

УДК 661.183.124-026.772:628.316](043.3)

ФОМЕНКО О. В., МАКОВЕЦЬКИЙ О. Л., БОНДАРЄВА А. І., ТОБІЛКО В. Ю.*, ЮЙ Ц.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОДЕРЖАННЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ АДСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ БІОПОЛІМЕРІВ ТА ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Представлені результати досліджень реологічних характеристик суспензій на основі сапоніту та альгінату натрію з різним їх масовим співвідношенням. Показано, що дані системи є тиксотропними і їх в'язкість залежить від вмісту твердої фази у суміші при однаковому вмісті полімеру. Визначено необхідні умови гранулювання для одержання адсорбентів. Встановлено, що на стійкість гранул у водному середовищі впливає кількість введеного альгінату натрію у глинисту суспензію. Досліджено структурно-сорбційні характеристики гранульованих матеріалів на основі природного та модифікованого феригідритом сапоніту. Показано, що при гранулюванні питома поверхня зразку з нанесеним шаром оксигідроксидів заліза становить 109 м²/г, що менше від 173 м²/г для його порошкоподібної форми, але в 2 рази більше у порівнянні з вихідним мінералом (52 м²/г). За допомогою методів диференційно-термічного аналізу та термічної гравіметрії вивчено процеси та фазові перетворення, що відбуваються у гранульованих матеріалах, які містять як алюмосилікат, так і органічний біополімер. Показано перспективність одержаних адсорбентів для очищення вод від забруднення іонами важких металів.

Ключові слова: адсорбент, сапоніт, біополімер, модифікування, гранулювання, очищення вод

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2024.312425

*Corresponding author: vtobilko@gmail.com

Received 18 August 2024; Accepted 05 September 2024

Постановка проблеми. Вирішення актуальних проблем захисту водного середовища від забруднення неорганічними токсикантами неможливе без розробки і використання нових адсорбційних матеріалів, здатних ефективно видаляти іони важких металів, які знаходяться в дуже низьких концентраціях порівняно з іншими забруднювачами. Особливо це важливо для регіонів України з підвищеними екологічними ризиками, зокрема, територій, на яких, наразі, проходять активні бойові дії. У результаті обстрілів, руйнування промислових підприємств та очисних споруд у водні об'єкти, в тому числі, джерела питного водопостачання, надходить значна кількість різних хімічних речовин органічної та неорганічної природи. Забруднення водоїм токсичними сполуками, зокрема, важкими металами, негативно впливає на водні екосистеми, а це, в свою чергу, може мати довгострокові наслідки для здоров'я людей та довкілля. Останнім часом велику увагу науковців зосереджено на розробці так званих «low-cost» адсорбентів на основі доступної та дешевої сировини [1–3]. Одним із перспективних напрямків у процесах водоочищення є застосування природних глинистих мінералів, які незважаючи на достатньо високу ефективність щодо видалення різних забруднювачів із вод, міцність, хімічну стійкість та низьку вартість, не знайшли широкого використання, що обумовлено їх високою дисперсністю у природному стані [4]. Для підвищення технологічності адсорбентів на основі силікатної сировини доцільним є проведення гранулювання порошкоподібних алюмосилікатів із використанням різних зв'язуючих речовин, наприклад, природних біополімерів - альгінатів [5]. При цьому, з однієї сторони, значно спрощується відділення відпрацьованого адсорбенту від розчину, а з іншої – знижується адсорбційна здатність гранул за рахунок зменшення величини питомої поверхні. Модифікування поверхні алюмосилікатів сполуками, які проявляють високу спорідненість до іонів металів, зокрема, оксигідроксидами заліза (феригідритами), дозволить значно підвищити ефективність таких матеріалів [6, 7].

Одним із етапів одержання гранульованих адсорбентів на основі глинистих мінералів та альгінату натрію є отримання однорідних суспензій з оптимальним співвідношенням твердої та рідкої фаз для того, щоб гранули мали стійкість у водному середовищі впродовж визначеного часу, форму часточок, максимально наближену до сферичної, та такий розмір, щоб забезпечувалося інтенсивне проходження кінетичних процесів. Невирішеною частиною наукової проблеми є дослідження реологічної поведінки такого роду сумішей та термічної стійкості отриманих гранул, адже, якщо розглядати перспективу використання цих адсорбентів у промислових масштабах, то забезпечення безперервності технологічного процесу їх одержання є досить важливим.

Аналіз попередніх досліджень. Гранульовані адсорбційні матеріали широко використовуються в технологіях водопідготовки та водоочищення. Загально відомими є іонообмінні смоли [8], адсорбенти на основі активованого вугілля [9], природних та модифікованих цеолітів [10], які відрізняються високою ефективністю щодо видалення різних забруднювачів із вод. Значна кількість досліджень у сфері одержання гранульованих матеріалів із використанням неорганічної, в тому числі, силікатної сировини, вказує на високу зацікавленість науковців у розробці адсорбентів із використанням доступних та дешевих матеріалів, в тому числі, природних біополімерів (альгінатів), що проявляють високу спорідненість до іонів важких металів та відрізняються біосумісністю, здатністю до біологічного розкладання і є безпечними для живих організмів. Сорбційні матеріали можуть бути одержані з використанням лише альгінату натрію, але такі адсорбенти мають низьку механічну міцність та термічну стійкість. Для уникнення цих недоліків при синтезі додають різні наповнювачі, зокрема, органічні молекули, полімери, біомасу або неорганічні матеріали [11, 12], наприклад, природні, штучні силікати, оксигідроксиди металів та ін. Так, одержано гранульовані адсорбенти на основі діатоміту [13], кремнезему, модифікованого оксидом титану [14], штучного силікату лапоніту [15], природного бентоніту [16, 17] та синтезованого феригідриту [18]. Враховуючи вище сказане, цікаво було б дослідити параметри синтезу, реологічні характеристики глинистих суспензій з додаванням біополімерів, термічні властивості гранульованих матеріалів на основі модифікованих шаруватих алюмосилікатів, які матимуть покращені фізико-хімічні, в тому числі, сорбційні, властивості за рахунок збільшення активних реакційних груп на своїй поверхні. Перспективними в цьому напрямку є шаруваті глинисті мінерали, наприклад, сапоніт Ташківського родовища (Україна), який є екологічно чистою мінеральною сировиною із широким спектром використання в сільському господарстві, хімічній промисловості, медицині, охороні навколишнього середовища.

Мета дослідження – одержання стійких у водному середовищі гранульованих адсорбентів на основі природного глинистого мінералу та біополімеру для очищення вод від забруднення іонами важких металів. Для досягнення поставленої мети необхідно було дослідити реологічну поведінку глинистих суспензій на основі сапоніту та альгінату натрію, одержати гранульовані альгінатвмісні адсорбційні матеріали із використанням природного та модифікованого сапоніту та вивчити структурно-сорбційні та термічні властивості одержаних гранул.

Наукова новизна дослідження. Незважаючи на значну кількість наукових досліджень у галузі неорганічного матеріалознавства, зокрема, одержанні гранульованих адсорбційних матеріалів на основі силікатної сировини, системи із використанням сапоніту та альгінату натрію практично не вивчені. Тому наукова новизна роботи полягає у дослідженні реологічних характеристик таких суспензій для визначення умов гранулювання адсорбентів із заданими наперед унікальними характеристиками та покращеними фізико-хімічними властивостями.

Матеріали та методи досліджень. Для одержання адсорбційних матеріалів використовували попередньо очищений від домішок сапоніт Ташківського родовища (Sap), який відноситься до шаруватих алюмосилікатів групи смектитів із структурою 2:1, та комерційний альгінат натрію (Alg), що представляє собою природний полісахарид, аніонний полімер, отриманий із морських бурих водоростей. Синтез модифікованого феригідритом сапоніту (Sap.Fh) із масовим співвідношенням глинистого мінералу до Fe^{3+} рівним 1:1, проводили згідно методики [19], а гранулювання адсорбентів на основі природного алюмосилікату (Sap-Alg) та з нанесенням на його поверхню шару оксигідроксиду заліза (Sap.Fh-Alg) здійснювали згідно методу, описаного в роботі [16]. При цьому для забезпечення відтворюваних результатів дуже важливим було одержання однорідних суспензій, що може бути реалізовано за рахунок ретельного перемішування необхідних компонентів впродовж визначеного експериментальним шляхом часу. Так, спочатку наважку глинистого мінералу або його модифікованої форми додавали до ємності з дистильованою водою та безперервно перемішували лопатевою мішалкою впродовж 30 хвилин. Потім поступово до цієї суміші краплями вводили певний об'єм 1,5 % розчину альгінату натрію та додатково перемішували її ще 30 хвилин. Для отримання гранульованих адсорбентів ємність з підготовленою суспензією встановлювали на платформу орбітального шейкера (BIOSAN, OS-20, Латвія), який перемішував її із заданою швидкістю для того, щоб із допомогою перистальтичного насоса краплями можна було подавати її в посудину з 0,2М розчином $CaCl_2$. Катіони Ca^{2+} у даному випадку виконують роль «зшивача» структури агента [20]. Сформовані сферичні гранули залишали в цьому розчині на добу, а потім промивали їх дистильованою водою для видалення надлишку солей. Контроль відмивання здійснювали з допомогою кондуктометра (EZDO 4805, TAIWAN). Після цього зразки висушували у сушильній шафі в два етапи: перший – 2 години при 80 °С та другий – 2 години при 105 °С.

Особливе значення для одержання гранульованих адсорбційних матеріалів на основі глинистих мінералів та біополімерів має в'язкість отриманих суспензій, на яку впливає як вміст твердої фази, так і кількість внесеного розчину альгінату натрію. Такі суміші повинні бути агрегативно стійкими впродовж заданого часу та достатньо текучими. При цьому забезпечуються сприятливі умови для якісного гранулювання зразків. Для дослідження реологічних характеристик підготовлених суспензій з різним масовим співвідношенням сапоніту та біополімеру використовували ротаційний віскозиметр (Rheotest-2, Німеччина) з системою коаксіальних циліндрів в умовах термостатування при 25 °С (термостат U8, Німеччина). Вихідні дані для одержання суспензій наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Вихідні дані для одержання суспензій

№	Назва зразка	*Масове співвідношення сапоніту до альгінату натрію, $m_{\text{сап}}/m_{\text{альг}}$	Об'єм внесеного розчину альгінату натрію $V_{\text{альг}}, \text{см}^3$	Масова частка сапоніту в суспензії W, %
1	Sap-Alg (16:1)	16	15	9
2	Sap-Alg (32:1)	32	15	18
3	Sap-Alg (48:1)	48	15	27

*Перерахунок зроблено на суху речовину

Мономінеральність сапоніту та якісний склад отриманого на його основі модифікованого зразку контролювали із використанням рентгенофазового аналізу (ДРОН-3М). Для інтерпретації та розшифрування отриманих результатів застосовували програмне забезпечення Match! з інтегрованою міжнародною базою даних дифрактограм PDF-2.

Дослідження параметрів пористої структури зразків проводили з використанням методу низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (Quantachrome NOVA-2200, USA). Обробку отриманих даних здійснювали за допомогою програмного забезпечення ASIQwin. Величину питомої поверхні розраховували за багатоточковим методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Сумарний об'єм пор визначали за максимальним адсорбованим об'ємом азоту при відносному тиску $p/p_0 \approx 1$. Оцінку об'єму мікропор проводили за t-plot методом, а їх вміст розраховували за наступною формулою:

$$W_{\text{мікро}} = \frac{V_{\text{мікро}}}{V_{\Sigma}} \cdot 100, \quad (1)$$

де $W_{\text{мікро}}$ – вміст мікропор, %; V_{Σ} – сумарний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{мікро}}$ – об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$.

Термогравіметричні дослідження адсорбентів проводили на дериватографі (Q-1000, MOM, Угорщина) в інтервалі температур від 20 °С до 1000 °С при нагріванні їх у повітрі зі швидкістю 5 °С/хв. В якості зразка порівняння було обрано Al_2O_3 .

Вивчення структурно-сорбційних характеристик та термічної стійкості гранул проводили на зразках, вихідні дані для одержання яких представлені в табл. 2.

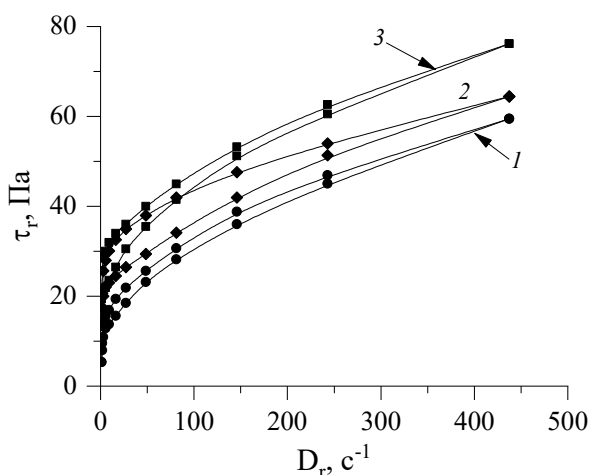
Таблиця 2 – Вихідні дані для одержання гранульованих зразків

№	Назва зразка	*Масове співвідношення сапоніту до альгінату натрію, $m_{\text{сап}}/m_{\text{альг}}$	Об'єм внесеного розчину альгінату натрію $V_{\text{альг}}, \text{см}^3$	Масова частка сапоніту в суспензії W, %
1	Sap-Alg (6:1)	6	40	9
2	Sap.Fh-Alg (6:1)	6	40	9

*Перерахунок зроблено на суху речовину

Стійкість одержаних гранул у водному середовищі визначали візуально, спостерігаючи за поведінкою зразків, які струшували на шейкері впродовж визначеного часу. Для цього наважку гранульованого матеріалу поміщали в конічну колбу об'ємом 100 см³ та заливали розчином, який моделював воду, забруднену іонами Cu²⁺ з рН 5,6 – 5,8 та іонною силою $I = 0,01$ по NaCl. Співвідношення твердої та рідкої фаз складало 1:500, а концентрація Cu²⁺ – 5 мг/дм³. Час струшування одержаних гранул із розчином складав від 15 хвилин до 5 годин.

Результати досліджень. Реологічна поведінка суспензій на основі сапоніту та альгінату натрію вивчена шляхом отримання кривих течії (рис. 1), тобто залежності напруження зсуву (τ_r) від швидкості зсуву (D_r) в діапазоні до 437 с⁻¹.



1 - Sap-Alg (16:1); 2 - Sap-Alg (32:1); 3 - Sap-Alg (48:1)

Рис. 1 – Реологічні криві течії суспензій

Реологічні характеристики суспензій представлені в табл. 3. Для їх опису використовували модель Бінгама:

$$\tau_r = \tau_c + \eta^* \cdot D_r, \quad (2)$$

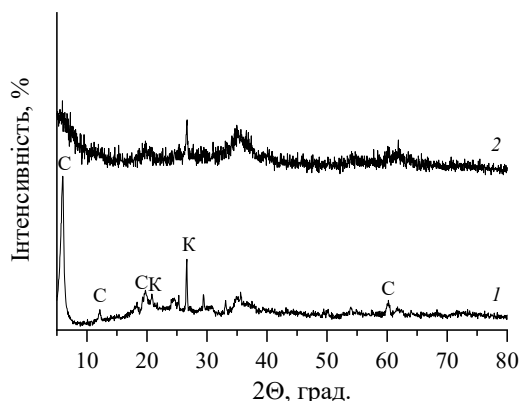
де τ_r – напруження зсуву, Па; τ_c – граничне напруження зсуву, Па; η^* - пластична в'язкість, Па·с; D_r – швидкість зсуву, с⁻¹.

Таблиця 3 – Реологічні характеристики суспензій

№	Назва зразка	Малі швидкості зсуву		Великі швидкості зсуву	
		В'язкість, Па·с	Інтервал D_r , с ⁻¹	Рівняння Бінгама	Інтервал D_r , с ⁻¹
1	Sap-Alg (16:1)	6,78	0 – 2	$\tau_r = 20,7 + 0,061 \cdot D_r$	130-437
2	Sap-Alg (32:1)	12,0	0 – 2	$\tau_r = 39,7 + 0,057 \cdot D_r$	160-437
3	Sap-Alg (48:1)	15,47	0 – 2	$\tau_r = 45,3 + 0,071 \cdot D_r$	210-437

Після визначення умов проведення гранулювання, було одержано серію зразків, параметри одержання яких представлені табл. 1. Дослідження їх стійкості у водному середовищі показало, що впродовж 1 години струшування вони повністю розпалися, що вказувало на недостатню кількість доданого альгінату натрію у глинисті суспензії.

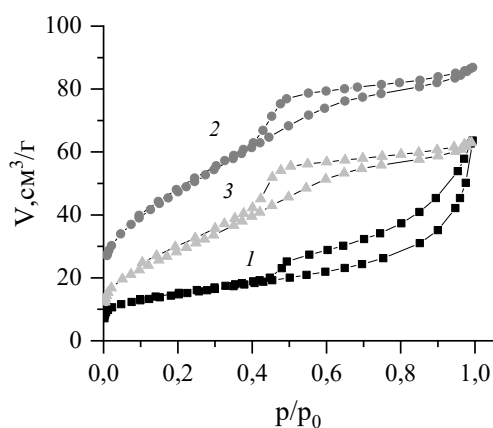
Рентгенограми вихідного сапоніту та його модифікованого зразку, після нанесення феригідриту, представлені на рис. 2.



1 – вихідний сапоніт (C - сапоніт, K - кварц); 2 - модифікований сапоніт

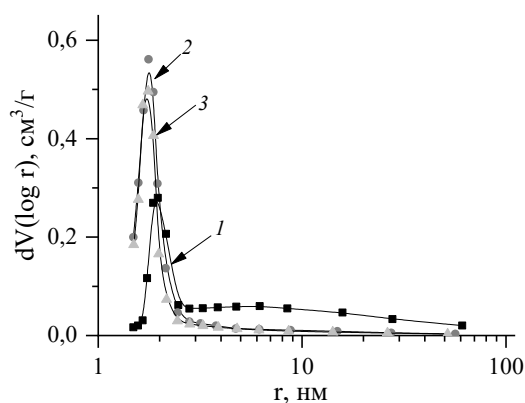
Рис. 2 – Дифрактограми порошкоподібного сапоніту

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на природному та модифікованому сапоніті представлені на рис. 3, а розподіл пор за розміром на рис. 4 відповідно.



1 - Sap, 2 - Sap-Fh, 3 - Sap.Fh-Alg

Рис. 3 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту зразків



1 - Sap, 2 - Sap-Fh, 3 - Sap.Fh-Alg

Рис. 4 – Розподіл пор за розміром

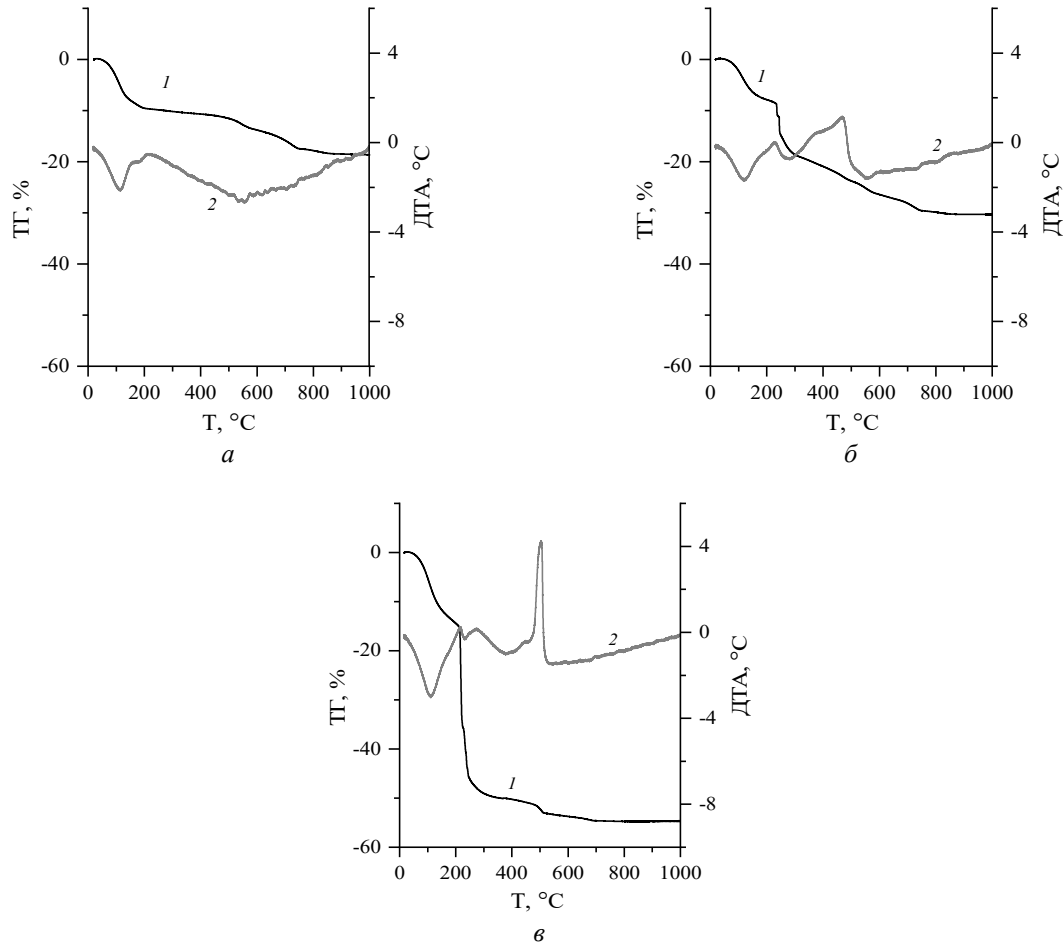
Параметри поруватої структури досліджувальних зразків наведені в табл. 4.

Таблиця 4 – Параметри поруватої структури досліджуваних зразків

Зразок	$S_{\text{питт}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{мікро}}$, см ³ /г	$W_{\text{мікро}}$, %	Середній радіус пор, r, нм
Sap	52	0,0984	0,00523	5,32	3,81
Sap-Fh(6:1)	173	0,134	0,00453	3,38	1,56
Sap.Fh-Alg(6:1)	109	0,0974	-	-	1,78

$S_{\text{питт}}$ – питома поверхня, м²/г; V_{Σ} – сумарний об'єм пор, см³/г; $V_{\text{мікро}}$ – об'єм мікропор, см³/г; $W_{\text{мікро}}$ – вміст мікропор, % r – середній радіус пор, нм

За допомогою методів диференційного термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГ) аналізів було досліджено фазові перетворення і зміни мас, які відбуваються у гранульованих зразках на основі глинистих мінералів та біополімерів при нагріванні. На рис. 5 представлені дериватограми гранул, одержаних на основі природного (Sap-Alg (6:1)) і модифікованого феригідритом сапоніту (Sap.Fh-Alg (6:1)). Для порівняння представлені криві ДТА та ТГ для порошкоподібного глинистого мінералу (Sap).



*a – Sap, б – Sap-Alg(6:1), в – Sap.Fh-Alg (6:1)
1 – ТГ, %, 2 – ДТА, °С*

Рис. 5 – Дериватограми зразків

Аналіз отриманих кривих представлений в табл. 5.

Таблиця 5 – Результати диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів зразків

Зразок	Діапазон температур, °С	Температура піку термоєфекту, °С	Втрата маси в діапазоні температур, %	Загальна втрата маси, %
Sap	20 - 170	120	8,3	18,5
	500 - 580	550	1,9	
	700 - 750	-	1,6	
Sap-Alg(6:1)	20 - 170	120	7,3	31,0
	240 - 280	240	9,6	

Продовження таблиці 5

	480 - 550	480	2,1	
	700 - 750	720	1,5	
Саp.Fh-Alg(6:1)	20 - 170	120	12,9	54,6
	220 - 280	240	44,1	
	480 - 540	500	2,0	
	700 - 750	-	-	

Обговорення результатів. Криві течії суспензій сапоніту з альгінатом натрію (рис. 1) мають типовий для дисперсій глин вигляд з чітко вираженими петлями гістерезису, що вказує на формування тиксотропних структур з переважаючим механізмом взаємодії позитивно зарядженої бічної поверхні часток глинистого мінералу з негативно зарядженим аніоном біополімеру [21]. При цьому міцність структури одержаних суспензій підвищується із збільшенням масового співвідношення сапоніту до альгінату натрію. Це може бути результатом специфічної взаємодії часточок алюмосилікату та біополімеру, зокрема, можливою його адсорбцією одночасно двома частинками глинистого мінералу з утворенням зв'язків між ними, що приводить до формування просторових коагуляційних структур. Крім того, наявність петлі гістерезису кривих течії, отриманих при збільшенні та зменшенні швидкості зсуву, обумовлена низькою швидкістю відновлення зруйнованої коагуляційної структури суспензії, міцність якої суттєво залежить від вмісту твердої фази в ній [22].

В інтервалі малої швидкості зсуву (до 2 c^{-1}) криві апроксимуються прямими, які проходять через початок координат. При цьому статичне напруження зсуву (межа текучості) дорівнює нулю, тому що суспензії не концентровані. Залежність напруження зсуву від швидкості зсуву лінійна, оскільки при повільній течії руйнування структури суспензії відсутнє або відбувається з малою швидкістю і коагуляційні контакти між часточками встигають відновитися під дією теплового руху. Таким чином, з реологічної точки зору при малій швидкості зсуву досліджені суспензії являються ньютонівськими рідинами. В таких умовах вони мають найбільшу динамічну в'язкість, яка залежить від вмісту глинистого мінералу та альгінату натрію. Аналіз кривих течії в інтервалі середньої швидкості зсуву (від 2 c^{-1} до 81 c^{-1}) показав, що ефективна в'язкість суспензій зменшується за рахунок того, що руйнування структури превалює над її відновленням. При цьому також можлива орієнтація часточок зруйнованої структури в потоці дисперсійного середовища. Залежність напруження зсуву, а відповідно і в'язкості, від швидкості зсуву є нелінійною. При великих швидкостях зсуву (інтервал від 81 c^{-1} до 437 c^{-1}) під дією високого напруження зсуву структура суспензії зруйнована повністю, ефективна (бінгамівська) в'язкість є найменшою і залишається практично незмінною у всьому інтервалі, чим створені найсприятливіші умови для здійснення процесу якісного гранулювання.

Таким чином, результати реологічних досліджень вказують на те, що дані суспензії є тиксотропними і для якісного гранулювання необхідно здійснювати їх безперервне перемішування зі швидкістю зсуву в інтервалі від 225 c^{-1} до 437 c^{-1} . Необхідні умови можна забезпечити за допомогою використання орбітального шейкера, задавши швидкість перемішування глинистих дисперсій 150 об/хв . При цьому суспензії мають необхідну текучість, що дозволяє легко перекачувати їх перестальтичним насосом для безперервної подачі в розчин кальцію хлориду для утворення сферичних гранул.

Проведеними подальшим дослідженнями визначено, що для одержання стійких гранул, які не розпадаються впродовж декількох годин інтенсивного струшування, як на основі природного сапоніту, так і його модифікованої феригідритом форми, необхідно мати співвідношення компонентів із значно більшим вмістом біополімеру по відношенню до глинистого мінералу (див. табл. 2.). Слід відмітити, що синтезовані гранульовані адсорбційні матеріали Саp-Alg (6:1) та Саp.Fh-Alg (6:1) виявились досить стійкими у водному середовищі, адже, впродовж 5 год струшування на шейкері ознак їх руйнування не виявлено.

Дані рентгенографічного аналізу (рис. 2) вказують на практичну мономінеральність вихідного сапоніту (крива 1) з дифракційними піками $2\theta = 6^\circ$ (1,46 нм), 12° (0,72 нм), 19° (0,45 нм) та 60° (0,15 нм) (PDF File No. 00-013-0305), який містить домішки кварцу ($2\theta = 21^\circ$ (0,426 нм) і 27° (0,334 нм) (PDF File No. 01-083-2472)). Для дифракційної картини сапоніту після нанесення на його поверхню феригідриту спостерігається поява аморфної фази зі слабкими сигналами, що характерні для залізовмісних сполук (FeO, Fe₂O₃ та ін.). Це підтверджує його успішне модифікування синтетичним оксигідроксидом заліза.

Отримані ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (рис. 3) належать до IV типу ізотерм за класифікацією IUPAC, що є типовим для мезопористих матеріалів. Петля гістерезису типу H4 вказує на наявність в досліджуваних зразках мікропор, а також пор з переважно щільною формою, що підтверджено розподілом форм за розмірами (рис. 4). Слід зазначити, що для зразку 3 спостерігається не повне закриття десорбційної гілки в області середніх та низьких тисків, що є характерним для мікропористої структури із вузькими ділянками у каналах пор. Дане явище може бути пов'язане з заповненням вільного простору молекулами альгінату натрію. При нанесенні на поверхню сапоніту шару аморфного феригідриту величина питомої поверхні зростає в 3 рази. Водночас, за рахунок збільшення частки мікропор з 21,5 % до 42 %, відбувається збільшення сумарного об'єму пор. При проведенні гранулювання значення питомої поверхні зменшується з 173 м²/г (для порошкоподібного зразку) до 109 м²/г (для гранульованого зразку), однак залишається в 2 рази більшою у порівнянні з вихідним мінералом (табл. 4).

Як можна побачити з рис. 5 в інтервалі температур від 20 °C до 170 °C для всіх зразків спостерігається активна втрата маси (див. криві 1 для рис. 5 (а, б, в)), що обумовлено видаленням фізично адсорбованої води, в тому числі, її молекул, які можуть знаходитись у міжшаровому просторі сапоніту [23]. Це підтверджують також ендотермічні ефекти в цьому діапазоні температур, які можна спостерігати на кривих ДТА (див. криві 2 рис. 5 (а, б, в)). При цьому результати термогравіметричного аналізу (табл. 5) свідчать про поступове збільшення втрати маси гранульованих зразків «Саp-Alg (6 : 1)» та «Саp. Fh -Alg (6 : 1)» від 7,3 % та 12,9 % відповідно.

При подальшому нагріванні (в інтервалі температур від 220 °C до 280 °C) для гранул Саp-Alg(6:1) і Саp.Fh-Alg(6:1) спостерігається різка втрата маси, якої ми не бачимо для зразку природного сапоніту. Це обумовлено процесами дегідратації, які відбуваються в альгінаті натрію [24] та феригідриті [25] при даних температурах. Так, для зразка Саp.Fh-Alg(6:1) втрата маси складає 44,1 %, що значно перевищує таку для Саp-Alg(6:1) (табл. 5). Дані процеси підтверджуються кривими ДТА, на яких спостерігаються ендоефекти в заданому діапазоні температур (рис. 5, б та в, криві 2). При подальшому нагріванні (480 °C – 500 °C) на кривих ТГ для всіх зразків спостерігається повільна втрата маси, незначне прискорення якої починається вже при 580 °C, що обумовлено видаленням кристалізаційної води та процесами дегідроксилювання. В той же час для гранульованих зразків Саp-Alg(6:1) та Саp.Fh-Alg(6:1) на цей процес накладається вигоряння альгінату [26] та фазові перетворення феригідриту [25] відповідно, що підтверджується екзоэффектами на кривих ДТА (рис. 5 б, в).

Таким чином, отримані результати вказують на те, що при нагріванні одержаних гранул вже до температури вище 200 °C відбувається втрата маси, обумовлена процесами, які проходять при термічній обробці як глинистого мінералу, так і вигоранням альгінату натрію та фазовими перетвореннями феригідриту. Проте, враховуючи режим висушування гранульованих матеріалів Саp.Fh-Alg (6 : 1), запропонований в даній роботі (не більше 105 °C), можна зауважити, що отримані зразки проявлятимуть високу адсорбційну здатність щодо іонів важких металів у порівнянні з адсорбентом Саp-Alg (6 : 1) за рахунок того, що при даних умовах синтезу матеріали на основі модифікованого сапоніту матимуть покращені фізико-хімічні властивості, обумовлені збільшенням кількості реакційно активних груп, внесених альгінатом натрію та феригідритом.

Висновки. Досліджено реологічну поведінку суспензій на основі сапоніту та альгінату натрію з різним масовим співвідношенням компонентів. Встановлено, що дані системи є тиксотропними і їх в'язкість при введенні однакової кількості біополімеру залежить від вмісту твердої фази. На основі цих даних підібрано необхідні умови гранулювання та одержано зразки з використанням природного та модифікованого феригідритом сапоніту. З'ясовано, що на стійкість гранул у водному середовищі значно впливає кількість доданого альгінату натрію в суспензію. Вивчено структурно-сорбційні характеристики та термічні властивості отриманих гранульованих адсорбентів та показано перспективність їх застосування при очищенні вод від забруднення іонами важких металів.

Перспективи подальших досліджень. У подальших дослідженнях слід більше уваги приділити одержанню «low cost» гранульованих адсорбційних матеріалів на основі інших видів доступної силікатної сировини, в тому числі, відходів різних виробництв, та вивченню особливостей видалення іонів важких металів із реальних промислових стічних вод, які містять складну суміш забруднювачів. Для цього необхідно зосередити увагу на покращенні структурно-сорбційних характеристиках та селективності отриманих адсорбентів. Крім того, важливо дослідити можливість регенерації відпрацьованого матеріалу з метою повторного його використання.

Список використаної літератури

1. Gisi De S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review // *Sustainable Materials and Technologies*. 2016. Vol. 9. P.10-40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
2. Chowdhury I.R., Chowdhury S., Mazumder M.A.J., Al-Ahmed A. Removal of lead ions (Pb²⁺) from water and wastewater: a review on the low-cost adsorbents // *Applied Water Science*. 2022. Vol. 12:185. doi: <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01703-6>
3. Tony M.A. Low-cost adsorbents for environmental pollution control: a concise systematic review from the prospective of principles, mechanisms and their applications // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2021. Vol. 43(11). P. 1612-1633. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1878037>
4. Aboudi Mana S.C., Hanafiah M.M., Chowdhury A.J.K. Environmental characteristics of clay and clay-based minerals // *Geology, Ecology, and Landscapes*. 2017. Vol. 1(1). P. 155-161. doi: <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>
5. Xie F., Gao C., Averous L. Alginate-based materials: Enhancing properties through multiphase formulation design and processing innovation // *Materials Science and Engineering R*. 2024. Vol. 159. P. 100799. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2024.100799>
6. Karapinar N. Removal of heavy metal ions by ferrihydrite: an opportunity to the treatment of acid mine drainage // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016. Vol. 227:193. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2899-7>
7. Rout K., Mohapatra M., Anand S. 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions // *Dalton Transactions*. 2012. Vol. 41. P. 3302-3312. doi: <https://doi.org/10.1039/c2dt11651k>
8. Jasim A.Q., Ajjam S.K. Removal of heavy metal ions from wastewater using ion exchange resin in a batch process with kinetic isotherm // *South African Journal of Chemical Engineering*. 2024. Vol. 49. P. 43-54. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.04.002>
9. Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds / Sabzehmeidani M.M., Mahnaee S., Ghaedi M., Heidari H., Roy V.A.L. // *Materials Advances*. 2021. Vol. 2. P. 598-627. doi: <https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>
10. Eberle S., Börnick H., Stolte S. Granular natural zeolites: cost-effective adsorbents for the removal of ammonium from drinking water // *Water*. 2022. Vol. 14(6):939. doi: <https://doi.org/10.3390/w14060939>
11. Sutirman Z.A., Sanagi M.M., Aini W.I.W. Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 174. P. 216-228. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.150>
12. Recent advances in alginate-based adsorbents for heavy metal retention from water: a review / Elwakeel K.Z., Ahmed M.M., Akhdhar A., Sulaiman M.G.M., Khan Z.A. // *Desalination and Water Treatment*. 2022. Vol. 272. P. 50-74. doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28834>
13. Effects of processing conditions on the properties of porous diatomite granules prepared by sodium alginate gelation / Sosa Lucio M.D., Oh E.-J., Ha J.-H., Lee J., Lee H.-J., Song I.-H. // *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13(16):9474. doi: <https://doi.org/10.3390/app13169474>
14. Kołodyńska D., Gęca M., Skwarek E., Goncharuk O. Titania-coated silica alone and modified by sodium alginate as sorbents for heavy metal ions // *Nanoscale Research Letters*. 2018. Vol. 13:96. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2512-7>
15. Pylypenko I.V. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by granular composites based on laponite and alginate ionotropically cross-linked by iron and zirconium ions // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. Vol. 2. P. 75-82. doi: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-153-2-75-82>
16. Tzu T.W., Tsuritani T., Sato K. Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) toxic metal ions by alginate-bentonite // *Journal of Environmental Protection*. 2013. Vol. 4. P. 51-55. doi: <https://doi.org/10.4236/jep.2013.41b010>
17. Hood C., Pensini E. Alginate-bentonite clay composite porous sorbents for Cu(II) and Zn(II) removal from water // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2022. Vol. 233:137. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05609-6>
18. Zhao L., Basly J.-Ph., Baudu M. Simultaneous adsorption of chromate and arsenate onto ferrihydrite/alginate composite beads: competition and mechanism // *Environmental Research*. 2024. Vol. 250. P. 118440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118440>
19. Bondarieva A., Tobilko V., Kholodko Yu., Kornilovych B. Obtaining of iron-containing silicate composites for contaminated water purification from arsenic compounds // *Technology Audit and Production Reserves*. 2019. Vol. 3(3(47)). P. 14-19. doi: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.173710>
20. Łętocha A., Miastkowska M., Sikora E. Preparation and characteristics of alginate microparticles for food, pharmaceutical and cosmetic applications // *Polymers*. 2022. Vol. 14(18):3834. doi: <https://doi.org/10.3390/polym14183834>

21. Zlopasa J., Norder B., Koenders E.A.B., Picken S.J. Rheological investigation of specific interactions in Na Alginate and Na MMT suspension // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 151. P. 144-149. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.055>
 22. Rheological, electrokinetic, and morphological characterization of alginate-bentonite biocomposites / Benli B., Boylu F., Can M.F., Karakaş F., Çinku K., Ersever G. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 122(1). P. 19-28. doi: <https://doi.org/10.1002/app.33627>
 23. *Handbook of Clay Science* / Eds. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Amsterdam: Elsevier, 2006. 1224 p.
 24. Structural and physical properties of alginate pretreated by high-pressure homogenization / Zhang X., Chen J., Shao X., Li H., Jiang Y., Zhan Y., Yang D. // *Polymers*. 2023. Vol. 15:3225. doi: <https://doi.org/10.3390/polym15153225>
 25. Thermal stability and decomposition products of P-doped ferrihydrite / Pieczara G., Manecki M., Pzepa G., Borkiewicz O., Gawel A. // *Materials*. 2020. Vol. 13(18):4113. doi: <https://doi.org/10.3390/ma13184113>
 26. The fabrication of calcium alginate beads as a green sorbent for selective recovery of Cu(II) from metal mixtures / Yang N., Wang R., Rao P., Yan L., Zhang W., Wang J., Chai F. // *Crystals*. 2019. Vol. 9(5):255. doi: <https://doi.org/10.3390/cryst9050255>
-

Olha Fomenko, Oleksandr Makovetskyi, Antonina Bondariva, Viktoriia Tobilko, Junjie Yu

OBTAINING GRANULAR ADSORBENTS BASED ON BIOPOLYMERS AND CLAY MINERALS

The development of granular, low-cost adsorbents represents an important environmental challenge. Natural clay minerals show promise in this area, as they exhibit adsorption capacity a range of pollutants. Nevertheless, the high dispersion of aluminosilicates limits their widespread use. To enhance the processability of these materials, they are subjected to granulation using natural biopolymers, such as sodium alginates. Concurrently, the adsorption capacity of the granules can be increased by the application of modifiers to the surface of natural silicates, in particular iron oxyhydroxides, which are efficacious in the removal of heavy metals from water. The aim of this study is to obtain granular adsorbents based on saponite and biopolymer that are stable in water and capable of removing heavy metal ions from the water environment. The rheological behavior of the suspensions was investigated in order to ascertain the optimal conditions for high-quality granulation. The phase composition of the modified saponite was determined by X-ray diffraction analysis. The structural-sorption characteristics of the samples were investigated using the method of low-temperature nitrogen adsorption-desorption, and their thermal properties were studied by differential thermal and thermal gravimetric analyses. The present study demonstrates that the viscosity of saponite and sodium alginate-based suspensions with varying mass ratios is dependent on the clay mineral content of the mixture, at a fixed polymer quantity. The conditions for granulation were determined, and it was established that the stability of the granules in the aqueous medium is influenced by the quantity of sodium alginate incorporated into the mixture. It was established that the specific surface area of the modified sample decreases during the granulation process. This value is 109 m²/g, which is less than the 173 m²/g that observed for the powdered adsorbent. The processes and phase transformations occurring in granular materials during heating were studied. As a result of the study of the rheological characteristics of suspensions based on saponite and sodium alginate, it was found that these systems are thixotropic. It was also discovered that the stability of the granules in an aqueous medium is significantly affected by the amount of sodium alginate added to the suspension. The potential applications of the obtained adsorbents in the purification of water from heavy metal ion contamination are shown.

Keywords: adsorbent, saponite, biopolymer, modification, granulation, water treatment

References

1. Gisi, De S., Lofrano, G., Grassi, M. and Notarnicola, M. (2016). "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review", *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
2. Chowdhury, I.R., Chowdhury, S., Mazumder, M.A.J. and Al-Ahmed, A. (2022). "Removal of lead ions (Pb²⁺) from water and wastewater: a review on the low-cost adsorbents", *Applied Water Science*, 12:185. doi: <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01703-6>
3. Tony, M.A. (2021). "Low-cost adsorbents for environmental pollution control: a concise systematic review from the prospective of principles, mechanisms and their applications", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(11), 1612-1633. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1878037>
4. Aboudi Mana, S.C., Hanafiah, M.M. and Chowdhury, A.J.K. (2017). "Environmental characteristics of clay and clay-based minerals", *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1(1), 155-161. doi: <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>

5. Xie, F., Gao, C. and Averous, L. (2024). "Alginate-based materials: Enhancing properties through multiphase formulation design and processing innovation", *Materials Science and Engineering R*, 159, 100799. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2024.100799>
6. Karapinar, N. (2016). "Removal of heavy metal ions by ferrihydrite: an opportunity to the treatment of acid mine drainage", *Water, Air, & Soil Pollution*, 227:193. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2899-7>
7. Rout, K., Mohapatra, M. and Anand, S. (2012). "2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) form aqueous solitutions", *Dalton Transactions*, 41, 3302-3312. doi: <https://doi.org/10.1039/c2dt11651k>
8. Jasim, A.Q. and Ajjam, S.K. (2024). "Removal of heavy metal ions from wastewater using ion exchange resin in a batch process with kinetic isotherm", *South African Journal of Chemical Engineering*, 49, 43-54. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.04.002>
9. Sabzehmeidani, M.M., Mahnaee, S., Ghaedi, M., Heidari, H., et al. (2021). "Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds", *Materials Advances*, 2, 598-627. doi: <https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>
10. Eberle, S., Börnick, H. and Stolte, S. (2022). "Granular natural zeolites: cost-effective adsorbents for the removal of ammonium from drinking water", *Water*, 14(6):939. doi: <https://doi.org/10.3390/w14060939>
11. Sutirman, Z.A., Sanagi, M.M. and Aini, W.I.W. (2021). "Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review", *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 216-228. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.150>
12. Elwakeel, K.Z., Ahmed, M.M., Akhdhar, A., Sulaiman, M.G.M., et.al. (2022). "Recent advances in alginate-based adsorbents for heavy metal retention from water: a review", *Desalination and Water Treatment*, 272, 50-74. doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28834>
13. Sosa Lucio, M.D., Oh, E.-J., Ha, J.-H., Lee, J., et.al. (2023). "Effects of processing conditions on the properties of porous diatomite granules prepared by sodium alginate gelation", *Applied Sciences*, 13(16):9474. doi: <https://doi.org/10.3390/app13169474>
14. Kołodyńska, D., Geça, M., Skwarek, E. and Goncharuk, O. (2018). "Titania-coated silica alone and modified by sodium alginate as sorbents for heavy metal ions", *Nanoscale Research Letters*, 13:96. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2512-7>
15. Pylypenko, I.V. (2024). "Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by granular composites based on laponite and alginate ionotropically cross-linked by iron and zirconium ions", *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 75-82. doi: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-153-2-75-82>
16. Tzu, T.W., Tsuritani, T. and Sato, K. (2013). "Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) toxic metal ions by alginate-bentonite", *Journal of Environmental Protection*, 4, 51-55. doi: <https://doi.org/10.4236/jep.2013.41b010>
17. Hood, C. and Pensini, E. (2022). "Alginate-bentonite clay composite porous sorbents for Cu(II) and Zn(II) removal from water", *Water, Air, & Soil Pollution*, 233:137. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05609-6>
18. Zhao, L., Basly, J.-Ph. and Baudu, M. (2024). "Simultaneous adsorption of chromate and arsenate onto ferrihydrite/alginate composite beads: competition and mechanism", *Environmental Research*, 250, 118440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118440>
19. Bondarieva, A., Tobilko, V., Kholodko, Yu. and Kornilovych B. (2019). "Obtaining of iron-containing silicate composites for contaminated water purification from arsenic compounds", *Technology Audit and Production Reserves*, 3(3(47)), 14-19. doi: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.173710>
20. Łętocha, A., Miastkowska, M. and Sikora, E. (2022). "Preparation and characteristics of alginate microparticles for food, pharmaceutical and cosmetic applications", *Polymers*, 14(18):3834. doi: <https://doi.org/10.3390/polym14183834>
21. Zlopasa, J., Norder, B., Koenders, E.A.B. and Picken, S.J. (2016). "Rheological investigation of specific interactions in Na Alginate and Na MMT suspension", *Carbohydrate Polymers*, 151, 144-149. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.055>
22. Benli, B., Boylu, F., Can, M.F., Karakaş, F., et.al. (2011). "Rheological, electrokinetic, and morphological characterization of alginate-bentonite biocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 122(1), 19-28. doi: <https://doi.org/10.1002/app.33627>
23. Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. (Eds.). (2006). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier
24. Zhang, X., Chen, J., Shao, X., Li, H., et al. (2023). "Structural and physical properties of alginate pretreated by high-pressure homogenization", *Polymers*, 15:3225. doi: <https://doi.org/10.3390/polym15153225>
25. Pieczara, G., Manecki, M., Pzepa, G., Borkiewicz, O., et al. (2020). "Thermal stability and decomposition products of P-doped ferrihydrite", *Materials*, 13(18):4113. doi: <https://doi.org/10.3390/ma13184113>
26. Yang, N., Wang, R., Rao, P., Yan, L., et.al. (2019). "The fabrication of calcium alginate beads as a green sorbent for selective recovery of Cu(II) from metal mixtures", *Crystals*, 9(5):255. doi: <https://doi.org/10.3390/cryst9050255>