

Paulina SOBOLEWSKA¹

SORPCJA CHROMU (VI) NA MODYFIKOWANYCH ZEOLITACH NATURALNYCH

Celem badań było wyznaczenie równowagi sorpcji jonów chromu (VI) z roztworów wodnych na modyfikowanych zeolitach naturalnych pochodzących z Włoch i USA. Do syntezy organo-zeolitów zastosowano HDTMA-Br w ilości dwukrotnej pojemności kationowymiennej zeolitów (2,0 ECEC). Badania przeprowadzono w warunkach nieprzepływowych przy odczynie pH równym 3,0; 4,0 i 5,0 w temperaturze pokojowej. Największą efektywność sorpcji jonów Cr(VI) uzyskano dla chabazytu przy pH=4 i uziarnienia poniżej 0,25 mm, kiedy w roztworze dominowały jony wodorochromianowe HCrO_4^- .

Słowa kluczowe: sorpcja, modyfikacja, zeolity, organo-zeolity, chrom (VI), HDTMA

1. Wstęp

Wiele gałęzi przemysłu wykorzystuje chrom w różnych procesach przemysłowych, w szczególności w handlu i obróbce metali, garbarstwie, galwanizacji, produkcji farb i wyrobów chemicznych, w przemyśle fotograficznym, w zakładach lotniczych oraz przemyśle samochodowym [8, 19, 10]. Na skutek tych działań jony chromu obecne w ściekach, odpadach, opadach atmosferycznych i zanieczyszczeniach gazowych wprowadzane są do wody i gleby, a tym samym do roślin, zwierząt i ludzi stanowiąc znaczące źródło emisji do środowiska.

Podwyższone zawartości chromu w środowisku naturalnym nie są obojętne dla zdrowia i życia ludzi oraz rozwoju biotycznej części środowiska [14]. Chrom trójwartościowy w niskich stężeniach jest pierwiastkiem niezbędnym dla funkcjonowania organizmu żywego [17]. W wyższych stężeniach może wywołać poważne zmiany immunologiczne w organizmach ssaków [6]. Chrom (VI) cechuje się wysoką toksycznością, wykazuje też działania mutagenne, teratogenne i kancerogenne, najczęściej powoduje raka płuc [1]. Najczęściej w środowisku naturalnym występuje w formie anionów: takich jak: H_2CrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- i CrO_4^{2-} .

¹ Autor do korespondencji: Paulina Sobolewska, Politechnika Rzeszowska, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, 35-959 Rzeszów, al. Powstańców Warszawy 12, tel. + 48 (017) 743 2381, e-mail: psobolew@prz.edu.pl

Najwyższe dopuszczalne stężenie chromu ogólnego w wodzie przeznaczonej do spożycia w Polsce wynosi $0,05 \text{ mg/dm}^3$, a Cr(VI) – $0,02 \text{ mg/dm}^3$ [11, 12, 13].

Konwencjonalnymi metodami stosowanymi do usuwania jonów metali ze środowiska wodnego są chemiczne strącanie, wymiana jonowa, wydzielanie elektrochemiczne, separacja membranowa, adsorpcja oraz filtracja membranowa [7]. Większość z tych metod jest efektywna, ale droga i często wymaga zachowania ścisłych reżimów technologicznych. Metody oparte na zjawisku sorpcji są uznawane nie tylko za skuteczne, ale też za selektywne. Powszechnie stosowanymi sorbentami są węgle aktywne i syntetyczne wymiennicze jonowe. Materiały te są drogie i mało selektywne, zatem ich zastosowanie w procesach oczyszczania wody, ścieków czy remediacji gleb, jest ekonomicznie nieopłacalne. W związku z tym coraz większe jest zainteresowanie materiałami alternatywnymi wykazującymi duże powinowactwo do jonów Cr(VI) [4].

Zeolity naturalne są to mikroporowate minerały glinokrzemianowe, charakteryzujące się strukturą kanalikową połączonych ze sobą wierzchołkami tetraedrów SiO_4 i AlO_4^- , powodujących ujemny ładunek powierzchni zewnętrznej. Specyficzna budowa sprawia, że mogą sorbować cząsteczki o ładunku dodatnim. Istnieje jednak możliwość chemicznej modyfikacji powierzchni zewnętrznej w celu przystosowania jej do sorpcji również cząsteczek naładowanych ujemnie [15]. Proces ten polega na wymianie naturalnych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ występujących na pozycjach jonowymiennych na kationy organiczne, pochodzące z czwartorzędowych soli amoniowych takich, jak na przykład bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (HDTMA-Br) w celu zwiększenia powinowactwa powierzchni zeolitu w stosunku do naładowanych ujemnie jonów.

Celem przeprowadzonych badań była modyfikacja dwóch różnych materiałów zeolitowych w celu uzyskania efektywnego sorbenta jonów Cr(VI). Określono wpływ uziarnienia materiałów sorpcyjnych, rodzaj materiału zeolitowego oraz odczynu pH roztworu Cr(VI) na efektywność jego sorpcji. Ponadto przeprowadzono modelowanie izoterm procesu sorpcji Cr(VI).

2. Metodyka badań

Do badań użyte zostały dwa materiały zeolitowe: chabazyt i filipsyt pochodzące odpowiednio z Włoch (kopalnia Italiana Zeoliti) i USA (kopalnia Saint Cloud). Wydzielone z surowej skały koncentraty zeolitowe składały się z:

- Chabazyt: chabazyt 54% wag., klinoptylolit 36% wag., kwarc 5% wag., niezidentyfikowany zeolit 5% wag.,
- Filipczyk: filipsyt 29% wag., chabazyt 27% wag., plagioklaz 15% wag., skałek 13% wag., grupy illitu i smektytu 8% wag., kalcyt 6% wag., kwarc 2% wag.

Z tufów zeolitowych wyodrębniono frakcję 0,25-1,0 mm dla chabazytu oraz < 0,25 mm dla obu materiałów. Zewnętrzna pojemność kationowymienna (ECEC) wyznaczona metodą spektroskopową (stężenie heksaminy kobaltowej) wynosiła odpowiednio 0,2625 i 0,1174 mmol/g.

Przed przystąpieniem do modyfikacji zeolity poddano aktywacji 3% roztworem NaCl celem uzyskania formy sodowej. W tym celu odważono 50 g materiału zeolitowego, zalano 250 ml roztworu chlorku sodu i wytrząsano mechanicznie przez 45 minut. Proces ten powtórzono kilkakrotnie, po czym materiał pozostawiano na około 20 h. Po tym czasie materiały umieszczono w celulozowych membranach do dializy, celem wypłukania jonów Cl⁻ na zasadzie osmozy. Zawartość jonów chlorkowych oznaczono metodą Mohra (norma PN-ISO 9297:1994.). Po osiągnięciu wartości chlorków poniżej 30 mg/dm³ materiały wysuszone.

Do modyfikacji zeolitów użyto bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (HDTMA-Br) w ilości odpowiadającej 2,0 ECEC pojemności kationowymiennej zeolitów. Zeolity w formie Na umieszczono w zlewce z wodą demineralizowaną i mieszano przez 1 h w stałej temperaturze z wykorzystaniem metody ultradźwiękowej. Do suspensji dodawano porcjami roztwór HDTMA-Br. Następnie materiał płukano celem odmycia nadmiaru HDTMA-Br i suszono w temp. 105°C przez 8 h.

Uzyskane organo-zeolity użyto do sorpcji Cr(VI). W polipropylenowych probówkach o poj. 50 ml umieszczono 0,2 g organo-zeolitu oraz 20 ml roztworu przygotowanego poprzez rozpuszczenie odpowiedniej naważki soli K₂Cr₂O₇ w wodzie dejonizowanej. Zakres początkowych stężeń roztworów dobrano tak, aby otrzymać pełny zakres izoterm (1 – 1500 mg/dm³).

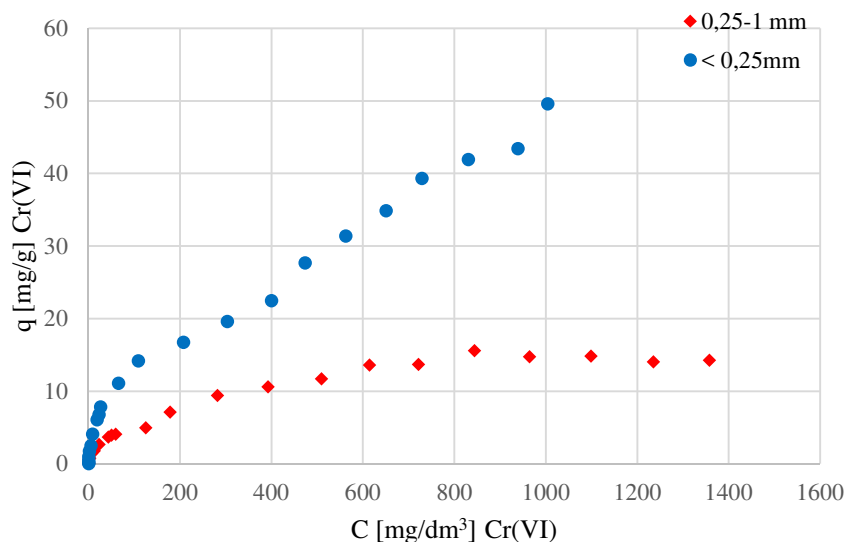
Odczyn pH roztworów modelowych korygowano za pomocą HNO₃ do wartości odpowiadającej pH_{init}=3,0, 4,0 oraz 5,0. Tak przygotowane próbki wytrząsano mechanicznie (wytrząsarka orbitalna JWElectronic WL-2000) do momentu ustalenia się stanu równowagi (24 h).

Po tym czasie oddzielono fazę ciekłą od fazy stałej przy pomocy filtrów strzykawkach (PES 0,2µm/33mm). Roztwór poddano analizie stężenia Cr(VI) C_e metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES, Integra XL - GBC Scientific Equipment). Analizę Cr(VI) wykonano przy długości fali 283,56 nm.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wpływ wielkości uziarnienia materiałów sorpcyjnych na efektywność sorpcji Cr(VI)

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki wpływu wielkości uziarnienia materiałów na efektywność sorpcji, przeprowadzone dla chabazytu o wielkości uziarnienia 0,25 – 1 oraz < 0,25 mm. Zakres stężeń roztworów Cr(VI) mieścił się w przedziale od 0,5 do 1500 mg/dm³, natomiast początkowy odczyn pH był równy 4,0.



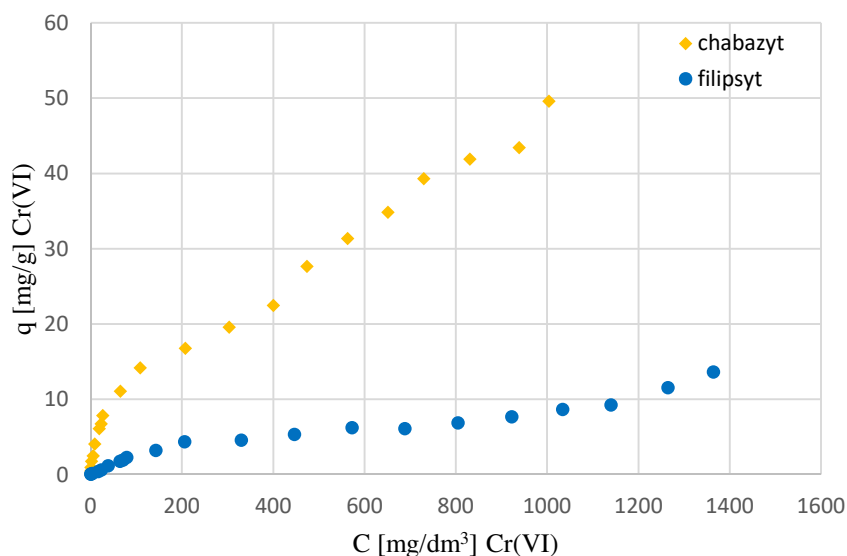
Rys. 1. Wpływ wielkości uziarnienia na efektywność sorpcji Cr(VI) na chabazycie

Fig. 1. Influence of grain size on the effectiveness of the sorption of Cr(VI) on the chabazite

Jak widać efektywność sorpcji dla materiału o mniejszym uziarnieniu jest większa. Maksymalna pojemność sorpcyjna ($q_{m,exp}$) wynosi odpowiednio 49,61 mg/g dla wielkości uziarnienia < 0,25 mm, oraz 15,62 mg/g dla frakcji 0,25 – 1 mm. Zatem maksymalna pojemność sorpcyjna dla chabazytu o mniejszych wymiarach ziaren była ponad trzykrotnie większa niż dla ziaren o większych rozmiarach. Im mniejszy rozmiar ziaren, tym większa powierzchnia zewnętrzna zeolitu ulegająca modyfikacji. To z kolei przekłada się na większą efektywność sorpcji anionów Cr(VI).

3.2. Wpływ rodzaju materiału zeolitowego na efektywność sorpcji Cr(VI)

Badanie wpływu rodzaju materiału na efektywność sorpcji Cr(VI), przeprowadzono dla chabazytu oraz filipsytu o wielkości uziarnienia < 0,25 mm, przy początkowym odczynie pH roztworów wodnych równym 4,0 oraz zakresie stężeń Cr(VI) od 0,5 do 1500 mg/dm³.



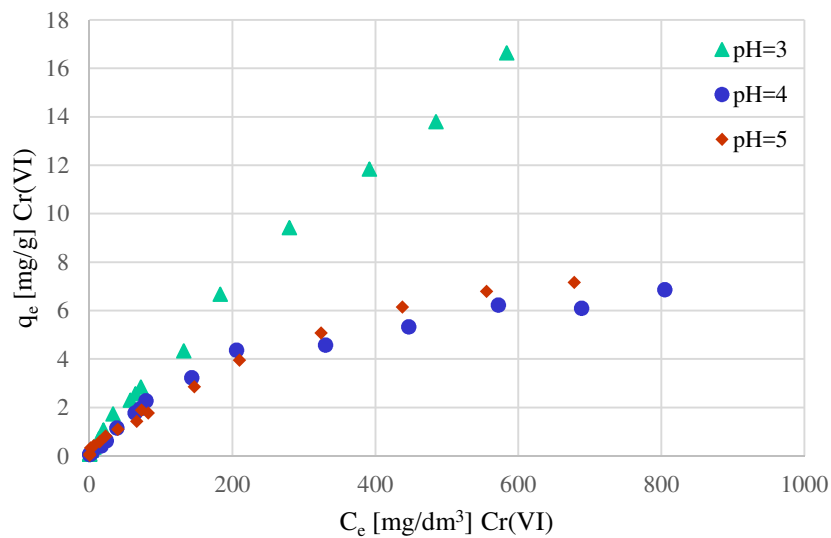
Rys. 2. Wpływ rodzaju materiału na efektywność sorpcji Cr(VI)

Fig. 2. Influence of type of material on the effectiveness of the sorption of Cr(VI)

Na rysunku 2 można zauważyć, że efektywność sorpcji dla chabazytu jest większa w każdym punkcie w porównaniu do filipsytu. Uzyskana maksymalna pojemność sorpcyjna chabazytu (49,61 mg/g) jest prawie czterokrotnie większa niż dla filipsytu ($q_{m,exp} = 13,61$ mg/g). W zależności od pochodzenia zeolity mogą charakteryzować się różną strukturą, wielkością i objętością porów sorpcyjnych oraz powierzchnią właściwą [3]. Sorpcja HDTMA-Br na zeolicie odbywa się tylko na zewnętrznej powierzchni wymiennej w miejscach łatwo dostępnych dla cząsteczek o dużych rozmiarach. Tak więc wielkość zewnętrznej pojemności kationowymiennej (ECEC) decyduje o ilości zaadsorbowanego środka powierzchniowo czynnego. Chabazyt o większej ECEC (0,2625 mmol/g) efektywnej niż filipsyt (0,1174 mmol/g) sorbował jony Cr(VI).

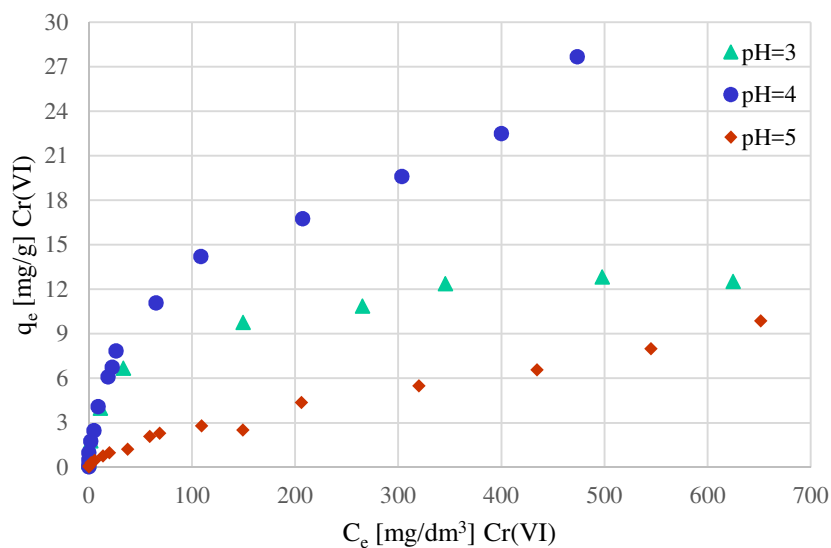
3.3. Wpływ odczynu pH roztworu na efektywność sorpcji Cr(VI)

Badanie wpływu pH roztworu na efektywność sorpcji przeprowadzono dla filipsytu oraz chabazytu o wielkości uziarnienia < 0,25 mm. Zakres stężeń roztworów Cr(VI) mieścił się w przedziale od 0,5 do 750 mg/dm³. Natomiast, odczyn pH roztworów był równy 3,0; 4,0 oraz 5,0.



Rys. 3. Wpływ odczynu pH na efektywność sorpcji Cr(VI) na filipsycie

Fig. 3. Influence of the reaction pH on the effectiveness of the sorption of Cr(VI) on the phillipsite



Rys. 4. Wpływ odczynu pH na efektywność sorpcji Cr(VI) na chabazycie

Fig. 4. Influence of the reaction pH on the effectiveness of the sorption of Cr(VI) on the chabazite

Wyniki badań zamieszczone na rys. 3 i 4 wskazują, że sorpcja związków Cr(VI) z roztworów wodnych przez zeolity modyfikowane HDTMA-Br jest w znacznym stopniu zależna od pH roztworu, które ma wpływ na skład chemiczny sorbowanych związków, ładunek powierzchniowy i stopień jonizacji sorbentu [2, 9]. Efektywność sorpcji anionów Cr(VI) na filipsycie (rys. 3) jest największa dla roztworu o początkowym odczynie pH równym 3,0. Przy niskich stężeniach nieznacznie odbiega od pozostałych, ale dla wyższych stężeń jest znacznie większa. Natomiast dla roztworów o $pH_{init} = 4,0$ i $5,0$, sorpcja jest na podobnym poziomie. Maksymalne pojemności sorpcyjne otrzymane eksperymentalnie ($q_{m,exp}$), przy największym stężeniu roztworu chromu, wynosiły odpowiednio 16,65, 7,30 oraz 6,23 mg/g, dla początkowego pH równego 3,0, 5,0 i 4,0.

Sorpcja Cr(VI) na chabazycie przebiegała efektywniej. Jak widać na rysunku 4, największą efektywność otrzymano dla $pH_{init} = 4,0$, następnie dla $pH_{init} = 3,0$, a najniższą dla $pH_{init} = 5,0$. Przy niskich stężeniach, do wartości około 30 mg/dm^3 , sorpcja Cr(VI) z roztworów o $pH_{init} = 4,0$ i $3,0$ była porównywalna ($5,01$ i $4,9 \text{ mg/dm}^3$), natomiast powyżej 50 mg/dm^3 sorpcja dla $pH=4,0$ była już wyższa ($8,99$ i $10,76 \text{ mg/dm}^3$). Ścisłej sorpcja dla $pH=4,0$ była znacznie większa od pozostałych, przy wyższych stężeniach. Maksymalne pojemności sorpcyjne, przy największym stężeniu, wynosiły odpowiednio 27,68, 12,83 oraz 9,88, dla początkowego pH równego 4,0, 3,0 i 5,0.

W środowisku wodnym, chrom (VI) może występować w różnych formach jonowych. Obecność związków Cr(VI) zależy zarówno od stężenia jak i pH roztworu w stanie równowagi. Cr(VI) przy $pH < 1$ tworzy kwas chromowy, H_2CrO_4 . W miarę spadku kwasowości w roztworze pojawiają się produkty jego hydrolizy: jony wodorochromianowe $HCrO_4^-$ oraz chromianowe CrO_4^{2-} . W zakresie pH od 1 do 6, przy stężeniu chromu (VI) przekraczającym $0,6 \text{ mg/dm}^3$, jony wodorochromianowe $HCrO_4^-$ podlegają kondensacji z utworzeniem jonów dwuchromianowych $Cr_2O_7^{2-}$.

W wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych dotyczących sorpcji Cr(VI) w odpowiednich warunkach pH i stężenia sorbowanych roztworów filipsyt uzyskał najefektywniejszą sorpcję dla całego zakresu stężeń przy $pH=3$, natomiast chabazyt dla pH równego 4,0. W takich warunkach pH, związki chromu (VI) występują w takich samych formach i prawie takich samych ilościach. Wobec tego, można stwierdzić, że każdy rodzaj materiału użyty do badań ma swoje optymalne pH, przy którym najlepiej sorbuje związki Cr(VI) niezależnie od ich stężenia.

3.4. Modelowanie procesu sorpcji Cr(VI)

Obliczenia modelowe przeprowadzono dla sorpcji na modyfikowanym chabazycie i filipsycie o wielkości uziarnienia $< 0,25 \text{ mm}$ z roztworów wodnych Cr(VI) o stężeniu w przedziale od $0,5$ do 750 mg/dm^3 przy $pH=3$ dla chabazytu i $pH=5$ dla filipsytu. Do obliczeń użyto standardowe równania empiryczne zaczerpnięte z literatury tematu (model Langmuira, Freundlicha i Langmuira-

Freundlicha) [18,5]. Obliczenia modelowe przeprowadzono metodą nieliniowej regresji z wykorzystaniem algorytmu Levenberga–Marquardta w programie komputerowym Maple 15. Do oceny jakości dopasowania użyto czterech funkcji statystycznych: testu Fisher’a (TF), aproksymacji odchylenia standardowego (S), współczynnika determinacji (R^2) oraz błędu średniego (ME) [16].

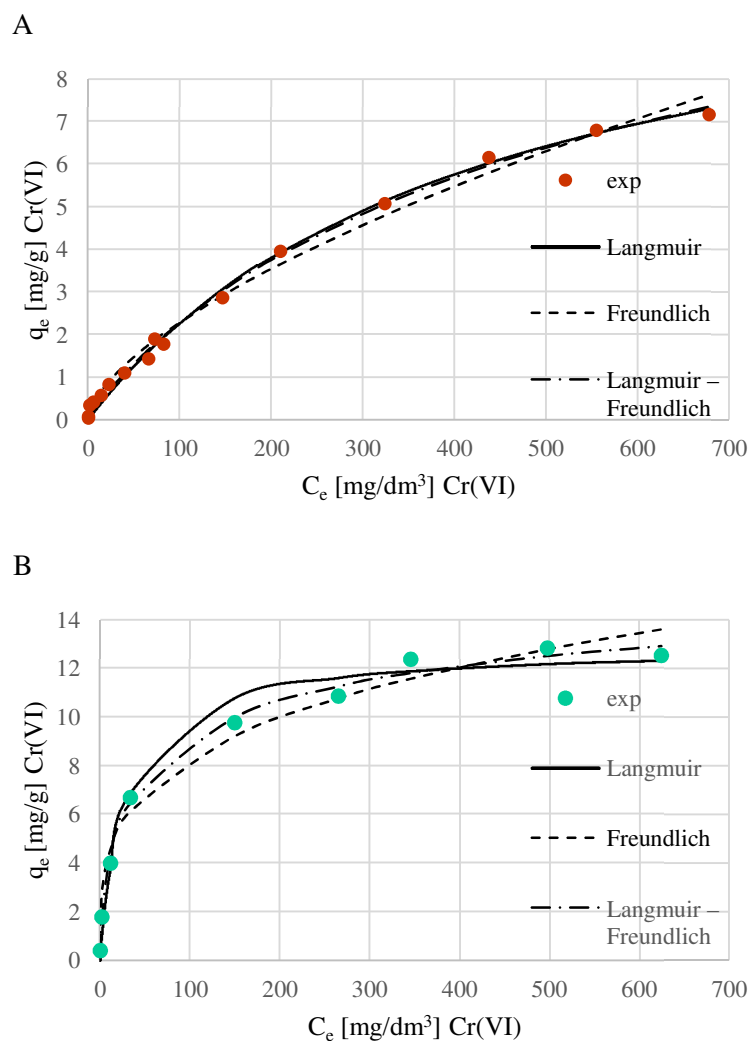
Wyniki obliczeń modelowych wraz z wartościami testów statystycznych zestawiono w tabeli 1. Analiza zamieszczonych wartości wskazuje, że w przypadku maksymalnej pojemności sorpcyjnej (q_m), obliczonej na drodze modelowania, w porównaniu do wartości eksperymentalnej ($q_{m,exp}$), najlepsze dopasowanie dla filipsytu otrzymano dla trzy-parametrowej izotermy Langmuir–Freundlich, natomiast dla chabazytu dla dwu-parametrowej izotermy Langmuir’a. Biorąc pod uwagę wartości testów statystycznych, najlepiej dopasowana okazała się izoterma Langmuir–Freundlich.

Tabela 1. Wartości parametrów modeli i testów statycznych

Table 1. The values of model parameters and static tests

Model	q_m [mmol/kg]	TF [-]	ME [%]	S [-]	R^2 [-]
Sorpcja na filipsycie					
Langmuir	11,82	211,15	28,81	0,17	0,995
Freundlich		112,00	22,91	0,24	0,991
Langmuir-Freundlich	14,03	215,06	26,41	0,17	0,995
Sorpcja na chabazycie					
Langmuir	12,87	42,34	22,65	0,75	0,979
Freundlich		44,47	21,59	0,73	0,980
Langmuir-Freundlich	16,91	136,22	14,34	0,42	0,994

Porównanie danych eksperymentalnych i modelowych przedstawiono graficznie na rysunku 5. Analiza przebiegu krzywych modelowych wskazuje, że dopasowanie obliczonych izoterm sorpcji, do danych eksperymentalnych dla filipsytu, było dobre z wyjątkiem izotermy Freundlich’a (rys. 5A). Dla chabazytu najlepsze dopasowanie otrzymano dla izotermy Langmuir–Freundlich (rys. 5B).



Rys. 5. Porównanie danych eksperymentalnych z krzywymi modelowymi sorpcji Cr(VI) na (A) filipsycie i (B) chabazycie

Fig. 5. Comparison of experimental data and modeling isotherms of Cr(VI) sorption on (A) phillipsite i (B) chabazite

Mając na uwadze wszystkie te kryteria, izotermą o najlepszym dopasowaniu zarówno dla filipsytu jak i chabazytu jest izoterma Langmuir–Freundlich.

Jednakże podsumowując otrzymane wyniki, można wywnioskować, że żadna z izoterm nie spełnia wszystkich warunków dopasowania, a więc nie odzwierciedla w sposób matematyczny wszystkich zjawisk zachodzących podczas sorpcji Cr(VI) na modyfikowanym HDTMA-Br chabazycie oraz filipsycie.

4. Wnioski

Rezultatem chemicznej modyfikacji naturalnych zeolitów jest uzyskanie efektywnego sorbentu jonów Cr(VI).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że sorpcja chromu (VI) przebiega najskuteczniej na chabazycie, gdy proces prowadzony jest z roztworu o pH=4, natomiast dla filipsytu przy pH=3.

Przeprowadzone badania wykazały, że mniejszy rozmiar cząstek materiału powoduje znaczącą poprawę efektywności sorpcji Cr(VI), ze względu na większą powierzchnię którą posiada, dzięki czemu może się poprawić jego zewnętrzna efektywność kationowymienna (ECEC), a w związku z tym ilość naniesionego HDTMA-Br podczas modyfikacji.

Istotnym czynnikiem, który ma również wpływ na efektywność sorpcji Cr(VI) jest rodzaj zeolitu. Podczas wyboru naturalnego materiału zeolitowego do modyfikacji HDTMA-Br, należy się kierować jego właściwościami, a szczególnie zewnętrzną pojemnością kationowymienną (ECEC), która w głównej mierze wpływa na załadunek HDTMA-Br podczas modyfikacji i późniejszą sorpcję.

Sorpcja Cr(VI) na modyfikowanych HDTMA-Br zeolitach naturalnych zależy od pH i stężenia roztworu. Sorpcja przy niskim odczynie pH jest największa, jednak każdy zeolit może mieć swoją optymalną wartość pH. Powyżej pH równego 5 sorpcja zaczyna się obniżać niezależnie od rodzaju materiału, ze względu na formy i ilości związków Cr(VI), jakie występują w tych warunkach.

Jak do tej pory nie opracowano jeszcze równania izoterm, które dokładnie opisywałyby proces sorpcji Cr(VI). Niemniej jednak można posłużyć się niektórymi równaniami do przybliżonego opisu tego procesu. Wybór równania zależy od dopasowania obliczonych wartości modelowych do wartości eksperymentalnych, należy rozważyć różne równania izoterm, ponieważ dla każdego przypadku może być odpowiednie inne równanie.

Literatura

- [1] "ToxFAQs: Chromium". Agency for Toxic Substances & Disease Registry, Centers for Disease Control and Prevention. February 2001. Archived from the original on 2014-07-08. Retrieved 2007-10-02.
- [2] Benaissa H., Benguella B., Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Res.* 36 (2002) 2463-2474.
- [3] Ciciszwili G.W., Andronikaszwili T.G., Kirow G.N., Filizowa L.D., *Zeolity Naturalne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1990 r.
- [4] Drozd M., Warchoń J., Sorbenty stosowane do usuwania Cr(VI) z roztworów wodnych. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury – Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture*, JCEEA, t. XXX, z. 60 (4/13), 2013, s. 5-19, DOI: 10.7862/rb.2013.54.
- [5] Grace M. Haggerty and Robert S. Bowman. Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite. *Environmental Science & Technology* 1994, 28, 452-458.

- [6] Mertz, Walter (1 April 1993). Chromium in Human Nutrition: A Review. *Journal of Nutrition* 123 (4): 626-33.
- [7] Mohana D., Pittman Jr. C. U.; Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water.; *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 762-811.
- [8] Nriagu J.O.: Production and uses of chromium. Chromium in the natural and human environments. John Wiley & Sons, New York, no 1988, pp. 81-103.
- [9] Nuñez R.L.F., Estudio preliminar de approve chamiento de hueso de aceituna para bio-sorción de cadmio. Trabajo de Investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España 25 (2004) 36-39.
- [10] Papp, John F. & Lipin, Bruce R. (2006). "Chromite". *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (7th ed.). SME. 309-334.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. z dnia 31 lipca 2006 r.) Dz.U. 2006.137.984.R4.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. (Dz. U. Nr 204, poz. 1728).
- [13] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Na podstawie art. 13 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. z 2006 r. Nr 123, poz. 858, z 2007 r. Nr 147, poz. 1033 oraz z 2009 r. Nr 18, poz. 97).
- [14] Sarin V., Sarvinder Singh T., K.K. Pant. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Bioresource Technology* 97 (2006) 1986-1993.
- [15] Sharma Y. C., Srivastava V., Singh V. K., Kaul S. N. and Weng C. H., "Nano-Adsorbents for Removal of Metallic Pollutants from Water and Wastewater," *Environmental Technology*, Vol. 30, No. 6, 2009, pp. 583-609.
- [16] Sobczyk M. *Statystyka*. PWN, Warszawa 2007.
- [17] Vincent John B. (2013). Chapter 6. Chromium: Is It Essential, Pharmacologically Relevant, or Toxic?. In Astrid Sigel; Helmut Sigel; Roland K. O. Sigel. *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases. Metal Ions in Life Sciences* 13. Springer. pp. 171-198.
- [18] Yusof A.M., Malek N.A. Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of Hazard Materials* 162(2-3) (2009) 1019-1024.
- [19] Zayed AM, Terry N (2003) Chromium in Environment: Factors affecting biologic remediation. *Plant Soil* 249:135-156.

SORPTION OF CHROMIUM (VI) ON MODIFIED NATURAL ZEOLITES**S u m m a r y**

The objective of the study was to determine the equilibrium of sorption of ions of chromium (VI) from aqueous solutions on modified natural zeolites from Italy and the USA. For the synthesis of organo-zeolite HDTMA-Br was used in an amount twice the cation exchange capacity of zeolite (2.0 ECEC). The studies were conducted under static at a pH of 3.0; 4.0 and 5.0 at room temperature. The highest sorption efficiency of Cr(VI) was obtained for chabazite at pH = 4 and grain size below 0.25 mm when the solution was dominated by the hydrogen chromate ions HCrO_4^- .

Keywords: sorption, modification, zeolites, organo-zeolites, chromium (VI), HDTMA

Przesłano do redakcji: 24.09.2015 r.

Przyjęto do druku: 31.03.2017 r.