
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 30
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

ANNA SKAWIŃSKA*
ZDZISŁAWA OWSIAK**
TOMASZ BARAN***
KLAUDIA HERNIK****

Wykorzystanie haloizytu i zeolitu syntetycznego w sorpcji metali ciężkich

Słowa kluczowe: haloizyt, zeolit syntetyczny, metale ciężkie.

W artykule przedstawiono wyniki badań zeolitu typu A otrzymanego z haloizytu. Na podstawie rentgenowskiej analizy dyfraktometrycznej (XRD) i zmian mikrostruktury po poddaniu haloizytu działaniu NaOH stwierdzono zeolit 4Å. W artykule porównano pojemność sorpcyjną haloizytu oraz zeolitu syntetycznego. Do badań wykorzystano wodne roztwory soli $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2; \text{Zn}(\text{NO}_3)_2; \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ o stężeniu 15 mM/dm^3 . Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że haloizyt charakteryzuje się pięciokrotnie niższą pojemnością sorpcyjną w porównaniu do zeolitu 4Å w odniesieniu do kationów cynku oraz ołowiu. Analiza składu chemicznego w punkcie (EDS) potwierdziła obecność metali ciężkich w haloizycie oraz zeolicie syntetycznym.

1. Wprowadzenie

Synteza zeolitów przyczyniła się do rosnącego zainteresowania wykorzystaniem ich w przemyśle oraz ochronie środowiska. Może być ona wykonana zarówno z surowców naturalnych (np. metakaolinit, metahaloizyt) oraz odpadowych (np. popiół lotny). Proces ten wykonywany jest w roztworach wodnych w środowisku silnie alkalicznym. Naturalnie występujących zeolitów jest ponad czterdzieści, a ponad sto można otrzymać syntetycznie [1–5].

Obecnie wyróżnia się kilka hipotez dotyczących mechanizmu syntezy zeolitów. Jeden mówi o łączeniu tetraedrów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$, a następnie wzroście krysz-

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, a.skawinska@icimb.pl

** Prof. dr hab. inż., Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, owsiak@tu.kielce.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, t.baran@icimb.pl

**** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, hernik@icimb.pl

tałów w fazie stałej. Drugi natomiast dotyczy wzrostu kryształów również w fazie ciekłej. Rodzaj otrzymanej formy zeolitu zależy od warunków syntezy, jak i od rodzaju kationów obecnych w roztworze [6–13]. Najważniejszy wpływ na rodzaj otrzymanej fazy ma skład mieszaniny reakcyjnej, wyrażany w postaci stosunków molowych $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ oraz $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ [13].

Zeolity syntetyczne o szkielecie typu D4R, zgodnie z danymi literaturowymi, można otrzymać z mieszaniny, w której stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1\text{--}1,3$ oraz $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,6\text{--}3$. Czas oraz temperatura syntezy powinny wynosić odpowiednio: 2 godziny i 100°C . Najczęściej spotykanymi zeolitami syntetycznymi są zeolity sodowe, ze względu na prostą wymianę jonową w roztworach wodnych na kationy metali przejściowych [10, 12–13]. Właściwości haloizytu z uwagi na dużą zawartość glinu i krzemu stwarzają możliwość produkcji z nich zeolitów syntetycznych. Według Ibrahima i in. [14] optymalne warunki do syntezy zeolitu typu Na-A to wartość modułu krzemowego Si/Al wynoszącego 1–1,5. W przypadku haloizytu moduł ten ma wartość 1,19.

W artykule przedstawiono wyniki badań po wprowadzeniu kationów metali ciężkich, tj. Cr^{3+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} w procesie sorpcji do haloizytu oraz zeolitu 4Å. Pozwoliło to na określenie skuteczności immobilizacji metali ciężkich w tych minerałach.

2. Metody badań

Skład fazowy badanych próbek analizowano przy użyciu dyfraktometru Empyrean firmy PANalytical. Do emisji promieniowania rentgenowskiego zastosowano lampę miedziową ($\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$). Badania wykonano na preparatach proszkowych w zakresie kątów $5\text{--}75^\circ (2\theta)$, przy szybkości rejestracji wynoszącej $0,05^\circ (2\theta)/2\text{s}$. Do opracowanie wyników posłużono się bazą danych ICDD. Analizę mikrostruktury otrzymanych materiałów, jak również analizę rentgenowską w mikroobszarze wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego Quanta 250 FEG firmy ThermoFisher Scientific, wyposażonego w analizator rentgenowski składu pierwiastkowego w mikroobszarze. Pomiary wykonywano w niskiej próżni. Preżność pary wodnej równa była 30 Pa. Skład chemiczny minerałów określono przy użyciu spektrometru MiniPal PW4025/00. W tym celu wykonano pastylkę poprzez sprasowanie z użyciem jako spoiwa sproszkowanego PE.

3. Otrzymywanie zeolitu syntetycznego

Zeolit syntetyczny otrzymano przez prażenie haloizytu w temperaturze 750°C przez 2 godziny. Następnie metahaloizyt poddano działaniu NaOH o stężeniu 2M. Silnie polarne jony zasady sodowej wpływają korzystnie na rozpuszczalność glinokrzemianów w roztworach wodnych oraz pełnią rolę katalizatorów

w czasie trwania reakcji hydratacji w temperaturze 100°C przez 5 godzin według reakcji zamieszczonej na rycinie 1 [10].



Ryc.1. Schemat powstawania zeolitu 4Å [10]

Sód jest głównym kationem wymiennym w strukturze zeolitu równoważącym ładunek sieci glinokrzemianowej. Skład chemiczny zeolitu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

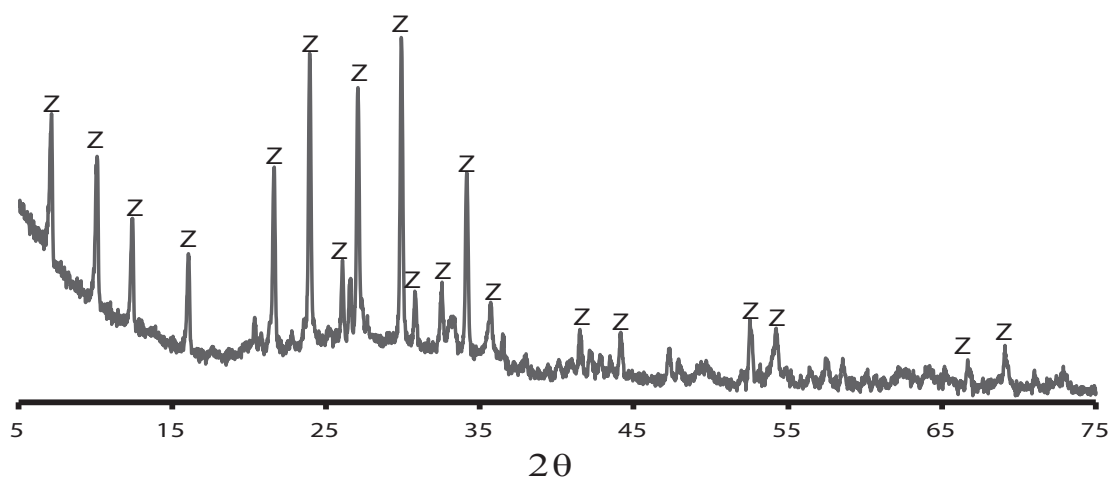
Skład tlenkowy zeolitu 4Å

Tlenki	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	MnO
Zawartość [%]	36,43	29,80	10,47	1,76	0,17	0,89	19,75	0,31	0,21	0,21

Źródło: Tab. 1-2 – Opracowanie własne.

W zeolicie 4Å udział tlenków SiO₂ oraz Al₂O₃ wynosi 66,23%. Zawartość Na₂O wzrosła z 0,08% dla haloizytu do 19,75% dla zeolitu syntetycznego.

Na rycinie 2 przedstawiono dyfraktogram zeolitu 4Å. Identyfikacji dokonano na podstawie charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych (d_{hkl}) 12,2; 8,66; 7,08; 4,08; 3,70; 3,28 Å dla zeolitu syntetycznego. Na dyfraktogramie nie stwierdzono występowania metahaloizytu.

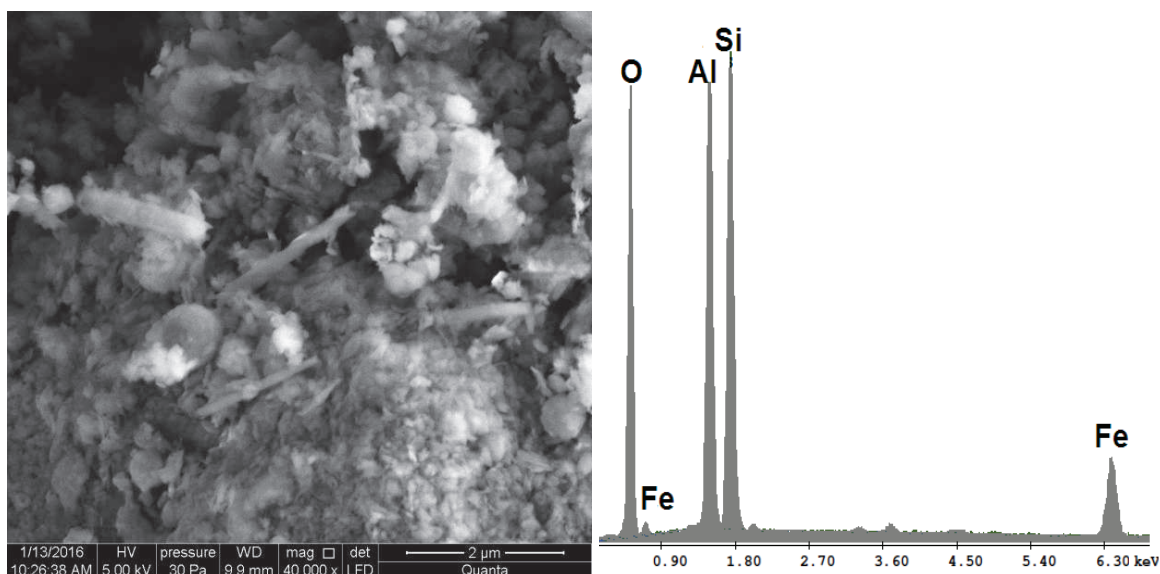


Źródło: Ryc. 2-8 – Opracowanie własne.

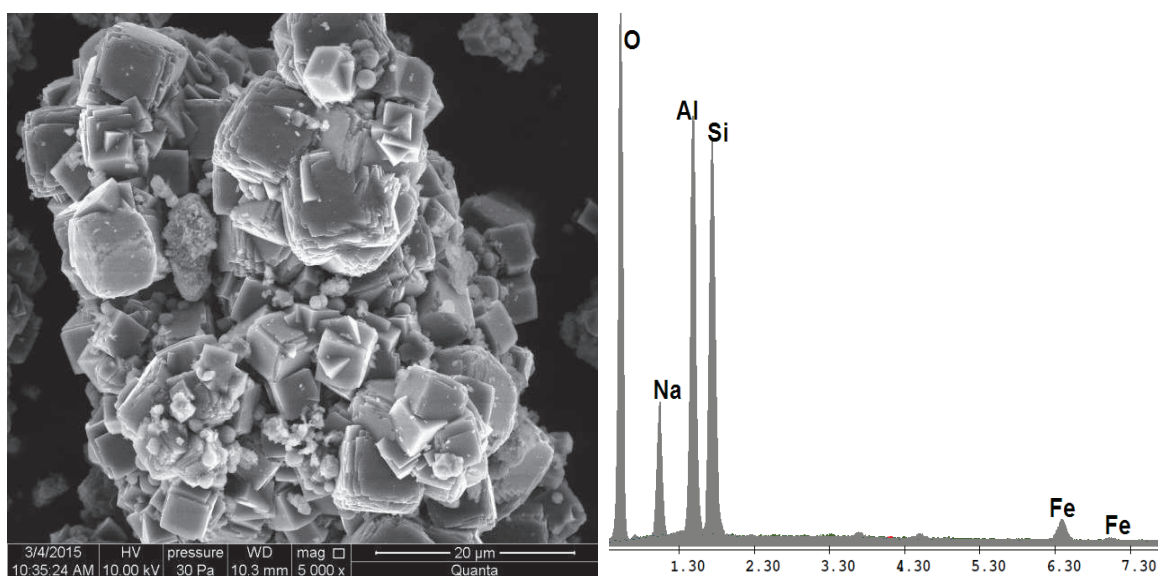
Ryc. 2. Dyfraktogram syntetycznego zeolitu (Z – zeolit 4Å)

Na podstawie otrzymanych wyników badań zeolit syntetyczny można zaklasyfikować do grupy zeolitów o podwójnych pierścieniach czteroczłonowych (D4R), według klasyfikacji wtórnych jednostek strukturalnych SBU.

Na rycinach 3 a i b przedstawiono mikrostrukturę (SEM) i mikroanalizę rentgenowską (EDS) haloizytu i zeolitu syntetycznego.



Ryc. 3 a. Mikrostruktura i mikroanaliza rentgenowska haloizytu



Ryc. 3 b. Mikrostruktura i mikroanaliza rentgenowska zeolitu syntetycznego

Porównując mikrostrukturę haloizytu i zeolitu syntetycznego można dostrzec wyraźne różnice. Haloizyt zbudowany jest z przestrzennie rozproszonych nanorurek i nanopłytek, natomiast zeolit syntetyczny tworzy przede wszystkim regularne i kubiczne kryształy o wymiarach ok. 2 μm.

4. Immobilizacja metali ciężkich

Do badań nad zastosowaniem haloizytu i zeolitu syntetycznego do sorpcji metali ciężkich wykorzystano wędne rEztwEry sEli E stężeniu 15 mM/dm³: Pb(NO₃)₂; Zn(NO₃)₂; Cr(NO₃)₃ · 9H₂O. Zawiesinę haloizytu oraz zeolitu w roztworze odpowiedniej soli mieszano przez 24 godziny. W całym cyklu stosowano jednako-wo intensywne warunki mieszania. Następnie zeolit oraz haloizyt ługowano przy użyciu wody destylowanej. Po zakończeniu procesu ługowania próbki umieszczono w suszarce w 80°C na 24 godzin. Po zakończeniu procesu oznaczono zawartość metali ciężkich w haloizycie i zeolicie według PN-ISO 11047:2001 i PN-ISO 11466:2002.

4.1. Sorpcja metali ciężkich na haloizycie i zeolicie

W tabeli 2 przedstawiono zawartość metali ciężkich w haloizycie i zeolicie syntetycznym. Badania posłużyły do porównania właściwości sorpcyjnych obu materiałów.

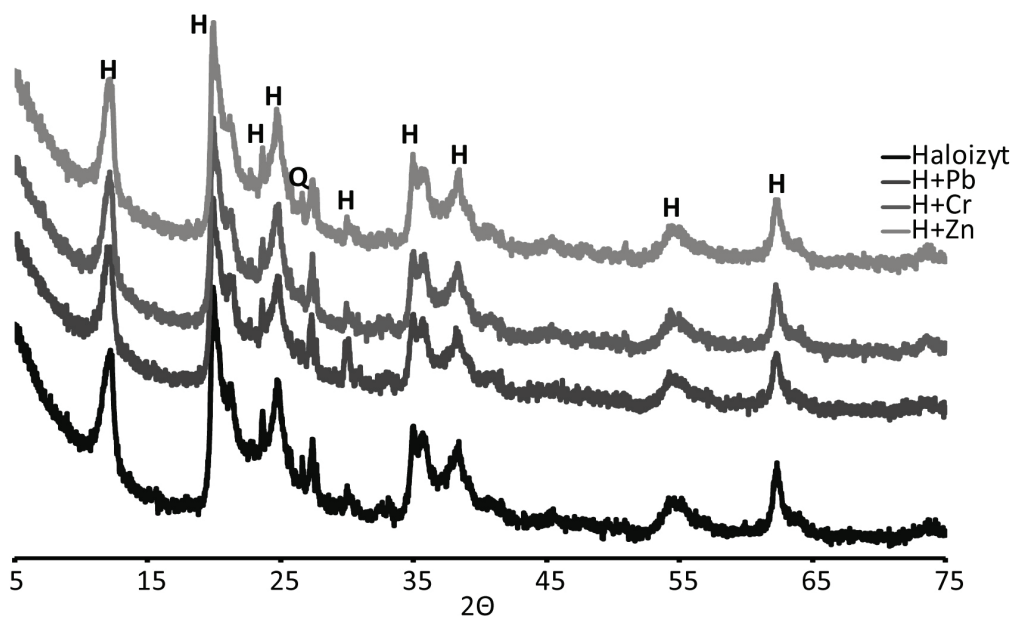
Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w haloizycie i zeolicie syntetycznym

Haloizyt			Zeolit		
Zawartość metali ciężkich [mg/kg m.s.]					
Cr ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
2 970	24 750	5 950	4 140	140 000	37 100
Zawartość kationów metali ciężkich w haloizycie i zeolicie [%]					
2,09	9,96	2,99	2,65	56,41	16,63

Z przedstawionej tabeli 2 wynika, że haloizyt ma mniejszą pojemność sorpcyjną w porównaniu do zeolitu syntetycznego. Dane literaturowe świadczą o tym, że w haloizycie występuje wyłącznie sorpcja powierzchniowa, co oznacza, iż kationy metali ciężkich wiązane są jedynie na powierzchni glinokrzemianu [15–18]. W zeolicie natomiast budowa przestrzenna, czyli sieć kanałków i komór, umożliwia wymianę jonową, a niewielkie promienie jonowe metali ciężkich umożliwiają ich swobodne przemieszczanie się w sieci przestrzennej zeolitu [21]. Kationy ołowiu i cynku zostają związane w strukturze zeolitu odpowiednio w 56,41 i 16,63%, pozostała część jonów Pb²⁺ i Zn²⁺ ulega wymyciu. W przypadku haloizytu wartość ta jest pięciokrotnie niższa. Zawartość kationów chromu w haloizycie i zeolicie wynosi odpowiednio: 2,09 i 2,65%. Wynika z tego, że jony chromu są ługowane z próbek haloizytu i zeolitu znacznie łatwiej niż kationy cynku i ołowiu. W próbkach z Cr³⁺ prawdopodobnie chemisorpcja przeważa nad wymianą jonową. Uzyskane wyniki badań są zgodne z rezultatami badań otrzymanymi przez M. Król i in. [19–20] oraz A. Król [21]. Większy stopień wiązania metali ciężkich przez zeolit syntetyczny wynika przede wszystkim z obecności jonów alkalicznych, które wpływają na zdolność immobilizacji kationów metali ciężkich [24].

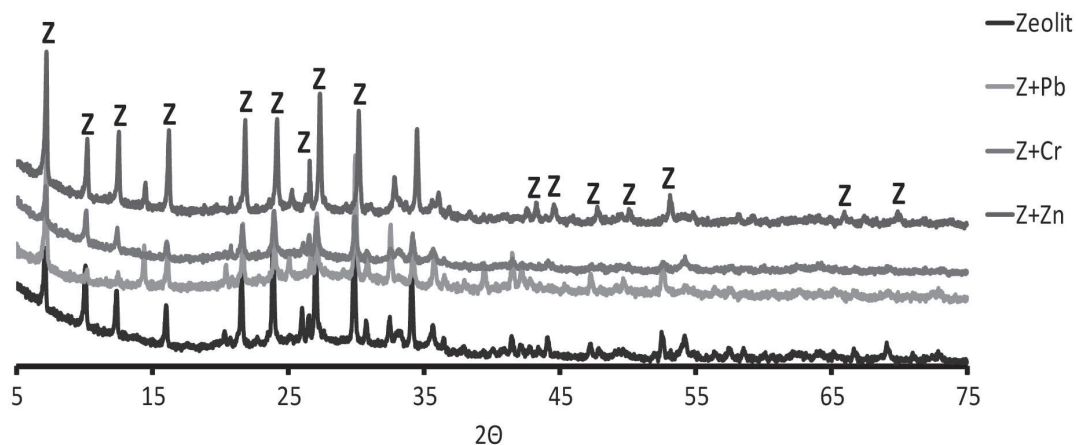
Skład fazowy haloizytu oraz zeolitu syntetycznego po procesie sorpcji metali ciężkich przedstawiono na rycinach 4 i 5.



Ryc. 4. DyfraktoGRAMy haloizytu z kationami metali ciężkich

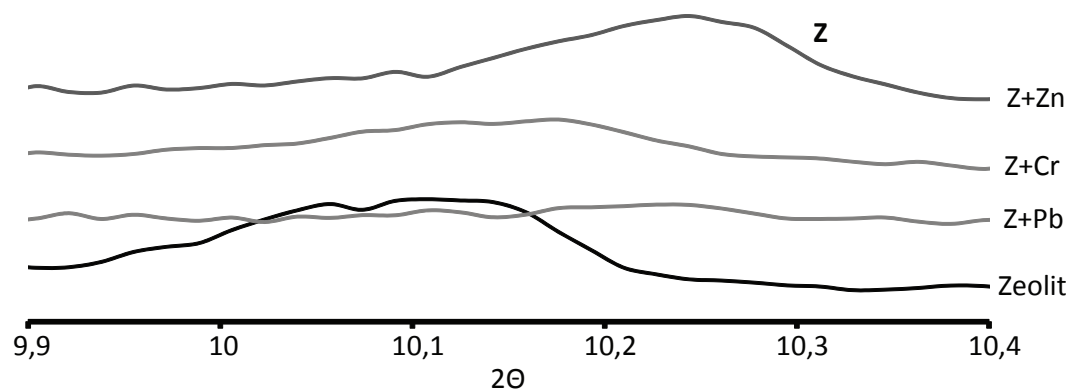
Z ryciny 4 wynika, że kationy metali ciężkich nie wpływają na skład fazowy haloizytu. W mineralu tym metale ciężkie wiązane są na powierzchni, a ładunek ujemny związany z podstawieniem izomorficznym jonów Si^{4+} przez Al^{3+} jest rekompensowany przez kationy metali ciężkich [15–18]. Nie stwierdzono obecności wodorotlenków ołowiu, chromu i cynku na dyfraktoGRAMIE haloizytu z metalami ciężkimi.

Rycina 5 przedstawia zestawienie dyfraktoGRAMÓW rentgenowskich zeolitu syntetycznego z kationami metali ciężkich Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} .



Ryc. 5. DyfraktoGRAMy zeolitu syntetycznego z metalami ciężkimi

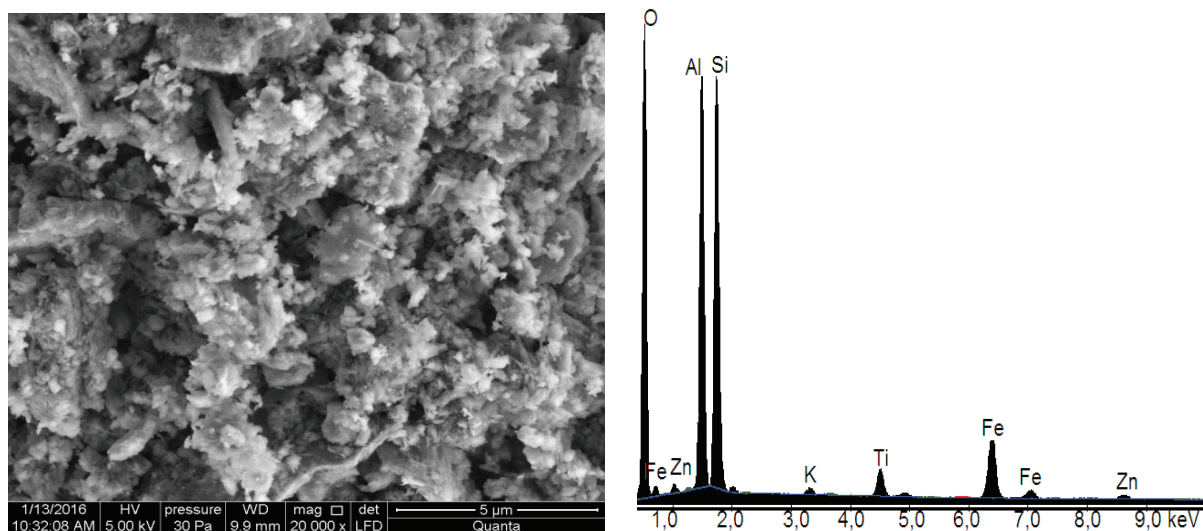
Dodatek metali ciężkich wpływa nieznacznie na intensywność refleksów zeolitu. Nie stwierdzono obecności wodorotlenków ołowiu, chromu oraz cynku w składzie fazowym modyfikowanych zeolitów.



Rys. 6. Dyfraktogramy zeolitu syntetycznego z metalami ciężkimi w zakresie kątów $9,9-10,4^\circ$

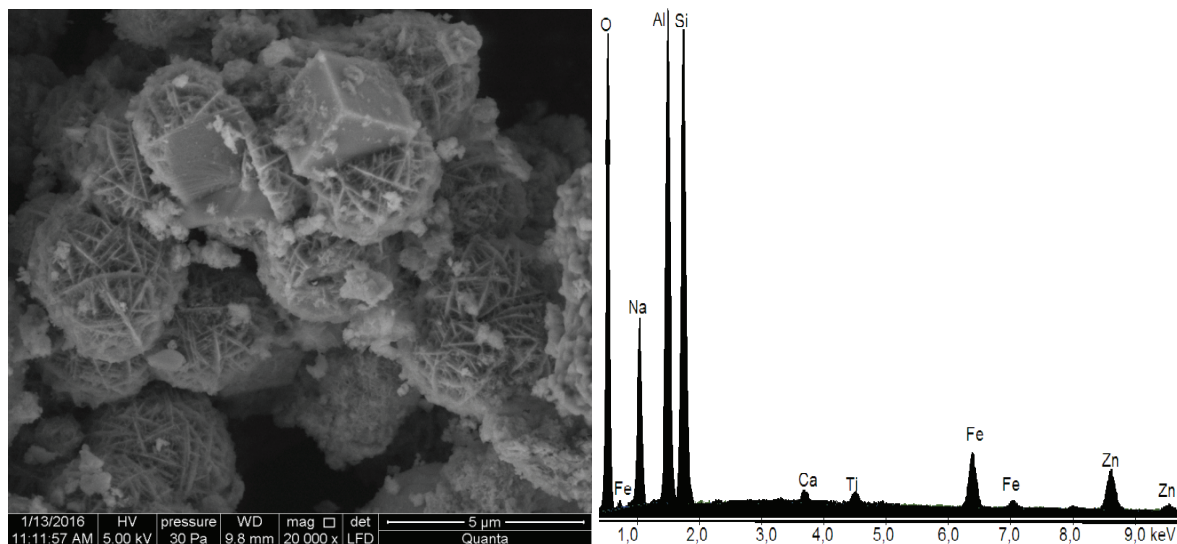
Dla próbki Z + Pb (ryc. 6.) w pozycji 2θ $10,2^\circ$ obserwuje się zanik refleksu w porównaniu do próbki referencyjnej. Dodatkowo dla próbek z dodatkiem chromu oraz cynku obserwuje się nieznaczne przesunięcie refleksu. Z danych literaturowych wynika, że zmiany w intensywności oraz niewielkie przesunięcia refleksów związane są ze zmianą niektórych pozycji atomów w komórce elementarnej, dotyczy to przede wszystkim jonów sodu w strukturze zeolitu, czego konsekwencją mogą być niewielkie przesunięcia bądź brak linii dyfrakcyjnych [22–23].

Przykładowe obrazy mikrostruktury wraz z mikroanalizą rentgenowską dla haloizytu i zeolitu syntetycznego z metalami ciężkimi zostały przedstawione na rycinach 7 i 8.



Ryc. 7. Mikrostruktura i mikroanaliza rentgenowska haloizytu z Zn^{2+}

Na rycinie 7 nie stwierdzono różnic w mikrostrukturze haloizytu (ryc. 3 a) po wprowadzeniu kationów cynku. Na zdjęciach mikrostruktury haloizytu z Zn^{2+} widoczna jest morfologia rurkowa, która wynika z niedopasowania warstwy tetraedrycznej i oktaedrycznej. Analiza widm dyspersji promieniowania rentgenowskiego w punkcie potwierdziła obecność metali ciężkich w haloizycie.



Ryc. 8. Mikrostruktura i mikroanaliza rentgenowska zeolitu z Zn^{2+}

Na rycinie 8 obserwuje się regularne kryształy zeolitu syntetycznego. Mikroanaliza rentgenowska potwierdziła obecność cynku w analizowanym materiale.

Należy zauważyć, że uzyskane wyniki trudno interpretować z informacjami opisanymi w literaturze, z uwagi na fakt, iż zeolity syntetyczne znacznie różnią się między sobą. Ich różnorodność wynika przede wszystkim z różnych warunków prowadzenia syntezy (temperatura, czas, stężenie).

5. Podsumowanie

Wykonane badania dotyczyły unieszkodliwienia metali ciężkich z roztworów o znanym stężeniu przy wykorzystaniu zeolitu syntetycznego i haloizytu. Badania te miały określić czy synteza zeolitu zapewni otrzymanie materiału o większej skuteczności unieszkodliwiania metali ciężkich z roztworów wodnych w porównaniu do haloizytu.

Otrzymane wyniki badań świadczą o tym, że zeolit 4Å charakteryzuje się pięciokrotnie wyższą pojemnością sorpcyjną Zn^{2+} oraz Pb^{2+} w porównaniu do haloizytu. Zawartość Cr^{3+} w haloizycie i zeolicie syntetycznym była na podobnym poziomie*.

* Praca sfinansowana ze środków Młody Badacz (nr pracy badawczej 02.0.05.00/2.01.01.02,2005 MNSC.BKTO.14.008) realizowanej na Politechnice Świętokrzyskiej w Kielcach.

Literatura

- [1] Król M., Mozgawa W., Pichór W., Barczyk K., *Materiały autoklawizowane z zeolitu naturalnego*, „Cement, Wapno, Beton” 2013, nr 1, s. 1–9.
- [2] Wyszomirski P., Galos K., *Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego*, AGH. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2007.
- [3] Handke M., *Krystalochemia krzemianów*, AGH. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2008.
- [4] Stoch L., *Minerały ilaste*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
- [5] Bolewski A., *Mineralogia szczegółowa*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1965.
- [6] Gładysz-Płaska A., Kowalska-Ternes M., Majdan M., *Adsorpcja jonów toksycznych metali na zeolitach*, „Przemysł Chemiczny” 2000, nr 9, s. 298–301.
- [7] Żygadło M., Seweryn A., Woźniak M., *Synteza zeolitów na bazie popiołów lotnych z wybranych instalacji odzysku ciepła*, „Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska” 2010, nr 1, s. 15–26.
- [8] Thudaij P., Nuntiya A., *Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the synthesis of Na-X zeolite from Mae Moh fly ash*, „Science Asia” 2012, Vol. 38, s. 295–300.
- [9] Cundy C.S., Cox P.A., *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors intermediates and reaction mechanism*, „Microporous and Mesoporous Materials” 2005, Vol. 82, Issue ½, s. 1–78.
- [10] Zhou Ch., Sun T., Gao Q., Alshameri A., Zhu P., Wang H., Qiu X., Ma Y., Yan Ch., *Synthesis and characterization ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite*, „Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers” 2014, Vol. 45, Issue 3, s. 1073–1079.
- [11] Querol X., Moreno N., Umana J., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., *Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview*, „International Journal of Coal Geology” 2002, Vol. 50, s. 413–423.
- [12] Król M., Morawska J., Mozgawa W., Pichór W., Barczyk K., *Synteza zeolitów z perlitu i ich zdolności sorpcyjne*, „Materiały Ceramiczne” 2014, nr 2, s. 129–134.
- [13] Król M., Misiaszek A., Mozgawa W., *Wykorzystanie perlitu w procesie syntezy zeolitu A*, „Materiały Ceramiczne” 2015, nr 3, s. 342–346.
- [14] Ibrahim A., El-Kamash A.M., Hanafy M., Abdel-Monem M., *Examining the use of synthetic Zeolite NaA-X blend as backfill material in a radioactive waste disposal facility: Thermodynamic approach*, „Chemical Engineering Journal” 2008, Vol. 144, Issue 1, s. 67–74.
- [15] Sołtys J., Schomburg J., Sakiewicz P., Pytliński A., Józwiak K., Sołtys B., *Haloizyt ze złoża Dunino jako surowiec do wytwarzania sorbentów mineralnych*, [w:] *Konferencja Naukowo-Techniczna „Sorbenty Mineralne”, 16–18.09.2013 r.*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2013, s. 457–469.
- [16] Matusik J., *Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge*, „Chemical Engineering Journal” 2014, Vol. 246, s. 244–253.

- [17] Matusik J., Wcisło A., *Enhanced heavy metal adsorption on functionalized nanotubular halloysite interlayer grafted with aminoalcohols*, „Applied Clay Science” 2014, Vol. 100, s. 50–59.
- [18] Skalmowski W., *Podstawy krystalochemii i fizykochemii materiałów budowlanych*, Arkady, Warszawa 1961.
- [19] Król M., Mozgawa W., Pichór W., *Immobilizacja kationów metali ciężkich w materiałach wypalanych na bazie smektytu i zeolitu naturalnego*, „Materiały Ceramiczne” 2010, nr 2, s. 218–223.
- [20] Król M., Mozgawa W., Pichór W., *Zastosowanie klinoptilolitu do immobilizacji kationów metali ciężkich i otrzymywania autoklawizowanych tworzyw budowlanych*, „Materiały Ceramiczne” 2008, nr 2, s. 71–80.
- [21] Król A., *Uwalnianie metali ciężkich z kompozytów mineralnych z uwzględnieniem oddziaływania środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole 2012.
- [22] Castaldi P., Santona L., Enzo S., Melis P., *Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite Exchange with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations*, „Journal and Hazardous Materials” 2008, Vol. 156, s. 428–434.
- [23] Penilla R.P., Bustos A.G., Elizalde S.G., *Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly Ash*, „Fuel” 2006, Vol. 85, Issue 5/6, s. 823–832.
- [24] Xu J., Zhou Y.L., Qu H.Q., *Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers*, „Materials Letters” 2006, Vol. 60, Issue 6, s. 820–822.

ANNA SKAWIŃSKA
ZDZISŁAWA OWSIAK
TOMASZ BARAN
KLAUDIA HERNIK

THE USE OF HALLOYSITE AND SYNTHETIC ZEOLITE IN HEAVY METALS SORPTION

Keywords: halloysite, synthetic zeolite, heavy metals.

The paper presents studies results of zeolites 4Å obtained from halloysite. The presence of zeolite 4Å was confirmed by X-ray diffraction analysis (XRD) and microstructure changes after activation of halloysite by NaOH. Halloysite and synthetic zeolite sorption capacities properties were compared in the paper. Water solutions of salts [$Pb(NO_3)_2$; $Zn(NO_3)_2$; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] in concentration of 15 mM/dm³ were used in studies. Based on obtained results, it was stated that halloysite has 5-fold lower sorption capacity compared to zeolite 4Å for zinc and lead cations. X-ray microanalysis in point (EDS) confirmed heavy metals presence in halloysite and synthetic zeolite.