



Wpływ modyfikacji zeolitów na ich właściwości fizykochemiczne

Renata Świdorska-Dąbrowska
Politechnika Koszalińska

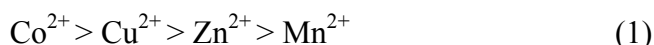
Rafał Schmidt

Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Koszalinie

1. Wstęp

Zeolity to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany metali, przedstawiciele z grup I i II układu okresowego (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba), w których rozmiar porów wynosi 0,3–1,2 nm i zależy od struktury zeolitu. Zbudowane są z tetraedrów $[\text{AlO}_4]^{5-}$ i $[\text{SiO}_4]^{4-}$, tworzących uporządkowaną sieć krystaliczną. Różny stopień utlenienia krzemu (IV) i glinu (III), nadaje im charakter elektroujemny. Wielkość ujemnego ładunku jest determinowana proporcją ilości Al/Si, która dla większości naturalnych zeolitów jest zawarta w granicach od 1:1 do 1:5. Wielkość ładunku może decydować o pojemności adsorpcyjnej, jonowymiennej i katalitycznej zeolitu. Struktura utworzona z pierścieniowych zespołów tetraedrów zawiera otwarte tunele, nadające zeolitom charakter sita molekularnego. Dotychczasowe zastosowanie zeolitów sprowadza się głównie do adsorpcji jonów amonowych [4], usuwania pierwiastków promieniotwórczych [4, 13] oraz metali ciężkich [4, 5, 9–11]. Ostatnie wyniki badań wskazują na możliwości użycia zeolitów także do usuwania związków chloroorganicznych [9, 13], zanieczyszczeń olejowych oraz w procesie biologicznego oczyszczania ścieków. W praktyce najczęściej stosowanym zeolitem do oczyszczaniu wody i ścieków jest klinoptylolit, którego cechuje znaczna pojemność jonowymienna. Badania wielu autorów [2, 5, 8, 13] wykazały, że proces usuwania metali na zeolitach ma charakter wymiennie-adsorpcyjny. Właściwości te wykorzystuje się również do usuwania i odzyskiwania metali ze ścieków przemysłowych. Klinoptylolit,

zwłaszcza w formie H i Na, można stosować do adsorpcji dwudodatnich kationów metali: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . W badaniach nad usuwaniem metali ciężkich ze ścieków za pomocą klinoptylolitu stwierdzono, że jego pojemność jonowymienna może się zmieniać od 1,6 mval/g dla Pb(II) do 0,02 mval/g dla Hg(II) [2, 5, 7, 9]. Usunięcie jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} i Cr^{3+} na klinoptylolicie w formie wodorowej [5–7] uzależnione jest od pH początkowego i czasu trwania adsorpcji. Przy $\text{pH} < 4$ może następować wtórne uwalnianie zaadsorbowanych jonów. Wg autorów [5,6] wraz ze zmniejszaniem odczynu roztworu maleje ilość zaadsorbowanych jonów. Na przykład przy $\text{pH} = 4$ adsorpcja Pb^{2+} wynosi 0,42 meq/g zeolitu, a przy $\text{pH} = 1$ jest równa 0,3 meq/g. Autorzy prac [5,6] stwierdzili, że największe powinowactwo do zeolitu wykazują jony Co^{2+} , a najmniejsze Mn^{2+} , zgodnie z szeregiem (1):



Erdem [2] i Inglezakis [7] powyższy szereg selektywności wyjaśnili wielkością poszczególnych jonów. Kationy metali w roztworze wodnym tworzą kompleksy nisko- i wysokospinowe. Średnice uwodnionych jonów tworzą szereg: $r_{\text{Mn}} > r_{\text{Zn}} > r_{\text{Cu}} > r_{\text{Co}}$ – dlatego w porównaniu do Mn(II) lepiej usuwanym jonem jest Co(II). Wszystkie niewodnione jony mogą łatwo migrować przez kanały klinoptylolitu, ale uwodnione są w przybliżeniu tej samej wielkości co wymiary kanałów, może więc tylko zachodzić proces wymiany jonowej. W ogólnościowej literaturze, dostępnych jest wiele prac dotyczących badań nad możliwością zastosowania klinoptylolitu do usuwania różnych jonów, m.in. [1–13]. Na przykład w pracy [8, 13] przedstawiono, że klinoptylolit może być stosowany do kompleksowego usuwania As^{3+} i Cr^{6+} , w [11] do adsorpcji Cu^{2+} i Ni^{2+} , w [5,7] Pb^{2+} , Cr^{3+} i Cd^{2+} . W cytowanej literaturze istnieje pewna niezgodność dotycząca mechanizmu usuwania jonów na zeolitach. Część autorów proces ten wyjaśnia zachodzącą wymianą jonową, pozostali uważają, że zachodzi adsorpcja jonów na zeolitach. Przy interpretacji procesu, autorzy nie biorą pod uwagę, że zeolity oprócz kationów kompensujących ujemny ładunek szkieletu wielkocząsteczkowego, posiadają również tunele, które nadają im charakter sita molekularnego. W wielu przypadkach proces usuwania jonów zachodzi na skutek zakleszczania się ich w tunelach lub adsorpcji katalitycznej. W wyniku adsorpcji jonów na zeolitach, zarówno w warunkach dynamicznych jak i statycznych następuje obniżenie pH roztworu, w efekcie czego mogą powstawać za-

równie kompleksy elektrododatnie, jak i zdysocjowane jony tworzące akwajony [12]. Wzrost odczynu powoduje zmianę kompleksów elektrododatnich na elektroujemne i zachodzą wtedy procesy strącania i współstrącania, które zwiększają usunięcie jonów na zeolitach. Dlatego w pracy przedstawiono właściwości fizykochemiczne zeolitu naturalnego i w formie wodorowej oraz ich wpływ na roztwór wodny po procesie rozmywalności.

2. Materiały i metody

W badaniach zastosowano słowacki zeolit naturalny, zawierający w swoim składzie 84% klinoptylolitu, 8% krystobalitu, po 4% skaleni i illitu oraz śladowe ilości kwarcu i minerałów węglanowych. Zeolit naturalny (ZN) o granulacji 0,75–1,0 mm przeprowadzono w formę wodorową za pomocą 5% roztworu HCl, którym trzykrotnie zalewano zeolit w proporcji 3:1 i wytrząsano przez 2 godziny. Następnie zeolit przemylano wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 105°C. Procedurę powtarzano trzykrotnie, w celu zwiększenia stopnia wymiany protonów na jony występujące w strukturze zeolitu.

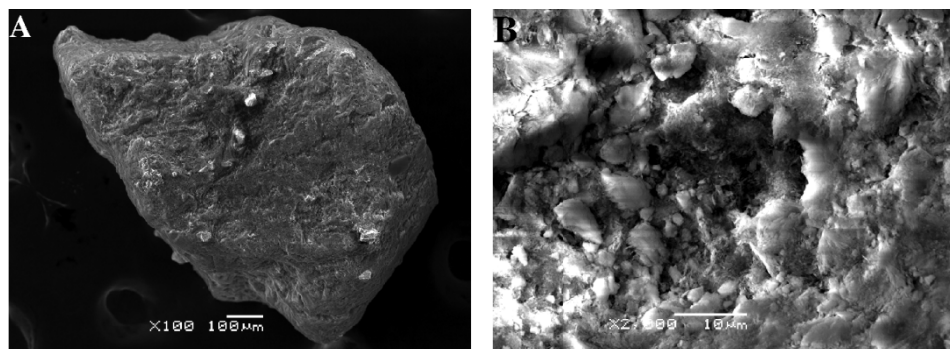
Potencjał elektrokinetyczny i wielkość cząstek zeolitu (w zawiesinie wodnej drobno zmielonego zeolitu o stężeniu 0,1 g/L) zmierzono techniką fazowej analizy laserowego światła rozproszonego w dzeta-metrze ZetaPals firmy Brookhaven.

Zdjęcia ziaren zeolitu wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym JSM 5500 LV.

Badania rozmywalności przeprowadzono w następujący sposób: do próbki zeolitu dodawano wodę dejonizowaną w stosunku 1:100 i wytrząsano przez 24 godziny. Korekty pH wody dokonywano za pomocą 0,1 mol/l NaOH lub 0,1 mol/l HCl. Zmiennymi wynikowymi były zmiany pH, przewodności właściwej oraz potencjału redoks. Oznaczenia analityczne jonów: Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Ca, Mg, Al, Si, K i Na wykonywano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej firmy Varian Spectr AA 20 plus i Solar S4 firmy Thermo Jarrell Franklin USA.

3. Opis i analiza wyników badań

Do badań zastosowano zeolit naturalny klinoptylolit (ZN) i zeolit w formie wodorowej (ZH). Zeolit ten charakteryzował się jasnoszarą barwą i porowatą strukturą (rys. 1).

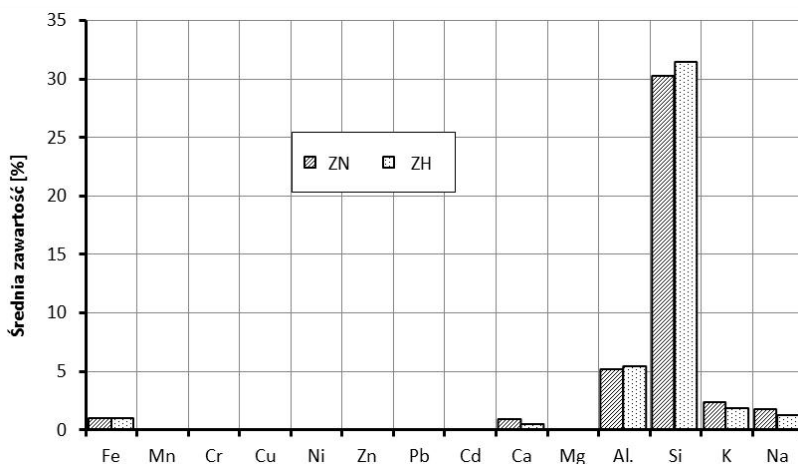


Rys. 1. Obrazy skaningowe zeolitu H – A) powiększenie 100 krotne,
B) powiększenie 2000 krotnie
Fig. 1. Scanning images of zeolite H – A) 100 times magnification,
B) 2000 times magnification

Zeolit ZH charakteryzuje się większym udziałem związków krzemu i glinu w stosunku do masy całkowitej – co wynika z wprowadzenia do zeolitu protonów (rys. 2). W wyniku modyfikacji zeolitu naturalnego 5% roztworem HCl może następować wymiana jonów sodu, wapnia i potasu na protony. Potwierdza to mniejsza zawartość metali alkalicznych i ziem alkalicznych w ZH. Badania rozmywalności zeolitu ZH wykazały, że po 24 godzinach czasu kontaktu (t_k) ZH z wodą i przy różnym początkowym pH następuje jego obniżenie – rys. 3. Przy początkowym pH = 9 następuje zmniejszenie odczynu do pH = 4,2. W całym badanym zakresie zmian pH początkowego, zaobserwowano zmniejszenie odczynu po procesie rozmywalności w obecności ZH. Natomiast ZN nie wpływa na zmianę końcowego odczynu roztworu przy pH = 3 i 6 – rys. 3.

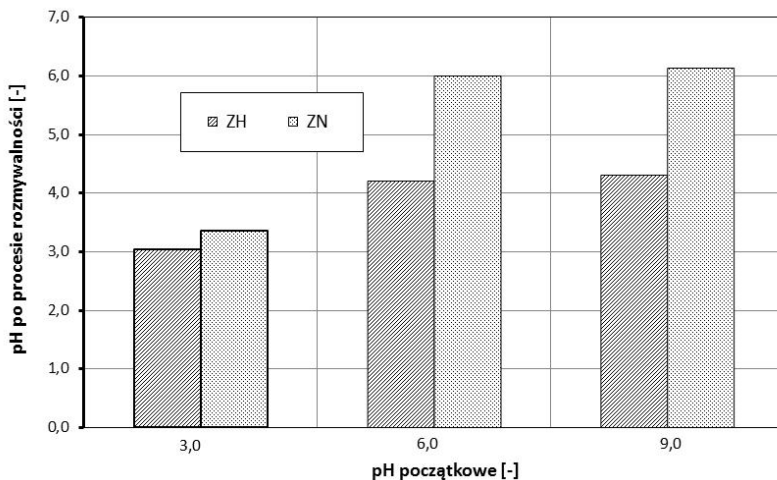
W wyniku ścierania zeolitu w procesie rozmywalności do roztworu migrują związki i jony żelaza – rys. 4. W odczynie kwaśnym będą dominowały rozpuszczalne kompleksy elektrododatnie typu FeOH^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ oraz zdysocjowane jony żelaza tworzące akwajony. Tłumaczy to, dlaczego przy pH = 3 stężenie żelaza rozpuszczonego jest na zbliżonym poziomie ze stężeniem Fe w zawiesinie – (rys. 4). Równocześnie ze wzrostem stężenia żelaza w zawiesinie, wzrasta mętność roztworu po procesie rozmywalności (rys. 5). Największą jej wartość zaobserwowano przy początkowym pH = 6, wynosiła ok. 140 NTU dla ZN i 35 NTU dla ZH. Wytłumaczyć to można powstającymi kompleksami. Przy pH początkowym 6 następuje

obniżenie odczynu roztworu do pH ok. 4 dla ZH i pH = 6 dla ZN – rys. 3. Przy pH = 4 dominują rozpuszczalne elektrododatnie kompleksy, dlatego żelazo występuje w postaci rozpuszczonej (rys. 4 i 5), natomiast przy pH końcowym pH = 6 żelazo występuje w formie strącalnej, co tłumaczy również wzrost stężenia żelaza w zawieszynie (rys. 4).



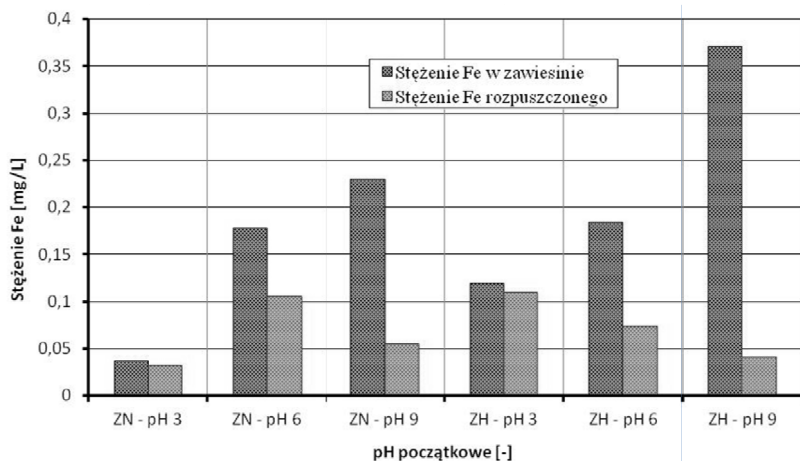
Rys. 2. Skład chemiczny badanych zeolitów

Fig. 2. Chemical composition of tested zeolites



Rys. 3. Wpływ pH początkowego na pH po procesie rozmywalności ($t_c = 24$ h)

Fig. 3. Effect of the initial pH on pH after elution test ($t_c = 24$ h)

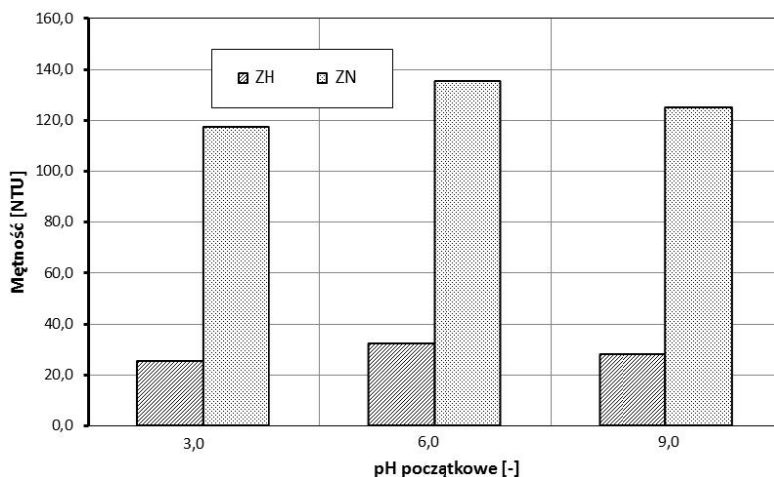


Rys. 4. Wpływ pH początkowego na zawartość żelaza w roztworze po procesie rozmywalności ($t_k = 24$ h)

Fig. 4. Effect of initial pH on the iron content in solution after elution test ($t_c = 24$ h)

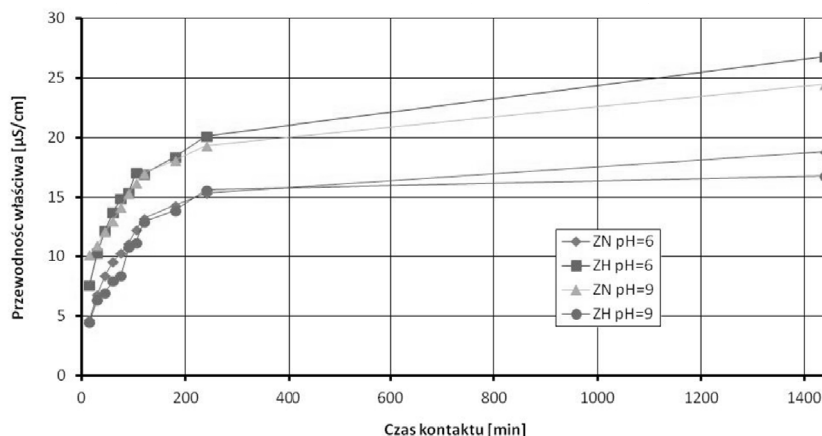
Ponadto zeolit podczas wytrząsania w procesie rozmywalności ulega ścieraniu, w wyniku czego może zachodzić wzrost mętności zdekantowanego z nad osadu roztworu. Najmniejszą mętność zaobserwowano przy początkowym pH = 3 ok. 120 NTU dla ZN i 20 NTU dla ZH. W tym odczynie końcowe pH wynosi 3, dlatego można przypuszczać, że jony migrujące z matrycy zeolitu do roztworu tworzą rozpuszczalne kompleksy elektrododatnie nie podwyższając mętności.

Powyższe przypuszczenia potwierdzają wyniki badań przewodności właściwej – rys. 6. Ze wzrostem czasu kontaktu ZH i ZN z roztworem wodnym, przewodność właściwa jest większa dla próbek z ZH w porównaniu do ZN w całym badanym zakresie t_k . Przy początkowym pH = 6 przewodność właściwa dla ZH wynosi ok. 28 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a dla ZN ok. 18 po $t_k = 1440$ minut. Z analizy rys. 5 i 6 widać wyraźną korelację pomiędzy mętnością, a przewodnością właściwą roztworu w funkcji pH. W obecności ZN i przy pH = 6 przewodność właściwa wzrasta z 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 18 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a mętność do ok. 140 NTU, po $t_k = 1440$ min.



Rys. 5. Wpływ pH początkowego na mętność roztworu po procesie rozmywalności ($t_k = 24$ h)

Fig. 5. Effect of the initial pH on the solution turbidity after elution test ($t_k = 24$ h)

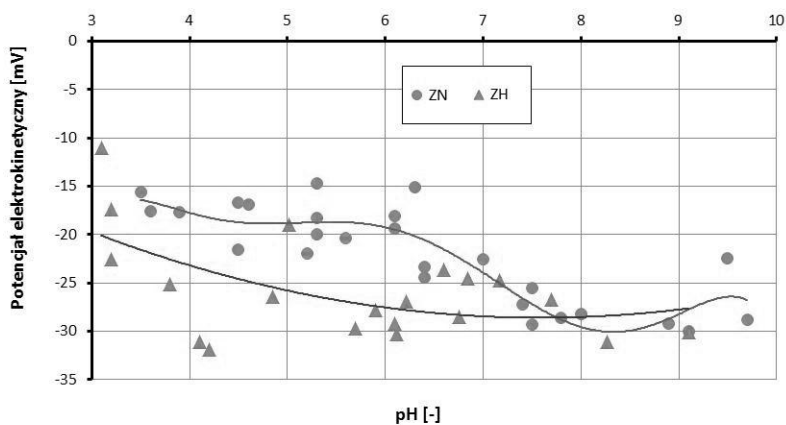


Rys. 6. Wpływ czasu kontaktu ZH i ZN na przewodność właściwą roztworu po procesie rozmywalności ($t_k = 24$ h)

Fig. 6. Effect of contact time on ZH and ZN the solution conductivity after elution test ($t_c = 24$ h)

Powyższą analizę wyników badań, potwierdzają również pomiary potencjału dzeta badanych zeolitów w roztworze wodnym, przedstawione na rys. 7. Potencjał ζ zeolitu naturalnego zmieniał wartości w prze-

dziale od -15 do -30 mV w zakresie pH od 3 do 9,6. Potencjał ζ ZH w danym zakresie pH ma znacznie większe bezwzględne wartości, które zmieniają się w przedziale od -20 mV do -30 mV. Na podstawie otrzymanych wyników należy wnioskować, że zeolit H posiada większą aktywność elektrostatyczną od zeolitu naturalnego.



Rys. 7. Potencjał elektrokinetyczny ZH i ZN

Fig. 7. Electrokinetic potential of zeolites ZH and ZN

Migrujące protony z matrycy ZH do roztworu powodują powstawanie nadmiaru ładunku ujemnego przy centrach kwasowych typu Brønsteda, dlatego potencjał w całym badanym zakresie zmian pH był ujemny. Ze wzrostem $\text{pH} > 6$ protony zobojętniają grupy wodorotlenowe, zwiększając moc centrów kwasowych obniżając potencjał dzeta.

3. Posumowanie i wnioski

Z przedstawionych wyników badań wyraźnie wynika, że decydującym czynnikiem wpływającym na jakość roztworu wodnego po procesie rozmywalności jest pH roztworu początkowego. W zależności od sposobu modyfikacji właściwości fizykochemiczne zeolitów mogą się znacznie różnić. Przeprowadzenie zeolitu naturalnego w formę wodorową zwiększa jego kwasowość oraz odporność fizykochemiczną. Modyfikacja zeolitu roztworem HCl umożliwia również podwyższenie zawartości czystego zeolitu w wyniku rozpuszczania innych materiałów niezeolitowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań na ZN i ZH można sformułować następujące wnioski:

1. Modyfikacja zeolitu naturalnego protonami zwiększa jego kwasowość i stabilność fizykochemiczną;
2. Badania rozmywalności wykazały, że jest większa migracja zanieczyszczeń (np. Fe) z matrycy ZN w porównaniu do ZH. Naturalny klinoptylolit sprowadzany był do postaci wodorowej w procesie statycznym, co zwykle nie zapewnia całkowitego wycięcia innych jonów związanych z grupami jonowymiennymi;
3. Znaczący wzrost mętności w funkcji pH spowodowany jest głównie ścieraniem ziaren zeolitu w procesie wytrząsania oraz w wyniku powstawania strącalnych kompleksów żelaza;
4. Potencjał elektrokinetyczny zeolitu ZH zmalał po procesie modyfikacji w całym badanym zakresie zmian pH. Zdecydowany wpływ na ładunek powierzchniowy zeolitu mają jony potencjałotwórcze, takie jak H^+ i OH^- .

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w latach 2010–2013 jako projekt badawczy nr N523 559138.

Literatura

1. **Dal Bosco S. M., Jimenez R.S., Carvalho W.A.:** *Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian, Natural Scolecite.* J. Colloid Interface Sci. 281, 424–431 (2005).
2. **Erdem E., Karapinar N., Donata R.:** *The removal of heavy metal cations by natural zeolites.* J. Colloid Interface Sci. 280, 309–314 (2004).
3. **Feroze M., Asharf A.:** *Technologies for arsenic removal from drinking water.* Bangladesh Univ. of Eng. and Tech., Tokyo, Japan. 2005.
4. **Garcia-Sosa I., Solache-Rios M.:** *Cation-exchange capacities of zeolites A, X, Y, ZSM-5 and Mexican erionite compared with the retention of cobalt and cadmium.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 250, 205–206 (2001).
5. **Inglezakis V.J., Zorpas A.A., Loizidou M.D. Grigoropoulou H.P.:** *The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals.* Separation and Purification Technology, Volume 46, Issue 3, 202–207 (2005).
6. **Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P.:** *Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb(II), Cr(III), Fe(III) and Cu(II) on natural clinoptilolite.* Water Research, No 36, 2784–2792 (2002).

7. **Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P.:** *Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake.* Journal of Colloid and Interface Science 261, 49–54 (2003).
8. **Camacho L.M., Parra R.R., Deng S.:** *Arsenic removal from groundwater by MnO_2 -modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration.* Journal of Hazardous Materials 189, 286–293 (2011).
9. **Mier M.V., Callejas R.L., Gehr R., Cisneros B.E.J., Alvarez P.J.:** *Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange.* Wat. Res. Vol. 35, No. 2, 373–378 (2001).
10. **Elizalde-Gonzalez M.P., Mattusch J., Einicke W.D., Wennrich R.:** *Sorption on natural solids for arsenic removal.* Chemical Engineering Journal, Vol. 81, No 1, 187–195 (2001).
11. **Genc-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A.:** *Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from storm water: Experimental comparison of 11 different sorbents.* Water Research, No. 41, 591–602 (2007).
12. **Schmidt R., Anielak A.M.:** *The Removal of Cu (II) and Ni (II) on the modified Clinoptilolite.* Przemysł Chemiczny, Nr 4/2011.
13. **Weitkamp J.:** *Zeolites and catalysis.* Solid State Ionics, No 131, 175–188 (2000).

Impact of Zeolites Modification on Their Physicochemical Properties

Abstract

Zeolites are crystalline, hydrated aluminosilicates of alkali and alkaline earth metals (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba), in which the pore size is 0.3–1.2 nm and depends on the structure of the zeolite. They consist of tetrahedrons of $[AlO_4]^{5-}$ and $[SiO_4]^{4-}$, which make ordered crystal lattice of rings, channels and chambers. Variable degree of oxidation of silicon (IV) and aluminum (III) causes their electronegative character. The size of the charge may determine the adsorption, ion exchange and catalytic capacities of zeolite. The structure made of ring tetrahedron units contains open tunnels, making zeolites also molecular sieves. Zeolites are mostly used for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions, removal of radioactive elements and heavy metals, and recent studies suggest the possibility of application of zeolites for removal of chloroorganic compounds and oily pollutants. The most widely used zeolite in practice for water and wastewater treatment is clinoptilolite, which is characterized by large ion exchange and adsorption capacity. Authors of many works explain the adsorption process with ion

exchange. But when interpreting the results the authors do not consider that the zeolites have also tunnels that make them also molecular sieves. As a result of ion adsorption on clinoptilolite in hydrogen or sodium form, pH of the solution decreases, resulting in possible formation of electropositive, electronegative complexes and dissociated ions which make up aquaions, increasing or decreasing the effectiveness of their removal. During usage of modified zeolites for the adsorption of ions from aqueous solutions, many accompanying processes take place, such as precipitation, coprecipitation and catalytic adsorption. The influence of the physicochemical properties of natural zeolite and zeolite in the hydrogen form on an aqueous solution in the process of washing out is presented in the paper.

Presented results clearly prove that the decisive factor affecting the quality of the aqueous solution after the washing out process is initial pH of the solution. Depending on method of modification, physicochemical properties of zeolites can vary considerably. Transformation of natural zeolite into the hydrogen form increases its acidity and physical and chemical resistance. Modification of zeolite with HCl may also increase the content of pure zeolite by dissolution of other, non-zeolite materials. Zeolite H has a greater content of silicon and aluminum compounds in relation to total mass – which is a result of introduction of protons into the zeolite. This is confirmed by lower content of alkali metals and alkaline earth metals (sodium, calcium and potassium) in ZH. Exchange of ions of sodium, potassium, calcium for protons is a result of modification of ZN with HCl. Examination of washing out process showed that there is a small migration of impurities (Fe and Ca) from ZH as compared to ZN. At the same time increase of iron content in the solution increases its turbidity. And also turbidity depends on the initial pH of the solution. Its highest value was observed when the initial pH was equal to 6. Significant increase of turbidity as a function of pH is mainly caused by abrasion of zeolite grains in the process of shaking and by formation of precipitable complexes of iron and calcium. The paper presents also the results of zeta potential measurements. ζ potential of H zeolite in the investigated range of pH has much higher absolute values compared to ZN and vary in the range from -20 mV to -30 mV. H zeolite has a higher electrostatic activity than natural zeolite. Potential creating ions such as H^+ and OH^- have decisive influence on the zeolite surface charge.