

УДК 544.723:504.4.054

Мільович С.С., ст. викл.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.; Іляшович М.Є., студ.

## МОЖЛИВОСТІ СОРБЦІЇ МУРАШИНОЇ КИСЛОТИ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: stepmil@mail.ru

До забруднювальних речовин, що негативно впливають на об'єкти довкілля відносять велику кількість речовин як органічної, так і неорганічної природи. Серед великої кількості забруднювальних речовин, мурашина кислота не є занадто небезпечною, але за певних умов вона може відновлюватись до формальдегіду, який є сильним токсикантом. Крім того мурашину кислоту дедалі частіше використовують у сільському господарстві при виробництві шкіри, хутра та миючих засобів [1].

В зв'язку з цим дуже актуальною проблемою є вивчення властивостей природних цеолітів і можливостей заміни дорогих синтетичних сорбентів на природні з метою захисту об'єктів довкілля.

Метою роботи було дослідження сорбції мурашиної кислоти на клиноптилоліті Сокирницького родовища та його модифікованих формах.

### Методика експерименту

Для роботи використовували породу цеоліту Сокирницького родовища, яка має однотонне голубе забарвлення і містить біля 80% клиноптилоліту.

Для одержання вихідного матеріалу для досліджень клиноптилоліт подрібнювали, відсіювали, відмивали бідистилятом від пилу та сушили.

Для одержання модифікованих форм, природний клиноптилоліт обробляли 1М розчинами NaCl, HCl та NH<sub>4</sub>Cl [2] на водяній бані при 90°C, протягом 8 годин. Після чого відмивали бідистильованою водою від іонів

Cl<sup>-</sup>, відсутність яких контролювали за допомогою розчину AgNO<sub>3</sub>.

В результаті одержали зразки клиноптилоліту на яких проводили сорбцію: Z-0 (природний), Z-Na, Z-H, Z-NH<sub>4</sub>.

Концентрацію мурашиної кислоти визначали методом оберненого перманганатометричного титрування у кислому середовищі. Надлишок перманганату відтитровували стандартним розчином оксалатної кислоти. Крім того визначали окиснювальність дистильованої води у якій готували розчин мурашиної кислоти для запобігання похибок у вимірюваннях вмісту мурашиної кислоти. Стандартизацію розчину перманганату та визначення окиснювальності проводили по стандартним методикам [3].

Для дослідження сорбції використовували 0,01М розчин мурашиної кислоти. Процес сорбції на мурашиної кислоти вивчали в статичних умовах.

Для цього сорбент масою 5 г заливали 100 мл вихідного розчину і витримували при кімнатній температурі протягом певних проміжків часу від 5 хв до 1 доби. Після відокремлення розчину від цеоліту визначали залишкову концентрацію мурашиної кислоти.

### Одержані результати та їх обговорення

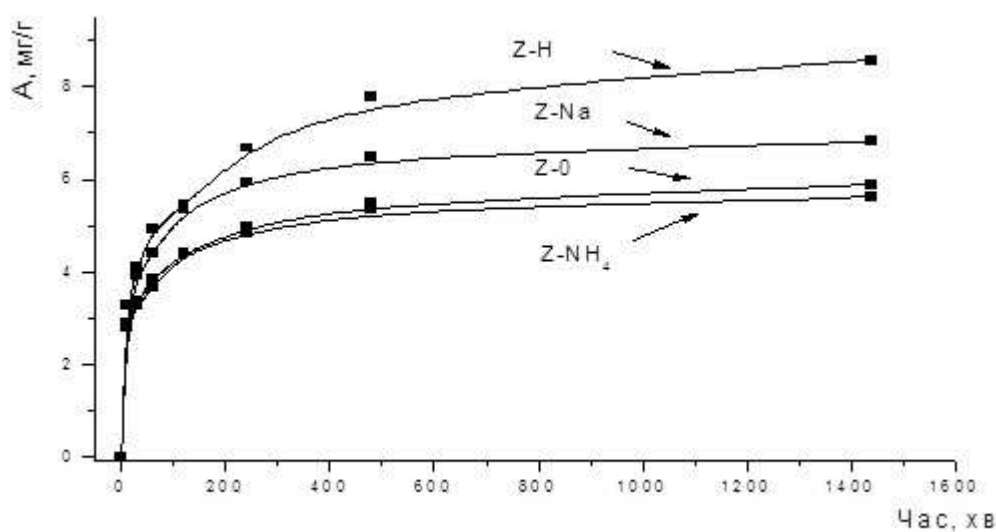
Динаміка пониження концентрацій мурашиної кислоти при сорбції на природному клиноптилоліті та його модифікованих формах представлена у таблиці 1.

**Таблиця 1.** Пониження концентрацій мурашиної кислоти при сорбції на різних формах клиноптилоліту

Сорбент	Z-0		Z-Na		Z-NH <sub>4</sub>		Z-H	
	C, ммоль/дм <sup>3</sup>	%	C, ммоль/дм <sup>3</sup>	%	C, ммоль/дм <sup>3</sup>	%	C, ммоль/дм <sup>3</sup>	%
0	10,00	0	10,00	0	10,00	0	10,00	0
10	6,90	31	6,85	32	6,95	31	6,45	36
30	6,35	37	5,75	43	6,45	36	5,55	45
60	5,80	42	5,20	48	6,00	40	4,65	54
120	5,20	48	4,20	58	5,20	48	4,10	59
240	4,60	54	3,55	65	4,75	53	2,75	73
480	4,05	60	2,95	71	4,20	58	1,55	85
1440	3,60	64	2,60	74	3,90	61	0,70	93

Як видно з таблиці, для всіх зразків за 10 хвилин контакту відносно пониження концентрації перевищує 30%. Кількість сорбованої кислоти при годинному контакті з сорбентом, перевищує 40%, а для водневої форми – 50%. За 24 години контакту у всіх випадках вдається вилучити понад 60% мурашиної кислоти.

Слід відмітити менше пониження концентрації при використанні амонійної форми у порівнянні з природним клиноптилолітом та зростання цього параметру при використанні натрієвої форми. Найбільше мурашиної кислоти (93% при часі контакту 24 години) вдається вилучити за допомогою водневої форми.

**Рис. 1.** Ізотерми сорбції мурашиної кислоти.

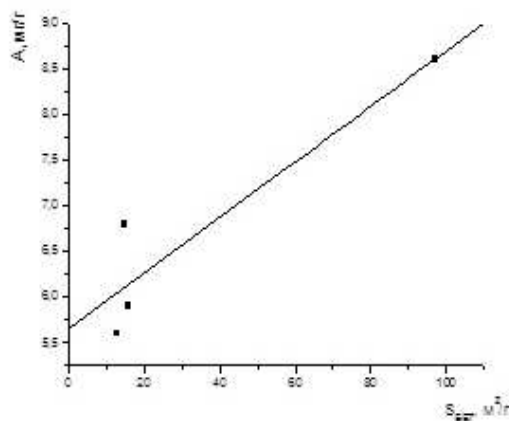
Аналізуючи ізотерми сорбції мурашиної кислоти (Рис.1), можна сказати, що для всіх зразків сорбенту майже досягнута рівновага про що свідчить насичення. Тобто при даних умовах значного зростання величини сорбції відбутися не може.

Найбільшою є величина сорбції на водневій формі клиноптилоліту. Вона складає при контакті клиноптилоліту з розчином 24 години – 8,6 мг/г сорбенту. Величина сорбції

для форми Z-NH<sub>4</sub> менша навіть ніж у природного необробленого клиноптилоліту і складає 5,6 мг/г. Натрієва форма краще сорбує мурашину кислоту ніж природний клиноптилоліт, величини сорбції для цих форм складають 6,8 мг/г та 5,9 мг/г відповідно.

**Таблиця 2.** Площа поверхні різних форм клиноптилоліту

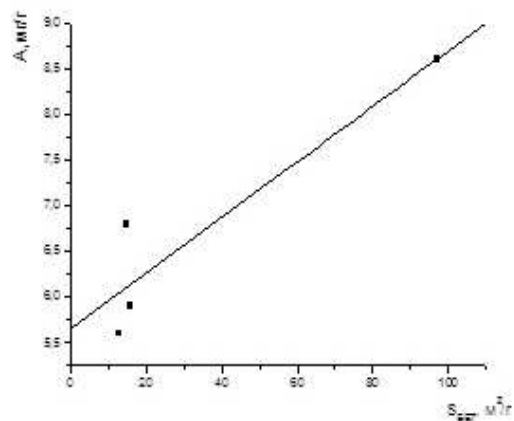
Сорбент	Z-0	Z-Na	Z-NH <sub>4</sub>	Z-H
Площа поверхні				
S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	15.78	14.93	13.00	97.09
S <sub>мікропор</sub> , м <sup>2</sup> /г	2.53	2.66	1.86	65.7



**Рис. 2.** Залежність величини сорбції від площі поверхні сорбенту.

Результати досліджень добре корелюють з дослідженнями площі поверхні різних форм клиноптилоліту [4], табл.3.

Як видно з таблиці, найбільшою площею поверхні володіє воднева форма клиноптилоліту, що пояснюється dealюмініванням каркасу клиноптилоліту при обробці розчином HCl.



**Рис. 3.** Залежність величини сорбції від площі поверхні мікропор сорбенту.

Існує тісний кореляційний зв'язок між величиною сорбції мурашиної кислоти та площею пор (Рис.2) та мікропор (Рис.3) сорбенту.

Сорбція молекул мурашиної кислоти протікає не по іонообмінному механізму (Рис.4), оскільки при підвищенні температури величина сорбції зменшується, а іонного обміну зростає.

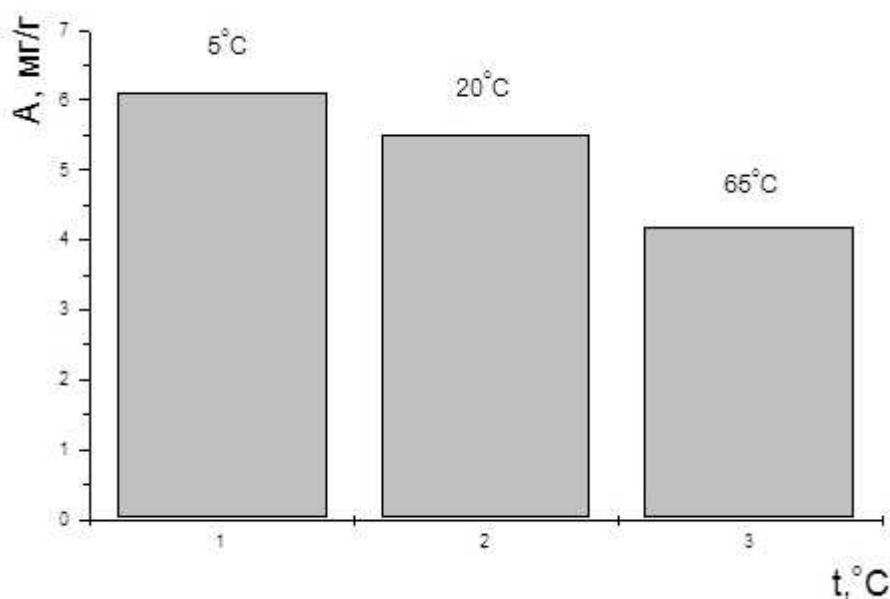
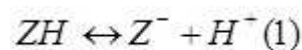


Рис. 4. Залежність величини сорбції від температури (Z-0, час контактування 8 годин).

Оскільки мурашина кислота сорбується у неіонізованому стані, то найкращому сорбційну здатність водневої форми можна пояснити також тим, що при контакті клиноптилоліту Z-H з водою проходить пониження рН середовища (рівняння 1), що в свою чергу призводить до зсуву рівноваги у процесі дисоціації мурашиної кислоти у бік асоціації (рівняння 2).



Результати дослідження сорбції мурашиної кислоти на водневій формі клиноптилоліту при різних початкових концентраціях сорбату представлено у таблиці 4.

Таблиця 3. Кінетика сорбції мурашиної кислоти при різних концентраціях

Час, хв.	0	10	30	60	120	240	480	1440
A, мг/г C=1, ммоль/дм <sup>3</sup>	0,00	0,38	0,42	0,51	0,58	0,68	0,81	0,90
A, мг/г C=10 ммоль/дм <sup>3</sup>	0,00	3,26	4,09	4,92	5,43	6,67	7,77	8,56
A, мг/г C=100 ммоль/дм <sup>3</sup>	0,00	4,01	5,12	6,57	7,21	8,03	8,62	9,03
A, мг/г C=500 ммоль/дм <sup>3</sup>	0,00	4,28	5,41	6,70	7,37	8,06	8,63	9,05

Як видно з таблиці збільшення концентрації від 1 ммоль/дм<sup>3</sup> до 10 ммоль/дм<sup>3</sup>

призводить до значного зростання сорбції: від 0,90 до 8,56 мг/г сорбенту. Подальше

збільшення вихідної концентрації сорбату призводить тільки до зростання величини сорбції призводить тільки до прискорення сорбції на початку процесу і майже не впливає на величину сорбції при часі контактування від 4 до 24 годин. Максимальна величина сорбції мурашиної кислоти водневою формою клиноптилоліту складає 9,05 мг/г, цю величину можна вважати сорбційною ємністю даної форми клиноптилоліту, по відношенню до мурашиної кислоти.

### Висновки

1. Досліджено процес сорбції мурашиної кислоти на чотирьох формах клиноптилоліту у статичних умовах.
2. Доведено можливість вилучення до 90% мурашиної кислоти за 24 години контакту клиноптилоліту з розчином, при початковій концентрації сорбату 10 ммоль/дм<sup>3</sup>
3. Досліджено характер сорбції мурашиної кислоти на клиноптилоліті, та досліджено вплив температури на сорбцію.

4. Обґрунтовано найкращі сорбційні властивості Z-H форми клиноптилоліту.
5. Знайдено кореляційний зв'язок між величиною сорбції та площею поверхні сорбенту.
6. Знайдено сорбційну ємність Z-H (9,05 мг/г) форми клиноптилоліту по відношенню до мурашиної кислоти.

### Список використаних джерел

1. Исаков А.А., Алексанян А.Р., Кудрявцев А.Г., Давтян В.А., Торосян Г.О. Технологические аспекты адсорбционной очистки сточных вод от органических загрязнителей. *Наукові праці ДонНТУ. Серія Хімія і хім. технологія*. 2010, 163(15), 137-140.
2. Гомонай В.І., Мільович С.С. Сорбція йонів Cu<sup>2+</sup> на деяких цеолітах. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія*. 2002, 8, 24-26.
3. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости. *ГОСТ 26929-94*. Введен 01.09.78.
4. Gomonaj V., Gomonaj P., Golub N., Szekeresh K., Charnas B., Lebeda R. Compatible Adsorption of Strontium and Zinc Ions as well as Vitamins on Zeolites. *Ads. Sci. & Technol.* 2000, 18(4), 295-306.

Стаття надійшла до редакції: 29.05.2014.

## POSSIBILITIES SORPTION FORMIC ACID ON CLINOPTILOLITE

Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Ilyashovich M.Ye.

The process of adsorption of formic acid on the four forms of clinoptilolite in static conditions was investigated. The best sorption properties of hydrogen form of clinoptilolite with respect to formic acid is shown. Sorption capacity of the hydrogen form of clinoptilolite was determined. The correlation between the amount of adsorption and the surface area of the sorbent was found.