

## Effect of the clinoptilolite surface modification on the sorption of soluble organic compounds present in the wastewater.

Karolina Kędziora, Justyna Piasek, Justyna Szerement, Aleksandra Kwiecień, Jolanta Cieśla, Grzegorz Józefaciuk

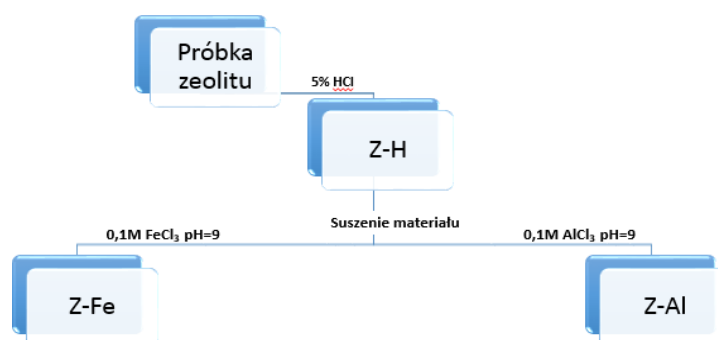
<sup>1</sup>Institut Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk  
Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, Polska  
kkedziora@iapan.lublin.pl

Substancje humusowe (HS) to główne składniki naturalnej materii organicznej (NOM) w glebie i wodzie, jak również geologicznych złóż organicznych, takich jak osady jeziorne, torfy, węgle brunatne i łupki. Odpowiedzialne są za bardzo charakterystyczny brązowy kolor ścieków, pochodzący od rozpadających się szczątków roślin i przyczyniają się również do brązowego lub czarnego koloru w glebach powierzchniowych. Wyróżnia się trzy klasy związków wchodzących w skład materiału humusowego: 1) kwasy humusowe – nierozpuszczalne w warunkach kwasowych, ale rozpuszczają się przy wyższych wartościach pH 2) kwasy fulwowe – rozpuszczalne w wodnych roztworach w szerokim zakresie pH 3) huminy – są nierozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH.

Celem badania była modyfikacja powierzchni zeolitu, aby umożliwić sorpcję ujemnie naładowanych cząstek kwasów humusowych ze ścieków.

Ze względu na strukturę zeolity mają nierównomiernie rozłożony ładunek ujemny. Powoduje to tworzenie się tzw. miejsc aktywnych. Ośrodki te przyciągają kationy, pozwalając na wymianę jonów i adsorpcję. Celem modyfikacji jonami żelaza i glinu było przyłączenie jonów Fe/Al do miejsca aktywnego, tym samym kompensując negatywny ładunek matrycy zeolitowej. Badania, wykazały, że następnie tworzone są mostki tlenowe, zawierające dwa atomy żelaza lub aluminium, ułatwiając tym samym sorpcję anionów.

Próbki zeolitu wstępnie aktywowano kwasem solnym w proporcji 1 do 3, uzyskując formę z odkrytymi centrami kwasowymi. Następnie próbki suszono w temperaturze 105 stopni Celsjusza. Następnym krokiem było zalewanie 200ml trójwartościowego chlorku żelaza lub glinu i pozostawienie na 4 godziny, od czasu do czasu mieszając. Po czasie czterech godzin wartość pH ustalono na 9, pozostawiając zeolit w roztworze modyfikującym. Po upływie jednej godziny, wszystkie próbki przemyto wodą i wysuszono w temperaturze 105 stopni Celsjusza. Począwszy od etapu pierwszego suszenia procedurę powtarzano trzy razy.

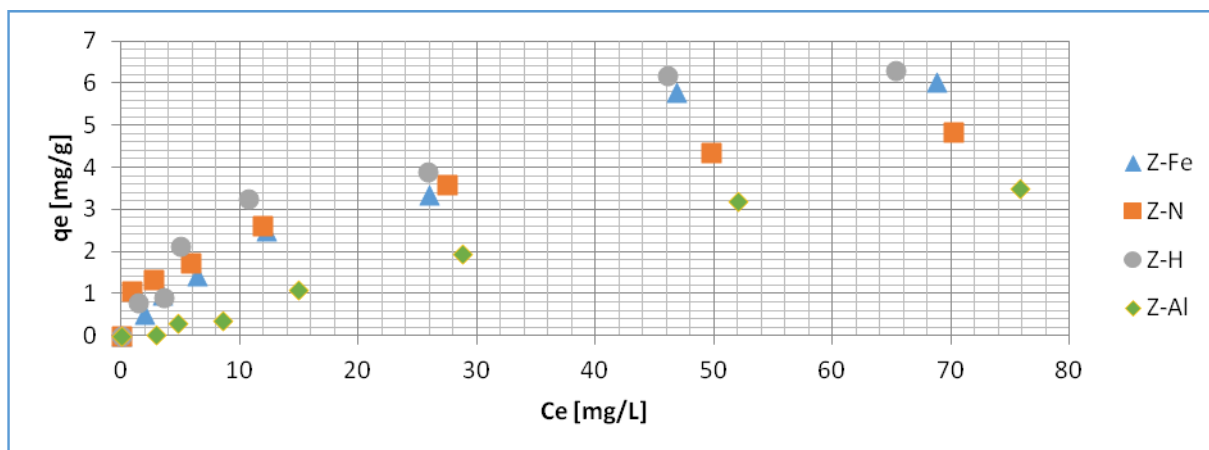


Rys.1 Schemat modyfikacji zeolitu.

Dla każdej otrzymanej próbki zmierzono wartość potencjału zeta. Pomiar przeprowadzono dla zawiesin 15 g frakcji stałej do 100 ml wody w sześciu powtórzeniach, biorąc pod uwagę wartości średnie w skali pH od 3 do 10, co jedną jednostkę. Badania wykonano przy użyciu aparatu Zetasizer Nano ZS Malvern Company, opartego na technologii dynamicznego rozproszenia światła. W celu zbadania powierzchni właściwej, określono ilość pochłoniętej i oddanej pary wodnej przez próbkę 30 mg zeolitu, przy użyciu The Dynamic Vapor Sorption System (DVS Intrinsic).

Do przeprowadzenia badania procesu sorpcji na wybranych adsorbentach użyto soli sodowej kwasu huminowego firmy Sigma Aldrich. Na wybranych czterech próbkach zeolitu naturalnego i modyfikowanego przeprowadzono proces sorpcji w warunkach statycznych. Złoże o masie 60 mg zalano 30 ml wcześniej przygotowanych stężeń kwasu humusowego. Po 20 dniach zmierzono stężenia w roztworach za pomocą spektrofotometru UV-VIS, opierając się na krzywej kalibracyjnej. Proces sorpcji rozpatrywano pod kątem izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha.

Wszystkie rodzaje modyfikacji powierzchni doprowadziło do zwiększenia pola powierzchni (S). Aktywacja HCl i stosowanie soli  $\text{FeCl}_3$  powodowało zwiększenie powierzchni od 60 (na naturalnych zeolitów) do około  $85 \text{ m}^2 / \text{g}$ . Najwyższe wartości odnotowano dla próbki zmodyfikowanej glinem. W większości przypadków wraz ze zwiększaniem się pH, potencjał elektrokinetyczny stawał się bardziej ujemny z powodu dysocjacji kationów z grup funkcyjnych na powierzchni. Klinoptilolit który został potraktowany HCl był wyjątkiem. Jego powierzchnia uzyskała dodatni ładunek elektryczny w szerokim zakresie pH i wynosiła od 4,3 do 8,7. Dlatego też, zeolit ZH najlepiej sorbował ujemnie naładowane cząstki. Współczynnik Q, czyli ilość zaadsorbowanej substancji w stosunku do masy złoże wynosił dla Z-H ponad 6,2 mg na g złoże. Wysoką wartość sorpcji uzyskano również dla zeolitu aktywowanego żelazem trójwartościowym, wartość Q wynosi maksymalnie 6 mg na gram złoże. Nieco niższe wyniki uzyskano dla zeolitu naturalnego i aktywowanego glinem, odpowiednio 5 mg i 3,5 mg. Materiały te przy pH 8 posiadały ujemny ładunek elektryczny powierzchni, jednak wartości potencjału zeta układały się w kolejności: -37.6 (Z-Fe), -46.3 (Z-N) i -51.3 (Z-Al.). Zatem w przypadku zeolitu modyfikowanego glinem występowało najsilniejsze odpychanie elektrostatyczne utrudniające sorpcję ujemnie naładowanych kwasów.



Wykres 1. Wyniki sorpcji kwasu humusowego na naturalnym zeolicie Z-N, zeolicie aktywowanym kwasem solnym Z-H oraz modyfikowanym żelazem Z-Fe i glinem Z-Al

## Bibliografia

Anielak A.M., (2006): Właściwości fizykochemiczne klinoptylolitu modyfikowanego ditlenkiem manganu, *Przemysł Chemiczny*, 85/7, str. 487- 492. Anielak A.M. (2000): *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, str. 330-332. Barczyk K., Król M., Mozgawa W., *Modyfikacja organiczna zeolitów pod kątem ich wykorzystania jako sorbentów anionów nieorganicznych*, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, *Sorbenty Mineralne*, str. 61-72. Capasso S., Salvestrini S., Coppola E., Buondonno A., Colella C., (2005): Sorption of humic acid on zeolitic tuff: a preliminary investigation. *Applied Clay Science*, 28, p. 159-165. Leone V., Iovino P., Canzano S., Salvestrini S., Capasso S., (2013): Water purification from humic acids by clinoptilolite rich-tuff, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, p. 3-6. Świdarska-Dąbrowska R., Schmidt R., Sikora A. (2011): Właściwości fizykochemiczne zeolitu modyfikowanego jonami żelaza. *Inżynieria Ekologiczna*, 24, p. 195-204. – Influence of the calcination temperature of iron modified zeolite on its chemical stability (pol.). Wang S., Peng Y. (2010); Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, str. 11-24.. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319. Polska Norma

Jakość gleby. Oznaczanie powierzchni właściwej gleby. Pomiar metodą adsorpcji pary wodnej. PN-Z-19010-1, 1999