

Vasylij I. Gomonaj, Nela P. Golub, Katerina Y. Szekeresh, Roman Leboda, Jadwiga Skubiszewska-Zięba

## Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych

W technologii odnowy wód, jak również w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych do usuwania jonów metali, zwłaszcza ciężkich, oraz substancji organicznych, wykorzystuje się metody adsorpcyjne i wymianę jonową [1]. Ze względu na cenę, jak i na ogół odpowiednie właściwości fizyczno-chemiczne, mechaniczne, czy też hydrodynamiczne, atrakcyjnymi materiałami do realizacji tych procesów są naturalne zeolity, takie jak klinoptylolit [1–4], mordenit i inne [2,5,6]. Klinoptylolity należą do najbardziej rozpowszechnionych minerałów w świecie [2]. W monografii [2] omówiono wiele publikacji na temat właściwości naturalnych klinoptylolitów, ich modyfikacji oraz potencjalnych zastosowań. Na uwagę zasługują zakarpackie naturalne klinoptylolity, znajdujące się na terenie Ukrainy [4]. Ocenia się, że we wsi Sokirnica znajdują się unikalne zasoby tego minerału, wynoszące powyżej miliarda ton [7]. Mimo to, niewiele opublikowano prac – w porównaniu do liczby publikacji dotyczących złóż znajdujących się w innych rejonach świata [2] – na temat fizyczno-chemicznych właściwości tego minerału oraz jego zastosowań. Podobnie jest z krajowymi klinoptylolitami, których zasoby są jednak znacznie mniejsze [5,6].

Klinoptylolity są glinokrzemianami zawierającymi dużą ilość krzemu, co stwarza możliwości chemicznej modyfikacji ich właściwości adsorpcyjnych i jonowymiennych. Przeważającymi kationami wchodzącymi w skład tego wymienniczą jonowego są wapń, sód i potas. Ponadto naturalne klinoptylolity zawierają domieszki różnych metali. Skład chemiczny sokirnickiego klinoptylolitu podano w pracy [8]. Porównując dane zawarte w różnych źródłach [8,9] można stwierdzić, że zakarpackie pokłady tufów wulkanicznych, w których – jak zaznaczono wcześniej [8] – znajduje się 85+90% klinoptylolitu, mają dość jednorodny skład w całej swojej masie.

W pracy [8] pokazano możliwości wykorzystania klinoptylolitu do analizy zawartości chloroformu zawartego w wodzie. W pracach [1–3], wymienia się przydatność klinoptylolitów do usuwania z wody azotu amonowego, natomiast w pracach [10,11] wykazano przydatność zakarpackiego klinoptylolitu w technologii oczyszczania wód, w tym m.in. jako materiału filtracyjnego [10], czy też do usuwania z wód artestyjskich jonów manganu i żelaza [11]. Proces ten prowadzono dwustopniowo, tj. najpierw na filtrze z naturalnego klinoptylolitu usuwano zasadniczą część związków żelaza, po tym używano filtru z klinoptylolitu modyfikowanego MnO<sub>2</sub>.

Wykorzystano tutaj jonowymienne właściwości naturalnego zeolitu, co pozwoliło na równomierne rozłożenie warstwy utleniającego katalizatora w postaci klastrow o wysokiej dyspersji. Niektóre fizyczno-chemiczne i chromatograficzne właściwości zakarpackich klinoptylolitów omówiono w pracy [12]. W innych publikacjach badano przydatność tych materiałów (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych chemicznie) w katalizie [13], do oczyszczania roztworów wodnych z jonów srebra [14], czy też do wydzielania i wzbogacania śladów miedzi [15] oraz platynowców [16] z roztworów wodnych.

W niniejszej pracy, na podstawie badań właściwości sorpcyjnych omawianego klinoptylolitu, wykazano pewne możliwości wykorzystania tego minerału do usuwania z wód jonów Hg(II), Ni(II) i Cr(III).

### Metodyka badań

Do badań użyto naturalnego zakarpackiego klinoptylolitu ze wsi Sokirnica (Ukraina), którego charakterystykę fizyczno-chemiczną podano w pracy [8]. Adsorpcję jonów wybranych metali prowadzono na:

- wyjściwym klinoptylolicie naturalnym,
- klinoptylolicie poddanym obróbce termicznej w temperaturach 300 °C i 500 °C,
- klinoptylolicie zmodyfikowanym chemicznie za pomocą 1, 2 i 3 molowych roztworów HCl oraz NH<sub>4</sub>Cl.

Po zmieleniu i przesianiu naturalnego klinoptylolitu do badań zastosowano frakcję ziaren o wymiarach 2+3 mm, którą następnie przemyto wodą destylowaną w celu usunięcia zanieczyszczeń fizycznych oraz śladów wody z porów, gdyż w wodzie tej mogą być rozpuszczone jony metali obecne w środowisku, w którym znajduje się kopalny klinoptylolit. Tak przygotowany naturalny zeolit poddano następnie obróbce chemicznej odpowiednimi roztworami HCl oraz NH<sub>4</sub>Cl przez 3 godziny, przy nieustannym mieszaniu porcji klinoptylolitu z danym roztworem na łaźni wodnej w temperaturze 90+95 °C. Po tym czasie zeolit przemyto wodą destylowaną aż do zaniku jonów Cl<sup>-</sup>, a następnie wysuszono w temperaturze pokojowej. W wypadku klinoptylolitu obrabianego NH<sub>4</sub>Cl poddano go dodatkowej obróbce termicznej najpierw w temperaturze 300 °C, a następnie w temperaturze 500 °C. Czas obróbki w obu temperaturach wynosił 1 godzinę.

Badania adsorpcji jonów testowych prowadzono na kolumnach szklanych wypełnionych 100 g danego zeolitu. Objętość roztworu zawierającego jony danego metalu użyta do jednorazowego doświadczenia wynosiła 100 cm<sup>3</sup>. Stosowano wodne roztwory siarczanu rtęci i niklu oraz azotan chromu, w których stężenia jonów Hg(II), Ni(II) i Cr(III) wynosiły 0,5 g/m<sup>3</sup>.

Prof. dr V. I. Gomonaj, dr N. P. Golub, doc. dr K. Y. Szekeresh: Państwowy Uniwersytet w Użgorodzie, Katedra Chemii Fizycznej, ul. M. Gorkiego 46, 294000 Użgorod, Ukraina

Prof. dr hab. R. Leboda, mgr J. Skubiszewska-Zięba: Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, Zakład Fizyki Chemicznej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Rtęć w roztworach oznaczono metodą kolorymetryczną przy użyciu spektrofotometru SF-46 firmy LOMO (St. Petersburg, Rosja). Do zabarwienia roztworu na kolor żółtopomarańczowy, którego intensywność zależy od stężenia Hg(II), stosowano dodatek 0,001% roztworu ditazonu w tetrachlorku węgla. Do analizowanego roztworu dodano niezbędną ilość roztworu buforowego, po czym taką ilość ( $\text{cm}^3$ ) EDTA, aby związać w kompleks wszystkie reagujące z nim kationy. Następnie przeprowadzono ekstrakcję jonów Hg(II) określoną ilością roztworu ditazonu w  $\text{CCl}_4$ . W celu kontroli obecności w roztworze jonów srebra do roztworu dodawano rodanid. Zawartość Hg(II) obliczono na podstawie krzywej kalibracyjnej. Pomiar gęstości optycznej roztworów prowadzono przy długości fali 500 nm.

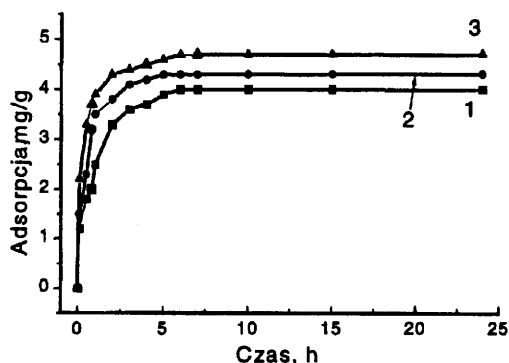
Stężenie niklu oznaczono metodą fotokolorymetryczną. Zastosowana metoda umożliwiła oznaczenie jonów niklu w roztworach o stężeniach od 0,02 do 10  $\text{gNi/m}^3$ . Do zasadowego roztworu soli niklu dodano dimetylogliksymu w obecności utleniacza (np. bromu), wskutek czego roztwór zabarwił się na czerwono. Stężenie wyjściowego roztworu azotanu niklu, używanego w badaniach adsorpcyjnych, wynosiło 1  $\text{gNi/m}^3$ . Gęstość optyczną roztworów zmierzono przy długości fali 445 nm w kuwecie o grubości 1 cm.

Sześciowartościowy chrom oznaczono również metodą fotokolorymetryczną, na podstawie intensywności barwy fioletowej, tworzącej się po dodaniu do badanego roztworu difenylotkarbazylu. Pomiar gęstości optycznej przeprowadzono przy długości fali 540 nm. W drugiej porcji próbki przeprowadzono utlenienie Cr(III) do Cr(VI) nadtlenodwusiarczaniem amonu, po czym metodą kolorymetryczną oznaczono sumaryczną zawartość obu postaci chromu. Z różnicy uzyskanych danych obliczono zawartość Cr(III). Szczegółową metodykę oznaczania badanych jonów metali opisano w monografiach [17,18].

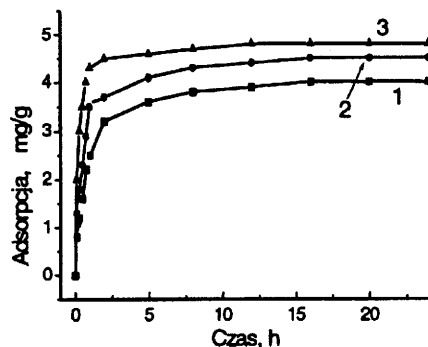
## Wyniki badań

### Adsorpcja Hg(II)

Na rysunkach 1 i 2 zilustrowano kinetykę procesu adsorpcji jonów Hg(II) na wybranych adsorbentach z roztworu wodnego o stężeniu 0,5  $\text{gHg/m}^3$ . Ilość zaadsorbowanych jonów rtęci zależała od sposobu przygotowania wyjściowego klinoptylolitu oraz od czasu kontaktu roztworu z adsorbentem. Dla wszystkich badanych próbek klinoptylolitu wraz ze wzrostem tego czasu wielkość adsorpcji rosła, osiągając po pewnym czasie maksymalną wartość zależną od natury adsorbentu.



Fys. 1. Kinetyka procesu sorpcji jonów Hg(II) na kolumnach wypełnionych wyjściowym klinoptylolitem (1) oraz klinoptylolitem modyfikowanym termicznie w temp. 300 °C (2) i 500 °C (3) (masa wypełnienia kolumny adsorpcyjnej – 100 g, stężenie jonów rtęci w wyjściowym roztworze – 0,5  $\text{gHg/m}^3$ )



Fys. 2. Kinetyka procesu sorpcji jonów Hg(II) na klinoptylolicie modyfikowanym chemicznie roztworami  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o stężeniach 1  $\text{mol/dm}^3$  (1), 2  $\text{mol/dm}^3$  (2) i 3  $\text{mol/dm}^3$  (3) (warunki jak na rys. 1)

Wszystkie krzywe kinetyczne miały podobny kształt, z wyjątkiem krzywej dla naturalnego klinoptylolitu, dla którego początkowy odcinek krzywej w zakresie do około 4+5 godz. miał wyraźne przegięcia. Sugeruje to występowanie niewielkich różnic w przebiegu procesu adsorpcji na porównywalnych klinoptylolitach. Różnice te wynikały ze sposobu obróbki poszczególnych adsorbentów. W celu zwiększenia pojemności jonowej lub selektywności zeolitów naturalnych można stosować wstępną wymianę jonową, obróbkę termiczną, hydrotermiczną oraz obróbkę chemiczną kwasami lub zasadami [2]. Wymienione sposoby poprawy właściwości sorpcyjnych naturalnych zeolitów zwiększają też odporność termiczną i kwasową klinoptylolitów oraz umożliwiają wzbogacenie w zeolit naturalnego minerału, dzięki rozpuszczaniu się i destrukcji innych minerałów niezeolitowych [2].

Warunki aktywacji naturalnego klinoptylolitu zależą od pochodzenia jego złóż, tj. od składu chemicznego. W pracy [7], poświęconej modyfikacji syntetycznych zeolitów oraz zakarpackiego klinoptylolitu pod kątem ich wykorzystania do analiz gazów i lekkich węglowodorów metodą chromatografii gazowej, przedstawiono wyniki badań deaktywacji i dealuminowania badanego klinoptylolitu na skutek jego obróbki HCl o różnym stężeniu. Stwierdzono, że jony Na(I), K(I) i Ca(II) były usuwane z powierzchni sokirnickiego klinoptylolitu praktycznie w całości dopiero po 2+4 dobach obróbki kwasem solnym. Większy wpływ na tę wymianę jonową wywierało stężenie użytego HCl. Przy tym stopień dealuminowania tego zeolitu w 6,4 molowym roztworze HCl wynosił ponad 28%, co dało wzrost modułu krzemianowego ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) z pierwotnej wartości 9,8 do 15,1. Zmieniły się przy tym parametry struktury porowatej modyfikowanego adsorbentu. Użycie roztworu chlorku amonu do modyfikacji właściwości powierzchniowych wyjściowego klinoptylolitu dało możliwość

Tabela 1. Dane kinetyczne procesu adsorpcji Hg(II) na klinoptylolicie zmodyfikowanym 3-molowym roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Nr	t, h	$C_1$ , $\text{g/m}^3$	$C_2$ , $\text{g/m}^3$	A, mg/g	F, %
1	0,08	0,38	0,12	1,2	24
2	0,16	0,33	0,17	1,7	34
3	0,25	0,30	0,20	2,0	40
4	0,50	0,16	0,34	3,4	68
5	0,75	0,11	0,39	3,9	78
6	1,0	0,07	0,43	4,3	86
7	2,0	0,03	0,47	4,7	94
8	5,0	0,03	0,47	4,7	94
9	10,0	0,03	0,47	4,7	94
10	24,0	0,03	0,47	4,7	94

t – czas trwania procesu adsorpcji;  $C_1$ ,  $C_2$  – stężenie równowagowe Hg(II) w procesie adsorpcji oraz zmiana stężenia Hg(II) po adsorpcji ( $C_2=0,5 \text{ g/m}^3 - C_1$ ), A – sorpcja jonów Hg(II) w przeliczeniu na 1 g adsorbentu, F – efektywność procesu adsorpcji

uzyskania w łagodnych warunkach formy kwasowej (wodorowej) tego zeolitu, bez naruszenia struktury jego szkieletu. W ten sposób wymieniono z powierzchni wyjściowego klinoptylolitu około 50% jonów metali na jony wodorowe zdolne do wymiany jonowej.

Na podstawie analizy danych zestawionych w tabeli 1 oraz wykresów przedstawionych na rysunkach 1 i 2 można stwierdzić, iż największą zdolność adsorpcyjną miał adsorbent otrzymany przez obróbkę wyjściowego klinoptylolitu roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o stężeniu  $3 \text{ mol/dm}^3$ . W tabeli 1 zestawiono dane dotyczące właściwości adsorpcyjnych tego materiału. Stężenie jonów  $\text{Hg(II)}$  w roztworze użytym do adsorpcji wynosiło  $0,5 \text{ gHg/m}^3$ . Z danych tych wynika, że maksymalną wielkość adsorpcji  $\text{Hg(II)}$  na tym adsorbencie uzyskano już po 2 godzinach prowadzenia procesu. Efektywność procesu usuwania tych jonów z roztworu wynosiła 94%. Podobny czas stwierdzono dla pozostałych adsorbentów. W wypadku badanego adsorbentu po 2 godzinach prowadzenia procesu adsorpcji osiągnięto maksymalną wielkość adsorpcji  $\text{Hg(II)}$  wynoszącą  $4,7 \text{ mg/g}$ , natomiast naturalny klinoptylolit w tych samych warunkach zaadsorbował nieco mniej, tj.  $4,6 \text{ mg/g}$ .

W tabeli 2 porównano dane dotyczące maksymalnych wielkości adsorpcji  $\text{Hg(II)}$  (po 2 godz.) na adsorbentach otrzymanych przez obróbkę chemiczną wyjściowego klinoptylolitu za pomocą roztworów  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{HCl}$  o różnym stężeniu. Maksymalna adsorpcja  $\text{Hg(II)}$  na klinoptylolicie wygrzewanym w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  wyniosła  $4,3 \text{ mg/g}$ , natomiast na obrabianym w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  –  $4,0 \text{ mg/g}$ . Taką samą wartość adsorpcji ( $4,0 \text{ mg/g}$ ) stwierdzono na klinoptylolicie obrabianym 1 molowym roztworem  $\text{HCl}$ .

Tabela 2. Wpływ obróbki chemicznej wyjściowego klinoptylolitu roztworami  $\text{HCl}$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na wartości maksymalnej adsorpcji jonów  $\text{Hg(II)}$

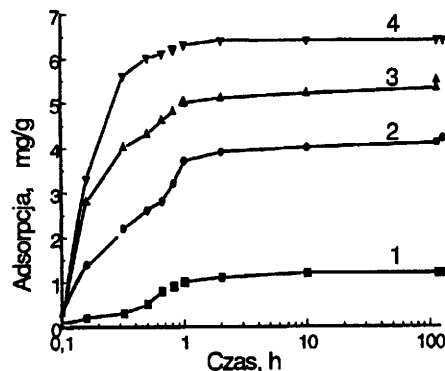
Stężenie $\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{mol/dm}^3$	Adsorpcja $\text{mg/g}$	Stężenie $\text{HCl}$ $\text{mol/dm}^3$	Adsorpcja $\text{mg/g}$
1	4,1	1	4,0*
2	4,5	2	4,2
3	4,7	3	4,4

\*Próbka prażona w temp.  $500^\circ\text{C}$

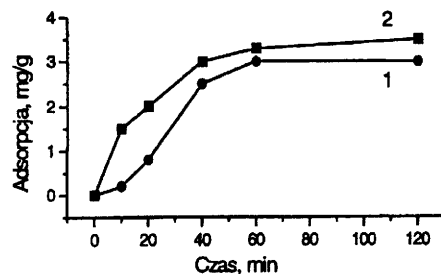
### Adsorpcja $\text{Ni(II)}$ i $\text{Cr(III)}$

Na rysunku 3 porównano przebiegi krzywych kinetycznych adsorpcji  $\text{Ni(II)}$  na wybranych adsorbentach. Podobnie jak w wypadku adsorpcji  $\text{Hg(II)}$  przebieg badanych zależności zależał od właściwości adsorbentu użytego do badań. Obróbka chemiczna wyjściowego klinoptylolitu, zwłaszcza roztworami  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pozwoliła na uzyskanie efektywnych materiałów do adsorpcji  $\text{Ni(II)}$  z roztworów wodnych. Na wszystkich testowanych adsorbentach maksymalna wartość adsorpcji została osiągnięta po około 60 minutach. W wypadku wyjściowego klinoptylolitu wynosiła ona  $1,0 \text{ mg/g}$ , zaś po jego wstępnym wyprażeniu w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  wielkość maksymalnej adsorpcji  $\text{Ni(II)}$  wynosiła  $3,7 \text{ mg/g}$ .

Stwierdzono, że wielkość adsorpcji  $\text{Ni(II)}$  nieznacznie zależała od stężenia wyjściowego roztworu (w zakresie  $0,5\text{--}10 \text{ gNi/m}^3$ ; większe stężenia, tj. do  $100 \text{ gNi/m}^3$  wymagać będą zwiększenia masy złoża w kolumnie adsorpcyjnej). Widać to przy porównaniu odpowiednich krzywych na rysunkach 3 i 4. Przy dwukrotnie mniejszym stężeniu wyjściowego roztworu ( $0,5 \text{ gNi/m}^3$ ) po 60 minutach uzyskano następujące wielkości adsorpcji:  $3,0 \text{ mg/g}$  dla wyjściowego adsorbentu oraz  $3,3 \text{ mg/g}$  dla klinoptylolitu obrabianego termicznie w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ .



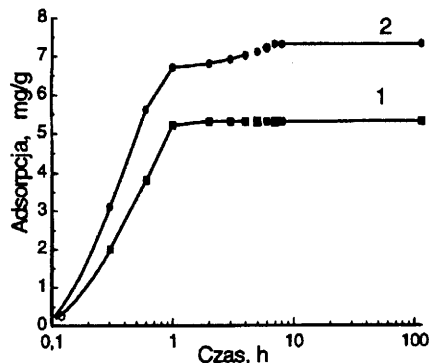
Rys. 3. Kinetyka procesu sorpcji jonów  $\text{Ni(II)}$  na kolumnach wypełnionych wyjściowym klinoptylolitem (1), zmodyfikowanym termicznie w temp.  $500^\circ\text{C}$  (2) oraz zmodyfikowanym chemicznie  $2\text{N HCl}$  (3) i  $2\text{N NH}_4\text{Cl}$  (4) (masa wypełnienia kolumny –  $100\text{g}$ , stężenie jonów niklu w wyjściowym roztworze –  $1,0 \text{ gNi/m}^3$ )



Rys. 4. Kinetyka procesu sorpcji jonów  $\text{Ni(II)}$  na wyjściowym klinoptylolicie (1) oraz zmodyfikowanym termicznie w temp.  $500^\circ\text{C}$  (2) (masa wypełnienia kolumny –  $100\text{g}$ , stężenie jonów niklu w roztworze wyjściowym –  $0,5 \text{ gNi/m}^3$ )

Podobne badania przeprowadzono z roztworami jonów chromu. Pierwiastek ten może występować w ściekach w postaci  $\text{Cr(III)}$  i  $\text{Cr(VI)}$ . Stwierdzono, że jony chromu (VI) na testowanych adsorbentach nie adsorbują się. Jest to związane z tym, że  $\text{Cr(VI)}$  wchodzi w skład anionu, natomiast naturalne zeolity, do których należy klinoptylolit są wymieniaczami kationów.

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów  $\text{Cr(III)}$  na klinoptylolicie wyjściowym oraz poddanym obróbce termicznej w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  przedstawiono na rysunku 5. Z analizy tych danych wynika, że efektywność procesu adsorpcji jonów  $\text{Cr(III)}$  z roztworów wodnych była wystarczająca do tego, aby wyjściowe stężenie roztworu równe  $1,0 \text{ gCr/m}^3$  zmniejszyć 2-3-krotnie. Podczas ośmiogodzinnego kontaktu roztworu testowego z klinoptylolitem wyjściowym oraz obrabionym termicznie w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  efektywność usuwania tych jonów wynosiła odpowiednio 57% i 70%. Stwierdzono również (rys.5), że już po około 0,5-godzinnym prowadzeniu procesu adsorpcji uzyskuje się praktycznie takie same rezultaty.



Rys. 5. Kinetyka procesu sorpcji jonów  $\text{Cr(III)}$  na wyjściowym klinoptylolicie (1) oraz zmodyfikowanym termicznie w temp.  $500^\circ\text{C}$  (2) (warunki jak na rys. 3)

Dla oceny możliwości praktycznego wykorzystania wyników badań w tabeli 3 podano przykład wykorzystania zakarpaciego klinoptylolitu do oczyszczania ścieków z oddziałów galwanizacji oraz farbiarni tkanin z fabryki „Użgorodpribor”. Jak widać, na badanym naturalnym zeolicie, zmodyfikowanym przy pomocy  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , można efektywnie oczyszczać ścieki zawierające  $\text{Cr(III)}$ , natomiast sorpcja jonów chromu (VI) nie zachodziła.

Tabela 3. Stężenia jonów  $\text{Cr(III)}$  i  $\text{Cr(VI)}$  przed (I) i po procesie oczyszczania ścieków (II) na klinoptylolicie

Chrom	(I)	(II)	$c$ $\text{g/m}^3$	$q$ %
$\text{Cr(III)}$	0,40	0,01	0,39	98
$\text{Cr(VI)}$	0,55	0,55	0,00	0

## Podsumowanie

W badaniach wykazano, że największe pojemności sorpcyjne miał naturalny (wyjściowy) klinoptylolit, jak również minerał poddany obróbce chemicznej 3-molowym roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Z praktycznego punktu widzenia jest to korzystne, ponieważ pozostałe zastosowane w badaniach sposoby modyfikacji właściwości sorpcyjnych naturalnego klinoptylolitu były bardziej kłopotliwe, zarówno ze względów technicznych jak i ekonomicznych, co może mieć określone znaczenie przy wykorzystaniu badanego klinoptylolitu na dużą skalę. Można oszacować, że 1 kg naturalnego klinoptylolitu może w ciągu 2 godzin usunąć jony  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  i  $\text{Cr(III)}$  ze ścieków o objętości 100-200  $\text{dm}^3$  i stężeniu metali 0,5-10  $\text{g/m}^3$ . Przy niskim stężeniu niklu i chromu ścieki mogą być oczyszczone nawet poprzez filtrację przez warstwę klinoptylolitu, tj. przy krótkim czasie kontaktu. W wypadku większych stężeń jonów metali w ściekach należy przeprowadzić wstępne chemiczne oczyszczenie (np. poprzez wytrącenie osadów tych metali), prowadzące do znacznego obniżenia zawartości jonów metali, zwykle do poziomu 0,5-5,0  $\text{g/m}^3$ , co dalej pozwala na wykorzystanie naturalnego klinoptylolitu, w celu głębszego oczyszczenia ścieków.

Pracę wykonano przy częściowym finansowaniu Ministerstwa Oświaty Ukrainy oraz w ramach grantu KBN nr 3TO9A 03611.

## LITERATURA

1. A. L. KOWAL i in.: *Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów.* Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996.
2. G. W. CICISZWILI, T. G. ANDROKASZWILI, G. N. KIROW, L. D. FILIZOWA: *Zeolity naturalne.* WNT, Warszawa 1990.
3. Z. KUROWSKI: *Wykorzystanie krajowych klinoptylolitów do usuwania azotu amonowego w odnowie wody.* Praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska PWr., raport nr 485, Wrocław 1978.
4. Y. I. TARASEVICH: *Prirodnyje sorbenty w procesach oczistki wody.* Naukowa Dumka, Kiev 1981.
5. D. RÓŻYCKA, M. STELMACH: *Zeolity naturalne – możliwości i sytuacja rynkowa. I. Występowanie, właściwości i zastosowanie.* Chemik, 1997, nr 1, ss. 8-14.
6. D. RÓŻYCKA, M. STELMASIAK: *Zeolity naturalne – możliwości i sytuacja rynkowa. II. Producenci zeolitów naturalnych.* Chemik, 1997, nr 2, ss. 39-41.
7. O. S. BANACH: *Fiziko-chemiczskie osnowy modyfikacji ceolitów dla chromatograficznego opredelenija zagrazienij wozducha (autoref. pracy doktorskiej).* Lwowski Politechniczeskij Institut, L'viv 1992.
8. V. O. VASYLECHKO, Ł. O. LEBEDYNETS, G. V. GRYSCHOUK, R. LEBODA, J. SKUBISZEWSKA-ZIĘBA: *Badania nad przydatnością zakarpaciego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych.* Ochrona Środowiska, 1998, nr 3(70), ss. 27-30.
9. G. KOVAC et al.: *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites.* [Ed.] B. Kallo, II/S. Sherry. Akademia Kiado, Budapest 1988.
10. Y. I. TARASEVICH, G. G. RUDENKO, W. A. KRAVCHENKO, W. E. POLIAKOV: *Khimia i Technol. Wody*, 1979, 1, nr 1, ss. 66-69.
11. W. E. POLIAKOV, I. G. POLIAKOV, Y. I. TARASEVICH: *Khimia i Technol. Wody*, 1997, 19, nr 5, ss. 493-505.
12. N. V. FARTUSHOK, T. V. FARTUSHOK, R. I. BARANSKYI, L. O. MURATOVA, *Fizyko-chemiczni ta chromatograficzni wlastiwosti prirodnogo klinoptylolitu.* Proc. "First West Ukrainian Symposium on Adsorption and Chromatography", L'viv 1997, ss. 182-183.
13. O. Y. BARANOVSKA, O. G. ZINENKO, V. M. ZHUZNEVSKYI, Y. M. MOKRYI: *Oderżanija metiltretbutilowego eteru w prisutnosti klinoptylolitu.* ib., ss. 179-181.
14. R. R. BARANSKA: *Wliw modifikaciji klinoptylolitu lignosulfonatami na adsorbiciju oczistku widpracjowanych rozcziw sribra.* ib., ss. 177-178.
15. V. O. VASYLECHKO, G. GRYSCHOUK, Ł. O. LEBEDYNETS, Y. KUZMA, L. VASYLECHKO, V. ZAKORDONSKIY: *Adsorption of copper on transcarpathian clinoptylolite.* 3rd Polish-Ukrainian Symposium on "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application", L'viv 1998, p. 73.
16. T. Y. VRUBLEVSKA, L. V. VRONSKA, O. Y. KORKUNA, N. M. MATVIYCHUK: *Adsorption concentration of platinum metals by clinoptylolite.* ib., s. 75.
17. Z. MARCZENKO: *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków.* PWN, Warszawa 1979.
18. Y. Y. ŁURIE: *Analityczeskaja chimia promysziennych stocznych wod.* Chimija, Moskwa 1984.

## On the Utility of Transcarpathian Clinoptylolite in the Adsorption of $\text{Hg(II)}$ , $\text{Cr(III)}$ and $\text{Ni(II)}$ Ions from Aqueous Solutions

The objective of the study was to assess the usefulness of the Transcarpathian zeolite-clinoptylolite (Sokirnica, Ukraine) when applied to the removal of  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  and  $\text{Cr(III)}$  ions from aqueous solutions. The experiments were carried out with three types of clinoptylolite samples – natural, after thermal processing (300 and 500 °C), and after chemical modification (with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{HCl}$ ). Thus, natural clinoptylolite and clinoptylolite modified with 3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  were found to have a high sorbing capacity. Maximum adsorption of  $\text{Hg(II)}$  ions (amounting to 4.7 mg/g was achieved within two hours. The adsorption

of  $\text{Ni(II)}$  ions was almost complete within one hour. The efficiency of  $\text{Cr(III)}$  ion adsorption amounted to 70%. These data indicate that the investigated clinoptylolite has a potential for being effectively used in water treatment for drinking purposes. Its properties make it also applicable to the removal of heavy metals from wastewater. At low initial concentrations of  $\text{Ni(II)}$  and  $\text{Cr(III)}$ , a good treatment effect can be achieved within a comparatively short time of contact, as a result of filtration on the clinoptylolite bed.