до активації (а) та після виконання її у варіанті «прямого опромінення» (б).

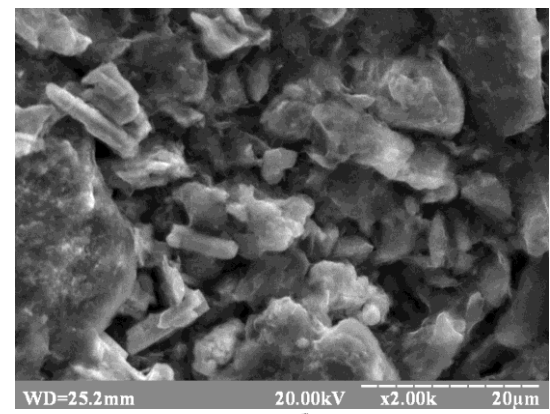
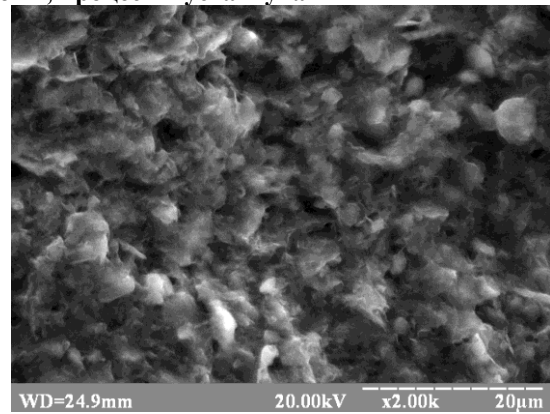


Рисунок 3 – Мікрофотографії поверхні бентоніту: а – нативного; б – «прямого опромінення».

Через обмежений обсяг, у даній статті не наведено цілий ряд інших мікрофотографій, виконаних авторами.

Зокрема, на мікрофото «стимульованого» бентоніту чітко видно часткове «згладжування» граней та вершин кристаліків «базових» бентонітних мінералів по відношенню до аналогічних фаз нативного зразка. Крім того, кількість та розміри мікропор у зразку, який зазнав дії мікрохвиль у водному середовищі, є помітно більшими, ніж у нативному. Ці факти можна вважати важливими причинами збільшення площі активної поверхні сорбенту та, відповідно, покращення сорбційних параметрів бентоніту після мікрохвильової активації.

Однак, найбільший інтерес авторів статті викликали мікрофотографії зразків бентоніту серії «прямого опромінення» («DIR»). На них чітко видно добре огранені мікрочастинки, яких не було на попередніх мікрофотографія бентоніту. Зокрема, у випадку «стимульованого» зразка нові мікрочастинки також присутні, однак їх число та розміри відносно невеликі.

У режимі СОМРО ці мікрочастинки виглядали дуже «світлими» на загальному «темному» фоні алюмосилікатної фази.

Цей факт дозволив авторам висловити припущення, що вилучення Цинку з водних розчинів у присутності мікрохвиль відбувається не

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

тільки за класичними адсорбційними механізмами, а й у вигляді мікрокристалів - окремої фази індивідуальної хімічної сполуки.

Для перевірки цього припущення ключовою стала необхідність встановити склад новоутворених мікрокристалів. З цією метою було здійснено ЕДА та РФА тих же зразків сорбентів, що зображені на мікрофото.

**3.3. Енергодисперсійний аналіз.**

За допомогою електронного пучка отримується спектр характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи (якісний ЕДА). Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразку і для еталону дозволяє проводити кількісний ЕДА.

У мікроскопі РЕММА-102-02 є можливість досліджувати зразки розміром від декількох мікрон до великих, але не більше Ø 100x18. Діапазон аналізованих елементів - від № 5 (бор) до № 92 (уран). Струми зонда при мікроаналізі складають 1-2 нА (прискорююча напруга - 20кВ).

Отримані у таких умовах ЕД спектри показали, що основну частину матеріалу зразків серії «DIR» складають класичні алюмосилікати з помітним вмістом Mg, Ca, K та Fe («темний» фон; рис. 4), а «світлі» мікрокристали – фаза із значним вмістом Цинку (більше 80 % мас.; табл. 1).

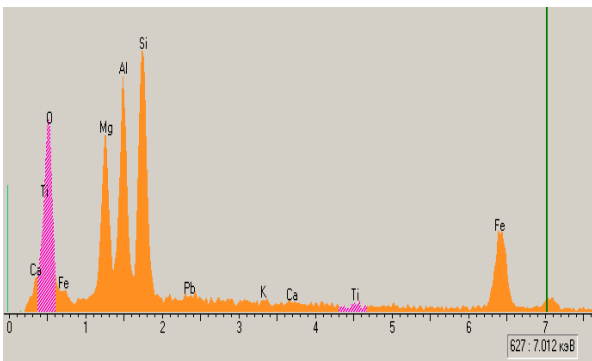


Рисунок 4 – Спектр якісного ЕДА «темної» частини мікрофотографій зразка бентоніту із серії «прямого опромінення»

У колонці 3 таблиці 1 вказано атомні проценти важких хімічних елементів (без врахування Кисню), отримані із значень інтенсивностей відбить вторинних (SE) електронів (колонка 2); у колонці 4 ці проценти переведено на відповідні оксиди.

**3.4. Рентгенофазовий аналіз.**

Результати ЕДА підтвердили, що мікрокристали на поверхні бентоніту після осадження Цинку – це індивідуальна хімічна сполука Цинку. Враховуючи помітні кількості цих кристаліків, автори висловили припущення, що їх виявить рентгенофазовий аналіз, чутливість якого становить бл. 5 % ат.

Рентгенівський аналіз фазового складу зразків бентоніту, отриманих після сорбції Цинку за обома варіантами, проводився методом порошку за значеннями кутів відбиття дифрактограми (2θ, град), міжплощинних відстаней (d, Å) та відносних інтенсивностей піків з використанням стандартних

таблиць міжплощинних відстаней мінералів. За співвідношенням площ відповідних піків до їх сумарної площі розраховано кількісний вміст основних фаз у зразку (% ат.) [17].

Таблиця 1 – Результати кількісного ЕДА мікрокристалів «світлої» фази зразка бентоніту із серії «прямого опромінення».

Element	Intensity	C_Conc	Percent	Factor
1	2	3	4	5
O	0	0	55,57	66,18
Mg1O1	291	0,14	0,26	0,315
Al2O3	802	0,27	0,39	0,47
Si1O2	1495	0,38	0,48	0,58
K2O1	-186	0	0	0
Ca1O1	313	0,39	0,53	0,63
Ti1O2	323	0,56	0,53	0,63
Fe1O1	152	0,24	0,25	0,29
Zn1O1	42514	82	25,96	30,91
Summ		83,98		100

Зйомка дифрактограми проводилась на дифрактометрі ДРОН-3 (мідне відфільтроване випромінювання), у режимі θ/2θ-сканування, зі швидкістю 2 град/хв.

Дифрактограма нативного зразка бентоніту (серія «Нат») наведена у попередній публікації авторів [8]. У порівнянні з нею, на дифрактограмах відпрацьованого бентоніту в обох варіантах («Стим» та «DIR») дещо змінився розподіл піків. Ці дифрактограми практично ідентичні між собою, тому на рис. 5 наведено лише одну із них (серія «DIR»).

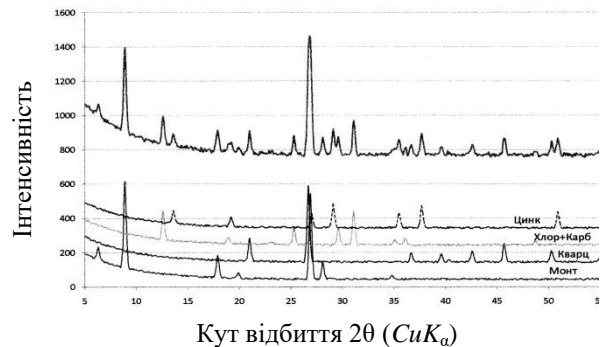


Рисунок 5 – Результати РФА дифрактограми зразка бентоніту серії «DIR»

Зокрема, у зразку серії «DIR» відносно зразків серії «Нат» збільшився вміст ММ (до 35 % ат.) та кварцу (до 32 % ат.), але зменшився загальний вміст хлориту та карбонатів (сумарно - до 20 % ат.). Разом з тим, на дифрактограмі з'явилися нові піки. Опрацювавши базу даних кристалічних структур ймовірних нових фаз у відпрацьованому сорбенті (сульфат, силікат або гідроксид Цинку) та побудувавши відповідні теоретичні дифрактограми [17], автори визначили, що ці нові піки належать сполуці Zn<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][OH]<sub>2</sub>.

Тобто, осадження цинку на бентоніті

## Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

відбувається не тільки шляхом сорбційного осадження або іонного заміщення, але й у вигляді мікрочастин індивідуальної сполуки – малорозчинного гідроксисилікату Цинку.

Як відомо, у структурі ММ можна виділити два типи октаедричних шарів: діоктаедричні, в яких бл. 2/3 частин центральних позицій зайняті тривалентними катіонами (наприклад, Al(III) або Fe(III)); і триоктаедричні, в яких центральні позиції зайняті двохвалентними катіонами (наприклад, Mg(II)).

Пакети, представлені тетраедричними та октаедричними шарами, розділяються міжпакетними шарами, що містять гідратовані «обмінні» катіони лужних або лужноземельних металів. Ці катіони компенсують негативний баланс алюмосилікатних шарів, що виникає внаслідок описаної вище гетеровалентної заміни атомів Кременію на Алюміній або Залізо.

Також ці іони можуть замінюватись на інші катіони в процесі сорбційної очистки, і саме еквівалентна кількість цих іонів, здатних до сорбційного обміну, визначає максимальну обмінну ємність (МОЄ) сорбенту.

Поряд з ізоморфним заміщенням у кристалічній ґратці джерелом катіонообмінної здатності глинистих мінералів виступають також «приповерхневі» гідроксильні групи, розташовані на бокових гранях та ребрах їх кристалів і зв'язані з атомами кременію. Поява негативного заряду в Si—O – сітках цих матеріалів внаслідок ізоморфного заміщення  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  в частині тетраєдрів посилює кислотні властивості угруповань  $\equiv Si-OH$ , і тому обмін їх протонів на інші катіони стає значно полегшеним відносно чистого кремнезему [10, 11].

Співставивши отримані авторами результати розрахунків сорбційної здатності бентоніту після обробки його НВЧ ЕМВ із аналогічними параметрами нативного зразка, а також з відомими з літератури [8, 12 - 14 та ін.] сорбційними характеристиками бентоніту, можна зробити наступні зауваження.

Значення рН робочих розчинів після закінчення сорбції помітно зросли (до  $pH \approx 6,7$ ). Це дозволило підтвердити припущення багатьох згаданих вище авторів про те, що під дією мікрохвиль у водному середовищі відбувається часткове руйнування силікатного каркасу глинистих сорбентів з вивільненням силікат-іонів  $SiO_3^{2-}$ . Ці іони піддаються гідролізу, внаслідок чого рН розчину зростає.

Крім того, не можна виключати прямий розрив зв'язків Si—O в приповерхневих угрупованнях  $\equiv Si-OH$ , що призводить до збільшення кількості «вільних» гідроксильних груп.

У таких умовах логічно було б припустити, що адсорбція Цинку на бентоніті може відбуватись не тільки шляхом моношарового поверхневого («Ленгмюрівського») осадження у вигляді гідратованих іонів, або іонного заміщення у вакансіях алюмосилікатного каркасу, а й у вигляді спонтанної кристалізації на поверхні сорбенту нейтральних сполук: малорозчинних силікатів або

гідроксиду Цинку.

Ймовірність осадження Цинку у вигляді сульфату в умовах даного експерименту є невисокою з огляду на досить велику розчинність цієї солі та значне розбавлення робочих розчинів.

З класичних уявлень щодо гетерогенного зародкоутворення випливає, що нововиникаючі центри кристалізації (ЦК) мають одразу ідеальну структуру фази, в яку йде кристалізація.

Нанокристали малого розміру ( $< 300$  атомів) мають дуже недосконалу структуру по відношенню до нанокристалів, розміри яких складають  $> 1500$  атомів. У малих нанокристалах велика ймовірність неузгодженого руху сусідніх атомів, тому у коливальних спектрах таких кристалів є високочастотні складові з основним максимумом  $\sim 10^{13}$  Гц (і навіть до  $5 \times 10^{14}$  Гц)

Тому не можна відкидати ймовірність того, що саме під дією НВЧ ЕМВ, у присутності полярних молекул води, виникають сприятливі умови для процесів утворення ЦК на поверхні інертної алюмосилікатної фази (достатньо аморфного матеріалу).

Кінетика росту цих нанокристалів, з урахуванням збільшення ступеня впорядкованості їх структури під час росту та подальшої дії мікрохвиль, наразі незрозуміла, однак сам факт такої кристалізації заслуговує на увагу та потребує подальшого вивчення.

Ще одне зауваження варто зробити стосовно методики підготовки бентоніту. Як говорилося вище, числові результати покращення сорбційних параметрів цього матеріалу мало відрізняється у випадках «стимуляції» та «прямого опромінення». Однак, другий варіант займає менше часу внаслідок відсутності процедури проміжної промивки сорбента чистою водою.

Тому автори вважають, що цілком реальною та ефективною може бути наступна схема очистки стічних вод:

- у неглибоку діелектричну ванну з механічними засобами перемішування (детальніше вона описана у попередній публікації [8]) завантажується природний бентоніт без попередньої обробки;

- ванна заповнюється стоками та починається перемішування;

- у процесі перемішування до поверхні суспензії наближається рупорна антена НВЧ-установки [9] і здійснюється процес опромінення у декілька прийомів;

- після кількогодінного відстоювання очищена вода зливається з осаду, а відпрацьований бентоніт відправляється на утилізацію.

## ВИСНОВКИ.

1. Вивчено сорбційні характеристики, мікроструктуру та фазовий склад природного глинистого сорбенту бентоніту у процесах очистки ним водних розчинів з високими концентраціями іонів Цинку.

2. Активацію сорбенту можна здійснювати у 2 способи: а) попередня промивка його чистою водою

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

з одночасним опроміненням мікрохвилями; б) «пряме опромінення» мікрохвилями під час контакту з розчином солі.

3. У випадку «прямого опромінення» спостерігається інтенсивна спонтанна кристалізація нової фази на поверхні сорбенту. Методами скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного та рентгенофазового аналізу встановлено, що цією новою фазою є гідроксосилікат Цинку.

4. В обох варіантах має місце помітне зростання сорбційної ємності бентоніту за іоном Цинку. Другий варіант є простішим у технічному виконанні, тому його можна більш ефективно використовувати у процесах очистки стічних вод.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР / Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. – М.: Недра, 1990. – 208 с.

2. Запольський А.К., Мішкова-Клименко М.А., Астрелін І.М. та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

3. Кивва Ф.В., Горобец В.Н., Головка М.И. и др. Новые технологии обработки сорбентов // Новини енергетики. - 2003. - №1-2. - С. 26-31.

4. Кивва Ф.В., Горобец В.Н., Головка М.И, Зотов С.М., Гончаренко Ю.В., Коворотный А.Л., Говорищев А.И., Устройство для регенерации сорбентов электромагнитным полем // Наука та інновації. - 2010. - Т. 6. - № 3. - С. 12-19.

5. Surendra B.S., Veerabhadraswamy M., Anil kumar H.G., Kendagannaswamy V.K., Nagaswarupa H.P., Prashanth S.C. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. - P. 11727–11736.

6. Korichi S., Elias A., Mefti A., Bensmaili A. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study // Applied Clay Science. – 2012. – V. 59–60. – P. 76–83.

7. Kotsur A., Sysa L., Petrova M. Investigation of copper adsorption on natural and microwave-treated

bentonite // Східно-Європейський журнал передових технологій. - 2017. – Т. 6. - № 6(90). – С. 26-32.

8. Сиса Л. В., Рудик Ю. І., Концур А. З. Аналіз ізотерм адсорбції іонів цинку на бентоніті після обробки його надвисокочастотним випромінюванням // Екологічна безпека. – 2017. - № 2 (24). - С. 45-51.

9. Концур А.З., Карп'як О.Р., Сиса Л.В. Особливості регенерації бентоніту з використанням надвисокочастотного випромінювання на прикладі біогенних іонів // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.8. - С. 292-298.

10. Тарасевич Ю.И. Стрoение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наукова думка, 1988. – 248 с.

11. Закордонський В., Василечко В., Сташук П., Гришук Г. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. - 2004. - Вип. 44. - С. 247–256.

12. Foletto E.L., Paz D.S., Gundel A. Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil // Applied Clay Science. – 2013. – V. 83–84. – P. 63–67.

13. Baldassari S., Komarneni S., Mariani E., Villa C. Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays // Applied Clay Science. – 2006. V. 31. – P. - 134–141.

14. Feng Yu, Hu T., Wu M., Shangguan J., Fan H., Mi J. Effect of microwave irradiation on the preparation of iron oxide/arenaceous clay sorbent for hot coal gas desulfurization // Fuel Processing Technology. – 2016. – V. 148. – P. 35–42.

15. Дмитриев М.М. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник / Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. - М: Химия, 1989. – 348 с.

16. Subramanyam B., Das A. Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means // Journal of Environmental Health Science and Engineering. - 2014. - V. 12. – P. 92.

17. Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. – Springer, USA, 2005. – 706 p.

**INFLUENCE OF MICROWAVE IRRADIATION ON THE PROCESS OF SORPTION OF ZINC IONS BY BENTONITE FROM CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS**

**A. Kotsur, Yu. Rudyk, L. Sysa, Ya. Kyryliv**

Lviv State University of Life Safety, Lviv

vul. Kleparivska, 35, Lviv, 79007, Ukraine. E-mail: teacher\_leon@ukr.net

**Purpose.** The results of studying sorption characteristics, microstructure and phase composition of natural clay sorbent bentonite in the processes of cleaning aqueous solutions with high concentrations of Zinc ions are presented. This article is a continuation of the previous series of similar studies by the authors using model solutions of Zinc salts with low concentrations. Also in this series of studies, the procedure for the effect of microwave radiation on the sorbent has been changed. **Methodology.** The parameters of sorption of zinc ions on bentonite were studied under static conditions. Activation of the sorbent was carried out by 2 methods: a) preliminary washing with clean water with simultaneous irradiation with microwaves, and then contact with a solution of Zinc salt; b) direct irradiation with microwaves during contact with a solution of salt. The concentration of metal ions before and after adsorption was determined by atomic absorption spectroscopy, and the sorbent was studied by electron microscopy and X-ray phase analysis. **Results.** It is shown that in both cases there is a significant improvement in the sorption capacity of bentonite in the Zinc ion. A feature of this study is the fact that in the second case ("direct irradiation") intense spontaneous



**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

crystallization of a new phase on the sorbent surface is observed. Scanning electron microscopy, energy dispersive and X-ray phase analysis revealed that this new phase is a hydrated Zinc polysilicate. The cause of this phenomenon can be the emergence of new crystallization centers due to the redistribution of micropores on the surface of the sorbent under the action of microwaves in an aqueous medium. **Practical value.** The second variant of sorbent preparation ("direct irradiation") is easier in technical execution, therefore it can be effectively used in wastewater treatment processes. An approximate scheme of the wastewater treatment plant is proposed using the "direct irradiation" of the sorbent by microwaves. *References 17, tables 1, figures 5.*

**Key words:** water purification, adsorption, bentonite, microwaves.

REFERENCES

1. Distanov, UG & Mikhaylov, AS & Konyukhova TP 1990, *Prirodnyye sorbenty SSSR*, Nedra, Moscow.
2. Zapolskiy, AK & Mishkova-Klymenko, MA & Astrelin, IM 2000, *Fiziko-khimichni osnovy tekhnolohiyi ochyshchennya stichnykh vod*, Libra, Kyiv.
3. Kivva, FV & Gorobets, VN & Golovko MI 2003, 'Novyye tekhnologii obrabotki sorbentov' *Novini yenergetiki*, no. 1–2, pp. 26-31.
4. Kivva, FV & Gorobets, VN & Golovko, MI & Zotov, SM & Goncharenko, YV & Kovorotnyy, AL & Govorishchev, AI 2010, 'Ustroystvo dlya regeneratsii sorbentov elektromagnitnym polem', *Nauka ta innovatsii*, vol. 6, no. 3, pp. 12-19.
5. Surendra, BS & Veerabhadraswamy, M & Anil kumar, HG & Kendagannaswamy, BK & Nagaswarupa, HP & Prashanth, SC 2017, 'Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity', *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, pp. 11727–11736.
6. Korichi, S & Elias, A & Mefti, A & Bensmaili, A 2012, 'The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study', *Applied Clay Science*, vol. 59–60, pp. 76–83.
7. Kontsur, A & Sysa, L & Petrova, M 2017, 'Investigation of copper adsorption on natural and microwave-treated bentonite', *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 6, no. 6(90), pp. 26-32.
8. Sysa, LV & Rudyk, YI & Kontsur, AZ 2017, 'Analiz izoterm adsorbtsiyi ioniv tsynku na bentoniti pislya obrobky yoho nadvysokochastotnym vyprominyuvannyam', *Ekolohichna bezpeka*, no. 2(24), pp. 45-51.
9. Kontsur, AZ & Karpyak, OR & Sysa, LV 2016, 'Osoblyvosti reheneratsiyi bentonitu z vykorystannyam nadvysokochastotnoho vyprominyuvannya na prykladi biohennykh ioniv', *Naukovyy visnyk NLTU Ukrayiny*, vol. 26.8, pp. 292-298.
10. Tarasevych, YY 1988, *Stroenye y khymyya poverkhnosti sloystykh sylykatov*, Naukova dumka, Kyiv.
11. Zakordonskiy, V & Vasylechko, V & Stashchuk, P & Hryshchuk, H 2004, 'Termodesorbtsiya vody y adsorbtsiyi vlastyivosti zakarpatskykh tseolitiv', *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seria khimichna*, vol. 44, pp. 247–256.
12. Foletto, EL & Paz, DS & Gundel, A 2013, 'Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil', *Applied Clay Science*, vol. 83–84, pp. 63–67.
13. Baldassari, S & Komarneni, S & Mariani, E & Villa, C 2006, 'Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays', *Applied Clay Science*, vol. 31, pp. - 134–141.
14. Feng, Y & Hu, T & Wu, M & Shangguan, J & Fan, H & Mi, J 2016, 'Effect of microwave irradiation on the preparation of iron oxide/arenaceous clay sorbent for hot coal gas desulfurization', *Fuel Processing Technology*, vol. 148, pp. 35–42.
15. Dmitriyev, MM & Kaznina, NI & Pinigina, IA 1989, *Sanitarno-khimicheskyy analiz zagryaznyayushchikh veshchestv v okruzhayushchey srede. Spravochnik*, Khimiya, Moscow.
16. Subramanyam, B & Das, A 2014, 'Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means', *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 12, pp. 92.
17. Pecharsky, VK & Zavalij, PY 2005, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer, USA.