

Трач Ю. П., к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, у.p.trach@nuwm.edu.ua)

ТОЧКА НУЛЬОВОГО ЗАРЯДУ ТА КІНЕТИКА СОРБЦІЇ ІОНІВ Mn^{2+} ЦЕОЛІТОМ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА

Метою дослідження було визначити точку нульового заряду $pH_{ТНЗ}$ цеоліту Сокирицького родовища Закарпатської області та природу кінетики адсорбції марганцю при різних температурах 10, 17,5 і 25° С в слабокислих умовах, тобто умовах, які характерні для природного водного середовища. Визначення $pH_{ТНЗ}$ цеоліту проводили рівноважним потенціометричним методом та методом масового титрування. Отримані результати показали меншу точність визначення $pH_{ТНЗ}$ методом масового титрування. Визначена величина $pH_{ТНЗ}$ цеоліту рівноважним потенціометричним методом становить 6,8.

Для аналізу результатів досліджень використовували сорбційні кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків. Динамічний стан рівноваги адсорбції Mn^{2+} встановився приблизно однаково, через 25 хв при всіх температурах. Процес відбувався у слабкислому середовищі та нижче $pH_{ТНЗ}$ адсорбенту, тому можливе електростатичне відштовхування не стримувало видалення Mn^{2+} .

В результаті обробки кінетичних даних встановлено, що механізм адсорбційного процесу має складний характер, при цьому вплив може чинити як структура, властивості адсорбенту, так і самі іони Mn^{2+} . Дослідження показали, що в діапазоні температур 10, 17,5 і 25° С існує різниця в ефективності видалення та швидкості адсорбції Mn^{2+} . Із збільшенням температури, величини швидкості адсорбції та адсорбційної ємності не суттєво, але зростали.

Ключові слова: цеоліт; марганець; pH; кінетична модель; адсорбція; підземні води.

Проблема забруднення природних вод важкими металами є актуальною в Україні та у світі. Традиційно ця проблема вирішується використанням хімічних реагентів, при додаванні яких у воду, зростає значення pH води і важкі метали перетворюються на нерозчинні

гідроксиди. Суттєвого успіху у вирішенні цієї проблеми досягнуто при використанні природних та штучних сорбентів [1; 2]. Сорбційними властивостями володіють такі природні матеріали як вулканічні туфи, базальти, цеоліти, каоліни та інші [2–5]. Адсорбційна ємність важких металів природними матеріалами залежить від самого металу, властивостей адсорбенту, температури, рН водного середовища та інших факторів.

В Україні здійснено багато досліджень властивостей та сорбційної здатності цеоліту Сокирницького родовища, результати яких представлено у роботах [6; 9]. У [9] повідомляється, що головним мінералом цеолітизованих туфів продуктивного горизонту родовища даного цеоліту є кліноптилоліт та кварц. Вміст кліноптилоліту в туфах становить 65–90%. Другорядними мінералами є галуазит, слюда, морденіт. Кількість обмінних катіонів в кліноптилоліті приблизно дорівнює кількості атомів алюмінію, які знаходяться в тетраедрах каркасу, а величина залишкового заряду каркасу дорівнює 0,03–0,38 зі знаком мінус. За співвідношенням Si/Al (3,84–4,13) цеоліт відноситься до низькокремнієвого кліноптилоліту натрій-калієвого складу.

У роботі [6] автори дослідили, що даний природний матеріал здатний адсорбувати ряд важких металів таких, як Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} . Найкраще цей процес відбувався у кислому водному середовищі (рН 4,45).

Однією із важливих характеристик природних матеріалів, зокрема сокирницького цеоліту, є точка нульового заряду ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$). Величина $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ - це нульовий потенційний заряд на поверхні мінералу. Ця величина для природного матеріалу обумовлена характеристиками всіх мінералів, що входять до його складу. Наявність іонів H^+ або OH^- у розчинах може змінювати потенційні величини поверхневого заряду мінералу, а отже й природного матеріалу в цілому.

Природні матеріали (вулканічні туфи, базальти, цеоліти та інші), які здатні адсорбувати важкі метали із води, являють собою суміш мінералів [3]. Кожен із цих мінералів має своє значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ і очевидно, впливають один на одного, тому цю величину теоретично розрахувати неможливо. Її визначення можливе лише експериментальним шляхом.

Якщо рН розчину вище значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ природного матеріалу поверхневі функціональні групи на мінералах будуть протоновані надлишком іонів H^+ , і навпаки, якщо він буде нижче значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, поверхневі функціональні групи будуть депротоновані за рахунок

присутності іонів OH^- у розчині відповідно [10–12]. Ця концепція була введена в зв'язку із збільшенням інтересу до рН розчину під час адсорбції. У роботах [10; 11] досліджено адсорбцію важких металів різними природними матеріалами і встановлено, що адсорбційна ємність сильно залежить від значення $\text{pH}_{\text{Тнз}}$ природного матеріалу.

Таблиця 1
Значення $\text{pH}_{\text{Тнз}}$ деяких мінералів гірських порід [10]

Мінерали	$\text{pH}_{\text{Тнз}}$
Кварц SiO_2	2,9
Аморфний кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	3,5
Каолініт $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$	4,7
Магнетит Fe_3O_4	6,9
Мусковит $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	7,5
Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,5
Гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$	10
Гетит $\alpha\text{-FeOOH}$	9,0
Монтморилоніт	2,5

Практичне значення визначення $\text{pH}_{\text{Тнз}}$ природного матеріалу, який планується використовувати для очищення води від важких металів, полягає в тому, що буде відомо, в якому діапазоні значення рН води, природний матеріал адсорбуватиме важкі метали та ефективність цього процесу буде найвищою.

Дослідження кінетики та сорбційної рівноваги набувають популярності в останні десятиліття і є предметом багатьох публікацій [3; 6; 7; 13–15]. У літературі існує величезна кількість моделей, що дозволяють описати кінетику адсорбції важких металів природними матеріалами. Такими є модель псевдопершого порядку, яка запропонована Лагергреном та псевдодруга кінетична модель, яка запропонована Хо и Маккеєм [13]. Ці моделі дозволяють визначити максимальну адсорбційну ємність та константу швидкості адсорбції. Визначення величини константи швидкості процесу адсорбції необхідно при проектуванні адсорбційного реактора.

Факторами досліджень, які часто застосовуються в дослідженнях кінетичної адсорбції, є концентрація забруднення в розчині, дозування адсорбенту. Вплив температури на кінетику адсорбції рідко аналізується, і його часто перевіряють при одній температурі, часто при 20–25° С.

Отже, метою даної роботи є визначення значення $\text{pH}_{\text{Тнз}}$ та при-

роди кінетики процесу адсорбції важких металів, на прикладі Mn^{2+} , природним цеолітом Сокирницького родовища при різних температурних характеристиках водного середовища.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Матеріали та реактиви

Цеоліт подрібнювали та просівали, отримуючи розмір частинок менше 0,1 мм. Для отримання постійної іонної сили розчинів, для визначення $pH_{тнз}$, використовували розчини 0,01М та 0,1М KNO_3 . Для потенціометрії використовували стандартні розчини 0,1М HNO_3 , 0,1М та 1М KOH . Розчини мангану готували шляхом розчинення відповідної кількості $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ у дистильційній воді. Потенціометричні титрування, а також вимірювання pH проводили за допомогою $HACH HQ40D-Multi$.

Визначення точки нульового заряду потенціометричним рівноважним методом [12; 13]

Рівноважний метод визначення $pH_{тнз}$ був запропонований одним із авторів [11]. До 40 мл 0,01 або 0,1 моль/дм³ KNO_3 , при різні значення pH , додавали зразки цеоліту масою 0,2 г. Потім, водні суспензії струшували у флаконах з ПВХ протягом 24 годин та $T = 25^\circ C$ у шейкері при 150 об/хв до досягнення рівноважного значення pH . Початкові значення pH отримували додаванням розчину KOH або HNO_3 (0,1 моль/дм³), підтримуючи іонну силу постійною. Кількість іонів H^+ або OH^- , адсорбованих цеолітом, розраховували з різниці між початковою та кінцевою концентрацією іонів H або OH .

Визначення точки нульового заряду потенціометричним методом масового титрування [12; 13]

Різні маси цеоліту, у межах концентрацій 1,25–25 г/ дм³, контактували з розчинами 0,1 М KNO_3 та 0,01 М KNO_3 . Потім водні суспензії струшували у флаконах з ПВХ протягом 24 годин та $T = 25^\circ C$ у шейкері при 150 об/хв до досягнення рівноважного значення pH .

Адсорбційні експерименти

Дослідження адсорбції проводили при $10^\circ C$, $17,5^\circ C$ і $25^\circ C$. У всіх експериментах наприкінці перемішування, воду для аналізу на вміст іонів Mn^{2+} , відокремлювали від адсорбенту центрифугуванням при 15000 об/хв протягом 7 хв. Для визначення концентрації іонів Mn^{2+} використовували атомно-абсорбційний спектрофотометр (PG Instruments). Адсорбційну здатність іонів Mn^{2+} , адсорбованих на грам

адсорбенту (мг/г), розраховували, використовуючи наступну формулу:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

де C_0 і C_e – початкова та в будь-який час (t) концентрація іонів Mn^{2+} у розчині, мг/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – вага адсорбенту, г.

Кінетичні дослідження

(а) Кінетична модель псевдопершого порядку має наступний вигляд [13]:

нелінійована форма $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$

лінійована форма $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (2)

де q_e і q_t – кількість адсорбованого адсорбату одиницею маси адсорбенту в рівновазі та в будь-який момент часу t , мг/г; а k_1 – константа швидкості адсорбції псевдопершого порядку, хв⁻¹.

(б) Кінетична модель швидкості псевдодругого порядку має наступний вигляд [13]:

Таблиця 2

Математичні рівняння використаної моделі псевдодругого порядку

Тип моделі	Нелінійована модель	Лінійована модель	Координати
Тип -1	$q = \frac{q_e t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + t}$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	t / q vs. t
Тип -2		$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$1 / q$ vs. $1 / t$
Тип -3		$q = q_e - \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \frac{q}{t}$	q vs. q / t
Тип -4		$\frac{q}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e \cdot q$	q / t vs. q

де k_2 – константи швидкості адсорбції, г/мг·хв.

Для визначення числових значень коефіцієнтів лінійних та нелінійних досліджуваних моделей була застосована процедура мінімізації суми різниці квадратів між експериментальними даними та кінетиками адсорбції використовуючи надбудову *solver* в електронних таблицях Microsoft Excel.

Для оцінки отриманих експериментальних даних в даній роботі використовувався коефіцієнт кореляції Пірсона. Коефіцієнт кореляції Пірсона є безрозмірним індексом, який має числове значення в діапазоні від 0 до 1 [3]. Він відображає ступінь лінійної залежності між двома множинними даними. Коефіцієнт кореляції Пірсона (r) розраховується за наступною формулою:

$$r = \frac{\sum(q_e - q_{cep})(q_{calc} - q_{calc\ cep})}{\sqrt{\sum(q_e - q_{cep})^2 \sum(q_{calc} - q_{calc\ cep})^2}}, \quad (3)$$

де q_e – експериментально визначена величина адсорбційної ємності іонів Mn^{2+} мг/г; q_{cep} – середнє значення експериментально визначеної величини адсорбційної ємності іонів Mn^{2+} мг/г; q_{calc} – розрахункова адсорбційна ємність іонів Mn^{2+} за досліджуваними моделями; $q_{calc\ cep}$ – середнє розрахункове значення адсорбційної ємності іонів Mn^{2+} за досліджуваними моделями.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментального визначення $pH_{тнз}$ цеоліту рівноважним методом наведено на рис. 1. Результати представлені графічно у вигляді функціональної залежності початкових значень рН (pH_i) розчинів від значення рН (pH_f) розчинів після 24-годинного кон-

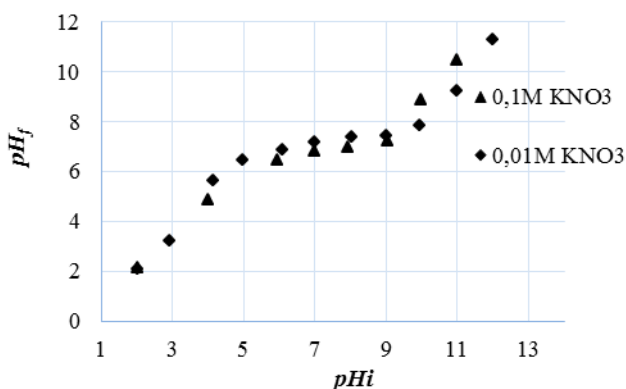


Рис. 1. Залежність зміни значення рН водного розчину від різних початкових значень рН розчинів

такту із цеолітом (після встановлення рівноваги). З рисунку видно, що область значення рН (pH_i), де цеоліт буферує розчини 0,01М та 0,1М KNO_3 від $\sim 6,4$ до $\sim 8,2$ для pH_f 6,8 (значення pH_f , де було отримано горизонтальну площину). Крім того, з наведеного рисунку видно, що значення $pH_{тнз}$ для двох розчинів KNO_3 має однакове значення.

Отже, величина $pH_{тнз}$ цеоліту за цим методом становить 6,8.

Результати експериментального визначення $pH_{\text{ТНЗ}}$ цеоліту методом масового титрування графічно наведено на рис. 2. На графіках показана функціональна залежність pH_f від вихідної маси цеоліту. Плато на ділянці $pH_f - m$ за використаними двома розчинами 0,1М та 0,01М KNO_3 не відповідає однаковому діапазону pH_f , де має місце буферна дія десь поверхні цеоліту взятого

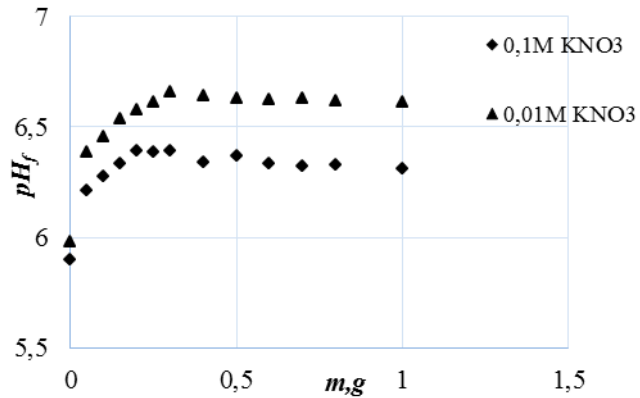


Рис. 2. Залежність зміни значення рН водного розчину від маси цеоліту

різними масами. Тобто, діапазон pH_f , де для всіх мас цеоліту в 0,1М та 0,01М KNO_3 розчинах значення pH є майже однаковим і відповідає $pH_{\text{ТНЗ}}$ цеоліту. З рис. 2 видно, що значення pH_f у розчинах 0,1М та 0,01М KNO_3 з різними масами цеоліту дещо різняться.

Таким чином, аналізуючи представлені результати експериментальних досліджень визначення $pH_{\text{ТНЗ}}$ двома методами показали, що метод масового титрування є менш точним для визначення $pH_{\text{ТНЗ}}$ целіту. Визначення значення $pH_{\text{ТНЗ}}$ цеоліту методом масового титрування суттєво залежить від іонної сили розчинів KNO_3 і не дає точного значення $pH_{\text{ТНЗ}}$, у порівнянні із рівноважним методом.

В ході виконання експериментальних досліджень було визначено кінетичну залежність зміни значення рН води в часі від температури. Результати визначень графічно представлено на рис. 3.

З рис. 3 видно, що швидкість зміни значення рН води під час адсорбції Mn^{2+} цеолітом залежала від температури і значення ΔpH було найбільшим при 25° С.

Експериментальні значення адсорбційної ємності Mn^{2+} цеолітом та значення цієї величини за двома моделями при трьох різних температурах графічно представлено на рис. 3. Як видно з графіків, величина адсорбційної ємності цеоліту є функцією від часу і залежить від температури. Стан рівноваги при трьох температурах було досяг-

нуто приблизно однаково через 25 хв і після цього вона залишалась постійною.

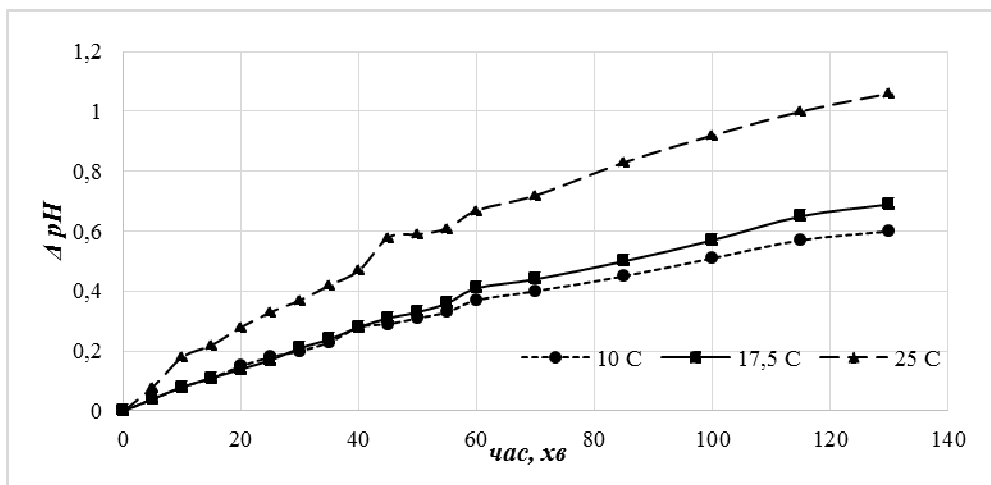
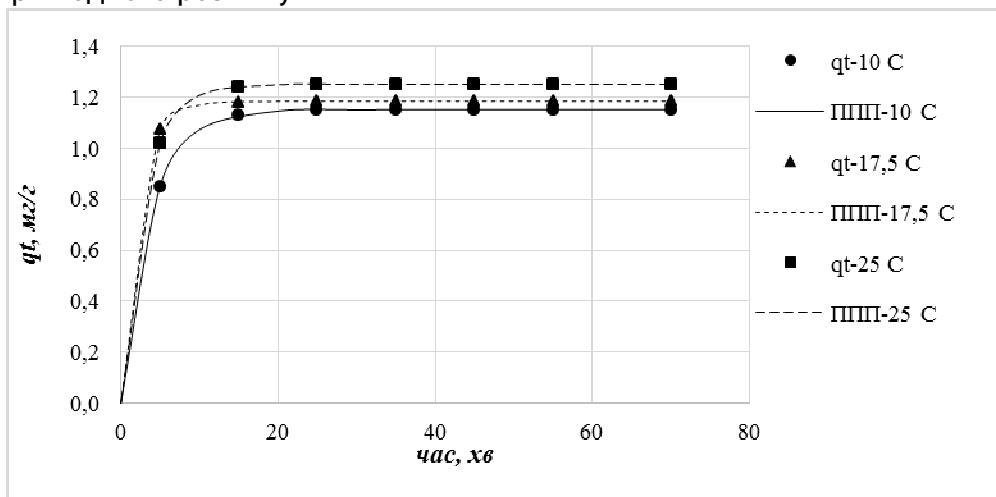


Рис. 3. Кінетика залежності зміни рН води під час адсорбції Mn^{2+} цеолітом в часі від температури води

З графіків, які представлено на рис. 4 видно, що експериментальні значення адсорбційної ємності (q_e) іонів Mn^{2+} цеолітом в певний момент часу подібні до модельних значень і залежать від температури водного розчину.



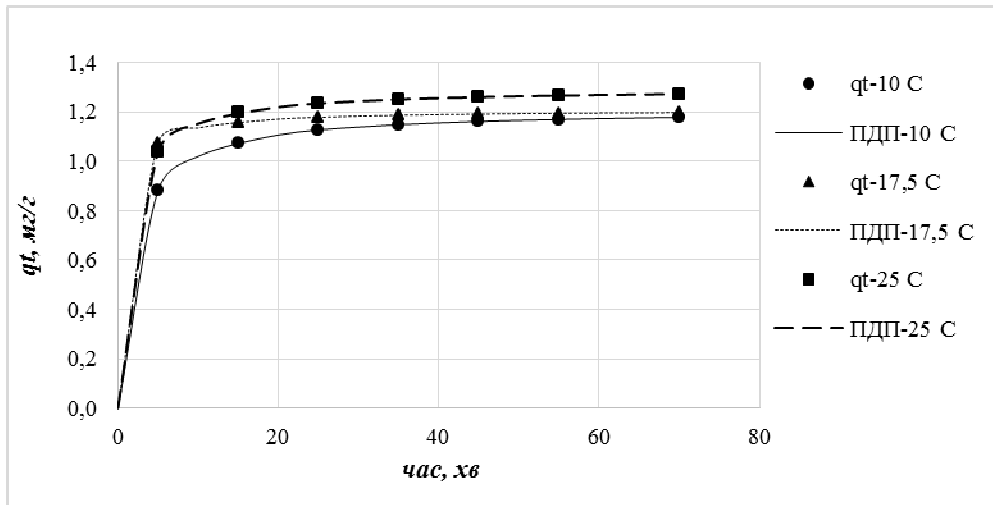


Рис. 4. Кінетика адсорбції Mn^{2+} цеолітом в часі від температури води: а) за моделлю псевдопершого порядку (ППП); б) за моделлю псевдодругого порядку (ПДП)

Коефіцієнти кінетики моделей псевдопершого та псевдодругого порядків адсорбції Mn^{2+} , при різних температурах, було розраховано нелінійним та лінійним методами. Результати розрахунків наведено в таблиці 3 та 4.

Таблиця 3

Числові значення параметрів кінетичної моделі псевдопершого порядку адсорбції Mn^{2+} , які розраховані нелінійним та лінійним методами

Т, °С	Модель псевдопершого порядку (нелінійний метод)			Модель псевдопершого порядку (лінійний метод)		
	q_e , мг/г	k_1 , хв ⁻¹	Критерій Пірсона	q_e , мг/г	k_1 , хв ⁻¹	Критерій Пірсона
10	1,2	0,269	0,9862	1,2	0,259	0,9862
17,5	1,15	0,307	0,9367	1,15	0,309	0,9367
25	1,3	0,337	0,9777	1,3	0,347	0,9777

Найбільші цифрові значення критерія Пірсона r (табл. 3 та 4) було отримано при розрахунку моделей лінійним методом. Це головним чином пов'язано із переходом від розрахунку моделі нелінійним

методом до лінійного, тобто із апроксимацією методу визначення коефіцієнтів моделей.

Таблиця 4

Числові значення параметрів кінетичної моделі псевдодругого порядку адсорбції Mn^{2+} , які розраховано нелінійним та лінійним методами

Модель псевдодругого порядку	Одиниці виміру	Температура, °C		
		10	17,5	25
нелінійний метод	q_e , мг/г	1,21	1,258	1,30
	k_2 , г/мг·хв	0,445	0,547	0,621
	r	0,9853	0,9455	0,9189
Лінійний метод Тип-1	q_e , мг/г	1,164	1,195	1,274
	k_2 , г/мг·хв	0,385	0,483	0,518
	r	0,9992	0,9992	0,9996
Лінійний метод Тип-2	q_e , мг/г	1,220	1,264	1,299
	k_2 , г/мг·хв	0,395	0,453	0,588
	r	0,9246	0,9596	0,9394
Лінійний метод Тип-3	q_e , мг/г	1,213	1,245	1,297
	k_2 , г/мг·хв	0,424	0,546	0,607
	r	0,9538	0,9431	0,9062
Лінійний метод Тип-4	q_e , мг/г	1,232	1,269	1,305
	k_2 , г/мг·хв	0,357	0,472	0,547
	r	0,9538	0,9431	0,9062

Як видно з табл. 3 та 4, отримані високі числові значення критерію Пірсона ($r > 0,9$), дозволяють сказати наступне. Для аналізу кінетики процесу адсорбції Mn^{2+} цеолітом може бути використана як модель псевдопершого, так і псевдодругого порядків. Із збільшенням температури значення критерію Пірсона r зменшувалися. Це, перш за все, пов'язано із швидким збільшенням значення рН води та наближення його до значення $pH_{ТНЗ}$, при якому зменшується можливість адсорбції Mn^{2+} цеолітом.

Числові значення коефіцієнтів швидкості адсорбції Mn^{2+} , які було розраховано за двома кінетичними моделями псевдопершого та псевдодругого порядків (k_1 та k_2) показали, що вона залежить від температури води. Розрахована рівноважна максимальна адсорбційна ємність Mn^{2+} (q_e) теж залежала від температурного водного середовища. Таким чином, в діапазоні, коли значення рН води є меншим за значення $pH_{ТНЗ}$, швидкість адсорбції Mn^{2+} цеолітом та величина адсо-

рбційної ємність із збільшенням температури зростають.

ВИСНОВКИ

Визначення $pH_{ТНЗ}$ цеоліту було проведено двома методами. Потенціометричний рівноважний метод виявився більш точним, який показав, що $pH_{ТНЗ}$ цеоліту становить 6,5. Процес адсорбції Mn^{2+} цеолітом протікав швидко. Стан динамічної рівноваги був досягнутий приблизно через 25 хвилин при всіх трьох температурах. Адсорбція відбувалась в слабнокислому середовищі та нижче $pH_{ТНЗ}$ адсорбенту, тому можливе електростатичне відштовхування не стримувало вилучення Mn^{2+} із води.

В результаті обробки отриманих кінетичних даних встановлено, що механізм досліджуваного адсорбційного процесу має складний характер, при цьому вплив може чинити як структура, властивості адсорбенту, так і іони Mn^{2+} . Дослідження показали, що в діапазоні температур 10–25° С існує різниця в ефективності видалення та швидкості адсорбції Mn^{2+} . Із збільшенням температури, величини швидкості адсорбції та адсорбційної ємності не суттєво, але зростають.

1. Qi S., Xue Q., Niu Z., Zhang Y., Liu F., Chen H. 2016. Investigation of Zn^{2+} and Cd^{2+} adsorption performance by different weathering basalts. *Water Air Soil Pollut*, 2016. 227:1–11. URL: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2800-8>. (дата звернення: 12.07.2021).
2. Xianfang Zhu, Tiehong Song, Zhuo Lv, Guodong Ji. Removal of Cu(II) and Ni(II) ions from an aqueous solution using α - Fe_2O_3 nanoparticle-coated volcanic rocks. *Water Science & Technology*. 2015. 72(12):2154–2165. URL: <https://doi.org/10.2166/wst.2015.434>. (дата звернення: 12.07.2021).
3. Lidia Reczek, Magdalena M. Michel, Yuliia Trach, Tadeusz Siwiec, Marta Tytkowska-Owerko The Kinetics of Manganese Sorption on Ukrainian Tuff and Basalt—Order and Diffusion Models Analysis. *Minerals*. 2020, 10(12), 1065. URL: <https://doi.org/10.3390/min10121065>. (дата звернення: 12.07.2021).
4. Трач Ю. П., Косінов В. П., Мельничук Г. В., Міхель М., Речек Л. Використання сапонітових туфів в технологіях поліпшення якості підземних вод для питних потреб. *Вісник НУВГП. Технічні науки*. 2018. Вип. 2(82). С. 210–221.
5. Larakeb By Manal, Youcef Leila, Achour Samia. Removal of Zinc from Water by Adsorption on Bentonite and Kaolin. *Athens Journal of Sciences*. 2017. Vol. 4, Issue 1. P. 47–58. URL: <https://doi.org/10.30958/ajs.4-1-4> (дата звернення: 12.07.2021).
6. Рогов В. М., Рєгуш А. Я., Тихонова І. А. Особливості адсорбційних іонів важких металів із стічних вод природним кліноптилолітом. *Вісн. Нац. ун-ту «Львів. Політехніка»*. 2009. № 655. С. 242–249.
7. Aurica Pop, Ioan Vida-Simiti, Gheorghe Damian Gheorghe Iepure Removal of heavy metals

from wastewater by using zeolitic tuff. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. 2012. Vol. 7, No. 1. P. 239–248. **8.** Aref Alshameri, Wei Xinghu, Ammar Salman Dawood, Chen Xin, Chunjie Yan, Amer M. Assabri Characterization of Yemeni Natural Zeolite (Al-Ahyuq Area) and its Environment Applications: A Review. *J. Ecol. Eng.* 2019. Vol. 20, Issue 4. P. 157–166. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/102842> (дата звернення: 12.07.2021). **9.** Гречановская Е. Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al – отношение в цеолитах ряда гейландит-клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина). *Мінералогический журнал*. 2010. 32, № 4. С. 12–23. **10.** Sverjensky D. A., Sahai N. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. 60 (20), 3773–3797. **11.** Michael F. Hochella, Jr. and Art F. White Mineral-Water Interface Geochemistry: Reviews in Mineralogy. *Mineralogical Society of America*. Washington : D.C., 1990. V. 23. Pp. 133–175. ISBN 0-939950-28-6; ISBN13 978-0-939950-28-7. **12.** Babic´B. M., Milonjic´S. K., Polovina M. J., Kaludierovic B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*. 37 1999. 477–481. **13.** Eric Kristia Putraa, Ramon Pranowo, Jaka Sunarsob, Nani Indraswatia, Suryadi Ismadjia Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water research*. 2009. 43. P. 2419–2430. **14.** Ponce-Lira B., Otazo-Sa´nchez E. M. Reguera E., Acevedo-Sandoval O. A., Prieto-García F., Gonzá´lez-Ramírez C. A. Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: adsorption equilibrium and kinetics. 2017. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 14 : 1181–1196. URL: <https://doi:10.1007/s13762-016-1234>. (дата звернення: 12.07.2021). **15.** Khorzughy S. H., Eslamkish T., Ardejani F. D., Heydartaemeh M. R. Cadmium removal from aqueous solutions by pumice and nanopumice. *Korean J Chem Eng*. 2014. 32: 88–96. URL: <https://doi:10.1007/s11814-014-0168-2>. (дата звернення: 12.07.2021).

REFERENCES:

1. Qi S., Xue Q., Niu Z., Zhang Y., Liu F., Chen H. 2016. Investigation of Zn²⁺ and Cd²⁺ adsorption performance by different weathering basalts. *Water Air Soil Pollut*, 2016. 227:1–11. URL: <https://doi:10.1007/s11270-016-2800-8>. (data zvernennia: 12.07.2021). **2.** Xianfang Zhu, Tiehong Song, Zhuo Lv, Guodong Ji. Removal of Cu(II) and Ni(II) ions from an aqueous solution using α -Fe₂O₃ nanoparticle-coated volcanic rocks. *Water Science & Technology*. 2015. 72(12):2154–2165. URL: <https://doi:10.2166/wst.2015.434>. (data zvernennia: 12.07.2021). **3.** Lidia Reczek, Magdalena M. Michel, Yuliia Trach, Tadeusz Siwiec, Marta Tytkowska-Owerko The Kinetics of Manganese Sorption on Ukrainian Tuff and Basalt–Order and Diffusion Models Analysis. *Minerals*. 2020, 10(12), 1065. URL: <https://doi.org/10.3390/min10121065>. (data zvernennia: 12.07.2021).

- 4.** Trach Yu. P., Kosinov V. P., Melnychuk H. V., Mikhel M., Rechek L. Vykorystannia saponitovykh tufiv v tekhnolohiiakh polipshennia yakosti pidzemnykh vod dlia pytnykh potreb. *Visnyk NUVHP. Tekhnichni nauky*. 2018. Vyp. 2(82). S. 210–221. **5.** Larakeb By Manal, Youcef Leila, Achour Samia. Removal of Zinc from Water by Adsorption on Bentonite and Kaolin. *Athens Journal of Sciences*. 2017. Vol. 4, Issue 1. P. 47–58. URL: <https://doi.org/10.30958/ajs.4-1-4> (data zvernennia: 12.07.2021). **6.** Rohov V. M., Rehus A. Ya., Tykhonova I. A. Osoblyvosti adsorbtsiinykh ioniv vazhkykh metaliv iz stichnykh vod pryrodnykh klynoptylolitom. *Visn. Nats. un-tu «Lviv. Politekhnik»*. 2009. № 655. S. 242–249. **7.** Aurica Pop, Ioan Vida-Simiti, Gheorghe Damian Gheorghe Iepure Removal of heavy metals from wastewater by using zeolitic tuff. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. 2012. Vol. 7, No. 1. P. 239–248. **8.** Aref Alshameri, Wei Xinghu, Ammar Salman Dawood, Chen Xin, Chunjie Yan, Amer M. Assabri Characterization of Yemeni Natural Zeolite (Al-Ahyuq Area) and its Environment Applications: A Review. *J. Ecol. Eng.* 2019. Vol. 20, Issue 4. P. 157–166. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/102842> (data zvernennia: 12.07.2021). **9.** Grechanovskaya E. E. Metrika elementarnoy yacheyki i Si/Al – otnoshenie v tseolitah ryada geylandit-klinoptilolit Sokirnit'skogo mestorojdeniya (Zakarpate, Ukraina). *Mineralohycheskyi zhurnal*. 2010. 32, № 4. S. 12–23. **10.** Sverjensky D. A., Sahai N. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. 60 (20), 3773–3797. **11.** Michael F. Hochella, Jr. and Art F. White Mineral-Water Interface Geochemistry: Reviews in Mineralogy. *Mineralogical Society of America*. Washington : D.C., 1990. V. 23. Pp. 133–175. ISBN 0-939950-28-6; ISBN13 978-0-939950-28-7. **12.** Babić B. M., Milonjić S. K., Polovina M. J., Kaludierović B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*. 1999. 37. 477–481. **13.** Eric Kristia Putraa, Ramon Pranowo, Jaka Sunarsob, Nani Indraswatia, Suryadi Ismadjia Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water research*. 2009. 43. P. 2419–2430. **14.** Ponce-Lira B., Otazo-Sánchez E. M., Reguera E., Acevedo-Sandoval O. A., Prieto-García F., González-Ramírez C. A. Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: adsorption equilibrium and kinetics. 2017. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 14 : 1181–1196. URL: <https://doi:10.1007/s13762-016-1234>. (data zvernennia: 12.07.2021). **15.** Khorzughy S. H., Eslamkish T., Ardejani F. D., Heydartaemeh M. R. Cadmium removal from aqueous solutions by pumice and nanopumice. *Korean J Chem Eng*. 2014. 32: 88–96. URL: <https://doi:10.1007/s11814-014-0168-2>. (дата звернення: 12.07.2021).
-

Trach Y. P., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor
(National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

POINT OF ZERO CHARGE AND KINETIC SORPTION OF Mn^{2+} ZEOLITE SOKYRNYTSKIY QUARRY

Mn^{2+} typically found higher concentrations in groundwater. While no human impact and this circumstance produces serious environment concern, due to Mn^{2+} high toxic effects. Several reactive modification materials have been reported for heavy metals' adsorption, but they are expensive and rejected in massive technologies; hence, natural materials are good options.

Adsorption, as an efficient process to remove contaminants from water was chosen; in particular with zeolite as adsorbents. The study was carried out at several temperature (10, 17,5 and 25° C). There are many reactive materials have been reported for Mn^{2+} adsorption and natural materials are good options.

Using the surface charge data determined by batch potentiometric mass titration and equilibrium titration methods. Batch equilibrium method for determination of the point of zero charge (pH_{PZC}) was proposed by one of the authors. Accordingly, the samples of zeolite 0,2 g were shaken in PVC vials, for 24 h, with 40 ml of 0.01 or 0,1 mol/dm³. Experimental KNO_3 , at different pH values. Initial pH values were obtained by adding an amount of KOH or HNO_3 solution (0,1 mol/dm³), keeping the ionic strength constant. The amount of H^+ or OH^- ions adsorbed by zeolite was calculated from the difference between the initial and the final concentration of H^+ or OH^- ions. The pH_{PZC} of study zeolite was determination is 6,8, respectively, indicating that his surface is of acidic nature.

Two different kinetics models including pseudo first-order and pseudo second-order were studied to evaluate the rate and mechanism of Mn^{2+} adsorption by zeolite. The kinetics data indicate that a both models provides the higher ($r > 0,9$) correlation of the experimental data. The values of adsorption rate and adsorption capacity increased. It depended from temperature.

***Keywords:* zeolite; manganese; pH; kinetic model; adsorption; groundwater.**

Трач Ю. П., к.т.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ТОЧКА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ИОНОВ Mn^{2+} ЦЕОЛИТОМ СОКИРНИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Целью исследования было определить точку нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$ цеолита Сокирицького месторождения Закарпатской области и природу кинетики адсорбции марганца при различных температурах 10, 17,5 и 25 °С в слабокислых условиях, то есть условиях, характерных для природной водной среды. Определение $pH_{ТНЗ}$ цеолита проводили равновесным потенциометрическим методом и методом массового титрования. Полученные результаты показали меньшую точность определения $pH_{ТНЗ}$ методом массового титрования. Величина $pH_{ТНЗ}$ цеолита определена потенциометрическим равновесным методом и составляет 6,8.

Для анализа результатов исследований использовали адсорбционные кинетические модели псевдопервого и псевдвторого порядков. Процесс адсорбции Mn^{2+} цеолитом шел быстро. Динамическое состояние равновесия адсорбции Mn^{2+} установилось приблизительно через 25 мин при всех температурах. Процесс адсорбции происходил в слабокислой среде и ниже $pH_{ТНЗ}$ адсорбента, поэтому электростатическое отталкивание не сдерживало удаления Mn^{2+} . В результате обработки кинетических данных показано, что механизм адсорбционной процесса имеет сложный характер, при этом влияние может оказать как структура, свойства адсорбента, так и сами ионы Mn^{2+} . Исследования показали, что в диапазоне температур 10, 17,5 и 25 °С существует разница в эффективности удаления и скорости адсорбции Mn^{2+} . С увеличением температуры, величины скорости адсорбции и адсорбционной емкости, не существенно, но возросли.

Ключевые слова: цеолит; марганец; pH ; кинетическая модель; адсорбция; подземные воды.
