

Vladimir O. Vasylechko, Łarysa O. Lebedynets, Galina. V. Gryshchouk,
Roman Leboda, Jadwiga Skubiszewska-Zięba

Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych

Klinoptylolit zalicza się do jednego z trzech – obok chabazytu i mordenitu – naturalnych zeolitów o największym znaczeniu praktycznym i handlowym [1]. Do potencjalnych zastosowań zeolitów, wynikających z ich właściwości, należą wymiana jonowa, sorpcja i desorpcja składników wód oraz adsorpcja gazów [1]. Autorzy prac [1,2] zwracają uwagę na fakt, że naturalne zeolity (w tym mordenit i klinoptylolit), pochodzące z rejonu Karpat, jak do tej pory nie znalazły większego zastosowania w praktyce adsorpcyjnej, co tłumaczy się m.in. odległością rynków zbytu od miejsc ich wydobycia. Niemniej jednak w literaturze można znaleźć publikacje dotyczące możliwości wykorzystania krajowych klinoptylolitów w różnych procesach adsorpcyjnych [3–8], jak również do usuwania azotu amonowego z roztworów wodnych [23].

Na podstawie badań właściwości adsorpcyjnych zakarpackiego klinoptylolitu w niniejszej pracy wykazano możliwości wykorzystania tego minerału do analizy zawartości chloroformu w wodzie. Substancja ta jest głównym przedstawicielem THM-ów, które powstają podczas chlorowania wody na skutek reakcji chloru z jej naturalnymi składnikami, jakimi są kwasy humusowe i fulwowe [9]. Badania wykazują, że chloroform dobrze adsorbuje się na węglach aktywnych [10] oraz na karbosislach [11].

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano zakarpacki klinoptylolit (Sokirnice, zachodnia Ukraina), o następującym składzie chemicznym [12]: SiO_2 – 66,88%, Al_2O_3 – 11,68%, CaO – 3,28%, K_2O – 2,89%, TiO_2 – 0,19%, FeO – 0,91%, Fe_2O_3 – 0,87%, MgO – 0,73%, Na_2O – 0,50%, MnO – 0,09%, H_2O – 12,88%, przy czym zawartość zasadniczego minerału w kopalinie wynosiła 85+90%. Po zmieleniu i przesianiu naturalnego klinoptylolitu do badań zastosowano frakcję ziaren o wymiarach $0,71 \pm 0,80$ mm, którą następnie przemyto wodą destylowaną, po czym wygrzano w temperaturze 110°C w czasie 2,5 godz.

Badania właściwości adsorpcyjnych klinoptylolitu prowadzono w warunkach nieprzepływowych. Do kolby stożkowej o pojemności 200 cm^3 , zawierającej 1 g klinoptylolitu, odmierzone $50 \pm 100\text{ cm}^3$ analizowanej wody, w której stężenie chloroformu wynosiło $10 \pm 1000\text{ mgCHCl}_3/\text{m}^3$. Zawartość kolby od czasu do czasu mieszano przez 30 min, po czym adsorbent odsączono i przemyto wodą destylowaną. Desorpcję chloroformu z powierzchni klinoptylolitu prowadzono za pomocą 1 cm^3

eteru dietylowego. Jako eluent zaadsorbowanego chloroformu stosowano również n-heksan, lecz okazał się on mniej efektywny od eteru dietylowego.

Stężenie chloroformu mierzono na chromatografie gazowym typu 3700 (Rosja) z detektorem wychwytu elektronów z kolumną $1\text{ m} \times 3\text{ mm}$, wypełnioną nośnikiem Chromaton Super (Czechy), pokrytym olejem silikonowym OV-17 (5%). Temperatura kolumny wynosiła 85°C , dozownika – 110°C , natomiast detektora – 250°C . Prędkość przepływu gazu nośnego (azotu) wynosiła $24\text{ cm}^3/\text{min}$, a objętość próbki wprowadzanej na kolumnę – $0,4\text{ }\mu\text{l}$.

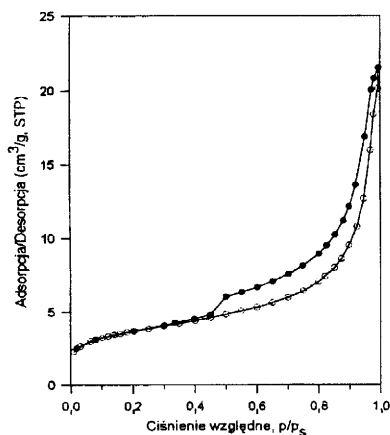
Niskotemperaturową (-196°C) izotermę adsorpcji-desorpcji azotu zmierzono na aparacie Micromeritics model ASAP 2010 (V-2,00, Norcross GA, USA), na podstawie której obliczono wielkość powierzchni właściwej (S_{BET}), całkowitą objętość porów (V_p), średni promień porów (R_{sr}), powierzchnię mikroporów (S_m) oraz rozkład objętości porów według ich promienia.

Analizę termiczną w zakresie temperatur $20 \pm 1000^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) wykonano na derywatografie firmy MOM-Budapeszt, w atmosferze powietrza. Oprócz tego badano desorpcję wody w warunkach *quasi*-izotermicznych z wyjściowego klinoptylolitu oraz próbek wygrzewanych w temperaturach 110°C i 650°C . Te dwie ostatnie próbki otrzymano ogrzewając wyjściowy klinoptylolit do temperatury 110°C lub 650°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), po czym utrzymywano próbki w danej temperaturze w czasie 2,5 godz. Adsorpcję wody na badanych klinoptylolitach w temperaturze pokojowej prowadzono w czasie 72 godz., umieszczając w tym celu próbki w eksykatorze zawierającym nasyconą parę wodną. Zdjęcia powierzchni klinoptylolitu wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Tesla (model BS 613).

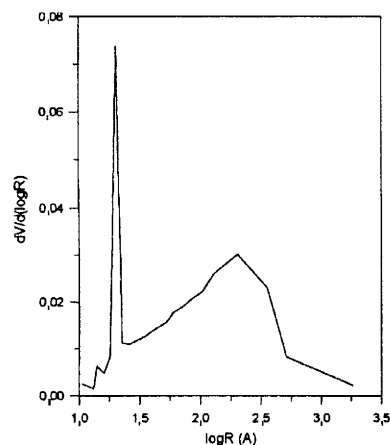
Wyniki badań

Struktura porowata

Na rysunku 1 pokazano przebieg niskotemperaturowej izotermy adsorpcji-desorpcji azotu na badanym klinoptylolicie. Kształt uzyskanych izoterm adsorpcji i desorpcji był charakterystyczny dla adsorbentów, których pory stanowią płaskie szczeliny pomiędzy dwoma równoległymi płaszczyznami kryształów [13], co było zgodne ze strukturą klinoptylolitu [17]. Rysunek 2 przedstawia różniczkowe rozkłady objętości porów według ich promienia w naturalnym klinoptylolicie. Jak widać, miał on biporową strukturę, w której można wyróżnić jednorodnie wąskie pory o promieniu dominującym około $18 \pm 19\text{ }\text{\AA}$ oraz pory o promieniu powyżej $20\text{ }\text{\AA}$, charakteryzujące się szerokim zakresem rozmiarów. Promień dominujący tych porów wynosił $150\text{ }\text{\AA}$. Badany adsorbent był zatem geometrycznie heterogeniczny.



Rys. 1. Izoterma adsorpcji-desorpcji azotu na naturalnym klinoptylolicie



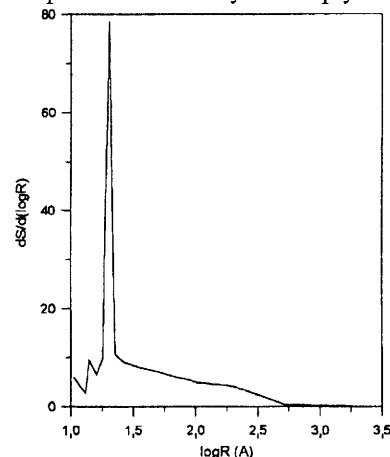
Rys. 2. Rozkład objętości porów według ich promienia w naturalnym klinoptylolicie

W tabeli 1 zestawiono parametry struktury porowatej klinoptylolitu. Charakteryzował się on małą powierzchnią właściwą, przy czym objętość porów (V_p) była typowa dla zeolitów [14]. Na podstawie obliczeń wykonanych metodą *t*-plot [13] można stwierdzić w strukturze porowatej klinoptylolitu obecność mikroporów.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej klinoptylolitu

S_{BET} m^2/g	V_p cm^3/g	R_{sr} $\text{\AA}$	S_m m^2/g
13,1	0,0246	38	2,97

Na rysunku 3 pokazano udział porów o określonych rozmiarach w całkowitej powierzchni właściwej badanego klinoptylolitu. Przebieg tej krzywej potwierdził obecność pewnej ilości mikroporów w naturalnym klinoptylolicie.



Rys. 3. Różniczkowe rozkłady wielkości powierzchni klinoptylolitu według promienia porów

Na rysunku 4 przedstawiono fotografię naturalnego klinoptylolitu, obrazującą przy różnych powiększeniach morfologię powierzchni tego adsorbentu. Ziarna klinoptylolitu (rys.4a) były nieregularne, a ich powierzchnia raczej złożona; znajdowały się na niej jakby oddzielne aglomeraty, widoczne również przy powiększeniu 3000-krotnym (rys.4b). Naturalny klinoptylolit miał jednak dobrą wytrzymałość mechaniczną. Na rysunku 4b widać makroporowate kanały o różnej długości. Szerokość najwęższych kanałów była rzędu 3÷4 tysiące Å.



Rys. 4. Fotografie skaningowe powierzchni naturalnego klinoptylolitu (A – powiększenie 500-krotne, B – powiększenie 3000-krotne)

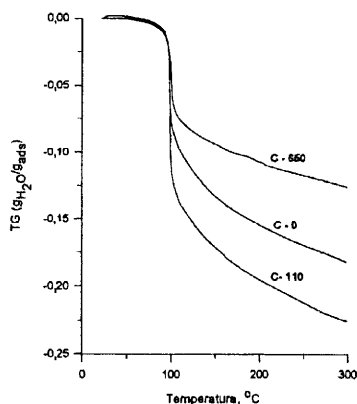
Zdjęcia na rysunku 4 pokazują tylko makrostrukturę badanego klinoptylolitu, natomiast nie widać na nich tych porów, które stwierdzono na podstawie badań sorptomatycznych (rys.3).

Właściwości termiczne

Właściwości adsorpcyjne naturalnych zeolitów na ogół zależą od temperatury wstępnej obróbki [14], przy czym ich pojemność adsorpcyjna w pewnych temperaturach może gwałtownie zmaleć. Ponieważ naturalne zeolity są zhydratyzowane, dlatego też już od dawna właściwości wody zawartej w zeolitach były przedmiotem zainteresowania wielu autorów [14]. W badaniach własnych stwierdzono, że pojemność adsorpcyjna klinoptylolitu względem chloroformu nie zależała od wstępnej termicznej obróbki tego adsorbentu w temperaturach do 200 °C. Pojemność adsorpcyjna klinoptylolitu wygrzewanego w temperaturach 110 °C, 150 °C i 200 °C w stosunku do chloroformu była stała i wynosiła 7,4 mg/g. Oznacza to, że zarówno do adsorpcji jak i zateżnienia chloroformu zawartego w wodach, w tym również w śladowych ilościach, można wykorzystać nieobrobiony termicznie naturalny klinoptylolit.

Klinoptylolit należy do tej grupy zeolitów, w której krzywe dehydratacji – jako funkcje temperatury próbki – nie mają charakteru skokowego, czemu towarzyszą zmiany w strukturze zeolitu, lecz zmieniają się w sposób płynny, czyli w szkielecie zeolitu nie następują istotne zmiany. W przypadku badanego klinoptylolitu stwierdzono, że minimum na krzywej DTA występowało przy temperaturze około 150 °C, zaś całkowita utrata wody zeolitycznej następowała w temperaturze >650 °C, co można uznać za zgodne z danymi literaturowymi [15]. W ostatnich latach wykazano nowe możliwości metody termogravimetrycznej, zwłaszcza jej wariantu *quasi*-izotermicznego [16,17], wykorzystywanego do badania właściwości warstewek różnych cieczy, w tym wody znajdującej się na powierzchni adsorbentów. Na rysunku 5 pokazano jedną z możliwych zależności otrzymanych tą metodą.

Krzywe na rysunku 5 pokazują przebiegi desorpcji wody wraz ze zmianą temperatury próbki, na których można wyróżnić



Rys. 5. Termodesorpcja wody w warunkach quasizotermicznych z powierzchni klinoptylolitu naturalnego (C-0) oraz wygrzewanego w temperaturach 110 °C (C-110) i 650 °C (C-650)

dwa zasadnicze etapy odparowania wody: w części ostrego schodzenia krzywej TG w pobliżu 100 °C (do punktu przegięcia) oraz na odcinku jej łagodnego spadku wraz ze wzrostem temperatury do 300 °C. Taki przebieg krzywych TG związany był z różnymi stanami energetycznymi zaadsorbowanej wody. Na podstawie badań warstewek wody na powierzchni różnych adsorbentów metodą ^1H NMR [18], w tym i zeolitów [19], wyróżniono dwa rodzaje wody, tj. słabo i silnie związaną z adsorbentem, natomiast w pracy [20] pokazano ściśle korelacje pomiędzy danymi otrzymanymi metodą ^1H NMR oraz pomiarami termogravimetrycznymi, dotyczącymi zaadsorbowanej wody na zeolitach. Tak więc na rysunku 5 odcinek pierwszy (do punktu przegięcia) odpowiada wodzie słabo związanej, natomiast odcinek drugi (od 100 °C do 300 °C) – wodzie silnie związanej.

Jak widać z rysunku 5, wstępna obróbka termiczna naturalnego klinoptylolitu wywarła zauważalny wpływ zarówno na jego ogólną pojemność sorpcyjną, jak i ilość wody zaadsorbowanej słabo i silnie (tab.2). Ogrzewanie próbki w niskiej temperaturze (110 °C) nie wywarło istotnego wpływu na ilość wody silnie zaadsorbowanej, wzrosła natomiast – w stosunku do próbki naturalnej – ilość wody słabo zaadsorbowanej. Dla próbki wygrzewanej w tej temperaturze uzyskano najlepsze rezultaty zateżenia chloroformu z roztworów wodnych. Ponieważ sygnalizowane tutaj badania wymagają osobnego omówienia, więc można jedynie odnotować, że próbka wygrzewana w temperaturze 650 °C charakteryzowała się zupełnie innymi wielkościami adsorpcji wody, zarówno słabo jak i silnie związanej (tab.2). Istotny był również fakt, że w ten sposób przygotowany adsorbent nie nadawał się do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych.

Tabela 2. Charakterystyka warstewek wody zaadsorbowanej na powierzchni klinoptylolitu wyjściowego (0) oraz wygrzewanego w temp. 110 °C i 650 °C (pomiar termodesorpcji wody w warunkach quasizotermicznych)

Temperatura wygrzewania sorbentu, °C	Woda całkowita $\text{gH}_2\text{O/gads}$	Woda słabo związana $\text{gH}_2\text{O/gads}$	Woda silnie związana $\text{gH}_2\text{O/gads}$
0	0,182	0,075	0,107
110	0,226	0,116	0,110
650	0,126	0,051	0,075

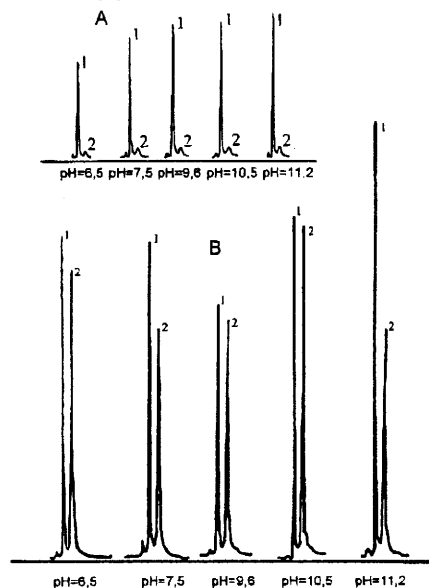
Adsorpcja chloroformu

Z praktycznego punktu widzenia ważne było ustalenie kinetyki procesu adsorpcji chloroformu na badanym klinoptylolicie. Badania przeprowadzone na roztworach rozcieńczonych ($10+1000 \text{ mgCHCl}_3/\text{m}^3$) wykazały, że praktycznie pełna adsorpcja tej substancji z wody nastąpiła podczas kontaktu klinoptylolitu z roztworem w ciągu 30 min (tab.3). Adsorpcja chloroformu na badanym klinoptylolicie była procesem szybkim, bowiem już po czasie 60 s praktycznie 75% chloroformu uległo adsorpcji.

Tabela 3. Kinetyka adsorpcji chloroformu z wody na klinoptylolicie

Czas kontaktu, s	Wielkość adsorpcji, %
10	8
60	74
600	85
1800	99

Stwierdzono, że chloroform adsorbował się na klinoptylolicie z roztworów wodnych o różnym odczynie. W szczególności, podczas adsorpcji chloroformu na klinoptylolicie z roztworów wodnych o $\text{pH}=2,0+11,5$, nie zaobserwowano zasadniczych różnic w zdolności adsorpcyjnej tego zeolitu. Daje to możliwość prowadzenia procesu zateżenia chloroformu zarówno z wód naturalnych, jak również z większości ścieków bez wstępnej neutralizacji próbki. Na rysunku 6 zestawiono kilka chromatogramów uzyskanych podczas analizy chloroformu zawartego w wodach charakteryzujących się różnymi wartościami pH. Na kolumnie chromatograficznej dozowano po 0,4 μl ekstraktu n-heksanowego. Stężenie chloroformu w wodzie wynosiło 0,1 $\text{gCHCl}_3/\text{m}^3$. Do ekstrakcji chloroformu zawartego w 10 cm^3 wody użyto 1 cm^3 n-heksanu. Ekstrakcję prowadzono po 30 minutowym kontakcie klinoptylolitu (wygrzewanego w czasie 2,5 godz. w temp. 110 °C) z wodą, jak też bez jej kontaktu z adsorbentem.



Rys. 6. Chromatogramy heksanowych ekstraktów z wody zawierającej chloroform (A – po kontakcie z klinoptylolitem, B – bez kontaktu; 1 – heksan, 2 – chloroform)

Stwierdzono również, że efektywność adsorpcji chloroformu na klinoptylolicie zwiększała się wraz ze wzrostem średnicy jego ziaren. W badaniach zastosowano następujące frakcje ziaren adsorbentu: 0,35+0,50 mm, 0,50+0,71 mm oraz 0,71+0,80 mm, uzyskując dla nich odpowiednie pojemności adsorpcyjne: 1,5, 3,4 i 7,4 mgCHCl_3/g . Wyniki te mogą mieć znaczenie dla ewentualnego wykorzystania klinoptylolitu do usuwania trihalometanów z wody na skalę techniczną, gdzie – ze względu na efekty hydrodynamiczne – stosuje się złoża o możliwie dużych wielkościach ziaren. Również kinetyka adsorpcji chloroformu na klinoptylolicie była korzystna z punktu widzenia oczyszczania wód, co świadczy o tym, że badany klinoptylolit charakteryzował się zaletami, które mogą być wykorzystane nie tylko w chemii analitycznej, lecz również w technologii oczyszczania wód.

Przedstawioną metodykę zateżenia i usuwania chloroformu z roztworów wodnych zastosowano do analizy jakości wody do picia metodą chromatografii gazowej (tab.4). Uzyskane dane świadczą o tym, że stężenie chloroformu w wodzie nie przekraczało wartości dopuszczalnej przyjętej na Ukrainie (60 mg/m^3).

Tabela 4. Wyniki analizy chromatograficznej wody wodociągowej na zawartość chloroformu (n=5, P=0,95)

Data poboru próbki	CHCl ₃ mg/m ³	$\Delta\bar{x}$	Sr
07-06-96	50	5	0,081
09-08-96	46	5	0,085
17-10-96	35	4	0,100
28-01-97	39	5	0,098
20-03-97	30	6	0,150
26-05-97	45	5	0,088
10-07-97	52	5	0,080
25-09-97	37	5	0,098
27-11-97	32	6	0,140

Podsumowanie

W badaniach wykazano, że w zastosowanych warunkach efektywność odzysku chloroformu z roztworów wodnych można ocenić na 97+99%. Oznacza to, że badany klinoptylolit miał dużą potencjalną przydatność nie tylko jako adsorbent do izolowania i zateżnienia chloroformu zawartego w roztworach wodnych, lecz również w technologii oczyszczania wód, tj. do usuwania z nich związków chloroorganicznych. Jak do tej pory adsorbent ten zastosowano do ograniczenia skutków awarii czarnobylskiej, a głównie do usuwania jonów Cs⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ i NH₄⁺ oraz zmniejszenia liczby mikroorganizmów zawartych w wodach [1]. Warto odnotować, że klinoptylolit pochodzący z Azerbejdżanu, podobny do zakarpacciego, zalecono jako sorbent do oczyszczania ścieków kwaśnych z substancji chloroorganicznych, w szczególności chloroformu [21], jak też do osuszania rozpuszczalników organicznych [22].

Pracę wykonano w ramach grantu KBN nr 3T09A 036 11, przy częściowym finansowaniu przez Ministerstwo Edukacji Ukrainy.

LITERATURA

1. D. RÓŻYCKA, M. STECHMAN: Zeolity naturalne – możliwości i sytuacja rynkowa. I. Występowanie, właściwości i zastosowanie. Chemik, 1997, nr 1, ss. 8–14.
2. D. RÓŻYCKA, M. STECHMAN: Zeolity naturalne – możliwości i sytuacja rynkowa. II. Produkcji zeolitów naturalnych, Chemik, 1997, nr 2, ss. 39–41.
3. E. DRĄG: Badanie przydatności zeolitów z naturalnych glinokrzemianów w procesach odsiarczania gazów. Przem. Chem., 1996, nr 3, ss. 103–106.
4. R. PODSTOLSKI: Zeolity karpaccie – nowy przyszłościowy surowiec mineralny. Przegląd Geologiczny, 1994, vol. 42, nr 6, ss. 483–486.
5. T. WIESER: Zeolity – kopaliny XXI wieku. Przegląd Geologiczny, 1994, vol. 42, nr 6, ss. 477–482.
6. J. KALETA: Usuwanie zanieczyszczeń ropopochodnych z wody na złożu klinoptylolitowym. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, ss. 173–184.

7. V. O. VASYLECHKO, L. O. LEBEDYNETS, G. V. GRYSHCHOUK, Y. B. KUZMA, L. O. VASYLECHKO, T. M. BERNATSKA: Adsorption of copper on transcarpathian mordenite. Ads. Sci. Technol., 1996, Vol. 14, No. 6, pp. 267–279.
8. V. O. VASYLECHKO, L. O. LEBEDYNETS, G. V. GRYSHCHOUK, R. LEBODA, J. SKUBISZEWSKA-ZIĘBA: (praca przygotowana do druku).
9. J. NAMIEŚNIK et al.: Secondary effects and pollutants of the environment. Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1993, ss. 114–121.
10. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, J. KLINIK, M. GWIZDALSKI: Adsorpcja chloroformu z fazy gazowej na węglach aktywnych. Ochrona Środowiska, 1996, nr 3(62), ss. 3–9.
11. R. LEBODA, A. GIERAK, P. GROCHOWICZ: Wykorzystanie karbosili do analizy organicznych zanieczyszczeń wody. Ochrona Środowiska, 1987, nr 2–3(32–33), ss. 61–64.
12. A. V. ERSHOV, L. V. JAROMENKO et al.: Geologija, fiziko-khimicheskie svojstva i primienienie prirodných tseolitov. Metsniereba, Tbilisi 1985, s. 339.
13. S. J. GREGG, K. S. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London 1982.
14. D. W. BRECK, Zeolite molecular sieves – structure, chemistry, and use. J. Wiley & Sons, New York 1974.
15. G. W. CICISZWILI, T. G. ANDROKASZWILI, G. N. KIROW, Ł. D. FILIZOWA: Zeolity naturalne. WNT, Warszawa 1990.
16. P. STASZCZUK: Application of programmed thermodesorption of the liquid under quasi-isothermal conditions to investigate physico-chemical properties of liquid layers and solid surfaces. Journal Thermal Anal., 1992, 38, pp. 23–25.
17. P. STASZCZUK, R. DOBROWOLSKI, M. JARONIEC: Investigations of water film on the surface of activated carbons by thermal analysis. Langmuir, 1992, 8, p. 229.
18. V. V. TUROV, R. LEBODA, V. I. BOGILLO, J. SKUBISZEWSKA-ZIĘBA: Study of hydrated structures on the surface of mesoporous silicas and carbosils by ¹H NMR spectroscopy of adsorbed water. Langmuir, 1997, 13(5), p. 1237.
19. V. V. TUROV, V. V. BREI, K. N. KHOMENKO, R. LEBODA: Adsorption of water in pores of silicalite according to the data of the ¹H NMR spectroscopy of adsorbed molecules. Zeolites, 1998 (w druku).
20. V. V. TUROV, S. CHODOROWSKI, R. LEBODA, J. SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, V. V. BREI: Thermogravimetric and ¹H NMR spectroscopy studies of water on silicalites. Colloids and Surfaces A., 1998 (w druku).
21. S. M. RUSTANOV, A. I. JAKUBOV i in.: Geologia, fiziko-khimicheskie svojstva i primienienie prirodných tseolitov. Metsniereba, Tbilisi 1985, s. 332.
22. T. ANDROKASHVILI, T. KORDZAKHIA, L. EPRIKASHVILI, E. GAMHRELIDZE: Zeolite application for desiccation of solvents used in HPLC. Chem. Anal., 1997, 42, p. 555.
23. Z. KUROWSKI: Wykorzystanie krajowych klinoptylolitów do usuwania azotu amonowego w odnowie wody. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, raport nr 485, Wrocław 1978.

On the Utility of Transcarpathian Clinoptylolite in the Adsorption of Chloroform from Aqueous Solutions

The objective of the study was to determine the sorbing capacity of the Transcarpathian clinoptylolite (Ukraine) when applied to chloroform separation from aqueous solutions. Analyses and measurements included the chemical parameters and porosity of the mineral, as well as the effect of processing temperature, grain size distribution and pH (of the aqueous solution) on the sorbing properties with respect to water

and chloroform. The efficiency of chloroform sorption from the aqueous solution ranged from 97 to 99%. This is an indication that the clinoptylolite has a great potential for being effectively used as a sorbent in the concentration of chloroform occurring in aqueous solutions. The properties of the clinoptylolite make it applicable not only to analytical procedures, but also to water treatment.