

Aneta MŁAŚ
Jolanta PETRYNIAK
Anna RYZNAR
studentki Politechniki Rzeszowskiej

Paulina SOBOLEWSKA
Jolanta WARCHOŁ
Politechnika Rzeszowska

ZASTOSOWANIE MINERAŁÓW ILASTYCH DO USUWANIA METALI CIĘŻKICH

Artykuł stanowi przegląd literatury na temat sorpcji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych na minerałach ilastych. Przedstawiono charakterystykę najważniejszych przedstawicieli należących do tej grupy minerałów: kaolinitu, montmorillonitu, bentonitu oraz chlorytu. Omówiono właściwości fizyczne, elektrochemiczne i zastosowanie naturalnych oraz modyfikowanych minerałów ilastych. Porównano efektywność usuwania jonów metali ciężkich na wybranych sorbentach naturalnych i poddanych modyfikacji.

1. Wprowadzenie

Zły stan gospodarki wodnej oraz wzrastające zapotrzebowanie na wodę wymagają podjęcia intensywnych działań zmierzających do poszukiwania nowych technologii jej uzdatniania. Jednym z bardzo uciążliwych zanieczyszczeń środowiska wodnego są metale ciężkie. Ich obecność w wodach powierzchniowych jest szczególnie niepożądana ze względu na rolę, jaką spełnia woda w krążeniu składników chemicznych między różnymi elementami środowiska. Podstawowym źródłem tych zanieczyszczeń są spływy ze ścieków komunalnych, przemysłowych czy kopalnianych. Ponadto część ścieków (a przede wszystkim wody kopalniane) migruje na większe głębokości, przyczyniając się do zanieczyszczenia wód głębinnych [1].

Konwencjonalne metody, oparte głównie na procesach chemicznego strącania, koagulacji, procesach membranowych, infiltracji i wymiany jonowej, wymagają zachowania ścisłego reżimu technologicznego, nie zawsze zapewniając całkowite usunięcie metali [2].

Wśród metod stosowanych w praktyce dużym zainteresowaniem cieszą się procesy sorpcji. Polegają one na wiązaniu usuwanych zanieczyszczeń na powierzchni oraz w mikroporach sorbenta. Niewątpliwie najpopularniejszym ad-

sorbentem stosowanym w technologii oczyszczania wody i ścieków jest węgiel aktywny. Jednak ze względu na wysokie koszty związane z jego wytworzeniem, stosunkowo niską selektywność oraz straty masy podczas termicznej regeneracji poszukuje się alternatywnych, tanich sorbentów [3].

W ostatnich latach opublikowano kilka prac przeglądowych, w których zamieszczono informacje o zastosowaniu różnych surowców mineralnych oraz odpadów przemysłowych i rolniczych, spośród których najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie są minerały ilaste [4÷6]. Są to uwodnione drobnoziarniste związki glinokrzemianowe, zawierające w swoim składzie liczne minerały w postaci zanieczyszczeń (kwarc, siarczki, węglany), tlenki metali, metale ziem alkalicznych, wyróżniające się dokładnie zdefiniowaną strukturą krystaliczną. Posiadają unikalne właściwości fizykochemiczne, takie jak: wysoka pojemność sorpcyjna, chemiczna i mechaniczna wytrzymałość, rozwinięta powierzchnia właściwa oraz zdolność pęcznienia. Są one uwarunkowane specyficzną budową warstwową, w której podstawową rolę odgrywają warstwy oktaedrów glinowo-tlenowych lub magnezowo-tlenowych oraz warstwy tetraedrów krzemowo-tlenowych. Dzięki swym właściwościom termoplastycznym oraz dekoracyjnym używane były w garncarstwie, ceramice i rzeźbiarstwie już od czasów pierwotnych. Obecnie minerały ilaste znajdują szerokie zastosowanie w procesie utylizacji związków toksycznych oraz przy zmniejszaniu ich zawartości w glebie, wodzie i powietrzu. Ponadto hydrofilowy charakter powierzchni tych minerałów sprawia, że łatwo ulegają modyfikacjom, prowadzącym do zwiększenia ich selektywności i pojemności względem adsorbowanych zanieczyszczeń [4, 7÷10]. Najważniejszymi przedstawicielami minerałów ilastych są: kaolinit, montmorillonit, bentonit oraz chloryt.

2. Geneza

Procesy geologiczne zachodzące w powierzchniowych strefach skorupy ziemskiej na lądzie i w środowisku wodnym są odpowiedzialne za powstawanie skał osadowych. Minerały osadowe pochodzą z dezintegracji granularnej skał, w tym pierwotnych skał magmowych, jak również starszych skał osadowych lub metamorficznych. Drugi rodzaj stanowią minerały autogeniczne, powstałe w środowisku sedymentacji osadu. Etapy powstawania skał osadowych to:

- wietrzenie fizyczne i chemiczne,
- erozja i denudacja,
- akumulacja,
- sedymentacja powstałych w wyniku wietrzenia składników mineralnych,
- diagenеза.

W składzie mineralnym skał osadowych występują zarówno składniki mineralne starszych skał skorupy ziemskiej, jak i minerały nowo powstałe w wyniku procesów egzogenicznych [11].

Mineralne koloidy glebowe stanowią bardzo zróżnicowaną grupę minerałów, obejmującą:

- wtórne krzemiany (minerały ilaste), krystaliczne i amorficzne (np. allofany),
- tlenki żelaza, glinu i manganu o różnym stopniu krystalizacji,
- koloidalną krzemionkę i minerały wysokodyspersyjne.

Minerały ilaste należą do najważniejszych produktów wietrzenia krzemianów. W wyniku przeobrażeń wytrąconych koloidów tworzą się kryptokrystaliczne skupienia minerałów. Takie wydarzenia geologiczne miały miejsce w osadach miocenu południowej Polski oraz w Karpatach fliszowych. Rejony te są bogate w złoża bentonitu. Kaolinit jest składnikiem karbońskich górno- i dolnośląskich łupków ogniotrwałych oraz glin ogniotrwałych z okolic Strzegomia. Złoża montmorillonitu są związane z granitami i gnejsami Dolnego Śląska. Szerokie pokłady tego minerału można znaleźć także w okolicach Tarnobrzega i na Kujawach. Liczne złoża minerałów ilastych odkryto na Węgrzech i Słowacji oraz w Austrii (Taury), Stanach Zjednoczonych (Nowy Meksyk, Arizona, Kolorado), w Niemczech i Rumunii [7, 12, 13].

3. Budowa

3.1. Wiadomości ogólne

Minerały ilaste są uwodnionymi krzemianami o budowie warstwowej lub warstwowo-wstęgowej. Podstawę pakietów stanowią:

- krzem w koordynacji z 4 atomami tlenu (centra tlenu tworzą figurę geometryczną tetraedru, w którego środku znajduje się Si),
- glin (lub magnez) w koordynacji z 6 atomami tlenu lub grupami OH (tworzą łącznie figurę oktaedru).

Pakiety Si-O_4 lub $\text{Al-O}_4(\text{OH})_2$ czy $\text{Al-O}_2(\text{OH})_4$ łączą się poprzez wspólne atomy tlenu lub grupy OH w warstwy elementarne krzemowo-tlenowe lub glinowo-tlenowo-wodorotlenowe. Warstwy elementarne występują w pakietach w stosunku 1:1, 2:1 lub 2:1:1. Struktura pakietu stanowi podstawę systematyzowania minerałów ilastych i decyduje o ich unikalnych właściwościach (tab. 1.). Minerały ilaste nie występują jako odrębne kryształy, lecz w postaci tzw. domen, m.in. o następujących połączeniach międzycząsteczkowych:

- powierzchnia z powierzchnią – równoległe ułożenie cząstek domeny cechuje duża energia przyciągania,
- krawędź z powierzchnią – powoduje słabsze przyciąganie, mimo że działają tu siły przyciągania elektrostatycznego,
- krawędź z krawędzią – powierzchnie styku są małe i w konsekwencji niskie są także wartości energii potencjalnej w procesie przyciągania [12, 14].

Dalej przedstawiono najistotniejsze informacje dotyczące kilku najważniejszych minerałów.

Tabela 1. Podział krzemianów warstwowych ze względu na typ pakietu: (1:1) – pakiety dwuwarstwowe, (2:1) – trójwarstwowe, (2:1:1) – czterowarstwowe

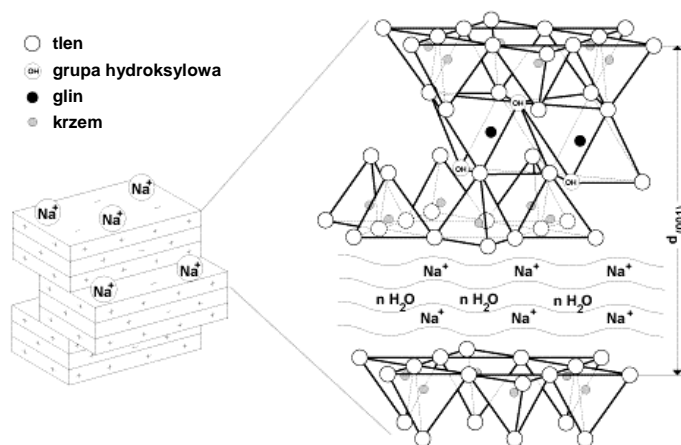
Typ	Grupa, ładunek jednostki elementarnej	Podgrupa	Przykładowe minerały
1:1	kaolin ~ 0	kaolin	kaolinit, haloizyt
2:1	pirofyllit ~ 0	pirofyllit	pirofyllit
	talk ~ 0	talk	talk
	smektyt 0,2÷0,6	smektyty dioktaedryczne	montmorillonit, beidelit, nontronit, bentonit
		smektyty trioktaedryczne	saponit
	wermikulit 0,6÷0,9	wermikulit dioktaedryczny	wermikulit dioktaedryczny
		wermikulit trioktaedryczny	wermikulit trioktaedryczny
	mika ~ 1	miki dioktaedryczne	muskowit
		miki trioktaedryczne	biotyt
2:1:1	illit ~ 0,6÷0,9	illit	illit
		chloryty dioktaedryczne chloryty trioktaedryczne	-

3.2. Montmorillonit

Montmorillonit jest minerałem ilastym wykazującym budowę pakietową typu 2:1 (trójwarstwową). Jego wzór sumaryczny jest następujący:



natomiast teoretyczny skład bez uwzględnienia materiałów mogących występować między warstwami minerału to: 66,7% SiO_2 , 28,3% Al_2O_3 , 5% H_2O .



Rys. 1. Budowa pakietowa montmorillonitu sodowego

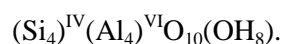
Podstawowym elementem strukturalnym montmorillonitu są dwie warstwy tetraedryczne krzemotlenowe tworzące czworościan $(\text{SiO}_4)^{4-}$, połączone ze sobą narożami i warstwa oktaedryczna o motywie $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pomiędzy warstwami znajdują się kationy metali – głównie sodu, wapnia lub potasu (rys. 1.). Konsekwencją takiej budowy jest duża pojemność jonowymienna oraz doskonale rozwinięta powierzchnia właściwa [6, 11, 15, 16].

3.3. Bentonit

Bentonit jest minerałem ilastym z grupy smektytów, wykazującym budowę pakietową typu 2:1 (trójwarstwową) [17÷19]. Jego teoretyczny skład (bez uwzględnienia materiałów mogących występować między warstwami minerału) przedstawia się następująco: 47,28% SiO_2 , 10,97% Al_2O_3 , 1,28% Fe_2O_3 , 6,81% MgO , 7,90% CaO , 2,81% Na_2O , 0,22% K_2O . Określenia „bentonit” i „montmorillonit” są używane wymiennie, jednak odnoszą się do ilości o różnym stopniu czystości. Bentonit jest złożem zawierającym montmorillonit oraz zanieczyszczenia, takie jak: żwir, łupki ilaste, wapień. Proces oczyszczania prowadzi do uzyskania czystej frakcji montmorillonitu [10, 20].

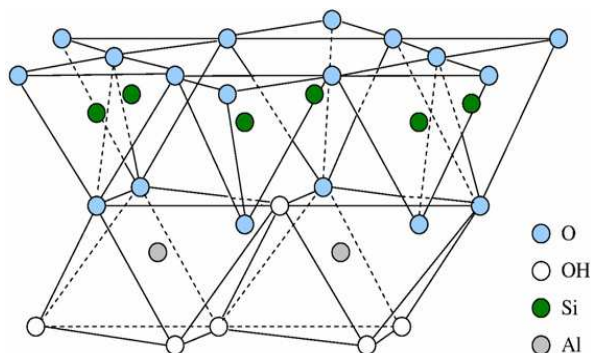
3.4. Kaolinit

Kaolinit jest minerałem ilastym wykazującym budowę pakietową typu 1:1 (dwuwarstwową). Jego wzór sumaryczny to:



Skład mineralogiczny kaolinitu jest następujący: 46,54% SiO_2 , 39,50% Al_2O_3 , 13,96% H_2O .

Podstawowymi elementami strukturalnymi są dwie warstwy: tetraedryczna (SiO_4) i oktaedryczna Al^{3+} (kation oktaedryczny). Warstwa tetraedryczna zbudowana jest z czworościanów połączonych narożami, na jej powierzchni znajdują się atomy tlenu (rys. 2.). Na powierzchni warstwy oktaedrycznej znajduje się grupa hydroksylowa (OH^-). Na skutek łączenia następuje formowanie jednej

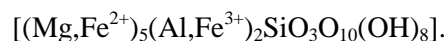


Rys. 2. Struktura kaolinitu

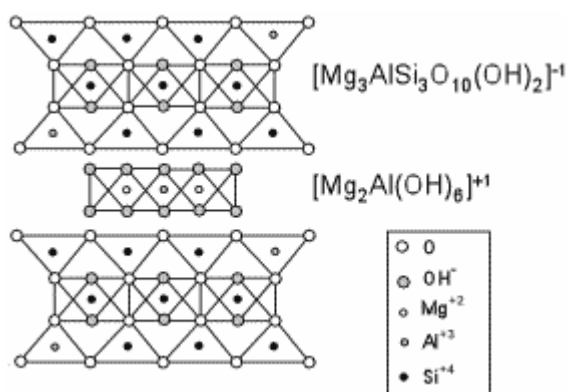
wspólnej warstwy, w której tlenek krzemu skierowany jest w stronę warstw tetraedrycznych. Te z kolei są odwrotnie połączone z oktaedryczną warstwą wierzchołkowym atomem tlenu. We wspólnej warstwie dwie trzecie atomów tlenu dzieli się między atomy Si i Al. Jedna trzecia pozostałych miejsc składa się z hydroksylowych grup skoordynowanych z oktaedrycznym atomem Al. Każde dwa atomy Al są w separacji z dwoma grupami hydroksylowymi (jedna nad i jedna pod) [6, 14, 21, 22].

3.5. Chloryt

Chloryt należy do grupy mało rozpowszechnionych w przyrodzie minerałów ilastych o budowie pakietowej typu 2:1:1. Jego wzór sumaryczny jest następujący:



Spośród wszystkich grup minerałów chloryt jest najbogatszy w różnorodne związki żelaza. W swoim składzie zawiera m.in. 4,1% Fe_2O_3 oraz 21,3% FeO . Typowa jednostka krystaliczna chlorytu składa się z kolejno następujących po sobie warstw tetraedrów krzemowo-tlenowych i oktaedrów glinowo-tlenowych. Dodatkowo w jego budowie można wyróżnić warstwę magnezowo-tlenową (brucyt) (rys. 3.). Mineral ten wykazuje właściwości zbliżone do grupy smektyków (głównie talku i illitu) [23÷26].



Rys. 3. Krystaliczna struktura chlorytu

4. Właściwości

4.1. Powierzchnia właściwa

Cząstki ilaste ze względu na drobne wymiary posiadają dużą powierzchnię zewnętrzną. Nie stanowi ona jednak ich całkowitej powierzchni właściwej, na którą składa się dodatkowo powierzchnia wewnętrzna, czyli międzypakietowa.

Ogromna powierzchnia właściwa minerałów ilastych jest więc wynikiem zarówno dużego rozdrobnienia materiału, jak i pakietowej struktury cząstek. Największą powierzchnię właściwą mają minerały trójwarstwowe (grupa montmorillonitu), najmniejszą zaś minerały dwuwarstwowe (grupa kaolinitu) [27].

4.2. Właściwości elektrochemiczne

Właściwości elektrochemiczne minerałów ilastych wynikają w dużej mierze z występowania ujemnego ładunku powierzchniowego. Jego tworzenie wyjaśnia się na podstawie dwóch mechanizmów:

- dysocjacji wolnych grup hydroksylowych znajdujących się na krawędziach i na zewnętrznych powierzchniach płaszczyzn minerałów w zależności od odczynu pH. Zdolność do odszczepienia atomu wodoru zmniejsza się wraz ze spadkiem pH medium. Ujemnie naładowana powierzchnia może z łatwością oddziaływać z dodatnio naładowanymi jonami znajdującymi się w roztworze glebowym,
- wymiany izomorficznej jonów w minerałach. W warstwie oktaedrycznej dochodzi do podstawienia jonów Al^{3+} przez jony Mg^{2+} lub Fe^{3+} , w warstwie tetraedrycznej obserwuje się natomiast podstawienie jonów Si^{4+} jonami Al^{3+} . W efekcie powstaje nadmiar ładunku ujemnego, który lokalizuje się na powierzchniach pakietów. Ładunek ten jest równoważony przez kationy zaadsorbowane w przestrzeni międzywarstwowej, które ze względu na słabe pole elektrostatyczne pakietu są łatwo wymienne. Zdolność do tworzenia się ładunku ujemnego jest większa w przypadku minerałów typu 2:1 czy 2:1:1 niż minerałów typu 1:1 [6, 28÷30].

4.3. Właściwości fizyczne

W zależności od uwilgotnienia, glinokrzemiany wykazują odmienne właściwości fizyczne. W minerałach dwuwarstwowych (grupa kaolinitu) poszczególne pakiety są trwale związane wiązaniami wodorowymi, co sprawia, że minerał ten nie wykazuje właściwości pęczniejących pod wpływem wody. W przypadku minerałów o budowie 2:1:1 występowanie dodatkowej warstwy brucytu (rys. 3.) powoduje zablokowanie przestrzeni międzypakietowej warstw strukturalnych, co utrudnia wnikanie cząsteczkom wody. W strukturze minerałów wchodzących w skład grupy smektytów występują słabe siły międzycząsteczkowe, które nie są w stanie przeciwdziałać wnikaniu wody i innych cząstek polarnych. Konsekwencją takiej budowy jest możliwość zwiększania ich objętości nawet 9-krotnie. Zbyt duże nasycenie wodą jest jednak niebezpieczne, gdyż może doprowadzić do zniszczenia struktury i powstania nowej formy mineralnej [6, 11, 14, 31].

5. Sorpcja metali ciężkich

5.1. Minerały naturalne (niemodyfikowane)

Właściwości sorpcyjne minerałów ilastych wynikają z istnienia miejsc aktywnych na krawędziach i zewnętrznej powierzchni cząsteczek glin. Mogą one adsorbować aniony, kationy, nieorganiczne jony i związki polarne. Zaadsorbowane zanieczyszczenia tworzą wiązania jonowe, koordynacyjne, jonowo-dipolowe, wodorowe, van der Waalsa lub hydrofobowe.

Można wymienić kilka aktywnych miejsc w glinach:

- kwas Brönsteda lub miejsca protonowo-donorowe – są wynikiem obecności na powierzchni minerału jonów H^+ , które tworzą się przez odrywanie cząsteczek wody od uwodnionych, zdolnych do wymiany kationów metali:



gdzie M – kation metalu,

- kwas Lewisa (miejsca elektronowo-akceptorowe) – są uwalniane wskutek rozerwania wiązań Si-O-Al lub dehydratacji kilku kwasów Brönsteda,
- miejsca utleniające – występują w obecności kilku kationów (m.in. Fe^{3+}) w pozycjach oktaedru lub bezpośrednio przy adsorpcji tlenu na powierzchni,
- miejsca redukujące – występują w obecności kilku kationów (m.in. Fe^{3+}),
- powierzchnia hydroksylacji grup – najczęściej tych znajdujących się na krawędziach, tworzących wiązania z Si, Al lub innymi kationami oktaedru [6].

Aktywność sorpcyjna glinokrzemianów zależy od odczynu pH, temperatury, siły jonowej i wielkości uziarnienia.

Odczyn pH

W większości przypadków wzrost odczynu pH wpływał korzystnie na właściwości adsorpcyjne minerału. Fakt ten wyjaśniono na przykładzie adsorpcji jonów Ni^{2+} przez montmorillonit. Potencjał ładunku powierzchniowego minerału jest uzależniony od aktywności jonów H^+ i OH^- (pH) oraz tworzących się pod wpływem działania wody kompleksów metali Al i Si, znajdujących się na powierzchni gliny. W niskim zakresie odczynu pH stężenie jonów H_3O^+ znacznie przewyższa stężenie jonów metalu, co utrudnia tym ostatnim dostęp do miejsc aktywnych. Wraz ze zmniejszeniem kwasowości zwiększa się liczba miejsc wolnych, a gdy roztwór osiąga $pH \approx 9$, następuje formowanie hydrokompleksów Ni, które stopniowo zajmują część miejsc aktywnych [32]. W przypadku większości metali schemat zachowania względem wzrastającego odczynu pH jest

podobny, przy czym proces wytrącania rozpuszczalnych kompleksów zachodzi przy różnych wartościach pH: jony Fe^{3+} ulegają strącaniu przy $\text{pH} \geq 4,0$; jony Cu^{2+} i Pb^{2+} przy $\text{pH} \geq 6,0$; jony Cd^{2+} i Co^{2+} przy $\text{pH} \geq 8,0$ [6, 33÷35].

Temperatura

Uważa się, że energia adsorpcji jonów metalu ma do pokonania niską barierę energii aktywacji, stąd wzrost temperatury ułatwia ich adsorpcję. W przypadku Cd(II) zaobserwowano, że w zakresie temperatur $30\div 35^\circ\text{C}$ pojemność adsorpcyjna montmorillonitu wzrosła z $0,192 \text{ mmolCd/g}$ do $0,203 \text{ mmolCd/g}$. Z kolei wzrost temperatury do 40°C obniżył adsorpcję Cd(II) do $0,199 \text{ mmol/g}$. Proces jest kontrolowany przez układy: (1) adsorbat-adsorbent i (2) adsorbat-adsorbat. W przypadku Pb(II) wzrost temperatury z 30 do 40°C powodował spadek pojemności adsorpcyjnej (q_{max}) odpowiednio z $0,105 \text{ mmol/g}$ do $0,090 \text{ mmol/g}$. Przyczyną było obniżenie energii aktywacji i uruchomienie procesu desorpcji [33].

Siła jonowa

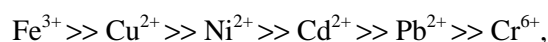
Siła jonowa stanowi miernik adsorpcji specyficznej i niespecyficznej. Przyjmuje się, że adsorpcja jonów metali jest wynikiem tworzenia kompleksu metal-powierzchnia adsorbenta. Zjawisko to jest związane z dwoma czynnikami: wymianą jonową pomiędzy grupami funkcyjnymi adsorbenta i kationami metalu oraz wpływem siły jonowej na współczynnik aktywności jonów metali, który ogranicza przepływ jonów w kierunku miejsc aktywnych [36].

Wielkość uziarnienia

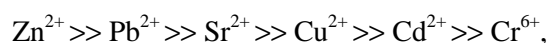
Pojemność sorpcyjna minerałów ilastych względem jonów metali ciężkich jest odwrotnie proporcjonalna do rozmiaru ich cząsteczek. Mniejsze cząsteczki mają większą siłę przyciągania jonów, a tym samym większą energię adsorpcji [37].

Zestawione w tab. 2÷4 wartości q_{max} ilustrują efektywność adsorpcji jonów metali ciężkich na materiałach ilastych. Z porównania wartości pojemności sorpcyjnej (q_{max}) wynikają następujące szeregi selektywności:

- dla montmorillonitu



- dla bentonitu



- dla kaolinitu

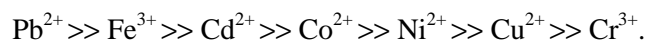


Tabela 2. Efektywność adsorpcji metali ciężkich na naturalnym *montmorillonicie*

Pochodzenie	Sorbowany jon metalu	Warunki procesu		q_{\max} [mmol/g]	Literatura
		pH	T [°C]		
Turcja, Eskisehir-Mihaliccik	Cr ⁶⁺	1,0	20	0,069	[38]
Brak danych	Cd ²⁺	4,6	30	0,192	[33]
	Cu ²⁺	6,0		0,331	
	Pb ²⁺	6,0		0,105	
Chiny, Guangdong Nanhai	Cd ²⁺	5,0	25	0,142	[34]
Aldrich Chemicals	Cu ²⁺	8,0	25	0,088	[32]
	Ni ²⁺			0,096	
Chiny, Guangdong Nanhai	Cu ²⁺	5,0	-	0,264	[35]
	Co ²⁺			0,153	
Brak danych	Ni ²⁺	5,7	30	0,265	[39]
	Co ²⁺	5,8		0,268	
	Fe ³⁺	3,0		0,297	

Tabela 3. Efektywność adsorpcji metali ciężkich na naturalnym *bentonicie*

Pochodzenie	Sorbowany jon	Warunki procesu		q_{\max} [mmol/g]	Literatura
		pH	T [°C]		
Chiny	Cr ⁶⁺	2	20÷40	0,011	[38]
	Si ²⁺	8,5	brak danych	0,376	
	Pb ²⁺	3,4	brak danych	0,097	
Turcja, Ankara, Karakaya A.S. Mineral Company	Pb ²⁺	3	70	0,023	[40]
	Ni ²⁺	3	70	0,0018	
Chiny, Inner Mongolia Autonomous Region	Cu ²⁺	5	25	0,287	[19]
	Pb ²⁺	5	25	0,396	
Turcja, Balikesir, Süd-Chemie Co.	Zn ²⁺	8	brak danych	1,38	[18]
Turcja, Ankara, Karakaya A.S. Mineral Company	Cu ²⁺	3	brak danych	0,125	[41]
	Cd ²⁺	3	brak danych	0,068	

Tabela 4. Efektywność adsorpcyjna kaolinitu względem wybranych jonów metali

Pochodzenie	Sorbowany jon metalu	Warunki procesu		q_{\max} [mmol/g]	Literatura
		pH	T [°C]		
Fujian, Kaolin Company of Longyan	Pb ²⁺	-	30	0,002	[36]
	Zn ²⁺	-	30	0,005	
	Ni ²⁺	-	30	0,0008	
	Cu ²⁺	-	30	0,0007	
Kolumbia	Fe ³⁺	3,00	30	0,107	[39]
	Co ²⁺	5,80	30	0,090	
	Cu ²⁺	5,70	30	0,061	[42]
	Pb ²⁺	5,70	30	0,026	
	Cd ²⁺	5,50	30	0,036	[43]
	Ni ²⁺	5,70	30	0,089	
Turcja, region Bandirma	Pb ²⁺	5	20	0,153	[44]
Nigeria, Ubulu-Ukwu w Delta State	Pb ²⁺	5,55	28±2	0,078	[45]
	Cd ²⁺	5,55	28±2	0,096	
Turcja, Güzelyurt	Cr ³⁺	4,50	30	0,038	[46]

Niewiele prac badawczych i naukowych jest poświęconych zastosowaniu chlorytu jako adsorbenta do neutralizacji toksycznych jonów metali. Badania dotyczące adsorpcji As(III) i As(V) z wykorzystaniem kaolinitu, montmorillonitu i chlorytu jako sorbentów zestawiono w tab. 5.

Tabela 5. Adsorpcja As(III) i As(V) na wybranych minerałach ilastych

Adsorbent	Pochodzenie	Sorbowany jon metalu	Warunki procesu		q_{\max} [mmol/g]
			pH	T [°C]	
Kaolinit	Tennessee (USA)	As(III)	5,5	-	0,009
		As(V)	6,5		0,031
Montmorillonit/Illit	Clay Mineral Society	As(III) As(V)	jak wyżej	-	0,019 0,020
Chloryt	California	As(III) As(V)	jak wyżej	-	0,028 0,035

Z analizy danych zamieszczonych w tab. 5. wynika, że największe powinowactwo względem As(III) wykazuje chloryt, najmniejsze zaś kaolinit. W przypadku adsorpcji As(V) najlepsze rezultaty uzyskano także dla chlorytu, najmniejsze natomiast dla smektytu. Różnice w budowie poszczególnych minerałów miały decydujący wpływ na uzyskane wyniki. Ogólnie stwierdzono, że adsorpcja badanych metali zależała od liczby rozrywanych wiązań grup funk-

cyjnych Al-OH na poszczególnych krawędziach krzemianów. Pomimo niewielkiej powierzchni właściwej i stosunkowo niskiej zdolności wymiany kationów w porównaniu z innymi minerałami chloryt adsorbował najwięcej form arsenu, co można wyjaśnić faktem, że jego struktura wytwarzała więcej reaktywnych grup Al-OH [26].

5.2. Materiały modyfikowane chemicznie

Obecnie duże zainteresowanie w obszarze badań podstawowych i aplikacyjnych koncentruje się na zastosowaniu modyfikowanych form glinokrzemianów do usuwania i neutralizacji jonów metali ze ścieków przemysłowych oraz z gleby. Istnieje wiele sposobów modyfikacji ich powierzchni, prowadzących do polepszenia zarówno ich właściwości fizycznych, jak i sorpcyjnych (tab. 6÷8). Dalej omówione zostaną najczęściej stosowane metody.

Aktywacja kwasowa

Traktowanie minerałów ilastych stężonymi, nieorganicznymi kwasami (głównie H_2SO_4) powoduje podstawienie kationów międzywarstwowych przez protony, a następnie ich desorpcję z powierzchni międzywarstwowej. Uważa się, że aktywacja kwasowa neutralizuje część negatywnych ładunków na powierzchni glin oraz zwiększa gęstość dodatnio naładowanych miejsc (protonowanie grup SiOH lub przyjęcie protonów przez oktaedrycznie skoordynowane jony Al^{3+} i Fe^{3+}). Daje to możliwość zajścia reakcji wymiany pomiędzy usuwanym jonem metalu a kationami znajdującymi się w strefie międzywarstwowej [6, 38, 47].

Wymiana jonowa z nieorganicznymi kationami lub kompleksami kationów

Metoda ta polega na aktywacji powierzchni minerałów za pomocą soli nieorganicznych, zwykle soli sodowej lub wapniowej (tab. 6., 7.). Ze względu na to, że proces zachodzi w przestrzeni międzywarstwowej, modyfikacji tej poddawane są jedynie minerały z grupy smektytów [31, 47].

Interkalacja wielkocząsteczkowymi kationami organicznymi

Proces interkalacji polega na wbudowaniu w strukturę glin jonów alkilamoniowych, kompleksów wielopierścieniowych z nieorganicznymi ligandami lub kompleksów metali z organicznymi ligandami. Zmodyfikowana powierzchnia charakteryzuje się dużą wytrzymałością termiczną, dużą powierzchnią oraz wysoką aktywnością katalityczną. Interkalacja za pomocą politlenków Fe, Mg, Al oraz Cr powoduje zwiększenie właściwości sorpcyjnych montmorillonitu oraz bentonitu [30, 33, 48, 49]. Modyfikacja zwiększa liczbę i różnorodność grup funkcyjnych (-OH) na powierzchni sorbenta. Prowadzi do wzrostu selektywności i pojemności sorpcyjnej względem usuwanych metali.

Istnieje również możliwość zmniejszenia efektywności sorpcyjnej metali przez minerały ilaste, w wyniku modyfikacji ich powierzchni za pomocą bromku

tetrabutylamoniowego (TBA) i politlenku cyrkonu (ZrO). Duże kationy (ZrO^{2+} i TBA^+) blokują ujemnie naładowane miejsca na powierzchni glin i prawdopodobnie także pory minerałów, czego rezultatem jest spadek efektywności adsorpcji [6, 42, 50, 51].

Efektywność usuwania jonów metali na modyfikowanych minerałach ilastych zestawiono w tab. 6÷8.

Tabela 6. Wpływ modyfikacji powierzchni *montmorillonitu* na jego właściwości adsorpcyjne

Modyfikator	Sorbowany jon metalu	Warunki procesu		q_{\max} [mmol/g]	Literatura
		pH	T [°C]		
Bromek tetrabutylamoniowy (TBA)	Ni(II)	5,7	30	0,112	[50]
	Fe(III)	3,0		0,131	
	Co(II)	5,8		0,110	
	Cu(II)	5,7	30	0,238	[42]
Politlenek cyrkonu (ZrO)	Pb(II)	5,7	30	0,052	[6]
	Cu(II)	5,7	30	0,083	[42]
Bromek heksadecylotriometyloamoniowy (HDTMA)	Cr(VI)	1,0	20	0,196	[38]
2-(3-(aminotrietylo)tripropyl)etanoaminy (AEPE)	Hg(II)	4,0	-	0,230	[52]
Sól sodowa	Ni(II)	6,5	25	0,166	[47]
Politlenek Fe	Cd(II)	5,0	25	0,229	[33]
Politlenki Cr i Al: (1) MMT-Cr-Al (Cr/Al=0) (2) MMT-Cr-Al (Cr/Al=0,2) (3) MMT-Cr	Cd(II)	5,8	-	(1) 1,60 (2) 0,40 (3) 0,12	[48]
Aktywacja kwasowa	Co(II)	5,8	30	0,292	[6]
	Fe(III)	4,0	30	0,426	
	Ni(II)	6,5	25	0,142	[47]
	Cr(VI)	1,0	20	0,088	[38]
	Cd(II)	4,6	30	0,205	[33]
	Cu(II)	6,0		0,345	
	Pb(II)	6,0		0,109	

Na podstawie analizy danych zamieszczonych w tab. 6÷8 stwierdzono, że najlepszą efektywność usuwania jonów metali ciężkich uzyskano w przypadku:

- montmorillonitu aktywowanego kwasami,
- bentonitu interkalowanego bromkiem cetylopirydyny,
- kaolinitu modyfikowanego tetraboranem sodu.

Tabela 7. Wpływ modyfikacji powierzchni *bentonitu* na jego właściwości adsorpcyjne

Modyfikator	Sorbowany jon	Warunki procesu		q_{\max} [mmol/g]	Literatura
		pH	T [°C]		
Sól sodowa	Cu^{2+}	5,66	25	0,409	[31]
Sól wapniowa		5,66	25	0,189	
Bromek cetylopirydyny	Cr^{6+}	6,0÷6,3	-	0,7	[53]
	Mo^{6+}	6,0÷6,3	-	0,4	
4'metylobenzeno- -15-crown-5	Cu^{2+}	5	25	0,403	[17]
	Pb^{2+}	5	25	0,488	
RB	Pb^{2+}	3÷7	30±65	0,081	[30]
ICB		3÷7	30±65	0,107	
MCB		3÷7	30±65	0,154	
Poliakryloamid	Cu^{2+}	6,2	-	0,519	[19]
Hydroksy-Al	Cr^{3+}	-	800	0,462	[49]
Calcined Bofe	Ni^{2+}	5,3	20	0,033	[54]

Tabela 8. Wpływ modyfikacji powierzchni *kaolinitu* na jego właściwości adsorpcyjne

Modyfikator	Sorbowany jon metalu	Warunki procesu		q_{\max} [mmol/g]	Literatura
		pH	T [°C]		
Siarczan (VI) glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)	Pb^{2+}	-	30	0,029	[36]
	Zn^{2+}	-	30	0,021	
	Ni^{2+}	-	30	0,014	
	Cu^{2+}	-	30	0,001	
Bromek tertbutyloamoniowy (TBA) poddany procesowi kalcynacji	Fe^{3+}	3,00	30	0,059	[50]
	Co^{2+}	5,80	30	0,042	
	Ni^{2+}	5,70	30	0,039	
	Cu^{2+}	5,70	30	0,044	[42]
	Pb^{2+}	5,70	30	0,015	[51]
Ortofosforan KH_2PO_4	Pb^{2+}	4,81	28±2	0,093	[45]
	Cd^{2+}	4,81	28±2	0,139	
Politlenek cyrkonu ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	Cu^{2+}	5,70	30	0,041	[42]
	Pb^{2+}	5,70	30	0,021	[51]
Tetraboran sodu (NTB)	Pb^{2+}	-	25	0,202	[55]
	Cd^{2+}	-	25	0,392	
3-polifosforan (TPP)	Pb^{2+}	3	26±2	0,073	[56]
	Cd^{2+}	3	26±2	0,116	

6. Inne kierunki zastosowań materiałów ilastych

Montmorillonity są cennym minerałem mającym bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, spożywczym, rolnictwie, do produkcji nawozów sztucznych i środków owadobójczych, do reaktywacji gleb. Ponadto cieszą się dużym zainteresowaniem w przemyśle odlewniczym (do poprawy plastyczności i stabilności termicznej form odlewniczych, jako lepiszcze do rud żelaza), w budownictwie, wiertnictwie (budowa tuneli, ścianek betonowych, zapewnianie stabilności otworów wiertniczych), przemyśle papierniczym (ułatwienie barwienia, poprawa odporności na światło), spożywczym, farbiarskim, chemicznym (do zmiękczenia tkanin, jako katalizatory), kosmetycznym, ochronie środowiska [10, 57].

Kaolinit jest minerałem, który posiada szeroki zakres zastosowań w przemyśle papierniczym (jako wypełniacz papieru i pigmentów powłoki), w przemyśle chemii budowlanej (jako rozcieńczalnik do farb na bazie wody i tuszu, jako funkcjonalny dodatek do polimerów) [22, 58].

Modyfikowany montmorillonit i kaolinit to bardzo cenne surowce wykorzystywane w przetwórstwie tworzyw sztucznych, gdzie stosowane są jako wypełniacze farb i lakierów, polimerów termoplastycznych, polimerów termo- i chemoutwardzalnych. Ponadto *kaolinit* jest wykorzystywany jako wypełniacz mieszanek gumowych [10, 59].

Modyfikowane bentonity służą do oczyszczania, odbarwiania i stabilizacji olejów roślinnych, do usuwania fosfolipidów czy mydeł. Są również stosowane w przemyśle chemicznym, spożywczym, cukrowniczym i ochronie środowiska [10].

7. Podsumowanie

Materiały ilaste są szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie glinokrzemianami. Dzięki unikalnym właściwościom sorpcyjnym mogą być stosowane do usuwania wielu substancji toksycznych z gleby, roztworów wodnych i powietrza. Poprawę ich właściwości mechanicznych i sorpcyjnych można uzyskać na drodze chemicznej modyfikacji. Stwarza to możliwość zastosowania materiałów

Tabela 9. Cena rynkowa wybranych materiałów sorpcyjnych

Typ adsorbenta	Cena [US \$/kg]
Glinokrzemiany	0,04÷0,12
Węgiel aktywowany	20÷22
Zeolity	15,43
Lignina	0,06
Chitozan	15,43

ilastych jako wypełnienia kolumn adsorpcyjnych. Ze względu na kryterium ekonomiczne (tab. 9.) minerały ilaste stanowią doskonałą alternatywę dla powszechnie stosowanych węgli aktywnych, od których są niemal 10-krotnie tańsze.

Literatura

1. Gambuś F., Gorlach E.: Pochodzenie i szkodliwość metali ciężkich, *Aura*, 6, 2001, s. 11-13.
2. Kowal L.A., Świderka-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa–Wrocław 1997.
3. Dębowski Z., Lach J.: Usuwanie kationów metali ciężkich z wody na węglach aktywnych, *Ochrona Środ.*, 2(61), 1996, s. 23-24.
4. Babel S., Kurniawan T.A.: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.*, B97, 2003, s. 219-243.
5. Różycka D., Stechman M.: Zeolity naturalne – możliwości i sytuacja rynkowa. Część I: Występowanie, właściwości i zastosowanie, *Chemicz.*, 1, 1997, s. 8-14.
6. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, 2008, s. 114-131.
7. Greinert H.: *Ochrona gleb*, Wydawn. Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra 1998.
8. Małej J.: Sorbenty organiczne i mineralne w procesie oczyszczania ścieków, *Środkowopomorskie Towarz. Nauk. Ochr. Środ.*, 11, 2009, s. 355-380.
9. El-Bayaa A.A.: Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral, *J. Hazard. Mater.*, 170, 2009, s. 1204-1209.
10. Pagacz J., Pielichowski K.: *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*, Wydawn. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2007.
11. *Geologia inżynierska i hydrogeologia. Część III: Przewodnik do ćwiczeń laboratoryjnych*, praca zbiorowa pod red. M. Plewy, Kraków 1998.
12. Bednarek R., Dziadowiec H., Pokoiska U., Prusinkiewicz Z.: *Badania ekologiczno-gleboznawcze*, PWN, Warszawa 2004.
13. Schumann W.: *Minerały świata*, Wydawn. Almapress, Warszawa 2003.
14. Glazer Z., Malinowski J.: *Geologia i geotechnika dla inżynierów budownictwa*, PWN, Warszawa 1991.
15. Olejnik M.: *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorillonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*, Inst. Tech. Bezp. ITB Moratex, Łódź 2008.
16. Anderson R.L. et.al.: Clay swelling – A challenge in the oilfield, *Environ. Sci. Reviews*, 98, 2010, s. 201-216.
17. Yun L. et.al.: Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5, *J. Hazard. Mater.*, B137, 2006, s. 1149-1155.

18. Kaya A., Oren A.H.: Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *J. Hazard. Mater.*, B125, 2005, s. 183-189.
19. Zhao G. et.al.: Sorption of copper(II) onto super – adsorbent of bentonite – poly-acrylamide composites, *J. Hazard. Mater.*, 173, 2010, s. 661-668.
20. Zhu S. et.al.: Modelling adsorption of copper(II) onto fly ash and bentonite complex from aqueous solutions, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 315, 2007, s. 8-12.
21. Ma X., Bruckard W. J., Holmes R.: Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite, *Int. J. Miner. Process.*, 93, 2009, s. 54-58.
22. Gomes Silva F.A.N. et.al.: Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema – Serido region (Brazil), *Appl. Clay Sci.*, 44, 2009, s. 189-193.
23. Sondi I., Bis J., Pravidic V.: Electrokinetics of Pure Clay Minerals Revisited, *J. Colloid Interface Sci.*, 178, 1996, s. 514-522.
24. Brandt F. et.al.: Chlorite dissolution in the acid pH – range: A combined microscopic and macroscopic approach, 67, Pergamon 2003, s. 1451-1461.
25. Alvarez-Silva M., Uribe-Salas A., Mirnezami M., Finch J.A.: The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular – Roberts titration technique, *Miner. Eng.*, 23, 2010, s. 383-389.
26. Lin Z., Puls R.W.: Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process, *Environ. Geology*, 39, 2000, s. 753-759.
27. Stoch L.: *Minerały ilaste*, Wydawn. Geologiczne, Warszawa 1988.
28. Dias Filho N., Ribeiro do Carmo D.: Study of an organically modified clay: Selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II), *Talanta*, 68, 2006, s. 919-927.
29. Zawadzki S.: *Gleboznawstwo*, PWiRL, Warszawa 1999.
30. Erdal E.: Removal of lead ions by Unie (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide – coated form, *J. Hazard. Mater.*, 165, 2009, s. 63-70.
31. Shu-Li D., Yu-Zhuang S., Cui-Na Y., Bo-Hui X.: Removal of copper from aqueous solutions by bentonite and factors affecting it, *Mining Science and Technology*, 19, 2009, s. 489-492.
32. Ijagbemi C.O., Baek M.H., Kim D.S.: Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 166, 2009, s. 538-546.
33. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 310, 2007, s. 411-424.
34. Wu P. et.al.: Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe – montmorillonite, *J. Hazard. Mater.*, 169, 2009, s. 824-830.
35. Li S.Z., Wu P.X.: Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu(II) and Co(II), *J. Hazard. Mater.*, 173, 2010, s. 62-70.
36. Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z.: Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.*, 170, 2009, s. 332-339.

37. Świdarska-Bróz M.: Zjawiska sorpcji w wodach naturalnych oraz w procesach oczyszczania wód, PZITS, Wrocław 1987.
38. Akar S.T., Yetimoglu Y., Gedikbey T.: Removal of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: Effect of activation and modification, *Desalination*, 244, 2009, s. 97-108.
39. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium, *Appl. Clay Sci.*, 41, 2008, s. 1-9.
40. Donat R.A., Akologan E., Erdem H.: Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 286, 2005, s. 43-52.
41. Karapinar N., Donat R.: Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite, *Desalination*, 249, 2009, s. 123-129.
42. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: Kaolinite, montmorillonite and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 50, 2006, s. 388-397.
43. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manag.*, 87, 2008, s. 45-58.
44. Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M.: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.*, 149, 2007, s. 283-291.
45. Adebawale K.O., Unuabonah I.E., Olu-Owolabi B.I.: The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.*, B134, 2006, s. 130-139.
46. Turan P., Dogan M., Alkan M.: Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite, *J. Hazard. Mater.*, 148, 2007, s. 56-63.
47. Ijagbemi C.O.: Adsorptive performance of un – calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni²⁺ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies, *J. Hazard. Mater.*, 174, 2010, s. 746-755.
48. Saib N.B., Khouli K., Mohammedi O.: Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium, *Desalination*, 217, 2007, s. 282-290.
49. Volzone C., Garrido L.B.: Use of modified hydroxy-aluminium bentonite for chromium (III) removal from solutions, *J. Environ. Manag.*, 88, 2008, s. 1640-1648.
50. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(III), Co(II), Ni(II) from solution, *Appl. Clay Sci.*, 46, 2009, s. 216-221.
51. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: Interaction of metal ions with clays: A case study with Pb(II), *Appl. Clay Sci.*, 30, 2005, s. 199-208.
52. Phothisontimongkol T., Siebers N., Sukpirom N., Unob F.: Preparation and characterization of novel organo-clay minerals Hg(II) ion adsorption from aqueous solution, *Appl. Clay Sci.*, 43, 2009, s. 343-349.
53. Asem A.: Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 41, 2008, s. 73-84.

54. Vieira A.F., Amida Neto M.L., Gimenes M.G.C.: Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined bofe bentonite clay, *J. Hazard. Mater.*, 177, 2010, s. 362-371.
55. Unuabonah E.I. et.al.: Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy*, 93, 2008, s. 1-9.
56. Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Adebawale K.O., Ofomaja A.E.: Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. *Colloids and Surfaces, Physicochem. Eng. Aspects*, 292, 2007, s. 202-211.
57. Manecki A.: *Minerały i skały Ziemi – ich znaczenie dla człowieka*, PAN, Warszawa 2008.
58. Tekin N.: Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite, *Microp. Mesopor. Mater.*, 85, 2005, s. 340-350.
59. Domka L.: Ocena wpływu chemicznej modyfikacji kaolinu jako napełniacza polimerów, *Prace Nauk. Inst. Górn. Pol. Wr.*, 25, 2000, s. 105-112.

APPLICATION OF CLAY MINERALS FOR HEAVY METALS REMOVAL

S u m m a r y

The article presents a review of heavy metal ions removal adsorption on natural clay minerals. The characteristics of the mineral specifications such as montmorillonite, bentonite, kaolinite and chlorite has been presented. The physical, electrochemical properties as well as a practical application of natural and modified clay minerals has been discussed. The adsorption affinity of natural and chemical modified clay minerals towards heavy metals ions has been compared.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w październiku 2010 r.