
REMOVAL OF Cr(VI) IONS FROM REAL SYSTEMS USING CLAYEY DIATOMITE AS AN ADSORBENT

Hamdije Memedi

Faculty of Natural Sciences and Mathematics, University of Tetovo, North Macedonia,
hamdije.memedi@unite.edu.mk

Katerina Atkovska

Ss. Cyril and Methodius University in Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, North Macedonia, kburevska@tmf.ukim.edu.mk

Kiril Lisichkov

Ss. Cyril and Methodius University in Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, North Macedonia, lkiril@tmf.ukim.edu.mk

Abstract: Pollution with heavy metals in water resources is a serious environmental problem, especially the pollution with Cr(VI), so it is very important to enable their efficient removal from contaminated waters. The removal of Cr(VI) from wastewaters is a necessity because of its toxicity for the living beings and the environment. In this research we focused on the new ways of removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions using natural inorganic material, clayey diatomite which originates from Bitola. Results from the spectrophotometric analysis gave us insight for the initial concentration of Cr(VI) and concentration after adsorption. The adsorption experiments were performed at constant room temperature, with 0.5 mg/l initial Cr(VI) ions concentrations, adsorbent amount of 2.5 g/l and pH of the solution 3. Low costed Clayed diatomite, can be successfully applied as an adsorbent for the removal of Cr(VI) ions from wastewater.

Keywords: Cr(VI), adsorbent, real systems, clayey diatomite

ОТСТРАНУВАЊЕ НА Cr(VI) ЈОНИ ОД РЕАЛНИ СИСТЕМИ СО ПРИМЕНА НА ТРЕПЕЛ КАКО АДСОРБЕНТ

Хамдије Мемеди

Природно-математички факултет, Универзитет во Тетово, hamdije.memedi@unite.edu.mk

Катерина Атковска

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје,
kburevska@tmf.ukim.edu.mk

Кирил Лисичков

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје,
lkiril@tmf.ukim.edu.mk

Апстракт: Еден од најважните проблеми во денешно време е загадувањето со тешки метали на водените ресурси, особено загадувањето со Cr(VI) јоните. Затоа, нивното отстранување од загадените води е од големо значење. Отстранувањето на Cr(VI) од отпадни води е многу важно заради неговата токсичност врз живите организми и животната средина. Целта на овој труд е отстранување на Cr(VI) јоните од водни раствори употребувајќи природна минерална суровина, трепел, која потекнува од Битола. Резултатите од спектрофотометриската анализа дадоа увид за иницијалната (влезна) концентрација на Cr(VI) пред атсорпцијата и концентрацијата после атсорпцијата. Експериментите на атсорпција беа изведени на собна температура, при 0,5 mg/l иницијална концентрација на Cr(VI) јоните, количина на атсорбент 2,5 g/l и pH на растворот 3. Трепелот, со ниска цена на чинење може успешно да се примени како атсорбент за отстранување на Cr(VI) јоните од отпадни води.

Клучни зборови: Cr(VI), атсорбент, реален систем, трепел

1. ВОВЕД

Металите се присутни во сите делови од човековата околина. Некои од металите во одредени количини се важни за одржување на животните функции, додека некои метали можат да бидат штетни за човечкиот организам. Со најголем процент во емисијата на тешки метали кои се со антропогено потекло се индустриските производства. Многу од овие метали се токсични дури и во многу помали концентрации,

поради тоа што имаат потенцијал да се акумулираат во синцирот на исхрана. Тешките метали ослободени во водната средина најмногу се врзуваат со одложените материјали и на крајот се акумулираат во седиментите (Tchobanglus et al., 2003; Grady et al., 2011). Повеќето од тешките метали испуштени во отпадни води се токсични и канцерогени и предизвикуваат сериозна закана за здравјето на луѓето (Srivastava et al., 1996). Континуираното присуство на Cr(VI) во отпадните води претставува ризик и за здравјето на луѓето и за еколошката рамнотежа. Во последните години, атсорпцијата се покажува како алтернативна метода за отстранување на метални јони од отпадни води, вклучувајќи го и Cr(VI). За да се намалат капиталните трошоци, направени се големи истражувања за употреба на поефтини атсорбенти кои може да бидат различни врсти на земја и глини. Иако атсорпцијата претставува една од најперспективните технологии за третман на отпадни води загадени со Cr(VI), таа не е единствената метода што се применува во оваа насока. Традиционалните пристапи како хемиска редукција, флокулација/коагулација, мембранска филтрација и јонска размена се често користени, но имаат значајни ограничувања, како што се создавање на секундарен отпад, високи оперативни трошоци и чувствителност на променливи услови (Ranjan et al., 2025). Во споредба со овие методи, атсорпцијата се издвојува поради едноставноста, ниските оперативни барања и потенцијалот за повторна употреба на материјалите. На пример, некои модифицирани атсорбенти имаат висок капацитет ($> 180 \text{ mg/g}$) и покажуваат стабилност низ повеќе циклуси, без значителен пад на ефикасноста (Yu and Yang, 2024). Ефикасноста на процесот на атсорпција зависи од повеќе фактори, од кои pH на растворот е од клучно значење. Бројни истражувања покажуваат дека Cr(VI) најчесто се појавува во форма на HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ во кисела средина, каде површинските групи на атсорбентите имаат позитивен полнеж, што овозможува силно електростатско привлекување (Zhou et al., 2023). Покрај тоа, улогата на површинската морфологија, како и присуството на активни функционални групи (како што се $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) значително влијае на механизмот на задржување на Cr(VI). Овие групи делуваат преку процеси како што се површинско комплексирање, јонска размена, и редукција–атсорпција. Така, структурата и хемиските карактеристики на материјалот директно ја одредуваат неговата ефективност (Chen et al., 2021). Друг иновативен пристап е употребата на јаглен активиран со цинк хлорид, добиен од индустриски отпад, кој покажува исклучителен капацитет за отстранување на Cr(VI), со вредности повисоки од 230 mg/g (Li et al., 2020). На пример, биојаглен модифициран со сулфур покажа способност да атсорбира и редуцира Cr(VI) јони, што укажува на комбинација на хемиска атсорпција и редукција како клучен механизам (Du et al., 2023). Освен тоа, модифициран биојаглен со железо и манган оксиди постигнува значително подобрување во капацитетот за атсорпција и стабилноста на материјалот во присуство на повеќе јони. Во последните години, научните истражувања се фокусираат на развој на еколошки прифатливи и ефикасни атсорбенти за отстранување на овој опасен метал. Биојагленот добиен од растителни остатоци, како на пример пченкарни стебла, покажа добри резултати во процесите на хемиска атсорпција и редукција на Cr(VI) (Guo et al., 2020). Во овој труд се користи методот на атсорпција со цел да се утврдат атсорпционите карактеристики на трепел природна минерална суровина во насока на елиминација на тешки метеали, односно на Cr(VI) јоните (Memedi et al., 2017). Карактеристиките на атсорбатот, како и работните услови под кои се изведува процесот на атсорпција имаат големо влијание на степенот на атсорпција на тешкиот метал на површината на атсорбентот (Zhitkovich et al., 2002).

2. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

Работна суровина употребувана во овој труд е трепел (Битола). Направени се серија на експерименти со цел за да се дефинира рамнотежата и кинетиката на процесот на сепарација на Cr(VI) јоните. Анализираниот трепел од с. Суводол претставува седиментиран камен со сивкава или белосивкава боја, многу лесен и мек (1-2 според Мос), фин или суперфин, со грануларна структура, порозен, школкаст, леплив (Pavlovski et al., 2013).

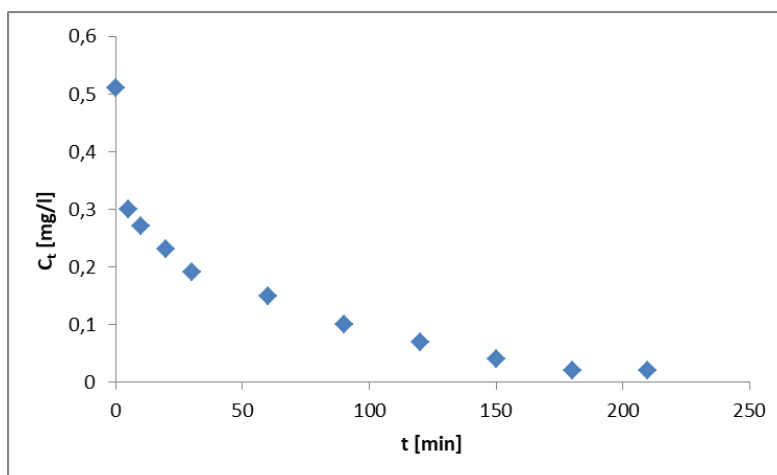
Атсорпционите испитувања се изведуваат во шаржни услови, со користење на стаклен лабораторски реактор со волумен $2,5 \text{ l}$, на собна температура, при константен режим на мешање од 500 vrt./min. со магнетна мешалка, почетна концентрација (C_0) на Cr(VI) јоните од $0,5 \text{ mg/l}$, pH на растворот 3, количество на атсорбентот $2,5 \text{ g/l}$ и време на атсорпција од 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 и 210 минути. За подготовка на растворите со соодветната почетна концентрација на Cr(VI) јони, беше користен стандарден раствор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со концентрација од 1000 mg/l . Подесувањето на pH на растворите се вршеше со користење на $0,1 \text{ M HCl}$ и $0,1 \text{ M NaOH}$. Почетната концентрација на Cr(VI) јоните во растворот, како и преостанатите концентрации на металниот јон во филтратите земани во текот на атсорпцијата, беа определни со примена на UV/VIS Spectrophotometer Prove 600 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA).

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Во овој труд испитувано е влијанието на времето на адсорпција врз промената на концентрацијата на јоните на хром (C_t), а со тоа и врз промената на адсорбираното количество на Cr(VI) јоните (q_t). Од анализираниите системи беа земани примероци во одредено време, на 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 и 210 минути, беа филтрирани и добиените филтрата се носеа на анализа на спектрофотометар за определување на преостанатата концентрација на Cr(VI) јоните.

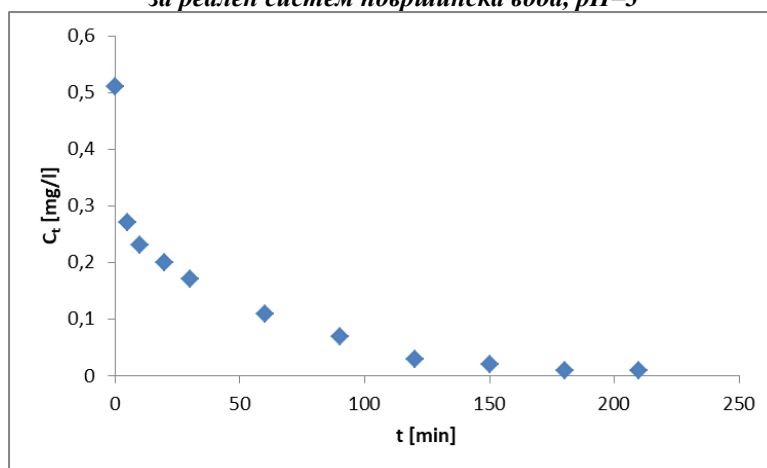
На сликите 1 и 2 прикажана е зависноста на концентрацијата на Cr(VI) јоните од времето на адсорпцијата за систем подземна и површинска вода, соодветно. Од графициите може да се заклучи дека времето на процесот на адсорпција има ефект врз степенот на елиминација. Всушност времето на адсорпција може да се подели на два периода, период на брза адсорпција и период кога системот почнува да влегува во рамнотежа. За двата анализирани системи, најголема ефикасност во отстранување на јоните на хром се постигнува во првата фаза во период од 30-60 мин. адсорпција, односно во периодот на брза адсорпција. Потоа следува бавната фаза во која нема значителна промена на концентрацијата на Cr(VI) јоните и системите влегуваат во адсорпциона рамнотежа.

Слика 1. Зависност на концентрација на Cr(VI) од времето на адсорпција за реален систем подземна вода, pH=3



Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

Слика 2. Зависност на концентрација на Cr(VI) од времето на адсорпција за реален систем површинска вода, pH=3



Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

Адсорбираното количество на Cr(VI) јоните, q_t [mg/g], беше пресметано со користење на следнава равенка:

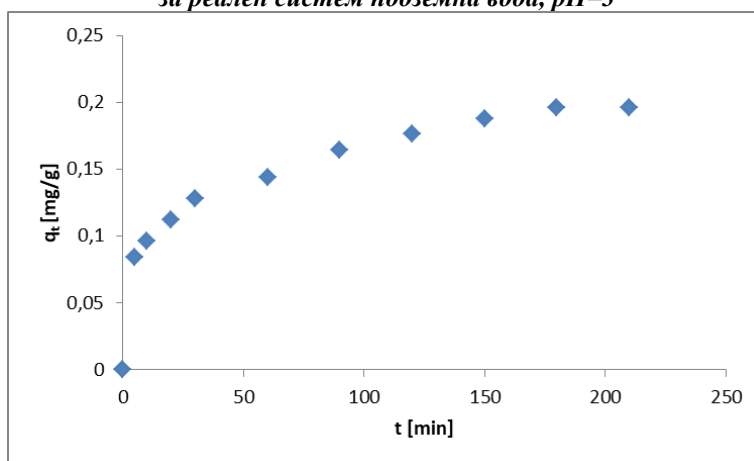
$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m}$$

каде C_o [mg/l] е почетна концентрација на металот, C_t [mg/l] е концентрација на металниот јон во време t , V [l] е волумен на растворот и m [g] е маса на адсорбентот.

На следниве слики 3 и 4 презентирани се резултатите за промена на адсорбираното количество на адсорбатот со времето на адсорпција за систем подземна и површинска вода, соодветно.

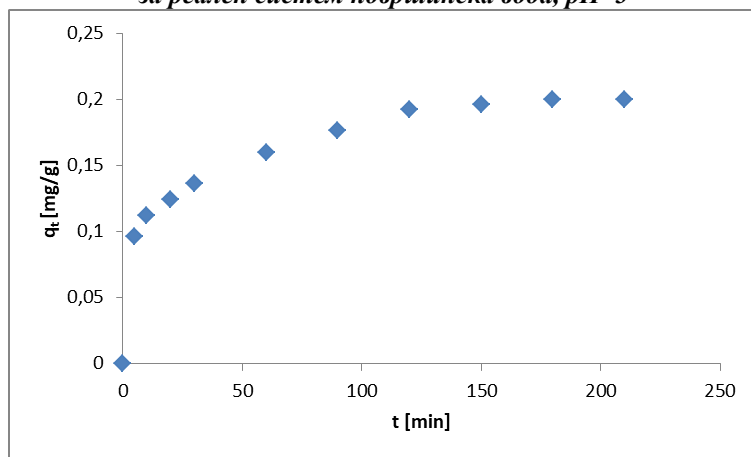
Од презентираниите графици можеме да видиме дека во првите 30 до 60 минути доаѓа до голем степен на адсорпција на јоните на адсорбатот, а после овој период се намалува ефикасноста на адсорпција и испитуваните системи влегуваат во рамнотежа.

Слика 3. Промена на адсорбираното количество на Cr(VI) јоните со времето на адсорпција за реален систем подземна вода, pH=3



Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

Слика 4. Промена на адсорбираното количество на Cr(VI) јоните со времето на адсорпција за реален систем површинска вода, pH=3



Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

Ваквото влијание на времето на адсорпција врз промената на концентрацијата на металните јони, како и врз промената на адсорбираното количество на Cr(VI) јоните, се јавува поради фактот дека на почетокот концентрацијата на јоните во растворот е голема, а голем е и бројот на слободни активни центри на површината на адсорбатот. Со текот на времето доаѓа до намалување на концентрацијата на металните јони, како и до заситување на адсорпциони центри на површината на трепелот, што доведува до намалување на брзината на адсорпција.

4. ЗАКЛУЧОК

Во овој труд испитувани се адсорпционите карактеристики на минералната суровина, трепел, со потекло од Битола. Влијанието на времето на адсорпција беше испитано и кас ситемот со подземна и кај ситемот со површинска вода. Од резултатите кои ја прикажуваат промената на концентрацијата со времето, C_t/t , и промената на адсорбираното количество со времето, q_t/t , може да се заклучи дека процесот на адсорпција на Cr(VI) јоните се одвива во две фази, брза фаза во време од 30-60 мин. кога се елиминира најголем процент од металните јони, а потоа следува вториот период на бавна фаза без значителна промена на концентрацијата односно на адсорбираното количество на Cr(VI) јоните, при што ситемите влегуваат во адсорпциона рамнотежа. Определувањето на оптималното време за постигнување адсорпциона рамнотежа претставува важен параметар при изборот на соодветен систем за третирање на отпадните води. Од резултатите на овој труд може да се заклучи дека користената природна суровина трепел со ниска цена на чинење, може успешно да се примени како адсорбент за отстранување на Cr(VI) јоните од водни системи.

ЛИТЕРАТУРА

- Chen, J., Li, Y., Wang, M., Zhang, H., & Liu, Y. (2021). Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solution using biochar-derived materials: Mechanisms and influencing factors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105902.
- Du, Y., Yang, H., Liu, B., & Wang, L. (2023). Facile synthesis of magnetic biochar nanocomposites for highly efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139209.
- Grady Jr, C. L., Daigger, G. T., Love, N. G., & Filipe, C. D. (2011). *Biological wastewater treatment*: CRC press.
- Ho, C.-C. & Zydney, A.L. (2000a). A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(2), 329-399.
- Guo, Y., Zhang, X., & Zhang, J. (2020). The adsorption mechanism of Cr(VI) on biochar prepared from corn stalks. *Environmental Science & Technology*, 54(15), 9372–9380.
- Li, Z., Ma, J., Zhang, W., & Wang, X. (2022). Recent progress on the removal of hexavalent chromium by biochar-based materials: Mechanisms and modification strategies. *Environmental Research*, 212, 113382.
- Memedi, H., Atkovska, K., Lisichkov, K., Marinkovski, M., Kuvendzиеv, S., Bozinovski, Z., & Reka, A. A. (2017). Separation of Cr From Aqueous Solutions by Natural Bentonite: Equilibrium Study. *Quality of Life*, 15(1-2)
- Pavlovski, B., Jancev, S., Petreski, L., Reka, A., Bogoevski, S., & Boskovski, B. (2013). Trepel—a peculiar sedimentary rock of biogenetic origin from the Suvodol village, Bitola, R. Macedonia. *Geologica Macedonica*, 25(1), 67-72.
- Ranjan, P., Kumar, R., & Singh, N. (2025). Recent advances in multifunctional adsorbents for the removal of heavy metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 449, 132771.
- Srivastava, S., Gupta, V., & Mohan, D. (1996). Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from wastewater using activated carbon developed from fertilizer waste material. *Environmental Modeling & Assessment*, 1(4), 281-290.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. American Water Works Association. *Journal*, 95(5), 201.
- Yu, L., & Yang, Y. (2024). Hybrid materials for water purification: Progress in Cr(VI) removal through adsorption and photocatalytic degradation. *Journal of Environmental Management*, 351, 119159.
- Zhitkovich, A., Quievryn, G., Messer, J., & Motylevich, Z. (2002). Reductive activation with cysteine represents a chromium (III)-dependent pathway in the induction of genotoxicity by carcinogenic chromium (VI). *Environmental health perspectives*, 110(Suppl 5), 729.
- Zhou, Y., Yang, D., Zhang, M., & Chen, Y. (2023). Hexavalent chromium removal from aqueous solution using modified agricultural waste biochar: Insights into performance and mechanism. *Environmental Pollution*, 317, 120809.