

УДК 543.3.422.546

СОРБЦІЯ ХРОМУ (VI) НА МОДИФІКОВАНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ

О. Мищук, С. Мідяний

*Львівський національний університет ветеринарної медицини
та біотехнологій імені Степана Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна*

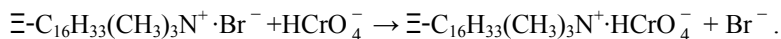
Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту, модифікованого гексадецилтриметиламоній бромідом стосовно хрому (VI) в статичних умовах. За оптимальних умов адсорбційна ємність клиноптилоліту становить 0,5 мг/г, десорбентом є 5 М H₂SO₄. Досліджено вплив сторонніх аніонів на адсорбцію Cr(VI).

Ключові слова: сорбція, клиноптилоліт, гексадецилтриметиламоній бромід, хром(VI).

Останнім часом зростає рівень забруднення поверхневих та ґрунтових вод сполуками токсичних металів. Основним джерелом забруднення водою сполуками хрому, ртуті, кадмію є промислові стоки підприємств машинобудівної, металургійної промисловості. Одні з небезпечних забруднювачів довкілля – сполуки хрому. Токсичність та біологічна активність цього елемента залежить від його загальної кількості та від окисно-відновного стану. Зокрема, сполуки три- та шестивалентного хрому виявляють протилежну фізіологічну дію. Якщо мікрокількості сполук Cr(III) відіграють важливу роль у метаболізмі ссавців, то сполуки Cr(VI) виявляють токсичну дію на біологічні системи та канцерогенну – на людей. Порівняно зі сполуками Cr(III) сполуки хрому(VI) є розчинними в широкому інтервалі рН, мають більшу мобільність, а тому є більш небезпечними для живих організмів. Крім того, шкідливий вплив шестивалентного хрому посилюється внаслідок того, що негативно заряджені йони HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ обмежено зазнають сорбування глинами, що сприяє підвищенню їхньої мобільності та посиленню небезпечної дії [1].

Відомо, що природні цеоліти є катіонообмінниками і тому не можуть сорбувати аніони. Модифікація поверхні цеолітів поверхнево-активними речовинами (ПАР) дає змогу використовувати їх як нові ефективні сорбенти органічних сполук та аніонів [2]. З цією метою широко використовують катіонні ПАР, молекули яких містять довгі алкільні радикали з кінцевою четвертинною амонійною групою. Це такі тетраалкіламонійні солі, як гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА-Br), гексадецилетилдиметиламоній бромід (ГДЕДМА-Br), октадецилтриметиламоній бромід, триметилстеариламоній хлорид, а також деякі піридинієві солі, зокрема гексадецилпіридиній бромід (ГДП-Br) [1]. Такі та подібні модифіковані цеоліти використано як ефективні сорбенти SO₄²⁻ [3], As(III, V) [4,5], Cr(VI) [1,2,5,6], NO₃⁻, J⁻ [4].

У праці [7] описано механізм модифікації цеоліту катіонними ПАР, зокрема ГДТМА-Вг. Процес модифікації відбувається завдяки заміщенню йонів, що входять до складу обмінного комплексу цеоліту, зокрема Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} або H^+ , катіонами ПАР. Внутрішні канали цеоліту є недоступними для об'ємних молекул ПАР, а тому обмін відбувається лише на поверхні сорбенту. У разі низької концентрації ПАР її катіони обмінюються з катіонами обмінного комплексу цеоліту, унаслідок чого утворюється мономолекулярний шар ПАР (рис. 1). Якщо ж концентрація ПАР перевищує значення критичної концентрації міцелоутворення, тоді на поверхні цеоліту утворюється бімолекулярний шар (рис. 2). У цьому випадку така органомодифікована поверхня цеоліту набуває додатного заряду завдяки алкіламонійним групам, що напрямлені до навколишнього розчину. Додатний заряд алкіламонійної групи збалансований протийонами (Br^- , Cl^-) і сорбція аніонів з розчину, наприклад гідрогенхромату, відбувається заміщенням цих протийонів, тобто за механізмом іонного обміну [6, 7]:



Під час дослідження сорбційних процесів Cr(VI) на модифікованих цеолітах виявлено, що сорбційна ємність цеоліту залежить від родовища, способу активації та модифікації його поверхні. Зокрема, у разі модифікації ГДЕДМА-Вг та ГДП-Вг клиноптилоліту з родовища о. Куба адсорбційна ємність становила 0,42 та 0,62 мг/г Cr(VI) , відповідно [2]. У праці [8] для модифікованого ГДТМА-Вг-шабазиту це значення становило 5,8 мг/г, а для ГДТМА-клиноптилоліту – 2,27 мг/г [9]. Для модифікованого ГДП-Вг клиноптилоліту і шабазиту сорбційна ємність стосовно Cr(VI) становила, відповідно, 1,8 та 2,0 мг/г [1].

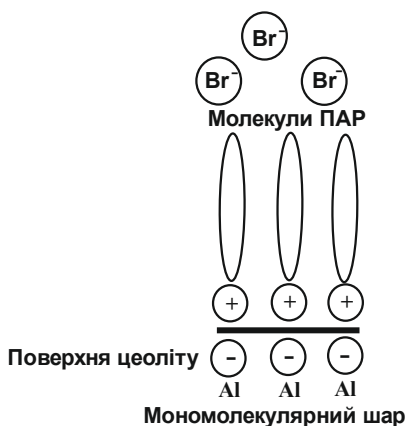


Рис. 1. Схема утворення мономолекулярного шару ГДТМА-Вг на поверхні цеоліту.

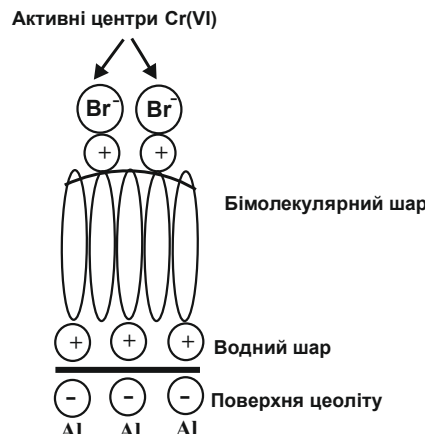


Рис. 2. Схема утворення бімолекулярного шару ГДТМА-Вг на поверхні цеоліту.

Оскільки зразки цеолітів з різних регіонів мають різну адсорбційну ємність стосовно Cr(VI) , то нашою метою було дослідження адсорбційних властивостей модифікованого ГДТМА-Вг Закарпатського клиноптилоліту Сокириницького родовища стосовно Cr(VI) .

Клиноптилоліт з родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % основного компонента. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка, %) має такий вигляд: $\text{SiO}_2 - 67,29$; $\text{TiO}_2 - 0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26$; $\text{FeO} - 0,25$; $\text{MgO} - 0,99$; $\text{CaO} - 3,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,66$; $\text{K}_2\text{O} - 2,76$; $\text{H}_2\text{O} - 10,90$ [10].

У роботі використовували реактиви марки х.ч. та ч.д.а. Стандартний розчин Cr(VI) готували розчиненням відповідної наважки K_2CrO_4 в дистильованій воді. Концентрацію Cr(VI) в розчинах визначали фотометричним методом з дифенілкарбазидом згідно з [11]. Оптичну густину вимірювали фотоколориметром SPECOLL 11 відносно дистилляту при $\lambda = 540$ нм за товщини поглинального шару 1 см.

Розчин ГДТМА-Вг (Fluka-Aldrich, США) готували розчиненням відповідної наважки в дистильованій воді. Концентрацію ГДТМА-Вг у водному розчині визначали фотометричним методом за реакцією утворення іонного асоціату з бромкрезоловим синім та подальшою його екстракцією хлороформом згідно з [12]. Оптичну густину екстракту вимірювали фотоколориметром SPECOLL 11 відносно хлороформного екстракту барвника без ПАР при $\lambda = 400$ нм за товщини поглинального шару 1 см.

Процедура підготовки кислотно модифікованого цеоліту була такою. Цеоліт (фракція 0,2–0,3 мм) витримували в 1 М HCl протягом доби [13]. Зразок відфільтровували і промивали дистильованою водою, висушували та прожарювали протягом 2 год. До 20 г підготовленого таким способом цеоліту додавали 170 мл 0,06 М ГДТМА-Вг [2]. Таку суміш струшували за кімнатної температури протягом 10 год. Суміш відцентрифугували і модифікований цеоліт промивали декілька разів дистильованою водою, після чого сорбент висушували за кімнатної температури.

Аналогічно проводили модифікацію ПАР природної форми цеоліту, який попередньо промивали дистильованою водою і висушували за кімнатної температури.

Кількість сорбованої поверхнею цеоліту ПАР визначали так. Термогравіметричними дослідженнями автори [6] з'ясували, що при $t = 35$ °C з поверхні клиноптилоліту відбувається десорбція 78 % ГДТМА-Вг, сама ж ПАР за цих умов не розкладається. Тому ми проводили десорбцію ПАР таким способом. До 0,5 г органоцеоліту додавали 50,0 мл H_2O , нагрівали до 50 °C протягом 5 хв, розчин струшували на електрострушувачі протягом 5 хв і ще гарячим зливали в стаканчик декантацією. Після охолодження аліквоту досліджуваного розчину переносили в ділильну лійку та визначали вміст ПАР, як зазначено вище.

Сорбцію Cr(VI) на модифікованому цеоліті досліджували в статичних умовах. Для цього в конічну колбу вносили 0,5 г сорбенту та 20 мл розчину K_2CrO_4 з концентрацією Cr(VI) 50 мкг/мл. За кімнатної температури вміст колби струшували електрострушувачем до моменту настання рівноваги. Ми виявили, що адсорбційна рівновага усталюється протягом 40 хв. Після цього розчин відокремлювали від сорбенту і визначали вміст несорбованого хрому(VI). Маса адсорбованого хрому визначали за таким рівнянням, мг/г:

$$m(\text{Cr}) = V \cdot \frac{C_0 - C_p}{m_{\text{сорб.}}}$$

де C_0 – вихідна концентрація Cr(VI) , мкг/мл; C_p – рівноважна концентрація Cr(VI) , мкг/мл; V – об'єм розчину, мл; $m_{\text{сорб.}}$ – маса сорбенту, г.

Процеси десорбції вивчали за статичних умов. До промитого кілька разів дистильованою водою сорбенту додавали 5 мл розчину десорбенту, який контактував з цеолітом 10 хв. Розчин десорбенту зливали в мірну колбу. Для повного вилучення Cr(VI) процес повторювали двічі. Потім сорбент промивали дистильованою водою і промивні води також вносили в цю ж мірну колбу. Визначали вміст Cr(VI), як зазначено вище.

Результати досліджень та їхнє обговорення.

Ми виконували модифікацію ПАР природної форми цеоліту і кислотно модифікованої. З'ясовано, що кількість сорбованої ПАР, відповідно, становила $0,5 \cdot 10^{-6}$ моль та $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 г сорбенту. Імовірно, таку різницю в кількості сорбованої ПАР на кислотній і природній формах цеоліту можна пояснити тим, що малі за розмірами йони гідрогену, які переважають в обмінному комплексі Н-модифікованого клиноптилоліту [13], ефективніше обмінюються на катіони ПАР, ніж катіони обмінного комплексу природної форми сорбенту.

Оскільки сорбційна ємність органомодифікованих цеолітів стосовно аніонів є пропорційною до кількості сорбованої ПАР, то подальші дослідження ми проводили на кислотно модифікованому клиноптилоліті.

Досліджено вплив попередньої температурної активації кислотної форми цеоліту. Зразки Н-форми цеоліту відпалювали протягом 2 год за температури 100, 200, 300, 400 та 500 °С. Після охолодження в ексікаторі проводили модифікацію зразків цеоліту ГДТМА-Вr, як зазначено вище. Досліджували адсорбційні властивості модифікованих зразків стосовно Cr(VI). Виявлено, що температурна активація Н-форми клиноптилоліту в інтервалі від 100 до 500 °С не призводить до суттєвої зміни адсорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Cr(VI) і становить 500 мкг Cr(VI)/г сорбенту, тоді як адсорбційна ємність висушеного за кімнатної температури Н-цеоліту і модифікованого ГДТМА-Вr становить 150 мкг/г сорбенту. Подальші дослідження ми проводили зі зразками клиноптилоліту, прожареними при 100 °С.

Вивчено адсорбційні властивості модифікованого клиноптилоліту залежно від кислотності водного розчину. Потрібне значення рН створювали за допомогою розведених розчинів NaOH та H₂SO₄ (рис. 3). Як бачимо з рис. 3, сорбція Cr(VI) є практично сталою в інтервалі рН 3–9. Одержані результати засвідчують, що сорбція Cr(VI) не залежить від його аніонної форми (HCrO₄⁻ чи CrO₄²⁻). За вищих значень рН сорбційна здатність клиноптилоліту щодо Cr(VI) зменшується, що можна пояснити конкурентним впливом ОН⁻-іонів з HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ за адсорбційні центри модифікованого клиноптилоліту [1], а також частковою десорбцією ГДТМА-Вr з поверхні цеоліту при рН > 10.

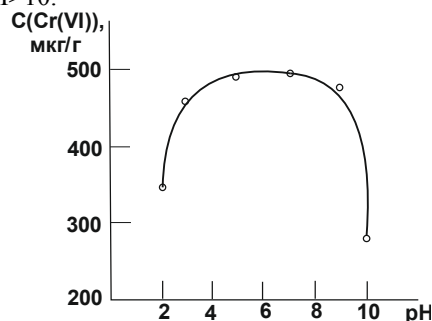


Рис. 3. Залежність сорбції Cr(VI) від рН.

При $\text{pH} < 3$ сорбційна ємність сорбенту починає зменшуватись. Ми вважаємо, що однією з причин такої залежності може бути той факт, що з підвищенням кислотності середовища зростає концентрація аніонів кислотного залишку, а отже, посилюється конкуренція за адсорбційні центри між HCrO_4^- ($\alpha_{\text{HCrO}_4^-} = 99\%$) і SO_4^{2-} . Таке припущення ми зробили на підставі вивчення впливу сторонніх іонів на сорбцію Cr(VI) (див. таблицю).

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність модифікованого клиноптилоліту стосовно Cr(VI) ($C_{\text{Cr(VI)}} = 10$ мкг/мл)

Аніон	Допустимий кратний вміст
NO_3^-	50
Cl^-	150
SO_4^{2-}	40
CO_3^{2-}	30
PO_4^{3-}	20

З таблиці бачимо, що при $C_{\text{Cr(VI)}} = 10$ мкг/мл допустимий вміст SO_4^{2-} становить 400 мкг/мл, тоді як при $\text{pH} 2$ вміст сульфат-іонів буде становити 480 мкг/мл, що перевищує допустимий вміст.

Зазначимо, що залежність сорбційної ємності модифікованих цеолітів стосовно Cr(VI) від кислотності середовища значно залежить від природи цеоліту і має різний характер. Зокрема, сорбційні властивості для модифікованого ГДТМА-Вг клиноптилоліту кубинського родовища стосовно Cr(VI) є практично сталими в широкому інтервалі pH [2]. У разі модифікації клиноптилоліту і шабазиту ГДП-Вг автори [1] зазначають про незначну залежність адсорбційної здатності модифікованого клиноптилоліту від кислотності середовища, тоді як для модифікованого шабазиту максимальна сорбційна ємність простежується при $\text{pH} 3-5$. Клиноптилоліт мексиканського родовища [6], модифікований ГДТМА-Вг, виявляє максимальну сорбційну ємність при $\text{pH} 6$. Потенціометричним титруванням автори з'ясували, що при $\text{pH} 8$ поверхня органомодифікованого цеоліту є нейтральною, відповідно, при $\text{pH} > 8$ – негативно зарядженою, тому однойменно заряджені хромат-іони поверхня сорбенту відштовхує. Проте при $\text{pH} < 8$ поверхня сорбенту притягує аніони Cr(VI) .

Ми виконали пошук ефективних десорбентів Cr(VI) . Оскільки десорбція хрому (VI) відбувається як у кислому, так і в лужному середовищі, то ми апробували розчини сульфатної кислоти та натрій карбонату різних концентрацій. Виявлено, що з підвищенням концентрації H_2SO_4 швидкість десорбції та ступінь вилучення хрому (VI) зростають. Оптимальним десорбентом є 5 М розчин H_2SO_4 , у якому ступінь вилучення Cr(VI) становить 97%. Проте після десорбції клиноптилоліт необхідно повторно модифікувати ПАР для подальшого його використання.

У разі використання 0,1 М розчину Na_2CO_3 як десорбента ступінь вилучення Cr(VI) становить 70 % , а швидкість десорбції є значно меншою, ніж у випадку використання сульфатної кислоти.

Отже, можна стверджувати, що в інтервалі рН 3–9 максимальна адсорбційна ємність модифікованого ГДТМА-Вг закарпатського клиноптилоліту становить 0,5 мг Cr(VI)/г. Для десорбції доцільно використовувати 5 М H_2SO_4 .

1. *Yubin Z., Heesoo W., Junboun P.* Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide modified natural zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 130. P. 83–91.
2. *Perez Cordoves A. I., Granda Valdes M.* Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. Vol. 109. P. 38–48.
3. *Li Z., Bowman R. S.* Counterion effects on the sorption of cationic and chromate on natural clinoptilolite // *Environmental Science Technology*. 1997. Vol. 31. P. 2407.
4. *Li Z., Beachner R.* et al. Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 105. P. 291–297.
5. *Shvarnakar V., Agravai N., Tomar R.* Sorption of Cr(VI) & As(V) on HDTMA-Modified Zeolites // *Engineering Research*. 2011. Vol. 2. P. 1–9.
6. *Leyva-Ramos R., Jacobo-Azura A.* et al. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution on a surfactant-modified zeolite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. Vol. 330. P. 35–41.
7. *Sullivan E. J., Hunter D. B., Bowman R. S.* Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy // *Clays and Clay Minerals*. 1997. Vol. 45. P. 42–53.
8. *Majdan M., Pitkus S.* Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates // *Journal of Molecular Structure*. 2006. Vol. 791. P. 53.
9. *Warchol J., Misaelidis P.* et al. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate // *Journal of Environmental Engineering*. 2005. Vol. 131. P. 434.
10. *Тарасевич Ю. В., Поляков В. Е., Пенчов В. Ж.* и др. Ионнообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13. № 2. С. 132–140.
11. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
12. *Перевощикова Н. Б., Азиатцева Ю. А.* Количественное определение поверхностноактивных веществ различной природы в водных растворах // *Вестн. Удмуртского ун-та*. 2010. Вып. 2. С. 54–65.
13. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Y. B.* et al. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 60. P. 183–196.

SORPTION OF Cr (VI) BY MODIFIED CLINOPTILOLITE**O. Mytsuk, S. Midyanyj**

*University of Veterinary Medicine and Biotechnologies
Named after S. Z. Gzhytskyj,
Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine*

Analysis of literature data demonstrates us the clinoptilolite samples from different regions exhibit different sorptions processes. The goal of our investigations was to study the adsorption properties of a Transcarpathian clinoptilolite modified with cationic surfactants hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HDTA). The adsorption properties of surfactant modified Transcarpathian clinoptilolite on the removal Cr (VI) was studied in batch technique. The influence of preliminary acid and temperature treatment of clinoptilolite on the adsorption capacity towards HDTMA and Cr (VI) was investigated. The mineral was treated with 1 M HCl during 24 h. It was demonstrated that H-form of zeolite has more affinity towards HDTMA than natural form of the one. The amount of surfactant adsorbed is $2.1 \cdot 10^{-5}$ and $0.5 \cdot 10^{-6}$ mols/g accordingly. Considerable increasing of the adsorption capacity of H-clinoptilolite towards HDTA compared to the natural form of the one is connected with dominating role of H^+ -ions in the exchangeable complex of H-form of the zeolite. Thus the access for surfactant cations to adsorptive-active centers considerably simplifies. The obtained results demonstrated that the adsorption properties of acid activated HDTA clinoptilolite towards Cr (VI) strongly depend on the preliminary thermal treatment of the H-clinoptilolite. Species of H-zeolite was calcined at 100, 200, 300, 400 and 500°C for 2 h. After cool-down period the sample was modified with HDTMA. Adsorption capacity of these samples towards Cr (VI) was studied. Maximum mass of Cr (VI) adsorbed on the H- clinoptilolite dried at room temperature is 0.15 mg/g. Otherwise the adsorption properties towards Cr (VI) of the H-clinoptilolite calcined in the range of 100–500 °C is almost constant. The maximum mass of Cr (VI) adsorbed is 0.5 mg/g. The H-clinoptilolite calcined at 100 °C was used in further investigations. The influence of solution acidity on the sorption process was studied. The adsorption capacity of HDTM-clinoptilolite is little dependent on the solution pH values within 3–9.

In optimal conditions the maximum mass of Cr (VI) adsorbed on the clinoptilolite is 0.5 mg/g.

The conditions of desorption of Cr (VI) was investigated. The solution of 5 M H_2SO_4 is the best desorbent of the one. The influence of different anions on the removal of Cr (VI) was studied. The determination of 10 µg/ml of Cr (VI) was not affected by NO_3^- (50-fold maximum permissible concentration (MPS)); Cl^- (150-fold MPS); SO_4^{2-} (40- fold MPS); CO_3^{2-} (30-fold MPS); PO_4^{3-} (20-fold MPS).

Key words: sorption, clinoptilolite, hexadecyltrimethyl ammonium bromide, chrome (VI).

Стаття надійшла до редколегії 07.10.2015

Прийнята до друку 12.01.2016