

УДК 544.723.21

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.3.2/13>**Пилипенко І.В.**

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ГРАНУЛЬОВАНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ЛАПОНІТУ ТА АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

У статті представлено дослідження реологічних характеристик суспензій лапоніту з додаванням альгінату натрію. Встановлено, що усі досліджувані склади є неньютонівськими псевдопластичними рідинами, які «розріджуються» при зсуві. Встановлено, що наявність граничного напруження зсуву спостерігається лише для суспензії чистого лапоніту та зразка 20% альгінату. Показано, що наявність альгінату натрію впливає на формування структур в системі та змінює реологічну поведінку. Застосування реологічних моделей Кроса, Гершеля-Баклі, Бінгама-Шведова та степеневому закону дало змогу описати експериментальні дані та розрахувати коефіцієнти зазначених моделей. Залежності пластичної в'язкості та граничного напруження зсуву від складу системи дозволяють визначити оптимальний вміст компонентів для виготовлення якісних гранул композиту зі зменшеним відсотком браку. Досліджено процес адсорбції метиленового блакитного за допомогою синтезованих гранульованих композитів. Встановлено, що адсорбційна рівновага встановлюється після 250–300 хвилин контакту твердої та рідкої фаз. Кінетична крива описана двома моделями: псевдопершого та псевдодругого порядку. Моделі показують високу кореляцію з експериментальними даними, що дозволяє їх використовувати для опису кінетики процесів сорбції метиленового блакитного. Встановлено, що іони метиленового блакитного адсорбуються на іонообмінних позиціях частинок лапоніту та карбоксильних групах альгінату, а гідроксильні групи $=\text{Fe}-\text{OH}$ також можуть бути активними центрами адсорбції. Значення коефіцієнтів кореляції свідчать про можливість використання моделей Ленгмюра та Фрейндліха, при чому модель Ленгмюра краще описує експериментальні дані. Зниження величини сорбції та спорідненості спостерігається при зміні співвідношення $\text{Zr}:\text{Fe}$ у розчинах зміцнення. Розрахунки показують, що зразок $\text{Fe}100$ має найвищу величину граничної адсорбції та константу рівноваги, що свідчить про його найвищу ефективність у вилученні барвника. Синтезовані гранульовані композити можуть бути використані як ефективні сорбційні матеріали для очищення води від катіонних барвників, зокрема метиленового блакитного.

Ключові слова: лапоніт, гранульований нанокомпозит, сорбційне вилучення, гранули альгінату, барвники, метиленовий блакитний.

Постановка проблеми. Забруднення водних ресурсів важкими металами та органічними сполуками становить серйозну загрозу для екологічної стійкості та здоров'я населення. Метиленовий блакитний є катіонним барвником, який широко застосовується в текстильній, фармацевтичній та інших галузях промисловості. Його присутність у водних системах може спричинити токсичний вплив на живі організми та негативно впливати на довкілля. Одним з ефективних методів видалення метиленового блакитного з водних розчинів є використання різного роду сорбентів. Серед вже відомих та широко застосовуваних адсорбентів, таких як активоване вугілля, іонообмінні смоли, неорганічні іонообмінні матеріали (фосфати цирконію та титану) [1, с. 78] привертають увагу матеріали на основі природних та синтетичних

глинистих мінералів. Такі мінерали широко використовуються в різних галузях промисловості, мають достатньо високі площу питомої поверхні та катіонообмінну ємність. Однак висока дисперсність не дозволяє ефективно використовувати їх в динамічних умовах сорбційного очищення забруднених вод.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Для вирішення такої задачі запропоновано ряд методів модифікування глинистих мінералів. Серед таких методів варто відмітити інтеркаляцію поліядерними комплексами перехідних металів [2, с. 58], кислотну активацію, термічну обробку [3, с. 2], а також застосування водорозчинних полімерів для виготовлення композиційних сорбентів [4, с. 17]. Використання водорозчинних полімерів різного складу дозволяє одержувати гранульовані

композиційні матеріали, які зручно використовувати в сучасних технологіях водоочищення.

Відомі роботи, що висвітлюють особливості синтезу та сорбційні властивості гранульованих композитів на основі глинистих мінералів або гідроксидів/оксидів та альгілату іонотропно зміцненого іонами кальцію, заліза [5, с. 3], цирконію, церію, лантану [6, с. 4] та інших [6, с. 3].

Однак, літературних даних щодо гранульованих композитів на основі іонотропно зміцнених одразу двома різними іонами не представлено. Тому актуальним завданням є синтез та дослідження фізико-хімічних та сорбційних властивостей таких матеріалів.

Метою роботи є синтез гранульованих сорбційних матеріалів на основі лапоніту та альгілату натрію іонотропно зміцнених іонами заліза та цирконію й вивчення їх структури та сорбційних властивостей щодо видалення метиленового блакитного з водних розчинів. Дослідження впливу співвідношення іонів заліза/цирконію у вихідних розчинах зміцнення на ефективність вилучення метиленового блакитного є також метою роботи.

Виклад основного матеріалу. Для досліджень було використано наступні матеріали та реагенти: лапоніт $\text{H}_{12}\text{Li}_2\text{Mg}_{16}\text{Na}_2\text{O}_{72}\text{Si}_{24}$ (ВУК), альгілат натрію, хлорид феруму (III) гексагідрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Реахім, х.ч.), оксихлорид цирконію октагідрат $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Реахім, х.ч.), Метиленовий блакитний $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Реахім, х.ч.).

Для синтезу гранульованих зразків композиту було використано наступну методику. Готували розчин (1,5% мас.) альгілату натрію та суспензію лапоніту (1,5% мас.), витримували при постійному перемішуванні протягом 24 годин до одержання гомогенних систем. Наважку розчину альгілату натрію та суспензії лапоніту змішували у масовому співвідношенні 1:1 та перемішували на магнітній мішалці протягом 5 годин. Отриману гомогенізовану суспензію по краплях додавали в розчини FeCl_3 , ZrOCl_2 , та суміші FeCl_3 з ZrOCl_2 . За рахунок іонотропного золь-гель переходу формуються гранули сферичної форми. Отримані гранули залишали в розчинах заліза/цирконію на 24 години, після чого відділяли від розчину, промивали дистильованою водою до постійної величини рН промивної води та зберігали в дистильованій воді до подальшого використання у дослідженнях. Розчини містили залізо та цирконій у наступних молярних відсотках: 1. Fe – 100%, 2. Fe – 75%, Zr – 25%; 3. Fe – 50%, Zr – 50%; 4. Fe – 25%, Zr – 75%; 5. Zr – 100 %.

Для вивчення сорбційних властивостей синтезованих матеріалів було використано стандартну

методику. Для цього в конічні колби об'ємом 100 мл додавали 0,25–1 г адсорбенту та 50 мл розчину МБ з певною концентрацією та величиною рН. Колби поміщали на струшувач та залишали на 5 годин до досягнення сорбційної рівноваги. Аналіз залишкової концентрації іонів МБ проводили з використанням спектрофотометра UNICO-UV 2100 при довжині хвилі 665 нм. У якості розчинів порівняння було використано дистильовану воду.

Реологічні властивості вихідних суспензій лапоніту, альгілату та суміші лапоніту з альгілатом у різних співвідношеннях було вивчено за допомогою ротацийного віскозиметра (RHEOTEST-2) з постійним термостатуванням при 25°C. Зразки суспензій лапоніту та альгілату готували за допомогою ультразвукового диспегатора УЗДН-2Т (частота 22 кГц, інтенсивність 5 Вт/см², регулятор потужності на позначці 4). Кінцева концентрацією лапоніту та альгілату складає 1,5 % (мас.). Отримані гомогенні суспензії лапоніту та розчин альгілату натрію змішували у відповідних масових співвідношеннях та перемішували протягом 2 годин до одержання гомогенних систем. Для вимірювань використано діапазоні швидкостей від 0,05 до 437,4 с⁻¹.

Дослідження вихідних дисперсних систем є важливою складовою відпрацювання технології виготовлення гранульованих зразків, оскільки фізико-механічні властивості та форма утворюваних гранул методом іонотропного гелеутворення достатньо сильно залежить від реологічних характеристик вихідної системи. З цією метою було досліджено систему лапоніт–альгілат натрію з різним масовим співвідношенням вихідних компонентів. У якості вихідних компонентів було обрано водний розчин альгілату натрію та водну суспензію лапоніту з однаковою масовою часткою 1,5 %.

Для опису залежностей було застосовано моделі Кроса $\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\dot{\gamma})^m}$, Бінгама-Шведова $\tau = \tau_0 + \eta D_r$, Гершеля-Баклі $\sigma = \sigma_0 + k\dot{\gamma}^n$ та модель степеневого закону $\sigma = k\dot{\gamma}^n$ [8, с. 37].

Опис експериментальних даних за допомогою моделі степеневого закону представлено на рисунку 1. У моделі степеневого закону k – коефіцієнт консистенції, n – показник степеневості залежності (показник нелінійності). Значення показника n свідчить про ступінь неньютоновської поведінки рідини у цьому діапазоні швидкостей зсуву. Чим менше величина n , тим більше стоншується рідина під впливом зсуву в даному діапазоні швидкостей зсуву і тим менш нелінійним є графік залежності напруження зсуву від швидкості зсуву.

Враховуючи розраховані коефіцієнти рівняння степеневого закону (табл. 1) та форму кривих течії

можна зробити висновок, що усі досліджувані склади являють собою неньютонівські псевдопластичні рідини, які «розріджуються» при зсуві.

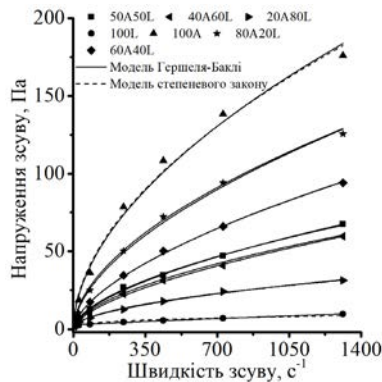


Рис. 1. Криві течії систем альгінат натрію-лапоніт з різним співвідношенням компонентів. Безперервною та пунктирною лінією продемонстровано моделі Гершеля-Баклі та степеневого закону, відповідно

Ступенева модель має переваги для врахування нелінійних складових, але вона недостатньо добре описує реологічні властивості подібних систем при низьких швидкостях зсуву, перш за все тому, що не передбачає існування характерної для них границі міцності коагуляційної структури (граничне напруження зсуву). Для врахування такої величини при описі експериментальних даних було застосовано модель Гершеля-Баклі (рис. 1).

Одержані коефіцієнти рівнянь вказують на наявність граничного напруження зсуву лише у двох зразків: 20A80L та 100L. Для суспензії лапоніту (100L) величина розрахованого граничного напруження зсуву (τ_0) складає 2,68 Па, а для суспензії що містить 20% за масою альгінату натрію (20A80L) величина τ_0 складає 1,06 Па. Зразки з більшим вмістом альгінату натрію вже не мають величини граничного напруження зсуву ($\tau_0 = 0$).

Такі результати пояснюються наявністю коагуляційних структур в суспензіях лапоніту типу «картковий будинок» та зникненням їх при наявності в системі полімерних молекул альгінату, які адсорбуються на бічних гранях частинок мінералу та унеможливають взаємодію частинок лапоніту по схемі «ребро-грань». Водночас, одноіменний негативний заряд та шар молекул альгінату навколо частинок лапоніту створює так звану електростеричну стабілізацію [9, с. 254].

У моделі Кроса (рис. 2) η_∞ – асимптота в'язкості для дуже високої швидкості зсуву, η_0 – в'язкість при нульовій швидкості зсуву, τ та m – константи, специфічні для рідини, що визначають форму кривої. Результати вказують, що криві в'язкості

добре описуються за допомогою моделі Кроса, особливо за низьких швидкостей зсуву.

Значення часу релаксації (τ) можна пов'язати з характерним часовим масштабом, протягом якого матеріал послаблює свою напругу під час деформації. Менший час релаксації вказує на швидшу реакцію релаксації, тоді як більший час релаксації свідчить про повільнішу реакцію релаксації. У цьому випадку значення часу релаксації відрізняються для різних зразків, що вказує на відмінності в поведінці релаксації. Значення константи швидкості (m) можна пов'язати із відношенням модуля в'язкості до модуля пружності в моделі Кроса. Вища константа швидкості передбачає вищий внесок в'язкості відносно пружного внеску, що вказує на більш виражену в'язку поведінку матеріалу.

Зразок із 100% альгінату має відносно малий час релаксації та помірну константу швидкості, що свідчить про дещо швидшу реакцію релаксації та збалансовану в'язкопружну поведінку. Зразки з більшою часткою лапоніту (зразки 40A60L; 50A50L; 20A80L) демонструють значно більший час релаксації, що підтверджується величинами (τ). Ці зразки також мають нижчі значення константи швидкості, що свідчить про більш виражену пружну поведінку порівняно з в'язкою.

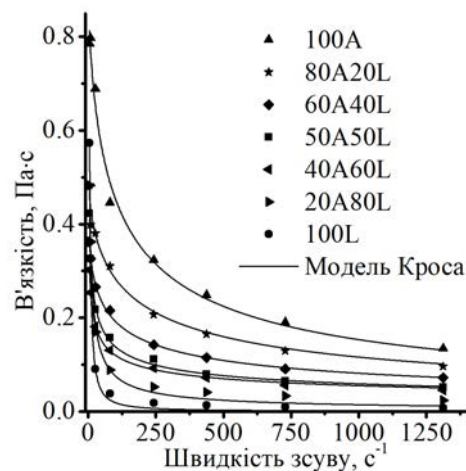


Рис. 2. Криві в'язкості систем альгінат натрію-лапоніт з різним співвідношенням компонентів. Безперервною лінією продемонстровано модель Кроса

Зразок із 100% лапоніту має відносно помірний час релаксації та найвищу константу швидкості серед зразків, що вказує на швидшу реакцію релаксації та більший внесок в'язкої поведінки. Загалом результати свідчать про те, що присутність і частка лапоніту у зразках впливають на поведінку релаксації та відносний внесок пружних і в'язких компонентів, як описано у моделі Кроса.

Застосування згаданих вище моделей для опису експериментальних даних дало змогу розрахувати відповідні коефіцієнти рівнянь реологічних моделей, які представлено в таблиці 1.

Модель Бінгама-Шведова часто застосовують для опису реологічних кривих систем на основі глинистих мінералів, особливо їх висококонцентрованих суспензій. В таких системах чітко спостерігається псевдопластична поведінка з наявністю граничного напруження зсуву (τ_0) завдяки формування безперервної структурної сітки частинок мінералу. Така система починає рух лише при значеннях напружень зсуву, що перевищують енергію руйнування структурної сітки. Після цього система поводить себе як в'язка рідина.

Застосування моделі Бінгама-Шведова до фрагменту кривих течії при високих швидкостях зсуву (рис. 3а) дає змогу розрахувати величини пластичної в'язкості та граничного напруження зсуву досліджуваних систем. Аналіз залежностей зміни пластичної в'язкості та граничного напру-

ження зсуву від складу системи (лапоніт-альгінат) дає змогу визначити оптимальний вміст компонентів для виготовлення якісних гранул композиту та зменшення відсотку браку.

Відомо, що водні суспензії лапоніту мають яскраво виражену здатність до утворення тиксотропних систем. Явище тиксотропії негативно впливає на процес формування, оскільки ускладнюється як відрив краплі так і формування сферичної форми гранули в момент падіння та контакту з розчином. Застосування альгінату натрію дозволяє змінити реологічну поведінку суспензії лапоніту. Полімерні молекули альгінату здатні до адсорбції на позитивно заряджених бічних гранях частинок лапоніту, що призводить до унеможливлення формування тиксотропних структур типу «картковий будинок».

Дія альгінату натрію схожа з дією розріджувачів (дефлокулянтів) таких як поліфосфати, силікати та інші [9, с. 258].

На основі одержаних даних (рис. 3б) встановлено, що збільшення вмісту лапоніту позитивно

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь реологічних моделей

Зразок	Модель											
	Степінного закону			Гершеля-Баклі				Кросса				
	K	n	R ²	τ_0	K	n	R ²	η_{sp}	η_0	τ	m	R ²
100A	3,98	0,53	0,9905	0	3,68	0,54	0,9883	0	0,93	0,010	0,69	0,9843
80A20L	2,11	0,57	0,9947	0	2,40	0,55	0,9926	0	0,51	0,007	0,63	0,9701
60A40L	1,19	0,61	0,9983	0	1,18	0,61	0,9980	0	0,47	0,02	0,52	0,9955
40A60L	0,76	0,61	0,9985	0	0,96	0,58	0,9939	0	1,58	10,43	0,36	0,9972
50A50L	0,97	0,59	0,9979	0	1,10	0,57	0,9970	0	1,80	3,35	0,43	0,9874
20A80L	0,82	0,51	0,9966	1,06	0,57	0,55	0,9976	0	1,44	0,48	0,75	0,9910
100L	1,00	0,30	0,8455	2,68	0,01	0,87	0,9860	0	4,03	0,81	1,22	0,9969

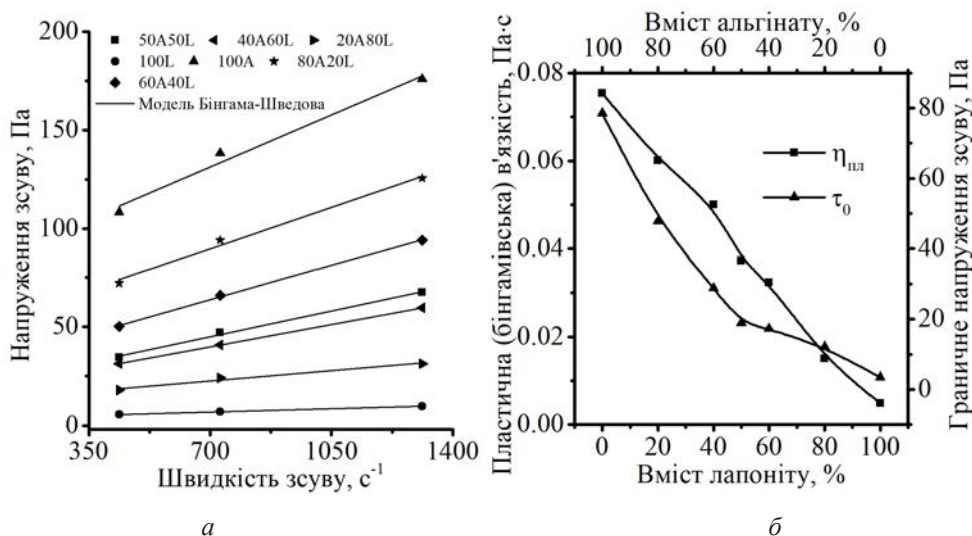


Рис. 3. Фрагменти кривих течії систем альгінат натрію-лапоніт із застосуванням моделі Бінгама-Шведова (а); залежність пластичної в'язкості та граничного напруження зсуву від співвідношення альгінат-лапоніт (б)

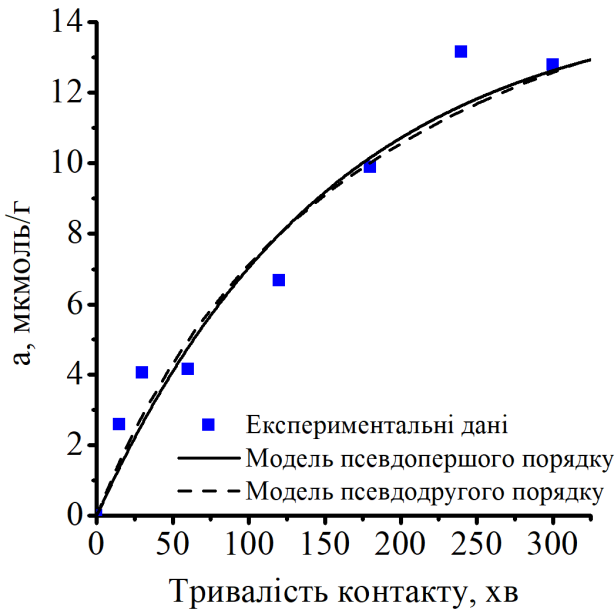


Рис. 4. Кінетика сорбції метиленового блакитного (МБ) зразком Fe100

впливає на реологічні характеристики системи. Спостерігається зниження величини пластичної в'язкості та граничного напруження зсуву. Величина граничного напруження зсуву має екстремум біля вмісту 50%. Тому такий склад було обрано для синтезу зразків гранульованих композитів.

Для гранульованих зразків будь-яких адсорбентів одним з важливих параметрів є кінетика сорбції. Розміри гранул, пористість та структура зразка значним чином впливає на швидкість проникнення адсорбату в об'єм гранули. Дифузійні процеси багато в чому залежать як від стану адсорбенту, так і від фізико-хімічних властивостей адсорбату. Одержані результати показують, що для зразка Fe100 (рис. 4) спостерігається значна різниця у встановленні адсорбційної рівноваги при вилученні метиленового блакитного (МБ). Для МБ термін встановлення адсорбційної рівноваги складає 200–250 хв. Це обумовлено перш за все достатньо великим розміром молекул (іонів МБ⁺). За літературними даними [10, с. 162] радіус катіона МБ⁺, враховуючи розміри молекули (17.0 x 7.6 x 3.3 Å), складає ≈ 8,5 Å.

Крім того, іони МБ⁺ при достатньо високих концентраціях можуть утворювати асоціати

(димери, тримери) в розчині [11, с. 450], а також на поверхні матеріалу. Особливо сильний вплив на швидкість дифузії матиме явище утворення поверхневих асоціатів в мікропорах матеріалу.

Дифузія іонів МБ⁺ в об'єм гранули може сповільнюватися карбоксильними групами альгінату та активними (іонообмінними) центрами частинок лапоніту у приповерхневих шарах гранул. Це призводить до утворення градієнтного розподілу концентрації адсорбованого МБ по напрямку від поверхні гранули до її центру.

Кінетична крива (рис. 4) описана за допомогою двох відомих моделей: псевдопершого $Q_t = Q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t})$ та псевдодругого порядку $Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e^2 \cdot t}{1 + k_3 \cdot Q_e \cdot t}$ [12, с. 15]. Де k_1 – константа швидкості моделі псевдопершого порядку; Q_e та Q_t – сорбційна ємність в стані рівноваги та в момент часу t відповідно, k_2 – константа швидкості моделі псевдодругого порядку. Розраховані коефіцієнти моделей представлено в таблиці 2.

Встановлено, що експериментальні дані однаково добре описуються за допомогою представлених моделей, що підтверджується близькими до 1 значеннями коефіцієнтів кореляції R^2 . Це дозволяє застосовувати моделі псевдопершого та псевдодругого порядку для опису хімічної стадії процесу сорбції. В рамках моделі кінетики сорбції псевдодругого порядку було розраховано константи швидкості процесу (табл. 2). Константи швидкості псевдопершого порядку мають вищі значення. Це може бути пов'язано з значним часом встановлення рівноваги в системі. У моделі псевдодругого порядку швидкість процесу адсорбції визначається швидкістю стадії хімічної взаємодії між сорбатом та сорбентом.

Враховуючи складну структуру гранульованих зразків, які фактично є гідрогелями, та аналіз літературних джерел [13, с. 4], можна припустити, що вони є мікропористими та можуть проявляти деякий молекулярно-ситовий ефект. Іони МБ⁺ адсорбуються переважно на іонообмінних позиціях частинок лапоніту та карбоксильних груп альгінату. Однак, за певних умов, активними центрами можуть виступати гідроксильні групи =Fe-OH.

Ізотерми сорбції вказують на достатньо значний вплив хімічного складу зразків композитів

Таблиця 2

Параметри кінетичних моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків для сорбції МБ (зразок Fe100)

Зразок	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
	Q_e (мкмоль/г)	k_1 (хв ⁻¹)	R^2	Q_e (мкмоль/г)	k_2 (г/(мкмоль·хв))	R^2
Fe100	14,7	$6,53 \cdot 10^{-3}$	0,9504	20,4	$2,63 \cdot 10^{-4}$	0,9501

Коефіцієнти рівнянь адсорбції метиленового блакитного зразками гранульованих композитів (рН 6)

Зразок	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	K_F дм ³ /мкмоль	n	R ²	K_L дм ³ /мкмоль	a_{∞} мкмоль/г	R ²
Fe100	5,20	4,2	0,8824	0,0391	22,03	0,9528
Zr25Fe75	0,97	2,2	0,9308	0,0068	19,01	0,9333
Zr50Fe50	0,21	1,9	0,9586	0,0037	8,76	0,9899
Zr75Fe25	0,18	1,7	0,9740	0,0025	12,52	0,9920
Zr100	0,33	2,0	0,9579	0,0043	10,88	0,9878

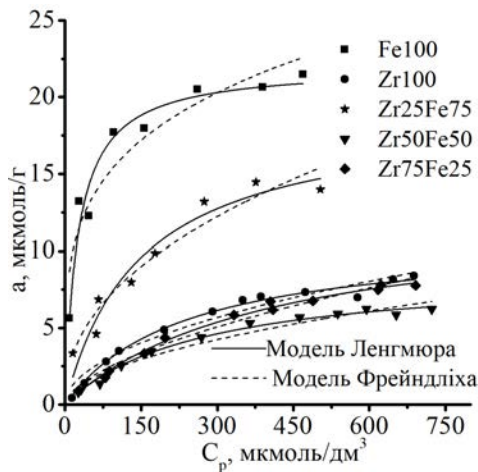


Рис. 5. Ізотерми сорбції метиленового блакитного зразками гранульованих композитів (рН 6)

на величину сорбції (рис. 5). Аналіз одержаних результатів вказує на те, що кращі зразки відрізняються співвідношенням Zr:Fe у розчинах для іонотропного зміцнення.

Така залежність пояснюється перш за все особливостями іонів метиленового блакитного, який може перебувати у вигляді катіонів МБ⁺ або за високих концентрацій у формі димерів (МБ⁺)₂ або тримерів (МБ⁺)₃, які добре сорбуються на негативно заряджених центрах зразків композитів [14, с. 93].

Вилучення метиленового блакитного зразками гранульованих композитів значно стримується дифузиею великих молекул барвника в структуру адсорбенту. Активними центрами, що можуть приймати участь у зв'язуванні молекул (іонів) МБ, можуть бути іонообмінні центри на базальній поверхні частинок лапоніту, депротоновані карбоксильні групи (-COO⁻) альгінату а також депротоновані гідроксильні групи наприклад =ZrO⁻ та =FeO⁻.

Застосування моделей Ленгмюра $a = \frac{K_L \cdot a_{\infty} \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$ та Фрейндліха $a = K_F \cdot C_p^{\frac{1}{n}}$ до одержаних ізотерм сорбції дає можливість визначити величини коефіцієнтів відповідних рівнянь, які наведені в таблиці 3. Величини коефіцієнтів кореляції R² в межах зна-

чень 0,95–1 вказують на можливість застосування пропонуємої моделі для опису процесів сорбції іонів МБ зразками гранульованих композитів. В більшості випадків модель Ленгмюра краще описує експериментальні дані, що підтверджується більшими значеннями коефіцієнтів кореляції (R²), ніж для моделі Фрейндліха.

Для досліджуваних зразків композитів спостерігається зниження величин граничної сорбції (a_∞, мкмоль/г) та спорідненості при зміні співвідношення Zr:Fe у розчинах зміцнення, що видно зі зміни величин константи адсорбційної рівноваги (K_L).

Модель Фрейндліха дещо гірше описує ізоТЕРМИ сорбції, і хоча є емпіричною, проте її коефіцієнти все одно носять деякий фізичний сенс та можуть бути використані для додаткової характеристики одержаних результатів та порівняння зразків. Значення K_F пов'язане з енергією взаємодії адсорбента і адсорбата, і його вищі значення вказують на більш сильну взаємодію, тобто вищу спорідненість або в деякій мірі селективність. Інший же коефіцієнт n, відомий як показник Фрейндліха або константа інтенсивності адсорбції, значення якої зазвичай лежить в межах від 1 до 10, а більші значення вказують на те, що адсорбент має більшу спорідненість до молекул(іонів) адсорбату при низьких концентраціях. Якщо n = 1, адсорбція є лінійною відносно зміни концентрації, якщо n < 1, ємність адсорбції зменшується.

Розраховані коефіцієнти рівняння Ленгмюра для ізотерм сорбції досліджуваних адсорбатів дає можливість визначити найбільш ефективний зразок для вилучення метиленового блакитного. Так, найбільша величина граничної адсорбції (a_∞) у випадку вилучення МБ належить зразку Fe100 (22.03 мкмоль/г). Константа рівноваги (K_L) вказує на енергію взаємодії між адсорбатом та адсорбентом. Вищі значення константи рівноваги вказують на більш сильну взаємодію (спорідненість) між адсорбентом та адсорбатом, тобто більш ефективну адсорбцію.

Таким чином, беручи до уваги величину константи рівноваги (K_L), можна судити щодо ефек-

тивності застосування адсорбенту для вилучення певного типу адсорбату з розчинів його низької концентрації, оскільки константа вказує на рівень спорідненості та, в деякій мірі, енергію зв'язку. За цим принципом найбільш ефективним зразком для вилучення метиленового блакитного Fe100 (0,0391 дм³/мкмоль).

Отже, синтезовані гранульовані композити можуть розглядатись як альтернативні сорбційні матеріали для використання у процесах очищення забруднених вод від катіонних барвників, зокрема метиленового блакитного.

Висновки. На основі одержаних залежностей встановлено, що додавання альгінату натрію до суспензій лапоніту у масовому співвідношенні 1:1 дозволяє одержати суспензії з оптимальними реологічними характеристиками для створення якісних гранул композитів.

Показано, що синтезовані гранульовані композити можуть бути застосовані для ефективного вилучення метиленового блакитного з водних розчинів. Встановлено, що найбільш ефективними є зразки, синтезовані із застосуванням розчинів твердіння з максимальним вмістом заліза.

Список літератури:

1. Wu Z., Zhang L., Guan Q., Ning P., Ye D. Preparation of α -zirconium phosphate-pillared reduced graphene oxide with increased adsorption towards methylene blue *Chemical Engineering Journal*. 2014. Т. 258. Pp. 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.064>
2. Пилипенко І.В., Спасьонова Л.М., Ковальчук І.А., Веремеєнко В.В. Сорбція іонів кобальту, хрому та урану Fe/Ti-пілардованим монтморилонітом. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Т. 4. №. 6. С. 57–61. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.26246>
3. Fernandes J.V., Rodrigues A.M., Menezes R.R., Neves G.A. Adsorption of anionic dye on the acid-functionalized bentonite. *Materials*. 2020. Т. 13. №. 16. Pp. 3600. <https://doi.org/10.3390/ma13163600>
4. Пилипенко І.В. Гранульований композит для видалення іонів кобальту та метиленового голубого. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Т. 2. №. 11 (68). Pp. 16-20. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.22937>
5. Das T.K., Scott Q., Bezbaruah A.N. Montmorillonite-iron crosslinked alginate beads for aqueous phosphate removal. *Chemosphere*. 2021. Т. 281. Pp. 130837. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130837>
6. Kumar I.A., Viswanathan N. Fabrication of metal ions cross-linked alginate assisted biocomposite beads for selective phosphate removal. *Journal of environmental chemical engineering*. 2017. Т. 5. №. 2. Pp. 1438-1446. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.005>
7. Qing Z., Wang L., Liu X., Song Z., Qian F., Song Y. Simply synthesized sodium alginate/zirconium hydrogel as adsorbent for phosphate adsorption from aqueous solution: Performance and mechanisms. *Chemosphere*. 2022. Т. 291. №. 3. Pp. 133103. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133103>
8. Wagner N.J., Mewis J. Theory and applications of colloidal suspension rheology. Cambridge University Press, 2021. 437 p. <http://dx.doi.org/10.1515/arh-2012-0001>
9. Landrou G., Brumaud C., Plötze M.L., Winnefeld F., Habert G. A fresh look at dense clay paste: Deflocculation and thixotropy mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Т. 539. Pp. 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.029>
10. Ahmed M.J., Okoye P.U., Hummadi E.H., Hameed B.H. High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue. *Bioresour. Technol.* 2019. Т. 278. Pp. 159–164. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.054>
11. Fernández-Pérez A., Valdés-Solís T., Marbán G. Visible light spectroscopic analysis of Methylene Blue in water; the resonance virtual equilibrium hypothesis *Dyes and Pigments*. 2019. Т. 161. Pp. 448-456. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.09.083>
12. Zafar S., Khalid N., Daud M., Mirza M.L. Kinetic studies of the adsorption of thorium ions onto rice husk from aqueous media: Linear and nonlinear approach. *The Nucleus*. 2015. Т. 52. №. 1. Pp. 14-19.
13. Xi H., Li Q., Yang Y., Zhang J., Guo F., Wang X., Xu S., Ruan S. Highly effective removal of phosphate from complex water environment with porous Zr-bentonite alginate hydrogel beads: Facile synthesis and adsorption behavior study. *Applied Clay Science*. 2021. Т. 201. Pp. 105919. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105919>
14. Schoonheydt R.A., Heughebaert L. Clay adsorbed dyes: methylene blue on laponite *Clay Minerals*. 1992. Т. 27. №. 1. Pp. 91-100. <https://doi.org/10.1180/claymin.1992.027.1.09>

Pylypenko I.V. GRANULAR COMPOSITES BASED ON LAPONITE AND SODIUM ALGINATE FOR REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The article presents a study on the rheological characteristics of Laponte suspensions with the addition of sodium alginate. It has been established that all investigated compositions exhibit non-Newtonian pseudoplastic

behavior, characterized by shear thinning. Furthermore, the presence of yield stress is observed only in the pure Laponte suspension and the 20% alginate sample. It is shown that the presence of sodium alginate influences the formation of structures in the system and alters its rheological behavior. The application of rheological models such as Cross, Herschel-Bulkley, Bingham-Shvedov, and Power law enables the description of experimental data and calculation of the coefficients for these models. The dependencies of plastic viscosity and yield stress on the system composition allow for determining the optimal content of components for the production of high-quality composite granules with reduced waste percentage. The adsorption process of methylene blue using synthesized granulated composites is investigated. It is found that the adsorption equilibrium is established after 250-300 minutes of contact between the solid and liquid phases. The kinetic curve is described by two models: pseudo-first-order and pseudo-second-order. These models exhibit a high correlation with experimental data, allowing their use in describing the kinetics of methylene blue adsorption processes. It is determined that methylene blue ions adsorb on ion exchange sites of Laponte particle and carboxyl groups of alginate, while hydroxyl groups =Fe-OH can also serve as active adsorption centers. The correlation coefficient values indicate the possibility of using the Langmuir and Freundlich models, with the Langmuir model providing a better fit to the experimental data. A decrease in adsorption capacity and affinity is observed with a change in the Zr:Fe ratio in strengthening solutions. Calculations demonstrate that the Fe100 sample exhibits the highest adsorption capacity and equilibrium constant, indicating its highest efficiency in dye removal. The synthesized granulated composites can be utilized as effective sorbent materials for water purification from cationic dyes, particularly methylene blue.

Key words: *laponte, granulated nanocomposite, sorption removal, alginate granules, dyes, methylene blue.*