

WYMIANA JONOWA W ZEOLITACH

Zeolity - „wrzące kamienie” to grupa około 40 naturalnych minerałów oraz materiałów syntetycznych wykazujących następujące własności:

- Tetraedyczne rozmieszczenie kationów w strukturze,
- System kanałów i komór w zakresie od 0,2 Å do 20 Å,
- Występowanie wody (lub ogólnie polarnych związków) w postaci cząsteczek w systemach kanałków,
- zdolność jonowymienna.

Dwie pierwsze własności dotyczą wszystkich zeolitów, natomiast trzecia i czwarta są własnościami przede wszystkim zeolitów naturalnych

Termin „zeolit”, (z greckiego: „ξεῖον”- wrzący, „λίθος”- kamień) wprowadził w 1765 roku szwedzki mineralog Freiherr Axel von Cronstedt. Nawiązał w ten sposób do zjawiska wydzielania dużych ilości wody przez niektóre minerały.

Zdolność gromadzenia wody (tzw. wody zeolitycznej) w kanałkach struktury krystalicznej jest cechą charakterystyczną zeolitów. Między polarnymi cząsteczkami wody oraz szkieletem zeolitu występują oddziaływania dipolowe. Woda ta może być usunięta przez podgrzewanie, a następnie ponownie pochłonięta lub zastąpiona przez inne substancje.

W warunkach zbyt szybkiej utraty wody następuje uszkodzenie struktury w sposób nieodwracalny. Desorpcja wody zeolitycznej jest funkcją czasu i temperatury.

Obecnie grupa zeolitów naturalnych liczy około 40 minerałów, wśród których najpowszechniej występujące i wykorzystywane to:

- klinoptylolit $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,
- chabazyt $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$,
- mordenit $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

W zeolitach naturalnych stosunek molowy krzemu do glinu przyjmuje wartości 1-6. Zgodnie z regułą Loewensteina, tetraedry AlO_4 mogą się łączyć wyłącznie z tetraedrami SiO_4 , te natomiast mogą się łączyć także ze sobą. Szkielet zeolitów utworzony jest przez przemienne ułożone tetraedry AlO_4 oraz SiO_4 . Stosunek Si/Al wyznacza sposób podziału zeolitów na:

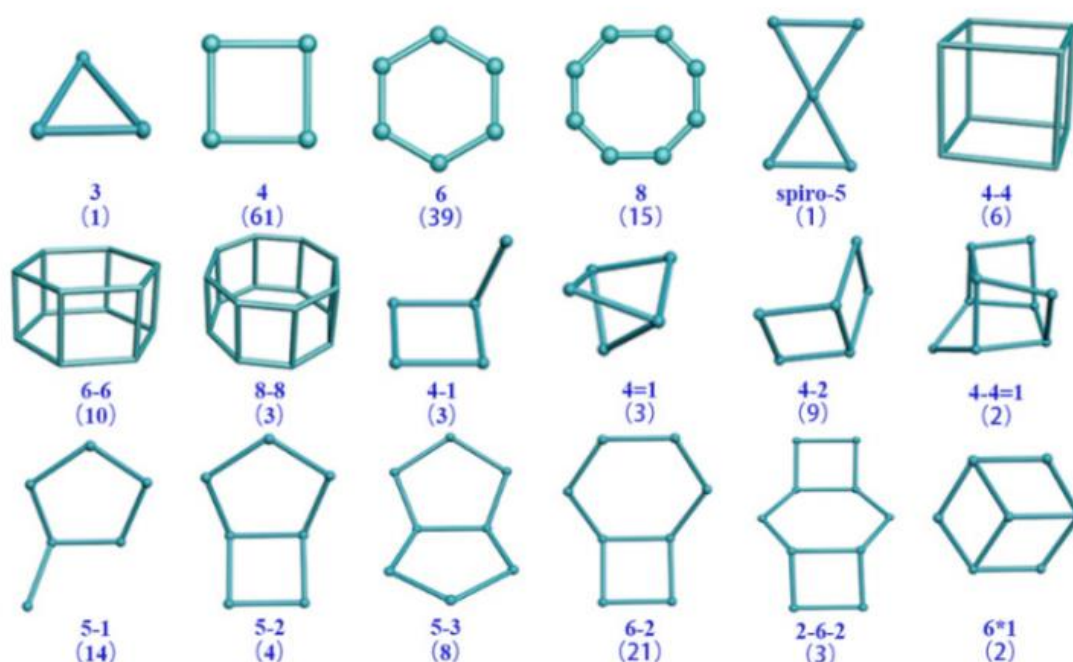
- niskokrzemowe: Si:Al = 1-1,5, np.: A, X;
- średniokrzemowe: Si:Al = 2-5, np.: naturalne zeolity - mordenit, erionit, syntetyczne zeolity- X, Y;
- wysokokrzemowe: Si/Al=10-100, np.: otrzymane poprzez modyfikację sieci wysokokrzemowe zeolity Y, mordenit, erionit, otrzymywane w wyniku syntezy z udziałem czynników kierujących krystalizację - ZSM-5;
- krzemowe sита molekularne- silikalit Si/Al>100, SiO₂ - krzemionka o strukturze zeolitu.

Różny stosunek Si/Al w zeolitach, warunkuje ich właściwości. Zeolity niskokrzemowe cechuje zwiększona kwasoodporność oraz stabilność w wyższych temperaturach i hydrofilowość. Z drugiej strony, zeolity wysokokrzemowe charakteryzują się dużym stopniem jonowymienności oraz hydrofobowością.

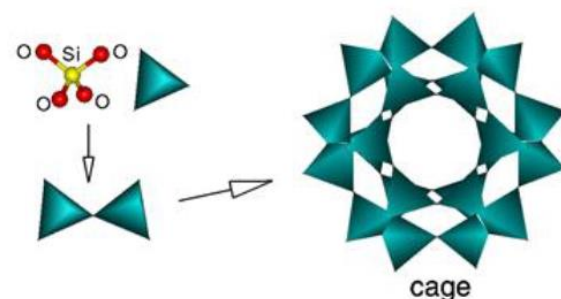
Naturalne zeolity są stabilne w warunkach pH > 6. Skrajne wartości pH powodują uszkodzenie ich struktury, szczególnie ma to miejsce w środowisku silnie kwaśnym. Zeolity, w których iloraz Si:Al jest wysoki, są bardziej odporne na działanie środowiska kwaśnego. Pierwszorzędowe elementy budowy sieci zeolitowej to tetraedry glinu AlO₄ i krzemu SiO₄, w których atom Al lub Si otoczony jest przez cztery atomy tlenu.

Połączone ze sobą tetraedry tworzą poliery. Są to drugorzędowe jednostki budowy (SBU). Istnieje szereg możliwych połączeń tetraedr tworzących strukturę zeolitów. Z tego względu wyróżnia się kilka typów SBU. System klasyfikacji uznający za element określający przynależność zeolitu do danego typu tzw. SBU jest obecnie najczęściej stosowany.

Poliery zawierają do 16 atomów Si lub Al.

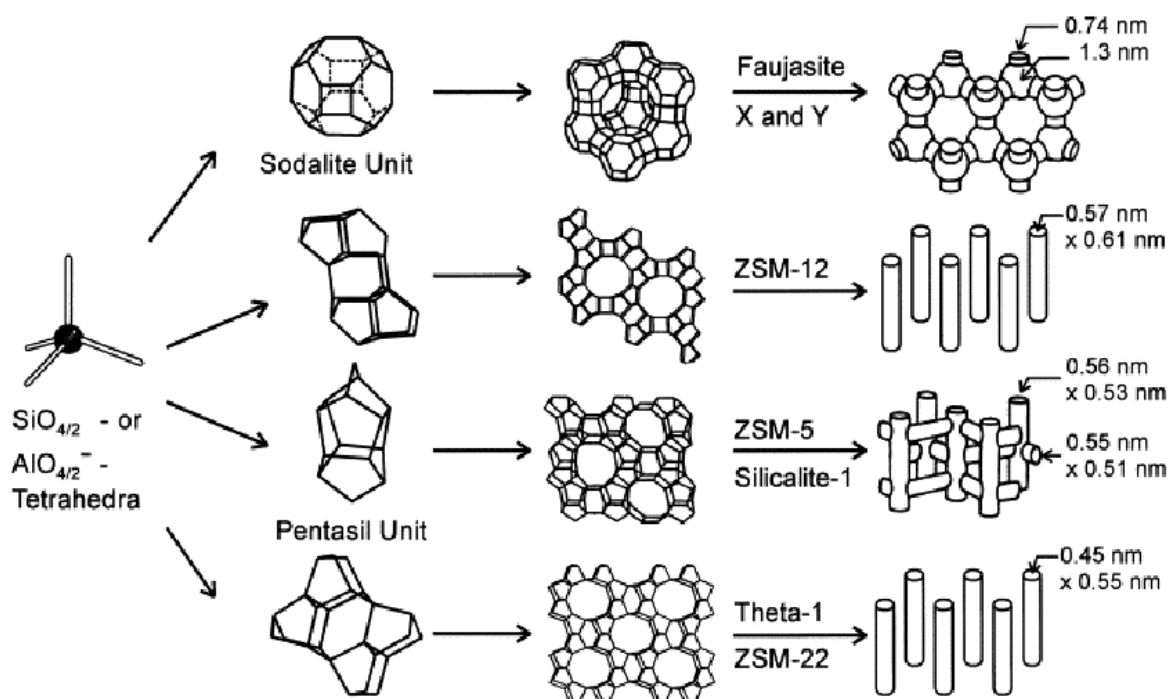


Jednostką strukturalną wyższego rzędu, powtarzalną już w całej strukturze są cele (komory) zeolitu. Są one tworzone przez połączone poliedry. Najprostsze cele powstają na przecięciu się kanałów. Komory mają zazwyczaj kształt wielościanów pustych wewnątrz. Kanały można zdefiniować jako cele o nieskończonej długości.

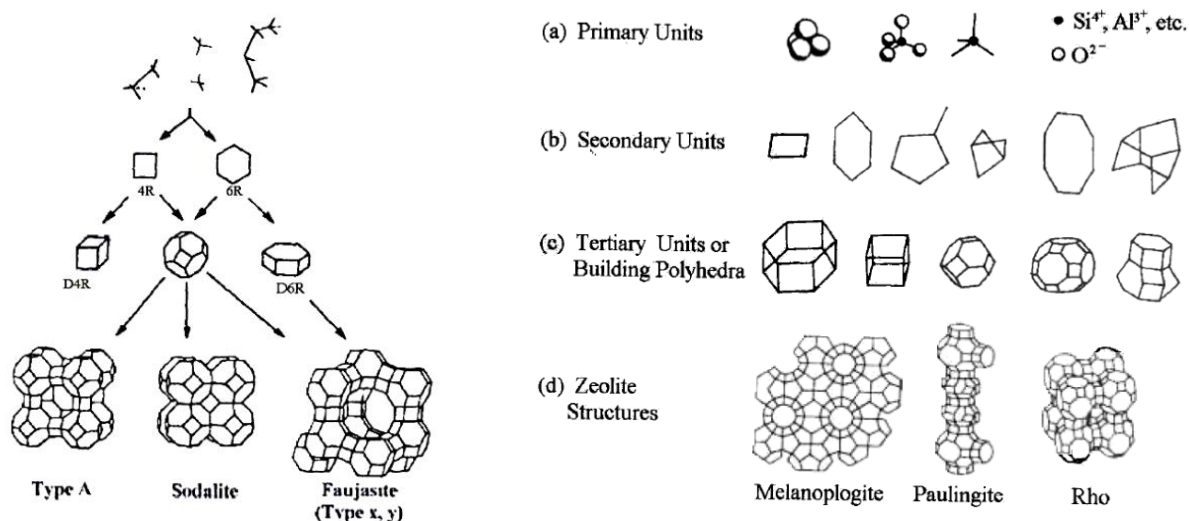


Występujące w strukturze zeolitów systemy kanałów są zróżnicowane. Mogą być jedno-, dwu- lub trójwymiarowe i wpływają na właściwości sorpcyjne zeolitów.

Zeolity charakteryzuje też obecność porów. Są to otwory wprowadzające do komór. Wyróżnia się zeolity wąskoporowate (zeolit A), średnioporowate (ZSM-5 i ZSM-11) oraz szerokoporowate (zeolit X, zeolit Y). W wolnych przestrzeniach sieci krystalicznej występują cząsteczki wody. Zeolity w stanie wysuszonym wykazują własności sorpcyjne, katalityczne oraz molekularno-sitowe.



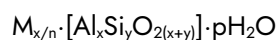
Hierarchiczna budowa zeolitów prezentuje się następująco:



Ładunek wypadkowy tetraedr glinu jest ujemny. Stąd kationy metali alkalicznych są wiązane w miejscach spolaryzowanych, tworząc aktywne centra adsorpcji. Kompensacja ujemnego ładunku przez kationy Me^{z+} , może być zapisana zgodnie z równaniem Krögera-Vinka:

$$\text{Al}'_{\text{Si}} = z^{-1} \text{Me}^{z+}$$

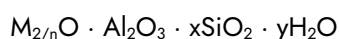
Wzór ogólny zeolitów ma postać:



gdzie:

- M - kationy jedno lub dwuwartościowe,
- n - ładunek kationu $y/x=1-6$ $p/x=1-4$.

W postaci tlenkowej wzór ogólny można przedstawić następująco:



gdzie:

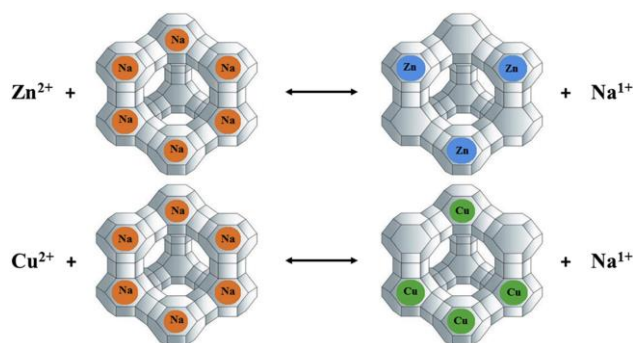
- $x > 2$ - stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- y - liczba cząsteczek wody.

Usytuowanie kationu w zeolitach może występować na cztery różne sposoby:

- kation podlega koordynacji wyłącznie przez strukturalne atomy tlenu;

- kation podlega koordynacji przez strukturalne atomy tlenu oraz dwie najbliższe położone, przeciwnie rozmieszczone cząsteczki wody;
- kation jest z jednej strony związany z atomem tlenu a z drugiej z cząsteczkami wody;
- kation jest ze wszystkich stron otoczony cząsteczkami wody.

Reakcja wymiany jonowej w strukturze zeolitu została schematycznie przedstawiona poniżej:



Zeolity naturalne są zróżnicowane pod względem budowy strukturalnej oraz właściwości fizyczno-chemicznych. Najpowszechniej stosowane w przemyśle i ochronie środowiska to: mordenit, klinoptylolit, chabazyt oraz analcym.

Zeolit	Skład komórki elementarnej	Porowatość [%]	Zdolność wymienna [mval/g]
Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2,29
Klinoptylolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	2,54
Chabazyt	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	47	3,81
Analcym	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	4,54

Zeolity naturalne powstają głównie jako utwory hydrotermalne. Najczęściej występują w szczelinach i pustych przestrzeniach wśród skał wylewnych (np. bazaltów) lub jako produkty przeobrażenia skałeni i skałenoidów. W naturalnych warunkach proces tworzenia zeolitów z popiołów wulkanicznych, przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, trwa kilka tysięcy lat. Synteza zeolitów z popiołów lotnych zajmuje natomiast kilka do kilkunastu godzin

Obok zeolitów naturalnych stosuje się także zeolity modyfikowane oraz syntetyczne. Modyfikacja zeolitów służy najczęściej zwiększeniu ich zdolności jonowymiennych, zwiększeniu pojemności oraz uzyskaniu materiału bardziej selektywnego.

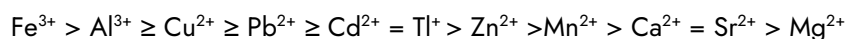
Wymiana jonowa

Zeolity syntetyczne wykazują zróżnicowaną zdolność wymiany jonowej od 0,3 do 4,7 mval · g⁻¹. Należy zaznaczyć, że dla większości popiołów lotnych parametr ten nie przekracza wartości 0,05 mval · g⁻¹.

Zeolit	Zdolność wymiany jonowej [mval · g ⁻¹]
4A-X	4,7
Na-P1	2,7
F linde	1,9
sodalit	0,3

Zeolity syntetyzowane z popiołów lotnych stanowią atrakcyjny materiał ze względu na ich właściwości jonowymienne. Dostępnych jest wiele publikacji prezentujących wyniki badań nad zastosowaniem zeolitów syntetycznych w usuwaniu metali. Wyniki badań nad procesem usuwania przez zeolity metali z roztworów wodnych wskazują, że ma on charakter sorpcyjno-jonowymienny, przy czym dominującym zjawiskiem jest wymiana jonowa.

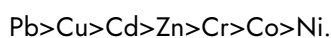
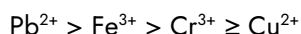
Wyznaczony doświadczalnie szereg zdolności do selekcji jonowymiennej dla zeolitów syntetycznych (Na-P1, 4A) wskazuje znacznie większą selektywność względem wielu metali niż wapnia oraz magnezu:



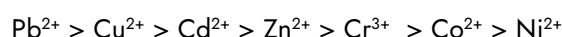
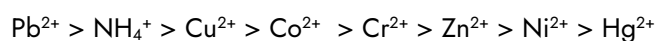
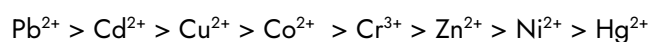
Zeolity naturalne wykazują zróżnicowanie pod względem zdolności jonowymiennej. W Tabeli poniżej porównano klinoptylolit i chabazyt. W odniesieniu do niektórych metali różnica jest bardzo znacząca - prawie czterokrotna dla Co i Ni oraz dwukrotna dla Zn.

Metal	Klinoptylolit [mg/g]	Chabazyt [mg/g]
Cr	2,4	3,6
Co	1,5	5,8
Ni	0,9	4,5
Cu	3,8	5,1
Zn	2,7	5,5
Cd	3,7	6,7
Pb	6,0	6,0

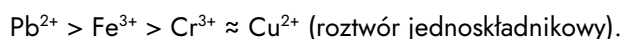
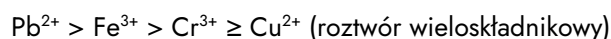
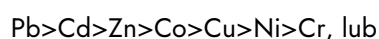
Dla klinoptylolitu i chabazytu szeregi selektywności przedstawiają się odpowiednio:



Zróznicowanie zdolności do selekcji jonowymiennej nie dotyczy tylko różnych typów zeolitów, ale zależy także od formy danego zeolitu, odczynu roztworu, składu (jedno- czy wieloskładnikowy). Poniżej przedstawiono prezentowane w literaturze szeregi zdolności do selekcji wyznaczone w różnych warunkach formy jonowej, składu i odczynu dla klinoptylolitu:



lub



Należy zaznaczyć, że na zjawisko usuwania metali przez zeolity wpływa także odczyn roztworu. Z jednej strony determinuje on formę metalu w środowisku wodnym, z drugiej wpływa na strukturę zeolitu. Wpływ odczynu na strukturę zeolitu związany jest z dysocjacją grup funkcyjnych przy wyższych wartościach pH. Naturalne zeolity zawierają znaczne ilości węglanów i dwuwęglanów wapnia i sodu. Wpływają one na wartość pH wewnątrz zeolitów i powodują, że może ona być wyższa od wartości odczynu roztworu.

Od odczynu roztworu zależy także dominująca forma występowania metalu. Wpływa ona na zdolność usuwania go przez zeolity. Stąd dla danego odczynu roztworu selektywność zeolitu względem metalu będzie zależała od dominującej formy metalu i tworzonych przez niego kompleksów. Ponadto kinetyka usuwania metalu będzie zależała od wielkości tworzonych kompleksów.

Obecność w roztworach jonów konkurencyjnych może powodować obniżenie skuteczności procesu. Wiadomo, że Fe^{3+} , Cr^{3+} oraz Cu^{2+} tworzą trwałe kompleksy z cząsteczkami wody, jonami nieorganicznymi, bądź jonami NH_4^+ . Obniżenie skuteczności usuwania przez zeolity jonów Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} i Cr^{3+} w obecności takich anionów, jak: Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} czy NO_3^- tłumaczy się tworzeniem w takim układzie

trwałych kompleksów. Zachodzą także reakcje z anionami skutkujące często zatykaniem porów wewnętrznych zeolitów. Przykładowe badania dotyczące wpływu NH_4^+ na usuwanie Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} oraz Cr^{3+} na klinoptylolicie wykazały 26% obniżenie skuteczności dla Cu^{2+} oraz 53% dla Fe^{3+} . Odnotowany wpływ na usuwanie jonów ołowiu był znikomy. Wpływ jonów Cl^- oraz Br^- okazał się bardzo słaby w odniesieniu do wszystkich metali.

Wymiana jonowa w zeolitach może dotyczyć zarówno wymiany kationów pozasieciowych jak i kationów w sieci zeolitów. Ujemny ładunek sieci zeolitu, wynikający z różnic w wartościowości między krzemem a glinem, jest kompensowany przez dodatkowy pozasieciowy kation. Tym samym maksymalna ilość pozycji kationowych w komórce elementarnej zeolitu jest równa ilości zawartych tam tetraedrów glinotlenowych. Teoretyczną zdolność zeolitu do wymiany jonowej Z_t określa się jako liczbę moli ładunków jednowartościowych przypadających na gram bezwodnego zeolitu i wyraża wzorem:

$$Z_t = \frac{1}{M} \cdot \frac{T}{n + 1}$$

M - masa cząsteczkowa komórki elementarnej zeolitu,

T - łączna ilość tetraedrów w komórce elementarnej,

n - stosunek molowy Si/Al.

Istnieje kilka definicji stopnia wymiany. Pierwsza z nich definiuje stopień wymiany jako stosunek ogólnej ilości moli pozycji kationowych zeolitu S_w zajętych przez wymieniany kation (W) do wszystkich możliwych pozycji kationowych w danej masie zeolitu (czyli do teoretycznej zdolności wymiennej zeolitu pomnożonej przez jego masę).

$$S_w = \frac{W}{Z_t \cdot m}$$

Druga definicja odnosi się do Stopnia wymiany S_{pm} (procent masowy) wyrażonego w procentach jako stosunek masy kationu wprowadzonego do zeolitu do masy zeolitu. Trzecia często stosowana definicja wymiany jonowej L to liczba wymienionych kationów przypadających na komórkę elementarną zeolitu. Stopień wymiany zależy od struktury i formy kationowej zeolitu, od właściwości chemicznych kationów w roztworze, w którym prowadzi się wymianę, od temperatury i czasu wymiany, a także od nadmiaru molowego kationów w roztworze w stosunku do teoretycznej zdolności wymiennej zeolitu.

Nadmiar molowy μ potrzebny do wymiany jonowej kationów w jednym gramie zeolitu definiuje się jako stosunek liczby moli ładunków jednowartościowych w stosowanym roztworze (S) do teoretycznej zdolności wymiennej zeolitu (Z_t).

$$\mu = \frac{S}{Z_t}$$

Wysokie temperatury powodują wydzielanie wody zeolitowej wypełniającej wolne przestrzenie w strukturze zeolitów, z kolei obniżenie temperatury powoduje ponowne wypełnienie kanałów i komór wodą. W wyniku dehydratacji w kanałach i komorach zeolitu tworzy się wolna przestrzeń, która stanowi około 50% objętości. Wykazano, że na 1 g zeolitu wolna powierzchnia ma rozmiary około 800 m². Te wolne przestrzenie mogą zostać także wypełnione cząsteczkami innych cieczy lub gazu. Zeolity zwane są sitami molekularnymi. Cząsteczki o różnych kształtach, czy też wielkości można rozdzielić stosując takie sita molekularne. Jest to możliwe dzięki ściśle określonych kształtach i rozmiarach kanałów w zeolitach. Zeolity wykazują także właściwości adsorpcyjne i katalityczne ze względu na obecność centrów kwasowych, zasadowych (typu Brønsteda i Lewisa), a także właściwościom utleniająco-redukującym. Zeolity naturalne cechuje mikroporowatość oraz obecność systemu porów wtórnych, który tworzą mezopory i makropory. Mikroporowatość wpływa znacząco na właściwości adsorpcyjne zeolitów, a obecność porów wtórnych na właściwości sorpcyjne, a także katalityczne.

Zastosowanie zeolitów

Zeolity wyróżnia szereg wyjątkowych cech fizyczno-chemicznych. Wymienić należy wysoką pojemność adsorpcyjną, zdolność molekularno-sitową, selektywność, pojemność jonowymienną, odporność na działanie kwasów i podwyższonej temperatury. Posiadają one bardzo rozwiniętą powierzchnię, dochodzącą do 1,5 tys. m² · g⁻¹. Występuje w niej wiele miejsc aktywnych. Dzięki temu stanowią one atrakcyjny materiał do stosowania w procesach wykorzystujących sorpcję oraz wymianę jonową. Dodatkowo istnieje możliwość modyfikacji miejsc aktywnych. Szacuje się, że wykorzystanie zeolitów naturalnych na świecie wynosi około 3,6 megaton rocznie.

Zeolity naturalne są stosowane w różnych obszarach działalności człowieka już od dawna. Zaczęto je stosować znacznie wcześniej niż poznano i rozumiano ich własności. Poznanie procesów syntezy zeolitów w warunkach naturalnych, stworzyło możliwość podjęcia działań w skali laboratoryjnej. Początkowo stosowano w tym celu popioły wulkaniczne. Później podjęto próby wykorzystania popiołów lotnych z procesów spalania węgla.

Opracowanie metod syntezy zeolitów spowodowało duże zainteresowanie możliwościami ich zastosowania w przemyśle, czy ochronie środowiska. Nie spowodowało ono jednak zmniejszenia zainteresowania materiałami naturalnymi. Dziś oba typy zeolitów, tj. naturalne i syntetyczne są jednakowo powszechnie stosowane w procesach fizycznych, fizykochemicznych a nawet biochemicznych.

Zastosowanie w przemyśle

Zeolity, określane także jako sita molekularne, są bardzo powszechnie stosowane w różnych dziedzinach. Głównie stosuje się je w przemyśle chemicznym. Inne popularne obszary wykorzystania to mikroelektronika, optyka (produkcja materiałów o właściwościach luminescencyjnych i nieliniowych właściwościach optycznych), medycyna, ochrona środowiska i rolnictwo, budownictwo (jako dodatek do klinkieru portlandzkiego oraz przy wyrobie cementu).

Zeolity naturalne są określane jako materiały „ekologicznie czyste” i bezpieczne. Z tego względu są stosowane w środkach piorących i proszkach czyszczących, fluorkowych pastach do zębów, lekach wspomagających trawienie oraz w filtrach oczyszczających wodę w basenach.

Ze względu na zdolność pochłaniania gazów oraz osuszania i oczyszczania powietrza zeolity naturalne są stosowane w wentylacji kabin oraz w maskach. Umożliwiają one pochłanianie zapachów i wilgoci, usuwanie z powietrza formaldehydu, chloroformu oraz amoniaku.

Na rynku dostępne są przetworzone zeolity naturalne w postaci granulatów. Są one powszechnie stosowane do utleniania siarczku węgla, merkaptanów oraz aldehydów. Ich właściwości wykorzystuje się także przy przechowywaniu ciętych kwiatów, warzyw i owoców, gdzie służą do utleniania etylenu.

Ciekawym zastosowaniem zeolitów jest produkcja środków o działaniu antybakteryjnym. Uzyskuje się je poprzez wprowadzenie w strukturę jonów Ag^+ . Działanie antybakteryjne jest podobne do działania ozonu i polega na powolnym uwalnianiu aktywnego tlenu. Prowadzone badania wykazały skuteczność w zwalczaniu takich bakterii, jak: *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Wykorzystanie zeolitów jest możliwe dzięki temu, że są nietoksyczne dla ludzi oraz pozbawione smaku i zapachu. Ponadto cechuje je niski koszt pozyskania. Obecnie zeolity antybakteryjne stosuje się przy produkcji narzędzi i materiałów chirurgicznych oraz środków służących do pokrywania powierzchni w celu zapewnienia ich sterylności. Przykładowym zastosowaniem jest pokrywanie powierzchni zabawek dla dzieci. Amerykańskie wojsko stosuje już produkt Quick Clot, ograniczający krwawienie z otwartych ran poprzez przyspieszenie tworzenia skrzepów.

Przewiduje się możliwość szerszego wykorzystania zeolitów w medycynie, przy tworzeniu sztucznych organów - wątroby, płuc, serca, krwi. Uzasadnieniem tych planów są przede wszystkim zdolności sorpcyjne gazów, w tym wypadku CO₂.

Zeolity znajdują także zastosowanie jako katalizatory reakcji chemicznych. Stosowane są jako wymienniki ciepła. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu efektu cieplnego towarzyszącego reakcjom hydratacji i dehydratacji.

W ostatnich latach prowadzonych jest także wiele badań nad zastosowaniem zeolitów w procesach membranowych. Najnowszym zastosowaniem zeolitów są mikroreaktory, mikromembrany oraz sensory. Szczególną właściwością predestynującą zeolity do wykorzystania w tym obszarze jest ich struktura wewnętrzna oraz zdolność bardzo selektywnej adsorpcji. Rozwój tego obszaru zastosowania jest jednakże uzależniony od opanowania umiejętności syntezy bardzo uporządkowanych i jednolitych struktur.

Katalizatory

Rozwój technik syntezy stworzył nowe kierunki w dziedzinie katalizy i separacji. Jednym z najistotniejszych osiągnięć była synteza zeolitów o wysokiej zawartości SiO₂ (powyżej 95%). Możliwe stało się prowadzenie przy zastosowaniu takich wzbogacanych zeolitów procesów syntezy i separacji.

Do sukcesu przyczynił się także rozwój techniki w zakresie badania i modelowania procesów syntezy. Były to głównie: dyfrakcja rentgenowska, NMR oraz techniki modelowania. Nowe narzędzia przyczyniły się to do zrozumienia zjawiska i poznania katalitycznych własności zeolitów.

Katalizatory zeolitowe wyróżnia wysoka selektywność oraz odporność na trucizny. Mogą być także nośnikami metali szlachetnych i przejściowych. W przemyśle petrochemicznym zeolity znalazły zastosowanie jako nośniki katalizatorów, w procesach krakingu, alkilacji, reformingu, uwodornienia, izomeryzacji, oligomeryzacji, aromatyzacji olefin, w przeróbce ropy naftowej oraz gazu ziemnego. Najczęściej stosowane są zeolity: mordenit, ZSM-5, Linde X, Linde Y. Ich żywotność wynosi od kilku miesięcy do kilku lat. Dezaktywacja jest zazwyczaj wynikiem działania temperatury, zatrucia lub zatkania powierzchni. Tylko w niektórych przypadkach możliwa jest ich reaktywacja.

Już w latach 60' zeolity wyparły inne materiały stosowane w tym celu. Od tego czasu opracowano wiele publikacji i kilka tysięcy patentów dotyczących katalitycznego wykorzystania zeolitów.

Rolnictwo

W Stanach Zjednoczonych działają głównie duże firmy związane z wydobywaniem, przetwarzaniem oraz sprzedażą chabazytu. Oferują one także produkty na bazie klinoptylolitu. W rolnictwie zeolity znalazły zastosowanie przede wszystkim ze względu na zdolności jonowymienne oraz sorpcyjne. Obecnie najczęściej używane są zeolity naturalne. Nie bez znaczenia dla ich stosowania jest fakt, iż zeolity naturalne są materiałem ekologicznym i nie wykazują szkodliwego działania na ludzi i zwierzęta. Stosuje się je jako nośniki pestycydów i herbicydów, dodatki w paszach i karmach dla kotów, świń owiec i ptaków oraz jako dodatki nawozowe i kondycjonery gleby. Umożliwiają powolne dawkowanie do gleb składników odżywczych dla roślin. Zapobiega to ich zbyt szybkiemu wymywaniu. Zastosowanie zeolitów przy produkcji nawozów mineralnych umożliwia powolne i kontrolowane wprowadzanie do gleby takich niezbędnych składników jak jony potasu, jony amonowe czy fosforanowe. Jednocześnie możliwe staje się ograniczenie potrzeby nawadniania gleb. Woda jest dobrze utrzymywana w strukturze zeolitów.

Także w Polsce dostępne są na rynku nawozy zawierające zeolity, np. preparat Gardenvit. Producenci podkreślają jego przydatność w pochłanianiu z gleby metali ciężkich, zmniejszaniu jej kwasowości oraz zatrzymywaniu wody i niwelacji skoków temperatury.

Na rynku amerykańskim dostępny jest komercyjny produkt, nazywany Alga Eater. Jest on stosowany w usuwaniu alg ze zbiorników wodnych czy stawów hodowlanych. W stawach hodowlanych, np. przy hodowli krewetek, stosuje się go powszechnie do usuwania amoniaku z wody. Zeolity naturalne stosuje się także powszechnie jako „pochłaniacze zapachu” na fermach zwierząt.

Badania nad zastosowaniem zeolitów do przygotowania nawozów zdolnych do powolnego uwalniania miedzi wykazały przydatność tego materiału. Wykazały też możliwość ich stosowania w rolnictwie na glebach z niedoborem miedzi. W procesie wymiany jonowej wprowadzono do naturalnego klinoptylolitu jony Cu^{2+} , immobilizowane na powierzchni mikrostruktury zeolitu poprzez kompleksowanie ligandem zoligeometryzowanego tiofenu. Zmodyfikowany zeolit zastosowano w hydroponicznej uprawie kukurydzy na powierzchni Knopa.

Prowadzono także wiele badań nad zastosowaniem zeolitów w oczyszczaniu gleb z metali. Zastosowanie zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych okazało się doskonałym sposobem immobilizacji przede wszystkim jonów Cd, Co, Cu, Ni oraz Zn. Głównym procesem była sorpcja, dodatkowo wspomagana wzrostem odczynu środowiska glebowego. Było to następstwem wprowadzenia alkaicznego zeolitu z popiołu lotnego. W innych badaniach, także potwierdzających skuteczność zeolitów w oczyszczaniu gleby, synteza

materiału następowała in situ. Proces prowadzono w temperaturze około 30°C. Jako materiał wejściowy stosowano popiół lotny po obróbce wstępnej.

Oczyszczanie i osuszanie gazów

Omówiona wcześniej budowa wewnętrzna warunkuje właściwości sorpcyjne zeolitów. Dzięki niej są one wykorzystywane do osuszania i oczyszczania gazów, a także do rozdzielania gazów. Materiały te cechuje selektywność oraz znaczna pojemność sorpcyjna względem wody, ze względu na jej własności dipolowe. Z uwagi na to zeolity stosuje się przykładowo do osuszania gazów obojętnych oraz do osuszania powietrza atmosferycznego.

Zróznicowanie wielkości porów oraz obecność kationów w strukturze zeolitów sprawiają, że są one także stosowane w selektywnej adsorpcji składników mieszanin gazowych. Prowadzone badania nad zastosowaniem ich w usuwaniu CO₂, SO₂ bądź tlenków azotu zakończyły się pozytywnym rezultatem, także w odniesieniu do zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych. W procesach separacji gazów zeolity stosuje się już ponad 40 lat.

Dezaktywacja odpadów nuklearnych/ usuwanie pierwiastków radioaktywnych

Pierwsze próby zmierzające do zastosowania zeolitów (wówczas jeszcze naturalnych) podjęto już ponad 40 lat temu. Prowadzono badania nad usuwaniem cezu i strontu z roztworów wodnych. Obecnie zarówno zeolity naturalne jak i syntetyczne stosuje się w dezaktywacji odpadów nuklearnych i niektórych przemysłowych. Powszechne zastosowanie znajdują także na terenach skażonych pierwiastkami promieniotwórczymi po awariach atomowych i próbach nuklearnych.

Przykładowo klinoptylolit wykazuje znaczne właściwości immobilizujące względem cezu i strontu. Z tego względu właśnie ten materiał został zastosowany w trakcie gaszenia pożaru elektrowni w Czarnobylu w 1986 r. Zrzut ponad 200 tys. ton klinoptylolitu spowodował sorpcję cezu i strontu. Zapobiegło to większemu rozprzestrzenieniu się tych pierwiastków w środowisku i bardziej rozległemu zanieczyszczeniu wód gruntowych.

Także w odniesieniu do innych pierwiastków radioaktywnych klinoptylolit i jego zmodyfikowane formy wykazują właściwości immobilizujące. Są one znacznie lepsze w porównaniu z innymi zeolitami

naturalnymi, np. natrolitem. Klinoptyloit jest szczególnie przydatny w procesach usuwania radioaktywnego jodu ze ścieków.

Także zeolity syntetyczne mogą znaleźć istotne zastosowanie w usuwaniu pierwiastków radioaktywnych. Prowadzone w tym kierunku badania potwierdziły skuteczność zeolitu X w usuwaniu U(IV). Wykazano negatywny wpływ temperatury. Przy wzroście temperatury otoczenia spadała skuteczność usuwania uranu z roztworu. Maksymalna zdolność sorpcyjna wynosiła $9,94 \cdot 10^{-4}$ mg/g zeolitu. Jednocześnie wykazano możliwość usuwania uranu (IV) za pomocą zeolitu X, zarówno z roztworów o odczynie kwaśnym, jak i alkalicznym.

Oczyszczanie wody i ścieków

Jednym z pierwszych i nadal dominującym, szczególnie na skalę przemysłową, zastosowań zeolitów jest usuwanie z wody i ścieków jonów NH_4^+ . Tradycyjnie w procesie tym stosuje się klinoptylolity. Obecnie jednak coraz częściej zastosowanie znajdują także materiały syntetyczne.

Innym obszarem wykorzystania zeolitów są przydomowe systemy oczyszczania i zmiękczenia wody. Wykorzystuje się w nich jonowymienne właściwości tych materiałów. Na rynku polskim dostępne są multisystemy do uzdatniania wody, w których wykorzystuje się zeolity. Przykładowym produktem dostępnym na rynku jest Crystal-Right™. Ma on służyć do usuwania wapnia, żelaza, manganu, amonu poprzez wymianę jonową. Służy także alkalizowaniu wody.

Klinoptylolit jest także najczęściej stosowanym zeolitem w procesach usuwania metali ciężkich ze ścieków. Wynika to z jego znacznej pojemności jonowymiennej. Sorbuje on niemal wszystkie metale ciężkie występujących w środowisku wodnym. Szczególnie wysoką efektywność usuwania uzyskuje się w odniesieniu do jonów: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} oraz Mn^{2+} . Podkreśla się jednakże znaczną różnicę pomiędzy zdolnością adsorpcyjną ołowiu oraz kadmu. Kadm usuwany jest na klinoptylolicie znacznie gorzej. Badania nad zastosowaniem klinoptylolitu bułgarskiego w usuwaniu miedzi wykazały jego skuteczność w oczyszczaniu wód. Przebieg procesu uzależniono jednak od stężenia początkowego: przy 10 mg Cu^{2+} możliwe było prowadzenie go jednoetapowo. Natomiast przy 50 mg Cu^{2+} konieczne było prowadzenie go dwu- lub trójetapowo. Jednocześnie zaobserwowano, że zmniejszenie wielkości ziaren skutkuje wzrostem skuteczności procesu.

Przedmiotem badań jest obecnie wiele zeolitów naturalnych oraz syntetycznych. Wciąż poszukuje się zeolitów o szczególnych właściwościach usuwania metali z roztworów wodnych.

Prowadzono badania nad zastosowaniem bentonitu oraz skolecytu w procesie usuwania metali. Wyniki ich wskazują na wysoką skuteczność usuwania Pb^{2+} oraz Ni^{2+} na bentonicie oraz Cu^{2+} na skolecycie.

Warto podkreślić, że wyniki niektórych badań wskazują na dziesięciokrotnie większą wydajność zeolitów syntetycznych (Na-P1) względem naturalnych (klinoptylolitu). Przykładowo dla Na-P1 uzyskano wydajności 0,838 mmol Cr/g, 0,342 mmol Ni/g, 0,499 mmol Zn/g 0,795 mmol Cu/g. Dla klinoptylolitu wynosiły one 0,079 mmolCr /g, 0,034 mmol Ni/g, 0,053 mmolZn/g oraz 0,093 mmol Cu/g. Te same badania potwierdziły skuteczność stosowania zeolitu Na-P1 w oczyszczaniu ścieków galwanicznych.

Badania dotyczące usuwania kobaltu i kadmu ze ścieków wykazały, że najlepsze właściwości wykazują zeolity A, X oraz Y. Natomiast znacznie gorsze rezultaty uzyskano w odniesieniu do erionitu i ZSM-5. Interesujące są wyniki badań dotyczących zastosowania zeolitów syntetycznych (X) w usuwaniu ze ścieków jonów cynku i ołowiu. Wykazano, iż jony te zajmują różne miejsca w strukturach zeolitycznych. Tym samym nie są one względem siebie konkurencyjne i efektywność usuwania metali z mieszaniny nie maleje. Można stwierdzić iż własność ta związana jest ze strukturą zeolitów. Charakteryzuje ją obecność licznych komór i kanałów o różnej dostępności dla poszczególnych jonów.

Wyniki innych badań, dotyczących usuwania jonów ołowiu przy zastosowaniu zeolitu Na-X, wykazały znaczną skuteczność usuwania jonów ołowiu. Uzyskano 50% skuteczność dla roztworu ołowiu 0,1 M. Interesującym spostrzeżeniem wynikającym z tych badań jest fakt, że skuteczność usuwania wzrasta ze wzrostem odczynu. Badania prowadzono w zakresie pH od 5 do 7. Wyznaczone plato nie jest jednakże stechiometryczne dla żadnej wartości odczynu. Inne badania dotyczące usuwania jonów miedzi, cynku i chromu potwierdziły wpływ odczynu na skuteczność usuwania metali. Jednocześnie badania te są interesujące ze względu na uzyskaną skuteczność usuwania cynku. Przy stężeniu początkowym 50 mg Zn/dm³, odczynie pH=6 oraz dawce zeolitu równej 2g/dm³, uzyskano blisko 100% skuteczność usuwania jonów cynku.

Na interesującą właściwość niektórych zeolitów wskazują badania dotyczące zastosowania zeolitu NH_4^+/Y w usuwaniu arsenu występującego w małych stężeniach. Uzyskanie wyniki badań wskazują na bardzo dużą skuteczność zeolitu typu NH_4^+ w usuwaniu arsenu. Ponadto uzyskane rezultaty wykazują zdolność zeolitu do buforowania roztworów. Dzięki temu jest on efektywny w bardzo szerokim zakresie pH = 2-12. Może to przyczynić się do obniżenia kosztów oczyszczania wód i ścieków z arsenu, ponieważ nie będzie konieczna korekta odczynu.

Warto podkreślić, że niektóre zeolity (np. ZSM-5) znajdują także zastosowanie w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych ze ścieków. Prowadzone badania nad połączeniem procesu flokulacji z adsorpcją zanieczyszczeń organicznych ze ścieków wskazują na znaczną poprawę efektywności procesu. Uzyskano 95% zamiast 88% usunięcia zanieczyszczeń organicznych.

Prowadzono wiele badań nad zastosowaniem zeolitów w procesach oczyszczania ścieków na skalę przemysłową. Oprócz badań nad zastosowaniem zeolitów w procesach usuwania metali, realizowane są także liczne badania dotyczące mechanizmu procesu.

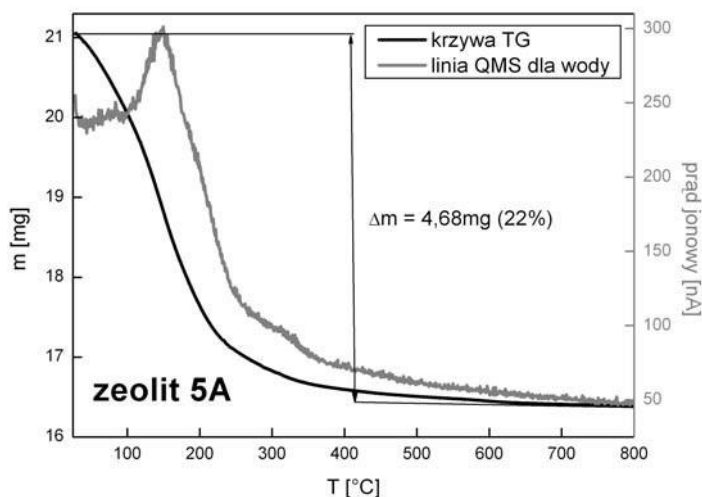
Cele ćwiczenia:

1. Zapoznanie z budową i właściwościami zeolitów,
2. Ocena możliwości wykorzystania zeolitów w przemyśle i ochronie środowiska na podstawie przeprowadzonej wymiany jonowej Na^+ na Co^{2+} w zeolicie typu A.

Wykonanie ćwiczenia 1:

1. Mając do dyspozycji azotan(V) kobaltu(II) - woda(1/6) w oparciu o przeprowadzone obliczenia należy sporządzić w kolbie o pojemności 100 cm^3 wyjściowego wodnego roztworu azotanu(V) kobaltu(II) o stężeniu około $0,14 \text{ mol/dm}^3$.
2. Należy przeprowadzić miareczkowanie kompleksometryczne przy użyciu EDTA wyjściowego wodnego roztworu azotanu(V) kobaltu(II), mające na celu wyznaczenie dokładnej wartości jego stężenia:
 - a. w kolbie o pojemności 250 cm^3 należy sporządzić 25 - krotnie rozcieńczony wodny roztwór wyjściowy,
 - b. mając do dyspozycji roztwory EDTA o stężeniach $0,025 \text{ mol/dm}^3$ i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ obliczyć jakie będzie przybliżone zużycie każdego z roztworów EDTA przy założeniu miareczkowania próbki o objętości 50 cm^3 ,
 - c. napełnić biurety wybranym titrantem,
 - d. do czterech elenmajerek o pojemności 250 cm^3 odmierzyć pipetą po 50 cm^3 rozcieńczonego 25 - krotnie roztworu wyjściowego, dodać do każdej szczyptę mureksydu, 30 cm^3 buforu amonowego i miareczkować roztworem EDTA.

3. Należy obliczyć teoretyczną zdolność wymienną Z_t badanego zeolitu 5A.
4. Korzystając z roztworu azotanu(V) kobaltu(II) o stężeniu około $0,14 \text{ mol/dm}^3$ należy w oparciu o odpowiednie obliczenia sporządzić dwa roztwory w kolbach o pojemności 100 cm^3 , o stężeniach odpowiadających dwóm różnym nadmiarom molowym m (podanym przez prowadzącego). Obliczyć orientacyjne stężenia roztworów I i II.
5. W oparciu o przedstawioną na rysunku poniżej krzywą TG dla zeolitu 5A należy obliczyć masę uwodnionego zeolitu, jaką należy odważyć, tak aby zawierała ona $1,0 \text{ gram}$ suchego związku.



6. W dwóch oznaczonych naczynkach wagowych należy odważyć na wadze technicznej obliczoną ilość uwodnionego zeolitu, a następnie oba naczynka przykryte pokrywką wraz z zeolitem zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku.
7. Do dwóch zlewek o pojemności 150 cm^3 należy wlać odpowiednio do jednej roztwór I a do drugiej roztwór II, wsypać odważone próbki zeolitów, wrzucić elementy mieszające i umieścić zlewki na mieszadłach magnetycznych w temperaturze pokojowej celem przeprowadzenia wymiany jonowej.
8. Aby móc dokładnie określić masy zeolitów użytych do wymiany jonowej, należy na wadze analitycznej zważyć naczynka wagowe bezpośrednio po przesypaniu z nich do zlewek zeolitów.

Wykonanie ćwiczenia 2 (na następnych zajęciach):

1. Po wymianie jonowej zeolity należy oddzielić na lejku Buchnera zeolity od roztworów na sączkach twardych. Przesącze przenieść ilościowo do kolb miarowych o pojemności 500 cm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Osady zeolitów należy przemyć wodą destylowaną.
2. Zeolity razem z sączkiem należy umieścić na szkiełku zegarkowym i suszyć w suszarce w temperaturze 100°C .
3. Obliczyć przybliżone stężenia rozcieńczonych przesączy oraz ilości EDTA o stężeniach $0,025\text{ mol/dm}^3$ i $0,01\text{ mol/dm}^3$ potrzebne do zmiareczkowania 50 cm^3 rozcieńczonych roztworów przesączy i zmiareczkować analogicznie z instrukcją zawartą w punkcie 2 ćwiczenia 1.
4. Wysuszone zeolity należy przekazać prowadzącemu, resztki badanych roztworów wylać do odpowiednich pojemników na odpady.

Opracowanie wyników:

- Uzyskane wyniki zestawić w tabeli 1, 2.
- W oparciu o wyniki uzyskane podczas miareczkowania należy obliczyć stężenia roztworów:
 - wyjściowego, roztworu I i roztworu II przed wymianą jonową.
- Należy obliczyć rzeczywisty nadmiar molowy μ_1 i μ_2 .
- W oparciu o wyniki uzyskane podczas miareczkowania należy obliczyć stężenia jonów Co^{2+} w przesączach.
- Obliczyć ilość moli jonów Co^{2+} biorącą udział w wymianie jonowej w oparciu o uzyskane wartości stężeń jonów w roztworach przed i po wymianie jonowej.
- Należy obliczyć stopień wymiany jonowej wyrażone jako S_w , S_{pm} oraz L .
- Przeanalizować jakie kationy w zeolicie mogły ulec wymianie jonowej, a następnie w oparciu o uzyskane wyniki podać wzory sumaryczne zeolitów po wymianie I i po wymianie II.
- Wyniki uzyskanych obliczeń zestawić w tabeli 1 - 4.
- Przeanalizować wnioski i źródła błędów.

Arkusz pomiarowy:

Tabela 1

Wyznaczanie stężenia roztworu wyjściowego, roztworu I i roztworu II przed wymiana jonową				
Miareczkowanie titrantem EDTA, C _{EDTA} =..... mol/dm ³				
Nr	Objętość titranta EDTA [cm ³]	Średnia objętość titranta EDTA [cm ³]	Obliczone stężenia [mol/dm ³]:	
1			Roztworu wyjściowego	
2			Roztworu I przed wymianą jonową	
3			Roztworu II przed wymianą jonową	
4			Obliczone rzeczywiste nadmiary molowe:	
			μ ₁ =	μ ₂ =

Tabela 2

Wyznaczanie stężenia jonów Co^{2+} w przesączu nr I			
Miareczkowanie titrantem EDTA, $C_{\text{EDTA}} = \dots\dots\dots \text{mol/dm}^3$			
Nr	Objętość titranta EDTA $[\text{cm}^3]$	Średnia objętość titranta EDTA $[\text{cm}^3]$	Obliczone stężenia jonów Co^{2+} w przesączu nr I $[\text{mol/dm}^3]$
1			
2			
3			
4			
Wyznaczanie stężenia jonów Co^{2+} w przesączu nr II			
Miareczkowanie titrantem EDTA, $C_{\text{EDTA}} = \dots\dots\dots \text{mol/dm}^3$			
Nr	Objętość titranta EDTA $[\text{cm}^3]$	Średnia objętość titranta EDTA $[\text{cm}^3]$	Obliczone stężenia jonów Co^{2+} w przesączu nr II $[\text{mol/dm}^3]$
1			
2			
3			
4			

Tabela 3

Wyniki obliczeń stopnia wymiany dla roztworów nr I i II									
Nr r-ro	Stężenie przed wymianą [mol/dm ³]	Stężenie po wymianie [mol/dm ³]	Różnica stężeń [mol/dm ³]	Ilość wymienionego kobaltu		Masa bezwodnego zeolitu [g]	S _w [-]	S _{pm} [%]	L [-]
				[mol]	[g]				
I									
II									

Tabela 4

Podsumowanie	
Wymiana	Wzór sumaryczny zeolitu
I	
II	