

## Možnosti modifikácie zeolitu oxidmi železa a jeho využitia pri odstraňovaní Pb(II) z vodných roztokov

Marek Matík<sup>1</sup>, Miroslava Václavíková<sup>1</sup>, Slavomír Hredzák<sup>1</sup>, Michal Lovás<sup>1</sup> a Štefan Jakabský<sup>1</sup>

### Possibility of Modification of Zeolites by Iron Oxides and its Utilization for Removal of Pb(II) from Water Solutions

*Ion-exchange properties of cations from lattice and ions from solutions are characteristic for zeolites. Zeolites as sorbents are used in many branches of industry. Ion-exchange reactions of cations on zeolites have been a theme of many works. With the exception of using natural zeolites as the sorbent, a modification of surface of zeolites and preparation of synthetic zeolites has received interest lately. One of the common modification of zeolites is modification by iron oxides, which increases capacity of adsorption. In this work, we prepared a modified zeolite by the precipitation of magnetite on the surface of zeolite. This new adsorbent was used to remove of Pb(II) from waste water. The maximum adsorption capacity was 73,25 mg/g from the solution of Pb with the concentration of 400 mg/l.*

**Key words:** zeolite, magnetic modification, adsorption,

### Úvod

Z chemického hľadiska sú zeolity kryštalické hlinitokremičitany s trojrozmernou sieťovou štruktúrou, tvorenou tetraédrami  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a  $[\text{AlO}_4]^{3-}$ , v ktorých sa atóm kremíka a hliníka nachádza v strede a atómy kyslíka sú v rohoch tetraédra. Tetraédre sú navzájom pospájané atómami kyslíka. V kanálikoch sú umiestnené hydratované vymeniteľné kationy (alkalické kovy, kovy alkalických zemín), kompenzujúce zvyškový záporný náboj a voda.

Všeobecný vzorec zeolitov je:



Me - kation alkalického kovu (m=1), kation kovu alkalických zemín (m=2)  
n - pomer mólov  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$   
p - počet molekúl vody

Vodu môžeme zahriaťím zo zeolitov odstrániť, čím sa na rozdiel od ílov neporuší ich štruktúra. Takto "aktivovaný" zeolit je schopný do uvoľnených priestorov naadsorbovať iné látky, napr. ióny kovov, molekuly organických látok a iné (Ralek, 1966).

Množstvo a selektivita kationov, naviazaných na zeolit, závisia od niekoľkých faktorov, z ktorých najdôležitejšie sú pH, štruktúra zeolitu, elektrolyt, prítomnosť iných iónov a čas adsorpcie.

Prírodné a syntetické zeolity majú unikátne štruktúrne, fyzikálne a chemické vlastnosti, ktoré ich predurčujú pre využitie v mnohých technologických, poľnohospodárskych a ekologických procesoch. V mnohých prípadoch je výhodné obohatiť povrch zeolitu iónmi a časticami, ktoré zvýšia jeho adsorpčnú kapacitu, resp. umožnia jeho použitie aj pre látky, ktoré sa na neupravený zeolit neadsorbujú. Modifikácia pomocou magnetických častíc, okrem zvýšenej kapacity pre adsorpciu, obohatí zeolit aj o magnetické vlastnosti. Takto modifikovaný zeolit ponúka výhodu jednoduchej separácie v magnetickom poli, čo má veľký význam z hľadiska regenerácie adsorbentu (Inglezakis 2003, Mier 2001).

Nazámejšie spôsoby modifikácie zeolitov magnetickými časticami sú dva:

- úprava povrchu zeolitu použitím magnetických kovových nanočastíc (Fe, Co, Ni),
- úprava prírodného zeolitu použitím koloidných častíc magnetitu (Bourlinos, 2003; Nikashina, 1994).

Výhodou použitia oxidov železa, magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), alebo maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ako magnetického modifikačného prvku je okrem magnetických vlastností aj ich termická a chemická stabilita.

V. A. Nikashina a kol. modifikovali zeolit pomocou magnetitu vyzrážaného z oxidov železa v oxidačnom stupni dva a tri. Množstvo magnetitu vyzrážaného na zeolite záviselo od reakčných podmienok. Magnetická

<sup>1</sup> Mgr. Marek Matík, Ing. Miroslava Václavíková, PhD., Ing. Slavomír Hredzák, PhD., RNDr. Michal Lovás, PhD., Ing. Štefan Jakabský, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 29. 11. 2004)

susceptibilita bola 70.10–3 j. SI. Takto modifikovaný zeolit bol použitý na dekontamináciu pôdy od rádioizotopov Sr, Cs a ťažkých kovov (Nikashina, 1994).

A. B. Bourlinos a kol. modifikovali syntetický zeolit Y časticami maghemitu. Impregnácia maghemitu do zeolitu prebiehala v troch krokoch:

- vnášanie Fe<sup>3+</sup> do Na-formy zeolitu Y pomocou Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O/ NaNO<sub>3</sub> taviacou výmennou reakciou,
- chemisorpcia pár kyseliny mravčej na Fe<sup>3+</sup> centrá,
- pyrolýza výslednej látky žihaním pri 400°C na vzduchu.

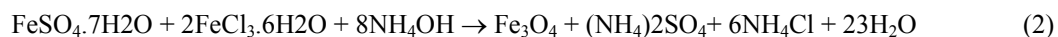
Priemerná veľkosť magnetických častíc, lokalizovaných na povrchu zeolitu, bola 12 nm (Bourlinos, 2003).

D. Feng a kol. použili pri odstraňovaní Pb, Cu a Cd iónov z roztoku sorpciu na agregát klinoptilolit-magnetit-Fe(OH)<sub>3</sub>, agregát klinoptilolit-magnetit-Fe(OH)<sub>3</sub>, ktorý bol po sorpcii odstránený pomocou magnetickej filtrácie (Feng, 2000).

### Experimentálna časť

Pre magnetickú modifikáciu bol zvolený zeolit zrnitosti triedy 0,04 – 0,1 mm. Magnetická modifikácia zeolitu bola zrealizovaná podľa nasledujúceho postupu:

Do kadičky s vodou, obsahujúcej zeolit (5g), boli pridané roztoky FeSO<sub>4</sub> a FeCl<sub>3</sub>, v reakčnom pomere Fe<sup>3+</sup> : Fe<sup>2+</sup> = 2. Po zahriatí na teplotu 70°C bol po kvapkách pridávaný NH<sub>4</sub>OH. Počas pridávania NH<sub>4</sub>OH sa na zeolite vyzrážal magnetit podľa rovnice:



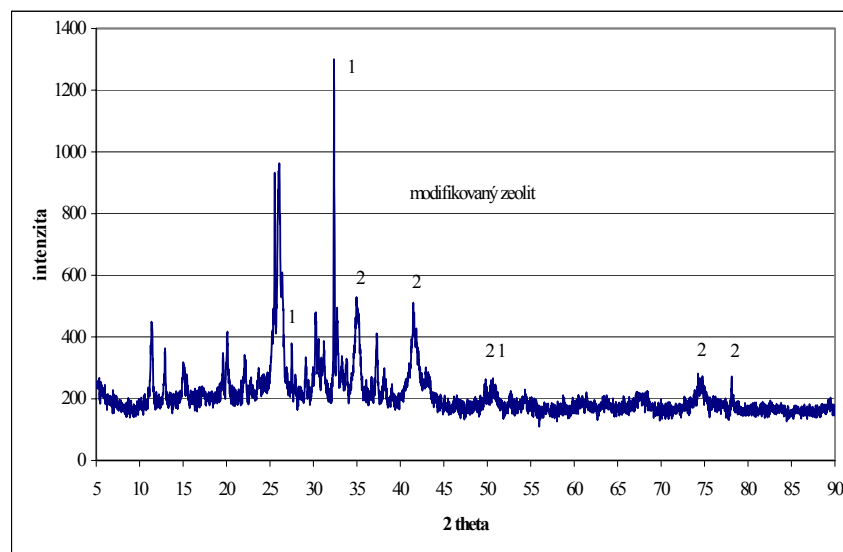
Pomer zeolit : magnetit bol 5:1. Po zreagovaní bola suspenzia dekantovaná do zníženia pH na 6,5.

Výsledný produkt bol odstredený a vysušený. Magnetická susceptibilita magneticky modifikovaného klinoptilolitu bola 138 111,1.10-6 j. SI, (pôvodná 768,77.10-6 j. SI) a špecifický povrch magneticky modifikovaného zeolitu bol 84,01 m<sup>2</sup>.g-1 (pôvodný 22,174 m<sup>2</sup>.g-1).

### Výsledky a diskusia

#### RTG prášková analýza

Mineralogické zloženie pôvodného a modifikovaného zeolitu bolo overené pomocou RTG práškovej analýzy. RTG záznam modifikovaného zeolitu obsahoval okrem píkov charakteristických pre zeolit, aj píky pravdepodobne patriace maghemitu(1) a magnetitu(2), ktoré sú vyznačené na obrázku 1.



Obr. 1: RTG prášková analýza zeolitu modifikovaného maghemitom(1) a magnetitom (2)  
Fig. 1. X-ray powder analysis of zeolite modified by maghemite (1) and magnetite (2)

## Infračervená spektroskopia

Pre spektroskopické štúdium zeolitov je najdôležitejšia oblasť 200-1300  $\text{cm}^{-1}$ , t.j. stredná IČ oblasť. Tu sa nachádzajú absorpčné pásy základných vibrácií tetraédrov  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Sledované absorpčné pásy možno prísúdiť dvom typom vibrácií. Okrem vibrácií tetraédrov sa v oblasti 1630 až 3690  $\text{cm}^{-1}$  nachádzajú aj absorpčné pásy patriace vode, nachádzajúcej sa v dutinách zeolitu (Breck, 1976). Infračervené spektrá prírodného zeolitu (obrázok 2) boli namerané v oblasti 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Získané absorpčné pásy v infračervenom spektre odpovedajú nasledujúcim vibráciám:

Vibrácie vo vnútri tetraédrov:

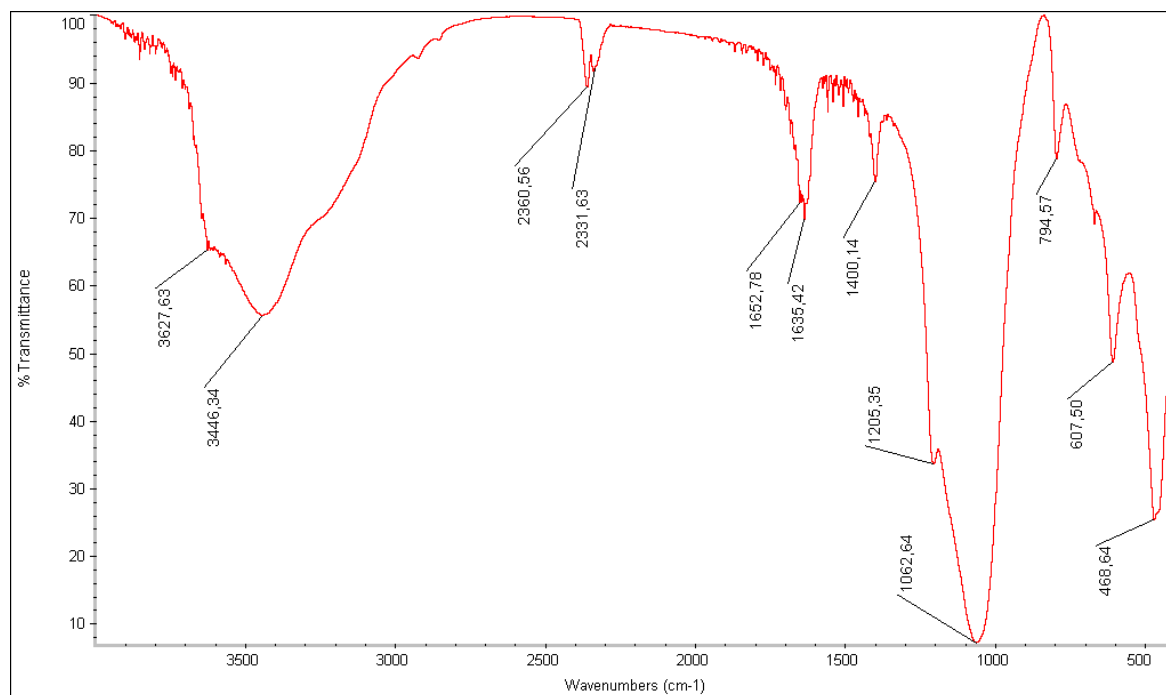
- 920 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  – asymetrické valenčné vibrácie tetraédrov,
- 650 - 720  $\text{cm}^{-1}$  – symetrické valenčné vibrácie tetraédrov,
- 420 - 500  $\text{cm}^{-1}$  – deformačné vibrácie tetraédrov.

Vibrácie vyjadrujúce charakter väzieb medzi tetraédrami a topológiou:

- 500 - 650  $\text{cm}^{-1}$  – zeolity obsahujúce zdvojené 4- a 6- členné kruhy,
- 300 - 420  $\text{cm}^{-1}$  – deformačné vibrácie kruhov tetraédrov,
- 750 - 820  $\text{cm}^{-1}$  – symetrické valenčné vibrácie vonkajších väzieb tetraédrov,
- 1050 - 1150  $\text{cm}^{-1}$  – asymetrické valenčné vibrácie vonkajších väzieb tetraédrov.

Vibrácie prislúchajúce vode v zeolite:

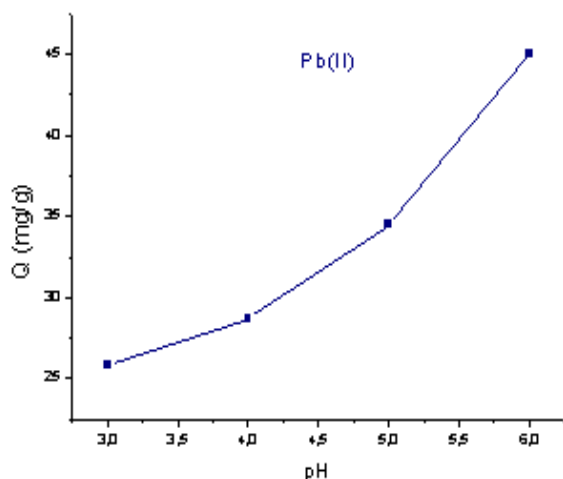
- 3690  $\text{cm}^{-1}$  – valenčné asymetrické vibrácie izolovanej OH skupiny,
- 3400  $\text{cm}^{-1}$  – široký absorpčný pás - valenčné symetrické vibrácie OH skupín spojených vodíkovými väzbami,
- 1645  $\text{cm}^{-1}$  – deformačné vibrácie H-O-H (iza-synthesis).



Obr. 2. IČ spektrum zeolitu  
Fig. 2. IR spectrum of zeolite

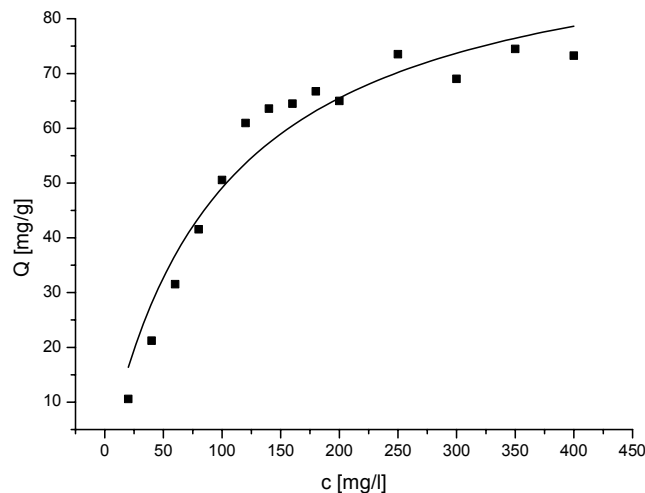
## Adsorpcia olova

Zeolit, obohatený o oxidy železa s magnetickými vlastnosťami bol použitý na adsorpciu katiónov olova  $\text{Pb(II)}$  z modelových roztokov v statických podmienkach. Na zistenie vhodného pH pre adsorpciu olova bol uskutočnený adsorpčný test v rozmedzí pH 3-6. Výsledky sú znázornené na obrázku 3.



Obr. 3. Množstvo naadsorbovaného Pb(II) ako závislosti funkcie pH  
Fig. 3. The Pb(II) uptake as a function of pH

Z danej závislosti vyplýva, že množstvo naadsorbovaného olova exponenciálne vzrastá so zvyšujúcim sa pH. Pri pH 6 prechádza olovo z rozpustnej formy na nerozpustnú  $Pb(OH)_2$  (Baes 1986), preto je jeho pokles po adsorpcii taký výrazný. Na základe tohto testu boli optimalizované podmienky pre modelové experimenty odstraňovania Pb (II) z roztoku adsorpciou. Všetky experimenty boli uskutočnené pri pH=5, konštantnej iónovej sile 0,01 M  $NaNO_3$ . Koncentrácia adsorbentu bola  $2 \text{ mg.l}^{-1}$ , koncentrácia olova 20-400  $\text{mg l}^{-1}$  a doba adsorpcie 24 hodín. Po uplynutí adsorpčného času bola filtráciou odseparovaná tuhá fáza od kvapalnej. Rovnovážne koncentrácie Pb(II) vo filtrátoch boli stanovené plameňovou AAS. Množstvo naadsorbovaného olova bolo  $73,25 \text{ mg.g}^{-1}$  adsorbentu (obrázok 4). Výsledky adsorpcie boli vyhodnotené Langmuirovou adsorpčnou izotermou.



Obr. 4. Adsorpcia olova pomocou modifikovaného zeolitu  
Fig. 4. Sorption isotherm of lead for modified zeolite

## Záver

Modifikáciou prírodného zeolitu oxidmi železa s magnetickými vlastnosťami bol pripravený magnetický zeolit. Modifikovaný zeolit bol použitý na odstraňovanie olovnatých kationov z roztoku. Na základe hore uvedených výsledkov je možné konštatovať, že takto modifikovaný zeolit si zachoval dobré adsorpčné vlastnosti charakteristické pre zeolit a zároveň použitím magnetitu získal magnetické vlastnosti, ktoré je možné využiť na separáciu zeolitu z vôd účinkom síl magnetického poľa.

*Príspevok vznikol v rámci riešenia úloh projektu  
NATO Collaborative Linkage Grant EST.EAP.CLG 981103.*

#### Literatúra - References

- Baes, Ch., F., Mesmer, R., E.: The hydrolysis of cations, *Krieger publishing company, Malabar, Florida USA, 1986.*
- Bourlinos, A., B., Zboril, R., Petridis, D.: Simple route towards magnetically modified zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials, 58, 2003, s. 155-162.*
- Breck, D., W.: Ceolztovyje molekuljarnyje sita, *preklad z angličtiny, Moskva, „Mir“, 1976.*
- Feng, D., Aldrich, C., Tan, H.: Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates, *Hydrometallurgy 56, 2000, s. 359-368.*
- Inglezakis, V., J., Loizidou, M., D., Grigoropoulou, H., P.: Journal of Colloid and Interface Science 261 (2003).
- Mier, M., V., Callejas, R., L.: Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite. *Wat. Res., Vol. 35, No. 2, (2001) pp. 373-378.*
- Nikashina, V., A.; Serova, I., B., Rudenko, B., A.: Composition for the preparation of ferromagnetic ion-exchanger., *Patent of RF N 2081846, priority from 01. 04. 1994.*
- Rálek, M. a kol.: Molekulová síta, *Praha, SNTL, 1966.*
- Serova, I., B., Nikashina, V., A., Rudenko, B., A., Meshalkin, S., S.: Preparation and properties of feritized clinoptilolite-bearing tuff, *in Kirov, G., Filizova, L., Petrov, O.,: Proceedings Natural Zeolites-Sofia '95, Pensoft, Sofia, 1997, s. 61-64.*
- [www.zeocem.sk](http://www.zeocem.sk)
- [www.iza-synthesis.org](http://www.iza-synthesis.org)