

Г. В. Сакалова^{1, 2}
 Т. М. Василінич¹
 Г. Д. Петрук¹
 О. А. Шевчук¹

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ НІКЕЛЮ(II) БЕНТОНІТОВИМИ ГЛИНАМИ

¹Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського;

²Вінницький національний технічний університет

Досліджено процес сорбції іонів нікелю(II) з нерухомим шаром сорбенту бентонітовими глинами. Описано основні переваги використання бентонітів у водоочисних технологіях: потужні геологічні запаси, дешеве видобування породи, проста підготовка до транспортування та використання, можливість використання відпрацьованих сорбентів у інших технологіях, завдяки чому відпадає потреба у вартійній регенерації.

Вивчено вплив різних факторів (тривалості процесу, шару адсорбенту) на ступінь очищення стічних вод від іонів нікелю, вплив швидкості прокачування на динамічну ємність сорбенту та визначено ефективний об'єм. Ефективність адсорбції зростає зі збільшенням шару адсорбенту, що можна пояснити розвитком активної сорбційної поверхні. Зі збільшенням початкової концентрації іонів нікелю збільшується час появи перших слідів забрудника на виході з колони, а також загальний час до проскоку. Результати досліджень вказують на більшу адсорбційну здатність модифікованого бентоніту щодо іонів Ni²⁺, в порівнянні з його природною формою. Максимальне поглинання іонів нікелю(II) на модифікованому бентоніті відбувається, коли шар сорбенту 20 г впродовж 4,5 год та становить 73,4 %.

Отримані результати досліджень свідчать про перспективність та ефективність застосування природних мінеральних сорбентів, зокрема бентонітових глин Черкаського родовища для очищення стічних вод від іонів нікелю(II).

Ключові слова: екологічна безпека, природні глинисті сорбенти, адсорбція, іони важких металів.

Вступ

Забруднення стічних та поверхневих вод іонами важких металів є однією з найбільших екологічних проблем, яка не має на сьогодні достатньо ефективного вирішення. Тому актуальним є вдосконалення існуючих та пошук нових методів, матеріалів і технологій для очистки вод, які дозволять мінімізувати надходження до гідросфери іонів важких металів.

Велику небезпеку для водних об'єктів України становлять стічні води гальванічного виробництва, що містять токсичні іони важких металів, зокрема іони Ni²⁺. Серед успішно застосованих методів для зменшення вмісту важких металів в стічних водах одним з найефективніших є сорбційні методи. Використання активних сорбентів дозволяє ретельно очищувати стоки, які містять навіть незначні концентрації цих металів, в той час коли інші методи не є ефективними. Для очищення води все більше застосування знаходять сорбенти природного походження: глинисті породи, апатити, цеоліти. Використання таких сорбентів зумовлено їхньою достатньо високою сорбційною ємністю, катіонообмінними властивостями деяких з них та порівняно низькою вартістю і доступністю. До переваг сорбційного методу відносяться: можливість видалення забруднень надзвичайно широкого діапазону практично будь-якої концентрації, відсутність побічних забруднень та керованість процесом.

В Україні є багато родовищ з багатотонними запасами різних ефективних сорбентів. Це, насамперед, глинисті матеріали: монтморилоніти та їхні різновиди — сапоніт, натроніт, соколіт та інші

глини типу бентоніту, каоліну, палигорськіту.

Основні переваги застосування адсорбційних матеріалів:

- природні сорбенти широко розповсюджені в Україні;
- природні сорбенти є доступним, недорогим матеріалом;
- адсорбційні методи з використанням природних дисперсних сорбентів забезпечують високий ступінь очищення;
- відпрацьований природний адсорбент необхідно утилізувати шляхом застосування в технологіях отримання інших продуктів, він не потребує регенерації.

Якщо йдеться про використання бентоніту в сорбційних технологіях водоочищення, то головними перевагами цього матеріалу є висока сорбційна ємність, механічна міцність і низька ціна. Сорбент можна використовувати в системах міськводоканалів, на водозаборах замість традиційного річкового піску, у системах очищення води від радіонуклідів.

На території України знаходиться понад 110 родовищ та проявлень бентонітів. Держбалансом запасів України нараховується 6 родовищ (Горбківське, Кудринське, Черкаське, Курцівське, Березанське, Пижівське), запаси яких складають за категоріями $A + B + C_1$ — 60624 тис. т, C_2 — 221 тис. т, збалансовані запаси за категоріями $B + C_1 + C_2$ становлять 1415 тис. т. На сьогодні розробляються лише три родовища: Горбківське, Кудринське та Черкаське, що становить близько 86 % запасів країни і дає основний відсоток видобутку бентонітової сировини. Курцівське, Березанське та Пижівське родовища на сьогодні законсервовані.

В останні роки становище з видобутком бентонітової глини в країні покращилось (табл. 1). Внутрішні потреби в бентонітій глині повністю задовольняються за рахунок видобутку бентонітів із власних родовищ.

Таблиця 1

Видобуток бентонітової глини в Україні (2003—2011)

Рік видобутку	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
(тис. т)	64	51	65	142	122	127	145	139	162

Мінерально-сировинна база бентонітових глин України характеризується значною кількістю попередньо розвіданих запасів і перспективних ресурсів, які досліджувались у певні періоди відповідно до різних вимог щодо геологічного і техніко-економічного вивчення об'єктів. У результаті цього сформована інформаційна база потребує систематизації отриманих даних та їх оцінки за єдиними геолого-економічними критеріями.

За мінеральним складом виділяють три типи бентонітових глин [1]. Перший тип — глини монтморилонітового складу. Глини цього типу поширені, в основному, в АР Крим (Курцівське, Кудринське родовища), Хмельницькій області (Пижівське родовище). Другий тип — глини бейделіт-монтморилонітового складу. Глини цього типу поширені в Черкаській (Черкаське родовище) і у Тернопільській (Березанське родовище) областях. Третій тип — монтморилоніт-бейделітового складу. Глини цього типу поширені в Хмельницькій, Тернопільській та Донецькій областях.

Результати досліджень

Мета роботи полягає у дослідженні процесу очищення стічних вод від іонів нікелю(II) адсорбцією на природних сорбентах. Дослідження процесу адсорбції здійснювали в адсорбційній колоні з нерухомим шаром адсорбенту.

Для досліджень використано бентоніт (тип 2:1) з Черкаського родовища бентонітових та палигорськітових глин. Процес підготовки бентоніту складався з кількох етапів. Сировину подрібнювали і просували в сушильній камері при температурі 120 °С протягом 45 хвилин. Після чого глину перетирали та розділяли на відповідні фракції. З метою одержання модифікованого бентоніту, попередньо обробили наважку природної глини масою 200 г 1н розчином хлоридної кислоти (об'єм $V = 0,6 \text{ дм}^3$) протягом 24 год. Маточний розчин декантували, зразок промивали гарячою дистильованою водою до нейтральної реакції за метилоранжем; висушували в сушильній шафі за температури 120 °С до сталої маси, а потім охолоджували в ексікаторі [2].

Дослідження процесу сорбції нікелю проводили методом окремих наважок. Попередньо готували модельний розчин шляхом розчинення у воді $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією іонів нікелю 0,5...2,5 г/дм³. Дослідження процесу сорбції нікелю проводили методом окремих наважок. У ході експериментів варіювали такими параметрами, як шар адсорбенту та швидкість прокачування

модельного розчину.

Очищення води проводилося на лабораторній адсорбційній колоні, яка має діаметр 35 мм та висоту 600 мм, за використання бентонітової глини. Підготовлену глину засипали у колону. Загальна маса сорбенту в адсорбційній колоні склала 15...25 г. Об'єм сорбенту в колоні становив 21,6 мл та 29 мл, відповідно з масою сорбенту 15 і 20 г. Пропускали розчини з вмістом іонів Ni^{2+} заданої концентрації через колону. Під час сорбції відбиралися проби через кожні 10 мл, концентрацію іонів Ni^{2+} в розчині визначали титриметричним методом [3].

Для встановлення діапазону режимних параметрів, за якими необхідно проводити детальне дослідження процесів адсорбції, була виконана серія попередніх експериментів, що дало можливість зробити такі попередні висновки [4]:

1. Коливання температури від +10 до +30 °С не виявляє помітного впливу на ступінь адсорбції іонів Ni^{2+} бентонітом.

2. Оптимальним є масове співвідношення твердої та рідкої фази 1: 20; за більшого розведення знижується кількість адсорбованого Ni^{2+} , а менше співвідношення Т : Р, незважаючи на покращення результатів адсорбції, є нераціональним, оскільки вже за Т : Р = 1 : 7 спостерігається сильне загущення пульпи, внаслідок чого ускладнюються процеси подальшої фільтрації.

3. Інтервал досліджених концентрацій (0,5...2,5 г/дм³) іонів нікелю вибрано, виходячи з практичних міркувань відповідно до можливого вмісту катіону Ni^{2+} у реальних стоках.

4. Попередньо встановлено, що повне насичення бентонітової глини іонами Ni^{2+} досягається, коли шар сорбенту 15...20 г, та швидкість прокачування 0,005...0,01 мл/с за 4—6 год.

Динамічна обмінна ємність матеріалів визначалась як кількість поглинутих іонів Ni^{2+} до моменту детектування перших слідів іонів нікелю(II) на виході з колони віднесена до маси іонообмінного матеріалу [5].

Для обчислення використовували формулу

$$T = \frac{q}{m}, \quad (1)$$

де q — кількість поглинутого забруднення (іонів Ni^{2+}), г; m — маса глини, г.

Ефективний об'єм (V_{eff}) розраховується за формулою

$$V_{eff} = \frac{V_{розчину}}{V_{колони}}. \quad (2)$$

Значення V_{eff} як і значення T є безрозмірним. Для кращого сприйняття значення V_{eff} можна представляти в одиницях ОК — об'єм колони.

Результати усіх циклів насичення бентоніту подані в табл. 2 [5].

Таблиця 2

Результати насичення бентоніту іонами нікелю

№ з/п	Час завантаження (Т), хв	C_0 (Ni^{2+}), г/дм ³	Ефективний об'єм (V_{eff})	Перші сліди Ni^{2+} в очищеній воді, хв	Динамічна обмінна ємність (Т)	α , %
Маса сорбенту 15 г						
1	320	0,5	8,32	104	44,76	46,9
2	315	1	6,93	110	47,05	43,5
3	325	1,5	6	115	56,03	35,7
4	330	2	4,62	120	52,9	32,6
5	345	2,5	2,77	123	53,21	26,4
Маса сорбенту 20 г						
6	460	0,5	6,93	109	36,91	53,3
7	468	1	5,89	115	34,38	50,5
8	470	1,5	5,2	120	40,07	45
9	492	2	4,16	130	38,36	34
10	521	2,5	3,4	145	45,41	29,3

Як свідчать результати експерименту, максимальне поглинання іонів нікелю(II) відбувається коли шар сорбенту 20 г, початкова концентрація іонів нікелю 0,5 г/дм³ та становить 53,3 %. Ефективність адсорбції зростає зі збільшенням шару адсорбенту, що можна пояснити розвитком актив-

ної сорбційної поверхні. Найбільший ефективний об'єм при прокачуванні модельного розчину через шар сорбенту в 15 г становить 8,32, а у разі пропускання 200 мл через 20 г сорбенту — 6,93. Ці значення в обох випадках спостерігаються для модельних розчинів з найменшою концентрацією іону важкого металу, а це дозволяє стверджувати, що застосування бентоніту як адсорбенту для видалення іонів Ni^{2+} з водних розчинів доцільне і ефективне у процесах доочищення [6]. Також зі збільшенням початкової концентрації іонів нікелю збільшується час появи перших слідів забрудника на виході з колони, а також загальний час до проскоку.

Результати насичення природного бентоніту з модельних розчинів, що містять іони нікелю подано на рис. 1, 2.

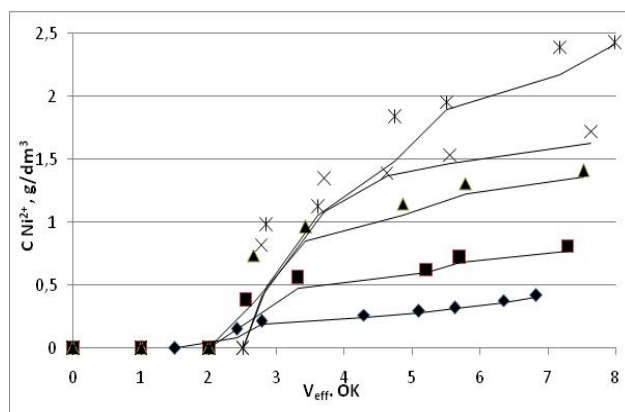


Рис. 1. Криві насичення бентоніту масою 15 г модельним розчином з вихідною концентрацією Ni^{2+} , г/дм³:

◆ — 0,5; ■ — 1; ▲ — 1,5; × — 2; ✱ — 2,5

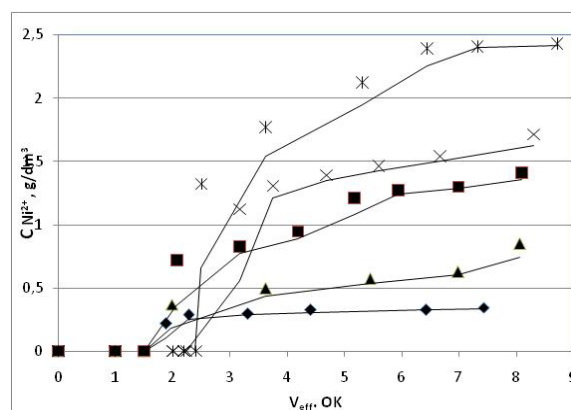


Рис. 2. Криві насичення бентоніту масою 20 г модельним розчином з вихідною концентрацією Ni^{2+} , г/дм³:

◆ — 0,5; ■ — 1; ▲ — 1,5; × — 2; ✱ — 2,5

Як показали криві насичення бентоніту іонами нікелю, подані у формі залежності концентрації іону важкого металу на виході з колони (C_{eff}) від об'єму прокачаних розчинів (V_{eff}), концентрація модельного розчину має суттєвий вплив на перебіг процесу насичення. За різних витрат бентоніту повнішого використання адсорбційної ємності матеріалу можна досягти за менших концентрацій. Проте, вигравш у більшій динамічній обмінній ємності є невеликий у порівнянні з різницею між витратами адсорбенту. Перші сліди іонів Ni^{2+} на виході з колони були детектовані після прокачування 1,5...2,3 ОК модельного розчину через 15 г бентоніту, а за використання 20 г перші сліди визначили в об'ємах 1,8...2,6 ОК, що відповідає різниці у динамічній обмінній ємності 7,85...6,4.

За використання модифікованого бентоніту, криві насичення вказують на схожі залежності: адсорбційна ємність бентоніту вища у випадку використання менших концентрацій вихідного розчину, а у випадку використання 20 г адсорбенту ефективність очищення вища. Часові проміжки контрольних замірів дуже близькі, про що також свідчить подібні значення показника ефективного об'єму (табл. 3).

Таблиця 3

Результати насичення модифікованого бентоніту іонами нікелю

№ з/п	Час завантаження (T), хв	C_0 (Ni^{2+}), г/дм ³	Ефективний об'єм (V_{eff})	Перші сліди Ni^{2+} в очищеній воді, хв	Динамічна обмінна ємність (T)	α , %
Маса сорбенту 15 г						
1	318	0,5	8,58	105	60,12	63,0
2	319	1	6,98	108	62,19	57,5
3	329	1,5	6,2	115	72,7	52,8
4	335	2	4,69	123	75,78	46,7
5	349	2,5	2,88	125	79,4	39,4
Маса сорбенту 20 г						
6	462	0,5	6,98	108	50,75	73,4
7	467	1	5,94	113	59,43	63,8
8	473	1,5	5,28	122	49,07	55,8
9	495	2	4,46	134	60,02	53,2
10	525	2,5	3,48	149	70,21	45,3

Результати досліджень вказують на більшу адсорбційну здатність модифікованого бентоніту щодо іонів нікелю, в порівнянні з його природною формою. Максимальне поглинання іонів нікелю(II) на модифікованому бентоніті відбувається з шаром сорбенту 20 г впродовж 4,5 год та становить 73,4 %, що на 20,1 % вище, в порівнянні з природною формою.

Висновки

Проведені дослідження підтвердили перспективність застосування бентонітових глин для очищення стічних вод від іонів нікелю(II) методом адсорбції з нерухомим шаром сорбенту.

Ефективність адсорбції зростає зі збільшенні шару адсорбенту, що можна пояснити розвитком активної сорбційної поверхні. Використання модифікованого сорбенту дозволяє досягти вищого ступеня очищення розчинів з концентрацією іонів нікелю 0,5...2,5 г/дм³.

Зі збільшенням початкової концентрації іонів нікелю збільшується час появи перших слідів забруднень на виході з колони, а також загальний час до проскоку.

Найвищий ступінь очищення спостерігається для модельних розчинів з найменшою концентрацією іону важкого металу (0,5 г/дм³), що дозволяє стверджувати, що застосування бентоніту як адсорбенту для видалення іонів Ni²⁺ з водних розчинів доцільне і ефективно у процесах доочищення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Мінеральні ресурси України*. Київ, Україна: ДНВП «Геоінформ України», 2012, с.127-130.
2. G. V. Sakalova, T. M. Vasylynych, N. O. Koval, and V. A. Kashchei, "Investigation of the method of chemical desorption for extraction of nickel(II) ions from bentonite clays," *Environmental problems*. vol. 2, no. 4, pp.187-190, 2017.
3. Д. Д. Луцевич, А. С. Мороз, та О. В. Грибальська, *Аналітична хімія: підручник*. Київ, Україна: Медицина, 2009.
4. Н. В. Онофрійчук, М. С. Мальований, Т. М. Василінич, та Г. В. Сакалова, «Перспективи застосування бентонітових глин при очищенні стічних вод від іонів важких металів,» на *V Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (Екологія /Ecology – 2017)*, Вінниця: ВНТУ, 2017. с. 78.
5. G. Sakalova et al., "Perspectives of integration the technology of ion-exchanging ammonium extraction from the system of municipal drain water purification," *Ukrainian Journal of Ecology*, vol. 8, no. 1, pp. 568-572, 2018. https://doi.org/10.15421/2017_250.
6. З. С. Одноріг, «Сорбція іонів міді хімічно модифікованим природним кліноптилолітом.» дис. канд. техн. наук 05.17.08, НУ «Львівська політехніка», Львів, 2002.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 11.03.2019 р.

Сакалова Галина Володимирівна — д-р техн. наук, доцент, професор кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського; професор кафедри екології та екологічної безпеки, e-mail: sakalova@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет;

Василінич Тамара Миколіївна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії;

Петрук Галина Дмитрівна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії;

Шевчук Оксана Анатоліївна — канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри біології.

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

H. V. Sakalova^{1, 2}
T. M. Vasylynych¹
H. D. Petruk¹
O. A. Shevchuk¹

Researches of Sorbtive Extraction of Nickel(II) Ion by Bentonite Clay

¹Vinnitsia State Pedagogical University named after Mykhailo Kotsiubynsky;

²Vinnitsia National Technical University

The process of sorption of nickel ions (II) with a fixed layer of sorbent by bentonite clays has been investigated. The main advantages of using bentonites in water treatment technologies are described: powerful geological reserves, cheap rock formation, simple preparation for transportation and use, the possibility of using spent sorbents in other technologies, thus eliminating the need for expensive ones at the cost of regeneration.

The influence of different factors (length of process, layer of adsorbent) on the degree of wastewater treatment from

nickel ions, influence of pump speed on dynamic capacitance of sorbent is investigated and effective volume is determined. The effectiveness of adsorption increases with increasing the layer of adsorbent, which can be explained by the development of active sorption surface. As the initial concentration of nickel ions increases, the time of appearance of the first traces is polluted at the exit of the column, as well as the total time before the breakthrough. The results of the studies indicate a higher adsorption capacity of modified bentonite in relation to Nickel ions compared with its natural form. The maximum absorption of nickel (II) ions in modified bentonite occurs at a layer of sorbent 20 g for 4,5 hours and is 73,4 %.

The results of the research indicate that the use of natural mineral sorbents is effective, in particular, the bentonite clay of Cherkassy deposit for cleaning of waste water from nickel (II) ions.

Keywords: ecological safety, natural clay sorbents, adsorption, ions of heavy metals.

Sakalova Halyna V. — Dr. Sc (Eng), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry; Professor of the Chair of Ecology and Environmental Safety, e-mail: sakalova@gmail.com ;

Vasylynych Tamara M. — Cand. Sc. (Eng), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry;

Petruk Halyna D. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry;

Shevchuk Oksana A. — Cand. Sc.(Biology), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Biology

Г. В. Сакалова^{1,2}
Т. Н. Васылиныч¹
Г. Д. Петрук¹
О. А. Шевчук¹

Исследование адсорбционного извлечения ионов никеля(II) бентонитовыми глинами

¹Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського;

²Вінницький національний технічний університет

Исследован процесс сорбции ионов никеля(II) с неподвижным слоем сорбента бентонитовой глины. Описаны основные преимущества использования бентонитов в водоочистных технологиях: мощные геологические запасы, дешевая добыча породы, простая подготовка для транспортировки и использования, возможность использования отработанных сорбентов в других технологиях, благодаря чему отпадает необходимость в дорогой по стоимости регенерации.

Изучено влияние различных факторов (продолжительности процесса, слоя адсорбента) на степень очистки сточных вод от ионов никеля, влияние скорости прокачки на динамическую емкость сорбента и определен эффективный объем. Эффективность адсорбции возрастает при увеличении слоя адсорбента, что можно объяснить развитием активной сорбционной поверхности. С увеличением начальной концентрации ионов никеля(II) увеличивается время появления первых следов загрязнителя на выходе из колонны, а также общее время до проскока. Результаты исследований указывают на большую адсорбционную способность модифицированного бентонита по отношению к ионам Ni²⁺, в сравнении с его естественной формой. Максимальное поглощение ионов никеля(II) модифицированным бентонитом происходит за 4,5 часа при расходе сорбента 20 г и составляет 73,4 %.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о перспективности и эффективности применения природных минеральных сорбентов, в частности бентонитовых глин Черкасского месторождения для очистки сточных вод от ионов никеля (II).

Ключевые слова: экологическая безопасность, природные глинистые сорбенты, адсорбция, ионы тяжелых металлов.

Сакалова Галина Владимировна — д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры химии и методики изучения химии, профессор кафедры экологии и экологической безопасности, e-mail: sakalova@gmail.com ;

Васылиныч Тамара Николаевна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и методики изучения химии;

Петрук Галина Дмитриевна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и методики изучения химии;

Шевчук Оксана Анатолієвна — канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри біології