

Проведено дослідження сорбційних та магнітних властивостей магнітокерowanego сорбенту на основі сапоніту. Визначено адсорбційні та кінетичні характеристики вилучення органічних барвників різного генезису з водного середовища. Сорбційна рівновага процесу досягається за 60 хвилин. Експериментальна сорбційна ємність відносно малахітового зеленого становить 221 мг/г. Досліджено процес магнітної сепарації магнітокерowanego сорбенту

Ключові слова: сапоніт, магнітокерований сорбент, адсорбція, барвники, магнітна сепарація

Проведено исследование сорбционных и магнитных свойств магнитоуправляемого сорбента на основе сапонита. Определены адсорбционные и кинетические характеристики извлечения органических красителей разного генезиса из водной среды. Сорбционное равновесие процесса достигается за 60 минут. Экспериментальная сорбционная емкость относительно малахитового зеленого составляет 221 мг/г. Исследован процесс магнитной сепарации магнитоуправляемого сорбента

Ключевые слова: сапонит, магнитоуправляемый сорбент, адсорбция, красители, магнитная сепарація

ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ МАГНІТОКЕРОВАНИМИ САПОНІТОВИМИ СОРБЕНТАМИ

Н. О. Михайленко
Інженер*

*Кафедра біоінформатики
E-mail: pitbm@ukr.net

О. В. Макарчук

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології**
E-mail: xtfhn9207@ukr.net

Т. А. Донцова

Кандидат хімічних наук, доцент**
E-mail: dontsova@ua.fm

С. В. Горобець

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*
E-mail: pitbm@ukr.net

І. М. Астрелін

Доктор технічних наук, професор**
E-mail: i.m.astrelin@xtf.kpi.ua

*Кафедра біоінформатики***

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології*

***Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

На сьогодні ґрунтові води, озера і річки забруднені великим асортиментом відходів, в тому числі неочищеними або частково очищеними міськими стічними водами, токсичними промисловими відходами, шкідливими хімічними речовинами і стічними підземними водами від сільськогосподарської діяльності. Забруднена вода не тільки визначає свою непридатність для використання, але й провокує мільйони небезпечних захворювань, пов'язаних з її вживанням.

Одними з найважливіших забруднюючих речовин стічних вод текстильної, паперової, полімерної, харчової та косметичної промисловості є барвники [1]. Підраховано, що кожного року виробляється велика кількість барвників комерційного використання. Таким чином, накопичуються забарвлені стічні води, які генеруються цими підприємствами.

Найбільш ефективними для глибокого вилучення барвників з водних розчинів серед таких методів як коагуляція, окиснювальні методи, біологічна обробка, адсорбційні методи, є останні, що використовують дешеві і ефективні сорбційні матеріали. Цим вимогам найбільше відповідають природні глинисті мінерали, зокрема, сапоніти. Сапонітова глина майже на порядок дешевша, ніж штучні сорбенти, при цьому вона не поступається їм за ефективністю у видаленні органічних полютантів, барвників, йонів важких металів [2]. Однак, при її використанні виникають значні труднощі у видаленні відпрацьованих сапонітних частинок з розчину після процесу сорбції внаслідок їх високої дисперсності.

Для подолання цього недоліку пропонується створення магнітокерowanych сорбентів на основі сапоніту і магнетиту (МКС). Таке поєднання дозволить швидко відділити відпрацьований сорбент магнітною сепарацією. До того ж, магнетит Fe₃O₄ також володіє сорбційними властивостями до барвників [3, 4].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У наш час видаленню барвників зі стічних вод приділяється найбільше уваги в боротьбі із стічними водами виробництв. Серед цілого ряду традиційних методів, таких як: адсорбція, флокуляція, окиснення і електроліз [5–7], адсорбційні методи є найбільш перспективними для великомасштабного практичного застосування, зумовленого їх простотою, ефективністю та економічною доцільністю [8].

Останнім часом все більшу увагу до себе привертають сорбційні матеріали природнього походження такі як глини. Це зумовлено рядом причин, а саме [9, 10]:

- глинисті мінерали володіють значною сорбційною ємністю до поліюантів різного генезису, зокрема барвників;

- простота видобутку та наявність значних запасів у великому асортименті обумовлюють низьку вартість даного матеріалу;

- як природний ресурс глини є нетоксичним матеріалом для будь-якої екосистеми;

- глинисті матеріали можуть бути основою для різноманітних композитів зі специфічними властивостями.

Дослідження в [11–14] показали ефективну сорбцію багатьох органічних поліюантів композитами на основі монтморилоніту та бентоніту. Кількості забруднюючих речовин адсорбованих отриманими композитами та активованим вугіллям є співмірними, але адсорбційна рівновага при використанні глини настає майже відразу, в той час як для активованого вугілля займає більше години.

Перспективним для сорбційної очистки стічних вод є використання різновиду шаруватих (тип 2:1) монтморилонітів сапоніту $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Однак, при використанні глинистих сорбентів виникають значні труднощі у видаленні відпрацьованих частинок з розчину після процесу сорбції внаслідок їх високої дисперсності.

3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є отримання магнітокерowanego адсорбенту (МКС) на основі сапоніту для очищення забруднених водних систем від органічних поліюантів та видалення з водного середовища методом магнітної сепарації.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- дослідити фазовий склад та встановити фізико-хімічні властивості магнітокерowanych сорбентів на основі сапоніту;

- виявити адсорбційні та кінетичні залежності вилучення органічних барвників МКС з водних систем та порівняти їх з сапонітом і магнетитом;

- визначити технологічні умови процесу магнітної сепарації відпрацьованого магнітокерowanego сорбенту.

4. Методики приготування магнітокерowanych сорбентів і дослідження їх сорбційно-магнітних властивостей

4. 1. Синтез, характеристика та сорбційні властивості магнітокерowanych сорбентів

Для синтезу МКС використовували просушену, подрібнену, і просіяну нативну сапонітову глину Таш-

ківського родовища (Україна) з розміром частинок менше 63 мкм. Магнетит у формі магнітної рідини отримували методом хімічного осадження з водного розчину солей феруму (II) сульфату та феруму (III) хлориду розчином $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з концентрацією 25 % (за відомим способом Ейлера). До магнітної рідини додавали відповідну кількість сапонітової глини. Протягом 30 хв проводили процес адсорбції Fe_3O_4 сапонітом при інтенсивному перемішуванні. Одержану суспензію розділяли в магнітному фільтрі та висушували при температурі 200–250 °С протягом доби [15]. Одержали зразки МКС з вмістом Fe_3O_4 3 % (МКС 3), 7 % (МКС 7), 10 % (МКС 10).

Рентгенофазовий аналіз зразків МКС та нативної сапонітової глини проводився на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Режим роботи джерела рентгенівського випромінювання 40 кВ, 30 мА. Діапазон кутів сканування 2θ : від 2 до 162°, крок сканування – 0,0001°.

Методом скануючої електронної мікроскопії одержали зображення зразків за різного збільшення, а також визначали поелементний вміст зразка у довільно вибраних точках.

Геометрична оптимізація та геометричні обчислення молекул органічних барвників здійснювали в програмі HyperChem. Геометрична оптимізація здійснювалася за допомогою функції Geometry Optimization. За характеристичний розмір молекули прийняли її найбільший лінійний розмір.

Сорбційні властивості нативної сапонітової глини, магнітної рідини та зразків МКС виявляли шляхом побудови ізотерм адсорбції та визначення максимальних сорбційних ємностей для наступних барвників: малахітовий зелений (діамінотрифенілметановий барвник), конго червоний (первинний дисазобарвник) та індігокармін (кубовий барвник). Дослідження здійснювали на модельних розчинах води в діапазоні концентрацій барвників 0,01–4 г/дм³ за температур 293 К. Концентрація адсорбенту в модельних розчинах була сталою 0,1 г/дм³.

Ступінь сорбції та сорбційну ємність розраховували за зменшенням концентрації барвника у водному розчині за формулами [16]:

$$S = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

де C_i – початкова концентрація барвника в розчині, мг/дм³; C_e – концентрація після адсорбції, мг/дм³; C_t – концентрація в момент часу t , мг/дм³; V – об'єм розчину, см³; m – маса сухого сорбенту, г.

Вивчення кінетики здійснювали методом обмеженого об'єму на концентраціях барвників 100 мг/дм³. Для цього 1 г сорбенту приводили в контакт з 100 см³ розчину барвника та залишали на 30, 60, 90, 120 і 180 хв при перемішуванні.

4. 2. Методика виготовлення високоградієнтних феромагнітних насадок для магнітної сепарації відпрацьованих сорбентів

При виготовленні ВГФН використовували сталеву сітку (сталь Ст3) з розміром комірки 1 мм з дроту ді-

метром 0.3 мм. Розмір сітки становив 20x30 мм. Підготовки поверхні сітки включало наступні технологічні операції: знежирення, травлення й активація [18].

Для знежирення сталеві сітки використовували розчин наступного складу: NaOH – 15 г/л, Na₂CO₃ – 35 г/л, Na₂PO₄ x 12H₂O – 50 г/л, Na₂O x Si₂ – 2–3 г/л [10]. Знежирення здійснювали протягом 50 хв. при температурі 80 °С залежно від ступеня забруднення. Після знежирення сітку промивали у воді: спочатку протягом 2 хв при температурі 70 °С, далі 1 хв. при кімнатній температурі.

Метою травлення було видалення з поверхні сталеві сітки окалини, іржі й оксидних плівок, що утворилися під впливом механічної, хімічної й термічної обробки. Травлення стали проводили протягом 40 хв. у розчині складу: HCl – 250 г/л, уротропін – 50 г/л [18].

Активація – операція, що проводиться для видалення найбільш тонких оксидних плівок з поверхні сталі. Активацію проводили 15 хв. при кімнатній температурі у розчині сірчаної кислоти H₂SO₄ концентрацією 80 г/л.

Для покриття сталеві сітки нікелевою плівкою з високим ступенем зчеплення використовувався сульфаміновий електроліт, до складу якого входять: Ni(H₂NSO₃) – 300 г/л, H₃BO₃ – 30 г/л, NaCl – 15 г/л, ОС-20 моль/л – 2 г/л, паратолуолсульфамід – 2 г/л. Після закінчення нікелювання сітку промивали у воді: спочатку протягом 15 хв. при температурі 60 °С, а потім 1 хв. при кімнатній температурі.

Електролітичний комірка являла собою кювету, склеєну з листового 2.5 мм акрилу габаритами 40x x25 мм і висотою 40 мм, у якій була вставлена рамка-розпірка. Анодом служив листовий нікель товщиною 1 мм і розмірами 10x30 мм. Як катод використовувалася сталеві нікельована сітка, на якій росли дендрити. Анод розташовувався горизонтально на дні кювети, далі розміщувалася рамка висотою 20 мм, зверху горизонтально встановлювалася сітка-катод.

Дослідження структури поверхні ВГФН, отриманої електро-кристалізацією дендритів, проводили на скануючому електронному мікроскопі SEM-103 “Selmi”.

5. Результати досліджень адсорбції та магнітної сепарації магнітокерованих сорбентів

5. 1. Результати експериментальних досліджень адсорбції органічних барвників магнітокерованими сорбентами

Рентгенофазовий аналіз зразків МКС 3 та нативної сапонітової глини проводився на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. На дифрактограмі нативного сапоніту (рис. 1, а) ідентифіковані фази: сапоніт NaMg₃[AlSi₃O₁₀](OH)₂·4H₂O, кальцит CaCO₃, кварц SiO₂, оксид заліз (II) SiO₂. На дифрактограмі зразка МКС 3 (рис. 1, б) присутні всі фази, що притаманні нативному сапоніту, і додатково знайдені піки при значеннях 2θ, які належать виключно магнетиту Fe₃O₄, а саме: 35,38°, 43,72°, 53,64°, 57,24°.

На рис. 2, а, б представлені СЕМ-зображення поверхні нативного сапоніту та зразка МКС 3 при збільшенні в 1000 разів. Для зразка МКС 3 спостерігається присутність білих точок на поверхні частинок сапоніту. Точковий хімічний аналіз білих точок на поверхні

МКС 3 (рис. 2, б, табл. 1) з високою точністю доводить осадження на поверхні сапоніту феруму у формі певних оксидів (вміст феруму становить 75–95 %).

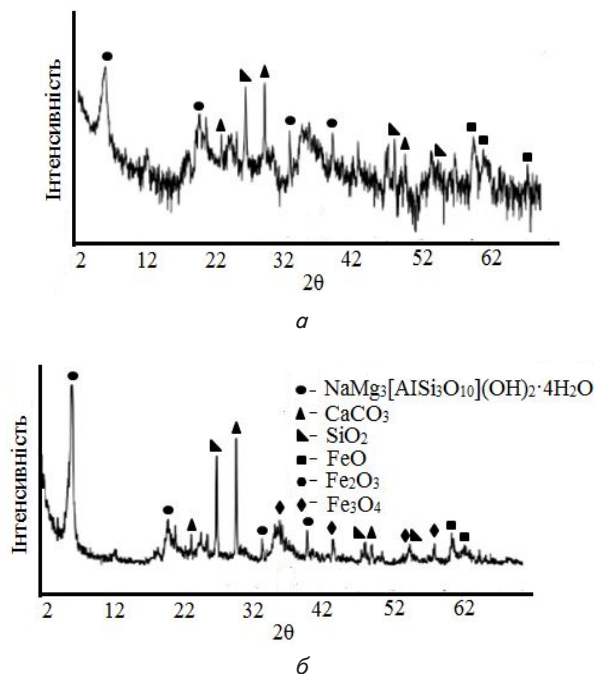
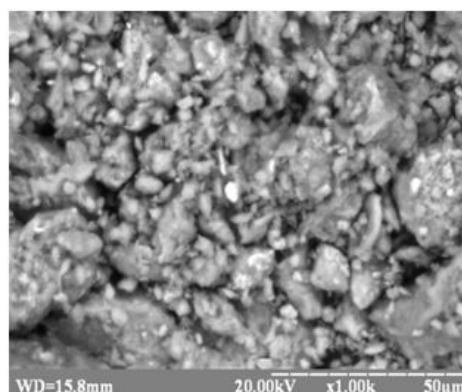
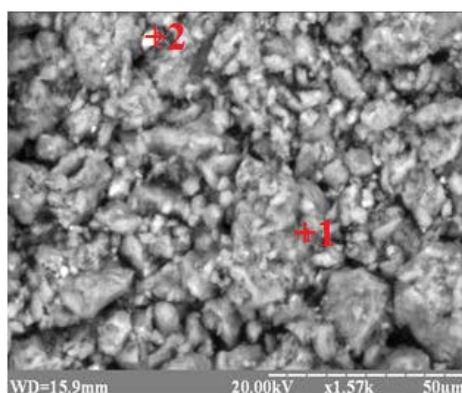


Рис. 1. Дифрактограми досліджуваних адсорбентів: а – сапоніту; б – МКС 3



а



б

Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні при збільшенні в 1000 разів: а – сапоніту; б – МКС 3

Таблиця 1

Точковий хімічний аналіз поверхні зразка МКС 3 методом скануючої мікроскопії

Елемент	МКС 3	
	Вміст, % мас.	
Точка	1	2
Mg	1,07	0,37
Al	3,14	0,63
Si	13,21	1,96
Ca	6,55	1,66
Ti	0,25	0,16
Fe	74,87	94,72

Кінетичні параметри сорбції органічних барвників досліджували побудовою залежностей величини адсорбції полютанту в певний час t (мг/дм³) від тривалості процесу (хв) для сапоніту та МКС 3. Початкова концентрація полютантів становила 100 мг/дм³. Згідно кінетичних кривих, зображених на рис. 3, рівновага процесу досягається щонайбільше за 60 хвилин для магнітокерованих сорбентів (рис. 3, а) та щонайменше за 120 хвилин для нативної сапонітової глини (рис. 3, б).

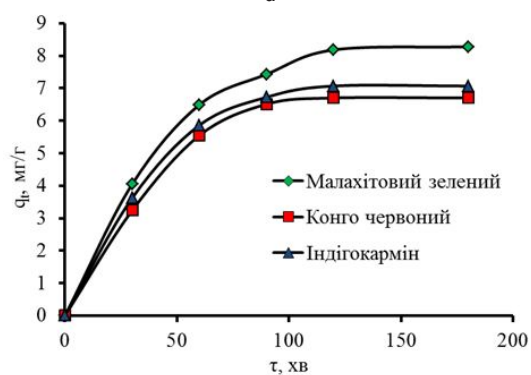
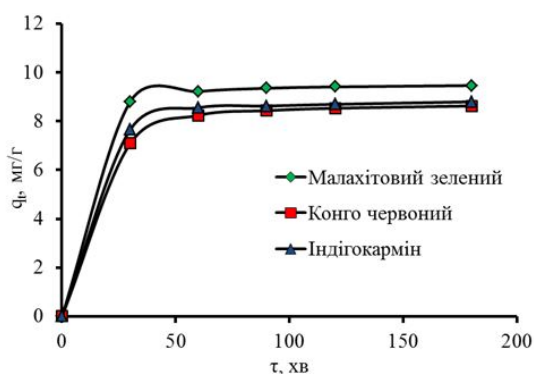


Рис. 3. Кінетика адсорбції органічних барвників на: а – МКС 3; б – сапоніті

Порівняльний аналіз сорбційних властивостей МКС 3, нативної сапонітової глини і магнетиту, використаного у формі магнітної рідини, здійснювали шляхом побудови ізотерм адсорбції барвників: малахітового зеленого, конго червоного та індігокарміну, з модельних розчинів води. Як можна бачити з рис. 4, 5, вилучення

органічних барвників з водних систем композитом на основі сапоніту та магнетиту Fe₃O₄ здійснюється із значно вищою ефективністю порівняно з використанням нативного сапоніту або магнітної рідини. Найявний ефект можна пояснити наступними факторами: відбувається стабілізація магнетиту Fe₃O₄ колоїдного ступеня дисперсності на матриці – сапонітової глині; утворюється велика кількість нанорозмірних адсорбційних центрів на поверхні пор сапоніту; збільшенням питомої площі поверхні природного матеріалу [16].

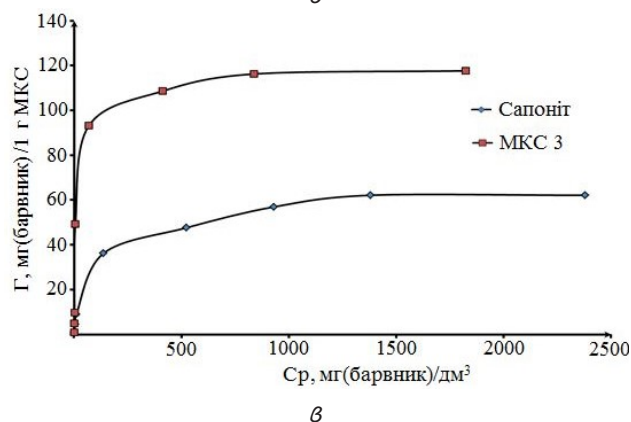
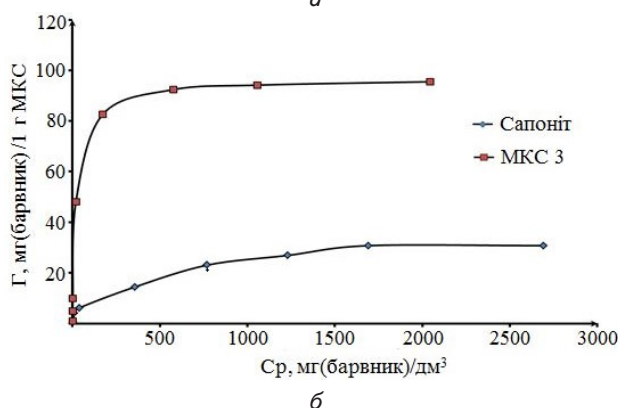
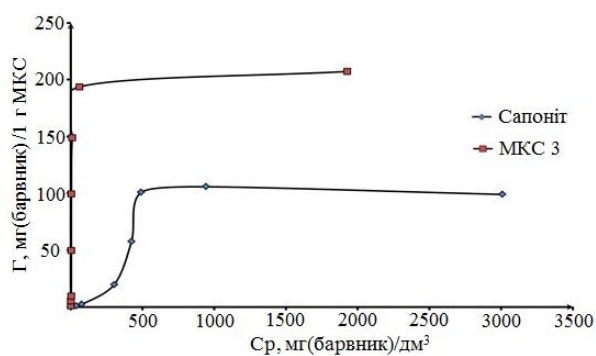


Рис. 4. Ізотерми адсорбції барвників МКС 3 та нативним сапонітом: а – малахітового зеленого; б – конго червоного; в – індігокарміну

Низька сорбційна ємність магнетиту зумовлена тим, що адсорбція органічних полютантів відбувається лише поверхнею колоїдних частинок, оскільки Fe₃O₄ не володіє пористою структурою.

Кількісна залежність величини адсорбції від концентрації полютанту виражається ізотермою адсорбції Ленгмюра [16]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC_p}{1 + KC_p}, \quad (3)$$

де Γ – величина адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту або одиницею маси адсорбенту, мг/г; Γ_{∞} – величина граничної адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні або одиницею маси адсорбенту, яка відповідає повному заповненню усіх активних центрів, мг/г; C_p – рівноважна концентрація адсорбтиву, мг/дм³; K – константа адсорбційної рівноваги, дм³/мг.

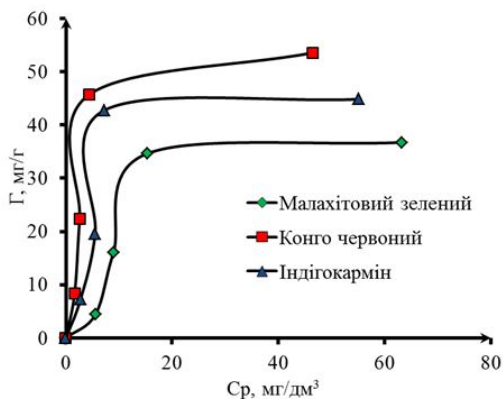


Рис. 5. Ізотерми адсорбції барвників: малахітового зеленого, конго червоного, індігокарміну магнетитом у формі магнітної рідини

Значення рівноважної адсорбції та констант адсорбційної рівноваги процесу адсорбції різних за природою барвників трьох класів (діамінотрифенілметанові, азобарвники та індігоїдні) наведені в табл. 2. Очевидно, що для кожного з розглянутих сорбентів характерно вилучення барвники катіонного типу (малахітового зеленого) з найбільшою ефективністю.

Таблиця 2

Константи рівняння Ленгмюра адсорбції барвників і максимальна сорбційна ємність сорбентів

Сорбент	Малахітовий зелений		Конго червоний		Індігокармін	
	Γ_{∞} , мг/г	K , дм ³ /г	Γ_{∞} , мг/г	K , дм ³ /г	Γ_{∞} , мг/г	K , дм ³ /г
Сапоніт	52,6	0,003	20,3	0,023	61,0	0,014
Fe ₃ O ₄	36,1	0,023	43,5	0,133	27,0	0,104
МКС 3	243,9	0,139	93,5	0,054	107,5	0,123

Таблиця 3

Адсорбція органічних барвників на МКС, Fe₃O₄ та сапоніті

Сорбент	Малахітовий зелений		Конго червоний		Індігокармін	
	q_e , мг/г	S , %	q_e , мг/г	S , %	q_e , мг/г	S , %
Сапоніт	105,71	26,4	30,73	10,2	62,07	20,7
МКС 3	221,12	55,3	99,96	33,3	117,24	39,1
МКС 7	324,50	81,1	176,89	59,0	148,28	49,4
МКС 10	86,77	21,7	46,12	15,4	51,72	17,2
Fe ₃ O ₄	36,71	9,2	59,55	19,9	44,83	14,9

5. 2. Результати експериментальних досліджень процесу магнітної сепарації відпрацьованих магнітокерованих сорбентів

Для проведення експериментів по дослідженню ефективності сепарації магнітокерованого сапоніту використовували лабораторний зразок магнітного сепаратора з ВГФН [19].

Досліди проводили для магнітокерованого сапоніту з концентрацією Fe₃O₄ у дослідних зразках 3 %, 7 % і 10 %, а також для нативної глини.

Значення магнітної сприйнятливості для кожного із розчинів МКС до та після процесу сепарації приведені в табл. 4.

Особливістю різних типів МКС є їх здатність до коагуляції (кластеризації) в залежності від вмісту Fe₃O₄. На рис. 6 представлені оптичні зображення МКС. Здатність МКСу до кластеризації із збільшенням вмісту Fe₃O₄ впливає на ефективність вилучення за допомогою ВГФН з дендритною структурою, так як характерний розмір цільових об'єктів збільшується в декілька разів, а як відомо з робіт [20, 21], що уловлюються тільки ті частинки, характерні розміри яких в 3–5 разів відрізняються від розмірів уловлюючих центрів. А так як характерні розміри МКСу достатньо великі, то розгалужена поверхня ВГФН у вигляді нікельованої сітки з електроосадженими нікелевими дендритами працювати не буде, в основному працюватиме підложка ВГФН у вигляді сітки, в той час як дендритною поверхнею будуть вилучуватися здебільшого поодинокі частинки, які не скоагулювали.

Таблиця 4

Магнітна сприйнятливості МКС до та після процесу сепарації

Матеріал	До сепарації	Після сепарації			
	$\chi \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг	ВГФН на основі сітки		ВГФН з дендритами	
		1 шар	2 шари	1 шар	2 шари
Сапоніт	4,498	4,498	4,498	4,498	4,498
МКС 3	4,782	4,322	4,423	4,315	4,424
МКС 7	5,730	4,102	4,128	4,143	4,163
МКС 10	6,025	4,301	4,330	4,309	4,324

Суспензії МКС з однаковою початковою концентрацією пропускали через ВГФН у зовнішньому постійному магнітному полі напруженості H_0 , що становила 1500 Е і 3500 Е із постійною швидкістю $1,3 \times 10^{-3}$ м/с. Оптичну густину розчину на виході з ВГФН вимірювали за допомогою фотоелектрокалориметра ФЕК. Зразки для визначення оптичної густини відбирали через кожні 5 хв після початку процесу протягом 30 хв. Значення оптичної густини перераховувалося у значення концентрації за допомогою калібрувального графіку.

Досліди по ефективності вилучення магнітокерованого сапоніту з робочого розчину було проведено з двома типами насадок:

- 1) сталеві нікельована сітка з коміркою 0,7 мм;
- 2) ВГФН на основі сталеві нікельованої сітки з коміркою 0,7 мм з електроосадженими нікелевими дендритами.

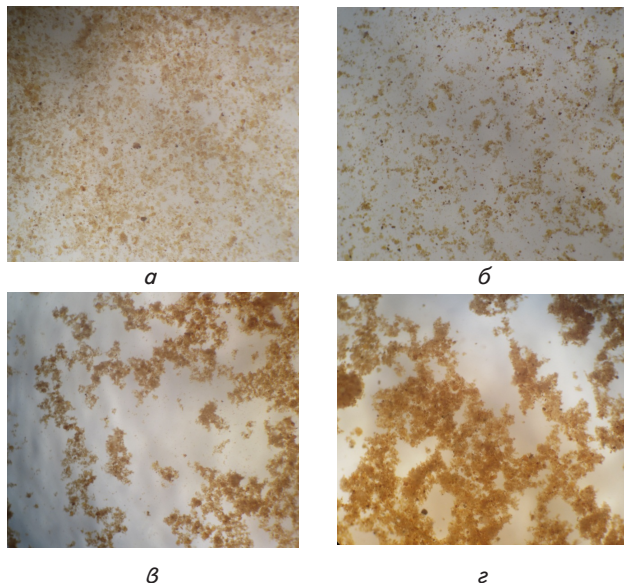


Рис. 6. Оптичне зображення різних типів МКС в залежності від вмісту Fe₃O₄: а – сапоніт; б – МКС 3; в – МКС 7; г – МКС 10

Сепарацію проводили одним та двома шарами ВГФН. Вдалося досягти виділення магнітокерowanego сапоніту з робочих розчинів більше ніж на 90 %.

На рис. 7, 8 представлені часові залежності залишкової концентрації густини суспензії МКС після сепарації ВГФН, яку вимірювали з застосуванням калібрувального графіку згідно значенню залишкової оптичної густини. Використовували ВГФН у вигляді нікельованої сітки з одним та двома шарами відповідно.

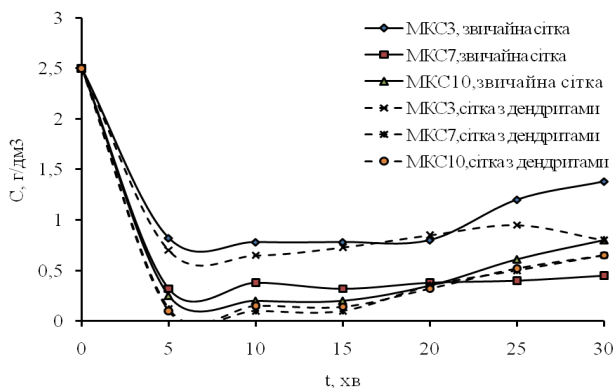


Рис. 7. Графік ефективності вилучення МКС одношаровою ВГФН, H₀=3500 E

Дослідження процесу сепарації різних типів МКС проводилися за різних технічних характеристик процесу, для підбору і визначення найбільш вдалого режиму роботи магнітного фільтру з ВГФН, такі як типи ВГФН для кожного типу МКС і величина зовнішнього магнітного поля в процесі магнітної сепарації (рис. 8, а, б):

Показники максимальної ефективності очищення при використанні різних типів ВГФН для зразків з різною концентрацією магнетиту наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Ефективність процесу сорбції магнітокерowanego сапоніту, похибка досліджень складала менше 3 %

Сорбент	Тип насадки							
	Звичайна сітка			Сітка з дендритами				
	1 шар		2 шари		1 шар		2 шари	
	H ₀ = =3500 E	H ₀ = =1500 E	H ₀ = =3500 E	H ₀ = =3500 E	H ₀ = =1500 E	H ₀ = =3500 E		
МКС3	68,8	56,0	72,0	70,8	63,2	78,0		
МКС7	87,2	86,4	92,0	94,4	88,0	95,8		
МКС10	92,0	94,4	95,2	94,4	88,0	96,2		
Сапоніт	5,2	2,3	5,4	5,7	2,4	5,6		

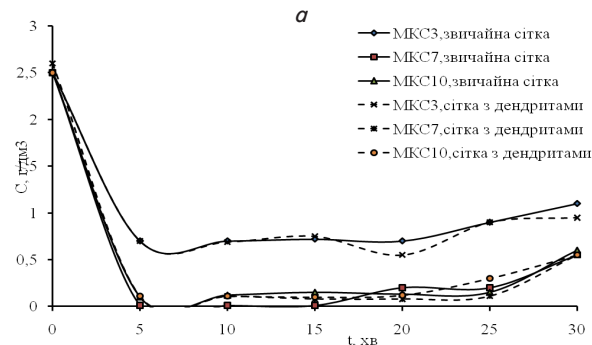
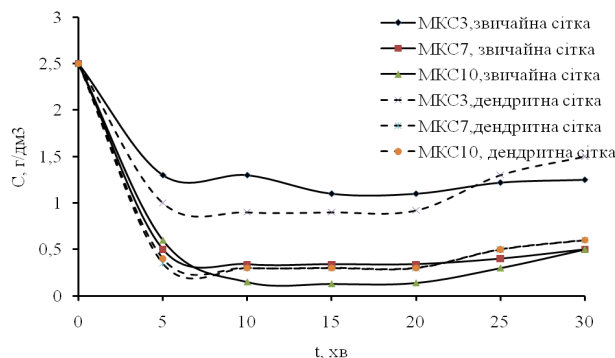


Рис. 8. Графік ефективності вилучення МКС двошаровою ВГФН при різних значення зовнішнього магнітного поля: а – H₀=1500 E; б – H₀=3500 E

Суттєво відрізняються показники ефективності роботи при використанні одно- і двошарової насадки. Дослідження підтвердили, що нативний сапоніт володіє магнітними властивостями, але вони є незначними у порівнянні з магнітоміченим сорбентом.

6. Обґрунтування вибору параметрів процесу очищення

Згідно з експериментально отриманими значеннями максимальної сорбційної ємності та ступеня адсорбції органічних барвників МКС, магнітною рідиною та сапонітом (табл. 3), найбільш ефективними

сорбентами є МКС 3 і МКС 7. Оскільки синтез магнітокерованих сорбентів на основі сапоніту відбувався за рахунок природного процесу сорбції, що зумовлено природною спорідненістю матриці сапонітової глини до іонів заліза (Fe^{2+} , Fe^{3+}), існує ризик блокування пористої структури природного матеріалу магнетитом. Модифікування сапоніту магнетитом у кількості 10 % і більше призводить до погіршення його сорбційних властивостей. Введення 3–7 % Fe_3O_4 до складу композиту магнетит/сапоніт підвищує сорбційну ємність природного матеріалу в 2–3 рази. Це пояснюється сорбцією нанорозмірного магнетиту переважно в макропористій системі сапоніту, внаслідок чого матеріал набуває властивостей мезопористого сорбенту, радіус пор якого є співмірним з характеристичними розмірами молекул барвників D, нм: малахітовий зелений – 1,331, конго червоний – 2,524, індігокармін – 1,189.

Концентрація барвників в стічних водах текстильних підприємств не перевищує 100 мг/дм³. Згідно з ізотермами адсорбції (рис. 4) для МКС 3 за низьких концентрацій модельних розчинів води знешкодження полутантів відбувається з високою ефективністю: ступені вилучення малахітового зеленого до 99,9 %, конго червоного до 97 %, індігокарміну до 99 %. Тому, збільшення вмісту Fe_3O_4 в складі композиту більше 3 % є технологічно не доцільним і економічно не рентабельним.

З графіків (рис. 7–10) видно, що кількісної різниці по ефективності вилучення МКС7 і МКС10 практично немає, та вона досягає значень 96 %, в той час як ефективність вилучення МКС3 складала максимально 78 %. Значна різниця між ефективністю вилучення МКС3 та МКС7, МКС10 пов'язана зі стрибкоподібним збільшенням дисперсності МКС7, МКС10 у порівнянні з МКС3 (рис. 6). В той же час магнітна сприйнятливості МКС7, МКС10 у порівнянні з МКС3 збільшується на 18 %–20 % (табл. 4). Такого збільшення магнітної сприйнятливості достатньо для коагуляції сапоніту за рахунок магніто-дипольної взаємодії, що призводить до значного підвищення ефективності його вилучення, і тому використання багаторівневої ВГФН дає незначну перевагу для МКС7, МКС10, і має внесок в ефективність вилучення для МКС3, де процеси коагуляції незначні. Зазначимо, що магнітофоретичні рухливості сапоніту, яка є визначальним параметром для встановлення ефективності його магнітної сепарації, є пропорційною добутку магнітної сприйнятливості на квадрат дисперсності [21, 22].

Оптимальний час роботи такої ВГФН при цих умовах процесу склав 20 хвилини, після чого магнітний сепаратор потребує промивання або заміни насадки.

7. Висновки

Встановлено фазовий склад природного сапоніту та МКС на його основі. Досліджено морфологію та точковий хімічний аналіз поверхні сапонітової глини та МКС і показано, що відбувається значне збільшення вмісту феруму в МКС в порівнянні з сапонітом.

Синтезовані композиційні магнітокеровані сорбенти на основі сапоніту і магнетиту володіють великою сорбційною здатністю (максимальна сорбційна ємність q_e по малахітовому зеленому для МКС 3, МКС 7 та МКС 10 становить 221,12, 324,50 та 86,77 мг/г відповідно), що значно вище, ніж у окремих його фаз – нативного сапоніту (105,71 мг/г) та магнетиту (36,71 мг/г). Розраховані параметри рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра свідчать, що більшу селективність сорбент проявляє по відношенню до барвників катіонного типу (малахітового зеленого). Знайдено, що сорбція барвників на МКС відбувається з більшою швидкістю порівняно з сапонітом: рівновага процесу адсорбції досягається щонайбільше за 60 хвилин для МКС 3, та щонайменше за 120 хвилин для нативної сапонітової глини.

Ефективне вилучення магнітокерованих сорбентів з робочого середовища можливе за допомогою насадок, у вигляді нікельованих сталевих сіток. Такі ВГФН мають велику ємність, малий гідродинамічний опір і забезпечують мікронну тонкість очищення робочих середовищ. Було експериментально доведено, що при використанні насадок у вигляді нікельованої сітки досягається очищення робочого розчину на 90–96 %. Для ефективного вилучення відпрацьованих магнітокерованих біосорбентів необхідними технологічними умовами процесу магнітної сепарації є забезпечити рівномірне зовнішнє магнітне поле, величиною $H_0=1500$ Е, при використанні насадок у вигляді нікельованої сітки. Важливим чинником процесу виділення є постійна швидкість протікання відпрацьованої суспензії. Ці умови враховуються в подальшому проектуванні і розрахунку магнітного сепаратора для таких цільових об'єктів. В роботі показано, що використання магнітокерованих сорбентів та високоградієнтних магнітних сепараторів дозволяє з високою ефективністю очищати робочі середовища від барвників.

Література

- Zhang, L. D. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement [Text] / L. D. Zhang, M. Fang // *Nano Today* – 2010. – Vol. 5. – P. 128–142. doi: 10.1016/j.nantod.2010.03.002
- Співак, В. В. Сорбція полутантів різного генезису природними та модифікованими сапонітовими глинами [Текст]: автор. ... дис. ... к-т техн. наук / В. В. Співак. – Київ, 2013. – 26 с.
- Iram, M. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres [Text] / M. Iram, C. Guo, Y. P. Guan // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 181, Issue 1-3. – P. 1039–1050. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.119
- Shuang, C. D. Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes [Text] / C. D. Shuang, P. H. Li, A. M. Zhou // *Water Research*. – 2012. – Vol. 46, Issue 14. – P. 4417–4426. doi: 10.1016/j.watres.2012.05.052
- Pearce, C. I. The removal of color from textiles wastewater using whole bacterial cells [Text] / C. I. Pearce, J. R. Lloyd, J. T. Guthrie // *Dyes and Pigments*. – 2003. – Vol. 58, Issue 3. – P. 179–196. doi: 10.1016/s0143-7208(03)00064-0

6. Lee, J. W. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes [Text] / J. W. Lee, S. P. Thiruvenkatachari, R. Shim // *Dyes and Pigments*. – 2006. – Vol. 69, Issue 3. – P. 196–203. doi: 10.1016/j.dyepig.2005.03.008
7. Wawrzkiwicz, M. Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters [Text] / M. Wawrzkiwicz // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2012. – Vol. 30, Issue 5. – P. 507–523. doi: 10.1080/07366299.2011.639253
8. Crini, G. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin [Text] / G. Crini // *Bioresource Technology*. – 2003. – Vol. 90, Issue 2. – P. 193–198. doi: 10.1016/s0960-8524(03)00111-1
9. Mishra, A. Advances in application of natural clay and composites in removal of biological, organic and inorganic contaminants from drinking water: a review [Text] / A. Mishra // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1–17. doi: 10.1155/2011/872531
10. Sanchez-Martin, M. J. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity [Text] / M. J. Sanchez-Martin // *Applied Clay Science*. – 2006. – Vol. 31, Issue 3-4. – P. 216–228. doi: 10.1016/j.clay.2005.07.008
11. Rytwo, G. Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water [Text] / G. Rytwo // *Applied Clay Science*. – 2007. – Vol. 36, Issue 1-3. – P. 182–190. doi: 10.1016/j.clay.2006.04.016
12. Senturk, H. B. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study [Text] / H. B. Senturk // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 172, Issue 1. – P. 353–362. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.019
13. Borisover, M. Suitability of dye-clay complexes for removal of non-iron organic compounds from aqueous solutions [Text] / M. Borisover // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 44, Issue 5. – P. 1033–1040. doi: 10.1016/s0045-6535(00)00337-4
14. Churchman, G. J. Formation of complex between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants [Text] / G. J. Churchman // *Applied Clay Science*. – 2002. – Vol. 21, Issue 3-4. – P. 177–189. doi: 10.1016/s0169-1317(01)00099-0
15. Магнітокерований сорбент на мінеральній основі. Патент України 91147 на корисну модель : МПК C01F1/28 [Текст] / Макаруч О. В., Співак В. В., Астрелін І. М. – заявник і патентовласник Нац. техн. ун-т України «КПІ». – У 201315541; заявл. 30.12. 2014; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. – 4 с.
16. Парфит, Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел [Текст] / Г. Парфит, К. Рочестер; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – М: Мир, 1986. – 490 с.
17. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст]: підручник / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
18. Гальванические покрытия в машиностроении. В 2 томах, Т. 1 [Текст]: справочник / под ред. М. А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
19. Горобец, С. В. Высокоградиентные ферромагнитные насадки для очистки сточных вод, полученные методом магнитоэлектродиализа [Текст] / С. В. Горобец, Н. А. Михайленко // *Химия и технология воды*. – 2014. – Т. 36, № 4 (240). – С. 283–296.
20. Worl, L. Experiments aim to extend the limits of magnetic separation [Text] / L. Worl, D. Devlin, D. Hill, D. Padilla, C. Prenger // *The Actinide Research Quarterly, Nuclear Materials Research and Technology*. – Los Alamos National Laboratory, 1999. – P. 1–3.
21. Горобец, С. В. Зависимость эффективности коагуляции ферромагнитных и неферромагнитных примесей в магнитном поле от параметров фильтров, рабочих жидкостей и примесных частиц [Текст] / С. В. Горобец // *Известия ВУЗов. Машиностроение*. – 1991. – № 1-3. – С. 133–137.
22. Горобец, С. В. Оптимизация функциональных параметров высокоградиентных ферромагнитных насадок магнитных фильтров для очистки жидких сред [Текст] / С. В. Горобец, О. Ю Горобец // *Химия и технология воды*. – 2003. – № 6.