

Jadwiga KALETA
Dorota PAPCIAK
Politechnika Rzeszowska

WPŁYW OBRÓBKİ CHEMICZNEJ NA ZDOLNOŚĆ JONOWYMIENNĄ IŁOŁUPKÓW KLINOPTYLOLITOWO-MONTMORYLONITOWYCH

W artykule przedstawiono wpływ sposobu przygotowania iłowca klinoptylolito-montmorylonitowego na zdolność jonowymienną. Jej wartość wyznaczono przy zastosowaniu roztworów zawierających różne stężenia azotu amonowego. Stwierdzono, że efektywność usuwania jonów amonowych i zdolność jonowymienna badanych minerałów jest największa dla próbek modyfikowanych węglanem sodu.

1. Wprowadzenie

Zdolność jonowymienna glinokrzemianów (m.in. klinoptylolitów i montmorylonitów) stanowi jedną z ich ważniejszych właściwości, a niska cena i dostępność decydują o możliwościach ich wykorzystania w celach ochrony środowiska. Wymiana jonowa jest obecnie najszerzej stosowaną w skali technicznej metodą usuwania zanieczyszczeń z wody. Pomimo że jest ciągle badana i doskonalona, wydaje się być najbardziej znaną metodą. Zaletami tej metody są: szybkość procesu, prosta obsługa i możliwość zautomatyzowania. Na efektywność procesu wymiany jonowej wpływa m.in.: sposób przygotowania iłowca klinoptylolitowego, jego skład chemiczny, wielkość uziarnienia, odczyn, skład i stężenie oczyszczanego roztworu [1, 2].

W warunkach prowadzenia procesu wymieniana jest tylko pewna część kationów umieszczonych w strukturze minerałów. Wykorzystanie wszystkich pozycji wymiennych jest niemożliwe z powodu ograniczeń wynikających z rozmiarów jonów. W związku z tym rzeczywiste pojemności jonowymiennie są mniejsze od teoretycznych. Aby zwiększyć pojemność jonowymienną, zaleca się wstępną obróbkę minerałów, której skuteczność uzależniona jest od wielu czynników, m.in. od rodzaju zastosowanego związku chemicznego, stężenia, czasu kontaktu z minerałem [2, 3].

Celem badań było określenie wpływu obróbki chemicznej na zdolność jonowymienną iłołupków klinoptylolito-montmorylonitowych w stosunku do jonów amonowych.

2. Metodyka badań

Do badań wybrano próbki iłołupków różniące się zawartością procentową klinoptylolitu. Wszystkie próbki wyprażano w temperaturze 500°C. Niektóre z nich przed wyprażaniem poddawano aktywacji za pomocą węglanu sodu, 20% kwasu siarkowego lub 20% kwasu solnego. Wszystkie badane próbki posiadały uziarnienie 0,315÷1,4 mm. Szczegółową charakterystykę minerałów zestawiono w tab. 1. i 2.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanych próbek minerałów

Numer próbki	Zawartość klinoptylolitu, %	Zawartość montmorylonitu, %	Rodzaj aktywacji
1	0	75	naturalny
2	0	75	aktywacja węglanem sodu
3	7	65	naturalny
4	7	65	aktywacja węglanem sodu
5	7	65	aktywacja kwasem solnym
6	7	65	aktywacja kwasem siarkowym

Tabela 2. Skład chemiczny iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych

Składnik	Minerał z zawartością klinoptylolitu, %	Składnik	Minerał bez udziału klinoptylolitu, %
SiO ₂	69,68	SiO ₂	60,64
Al ₂ O ₃	13,55	Al ₂ O ₃	17,58
Fe ₂ O ₃	4,83	Fe ₂ O ₃	6,97
MgO	1,88	MgO	2,38
CaO	2,59	CaO	1,34
Straty prażenia	5,09	Straty prażenia	6,31
Inne domieszki	2,38	Inne domieszki	4,78

Badania laboratoryjne będące realizacją tematu niniejszej pracy, przeprowadzono za pomocą testu naczyniowego. Naważki minerałów w ilości 5 g umieszczano w kolbkach stożkowych i zalewano 200 cm³ roztworu modelowego. Roztwór modelowy (roboczy) azotu amonowego sporządzano na bazie wody destylowanej poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości NH₄Cl. Stosowano roztwory o trzech różnych stężeniach azotu amonowego: stężenie I – 18 mg (1 mval) N-NH₄⁺/dm³, stężenie II – 10 mg N-NH₄⁺/dm³ i stężenie III – 5 mg N-NH₄⁺/dm³.

Próbki wytrząsano przez 30 min. Pozostawiano je do odstania na 30 min, a następnie w zdekantowanych i przesączonych roztworach oznaczano azot amonowy (PN-ISO 7150-1:2002) i odczyn pH (PN-90/C-04540.01).

3. Wyniki badań i ich omówienie

Proces usuwania azotu amonowego na sorbentach naturalnych ma charakter wymiennie-sorpcyjny, w którym dominującą rolę odgrywa wymiana jonowa. Wymiana jonowa na minerałach nie może być porównywana z wymianą jonową na kationitach syntetycznych ze względu na różnice w oddziaływaniach między grupami jonoczynnymi jonitu a wymienianymi jonami. W przypadku żywic toczą się dyskusje, czy są to tylko oddziaływania elektrostatyczne jon-jon czy też powstaje wiązanie chemiczne. Natomiast w przypadku minerałów (w tym zeolitów) zdania są jednoznaczne – wymiana jonów prowadzi do utworzenia nowych wiązań chemicznych [4, 5]. Liczne pozycje literaturowe dotyczące badań rentgenograficznych struktury minerałów podają, że są to wiązania koordynacyjne [6]. Tak więc można powiedzieć, że wymiana jonowa na iłołupkach klinoptylolitowo-montmorylonitowych jest chemisorpcją. Dostatecznie dobrze rozwinięta struktura wewnętrzna, tj. system kanałów i komór ułatwiający transport jonów, wskazuje zaś na procesy absorpcyjne. Przez termin „wymiana jonowa” należy zatem rozumieć proces wymiany jonowej z nałożonymi nań efektami ubocznymi.

Aby zwiększyć rzeczywistą zdolność jonowymienną, zaleca się wstępną obróbkę roztworami, których celem jest wymycie wszystkich kationów mogących uczestniczyć w procesie wymiany i przeprowadzenie minerału w formę jednokationową (najczęściej sodową). Pomiar zdolności wymiany kationowej polega na określeniu ilości kationów, które minerał jest zdolny zasorbować w danych warunkach. Do badań tych stosuje się rozmaite kationy, a wyniki mogą różnić się w zależności od przyjętej procedury badań. Różnice te przypisuje się zwykle różnym rozmiarom promieni jonowych i formom występowania w roztworach wodnych (stopień hydratacji). Do wyznaczania zdolności jonowymiennej minerałów najczęściej stosowane są kationy sodowe i amonowe. Ponieważ jedną z chemicznych modyfikacji badanych iłołupków była modyfikacja za pomocą węgla sodu, dlatego użyto jonu amonowego jako kationu wskaźnikowego. Ponadto badane próbki charakteryzowały się różną zawartością klinoptylolitu, który wykazuje szczególne powinowactwo z jonami amonowymi. Wyniki uzyskane w trzech seriach badań (różne stężenia roztworów wyjściowych) zestawiono w tab. 3÷5.

Zdolności jonowymienne Z_w wyliczono według wzoru:

$$Z_w = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V}{G} \quad (1)$$

gdzie: C_0 – początkowe stężenie roztworu roboczego, mval (mg)/dm³,
 C_k – końcowe stężenie roztworu roboczego, mval (mg)/dm³,
 G – masa próbki użytej do badań, g,
 V – objętość roztworu roboczego, dm³.

Efektywność procesu – procent usunięcia azotu amonowego E (%) obliczono ze wzoru:

$$E = \frac{C_0 - C_k}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Tabela 3. Zdolności jonowymienne próbek w odniesieniu do jonów amonowych (stężenie roztworu roboczego 1 mval N-NH₄⁺/dm³, 18 mg N-NH₄⁺/dm³)

Nr próbki	pH	C _k , mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³	C ₀ - C _k , mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³	Efektywność procesu usuwania N-NH ₄ , %	Zdolność wymenna, mval N-NH ₄ ⁺ /g	Zdolność wymenna, mg N-NH ₄ ⁺ /g
r-r rob.	6,59	18	-	-	-	-
1	6,75	13	5,0	27,78	0,071	1,0
2	8,19	10	8,0	44,44	0,114	1,6
3	6,17	10	8,0	44,44	0,114	1,6
4	7,68	11	7,0	38,89	0,100	1,4
5	4,64	10	8,0	44,44	0,114	1,6
6	4,61	13	5,0	27,78	0,071	1,0

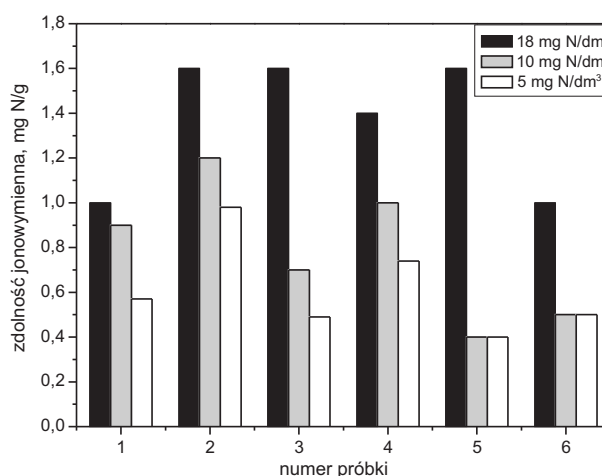
Tabela 4. Zdolności jonowymienne próbek w odniesieniu do jonów amonowych (stężenie roztworu roboczego 10 mg N-NH₄⁺/dm³)

Nr próbki	pH	C _k , mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³	C ₀ - C _k , mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³	Efektywność procesu usuwania N-NH ₄ , %	Zdolność wymenna, mval N-NH ₄ ⁺ /g	Zdolność wymenna, mg N-NH ₄ ⁺ /g
r-r rob.	6,59	10,0	-	-	-	-
1	6,75	5,5	4,5	45	0,060	0,9
2	8,19	4,0	6,0	60	0,086	1,2
3	6,17	6,5	3,5	35	0,050	0,7
4	7,68	5,0	5,0	50	0,071	1,0
5	4,64	8,0	2,0	20	0,029	0,4
6	4,61	7,5	2,5	25	0,036	0,5

Tabela 5. Zdolności jonowymienne próbek w odniesieniu do jonów amonowych (stężenie roztworu roboczego 5 mg N-NH₄⁺/dm³)

Nr próbki	pH	C _k , mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³	C ₀ - C _k , mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³	Efektywność procesu usuwania N-NH ₄ , %	Zdolność wymenna, mval N-NH ₄ ⁺ /g	Zdolność wymenna, mg N-NH ₄ ⁺ /g
r-r rob.	6,59	5,5	-	-	-	-
1	6,75	2,65	2,85	51,8	0,041	0,57
2	8,19	0,6	4,90	89,1	0,070	0,98
3	6,17	3,05	2,45	44,5	0,035	0,49
4	7,68	1,8	3,70	67,3	0,053	0,74
5	4,64	3,5	2,0	36,4	0,029	0,4
6	4,61	3,0	2,5	45,5	0,036	0,5

Zdolności jonowymienne testowanych próbek były wprost proporcjonalne do stężenia początkowego roztworu modelowego (roboczego). Im większe było stężenie jonów amonowych, tym otrzymano większą wartość zdolności jonowymiennej. Wyjątek stanowiły próbki modyfikowane kwasem siarkowym i solnym (nr 5 i 6), których zdolności jonowymienne dla stężenia 10 i 5 mg N/dm³ były porównywalne (rys. 1.).



Rys. 1. Wpływ obróbki chemicznej na zdolność jonowymienną minerałów

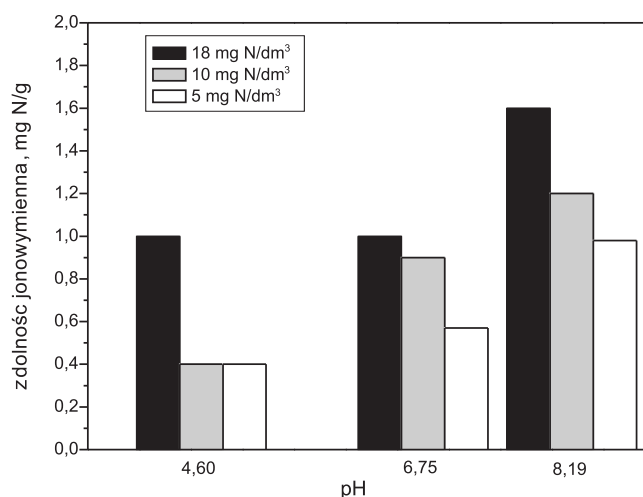
Zdecydowanie największą zdolność jonowymienną dla wszystkich stężeń posiadała próbka nr 2, a także próbka nr 4 – obie modyfikowane węglanem sodu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że o zdolności jonowymiennej próbek w głównej mierze decydował sposób ich modyfikacji, natomiast zawartość klinoptylolitu (w próbce nr 2 – 0%, w próbce nr 4 – około 7%) decydowała o ich wartości w niewielkim stopniu. Przedmiotowe próbki modyfikowane były węglanem sodu, czyli pracowały w cyklu sodowym. Zdolności jonowymienne dostarczonych próbek o stężeniu azotu amonowego w roztworze 5 mg N-NH₄⁺/dm³ wahały się w granicach 0,4÷0,98 mg N-NH₄⁺/g. Są to wartości porównywalne z wynikami uzyskanymi we wcześniejszych badaniach (tab. 6.).

Tabela 6. Zdolność jonowymienna minerałów w zależności od zawartości czystego klinoptylolitu

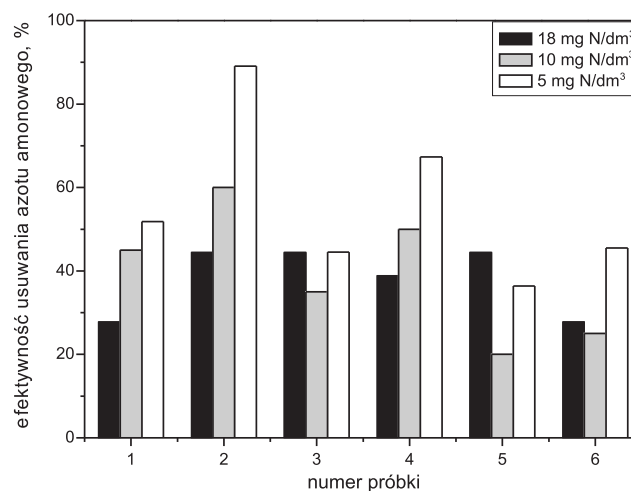
Zawartość klinoptylolitu w minerale, %	Zdolność jonowymienna, mg N-NH ₄ /g	Pochodzenie minerału	Źródło
65	1,96±2,24	tuf słowacki (Nižny Hrabovec)	[7]
4÷20	0,32±0,54	ilołupki z Pogórza Dynowskiego	[8]
7	0,57±0,98	ilołupki z Pogórza Dynowskiego	badania własne
0	0,49±0,74	ilołupki z Pogórza Dynowskiego	badania własne

Następnym czynnikiem wpływającym na wartość zdolności jonowymiennej jest odczyn roztworu. W tym przypadku różnice są wynikiem obecności ładunków zależnych od odczynu. W roztworach kwaśnych wartość zdolności jonowymiennej maleje, co spowodowane jest tworzeniem miejsc naładowanych dodatnio wskutek sorpcji protonów na krawędziach warstw obdarzonych ładunkiem ujemnym. Sprawia to, że cząsteczki stają się dwubiegunowe. Liczba ładunków ujemnych pozostaje niezmieniona, natomiast zwiększa się liczba ładunków dodatnich. Cały sumaryczny ładunek, który decyduje o zdolności wymiany jonowej, zmniejsza się więc wraz ze wzrostem kwasowości. W roztworach zasadowych stwierdza się z kolei deficyt jonów wodorowych, co powoduje wzrost wartości zdolności jonowymiennej.

Sposób modyfikacji wpływał na wartość pH roztworów pozostających w kontakcie z minerałami: obniżał się w przypadku próbek modyfikowanych kwasami, a wzrastał po obróbce węglanem sodu (tab. 3÷5.). Wraz ze wzrostem wartości pH obserwowano wzrost skuteczności usuwania azotu amonowego, bez względu na stężenie jonów amonowych w badanych roztworach (rys. 2.). Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że podczas wyprężania minerału z węglanem sodu mogły powstać lokalne obszary o podwyższonym odczynie, który spowodował przejście jonów amonowych w gazowy amoniak i w rezultacie jego desorpcję z roztworu. Udział tego procesu w porównaniu z procesem wymiany jonowej jest jednak niewielki, ze względu na wzrost odczynu zaledwie do $\text{pH} = 8,2$.



Rys. 2. Zależność zdolności jonowymiennej od wartości pH roztworu pozostającego w kontakcie z modyfikowanymi iłolupkami; $\text{pH} = 4,6$ – próbka modyfikowana kwasem siarkowym, $\text{pH} = 6,75$ – próbka poddawana prażeniu, $\text{pH} = 8,19$ – próbka modyfikowana węglanem sodu



Rys. 3. Wpływ obróbki chemicznej na efektywność usuwania azotu amonowego

Forma gazowa azotu amonowego pozostaje w równowadze z formą jonową i pojawia się w śladowych ilościach po przekroczeniu $\text{pH} = 8,0$. Udział tego zjawiska jest procentowo niewielki, jednak należy o nim pamiętać.

Efektywność usuwania jonów amonowych była odwrotnie proporcjonalna do stężenia początkowego roztworów. Największą skuteczność usuwania azotu amonowego odnotowano w przypadku iłolupków modyfikowanych węglanem sodu (próbki nr 2 i 4, rys. 3.), najniższą – dla próbek minerałów modyfikowanych kwasami (próbki nr 5 i 6, rys. 3.).

4. Wnioski

1. Zdolność jonowymienna badanych iłolupków zależy od sposobu przygotowania minerału. Substancje o charakterze kwasowym powodują obniżenie jej wartości, a substancje o charakterze zasadowym wzrost zdolności jonowymiennej minerału w stosunku do jonów amonowych.
2. Najbardziej efektywną metodą modyfikacji, po której zastosowaniu efektywność usuwania azotu amonowego była największa, jest metoda wyprężania minerałów z węglanem sodu w temperaturze 500°C . Na końcowy efekt usuwania azotu amonowego mogły mieć wpływ dwa procesy: wymiana jonowa (decydujący udział) i desorpcja gazowego amoniaku spowodowana wzrostem odczynu roztworu (niewielki udział).
3. Efektywność usuwania jonów amonowych jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu; im wyższe jest stężenie roztworu, tym niższa jest efektywność usuwania jonów (procent usunięcia).

Literatura

- [1] Granops M., Papciak D., Piech A.: Wykorzystanie zeolitów karpackich w uzdatnianiu wód podziemnych, I Konferencja Naukowo-Techniczna „Uzdatnianie wód podziemnych – badanie, projektowanie i eksploatacja, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996, s. 117÷126.
- [2] Semmens M.J., Martin W.P.: Influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, *Water Research*, vol. 22, no 5, 1988, s. 537÷544.
- [3] Papciak D.: Wpływ obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną klinoptylolitu, VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa Lwów–Koszyce–Rzeszów „Aktualne problemy budownictwa i Inżynierii Środowiska”, Wydawn. Politechniki Lwowskiej, Lwów 2001.
- [4] Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1981.
- [5] McWeeny R.: *Coulsona wiązania chemiczne*, PWN, Warszawa 1987.
- [6] Feng X., Savin S.M.: Oxygen isotope studies of zeolites – stilbite, analcime, heulandite and clinoptilolite: II Kinetics and mechanisms of isotopic exchange between zeolites and water vapor, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 57, 1993, s. 4219÷4238.
- [7] Papciak D.: Zastosowanie klinoptylolitów do usuwania azotu amonowego z roztworów wodnych, 1998 (praca niepublikowana).
- [8] Papciak D., Kaleta J., Granops M.: Zastosowanie wymiany jonowej do usuwania związków azotowych z wody, Konferencja Naukowo-Techniczna „Małe, indywidualne stacje i urządzenia uzdatniające wodę do picia i celów specjalnych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996, s. 16÷25.

THE INFLUENCE OF TREATMENT ON ION EXCHANGE CAPACITY OF CLINOPTILOLITE-MONTMORILLONITE SHALES

Summary

The influence of preparation method of clinoptilolite-montmorillonite shale on its ionic exchange capacity was presented in this paper. The ionic exchange capacity was determined using solutions containing ammonium nitrogen with various concentrations. The best efficiency in ammonium ions removing was observed when the shale was modified using sodium carbonate.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2010 r.