

УДК 54-414:549.6:543.442.3:543.573

СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АКТИВОВАНОГО УЛЬТРАЗВУКОМ ПРИРОДНОГО БЕНТОНІТУ ЩОДО ЙОНІВ КУПРУМУ

В. В. КОЧУБЕЙ¹, Я. В. ЯРЕМЧУК², С. Г. ЯГОЛЬНИК¹, М.-О. М. ДАНИЛЯК³

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено сорбційні властивості бентоніту Ільницького родовища (Україна) щодо йонів купруму за його активації ультразвуком. Методами Х-променевого дифрактометричного та комплексного термічного аналізів встановлено, що фракція бентоніту з розміром частинок $\leq 10 \cdot 10^{-6}$ м представлена Са, Mg-монтморилонітом. Виявлено, що активований ультразвуковими хвилями бентоніт має підвищену сорбційну здатність щодо йонів купруму. Насичення йонами Cu^{2+} природного та активованого бентоніту відбувається за механізмом йонного обміну. Моделюванням експериментальних результатів ізотерм сорбції рівнянням Ленгмюра порівняно сорбційні характеристики природного та активованого бентонітів. Окреслено перспективи використання активованого ультразвуком бентоніту для очищення стічних вод від йонів важких металів.

Ключові слова: бентоніт, монтморилоніт, сорбент, важкі метали, фізико-хімічні методи дослідження, ізотерми сорбції.

The adsorption properties of bentonite from the Ilytskyi deposit (Ukraine) regarding the copper ions under conditions when bentonite is activated with ultrasound are investigated. Based on the methods of X-ray diffraction and complex thermal analysis, it was determined that a bentonite fraction with a particle size $\leq 10 \cdot 10^{-6}$ m is mainly represented by Ca, Mg-montmorillonite. Ultrasound-activated bentonite was found to have an increased sorption capacity of copper ions. Saturation of natural bentonite and bentonite activated with Cu^{2+} ions occurs according to ion exchange mechanism. By modeling the experimental data of sorption isotherms using the Langmuir equation, the sorption characteristics of both natural and activated bentonites were compared. The prospects of the use of ultrasound-activated bentonite for wastewater treatment from heavy metal ions are shown.

Keywords: bentonite, montmorillonite, sorbent, heavy metals, physicochemical methods of research, sorption isotherms.

Вступ. Серед найнебезпечніших і розповсюджених забруднювачів води особливе місце належить важким металам [1]. Їх широко використовують у багатьох промислових виробництвах і вони зі стічними водами потрапляють до водойм та підземних водоносних горизонтів. Важкі метали Cu, Zn, Fe, Ni зустрічаються у природній воді в найтоксичнішій йонній формі [2]. Решта йонів важких металів (Cd, Pb, Ba, Co) здатні осаджуватись за взаємодії з аніонами, присутніми у ґрунтовому розчині [3].

На сьогодні для очищення води від важких металів застосовують різні механічні, фізичні та хімічні методи [4], а найчастіше – сорбційний метод з використанням природних сорбентів. Він простий, ефективний, економічний, з можливістю регенерації сорбенту та здатністю до вилучення йонів важких металів за дуже низьких концентрацій.

Перспективними природними сорбційними матеріалами є бентонітові глини, основним породоутворювальним мінералом яких є монтморилоніт (ММТ) – шаруватий алюмосилікат. Він має рухливу кристалічну ґратку, яка складається з силосанових тетраедрів і алюмооксанових октаедрів, з'єднаних у шари (пакети) за допомогою спільних атомів кисню. У порожнинах між шарами розташовані обмінні катіони, які компенсують загальний заряд базальних сіток кристалічної структури. Гідратовані міжшарові катіони здатні легко обмінюватись на інші органічні та неорганічні катіони [5]. Монтморилоніт характеризується високою сорбційною здатністю, він може поглинати молекулярні та йонні форми речовин не тільки зовнішньою поверхнею, але й внутрішнім міжшаровим простором [6]. Збагачені монтморилонітом бентонітові глини застосовують для створення сучасних наноконпозиційних полімерних матеріалів [7]. Природні мінерали з йонообмінними властивостями використовують для синтезу протикорозійних пігментів полімерних покриттів [8, 9].

Підвищують сорбційну здатність природних бентонітових глин дією ультразвукових хвиль, електричного, електромагнетного чи комплексного полів [10]. Під впливом різного типу випромінювання зростає активна поверхня монтморилоніту [11, 12].

Сорбція монтморилонітом йонів важких металів може відбуватись за різними механізмами, зокрема, за поверхневого комплексоутворення, простого йонного обміну та осадження на поверхні [13, 14]. На механізм вилучення важких металів можуть впливати умови сорбції та спосіб активації сорбенту.

Сорбційні властивості бентонітових глин суттєво залежать від кількісного вмісту в них ММТ, здатного сорбувати внутрішнім простором. Природний тип ММТ, його сорбційну здатність визначають генетичні чинники формування глинистої породи. Мета роботи – дослідити механізм сорбції йонів купруму бентонітом Ільницького родовища (Україна) та вплив на його сорбційні характеристики ультразвукових хвиль.

Матеріали та методи дослідження. Використовували бентонітову глину Ільницького родовища Закарпатської області. Згідно з протоколом випробувань (№ UA 2405/2016/3.1), масова частка піщаної фракції – 3,82%, глинистої – 82,6%, монтморилоніту – 75,5%. Хімічний склад (wt%): SiO_2 – 52,01; Al_2O_3 – 15,43; CaO – 2,13; MgO – 2,62; Fe_2O_3 – 6,23.

Моделльний розчин йонів купруму із вмістом металу 1 mg/ml готували з $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а. – “pure per analysis”) і дистильованої води. Серію робочих розчинів цієї солі отримували з вихідного розчину покроковим розведенням дистильованою водою.

Досліджуваний бентоніт збагачували монтморилонітом методом седиментації грубодисперсної фази [6]. Розмір частинок збагаченого монтморилонітом бентоніту (ЗБ) підтверджували результатами електронної спектроскопії.

Зображення поверхні зразків ЗБ отримували за допомогою сканувального електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP (СЕМ). Елементний склад зразків глини визначали енергодисперсійним Х-променевим спектральним аналізом (EDX) із використанням приладу INCA Energy 350, що інтегрований в систему СЕМ.

Х-променеві дифрактометричні дослідження здійснювали на дифрактометрі АДП-2.0 (Fe-антикатод, Mn-фільтр, 30 kV, 12 mA). Монтморилоніт діагностували за інтенсивним рефлексом (001) в області малих кутів на дифрактограмі орієнтованого препарату.

Ультразвукове диспергування монтморилонітовмісної глини виконували у водному середовищі впродовж 5 min. Частота випромінювання 40 kHz, потужність 60 kW, інтенсивність 3 W/cm².

Комплексний термічний аналіз зразків ЗБ здійснювали на дериватографі Q-1500 системи “Паулік–Паулік–Ердей”, з’єднаному з персональним комп’ютером. Зразок нагрівали в атмосфері повітря до температури 1000°C. Швидкість нагрівання зразка 5°C/min. Маса зразка збагаченого ММТ бентоніту 500 mg. Еталонною речовиною слугував алюміній оксид. Перед термічним дослідженням зразки висушували впродовж 3 h за температури 50°C.

Сорбцію йонів Cu^{2+} збагаченим ММТ бентонітом, як природним, так і диспергованим під дією ультразвуку, здійснювали впродовж двох діб. До 250 mg зразків ЗБ додавали по 50 cm^3 розчину йонів купруму відомої концентрації. Суспензію перемішували за температури 25°C, рівноважний розчин відокремлювали від дисперсної фази центрифугуванням.

Початкова кислотність суспензій бентоніту становила 4,0...4,1. Під час сорбції йонів Cu^{2+} рН суспензії зростає до 4,3...4,4. Зміну кислотності пояснювали протонуванням у водному середовищі SiO_4 -тетраedrів бічних граней ММТ з утворенням SiOH -груп та взаємодією йонів H^+ з атомами кисню базальних поверхонь ММТ з утворенням місткових OH^+ -груп [15, 16].

Значення сорбції йонів Cu^{2+} визначали за різницею концентрацій вихідного c_i та рівноважного c_e розчинів йонів купруму. Концентрацію йонів Cu^{2+} у розчинах знаходили методом атомно-абсорбційної спектроскопії (спектрофотометр SHIMADZU AA-7000 F/AAC).

Сорбційну здатність природного та активованого ЗБ оцінювали моделюванням експериментальних результатів рівнянням Ленгмюра:

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{1 + K c_e},$$

де q_e – значення сорбції; q_m – сорбційна ємність моношару або граничне значення мономолекулярної сорбції; K – константа сорбційно-десорбційної рівноваги [17].

Результати та їх обговорення. Згідно з X-променевим дифрактометричним аналізом, основним породоутворювальним мінералом ЗБ є монтморилоніт (рис. 1). Його діагностовано за інтенсивним базальним рефлексом (001) в діапазоні малих кутів ($2\theta = 3...12^\circ$). На дифрактограмі орієнтованого препарату цьому рефлексу відповідає міжплощинна віддаль 1,54 nm.

У міжшаровому просторі мінералу здатні міститись двозарядні катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} , які утримують два шари молекул води. Набір базальних ліній ММТ доповнюють незначні рефлекси, які відповідають міжшаровим віддалям 0,51 та 0,31 nm.

Результати X-променевого дифрактометричного аналізу підтверджені хімічним складом бентоніту. За відсутності в глині карбонатів кальцій входить в обмінний комплекс ММТ. Магній здатний міститись у ньому у вигляді обмінних катіонів, а також ізоморфно замішувати катіони Al^{3+} в октаедричних позиціях структури мінералу [18].

Також ці результати підтверджені комплексним термічним аналізом та СЕМ. На рис. 2 наведена термограма зразка ЗБ. Поступове зниження маси зразка (3,26%) в області температур 617...840°C зумовлено руйнуванням структури ММТ та втратою конституційної води [19, 20]. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій диференціального термічного аналізу (ДТА).

Втрата маси (2,84%) зразка ЗБ в області температур 460...617°C може відповідати низці складних процесів. У цьому температурному інтервалі руйнується структура каолініту, який частково присутній у збагаченій глині. За цих температурних умов також можуть руйнуватись пакети ММТ, в октаедричних позиціях яких йони Al^{3+} ізоморфно заміщені йонами Fe^{3+} . Залізистий ММТ відзначається пониженою термічною стійкістю [21], він руйнується за нижчих температур.

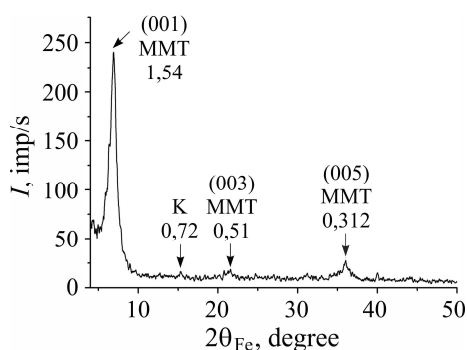


Рис. 1. Дифрактограма орієнтованого препарату збагаченого бентоніту.
ММТ – монтморилоніт;
К – каолінит.

Fig. 1. Diffractogram of the oriented preparation of enriched bentonite.
MMT – montmorillonite; K – kaolinite.

Поступову втрату маси (1,31%) зразка збагаченого ММТ бентоніту в області температур 220...460°C можна пояснити розпадом алофану – природної видозміни каолініту [20]. Алофан є водним силікатом алюмінію змінного складу, він здатний інтенсивно втрачати воду в температурному інтервалі 20...300°C та поступово її виділяти за вищих температур. Алофан може міститись у бентонітовій глині в дисперсному стані та виділятися як окрема фаза у вигляді біло-жовтих включень у породі.

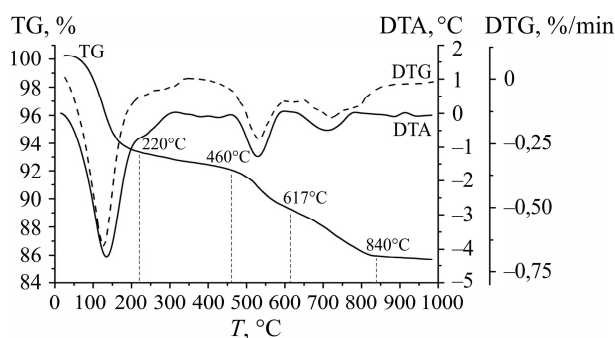


Рис. 2. Термограма зразка збагаченого бентоніту. TG – термогравіметрична крива; DTG – диференційна термогравіметрична крива; DTA – крива диференційного термічного аналізу.

Fig. 2. Thermogram of an enriched bentonite sample. TG – thermogravimetric curve; DTG – differential thermogravimetric curve; DTA – curve of differential thermal analysis.

Стрімку втрату маси (6,63%) зразка бентонітової глини в області температур 20...220°C можна пояснити виділенням міжшарової води ММТ та розпадом алофану. Цей процес супроводжується глибоким ендотермічним ефектом на кривій ДТА.

На електронних зображеннях поверхні зразків природного ЗБ (рис. 3) спостерігаємо агрегати “листоподібних” частинок ММТ із вигнутими лусочками у вигляді корон зі світлою облямівкою, розмір яких не перевищує $10 \cdot 10^{-6}$ м.

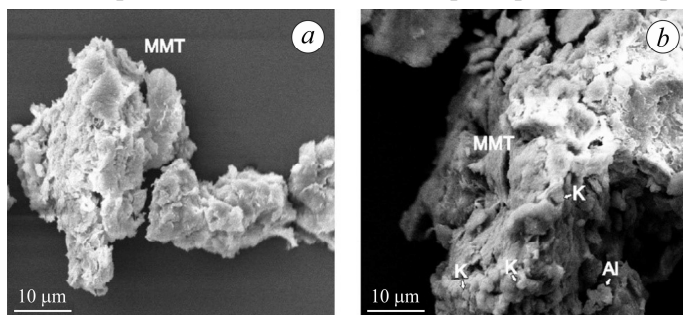


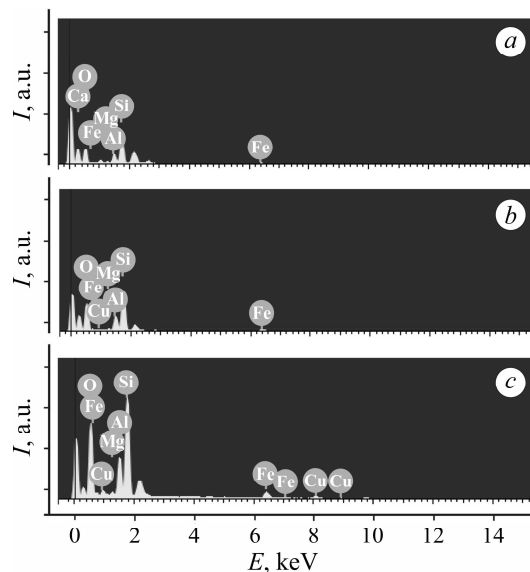
Рис. 3. СЕМ зображення збагаченого бентоніту: а – частинки монтморилоніту (ММТ); б – частинки ММТ з домішками каолініту (K) та алофану (Al).

Fig. 3. SEM image of natural enriched bentonite: a – montmorillonite (MMT) particles; b – MMT particles with admixtures of kaolinite (K) and allophane (Al).

На рис. 4 наведені EDX спектри зразків природного ЗБ та тих, які сорбували йони Cu^{2+} . Результати кількісного аналізу подані в табл. 1.

Рис. 4. EDX спектри збагаченого бентоніту: *a* – природного; *b* – насиченого йонами Cu^{2+} з розчину з концентрацією 1 mg/ml; *c* – активованого дією ультразвуку і насиченого йонами Cu^{2+} з розчину з концентрацією 0,8 mg/ml.

Fig. 4. EDX spectra of enriched bentonite: *a* – natural; *b* – saturated with Cu^{2+} ions from a solution with a concentration of 1 mg/ml; *c* – activated by ultrasound and saturated with Cu^{2+} ions from a solution with a concentration of 0.8 mg/ml.



Спектр природного ЗБ (рис. 4а, табл. 1) відповідає класичному алюмосилікату з помітним вмістом магнію (1,48 wt%) та кальцію (1,01 wt%).

На EDX спектрі зразка ЗБ, який сорбував йони купруму з розчину з початковою концентрацією 1 mg/ml (рис. 4b) відсутні смуги, які відповідають кальцію. На ньому присутня смуга купруму та незначна смуга, яка відповідає магнію.

Подібні зміни за нижчих концентрацій у розчині йонів купруму спостерігаємо на EDX спектрі зразка ЗБ, активованого дією ультразвукових хвиль. Сорбція йонів купруму активованим ЗБ із розчину з початковою концентрацією 0,8 mg/ml (рис. 4c) супроводжується повним заміщенням йонів Ca^{2+} та частковим заміщенням йонів Mg^{2+} йонами Cu^{2+} .

Сорбція монтморилонітом йонів Cu^{2+} може відбуватись за різними механізмами. На них можуть впливати концентрація йонів, рН середовища, присутність у розчині певних аніонів, природа катіонообмінного комплексу ММТ та умови активації сорбенту [14, 22].

Як бачимо (табл. 1), сорбція купруму збагаченим бентонітом відбувається за механізмом йонного обміну. Із зростанням у зразках вмісту йонів Cu^{2+} вміст йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} поступово зменшується. Зниження в обмінному комплексі ММТ кількості йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} є близьким до приросту йонів Cu^{2+} . Отже, купрум займає місце кальцію і магнію в обмінному комплексі ММТ.

У природному зразку ЗБ вміст йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} становить 1,01 і 1,48 wt%, відповідно. За початкової концентрації йонів Cu^{2+} 1,0 mg/ml у міжшаровому просторі ММТ відбувається повне заміщення йонів Ca^{2+} йонами Cu^{2+} . Вміст йонів Mg^{2+} зменшується до 1,14 wt%. Кількість йонів Cu^{2+} досягає значення 2,44 wt%. За початкової концентрації в розчині йонів Cu^{2+} 1 mg/ml зменшення в обмінному комплексі ММТ вмісту йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} (0,78 mEq/g) в межах похибки (2,6%) еквівалентне приросту йонів Cu^{2+} (0,76 mEq/g).

Для зразка ЗБ, активованого дією ультразвуку, рівноважне заміщення йонів обмінного комплексу ММТ йонами купруму досягають за нижчих концентрацій.

За початкової концентрації йонів Cu^{2+} 0,8 mg/ml у зразку активованого ЗБ відбувається повне заміщення йонів Ca^{2+} на Cu^{2+} . Вміст йонів Mg^{2+} зменшується до 0,96 wt%. Кількість йонів Cu^{2+} досягає значення 2,97 wt%. Зменшення в обмінному комплексі вмісту йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} (0,92 mEq/g) в межах похибки (2,1%) еквівалентне приросту йонів Cu^{2+} (0,94 mEq/g).

Таблиця 1. Результати EDX аналізу зразків ЗБ

Зразок	c_i , mg/ml	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Зменшення вмісту Ca^{2+} і Mg^{2+} , mEq/g	Зростання вмісту Cu^{2+} , mEq/g
		wt%				
Природний ЗБ	0	1,01	1,48	–	–	–
ЗБ, насичений йонами Cu^{2+}	0,3	0,54	1,24	1,32	0,42	0,42
	0,8	–	1,18	2,21	0,74	0,70
	1,0	–	1,14	2,44	0,78	0,76
Активований ЗБ, насичений йонами Cu^{2+}	0,4	0,31	1,15	1,95	0,62	0,62
	0,6	0,25	1,00	2,53	0,78	0,80
	0,8	–	0,96	2,97	0,92	0,94

Неповне заміщення йонів магнію в зразках ЗБ йонами купруму можна пояснити їх залишковим вмістом у міжшарових проміжках ММТ та присутністю в октаедричних позиціях кристалічної ґратки мінералу.

На рис. 5 наведено дифрактометричні криві зразків ЗБ, які сорбували йони Cu^{2+} із розчинів з концентрацією 0,8 і 1 mg/ml. Для порівняння також подана дифрактометрична крива природного ЗБ.

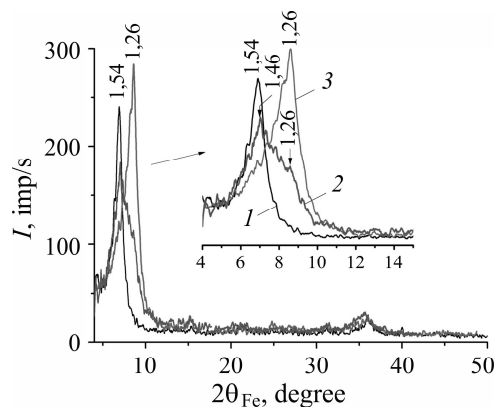


Рис. 5. Дифрактограми зразків збагаченого бентоніту: 1 – природного; 2 – насиченого йонами Cu^{2+} з розчину з концентрацією 0,8 mg/ml; 3 – з концентрацією 1 mg/ml.

Fig. 5. Diffractograms of enriched bentonite samples: 1 – natural; 2 – saturated with Cu^{2+} ions from a solution with a concentration of 0.8 mg/ml; 3 – with a concentration of 1 mg/ml.

Із зростанням у розчині концентрації йонів Cu^{2+} на дифрактограмі спостерігаємо зміщення основного базального рефлексу (001) монтморилоніту до $2\theta = 8,8^\circ$, що відповідає міжплощинній віддалі 1,26 nm. Таке стискання структури ММТ досягають за початкової концентрації в розчині йонів Cu^{2+} 1 mg/ml. При цьому в обмінному комплексі ММТ, здебільшого, містяться йони Cu^{2+} , які здатні утримувати в міжшаровому просторі лише один шар молекул води, а за концентрації 0,8 mg/ml – катіони Cu^{2+} та певна кількість катіонів Mg^{2+} . Присутність цих йонів підтверджується на дифрактограмі рефлексами 1,46 і 1,26 nm.

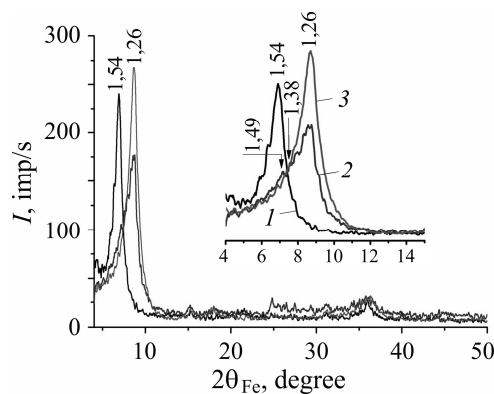
Подібні зміни, викликані сорбцією йонів Cu^{2+} , спостерігаємо на дифрактометричних кривих активованого ультразвуком ЗБ (рис. 6). Зміщення рефлексу монтморилоніту (001) в область $2\theta = 8,8^\circ$, спричинене повним заміщенням катіонів обмінного комплексу ММТ катіонами Cu^{2+} . Такий йонний обмін досягають за початкової концентрації Cu^{2+} 0,8 mg/ml. За концентрації йонів Cu^{2+} 0,4 mg/ml у міжшаровому просторі присутні як обмінні катіони ММТ (Ca^{2+} , Mg^{2+}), так й інтеркальовані йони Cu^{2+} , що підтверджується наявністю рефлексів 1,49; 1,38 та 1,26 nm на дифрактометричному спектрі (рис. 6, крива 2).

Відсутність осадження купруму на поверхні ММТ у вигляді малорозчинних сполук підтверджено результатами Х-променевого аналізу. На дифрактограмах зразків ЗБ, які сорбували йони Cu^{2+} (рис. 5; 6), в широкій області кутів 2θ (10...50°) відсутні рефлекси, які підтверджують існування нових кристалічних фаз. Ця об-

ласть спектра містить лише широкі смуги низької інтенсивності, які належать базальним рефлексам ММТ вищих порядків. Незначне підвищення фону на дифрактометричній кривій $\sim 15,6^\circ$ підтверджує присутність слідів каолініту.

Рис. 6. Дифрактограми зразків збагаченого бентоніту: 1 – природного; 2 – активованого ультразвуком і насиченого йонами Cu^{2+} з розчину з концентрацією 0,4 mg/ml, 3 – з концентрацією 0,8 mg/ml.

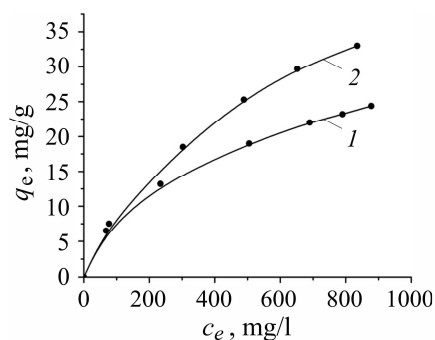
Fig. 6. Diffractograms of enriched bentonite samples: 1 – natural; 2 – activated by ultrasound and saturated with Cu^{2+} ions from a solution with a concentration of 0.4 mg/ml; 3 – with a concentration of 0.8 mg/ml.



Ізотерми сорбції йонів Cu^{2+} природним та активованим дією ультразвукових хвиль ЗБ (рис. 7) мають класичний вигляд в області досліджених концентрацій. За низьких концентрацій спостерігаємо швидке зростання сорбції, яке завершується поступовим насиченням зразків купрумом.

Рис. 7. Ізотерми сорбції йонів Cu^{2+} : 1 – природного збагаченого бентоніту; 2 – збагаченого бентоніту, активованого дією ультразвуку.

Fig. 7. Sorption isotherms of Cu^{2+} ions: 1 – natural enriched bentonite; 2 – enriched bentonite, activated by the ultrasound action.



Лінеаризацією рівняння Ленгмюра отримали сорбційні характеристики природного та активованого ЗБ (табл. 2). Високі значення коефіцієнтів кореляції (R^2) експериментальних та теоретичних результатів свідчать про можливість застосування рівняння Ленгмюра для моделювання цих ізотерм сорбції. Сорбційні центри ММТ є однорідними, а на поверхні і в міжшаровому просторі ММТ відбувається мономолекулярна сорбція. Активними центрами можуть бути негативно заряджені ділянки базальних поверхонь монтморилоніту, поблизу яких утримуються обмінні катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} [11]. За умов досліджень ($\text{pH} < 4,4$) сорбувати можуть також SiOH -групи бічних граней ММТ [23]. Таким чином, за результатами моделювання можна стверджувати, що основним механізмом сорбції йонів Cu^{2+} в досліджуваній області концентрації і pH середовища є йонний обмін.

Таблиця 2. Параметри ізотерми сорбції йонів Cu^{2+} природним та активованим ультразвуковими хвилями ЗБ

Зразок	Сорбційна ємність q_m , mg/g	Константа рівноваги K , l/mg	R^2
Природний ЗБ	28,401	0,004	0,997
Активованій ЗБ	45,910	0,003	0,997

Слід відмітити, що активований ультразвуковими хвилями ЗБ відзначається більшою сорбційною ємністю щодо йонів Cu^{2+} (табл. 2). Отриманий результат можна пояснити тим, що недовготривала дія ультразвуку (5...6 min) здатна викликати активне диспергування частинок суспензії глини. Цей процес супроводжується зростанням питомої поверхні та активних центрів, розміщених поблизу базальних поверхонь та бічних граней ММТ.

Відпрацьований сорбент можна і далі застосовувати для очищення водних горизонтів. Зокрема, насичений купрумом бентоніт використовують як каталізатор деградації катіонного барвника метиленового синього, присутнього в стічних водах хімічних, фармацевтичних, текстильних виробництв [24].

ВИСНОВКИ

За результатами Х-променевого дифрактометричного та комплексного термічного аналізів основним пороодоутворювальним мінералом бентонітової глини Ільницького родовища є Са, Mg-монтморилоніт. В октаедричних позиціях структури ММТ деякі катіони Al^{3+} ізоморфно заміщені йонами Fe^{3+} і Mg^{2+} . Збагачений монтморилонітом бентоніт, який отримували седиментацією грубодисперсної фази, містить незначні домішки каолініту та його аморфної видозміни – алофану. В досліджуваній області концентрацій і рН середовища сорбція йонів Cu^{2+} природним та активованим ультразвуковими хвилями ЗБ відбувається за механізмом йонного обміну. За результатами спектрального аналізу зменшення в обмінному комплексі ММТ вмісту йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} еквівалентне приросту йонів Cu^{2+} . На дифрактометричних кривих зразків ЗБ у широкій області кутів дифракції відсутні рефлекси, які відповідають формуванню на поверхні та міжшарових проміжках ММТ малорозчинних сполук кальцію і купруму. Експериментальні результати ізотерм сорбції йонів Cu^{2+} природним та активованим ЗБ підпорядковуються рівнянню Ленгмюра, що свідчить про енергетичну однорідність сорбційних центрів ММТ та підтверджує йонообмінний механізм сорбції купруму. Лінеаризацією рівняння Ленгмюра знайдені оціночні сорбційні ємності природного (28,401 mg/g) та активованого ультразвуковими хвилями ЗБ (45,910 mg/g) щодо йонів Cu^{2+} . Зростання сорбційної ємності останнього зумовлене появою нових активних центрів ММТ, здатних брати участь в йонному обміні. Активований дією ультразвукових хвиль зразок ЗБ Ільницького родовища Закарпатської області відзначається високою сорбційною ємністю щодо йонів Cu^{2+} і його можна використовувати як перспективний сорбент для очищення стічних вод від йонів важких металів. Ультразвукова активація бентоніту має переваги порівняно з хімічним модифікуванням, оскільки вона не вимагає допоміжних реагентів та дорогого обладнання.

1. Дудник С. В., Свтушенко М. Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування. – К.: Вид-во Укр-го фіто-соціологічн. центру, 2013. – 297 с.
2. Heavy metals toxicity and the Environment / P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla and D. J. Sutton // Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. – 2012. – **101**. – P. 133–164. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6
3. Migration behavior of landfill leachate contaminants through alternative composite liners / G. Varank, A. Demir, S. Top, E. Sekman, E. Akkaya, K. Yetilmezsoy, and M. S. Bilgili // Sci. of the Total Environment. – 2011. – **409**. – P. 3183–3196. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.044>
4. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance / M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem, M. R. Qtaishat, and M. Alkasrawi // Chem. Eng. J. – 2015. – **260**, № 15. – P. 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>
5. Rajkiran R. T., Kartic C. K., and Upendra N. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites // Appl. Clay Sci. – 2008. – **38**. – P. 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.05.008>

6. *Studies of adsorption capacity of montmorillonite-enriched clay from the Khmelnytskyi region* / V. Kochubei, Y. Yaremchuk, M. Malovanv, S. Yaholnyk, and W. Lutek // *Key Eng. Mater.* – 2022. – **925**. – P. 143–149. <https://doi.org/10.4028/p-i713sy>
7. *Nanocomposites based on polyamide and montmorillonite obtained from a solution* / V. Krainskyi, O. Suberlyak, V. Kochubei, T. Jachowicz, L. Dulebova, and V. Zemke // *Adv. in Sci. and Techn. Res. J.* – 2020. – **14**, № 3. – P. 192–198. DOI:10.12913/22998624/122297
8. *Physico-chemical properties of anti-corrosion pigment based on nanoporous zeolite and zinc monophosphate* / S. Korniy, I. Zin, S. Halaichak, B. Datsko, O. Khlopyk, M.-O. Danyliak, and M. Holovchuk // *Appl. Nanoscience.* – 2023. – **13**. – P. 4685–4692. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02592-6>
9. *Williams G. and McMurray H.* Inhibition of corrosion driven delamination on iron by smart-release bentonite cation-exchange pigments studied using a scanning Kelvin probe technique // *Progress in Organic Coatings.* – 2017. – **102**, Part A. – P. 18–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.004>
10. *Wastewater purification from excess phosphates using bentonite activated by microwave radiation* / B. Boichuk, A. Kuzyk, L. Sysa, P. Pastukhov, and T. Shuplat // *J. of Ecological Eng.* – 2022. – **23**. – P. 251–259. <https://doi.org/10.12911/22998993/147131>
11. *Kontsur A., Sysa L., and Petrova M.* Investigation of copper adsorption on natural and microwave-treated bentonite // *European J. of Enterprise Technol.* – 2017. – **6**, № 6. – P. 26–32. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.116090>
12. *Адсорбція іонів Купруму бентонітом під дією НВЧ випромінювання* / К. Степова, Л. Сиса, А. Концур, О. М'якуш // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2020. – **21**, № 3. – С. 537–544. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.537-544>
13. *Bergaya F., Lagaly G., and Vayera M.* Cation and Anion Exchange // *Development in Clay Sci.* – Amsterdam: Elsevier Radarweg, 2013. – **5**. – P. 333–359. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00013-5>
14. *Bhattacharyya K. G. and Gupta S. S.* Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation // *J. of Colloid and Interface Sci.* – 2007. – **310**. – P. 411–424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.080>
15. *Lagaly G.* Colloid clay science // *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 141–247. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01005-6](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01005-6)
16. *An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite* / C. Chen, H. Liu, T. Chen, D. Chen, and R. L. Frost // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – **118**. – P. 239–247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.004>
17. *Alvarez-Ayuso E. and Garcia-Sanchez A.* Removal of heavy metals from waste waters by natural and na-exchanged bentonites // *Clays and Clay Minerals.* – 2003. – **51**, № 5. – P. 475–480. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510501>
18. *Brigatti M. F., Galan E., and Theng B. K. G.* Structures and mineralogy of clay minerals // *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 19. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
19. *Pansu M. and Gautheyrou J.* *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 993 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-31211-6>
20. *Rouquerol F., Rouquerol J., and Llewellyn P.* Thermal analysis // *Development in Clay Sci.* – Amsterdam: Elsevier Radarweg, 2013. – **5**. – P. 361–379. DOI:10.1016/B978-0-08-098259-5.00014-7
21. *Фізико-хімічні дослідження збагаченої монтморилонітом глини околиці Хмельницького* / В. В. Кочубей, Я. В. Яремчук, С. Г. Ягольник, М. С. Мальований, А. І. Манчак // *Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2022. – **5**, № 2. – С. 5–15. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.005>
22. *Microwave-treated bentonite for removal of lead from wastewater* / L. V. Sysa, K. V. Stepo-va, M. A. Petrova, and A. Z. Kontsur // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2019. – № 5. – P. 126–134. DOI:10.32434/0321-4095-2019-126-5-126-134
23. *Effects of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of neptunium (V) to Na-bentoni-te* / L. Ping, Z. Liu, F. Ma, Q. Shi, Z. Guo, and W. Wu // *J. of Molecular Liquids.* – 2015. – **206**. – P. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.014>
24. *Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation* / M. A. Mekewi, A. S. Darwish, M. S. Amin, Gh. Eshaq, and H. A. Bourazan // *Egyptian J. of Petroleum.* – 2016. – **25**. – P. 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.011>

Одержано 11.05.2023