

А. Н. ИМАНГАЛИЕВА*, Г. А. СЕЙЛХАНОВА, Д. Н. АКБАЕВА,
А. Б. РАХЫМ, Ж. Ж. КЕНЖАЛИНА

Казахский Национальный университет имени аль-Фараби,
Алматы, *runia_i91@mail.ru

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В работе представлены результаты исследования текстурных и сорбционных характеристик сорбента на основе бентонитовой глины (БГ) Динозаврового месторождения, модифицированной полимером - полиэтиленгликолем (ПЭГ). Показано, что практически все текстурные и адсорбционные характеристики БГ в результате модифицирования заметно улучшились. Удельная поверхность исходной БГ, полученная методом БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), равная $3 \text{ м}^2/\text{г}$, увеличилась почти в 11 раз и составила $32 \text{ м}^2/\text{г}$. На основе анализа результатов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и повышения адсорбционной активности по йоду установлено, что поверхность модифицированного сорбента имеет практически неоднородную текстуру, представленную преимущественно микропорами, средний размер которых составляет 1,71 нм. Рассчитаны константы сорбции ионов Cd^{2+} по теориям Ленгмюра и Фрейндлиха, которые равны $173,160 \text{ (дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}\text{)}$ и $258,820 \text{ (мг} \cdot \text{г}^{-1}\text{)(дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}\text{)}^n$, соответственно. Установлено, что процесс сорбции ионов кадмия описывается мономолекулярной теорией Ленгмюра, которая характеризуется наличием активных центров на поверхности сорбента. Установлен оптимальный режим процесса сорбции ионов Cd^{2+} в статических условиях: модифицированный сорбент, полученный обработкой БГ 1 % раствором ПЭГ, время контакта реагентов – 20 мин. В указанных условиях степень извлечения достигает ~ 99,0 %. Полученный в работе сорбент на основе бентонитовой глины может быть использован для эффективной очистки сточных вод от ионов кадмия. Это будет способствовать решению одной из актуальных проблем в области экологии и охраны окружающей среды.

Ключевые слова: бентонитовая глина, полиэтиленгликоль, кадмий, сорбция, изотерма сорбции.

Введение. Глобальная индустриализация привела к увеличению выбросов тяжелых металлов в окружающую среду, вызывая серьезные загрязнения почвы и воды [1]. Между тем, тяжелые металлы, не подвергаются биологическому разложению и имеют тенденцию к накоплению в живых организмах, вызывая различные заболевания и расстройства [2, 3].

Многотоннажные отходы производств образуются на предприятиях машиностроительной, металлургической, металлообрабатывающей, полиграфической, химической промышленности, горнообогатительных фабрик, в цехах нанесения металлических покрытий и окраски. Так, в Казахстане находятся следующие промышленные предприятия: нефтеперерабатывающие заводы, медеплавильные заводы в Центральном Казахстане, а также Петропавловский завод тяжелого машиностроения, Актюбинский завод хромовых соединений и другие, сточные воды которых содержат ионы тяжелых металлов (Fe^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} и др.). Среди тяжелых металлов одним из наиболее токсичных является кадмий, который вызывает серьезные экологические проблемы при техногенном загрязнении грунтовых вод. Кадмий относится к числу канцерогенных

веществ. Концентрация ионов кадмия $1\text{--}5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ оказывает негативное влияние на очистные сооружения, канализацию, а концентрация более $5,2 \text{ мг}/\text{дм}^3$ снижает эффект очистки сточных вод на фильтрах-перколяторах [6].

Известно [3-5], что для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов применяют биохимические, мембранные, электрохимические (электрокоагуляция, электродиализ, электрохимическое восстановление, гальванокоагуляция), реагентные, физико-химические (ионный обмен, адсорбция, коагуляция, обратный осмос, ультрафильтрация, магнитная обработка) методы. На практике широко применяются методы ионного обмена и сорбционный метод, которые основаны на использовании твердых адсорбентов. Эти методы эффективны при очистке сточных вод от ионов различных металлов. Указанные методы характеризуются простотой реализации, относительно низкой стоимостью, доступностью и высокой способностью извлекать загрязнители из промышленных объектов [7-9].

Многие адсорбенты, такие как глинистые материалы, активированный уголь, целлюлоза и ее производные, а также оксиды металлов обладают высокой емкостью при очистке сточных вод [10-12].

Активированный уголь считается наиболее конкурентоспособным и эффективным сорбентом для удаления ионов тяжелых металлов [12]. Тем не менее, использование активированного угля нецелесообразно в развивающихся странах из-за высоких затрат, связанных с производством и регенерацией отработанного угля. Глинистые сорбенты играют значительную роль в процессах очистки водных растворов от неорганических и органических загрязнителей. Однако в естественном состоянии они не все обладают высокой поглощающей способностью. Для придания высоких адсорбирующих, каталитических свойств их модифицируют. Среди методов активации природных сорбентов широко используется термическая активация, обработка кислотами и щелочами, неорганическими и органическими веществами.

Метод модифицирования органическими веществами известен не так давно [13]. Этот метод позволяет регулировать степень изменения структуры в широком диапазоне: от незначительного – за счет ионного обмена в структуре бентонита, до глубокого – деструкции при длительном воздействии реагента.

В настоящей работе для извлечения ионов кадмия (II) из водных растворов использован сорбционный метод. Целью работы является исследование процесса сорбции ионов кадмия модифицированной бентонитовой глиной Динозаврового месторождения, установление физико-химических характеристик полученного сорбента. Бентонитовую глину модифицировали полимерным лигандом – полиэтиленгликолем, который является нетоксичным и доступным реагентом. ПЭГ, имея в своем составе 2 атома кислорода, образует координационные соединения с ионами металлов.

Экспериментальная часть. Материалы и методы исследования.

В работе использованы следующие вещества:

- бентонитовая глина Динозаврового месторождения компании «B-clay» (Казахстан);
- $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч.;
- водорастворимый полимер полиэтиленгликоль (ПЭГ), выпускаемый «AppliChem» (Германия), молекулярная масса 6000 г/моль.

ПЭГ представляет собой полиэфир с химической формулой $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$ [14]. Молекулярная масса высокомолекулярных ПЭГ колеблется от 1500 до 6000 г/моль. ПЭГ растворим в воде, pH водных растворов колеблется в пределах 5,0 - 7,5.

Методика модифицирования БГ полиэтиленгликолем. Модифицирование бентонитовой глины проведено при нескольких концентрациях

ПЭГ-модификатора. С этой целью приготовлены 3 образца сорбента путем смешения 20 г БГ со 100 см³ 1 %, 2 % и 5 % водных растворов ПЭГ, при температуре 25 °С при перемешивании в течение 30 мин с последующей выдержкой в течение 24 ч. После чего полученные сорбенты были высушены при температуре 100 °С в течение 2 ч.

Методы исследования. Метод сканирующей электронной микроскопии (SEM/EDAX). Исследования морфологии образцов проведены на микроскопе QUANTA 3D 200i (FEI, США) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби.

Определение удельной поверхности методом БЭТ (теория Брунауэра, Эммета, Теллера) по данным адсорбции азота. Метод заключается в исследовании сорбции азота на поверхностях сорбента: предварительно обезгаженный образец охлаждается до температуры жидкого азота, и при постоянной температуре в системе над сорбентом устанавливается определенное давление P_1 [15]. Вследствие адсорбции азота оно понижается до равновесного давления P_p . Разница определяет количество адсорбированного газа (V). Измеряя ΔP для различных P_1 , строится график зависимости $V = T(P_p)$ и величина удельной поверхности определяется по уравнению:

$$A_{\text{БЭТ}} = V_m \cdot N_a \cdot a_m, \quad (1)$$

где $A_{\text{БЭТ}}$ – величина удельной поверхности,

N_a – число Авогадро,

a_m – величина посадочной площадки, занимаемая молекулой адсорбата (азота) в плотном монослое.

Исследование сорбции ионов Cd^{2+} модифицированной БГ. Исследование процесса сорбции проводилось в статических условиях. Сорбция иона Cd^{2+} была выполнена путем смешения 1,0 г полученного сорбента со 100 см³ водного раствора соли металла с известной концентрацией (2-10 мг/дм³) при постоянной температуре до наступления равновесия. Значение равновесного времени, определенное по кривым изменения адсорбционной емкости от времени контакта реагентов, равно 20 мин. Из раствора через каждые 30 мин отбирались пробы для определения содержания металла в растворе.

Исходную и остаточную концентрацию ионов кадмия в растворе определяли методом ААС на атомно-адсорбционном спектрофотометре Shimadzu 6200.

На основании результатов сорбции на глинистом сорбенте рассчитаны значения равновесной адсорбционной способности по формуле:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m, \quad (2)$$

где C_0 и C_e – соответственно исходная и равновесная концентрация Cd^{2+} мг/дм³;

V – объем раствора, дм³;

m – масса сорбента, г.

Результаты и их обсуждение. *Характеристика сорбентов.* В работе определены физико-химические характеристики сорбентов (таблица 1) согласно методикам [16-18].

Таблица 1 – Сорбционные характеристики сорбентов

Характеристика	БГ	БГ+ПЭГ
Влажность, %	8,64	4,90
Зольность, %	10,20	0,66
Удельная поверхность, м ² /г	3	32
Суммарный объем пор по ацетону, см ³ /г	29,05	19,12
Адсорбционная активность по йоду, %	30,68	40,08
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	3,295	2,140
Удельный объем пор, см ³ /г	0,001	0,014
Средний размер пор, нм	-	1,71

На основе анализа результатов (таблица 1) следует, что практически все текстурные и адсорбционные характеристики БГ в результате модифицирования заметно улучшились. Например, удельная поверхность исходной БГ, равная 3 м²/г, увеличилась почти в 11 раз и составила 32 м²/г. Повышение адсорбционной активности по йоду указывает на наличие микропористой структуры модифицированного сорбента.

Результаты исследования сорбентов методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рисунке 1. Сравнительный анализ микрофотографий свидетельствует о том, что сорбент, полученный в процессе модификации бентонитовой глины полимером ПЭГ, имеет практически неоднородную текстуру, представленную преимущественно микропорами (рисунок 1 б). В отличие от исходной бентонитовой глины (рисунок 1 а), частицы которой обладают различной формой и плотно прилегают друг к другу, модифицированный сорбент характеризуется более развитой поверхностью, которая способствует эффективной адсорбции ионов кадмия за счет наличия ПЭГ в открытой пористой структуре.

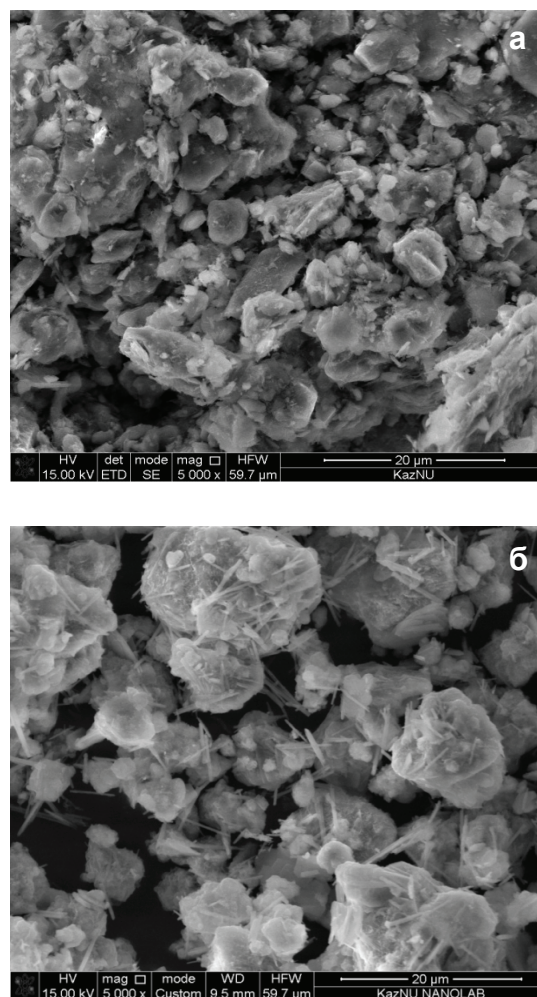


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов БГ (а) и БГ+ПЭГ (б) методом СЭМ

Таким образом, в результате модификации бентонитовой глины ПЭГ основные адсорбционные свойства сорбентов (удельная поверхность, суммарный объем пор и емкостные характеристики) возрастают (таблица 1).

Извлечение ионов Cd^{2+} модифицированной бентонитовой глиной из водных растворов.

Влияние концентрации модификатора на степень извлечения Cd^{2+} . С целью установления влияния концентрации модификатора ПЭГ на сорбционные характеристики БГ в процессах извлечения ионов кадмия исследования были проведены с БГ, модифицированной 1 %, 2 % и 5 % растворами полимера. Как видно из рисунка 2, степень извлечения (Е, %) ионов кадмия из водных растворов при повышении концентрации полимера-модификатора увеличивается незначительно (98,5-99,5 %). В связи с этим дальнейшие исследования проведены с бентонитовой глиной, модифицированной 1 % полиэтиленгликолем, что является экономически целесообразным.

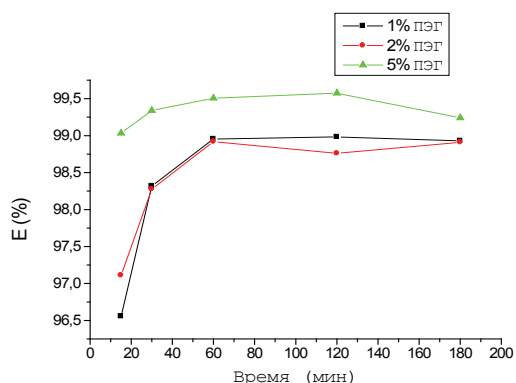


Рисунок 2 – Влияние концентрации модификатора (ПЭГ) на степень извлечения ионов Cd^{2+}

Влияние времени на процесс сорбции. Сорбция ионов Cd^{2+} модифицированной глиной в зависимости от времени контакта реагентов была изучена при температуре 25°C в интервале от 0 до 180 мин с шагом 30 мин, результаты показаны на рисунке 3.

Из рисунка 3 видно, что адсорбция исследуемых ионов сначала резко возрастает, а затем увеличивается постепенно, пока не достигает равновесия и остается постоянной. Скорость извлечения ионов кадмия значительно больше на начальном этапе. Высокая скорость удаления ионов на начальном этапе связана с тем, что первоначально все участки адсорбента были свободны и градиент концентрации растворенного вещества был высокий. С увеличением времени контакта от 20 до 180 мин ионы металла больше не адсорбируются, т.е. происходит «насыщение сорбента».

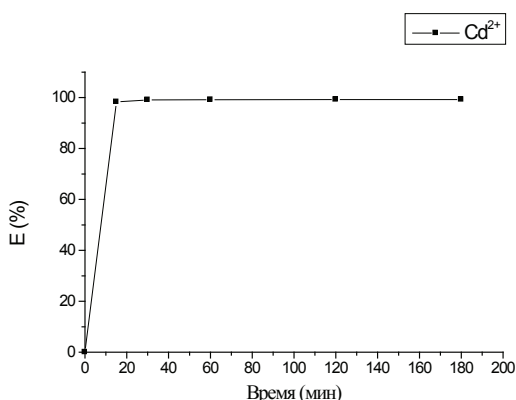


Рисунок 3 – Влияние времени на степень извлечения ионов Cd^{2+}

Период насыщения сорбента определяется природой, как сорбента, так и сорбата. Как видно из рисунка 3, сорбционное равновесие процесса извлечения ионов кадмия модифицированным сорбентом наступает через 20 мин.

Изотермы сорбции. Изотермы сорбции могут быть использованы при определении характера распределения ионов металла между адсорбентом и жидкой фазой в состоянии равновесия в зависимости от их концентрации. В данной работе были показаны наиболее часто используемые равновесные модели, изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха [19].

Линейная форма изотермы Ленгмюра выглядит следующим образом:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}} C_p \quad (3)$$

где K – равновесная константа адсорбции ($\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$),

A_{∞} – предельная адсорбционная емкость ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$),

A – адсорбция ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$),

C_p – равновесная концентрация ($\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$).

Изотерма Фрейндлиха – эмпирическое уравнение, которое описывает гетерогенные системы. Линейная форма изотермы Фрейндлиха выглядит так:

$$\lg A = \lg K + 1/n \lg C_p \quad (4)$$

где K ($(\text{мг} \cdot \text{г}^{-1})(\text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1})^n$) и $1/n$ – константы Фрейндлиха, связанные с сорбционной емкостью и интенсивностью поглощения адсорбента.

В таблице 2 представлены постоянные величины констант для соответствующих изотерм сорбции (рисунок 4), рассчитанные согласно теории Ленгмюра и Фрейндлиха.

На основе анализа полученных результатов установлено, что в отличие от уравнения Фрейндлиха, уравнение Ленгмюра лучше описывает сорбционную изотерму (корреляционные коэффициенты R^2 наиболее близки к единице). Поэтому согласно литературным данным [20], все сорбированные частицы взаимодействуют только с центрами сорбции и не контактируют друг с другом, следовательно, на поверхности сорбента, вероятно, образуется мономолекулярный сорбционный слой.

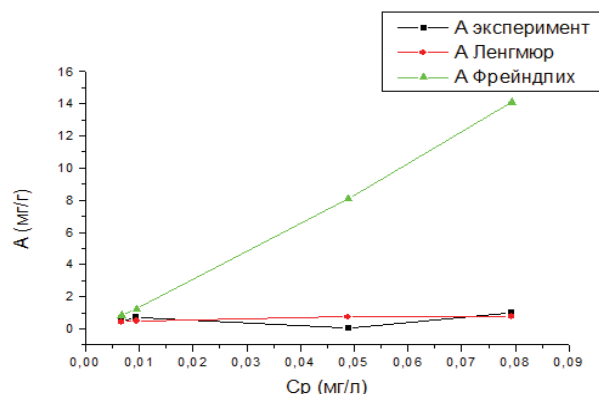


Рисунок 5 – Изотермы сорбции Cd^{2+} модифицированным сорбентом (БГ+ПЭГ)

Таблица 2 – Константы изотермы сорбции

Сорбент	изотерма Ленгмюра			изотерма Фрейндлиха		
	К ($\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$)	A ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$)	R ²	К ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) ($\text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) ⁿ	1/n	R ²
БГ+ПЭГ	173,160	0,825	0,707	258,820	1,148	0,633

Выводы. В настоящей работе впервые синтезирован сорбент на основе бентонитовой глины Динозаврового месторождения, модифицированной ПЭГ. Анализы СЭМ и БЭТ показали, что в результате модифицирования текстурные и сорбционные характеристики бентонитовой глины значительно улучшены. Было установлено влияние количества модификатора, начальной концентрации соли, времени контакта реагентов на адсорбцию ионов кадмия. Изотерма Ленгмюра лучше описывает процесс сорбции, чем изотерма Фрейндлиха, что свидетельствует об образовании мономолекулярного сорбционного слоя. Более того, степень извлечения ионов кадмия модифицированной глиной достигает (99,0±1,0) %. Полученные результаты показывают, что данный композиционный материал является высокоэффективным адсорбентом для извлечения ионов кадмия. Этот метод модифицирования, благодаря простым этапам подготовки, позволяет получить сорбенты с низкой стоимостью, что, безусловно, выгодно с точки зрения химического и экономичного использования бентонитовых глин. Следовательно, полученный сорбент может быть использован для очистки сточных вод на промышленном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Jamoussi F., Montiel A. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock // *J. Hazard. Mater.* – 2008 – № 156 – P. 412-420.
- 2 Jamil T.S., Ibrahim H.S., Abd El-Maksoud I.H., El-Wakeel S.T. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions // *Desalination* – 2010 – № 258 – P. 34–40.
- 3 Prasad M., Xu H.Y., Saxena S. Multi-component sorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto low-cost mineral adsorbent // *J. Hazard. Mater.* – 2008 – № 154 – P. 221-229.
- 4 Pagnanelli F., Mainelli S., Vegliò F., Toro L. Heavy metal removal by olivepomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling // *Chem. Eng. Sci.* – 2003 – № 58 – P. 4709-4717.
- 5 Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A.F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes // *Chemosphere* – 2006 – № 62 – P. 247-254.
- 6 Савич В.И., Парахин Н.В., Сычев В.Г., Степанова Л., Лобков В.Т., Америкунин Х.А., Щербakov А.Ю., Романчик Е.А. Почвенная экология. – Орел: Орел ГАУ, 2002. – С. 546.
- 7 Petrus R., Warchol J.K. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems // *Water Res.* – 2005 – № 39 – P. 819-830.
- 8 Sprynsky M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺,

and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006 – № 304 – P. 21-28.

9 Kobya M., Demirbas E., Senturk E., Ince M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone // *Bioresour. Technol.* – 2005 – № 96 – P. 1518-1521.

10 Rauf N., Ikram M., Tahir S. Adsorption Studies of Cu (II) from aqueous/acidic solutions onto bentonite // *Adsorption Sci. Technol.* – 1999 – № 17 – P. 431.

11 Banat F., Al-Asheh S. Biosorption of phenol by chicken feathers // *Environ. Eng. Policy.* – 2000 – № 2 – P. 85.

12 Youssef A.M., El-Nabarawy Th., Samra S.E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions // *J. Colloids Surf. A.* – 2004 – № 235 – P. 153-163.

13 Гамзаева У. Г., Татаева С. Д., Ахмедов С. А. Групповое концентрирование Zn, Cu, Cr и Mn модифицированными сорбентами и их определение в биологических объектах // *Материалы 5 Всероссийск. конф. по анализу объектов окружающей среды с межд. участием* – СПб, 2003. – С. 313.

14 Самохин С.П., Бикмухаметова О.Р., Пожарская Г.И. Агрегация в водных растворах полиэтиленгликоля // *Науч. труды Института теплофизики УРО РАН 1* – Екатеринбург, 1997. – С. 159-167.

15 Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. – Т. 1. – М.: ИЛ, 1948. – С. 783.

16 ГОСТ 12852.6-77. Бетон ячеистый. Метод определения сорбционной влажности. Введен с 01.07.1978. – М.: Государственный стандарт союза, 1980.

17 ГОСТ РФ 55960-2014. Уголь активированный. Стандартный метод определения зольности. Введен с 2010.07.01. – М.: Стандартинформ, 2011. – С. 36.

18 ГОСТ ISO 1304-2013 Ингредиенты резиновой смеси. Углерод технический гранулированный. Определение числа адсорбции йода. Введен с 2008.07.01. – М.: Стандартинформ, 2009.

19 Green-Ruiz C., Rodriguez-Tirado V., Gomez-Gil B. Cadmium and zinc removal from aqueous solutions by *Bacillus jeotgalli*: pH, salinity and temperature effects // *Bioresour. Technol.* – 2008, № 99 – P. 3864-3870.

20 Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw // *Bioresour. Technol.* – 2009, № 100. – P. 211-219.

REFERENCES

- 1 Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Jamoussi F., Montiel A. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *J. Hazard. Mater.* **2008**. 156. P. 412-420 (in Eng.).
- 2 Jamil T.S., Ibrahim H.S., Abd El-Maksoud I.H., El-Wakeel S.T. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions. *Desalination* **2010**. 258. 34–40 (in Eng.).
- 3 Prasad M., Xu H.Y., Saxena S. Multi-component sorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto low-cost mineral adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2008**. 154. 221-229 (in Eng.).
- 4 Pagnanelli F., Mainelli S., Vegliò F., Toro L. Heavy metal removal by olivepomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. *Chem. Eng. Sci.* **2003**. 58. 4709-4717 (in Eng.).
- 5 Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A.F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*. **2006**. 62. 247-254 (in Eng.).
- 6 Savich V.I., Parahin N.V., Sychev V.G., L. Stepanova, Lobkov V.T., Amerguzhin H.A., Shherbakov A.Ju., Romanchik E.A. *Pochvennaya ehkologiya* (The soil ecology). Орел: GAU. **2002**. 546 (in Russ.).

- 7 Petrus R., Warchol J.K. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems. *Water Res.* **2005**. 39. 819-830 (in Eng.).
- 8 Sprynsky M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**. 304. 21-28 (in Eng.).
- 9 Kobyas M., Demirbas E., Senturk E., Ince M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* **2005**. 96. 1518-1521 (in Eng.).
- 10 Rauf N., Ikram M., Tahir S. Adsorption Studies of Cu (II) from aqueous/acidic solutions onto bentonite. *Adsorption Sci. Technol.* **1999**. 17. 431 (in Eng.).
- 11 Banat F., Al-Asheh S. Biosorption of phenol by chicken feathers. *Environ. Eng. Policy.* **2000**. 2. 85 (in Eng.).
- 12 Youssef A.M., El-Nabarawy Th., Samra S.E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions. *J. Colloids Surf. A.* **2004**. 235. 153-163 (in Eng.).
- 13 Gamzaeva Y. G., Tataeva S. D., Ahmedov S. A. *Gryppovoe koncentrirovaniye Zn, Cu, Cr i Mn modifitsirovannymi sorbentami i ih opredeleniye v biologicheskikh obektakh* (Group Concentration of Zn, Cu, Cr and Mn by modified sorbents and their determination in biological objects). *Materialy 5 Vserossiysk. konf. po analizu obektov okryzhaushei sredi s mejd. Ychastiem* (Materials of 5th All-Russian. Conf. Analysis of the environment with int. participating). Saint Petersburg, Russia, **2003**. 313 (in Russ.).
- 14 Samohin S.P., Bikmuhametova O.R., Pozharskaya G.I. *Agregatsiya v vodnykh rastvorakh polijetilenglikolja* (Aggregation in aqueous solutions of polyethyleneglycol). *Nauch. Trudy Instituta teplofiziki URO RAN 1* (Sci. Proceedings of the Institute of Thermal Physics Ural Branch of RAS), Ekaterinburg, Russia, **1997**. 159-167 (in Russ.).
- 15 Brunauer S. *Adsorbtsiya gazov i parov* (The adsorption of gases and vapors). T. 1. Moscow: IL (Foreign Literature), **1948**. 783 (in Russ.).
- 16 GOST 12852.6-77. *Beton yacheistyy. Metod opredeleniya sorbtsionnoy vlazhnosti* (Concrete honeycomb. Method for determination of moisture sorption). From 01.07.1978. Moscow: Gosudarstvennyy standart sojuza (State Union Standard). **1980**. (in Russ.).
- 17 GOST RF 55960-2014 *Ugol' aktivirovannyj. Standartnyj metod opredeleniya zol'nosti* (Activated carbon. The standard method for determination of ash). From 01.07.2010. Moscow: Standartinform. **2011**. 36 (in Russ.).
- 18 GOST ISO 1304-2013 *Ingredienty rezinovoy smesi. Uglerod tehnikeskij granulirovannyj. Opredeleniye chisla adsorbtsii joda* (Rubber compounding ingredients. Technical carbon granulated. Determination of iodine adsorption). From 2008.07.01. Moscow: Standartinform. **2009**. (in Russ.).
- 19 Green-Ruiz C., Rodriguez-Tirado V., Gomez-Gil B. Cadmium and zinc removal from aqueous solutions by Bacillus jeotgali: pH, salinity and temperature effects. *Bioresour. Technol.* **2008**. 99. 3864-3870 (in Eng.).
- 20 Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresour. Technol.* **2009**. 100. 211-219 (in Eng.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл жұмыста динозаврлы кен орының бентонит сазды полимермен (полиэтиленгликоль) модификацияланған сорбенттің текстуралық және сорбциялық сипаттамаларының нәтижелері ұсынылған. Мұнда іс жүзінде БС түрлендіру арқылы барлық адсорбция және текстуралық сипаттамаларын айтарлықтай жақсартылғаны көрсетілген: 3 м²/г тең БЭТ әдісі бойынша алынған бастапқы БС меншікті бетінің ауданы 16 есе өсті және 32 м²/г болды. Сканды электрондық микроскопия (СЭМ) нәтижелерін талдау және йоддың адсорбциялық активтілігі арттырылған арқылы түрлендірілген сорбенттің беті негізінен біртекті болып бейнеленгені және олардың микропоралардың орташа мөлшері 1,71 нм тең екені табылды. Ленгмюр және Фрейндлих теориялары бойынша Cd^{2+} иондарының сорбция тұрақтылары есептелген, олардың мәндері 173,160 (дм³·мг⁻¹) мен 258,820 (мг·г⁻¹)(дм³·г⁻¹)ⁿ, сәйкесінше тең. Кадмий иондарының адсорбция процесі Ленгмюр мономолекулярлық сорбциялық қабатының қалыптасу теориясына сәйкес келеді, ол адсорбент бетінде белсенді орталықтары болуымен сипатталады. Статикалық жағдайда Cd^{2+} иондарының сорбциялық процесінің оңтайлы жағдайлары табылған: модификатор саны 1%, реагент байланыс уақыты - 20 мин, кадмий иондарының өндіру дәрежесі (99,0 ± 1,0) % жетеді. Бентонит сазы негізінде алынған сорбентті ағынды суларды кадмий иондарынан тазалау үшін пайдалануға болады. Бұл экология және қоршаған ортаны қорғау саласындағы өзекті мәселелерінің біреуін шешуге көмектеседі.

Түйінді сөздер: бентонит сазы, полиэтиленгликоль, кадмий, сорбция, адсорбция изотермасы.

SUMMARY

This paper presents the results of a study of textural and sorption characteristics of sorbent based on bentonite clay (BC) from Dinosaur deposit and modified by polyethylene glycol (PEG). It is shown that practically all the adsorption and textural characteristics were significantly improved by modifying BC. The specific surface area of the original BC obtained by the BET (Brunauer Emmett Teller) method equal to 3 m²/g increased almost 11 times and becomes 32 m²/g. Based on results of scanning electron microscopy (SEM) and increase of adsorptive activity on iodine it was determined that the surface modified sorbent has practically inhomogeneous texture provided with predominantly micropores, which an average size is 1.71 nm. The sorption constants of Cd^{2+} ions were calculated by the theories of Langmuir and Freundlich, which are 173.160 (dm³ · mg⁻¹) and 258.820 (mg · g⁻¹) (dm³ · g⁻¹)ⁿ, respectively. It is found that the process of cadmium ions sorption is described by the Langmuir monomolecular theory, which is characterized by the presence of active sites on the adsorbent surface. Optimal conditions for process of Cd^{2+} ion sorption under static conditions: modified sorbent, obtained from BC and 1 % solution of PEG, reactants contact time – 20 min, at which the degree of extraction reaches up to ~ 99.0%. Obtained in the work sorbent based on bentonite clay can be used for the treatment of wastewater from cadmium ions. This contributes to solving one of the pressing issues in the field of ecology and environmental protection.

Keywords: bentonite clay, polyethyleneglycol, cadmium, sorption, adsorption isotherm.

Поступила 29.03.2016