

**BARBARA SZALA, PIOTR TUREK,
ANNA JELEŃ, TOMASZ BAJDA***

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE ORGANO-ZEOLITÓW

Streszczenie

Wykorzystanie czwartorzędowych soli amoniowych do modyfikacji powierzchni zeolitów naturalnych i syntetycznych doprowadziło do powstania materiału o lepszych właściwościach sorpcyjnych. Celem badań było porównanie właściwości sorpcyjnych otrzymanych organo-zeolitów naturalnych i syntetycznych na przykładzie usuwania związków chromu z roztworów.

Słowa kluczowe: sorpcja, surfaktant, chromiany, HDTMA

WSTĘP

Zeolity to mikroporowate minerały glinokrzemianowe, charakteryzujące się strukturą kanalikową połączonych między sobą tetraedrów SiO_4 i AlO_4 . Prezentują specyficzne właściwości, takie jak dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, wysoka pojemność sorpcyjna, duża zdolność jonowymienna czy odporność na działanie kwasów i wysokiej temperatury. Zdolność do selektywnego adsorbowania powoduje stosowanie zeolitów w reakcjach ze związkami organicznymi, jako membrany czy też sita molekularne w usuwaniu tlenków azotu [Kokotailo i Fyfe 1989, Ackley i in. 2003].

Ze względu na duże zapotrzebowanie przemysłu na zeolity zostały opracowane metody otrzymywania materiału syntetycznego. Zeolity syntetyzowane z popiołów lotnych stanowią atrakcyjny materiał ze względu na ich dobre właściwości jonowymiennie. Wiele badań wskazuje, iż ze względu na charakter sorpcyjno-jonowymienny zeolity mogą być wykorzystywane do usuwania metali z roztworów wodnych [Bowman 2003, Bajda i in. 2004, Yusof i Malek 2009].

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Sorpcja związków chromu(VI) na zeolitach jest niska, gdyż proces ten zachodzi tylko na zewnętrznej powierzchni krystalitów. W celu zwiększenia powinowactwa powierzchni zeolitu w stosunku do naładowanych ujemnie anionów stosuje się wymianę naturalnych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ występujących na pozycjach jonowymiennych na kationy organiczne, pochodzące z czwartorzędowych soli amoniowych takich, jak na przykład bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (HDTMA).

Przykładowa cząsteczka HDTMA składa się z dodatnio naładowanej głowy z azotem w centralnej części. Azot tworzy cztery wiązania z podstawnikami węglowodorowymi, a ich długość odgrywa istotną rolę przy modyfikacji. W roztworze wodnym surfaktant, będący solą amoniową hydroлізуje na kation organiczny i anion nieorganiczny, który neutralizuje dodatni ładunek na atomie azotu. Kationy występują w postaci monomerów, lecz gdy stężenie surfaktantu jest wyższe od krytycznego stężenia micelarnego (CMC ang. critical micelle concentration), molekuły czwartorzędowych soli amoniowych, wskutek oddziaływań hydrofobowych między łańcuchami alifatycznymi formują się w micelle (Li i in. 2003). Surfaktant powoduje zmianę ładunku elektrycznego występującego na powierzchni zeolitu z ujemnego na dodatni, nie powodując przy tym całkowitego zaniku ładunku ujemnego. Molekuła HDTMA jest za duża, aby wnikać w głąb kanałów zeolitów (4,5-7 Å), dlatego też zmiany ładunku elektrostatycznego obejmują tylko jego powierzchnię [Li i in. 2003; Bajda i Kłapyta 2006].

W badaniach porównane zostały właściwości sorpcyjne orango-zeolitów naturalnych i syntetycznych, na przykładzie sorpcji związków chromu(VI) z roztworów wodnych.

METODYKA BADAŃ

W eksperymentach zostały wykorzystane zeolity naturalne oraz syntetyzowane z popiołów lotnych po spalaniu węgla kamiennego. Zeolit naturalny pochodzi z dolnoeuropejskich iłowców z Dylągówki, z polskich Zewnętrznych Karpat Fliszowych. Wydzielony z surowej skały koncentrat zeolitowy składa się w 95% z klinoptilolitu zamkniętego w koszyczkach radiolarii zbudowanych z CT-opalu i w 5% z kwarcu (Manecki 1999). Koncentrat tworzy frakcja <0,025 mm wyseparowana metodą grawitacyjnej separacji przy użyciu mieszkadła mechanicznego. Pojemność kationowymienna (CEC) wydzielonego koncentratu klinoptilolitowego wynosi 97 meq/100 g (Franus i in. 2000). Zewnętrzna pojemność kationowymienna (ECEC) wynosi 16.0 meq/100 g [Bajda i Kłapyta 2006].

Zeolit syntetyczny powstał z popiołu lotnego klasy F (glinianowo-krzemianowy), o składzie z dominującą zawartością (% wag.) SiO_2 (52,12), Al_2O_3 (32,19), Fe_2O_3 (5,17). Do jego otrzymania zastosowano syntezę hydro-

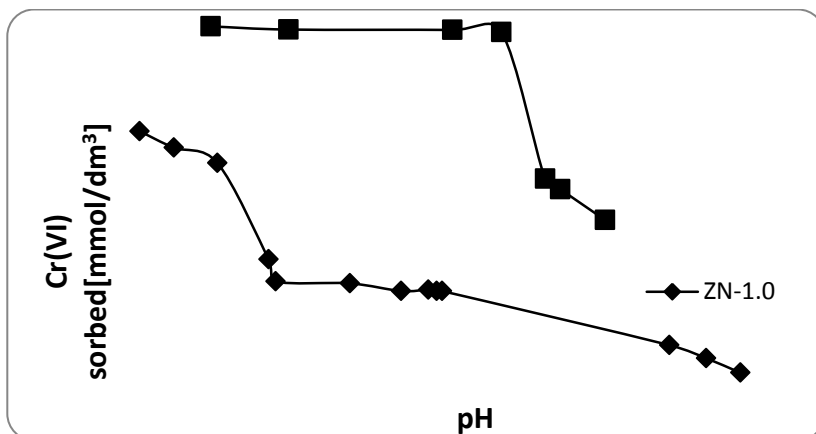
termalną przy zastosowaniu następujących warunków procesu: 20 g popiołu lotnego zalewano 400 ml 3 M roztworu NaOH. Synteza prowadzona była przez 24 h w temperaturze 75°C (Franus 2010). Następnie zeolit kilkakrotnie przepłukiwano wodą destylowaną w celu odmycia nadmiaru NaOH [Derkowski i in. 2006]. Otrzymany zeolit Na-X charakteryzuje się dużą średnicą kanałów 0,74 nm i wysoką zawartością sodu. Wyznaczona zewnętrzna pojemność kationowymienna zeolitu wynosi 26.1 meq/100 g.

Do syntezy organo-zeolitów zastosowano HDTMA-Br w ilości pojedynczej (1,0 ECEC) i dwukrotnej (2,0 ECEC) pojemności kationowymiennej zeolitów. Zlewkę z 60 g próbki zeolitów ogrzewano na płycie grzejnej do temperatury 80°C, jednocześnie mieszając na mieszadle magnetycznym. W drugiej zlewce przygotowano roztwór HDTMA-Br – do 7,8 g surfaktantu dodano 1000 ml wody redestylowanej oraz podgrzano w celu rozpuszczenia. Przygotowany roztwór HDTMA-Br reagowano z zeolitami, podgrzewając zawiesinę przez 6 godzin i jednocześnie mieszając na mieszadle magnetycznym. Otrzymaną zawiesinę organo-zeolitów umieszczono na łaźni wodnej i odparowywano przez kilka dni do uzyskania suchego materiału. Powyższa metoda modyfikacji dotyczyła zarówno zeolitu naturalnego jak i syntetycznego.

Efektywność sorpcji chromianów na otrzymanych organo-zeolitach określono w funkcji pH (1,3-10), stężenia Cr(VI) (0,05-20 mmol/dm³) dla proporcji sorbent/roztwór równej 20g/dm³. Organo-zeolity traktowano roztworem zawierającym jony CrO₄²⁻, których źródłem był chromian potasu K₂CrO₄ o klasie czystości cz.d.a. 100 mg organo-zeolitu umieszczono w probówce i zalano 5 cm³ roztworu Cr(VI). Do korygowania wartości pH użyto 1 M HCl lub 1 M KOH. Mieszankę wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 25°C, a następnie odwirowano. Stężenie Cr(VI) w roztworze oznaczono spektrofotometrycznie z dwufenylokarbazydem [APHA 1992].

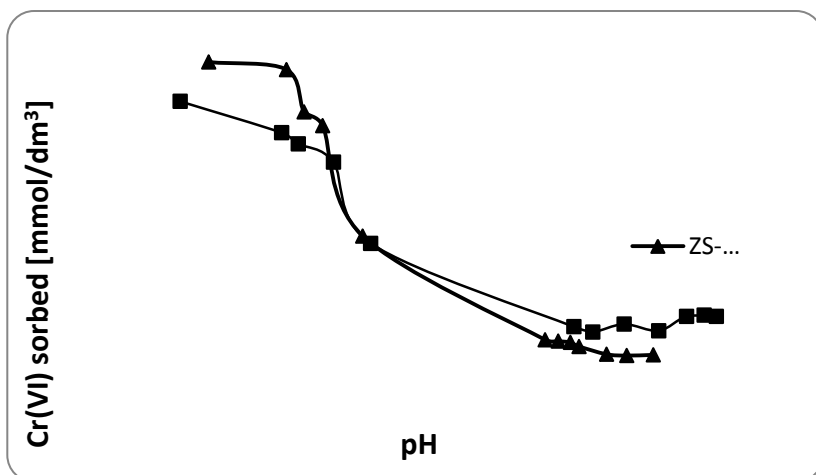
WYNIKI I DYSKUSJA

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że ilość usuwanego Cr(VI) przez modyfikowane organicznie zeolity naturalne jest wysoka przy niskich wartościach pH (rys. 1). Sorpcja chromianów jest znacznie wyższa na organo-zeolitach modyfikowanych HDTMA w ilości 2,0 ECEC, niż 1,0 ECEC. Dla organo-zeolitu 2,0 ECEC maksymalna wartość sorpcji 93 mmol/kg uzyskano przy pH w zakresie od 2,3 do 6,5. Powyżej pH 6.5 wielkość sorpcji drastycznie spada. Dla organo-zeolitu modyfikowanego pojedynczą pojemnością kationowymienną sorpcja jest znacznie niższa, a jej maksymalna wartość przy modyfikacji 2,0 ECEC wyniosła 67 mmol/kg. Największa efektywność usuwania Cr(VI) obserwowana jest przy niskim pH od 1.3 do 2.5.



Rys. 1. Sorpcja Cr(VI) na organo-zeolitach naturalnych (ZN) w funkcji pH dla 1,0 ECEC i 2,0 ECEC

Fig. 1. Sorption of Cr(VI) as a function of pH on the natural organo-zeolites (ZN) obtained using a 1.0 and 2.0 ECEC



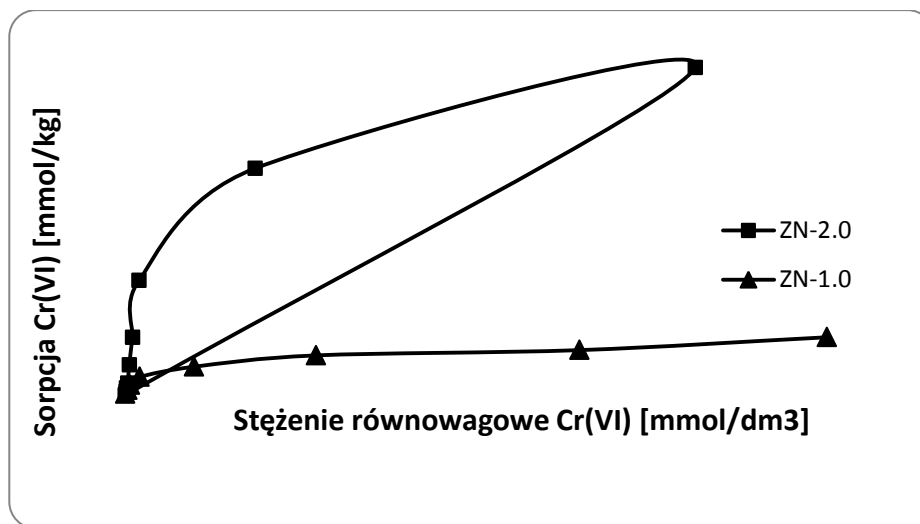
Rys. 2. Sorpcja Cr(VI) na organo-zeolitach syntetycznych (ZS) w funkcji pH. Modyfikacja HDTMA w ilości 1,0 ECEC i 2,0 ECEC

Fig. 2. Sorption of Cr(VI) as a function of pH on the synthetic organo-zeolites obtained using a 1.0 and 2.0 ECEC

Modyfikowane organicznie zeolity syntetyczne charakteryzują się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi względem związków Cr(VI), niż modyfikowane zeolity naturalne (rys. 2). Przy pH 6 efektywność sorpcji jest najlepsza i osiąga

wartość 157 mmol/kg dla wersji 2,0 ECEC. Powyżej pH 7 wielkość sorpcji gwałtownie maleje.

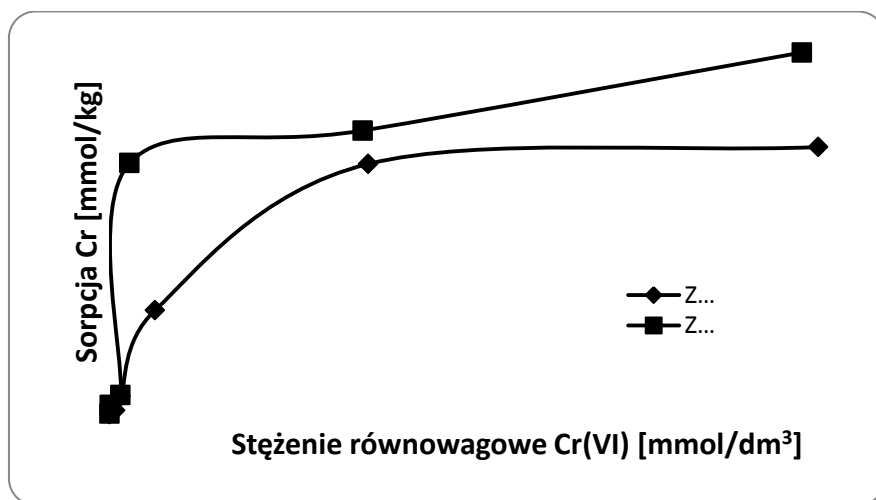
Sorpcja Cr(VI) na organo-zeolitach naturalnych jest znacznie lepsza przy modyfikacji HDTMA w ilości dwukrotnej pojemności kationowymiennej ECEC, niż pojedynczej (rys. 3). Dla modyfikacji 1,0 ECEC sorpcja Cr(VI) wynosi 46,4 mmol/kg natomiast dla zeolitów modyfikowanych w ilości 2,0 ECEC 262,1 mmol/kg. ZN-2,0 sorbuje więc 5,5 razy więcej chromu Cr(VI) niż ZN-1,0.



Rys. 3. Sorpcja Cr(VI) na organo zeolitach naturalnych (ZN) przy stałym pH 6, 1,0 ECEC i 2,0 ECEC

Fig. 3. Sorption of Cr(VI) at constant pH on natural organo-zeolites (ZN) obtained using 1.0 and 2.0 ECEC

Wartości sorpcji chromu Cr(VI) dla organo-zeolitów syntetycznych 1,0 ECEC i 2,0 ECEC przy porównywalnym stężeniu równowagowym (odpowiednio: 20,7 i 20,2 mmol/dm³) wyniosły: 68,8 i 92,6 mmol/kg (rys. 4). Modyfikacja HDTMA w ilości 2,0 ECEC prowadzi do uzyskania materiału o lepszych właściwościach sorpcyjnych, jednak różnice sorpcji nie są już tak duże, jak w przypadku zeolitu naturalnego.



Rys. 4. Sorpcja Cr(VI) na organo-zeolitach syntetycznych (ZS) przy stałym pH, 1,0 ECEC i 2,0 ECEC

Fig.4. Sorption of Cr(VI) at constant pH on synthetic organo-zeolites (ZS) obtained using 1.0 and 2.0 ECEC

Wyznaczony został stosunek molowy chrom/HDTMA, obliczony jako maksymalna ilość zaadsorbowanego Cr(VI) na organo-zeolicie zmodyfikowanym odpowiednią ilością HDTMA (tab. 1). Niższe wartości, 0,29 i 0,38 zanotowano dla organo-zeolitów naturalnych i syntetycznych modyfikowanych w ilości 1,0 ECEC. Wyższy stosunek, 0,82 i 0,56 stwierdzono dla zeolitów modyfikowanych w ilości 2,0 ECEC.

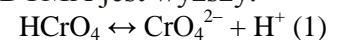
Tab. 1. Stosunek molowy zaabsorbowanego chromu Cr(VI) do HDTMA.

Tab. 1. The molar ratio of absorbed chromium Cr (VI) to HDTMA.

Materiał	Stosunek molowy chrom/HDTMA	
	1,0 ECEC	2,0 ECEC
Zeolit naturalny	0,29	0,82
Zeolit syntetyczny	0,38	0,56

Różnice wynikają z różnej postaci jonowej chromu Cr(VI) w zależności od pH. Przy pH powyżej 6 dominującymi jonami są aniony CrO_4^{2-} (1) natomiast pomiędzy wartościami pH 1 i 6 dominuje anion HCrO_4^- (2). Maksymalne wartości sorpcji dla organo-zeolitów 1,0 ECEC zaobserwowano przy pH 1-2, gdzie dominującą postacią chromianów są jony CrO_4^{2-} . Do sorpcji jednego mola CrO_4^{2-} potrzebne są dwa mole HDTMA. Stąd też otrzymany stosunek Cr(VI)/HDTMA nie przekroczy 0,5. Dla modyfikacji 2,0 ECEC wartości mak-

symalne występują przy pH 6-7. W tym zakresie pH dominują jony HCrO_4^- , stąd stosunek Cr(VI)/HDTMA jest wyższy.



WNIOSKI

Organo-zeolit syntetyczny jest lepszym sorbentem związków Cr(VI), niż organo-zeolit naturalny. Wynika to głównie z większej zewnętrznej pojemności kationowymiennej ECEC organo-zeolitu syntetycznego (26,1 meq/100 g), niż organo-zeolitu naturalnego (16,0 meq/100 g). Efektywność sorpcji na zeolicie naturalnym modyfikowanym 1,0 ECEC jest znacznie mniejsza, niż w przypadku modyfikacji 2,0 ECEC. Modyfikacja powierzchni zeolitu syntetycznego przy stosowaniu HDTMA w ilości 1,0 i 2,0 ECEC prowadzi do powstania materiału o podobnych właściwościach sorpcyjnych. Wielkość sorpcji zależy od pH. W zakresie pH poniżej 6 sorpcja Cr(VI) jest największa, niezależnie od rodzaju modyfikatu.

Praca była finansowana z grantu NCBiR nr PBS/A2/7/2012.

LITERATURA

1. ACKLEY M.W., REGE S.U., SAXENA H.; 2003. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 61, Issues 1-3, 25-42.
2. APHA, 1992: Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, 18th ed.
3. BAJDA T., FRANUS W., MANECKI A., MANECKI M., MOZGAWA W., SIKORA M.; 2004. Sorption of heavy metals on natural zeolite and smectite-zeolite shale from the Polish Flysch Carpathians. *Pol. J. Envir. Stud.*, 13, Suppl. III: 7-10.
4. BAJDA T., KŁAPYTA Z.; 2006. Sorption of chromate by clinoptilolite modified with alkylammonium surfactants. *Mineralogia Polonica*, Vol. 37, No2, 109-115.
5. BOWMAN R.S.; 2003. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Micropor. Mesopor. Mater.* 61, 43-56.
6. DERKOWSKI A., FRANUS W., BERAN E., CZÍMEROVÁ A.; 2006. *Powder Technol.* 166/1, 47-54.

7. FRANUS W.; 2010. Materiał zeolitowy typu X otrzymany z popiołu lotnego w wyniku syntezy hydrotermalnej i niskotemperaturowej. *Budownictwo i Architektura*, 7, 25-34.
8. FRANUS W., BAJDA T., MANECKI M.; 2000. Potential use of clinoptilolite-smectite claystones from the Outer Flysh Carpathians (Poland) for remediation. EMU School meeting: Environmental Mineralogy, Budapest, May 18-19, 2000. In: *Acta Miner. Petr. Szeged*, 41, Supl. B, 26.
9. KOKOTAILO G.T., FYFE C.A.; 1989. Perspective: Zeolites; Unique materials for research and industry. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 50, 5, 441-447.
10. LI Z., WILLMS C., ROY S., BOWMAN R.S.; 2003. Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces. *Environmental Geosciences*, Vol. 10, No 1, 37-45.
11. MANECKI A. (red.); 1999. Badania nad opracowaniem technologii przetwórstwa krajowych ilowców montmorillonitowo-klinoptilolitowych w produkty mające zastosowanie w przemyśle, rolnictwie oraz w ochronie środowiska. Sprawozdanie końcowe z grantu KBN nr 3T09B05711. Arch. Zakładu Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH.
12. YUSOF A. M., MALEK N.A.N.N; 2009. Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions by HDTMA- modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, 2-3, 1019-1024.

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF ORGANO-ZEOLITES

S u m m a r y

The use of quaternary ammonium salts for modifying the surface of natural and synthetic zeolites, resulted in the formation of a material with better sorption characteristics. The aim of the study was to compare the sorption properties of natural and synthetic organo-zeolites obtained through the removal of chromium compounds from solution.

Key words: sorption, surfactant, chromate, HDTMA