

**Рахым А.Б.<sup>1</sup>, Сейлханова Г.А.<sup>2</sup>, Чавдари А.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>докторант-PhD, e-mail: akmaral.rahym@gmail.com

<sup>2</sup>доктор химических наук, профессор, главный исследователь, e-mail: g\_seilkhanova@mail.ru

<sup>3</sup>PhD, профессор, ведущий исследователь, Университет Бабеш-Боляи,  
Румыния, г. Клуж-Напока, e-mail: acsavdari@chem.ubbcluj.ro

<sup>1,2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

**АДСОРБЦИЯ БИХРОМАТ- И  
ПЕРМАНГНАТ-АНИОНОВ ОРГАНО-ЦЕОЛИТОМ  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНКАНАЙ**

В настоящее время широко исследуются способы очистки водоемов и сточных вод предприятий от накопившихся токсичных веществ. Композиционные материалы на основе цеолитов и различных ПАВ показывают эффективность в процессе очистки сточных вод от различных органических загрязнений, в частности фенола и его производных, а также других соединений органической природы. Однако, данных о способности адсорбции неорганических анионов такими сорбентами очень мало. Поэтому целью данного исследования было создание сорбента на основе цеолита и ПАВ и изучение возможности его применения для адсорбции анионов тяжелых металлов (бихромат- и перманганат-анионов). В данной работе описан процесс получения композиционных материалов на основе природного цеолита месторождения Шанканай. Для повышения сорбционной активности цеолита использовалось ПАВ дидодецилдиметилбромид аммония. Были определены оптимальные условия приготовления сорбентов (концентрация ПАВ, влияние кислотной обработки цеолита) и проведения процесса сорбции вышеуказанных анионов. Наиболее эффективным оказался сорбент на основе цеолита, предварительно обработанного соляной кислотой с дальнейшей модификацией ПАВ. Было установлено, что полученный сорбент способен извлекать до 75% анионов марганца и 80% анионов хрома из водных растворов и может быть использован в качестве сорбента для извлечения неорганических анионов (бихромат- и перманганат) из водных растворов.

**Ключевые слова:** цеолит, ПАВ, адсорбция, бихромат-анион, перманганат-анион

Rakhym A.B.<sup>1</sup>, Seilkhanova G.A.<sup>2</sup>, Csavdari A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PhD-student, e-mail: akmaral.rahym@gmail.com

<sup>2</sup>doctor of chemical sciences, professor, chief researcher, e-mail: g\_seilkhanova@mail.ru

<sup>3</sup>PhD, professor, leading researcher, Babes-Bolyai University,

Romania, Cluj-Napoka, e-mail: acsavdari@chem.ubbcluj.ro

<sup>1,2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

**Dichromate and permanganate-anions adsorption  
by Shankanai deposit organo-zeolite**

Nowadays the ways of water reservoirs and enterprises wastewater purification from accumulated toxic substances are being widely studied. Zeolites and different surfactants based composites had shown effectiveness in wastewater treatment processes from various organic pollutants, especially phenol and its derivatives, and other compounds of organic nature. However, there is very little data on the ability of adsorption of inorganic anions by such sorbents. Therefore, the purpose of this study was to create a sorbent based on zeolite and surfactants and to study the possibility of its use for the adsorption of heavy metal anions (bichromate and permanganate anions). This paper describes the process of obtaining composite materials based on natural zeolite from the Shankai field. To increase the sorption activity of the zeolite, ammonium didodecyldimethylbromide surfactant was used. The optimal condi-

tions for the preparation of sorbents (surfactant concentration, the effect of acid treatment of the zeolite) and the sorption process of the mentioned anions were determined. The most effective was a sorbent based on zeolite, pretreated with hydrochloric acid with further modification of the surfactant. It was found that the resulting sorbent is capable of extracting up to 75% of manganese anions and 80% of chromium anions from aqueous solutions and can be used as a sorbent for the extraction of inorganic anions (bichromate and permanganate) from aqueous solutions.

**Key words:** zeolite, surfactant, adsorption, dichromate anion, permanganate anion.

Рахым А.Б.<sup>1</sup>, Сейлханова Г.А.<sup>2</sup>, Чавдари А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PhD докторанты, e-mail: akmaral.rahym@gmail.com

<sup>2</sup>химия ғылымдарының докторы, профессор, бас зерттеуші, e-mail: g\_seilkhanova@mail.ru

<sup>3</sup>PhD, профессор, жетекші зерттеуші, Бабеш-Боляи Университеті,  
Румыния, Клуж-Напока қ., e-mail: acsavdari@chem.ubbcluj.ro

<sup>1,2</sup> Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

### Шанқанай кен орнының органо-цеолитымен бихромат- және перманганат-аниондарының адсорбциясы

Қазіргі уақытта су объектілерінде және кәсіпорындардың ағынды суларында жиналған улы заттардан тазарту әдістері кеңінен зерттелген. Цеолит пен әртүрлі беттік-белсенді заттардың негізіндегі композициялық материалдар түрлі органикалық ластағыштардан, атап айтқанда, фенолдан және оның туындыларынан, сондай-ақ органикалық табиғаттың басқа қосылыстарынан ағынды суларды тазарту процесінде тиімділігін көрсетеді. Алайда, осындай сорбенттермен бейорганикалық аниондардың адсорбция мүмкіндігі туралы өте аз мәліметтер бар. Сондықтан зерттеудің мақсаты – цеолит пен беттік белсенді заттарының негізіндегі сорбентті алу және ауыр металдардың аниондарының адсорбциясы үшін (бихромат және перманганат аниондары) пайдалану мүмкіндігін зерттеу. Бұл мақалада Шанқанай кен орнының табиғи цеолитіне негізделген композиттік материалдарды алу процесі сипатталған. Цеолиттің сорбциялық белсенділігін арттыру үшін аммоний беттік-белсенді зат дидодэцилдиметилбромид пайдаланылды. Сорбенттерді дайындаудың (беттік-белсенді заттар концентрациясы, қышқылды өңдеуінің цеолитке әсері) және жоғарыда көрсетілген аниондардың сорбция процесін өткізуінің оңтайлы шарттары анықталды. Беттік белсенді затымен түрлендірудің алдында тұз қышқылымен алдын ала өңделген цеолит негізіндегі сорбент ең әсерлі болып табылды. Нәтижесінде алынған сорбент марганец аниондарының 75%-ын және бихромат аниондардың 80%-ын су ерітіндісінен шығара алатындығын және сулы ерітінділерден бейорганикалық аниондарды (бихромат және перманганат) алу үшін сорбент ретінде пайдалануға болатындығы анықталды.

**Түйін сөздер:** цеолит, беттік-белсенді зат, адсорбция, бихромат анионы, перманганат анионы.

## Введение

Загрязнение сточных вод тяжелыми металлами является важнейшей проблемой многих промышленных предприятий: гальванических, машиностроительных, химических, по обработке металлических изделий, типографий и др. Сточные воды, содержащие загрязнители, концентрация которых выше ПДК (предельно допустимая концентрация), попадают в природные водоемы, где тяжелые металлы накапливаются в виде донных отложений, выпадают в осадок в виде карбонатов и сульфатов, тем самым становясь источником вторичного загрязнения [1].

В настоящее время сорбционный метод очистки сточных вод становится одним из самых распространенных. Эффективность очистки зависит от физико-химической природы как адсорбентов, так и сорбируемых веществ [2]. Сорбционные процессы с участием твердых сор-

бентов широко используются в таких отраслях промышленности, как химическая, нефтяная, пищевая, фармацевтическая, и в охране окружающей среды [3].

Природные силикатные материалы обладают рядом полезных свойств, позволяющих использовать их в качестве основы для создания сорбентов, катализаторов, пластификаторов, армирующих добавок и др. [4]. Основным достоинством природных минералов является их доступность и относительная дешевизна по сравнению с синтетическими материалами. Одними из наиболее эффективных сорбентов являются цеолиты. Цеолиты – гидратированные алюмосиликатные материалы, имеющие структуру, подобную клетке с внутренней и внешней удельной поверхностью до 100 м<sup>2</sup>/г и катионообменной емкостью до нескольких м-экв/кг. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub> [5]. Каркасы имеют регулярную систему поло-

стей, сообщающихся между собой каналами, в которых находятся катионы и молекулы воды. Катионы подвижны и могут в той или иной степени обмениваться на другие катионы. Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита. Благодаря системе каналов и полостей, которые пронизывают кристаллы цеолитов, эти адсорбенты обладают хорошо развитой внутренней поверхностью, доступной для адсорбируемых молекул.

В настоящее время известно около 50 видов природных и получено более 150 видов синтетических цеолитов для различного применения [6]. Самый распространенный вид природного цеолита – клиноптилолит.

В целях повышения сорбционной активности цеолиты могут быть модифицированы различными химическими методами: ионный обмен, варьирование соотношения Si/Al путем прямого синтеза в различных условиях; декатионирование с получением цеолитов, обогащенных водородом, деалюминирование путем обработки кислотами и др. Наиболее простым методом модифицирования является ионообмен [7-10].

В последнее время широко изучаются методы получения сорбентов на основе цеолитов, модифицированных веществами, содержащими в своей структуре различные функциональные группы, которые могут выступать в качестве дополнительных активных центров на поверхности сорбента. Такого рода модификаторами могут выступать полимеры, поверхностно-активные вещества (ПАВ), кислоты, основания и др. [11].

Возникающий в результате продолжительного изоморфного замещения  $Si^{4+}$  катионами  $Al^{3+}$  в тетраэдре его кристаллической решетки постоянный отрицательный заряд поверхности позволяет использовать цеолиты для эффективной адсорбции катионов металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $La^{3+}$  и катионных красителей). Но они проявляют незначительную активность по отношению к анионам [6, 12, 13].

В целях повышения адсорбционной емкости цеолитов к специфичным гидрофильным и гидрофобным адсорбатам разработаны амфифильные сорбенты путем адсорбции определенных веществ (катионных ПАВ) на их внешней поверхности [13]. Модифицированный цеолит поверхностно-активным веществом становится органо-цеолитом. Катионные ПАВ – это амфифильные молекулы, которые часто содержат положительно заряженную гидрофильную голову

(обычно четвертичный аммоний с противоионом ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ , или  $SO_3^{2-}$ ) и относительно длинный гидрофобный хвост (8-24 атомов углерода) [14-17].

Было установлено, что чем длиннее гидрофобная цепь катионного ПАВ, тем стабильнее удержание ПАВ на поверхности. При превышении ПАВ критической концентрации мицеллообразования (ККМ) образуется бислой на поверхности цеолита [7-10]. Количество закрепленного ПАВ на цеолите зависит, прежде всего, от концентрации ПАВ в растворе. При низких концентрациях катионы ПАВ привязаны к внешней поверхности цеолита за счет ионообмена с катионами цеолита до образования монослоя катионов ПАВ. При более высоких концентрациях второй слой ПАВ может связываться с первым за счет гидрофобных взаимодействий между алкильными цепями. Положительно заряженная группа второго слоя ориентирована к водному раствору благодаря силам электростатического отталкивания «головных» групп между внутренним и внешним слоями. Формирование второго слоя создает на цеолите избыток положительного заряда, который делает возможным процесс адсорбции анионов.

Таким образом, анализ литературы показал, что цеолиты, модифицированные ПАВ, эффективны по отношению к органическим анионам, в частности, к фенолу и его производным [18-20]. В преобладающей доле водоемов Казахстана имеется превышение предельно-допустимой концентрации (ПДК) не только органических загрязнителей, но и некоторых ионов тяжелых металлов, которые могут находиться в анионной форме в водных растворах [21].

Целью данного исследования является изучение возможности применения модифицированного ПАВ «органо-цеолита» для извлечения анионов тяжелых металлов из водных растворов для создания универсального сорбента, эффективного как для органических, так и неорганических загрязнителей.

## Материалы и методы

### 1.1 Материалы

В работе были использованы следующие материалы: цеолит месторождения Шанканай (Алматинская область); водорастворимый дидодецилдиметилбромид аммония (ДДБА), произведенный компанией Aldrich Chemistry, Германия;  $H_2O$ ;  $HCl$ ,  $NaCl$ ;  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ . Все реактивы марки химический чистые.

### 1.2. Приготовление композитов

Было приготовлено 3 серии сорбентов на основе природного цеолита месторождения Шанканай (Алматинская область, Казахстан):

1. Природный цеолит + ПАВ; 2. Природный цеолит + HCL + ПАВ; 3. Природный цеолит + NaCl + ПАВ. Сорбенты 2 и 3 серий подверглись предварительной обработке, которая включала в себя выщелачивание катионов 6 М HCl (2 серия) или обработку 1М NaCl (3 серия):

20 г. цеолита поместили в коническую колбу, залили 250 мл раствора 6 М HCl или 1М NaCl. Поместили колбу с кислотой в масляную баню, снабженную магнитной мешалкой при  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  на 2 часа. Раствор с NaCl перемешивали в течение 12 часов.

Далее цеолит отделили от раствора фильтрованием, промывали до достижения  $\text{pH} = 7$ . Высушили при  $t = 70\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3-4 часов.

В качестве модификатора природного цеолита было использовано поверхностно-активное вещество – дидодецилдиметилбромид аммония (ДДАБ). Используемые концентрации ДДАБ – 5, 10, 20 ККМ (критическая концентрация мицеллообразования). ККМ ДДАБ – 0,1 мМ. 10 г. прошедшего предварительную обработку цеолита заливали 200 мл раствора ДДАБ и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 24 часов. Цеолит отделили от раствора фильтрованием, промыли 100 мл дистиллированной воды, сушили при  $t = 60\text{-}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 1.3. Характеристика сорбентов

Текстурные характеристики были определены при помощи сорбции азота при температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  на приборе Quantachrome NOVA 4200e. Удельная поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) была рассчитана согласно теории БЭТ в зависимости от относительного давления азота 0.2.

Остаточные концентрации ионов металлов в растворах определялись методами спектрофотометрии (для  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^-$ ) на приборе UV-VIS Jasco 530 марки Shimadzu и UV-VIS Spekol 1300 марки Analytic Jena AG.

### Результаты и обсуждение

Полученные модифицированные сорбенты и исходный природный цеолит представляют собой однородные порошки коричневого цвета. Используемый цеолит является цеолитом типа клиноптилолит, относящийся к группе гейландитов. Гейландиты характеризуются трехмерной алюмосиликатной кристаллической решеткой, в основном состоящей из слоев 4-4-1-1 структурных единиц: два 4-членных кольца тетраэдров, соединенных двумя дополнительными тетраэдрами. 4-4-1-1 единицы образуют слои (010), каналы из 10-12-членных колец [22].

Модификатором для создания сорбентов является ДДАБ, структура которого показана на рис. 1. Это двухцепочное катионное ПАВ с молекулярными параметрами, представленными в таблице 1. Главным параметром, позволяющим дать информацию о форме и геометрии ПАВ, является параметр упаковки ( $P$ ):

$$P = \frac{V_c}{A_0 l_c} \quad (11)$$

где  $V_c$  – объем цепи ПАВ,

$A_0$  – площадь головной группы,

$l_c$  – длина алкильной цепи.

ДДАБ обладает параметром упаковки 0,620 и поэтому образует плоские (или ламиллярные) структуры при концентрациях выше ККМ [23].

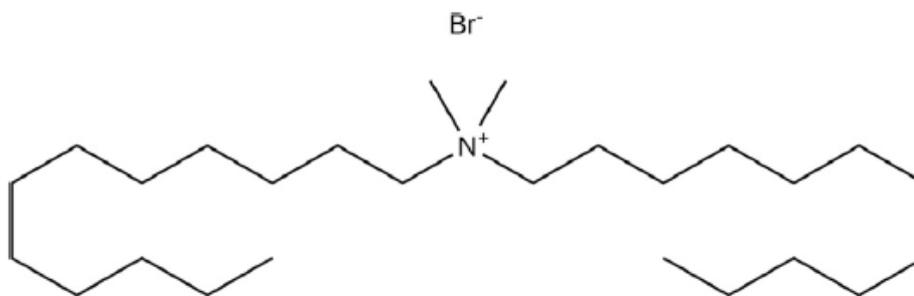


Рисунок 1 – Молекулярная структура дидодецилдиметиламмония бромид (ДДАБ)

Таблица 1 – Молекулярные параметры для ДДАБ

Параметр	Значение
$l_c(\text{Å})^a$	16,68
$A_0(\text{Å}^2)^b$	68,00
$V_c(\text{Å}^3)^b$	703,70
P	0,62

<sup>a</sup> Длина алкильной цепи рассчитана по формуле Тэнфорда  $l_c = 1.50 + 1.265$  (число атомов углерода)

<sup>b</sup> Площадь головной группы вычислена, исходя из чисел агрегации одноцепочного ПАВ, предполагающего образование сферических мицелл

<sup>c</sup> Объем цепи ПАВ получен с использованием уравнения Груэна  $V_c = 54.30$  (число  $\text{CH}_3$ ) + 27,05 (число  $\text{CH}_2$ ).

Одной из важнейших характеристик для описания сорбентов является удельная поверхность и размер пор, значения которых можно получить методом БЭТ. В таблице 2 приведены значения удельной поверхности и удельного объема пор

Таблица 2 – Результаты, полученные методом БЭТ

Сорбент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г
Природный цеолит	4,528	0,002
Цеолит + 20ККМ ДДАБ	8,260	0,004
Цеолит + NaCl + 20ККМ ДДАБ	7,307	0,003
Цеолит + 6М HCl + 5ККМ ДДАБ	31,491	0,013
Цеолит + 6М HCl + 10ККМ ДДАБ	29,214	0,013
Цеолит + 6М HCl + 20ККМ ДДАБ	21,494	0,009

Сорбционная активность полученных сорбентов определялась по отношению к одним из наиболее опасных и распространенных по степени своей токсичности в отношении живых организмов анионов –  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Исследования проводились при  $T=293\text{K}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $C_{\text{исх}} = 10$  мг/л (исходная концентрация ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в исследуемых растворах).

Процесс сорбции ионов тяжелых металлов проводился в статическом режиме при постоянном перемешивании в течение первых 3 часов на модельных растворах концентрации металла 10 мг/л. ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ). Объем модельного раствора – 500 мл, масса сорбента – 0,5 г,  $T = 293\text{K}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ .

Выбор данных ионов металлов объясняется их высокой токсичностью в отношении живых организмов и распространенностью в промышленных сточных водах.

исходного цеолита и модифицированных сорбентов.

Значения удельной поверхности и объема пор, представленные в таблице 3, свидетельствуют об изменениях, происходящих после модифицирования природного цеолита. Модифицирование поверхностно-активным веществом увеличивает значения исследуемых характеристик с 4,528 до 8,260 м<sup>2</sup>/г, однако большее влияние оказывает предварительная кислотная обработка цеолита. Наилучший эффект наблюдается при минимальной концентрации ДДАБ – 5ККМ, для которого удельная поверхность составляет 31,491 м<sup>2</sup>/г. Сравнив значения удельной поверхности последних трех сорбентов из таблицы 2, можно сделать вывод о негативном влиянии роста концентрации ПАВ. Это может быть обусловлено тем, что при высоких концентрациях ДДАБ образует более плотные ламеллярные слои, тем самым частично забивая поры цеолита.

Величину адсорбции для всех сорбентов рассчитывали по уравнению:

$$A = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{m} * V, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{ост}}$  – соответственно исходная и остаточная концентрация сорбата, мг/см<sup>3</sup>;

$V$  – объем раствора сорбата, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов токсичных металлов определяли по формуле:

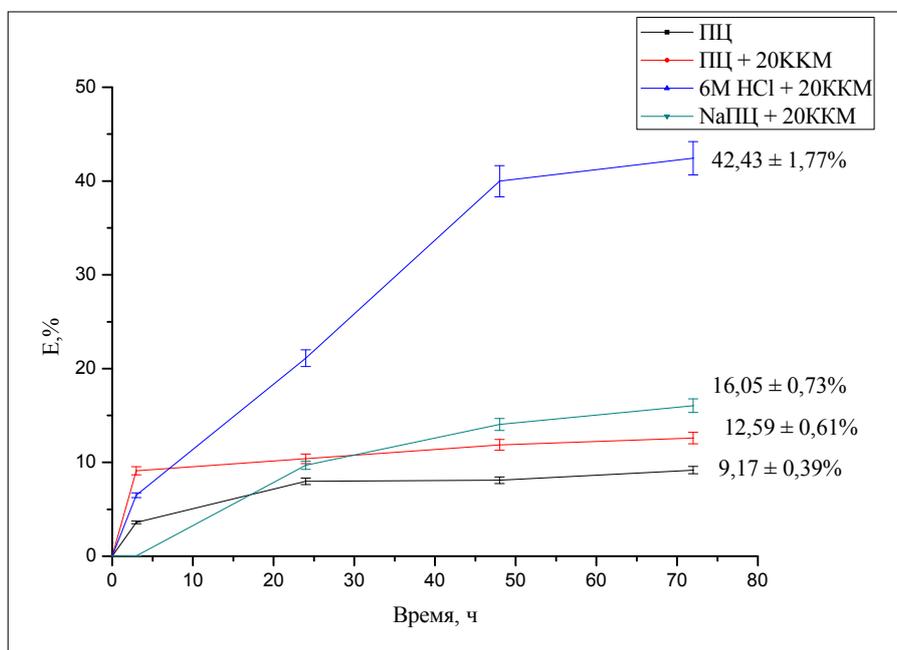
$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} * 100\%, \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация ионов металлов в растворе соответственно, мг/см<sup>3</sup>.

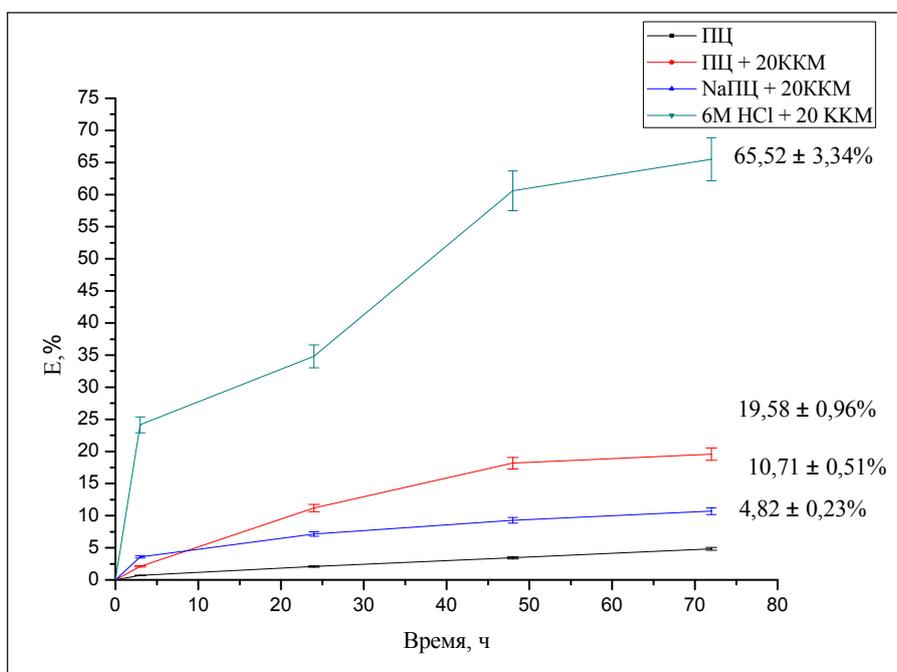
Рисунки 2 и 3 демонстрируют зависимость степени извлечения ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  от

времени. Наибольшее значение степени извлечения показал сорбент из серии, подвергшейся предварительной кислотной обработке (цеолит +6М HCl + 20ККМ ДДАБ) – 42,43

$\pm 1,77\%$  для перманганата и  $65,52 \pm 3,34\%$  для бихромата, поэтому для дальнейших исследований были выбраны сорбенты данной серии.



**Рисунок 2** – Зависимость степени извлечения ионов  $MnO_4^-$  сорбентами, модифицированными ДДАБ различными методами от времени ( $T = 293K$ ,  $pH = 6$ ,  $C_{исх} = 10$  мг/л)



**Рисунок 3** – Зависимость степени извлечения ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  сорбентами, модифицированными ДДАБ различными методами от времени ( $T = 293K$ ,  $pH = 6$ ,  $C_{исх} = 10$  мг/л)

На рисунках 4-5 представлены результаты исследования влияния концентрации ПАВ в составе наиболее эффективного сорбента на степень извлечения ионов металлов. Наибольший

результат проявил сорбент, содержащий большее количество ДДАБ – 20ККМ (цеолит +6М HCl + 20ККМ ДДАБ) –  $42,43 \pm 1,77\%$  для  $MnO_4^-$  и  $65,52 \pm 3,34\%$  для  $Cr_2O_7^{2-}$ .

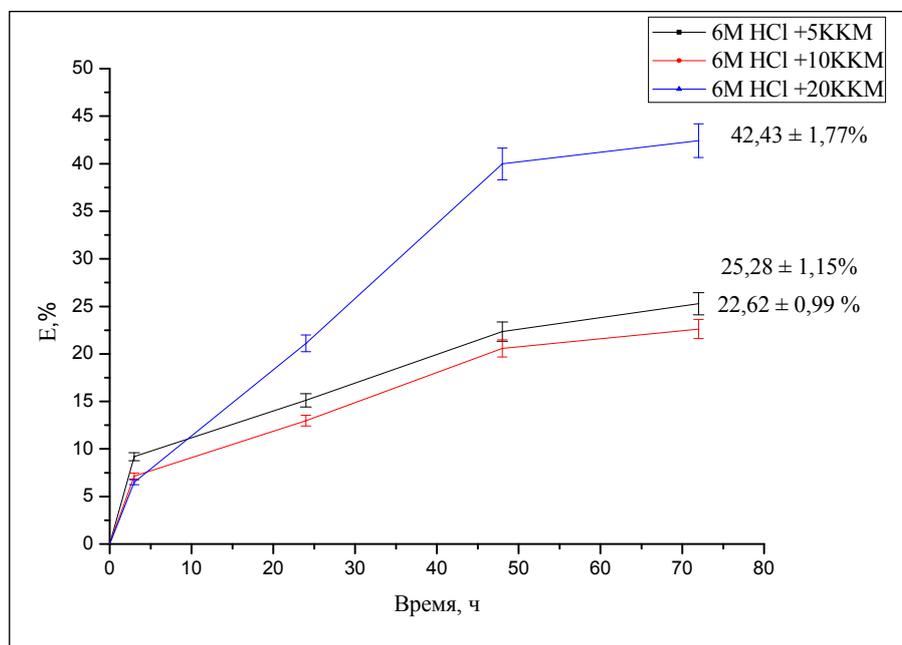


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения ионов  $MnO_4^-$  сорбентами, обработанными 6М HCl и модифицированными ДДАБ различных концентраций от времени ( $T=293K$ ,  $pH = 6$ ,  $C_{исх} = 10$  мг/л)

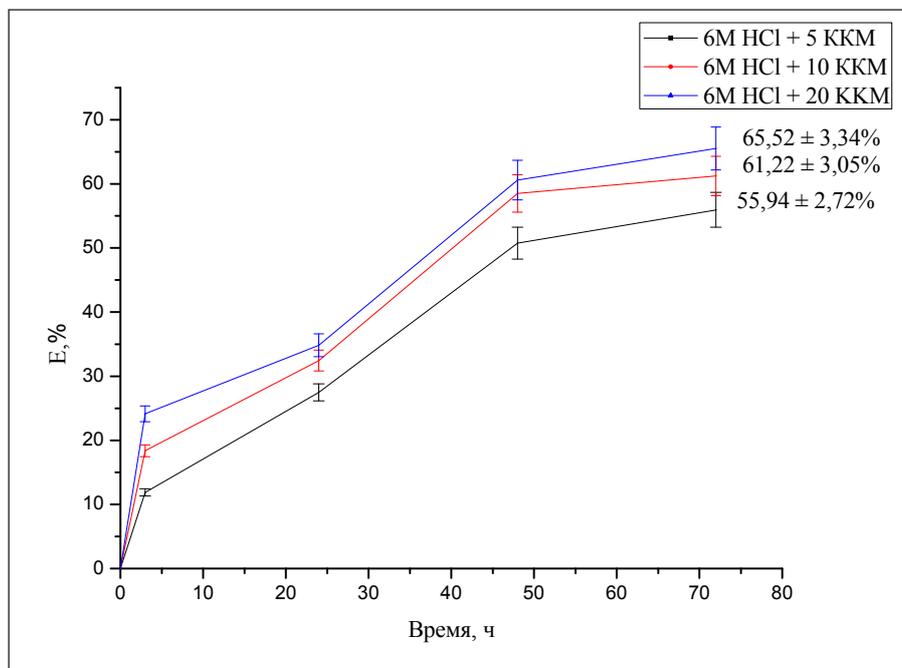
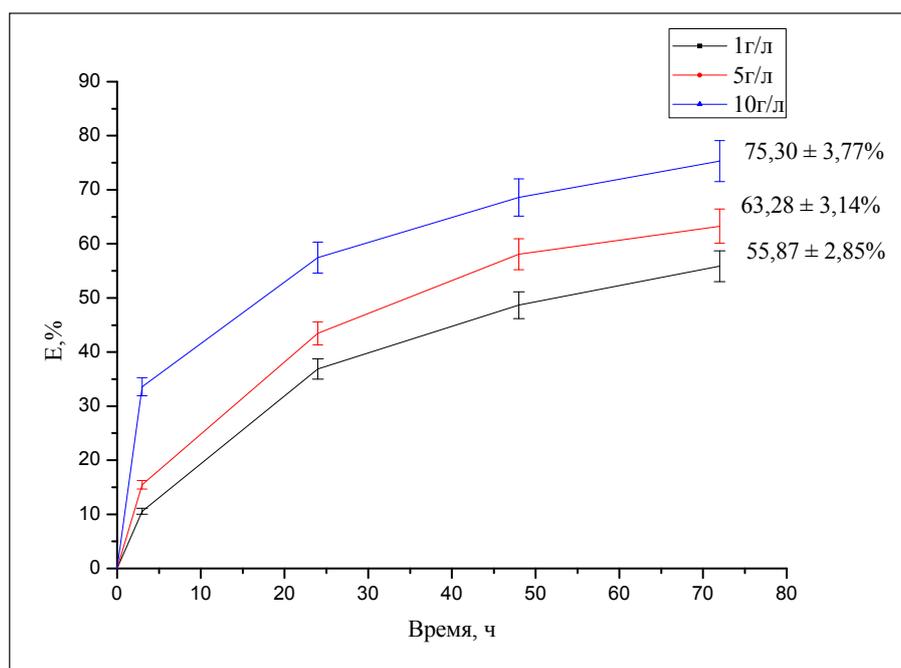


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  сорбентами, обработанными 6М HCl и модифицированными ДДАБ различных концентраций от времени ( $T = 293K$ ,  $pH = 6$ ,  $C_{исх} = 10$  мг/л)

Таким образом, наиболее эффективным является сорбент, предварительно обработанный 6М HCl модифицированный 20 ККМ ДДАБ. Положительное влияние кислотной обработки обусловлено расширением пор и образованием дополнительных активных центров за счет обменной реакции между протонами кислоты и катионами цеолита. Однако, процесс сорбции ионов исследуемых металлов довольно медленный, равновесное время достигается спустя 72

ч. Возможно, это обусловлено использованием недостаточного количества сорбента на определенный объем раствора, а именно 1 г на 1 л. Поэтому дальнейшим шагом было определение оптимальной массы сорбента на 1 литр модельного раствора. Были проведены процессы сорбции с использованием 1 г, 5 г и 10 г сорбентов на 1 л модельного раствора. Результаты исследования влияния массы сорбента на степень извлечения ионов металлов представлены ниже на рис. 6-7.



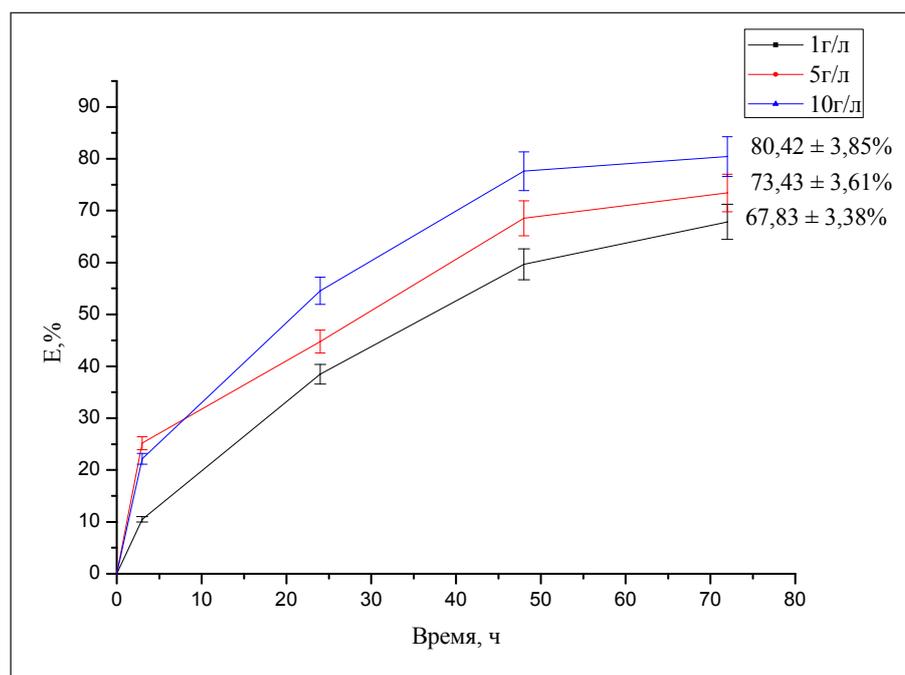
**Рисунок 6** – Зависимость степени извлечения ионов  $MnO_4^-$  сорбентом, предварительно обработанным 3М HCl и модифицированным 20ККМ ДДАБ различной массы от времени ( $T=293K$ ,  $pH = 6$ ,  $C_{исх} = 10$  мг/л)

С увеличением массы сорбента также повышается и степень извлечения ионов исследуемых металлов, однако использование 10 г сорбента на 1 л раствора может быть довольно затратным с экономической точки зрения. На рисунке 8 изображена схема возможного использования меньшего количества сорбента на 1 л раствора в несколько последовательных этапов.

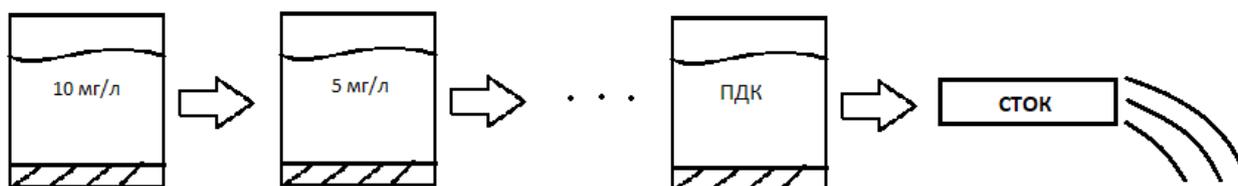
Таким образом, процесс проведения последовательной ступенчатой сорбции, изображенный на рис. 8, заключается в следующем. Раствор, содержащий токсичные ионы, помещается в сосуд с 1 г сорбента на 1 л раствора и проводится сорбция. Далее, тот же раствор помещается в следующий сосуд, содержащий 1 г нового

сорбента, и снова отстаивается в течение отрезка времени, необходимого для достижения равновесия. Процесс повторяется до достижения концентрации ниже уровня ПДК, при которой раствор может быть слит в качестве сточных вод без вреда для окружающей среды.

Так, для достижения концентрации ниже уровня ПДК для ионов  $MnO_4^-$  сорбентом ПЦ + 3М HCl + 20 ККМ ДДАБ потребуется 6 ступеней последовательной сорбции и соответственно 6 г сорбента. Остаточная концентрация ионов после 6 ступеней сорбции составит 0,0325 мг/л, что ниже уровня ПДК (ПДК = 0,1 мг/л [24]), в то время как использование 10 г сорбента в одну ступень менее эффективно (остаточная концентрация составит 2,47 мг/л).



**Рисунок 7** – Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  сорбентом, предварительно обработанным 3М HCl и модифицированным 20ККМ ДДАБ различной массы от времени ( $T=293\text{K}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $C_{\text{исх}}=10 \text{ мг/л}$ )



**Рисунок 8** – Схема ступенчатой сорбции металлов сорбентом

Для извлечения ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  необходимо 4 ступени и соответственно 4 г сорбента для достижения остаточной концентрации 0,08 мг/л (ПДК = 0,1 мг/л [21]). При использовании 10 г сорбента в одну ступень остаточная концентрация составляет 1,918 мг/л.

Использование ступенчатого процесса сорбции выгоднее с экономической точки зрения, так как необходимо меньшее количество сорбента. Однако, данная схема занимает намного больше

времени для достижения необходимой остаточной концентрации ионов.

Результаты исследования физико-химических характеристик модифицированных цеолитов, полученных в данной работе, показывают возможность их применения в качестве сорбентов анионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  наряду с их возможностью извлекать и ряд органических загрязнителей согласно литературным данным [10, 11, 14, 15].

### Литература

- Клименко Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов // Современные научные исследования и инновации. – 2013. – № 11 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28484> (дата обращения: 03.03.2016).
- Аксенов В. И. ред. Водное хозяйство промышленных предприятий. Книга 1. Книга 2. – М.: «Теплотехник», 2005. – 296 с.
- Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. – М.: Наука, 1990. – 335 с.
- Seilkhanova G.A., Imangalieva A.N., Akbayeva D.N., Kenzhalina Zh. Zh. Modified raw materials: synthesis, characterization and application for  $\text{Cd}^{2+}$  ions removal // STUDIA UBB CHEMIA. – 2017. – LXII, 1. – P. 35-50.

Агатаева А.А. Разработка сорбционной технологии извлечения цеолитом полезных компонентов из фосфорсодержащего жидкого отхода. – Алматы, 2016. – 150 с.

Dionisiou, N.S., Matsi, T. Natural and Surfactant-Modified Zeolite for the Removal of Pollutants (Mainly Inorganic) From Natural Waters and Wastewaters // *Environmental Materials and Waste*. Academic Press. – 2016. – Chapter 23. – P. 591–606.

Ibrahim A. Bazbaz, Rushdi I. Yousef, Salem M. Musleh Modification of Jordanian Zeolitic Tuff Using Cationic Surfactants and Their Capacity for Phenols Removal // *Asian Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 23, No. 6. – P. 2553–2557.

Li Z. and Bowman R.S. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – No. 31. – P.2407.

Li Z., Anghel I. and Bowman R.S., Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite//*J. Dispersion Sci. Technol.* – 1998. – No 19. – P. 843.

Ghiaci M., A. Abbaspur, R. Kia and F. Seyedejn-Azad, Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41 // *Sep. Purif. Technol.* – 2007. – No 40. – P. 217.

Qiang Xie, Jie Xie, Zhe Wang, Deyi Wu, Zhenjia Zhang, Hainan Kong Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – No 179. – P.144–150.

Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., Shanks, D.E. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. // *Sep. Sci. Technol.* – 1990. – No 25(13–15). – P. 1555–1569.

Haggerty, G.M., Bowman, R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite.// *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – No 28 (3). – P. 452–458.

Park, M.B., Ahn, S.H., Nicholas, C.P., Lewis, G.J., Hong, S.B. Charge density mismatch synthesis of zeolite beta in the presence of tetraethylammonium, tetramethylammonium, and sodium ions: influence of tetraethylammonium decomposition. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – No 240. – P. 159–168.

Krajišnik, D., Daković, A., Milojević, M., Malenović, A., Kragović, M., Bogdanović, D.B., Dondur, V., Milić, J. Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride. // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. – 2011. – No 83 (1). – P. 165–172.

Serri, C., de Gennaro, B., Catalanotti, L., Cappelletti, P., Langella, A., Mercurio, M., Mayol, L., Biondi, M. Surfactant-modified phillipsite and chabazite as novel excipients for pharmaceutical applications // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – No 224. – P. 143–148.

Chao, H.-P., Chen, S.-H. Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite. // *Chem. Eng. J.* – 2012. – No 193–194. – P. 283–289.

Xie Q, Xie J, Chi L N, et al. A new sorbent that simultaneously sequesters multiple classes of pollutants from water: Surfactant modified zeolite. // *China Tech Sci.* – 2013. – № 56. – P. 1749–1757.

Dong Y.et al. / *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – 348. – P. 585–590.

Дназ -Nava C. et al. / *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – 167. – P. 1063–1069.

РГП «Казгидромет», Департамент экологического мониторинга. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Казахстана за 2016 год. – Алматы, 2016. – 421 с.

Diaz-Nava C., M.T. Olguina, M. Solache-Rios, M.T. Alarcon-Herrera, A. Aguilar-Elguezabal Phenol sorption on surfactant-modified Mexican zeolitic-rich tuff in batch and continuous systems // *Journal of Hazardous Materials*. -2009. – № 167. – P. 1063–1069.

Lucy R. Griffin et.al. A comparison of didodecyltrimethylammonium bromide adsorbed at mica/water and silica/water interfaces using neutron reflection // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – 478. – P. 365–373.

ГОСТ 2652-78 Калия бихромат технический. Технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 2652-71; введ. 1978-07-07. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 16 с.

## References

Agatayeva A.A. (2016) *Razrabotka sorbtsionnoi tehnologii izvlechenija tseolitom poleznykh komponentov iz fosforsoderzhaschego zhidkogo othoda* [The investigation of technology of useful components extraction from phosphorus-containing liquid waste], Almaty, 150 p.

Aksenov V. I. ed. (2005) *Vodnoje hozjaistvo promyshlennykh predpriyatii. Kniga 1. Kniga 2.* [Water industry industrial enterprises. Book 1. Book 2.], Moscow: “Teplotekhnika”, 296 p.

Chao, H.-P., Chen, S.-H. (2012) Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite. *Chem. Eng. J.*, No 193–194, pp. 283–289. doi: 10.1016/j.cej.2012.04.059

Дназ-Nava C. et al. (2009). *Journal of Hazardous Materials*, 167, pp. 1063–1069.

Diaz-Nava C., M.T. Olguina, M. Solache-Rios, M.T. Alarcon-Herrera, A. Aguilar-Elguezabal (2009) Phenol sorption on surfactant-modified Mexican zeolitic-rich tuff in batch and continuous systems. *Journal of Hazardous Materials*, № 167, pp. 1063–1069. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.139.

Dionisiou, N.S., Matsi, T. (2016) Natural and Surfactant-Modified Zeolite for the Removal of Pollutants (Mainly Inorganic) From Natural Waters and Wastewaters. *Environmental Materials and Waste*. Academic Press, Chapter 23, pp. 591–606. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.09.077

Dong Y.et al. (2010). *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, pp. 585–590.

Haggerty, G.M., Bowman, R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite (1994). *Environ. Sci. Technol.*, No 28 (3), pp. 452–458. doi: 10.1021/es00052a017

- Ghiaci M., A. Abbaspur, R. Kia and F. Seyedejn-Azad (2007) Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Sep. Purif. Technol.*, No 40, pp. 217. doi:10.1016/j.seppur.2004.03.001
- GOST 2652-78 (1992) Kaliya bihromat tehnikeskii. Tehnikeskiye usloviya [Tekst] [State standart 2652-78 Potassium dichromate technical. Technical conditions [Text]. – Instead of the State standart 2652-71; introduced 1978-07-07, Moscow: Izdatelstvo standartov, 16 p.
- Ibrahim A. Bazbaz, Rushdi I. Yousef, Salem M. Musleh (2011) Modification of Jordanian Zeolitic Tuff Using Cationic Surfactants and Their Capacity for Phenols Removal. *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 23, No. 6, pp. 2553-2557.
- Klimenko T.V. (2013) Ochistka stochnyh vod ot ionov tjazhelyh metallov [Purification of wastewater from heavy metal ions]. *Sovremennyye nauchnye issledovaniya i innovatsii*, № 11 [Electronic resource]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28484> (date of the application: 03.03.2016).
- Krajišnik, D., Daković, A., Milojević, M., Malenović, A., Kragović, M., Bogdanović, D.B., Dondur, V., Milić, J. (2011) Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, No 83 (1), pp. 165–172. doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.11.024
- Li Z. and Bowman R.S. (1997) Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.*, No. 31, pp.2407. doi: 10.1021/es9610693
- Li Z., Anghel I. and Bowman R.S. (1998) Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite. *J. Dispersion Sci. Technol.*, No 19, pp. 843. doi: 10.1080/01932699808913218
- Lucy R. Griffin et.al. (2016) A comparison of didodecyldimethylammonium bromide adsorbed at mica/water and silica/water interfaces using neutron reflection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, pp. 365–373. doi: 10.1016/j.jcis.2016.06.015.
- Park, M.B., Ahn, S.H., Nicholas, C.P., Lewis, G.J., Hong, S.B. (2017) Charge density mismatch synthesis of zeolite beta in the presence of tetraethylammonium, tetramethylammonium, and sodium ions: influence of tetraethylammonium decomposition. *Microporous Mesoporous Mater.*, No 240, pp. 159–168. doi: 10.1016/j.micromeso.2016.11.013
- Qiang Xie, Jie Xie, Zhe Wang, Deyi Wu, Zhenjia Zhang, (2013) Hainan Kong Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length. *Microporous and Mesoporous Materials*, No 179, pp.144–150. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.05.027
- Republican State Enterprise “Kazgidromet”, Department of ecological monitoring (2016). *Informatsionnyi byulleten o sostoyanii okruzhayushchei sredy Kazakhstana za 2016 god* [Informational bulletin on the state of the environment of Kazakhstan for 2016], Almaty, 421 p.
- Sayev Yu. Ye., Revich B.A., Yanin Ye. P. (1990) *Geohimija okruzhayushchei sredy* [Environment geochemistry], Moscow: Nauka, 335 p.
- 4Seilkhanova G.A., Imangalieva A.N., Akbayeva D.N., Kenzhalina Zh. Zh. (2017) Modified raw materials: synthesis, characterization and application for Cd<sup>2+</sup> ions removal. *STUDIA UBB CHEMIA*, LXII, 1, pp. 35-50. doi:10.24193/subbchem.2017.1.03
- Serri, C., de Gennaro, B., Catalanotti, L., Cappelletti, P., Langella, A., Mercurio, M., Mayol, L., Biondi, M. (2016) Surfactant-modified phillipsite and chabazite as novel excipients for pharmaceutical applications. *Microporous Mesoporous Mater.*, No 224, pp. 143–148. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.11.023
- Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., Shanks, D.E. (1990) Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol.*, No 25(13–15), pp. 1555–1569. doi:10.1080/01496399008050409
- Xie Q, Xie J, Chi L N, et al. (2013) A new sorbent that simultaneously sequesters multiple classes of pollutants from water: Surfactant modified zeolite. *China Tech Sci.*, № 56, pp. 1749-1757.