

Syntetické zeolity a jejich iontovýměnné vlastnosti pro zinečnaté ionty

Eugen Špot

Bakalářská práce

2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Eugen Spot**
Osobní číslo: **T21967**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Syntetické zeolity a jejich iontovýměnné vlastnosti pro zinečnaté ionty**

Zásady pro vypracování

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Proveďte měření základních parametrů (pH, atd.) vodného roztoku po přidání syntetických zeolitů v čase.
3. Změřte pomocí AAS a ETA-AAS koncentrace sledovaného iontu odebraného ze směsi v daném čase.
4. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. SELS, Bert a Leonid KUSTOV. *Zeolites and Zeolite-like Materials* [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2019-10-21]. DOI: 10.1016/C2014-0-00257-2. ISBN 9780444635068.
2. CLARK, James H; RHODES, Christopher N.. (2000). *Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*. Royal Society of Chemistry. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003RQML1/clean-synthesis-using/zeolitic-materials>.
3. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 21. února 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci - nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům.

Prohlašuji, že

- elektronická a tištěná verze bakalářské práce jsou totožné;
- na bakalářské práci jsem pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

1) zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47b Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydávalečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

2) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

3) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst.

3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tahle bakalářská práce se zabývá iontovýměnnou, syntetickými zeolity a jejich vlastnostmi pro zinečnaté ionty. Připravil jsem sérii měření, kde jsem na komerční zeolity sorboval v roztoku síranu zinečnatého, různě dlouhou dobu, s cílem snížit obsah zinku ve vodě a simulovat tím likvidaci výluhu odpadu z galvanického průmyslu. Následně jsem podrobil tyto zeolity termální úpravě a sledoval, jak tato úprava ovlivnila úbytek zinečnatých iontů ve vodě. Úbytek zinku jsem pozoroval pomocí AAS (atomové absorpční spektrometrie). Nejlepší sorpce bylo dosaženo pomocí Zeolitu S (Mineral products s.r.o.), kterým se odstranilo přes 77 % zinku v roztoku.

Klíčová slova: zeolit, syntéza, iontovýměna, zinek, atomová absorpční spektrometrie;

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with ion exchange, synthetic zeolites and their properties for zinc ions. I prepared a series of measurements, where commercial zeolites were sorbed in zinc sulfate solution, for various periods of time, in a way to achieve reduction of the zinc content and simulate the disposal of leachate of galvanic industry waste. Then, I subjected these zeolites to a thermal treatment and observed how this treatment affects the loss of zinc ions in the water. Reduction of zinc content was measured by AAS (atomic absorption spectroscopy). Best sorption was achieved by Zeolit S (Mineral products s.r.o.), which removed over 77 % of zinc content.

Keywords: zeolite, synthesis, ion-exchange, zinc, atomic absorption spectroscopy;

Chci moc poděkovat svému vedoucímu práce, panu Štěpánovi Vintrovi, Ing. PhD. , který nade mnou nezlomil hůl, vedl mě a motivoval až do poslední chvíle. Moc mě to bavilo a doufám, že budu mít možnost s ním ještě někdy v budoucnu spolupracovat.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ZEOLITY	12
1.1 HISTORIE	12
1.2 STRUKTURA	13
1.3 TYPY	14
1.3.1 Přírodní zeolity	15
1.3.2 Syntetické zeolity	15
1.4 SYNTÉZA	16
1.4.1 Syntéza zeolitů	16
1.5 VYUŽITÍ	18
1.5.1 Molekulová síta	18
1.5.2 Jiné	18
1.6 IONTOVÝMĚNA	19
1.6.1 Historie	19
1.6.2 Mechanismus.....	20
1.6.3 Vliv pH a teploty	21
1.7 ZINEK.....	22
2 INSTRUMENTACE	23
2.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE.....	23
2.2 RENTGENOVÁ FLUORESCENCE	24
3 EXPERIMENT	26
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	26
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	26
3.3 METODIKA	27

4	VÝSLEDKY A DISKUZE	30
4.1	CHARAKTERISTIKA ZEOLITŮ	30
4.2	SORPCE ZINEČNATÝCH IONTŮ	31
4.3	MĚŘENÍ VODIVOSTI	35
4.4	MĚŘENÍ PH.....	37
	ZÁVĚR	39
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
	SEZNAM OBRÁZKŮ	45
	SEZNAM TABULEK	46
	SEZNAM PŘÍLOH	47

ÚVOD

Zeolity jsou minerály na bázi křemíku a hliníku. Je jich mnoho druhů a mají široké využití v mnoha technických odvětvích díky svým pozoruhodným fyzikálně-chemickým vlastnostem.

V této bakalářské práci se zkoumali právě dva z této řady minerálů. Cílem práce bylo sledovat iontovýměnné vlastnosti těchto zeolitů pro zinečnaté ionty za účelem zjistit, jak dobře lze těmito zeolity odstranit zinek z vody. Tím byla simulována likvidace odpadu z galvanického průmyslu. Také jsme zeolity různě upravovali a měnili dobu, po kterou „čištění“ vody probíhalo kvůli optimalizaci tohoto procesu.

K měření jsme použili metody jako atomová absorpční spektrometrie nebo rentgenová fluorescenční analýza. Také byla celou dobu zaznamenávána hodnota pH a vodivosti vodného roztoku.

Podářilo se nám zjistit vliv různých podmínek na tenhle proces, jak ho ovlivňují a při jsou konkrétní zeolity nejúčinnější.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZEOLITY

1.1 Historie

Poprvé byl pojem „zeolite“ použit Švédským geologem Axelem F. Cronstedtem ve své práci v roce 1756. Zeolit jím byl popsán jako minerál uvolňující vodu při zahřívání, se schopností ji při nízké teplotě navázat zpátky. „Termín pochází z řeckých slov *zein* (vařit) a *lithos* (kámen).“ Dnes nazýváme Cronstedtem popisovaný minerál jako stilbit (viz *obr. 1*).[1]

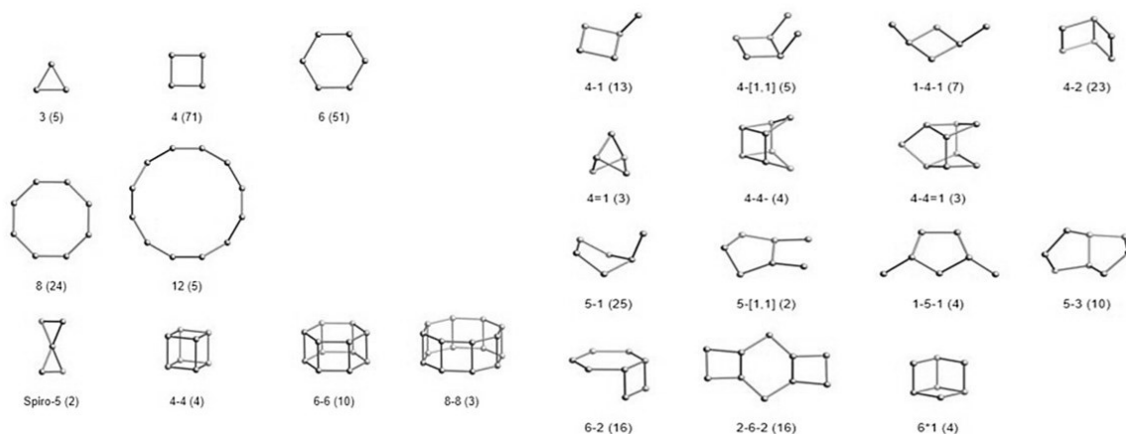


Obr. 1: Stilbit [2]

Historie uměle vytvořených zeolitů sahá až do roku 1862, kdy francouzský chemik Sainte-Clair Deville připravil v laboratoři levynite. Základy moderní syntézy zeolitů ale byli položeny koncem 40. let 20. století výzkumem R. M. Barrera a Roberta Milona. Barrer zkoumal změnu minerálních fází v prostředí silných solných roztoků a vystavení teplotě až 270°C. Barrerovi se tak podařilo připravit první zeolit, který se nevyskytoval v přírodě. Milton měl jiný přístup, prosazoval použití reaktivnější vstupní látky (např. čerstvě připravený hlinito-křemičitanový gel), což by umožnilo syntézu za méně náročných podmínek. Nakonec se Miltonovi podařilo tímto způsobem objevit nové struktury zeolitů. Do konce roku 1953 měl Milton s svými kolegy na účtě syntézu 20 různých zeolitů, z toho 14 neznámých jako přírodní minerály.[3]

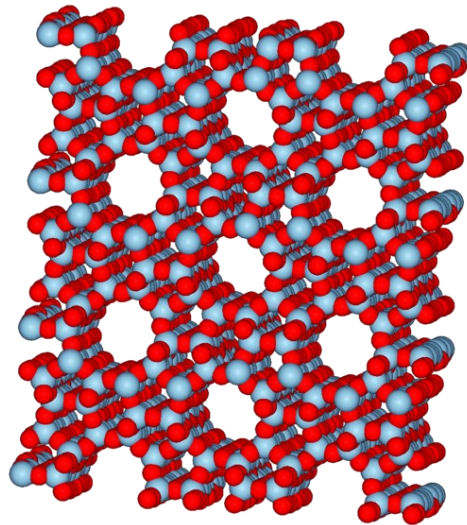
1.2 Struktura

SiO_4 a AlO_4^- jsou základní stavební jednotkou zeolitu a mají tvar tetraedru (čtyřstěnu). Sdílením vrcholových kyslíků vzniká struktura s mřížkovými dutinami (póry), které jsou vzájemně propojeny do kanálů. „Základní konfigurace jsou smyčky 4, 5, 6, 8, 10, 12 a 14 tetraedrů. Vzájemně propojené smyčky utvářejí větší a komplikovanější polyedrické klece.“ Složením tetraedrů (základních stavebních jednotek) vznikají tzv. sekundární (druhotní) stavební jednotky ať už dvou (čtverec, pětiúhelník...) nebo trojrozměrné (krychle, šestiboký hranol...) (viz Obr. 2).[3]



Obr. 2: Sekundární stavební jednotky zeolitů [4]

Zeolity jsou zajímavé právě tím, že mají tyto dutiny větší než ostatní tektosilikáty (SiO_4 tetraedrické struktury). Vstupní okna kanálů mají rozměry 0,3 až 1 nm (čím víc tetraedrů ve smyčce, tím větší průměr). Fakt, že mají zeolity přesně definovaný průměr kanálové struktury je odlišuje od ostatních porézních látek jako například aktivní uhlí. Velikost kanálů umožňuje např. molekulám vody vstupovat a opouštět vnitřní strukturu zeolitu bez jejího poškození (viz 1.1). Pro představu, na obr. 3 je model zeolitu, kde červené sféry představují atomy kyslíku (molekula vody je pouze o dva atomy vodíku větší než samotný kyslík) [5]



Obr. 3: model zeolitu s deseti uzlovými tetraedry [6]

Co se týká náboje na mřížce, čtyřvázný křemík navázaný na 4 atomy kyslíku je neutrální. Jelikož je ale hliník pouze třívázný, vzniká na mřížce záporný náboj, který musí vyrovnávat komplexy hydratovaných kationtů (nejčastěji Na, K, Ca). Ty jsou prostorově umístěné v dutině zeolitu, což mimochodem ulehčuje proces zvaný iontovýměna (viz kapitola 1.6). [7]

1.3 Typy

Podle poměru Si:Al se zeolity dělí na vysokosilikátové (Si:Al <10) a s nízkým poměrem (Si:Al >10). Z důvodu elektrostatických sil vazba Al-O-Al nevzniká (Löwensteinovo pravidlo). Vyplývá z toho ale, že poměr Si:Al nemůže být nikdy větší, než 1:1. Další pravidlo, Dempseyho, je předpoklad, že anionty hliníku zaujímají vzájemně co nejvzdálenější pozice. Přesto byla dokázána přítomnost „párů hliníků“ Al-O-Si-O-Al, (což ovlivňuje redoxní vlastnosti). Dále zeolity dělíme podle počtu uzlových atomů (atomů tvořících obvod dutiny), které jsou mírou velikosti kanálů. Dělíme je na úzkoporézní (≤ 8), středněporézní (10) a vysokoporézní (≥ 12). [7]

U syntetických zeolitů je možné dosáhnout poměr ∞ (čistě silikátové) zatímco v přírodě nalezený zeolit s nejvyšším dosaženým poměrem má hodnotu pouze 7,6 (mutinait). Zeolity s vysokým obsahem hliníku jsou spíše hydrofilní, zatímco vysokosilikátové mají tendenci být hydrofobní. I sorpční vlastnosti jsou proto ovlivněny polaritou (poměrem Si:Al).[8]

1.3.1 Přírodní zeolity

Přírodní zeolity lze definovat empirickým vzorcem $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, kde M reprezentuje kationt. V přírodě se vyskytuje cca 50 zeolitů které se liší strukturou tak i poměrem Si/Al. Nejvíce se vyskytují zeolity v rudách, magmatických a metamorfovaných horninách, vitroklastických sedimentech postižených diagenetickými procesy nebo slabou metamorfózou. Také běžně vyplňují pukliny mezi vrstvami v základní hmotě horniny. Jsou tvořeny vodou až do 25 % jejich hmotnosti a vyznačují se vysokou hodnotou měrného povrchu.[9, 10]

Ekonomicky nejvýznamější jsou nahromaděné zeolity v sedimentech za všech typů jejich výskytu, ať už v jezerech (phillipsit, erionit...) půdním prostředí (natrolit, chabazit...) nebo hluboko v moři (klinoptilolit, analcim,...). [10]

1.3.2 Syntetické zeolity

Velká většina syntetických zeolitů byla syntetizována v laboratoři s velkou podobností k přírodním zeolitům. Menší část je unikátní jak ve struktuře, tak vlastnostech a v přírodě se nenachází. Mezi významné synteticky vyrobené zeolity lze zařadit Zeolit A, který vznikl spojením podjednotek sodalitu a foidu a vyznačuje vysokým procentem dutin schopných iontovýmění. Často je znám pod komerčním názvem molekulové síto 4A.[11]

U syntetických zeolitů je možné dosáhnout poměr Si:Al ∞ (čistě silikátové) zatímco v přírodě nalezený zeolit s nejvyšším dosaženým poměrem má hodnotu pouze 7,6 (mutinait). S rostoucím poměrem klesá iontovýměnná kapacita, protože méně AlO_4^- znamená méně kationtů dorovnávacích náboj AlO_4^- . [7]

Dalšími příklady syntetických zeolitů mohou být Chabazit (CHA), Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5), Klinoptilolit (HEU) a Mordenit (MOR), které se nejčastěji používají pro čištění odpadních vod, jako molekulová síta anebo katalyzátory. V případě syntetického zeolitu ZSM-A se jedná i o vynikající sušidlo.[11]

Syntetické zeolity lze připravit i syntézou z geopolymérů přidávkem alkalických sloučenin jako např. KOH anebo NaOH. Dále pak využitím působením teplot v rozmezí od 60 do 180°C lze připravit syntetické zeolity jako ZSM 20, Zeolit P, a GSM-20.[12]

1.4 Syntéza

1.4.1 Syntéza zeolitů

Typicky se zeolity připravují v ocelových reaktorech s teflonovou komorou za tlaku od 3 do 91kPa a za teploty 30 až 250°C. Faktory ovlivňující finální produkt syntézy jsou: zdroj křemíku a hliníku, jejich poměr a čistota, alkalita (pH), organické templáty, rozpouštědlo, teplota, tlak, doba zrání, způsob míchání, a dokonce i pořadí v kterém reaktanty do směsi přidávány. [8]

Hodnota pH prostředí při syntéze ovlivňuje poměr Si:Al. Kyselé prostředí umožňuje vytvořit vysokosilikátové zeolity, tak byly připraveny nejdokonalejší krystaly za laboratorních podmínek. Problém je však se zavedením těchto podmínek do průmyslové syntézy, jelikož v průběhu syntézy roste pH reakční směsi, protože z vody po vytvoření vazby kyslíku s křemíkem (křemičitanovým iontem) zanechá v roztoku hydroxidový aniont. Běžné pH pro průmyslovou syntézu je 10 až 13. Rostoucí koncentrace hydroxidových aniontů také urychluje transport křemičitanových částic což urychluje krystalizaci.[7, 8, 13]

„Reakční směs obsahuje zdroje křemíku a hliníku, anorganické kationty nebo organické molekuly (kationty) a rozpouštědlo.“ Je možné použít organické i anorganické ionty současně. Některé syntézy probíhají v organickém rozpouštědle (např. ethylenglykol), ale nejběžnější je voda. Víme tedy, že s rostoucím pH klesá poměr Si:Al. Pro dosažení nižšího pH (± 5) a získání vysokosilikátového zeolitu byla navržena fluoridová metoda. V slabě kyselém prostředí se totiž zvyšuje rozpustnost křemičitanových částic a vzniku hexafluorokřemičitanových aniontů. Výhodami této metody je možnost lépe řídit rychlost krystalizace (možno připravit větší krystaly), přímo syntetizovat amonné formy zeolitů a fakt, že při nižším pH organické templáty tak snadno nepodléhají rozkladu.[7]

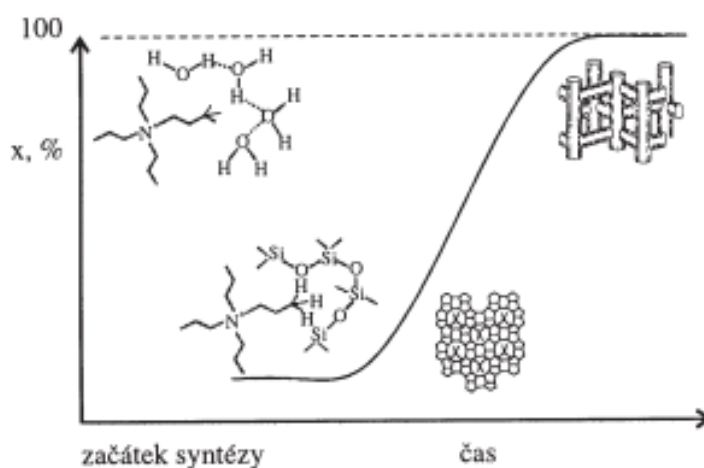
Bylo zjištěno že mikrovlnné záření může dopomoci k rychlejší krystalizaci. „Mikrovlnná syntéza (microwave-assisted hydrothermal synthetic route) je obecně rychlejší, čistší a více energeticky účinná než ostatní konvenční metody.“ Tímto způsobem už byla syntetizována řada zeolitů (LTA, FAU, SOD, ANA, BEA, ZSM, MFI...) [14]

Intuitivně i změna poměru Si:Al v reakční směsi vede ke změně poměru výsledného zeolitu, ale taky výsledné struktury. Zeolit typu A (LTA) s ostatní zeolity s nízkým poměrem Si:Al (≤ 5) se syntetizuje z reakční směsi s poměrem Si:Al 1 v kombinaci s vysokou alkalitou prostředí, zatímco gel s vysokým poměrem v kyselém nebo neutrálním prostředí vede

k syntéze vysokosilikátového zeolitu. Použitím tetramethylamoniových kationtů při syntéze LTA zeolitu jde až ztrojnásobit poměr Si:Al.[7, 14]

Obsah vody ovlivňuje kromě rychlosti syntézy také na výslednou strukturu zeolitu. Např. při syntéze kde byl obsah vody 90-98 % vznikl zeolit X,Y,A a B v různých fázích a snížením obsahu vody na 60-85 % při zachování všech ostatních podmínek byla získaná fáze zeolitu HS (SOD).[7]

Mechanismus syntézy lze rozdělit na tři fáze: smíchání, nukleace a růst krystalů. V první fázi reaktanty smícháme dochází k rozpuštění ve (většinou) vodě nebo ke vzniku reakčního gelu. Důležité je, že v této fázi nejsou částice nijak pravidelně uspořádány. Ve fázi druhé pak dochází k tvorbě krystalových zárodků následně ve třetí fázi k jejich vlastnímu růstu. Jako příklad uvedu syntézu ZSM-5 s tetrapropylamonium hydroxidem (viz Obr.4). Po první interakci organického templátu s molekulami vody, které jsou následně nahrazovány křemičitanovými anionty. Tetraalkylamoniové kationty jsou už v této fázi uspořádané stejně jako konečný produkt syntézy (zeolit), což je důkazem, že organický templát má při tvorbě struktury řídicí funkci kvůli postupnému uspořádávání organicko-anorganické struktury už od první fáze.[7]



Obr. 4: Vývoj syntézy ZSM-5 zeolitu[7]

Další možností přípravy zeolitů je využití odpadních kaolinů s obecným vzorcem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kaolíny se vyznačují vysokým obsahem křemíku a hliníku, které slouží jako zdroj pro syntézu zeolitů. Častou metodou přípravy je kalcinace při vysokých teplotách až $1000\text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku amorfního metakaolinu s vysokým obsahem SiO_2 a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Všeobecně je reakce metakaolinů s hydroxidem sodným považována za nejčastější typ přípravy pro syntézu zeolitu A anebo zeolitů na bázi geopolymérů. Zvláštním způsobem přípravy zeolitů

z kaolinů je využití mikrovlnného záření, které především snižuje čas nutný ke krystalizaci.[12, 15–17]

1.4.2 Hydrotermální úprava

Dalším krokem po syntéze zeolitů je hydrotermální úprava v rozmezí teplot 80–200 °C, která má za účel regenerovat zeolit nahrazením kovových kationtů oxoniovými kationty z vody. Může probíhat jak v zásaditém, tak i mírně kyselém prostředí, popřípadě s využitím fluoridových iontů, které mají stejný účinek jako hydroxidové anionty. Důležitým faktorem je volba správných reakčních podmínek jako je tlak, teplota a způsob ohřevu. [18]

1.5 Využití

Zeolity mají široké uplatnění v mnoha odvětvích. Ať už v chemickém, zemědělském, zdravotnickém, energetickém atd. průmyslu nebo třeba domácnosti (jako prací prášek) jejich funkce bude vždy na principu katalyzátoru, sorbentu, iontoměniče nebo molekulového síta. Najdou se taky příznivci šperků ze zeolitů.

1.5.1 Molekulová síta

Molekulární síto funguje jako „filtr“ na atomární/molekulární úrovni. Selektivním zadržením jedné látky lze obohatit druhou (kyslík-dusík, vzácné plyny), lze pak regenerovat. Každý zeolit může sloužit jako molekulové síto, ale ne každé molekulové síto je zeolitem. Jedním z hlavních rozdílů je, že molekulová síta nejsou pouze krystalické materiály, ale taky amorfni a mesoporézní (s pravidelným uspořádáním na dlouhou vzdálenost). Dalším rozdílem je náboj na mřížce, který je u zeolitu vždy záporný (způsobeno AlO_4^-), ale u molekulových sít může být různý. Hlinitokřemičitanová mřížka v zeolitech má přesně definovanou tetraedrickou koordinaci, ostatní molekulová síta mohou však být i trigonální, oktaedrické atd...[7]

1.5.2 Jiné

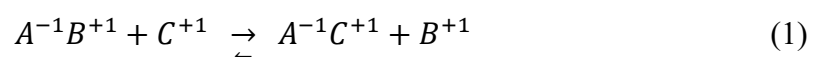
Solární kolektory mají problém se skladováním nashromážděného tepla pro chvíle, když nesvítí slunce. Schopnost hydratace a dehydratace zeolitu bez poškození strukturální stability je zde využívána pro uložení energie. Jednoduše přebytečné teplo využijeme pro odvázání vody ze zeolitu a když bude energie potřeba, vysušený zeolit necháme adsorbovat (při čemž se uvolní teplo). Zeolity je také možno využít pro adsorpční chlazení.[19, 20]

Zeolit pojmenovaný QuikClot byl vyvinut americkou armádou pro rychlé zastavení krvácení a byl schválen FDA (Food and Drug Administration) pro vnější použití. Zeolit v tomto případě funguje jako molekulové síto, které rychle adsorbuje vodu, přičemž dochází ke zvýšení koncentraci krevních destiček a ostatních látek podporujících vznik sraženiny. Při adsorpci také dochází k zahřívání, ale nejedná se o hlavní mechanismus.[21]

Cliptilolite, přírodní zeolit, který byl rozsáhle studován jako iontoměnič a byl komerčně užíván v zpracování kohoutkové, ale i průmyslové odpadní vody pro snížení koncentrace amoniaku. Díky své vysoké selektivitě pro cesný kationt, byl využíván pro odstranění radioaktivního cesia z vody, tekutých jídel, mléka, masa, půdy, a dokonce i lidského těla.[22]

1.6 Iontovýmiěna

Obecně lze jako „výměnu iontů“ nebo „iontovou výměnu“ označit každou situaci, kdy je nahrazen jeden typu iontu za jiný. Konkrétně dochází k výměně volně pohyblivých iontů iontoměniče (pevnou látkou disponující iontovýměnnými vlastnostmi) za jiné ionty, s podobným nábojem, přítomné ve vnějším roztoku. Iontovýmiěna je vlastně klasická zvrtná chemická reakce, ukázaná v *rovnici 1*. Látka AB (neboli náš zeolit), mění kationt B za kationt C. Současně ale látka AC mění kationt C za B. Z počátku je rychlost jedné z těchto reakcí větší, ale postupně se tyto rychlosti hodnotami přibližují, až doku není dosaženo rovnováhy.[8]



1.6.1 Historie

„Je to starověká technika, kulturní dědictví.“ „Ještě před úsvitem civilizace, iontovýmiěnu lze vysledovat až zpátky k Bibli, zmiňující přípravu pitné vody Mojžíšem z vody brakické“ (vody s koncentrací soli mezi mořskou a sladkou). Každopádně populárním se, konkrétně kationtová výměna, stala až před něco více než sto lety. Začalo to kolem roku 1950, když si angličtí agrochemici, Thompson a Way, všimli, že schopnost absorbovat amoniak z hnojiva je u některých typů půdy lepší než u jiných. Zjistili, že v půdě dochází k iontové výměně, a to právě díky obsahu zeolitu v půdě. Následně připravili v laboratoři podobný materiál za použití roztoku hlinitanu a křemičitanu sodného. Roku 1906 R. Gans syntetizoval hlinitokřemičitany pomocí kterých změkčoval vodu a dokázal například i odstranit draslík z

cukrové vody. Tyto látky nazval „permutity“ a byli po mnoho let také využívány pro zpracování chemického odpadu v jaderném průmyslu. Ve čtyřicátých letech 19. století došlo k syntetizaci prvních organických iontoměničů a vývoji pryskyřic na bázi kopolymerace styrenu s divinylbenzenem, které dosahovali veliké iontovýměnné kapacity a stability. Polystyren-benzenový aniontový měnič dokázal odstranit všechny anionty a uhličitou a křemičitou kyselinu, což umožnilo kompletní demineralizaci vody.[8, 23]

1.6.2 Mechanismus

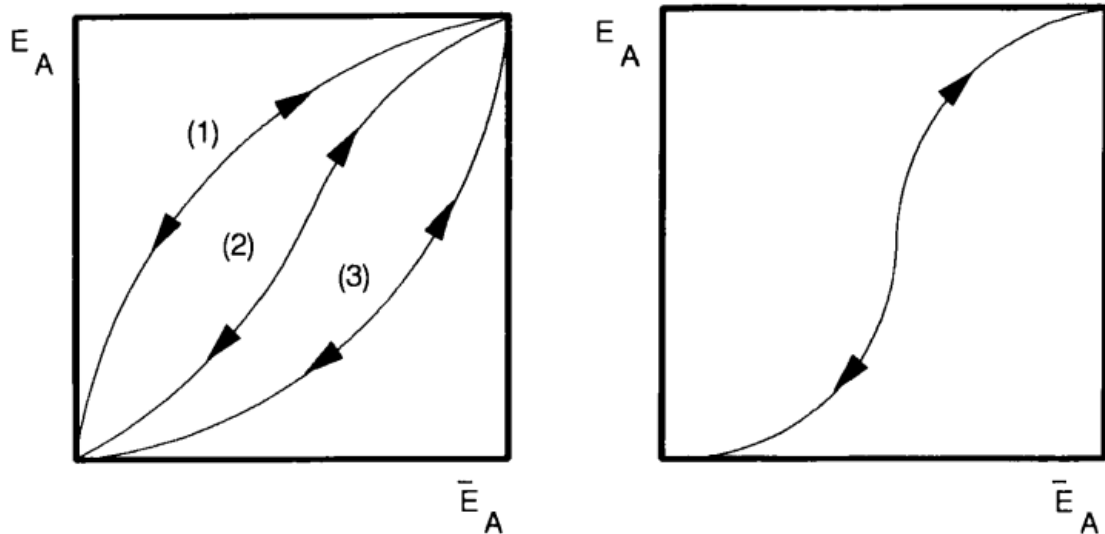
Nejběžnější systém, v kterém probíhá iontovýměna bude obsahovat vodou nabobtnalý iontoměnič (v našem případě nasorbovaný zeolit) ve vodném prostředí. Iontové výměny se dosáhne ve dvou krocích. Prvním je přesun iontů z a zároveň do mezifázového rozhraní (sorpce a desorpce). Druhý je difuze do vnitřní struktury materiálu následována difuzí do okolního roztoku.[24]

Jedním z nejlepších způsobů, jak popsat tento proces a určovat tak selektivitu zeolitu je izoterma. Je to v podstatě vykreslení rovnovážného složení na rozhraní fází, kde dochází k výměně kationtů. Izoterma je konstruována tak, že vyneseme ekvivalentní frakci E přijímaného kationtu v rovnováze v kapalnou fázi (roztoku) proti ekvivalentní frakci \bar{E} toho samého kationtu v zeolitu. Pro dvě fáze jsou ekvivalentní fáze definovány podle *rovnice 2 a rovnice 3*.

$$E_A = \frac{z_A \cdot n_A}{z_A \cdot n_A + z_C \cdot n_C} \quad (2)$$

$$\bar{E}_A = \frac{z_A \cdot \bar{n}_A}{z_A \cdot \bar{n}_A + z_C \cdot \bar{n}_C} \quad (3)$$

Kde „z“ jsou náboje (mocnost) příslušných iontů a „n“ počet molů účastnících se reakce. Indexi A a C značí, o který iont se jedná (navazuje na *rovnici 1*) a čárka nad symboly znamenají, že jde o fázi zeolitu. Základní rozdělení izoterm je na 4 druhy, ale pro naše účely bude stačit, když si popíšeme jenom první dvě. První případ (*viz Obr.5 vlevo*) je jednoduchý a představuje iontoměnič neselektivní jenom pro příchozí ionty (izoterma 1), úplně neselektivní (izoterma 2) a úplně selektivní (izoterma 3). Izoterma druhého druhu (*viz Obr.5 vpravo*) je tzv. „sigmoid“, kde se mění závisle na frakci \bar{E} . [25]

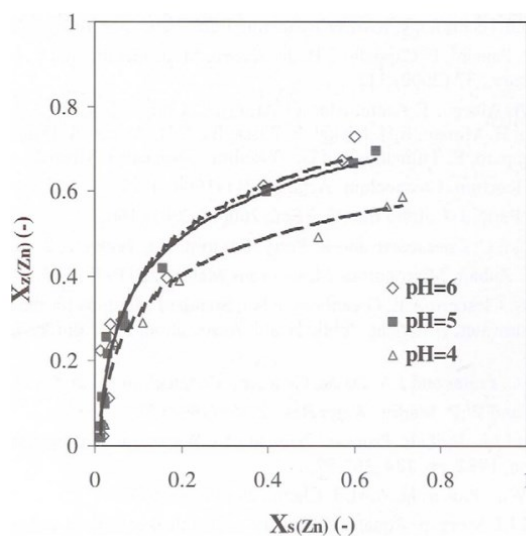


Obr. 5: První (vlevo) a druhý (vpravo) typ izoterm [25]

1.6.3 Vliv pH a teploty

Hodnota pH může posunout rovnovážný stav reakce, ale ta je rozdílná pro každý iontový pár. Například bylo zjištěno, že při iontovýmění olovnatých a nikelnatých iontů bylo vyměněno až dvojnásobné množství olovnatých kationtů, při změně pH z 2,5 na 4,5, zatímco množství nikelnatých iontů se zvýšilo nepatrně. Zvýšení pH taky zvýšilo iontovýměnnou kapacitu zeolitů Na-X a modifikovaného clinoptilonitu pro olovnaté ionty.[22]

Z měření M. Trga a spol. se ukázalo, že se selektivita Zinečnatých iontů v konkrétním systému se výrazně zlepšila zvyšováním pH (viz Obr.6).[26]



Obr. 6: Izotermy systému $\text{NaSO}_4/\text{ZnSO}_4$ [26]

1.7 Zinek

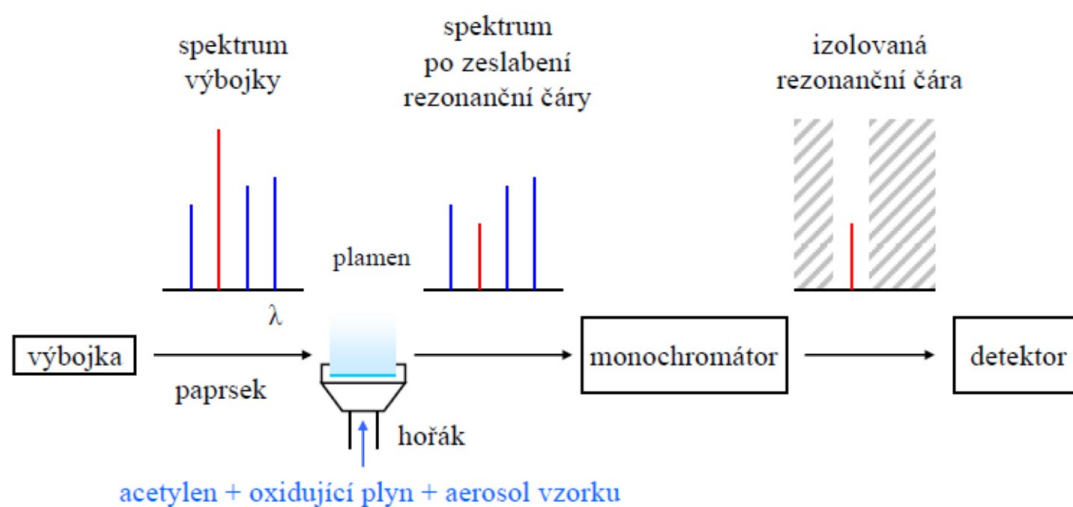
Zinek je amfoterní, bílý, měkký lehce tavitelný kov se silným leskem. Je nejčastěji získáván ze přírodního minerálu sfaleritu ($(\text{ZnFe})\text{S}$). Jelikož je zinek velmi reaktivní prvek, tak se na vzduchu rychle pokrývá vrstvičkou uhličitanu $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, která ho chrání před další oxidací, což souvisí i s jeho hlavním využitím v galvanickém průmyslu (až 90 %). V silných minerálních kyselinách se rozpouští za vývoje plynného vodíku. Dále je rozpustný v roztocích hydroxidů, amoniaku a chloridu amonném. Nejčastěji se vyskytuje v iontovém stavu Zn^{2+} , přičemž mezi nejčastější sloučeniny patří oxid zinečnatý (ZnO) a sulfid zinečnatý (ZnS). Zinek je také považován za jeden z hlavních polutantů pro jeho škodlivost v životním prostředí dle americké agentury EPA. [27, 28]

Zinek jakožto esenciální prvek je důležitý pro aktivitu více než 300 enzymů a nejvíce se vyskytuje ve svalech, ledvinách a slinivce břišní. Při užívání nadměrné koncentrace 100-500 mg den anebo při chronickém užití perorální dávky 0,3 mg/kg/den ho lze považovat za mutagen, karcinogen a teratogen. Zároveň může způsobovat inhibici absorpci měďnatých a olovnatých iontů.[28–30]

2 INSTRUMENTACE

2.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

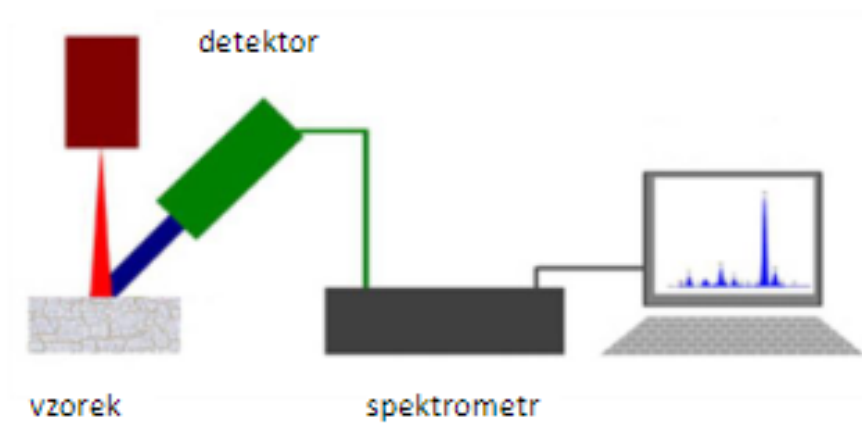
Atomová absorpční spektrometrie (AAS) neboli atomová absorpční spektrometrie je analytická metoda zkoumající pohlcené elektromagnetické záření prvky ve stavu volných atomů. Výsledkem měření je absorpční vlnové spektrum. Atomy absorbují záření, ať už ultrafialové nebo viditelné, a přejdou do excitovaného stavu. Detektor měří vlnovou délku (a množství) fotonů, které prošly (transmise) vzorkem, poté porovná spektrum původního záření (před vystavení vzorku) s zářením, které prošlo vzorkem a integruje změny v absorbovaných vlnových délkách, což se projeví jako píky vlnových délek. Schéma je vyobrazeno na *Obr. 7*. Energie potřebná k tomu, aby elektron opustil obal atomu se nazývá ionizační energie a specifická pro každý prvek. Když se elektron přesune zpátky z vyšší energetické hladiny na nižší, je přebytečná energie emitována ve formě fotonů. Emise je taky specifická pro každý prvek. Emitované záření má vždy menší energii (tedy větší vlnovou délku) než záření pohlcené, což je důsledkem tepelných ztrát. Každý atom má svůj vlastní „vzor“ vlnových délek, na kterých absorbuje energii. Je to způsobeno elektronovou konfigurací ve valenčních orbitalech, která je unikátní pro každý prvek-kvalitativní analýza. Co se týká analýzy kvantitativní, měříme míru pohlceného záření (jednoduše čím víc specifického prvku, tím víc pohlceného specifického záření) neboli absorbanci. Podle Lambert-Beerova zákona je absorbance přímo úměrná koncentraci analytu (zkoumaného vzorku) při zachování stejných podmínek. Koncentrace se určuje z kalibrační křivky (křivka závislosti absorbance na koncentraci) získané měřením standardů (vzorků o známých koncentracích). Přímá aplikace Lambert-Beerova zákona v AAS je ale komplikovaná, kvůli různé efektivitě atomizace vzorku a nesouměrnosti dráhy záření procházející vzorkem. Nejčastěji se používá AAS na stanovení prvků v environmentálních vzorcích. Zvláštními případy může být stanovení selenu v mateřském mléce anebo olova v lidské krvi.[31, 32]



Obr. 7: Schéma atomového absorpčního spektrometru. [33]

2.2 Rentgenová fluorescence

Metoda je založená na principu zaplňování mezer po uvolněných elektronech, které byly ozářeny primárním rentgenovým zářením a tím došlo k ionizaci atomů. Jakmile dochází k zaplnění těchto mezer elektrony z vyšších slupek vysílají rentgenové záření, které je pro ně charakteristické. Zdrojem rentgenového záření je rentgenová lampa, která vyzařuje primární rentgenové záření na pevný vzorek, který budí sekundární záření, a to poté vstupuje do monochromátoru. Poté je signál snímán pomocí detektorů. Nejčastěji používaným typem detektorů jsou tzv. scintilační detektory, které slouží k detekci gama a krátkovlnného rentgenového záření anebo polovodičové detektory, ve kterých je přímo přivedeno napětí na krystal. Tyto detektory pracují za velmi nízkých teplot a jsou chlazeny kapalným dusíkem. Nejčastějšími typy přístrojů jsou energiově disperzní anebo vlnově disperzní. XRF metoda je využívána pro analýzu prvků v různých odvětvích jako je např. metalurgie, strojírenství, zdravotnictví a stanovení složek životního prostředí. Výhodou přístroje, že je nedestruktivní a lze stanovovat jak kapalné, tak pevné vzorky s limitem detekce v řádech mg/kg. Schéma energiově disperzního přístroje je zobrazeno na Obr. 8.



Obr. 8: Schéma energiově disperzního spektrometr. [34]

3 EXPERIMENT

3.1 Použité materiály a chemikálie

Zeolite S, Mineral products s.r.o.

Nespecifikovaný komerční zeolit (Dále označován jako Jemný zeolit a Hrubý zeolit)

Heptahydrát síranu zinečnatého, (HiChem s.r.o.)

Standartní kalibrační roztok ASTASOL 1g/l Zn²⁺, Analytika s.r.o.

Kyselina chlorovodíková 35% (HCl p.a.), Penta s.r.o.

3.2 Použité přístroje a pomůcky

Kulový mlýn – Retsch MM301

Atomový absorpční spektrometr s xenonovou obloukovou lampou ($\lambda=190-900$ nm)

Analytik Jena GmbH – contraAA 800 D

Rontgenový fluorescenční spektrometr rhodiovou lampou –Elvatech Elvax SER-01

pH metr – inoLab pH 720

Konduktometr – inoLab Cond 730

Analytické váhy – Kern ABJ 220-4NM

Ocelové reaktory s vnitřní teflonovou komorou

Mikropipety eppendorf Research plus různých objemů

Pec – Memmert UM100

Teflonový filtrační aparát

PE vzorkovnice

PP fólie – Prolene film, CAT. NO: 416, Chemplex INDUSTRIES 4 μ m

Filtrační papíry ze skleněných mikrovláken 0,45 μ m – Typ Z, Papírna Perštejn

3.3 Metodika

3.3.1 Identifikace zeolitu pomocí XRF

Navážka zeolitu byla zhomogenizována a převedena do speciální vzorkovnice pro XRF analýzu. Vzorkovnice je z polyetylenu a má tvaru dutého válce (bez podstav) o rozměrech 30x22mm, a dno je tvořené speciální Polypropylenovou fólií. Samotné měření bylo provedeno na energiově disperzním spektrometru s rhodiovou rentgenovou lampou.

Mimo jiné byla změřena vodivost, pH a koncentrace zinku ve výluhu 1 g zeolitu ve 100ml destilované vody.

3.3.2 Příprava zeolitů

Neznámý zeolit byl v hrubé formě (\varnothing 1-2,5 mm), proto byl zjemněn pomocí kulového mlýnu na hrubost 0,1-0,03 mm, a byli použity obě jeho formy (hrubá i jemná). Zeolit S byl už od výrobce vyhovující hrubosti (0,1-0,03 mm), nebyl tedy v tomto směru nijak upravován.

Dále byli zeolit upraveny termálně, tím způsobem, že 15 g zeolitu bylo umístěno do teflonové komory, která byla poté uzavřena v ocelovém reaktoru. Reaktory byli v peci při teplotě 125 °C po dobu 4, 8 a 12 hodin.

3.3.3 Příprava roztoků síranu zinečnatého

Odpadní voda (s obsahem zinku) byla simulována roztokem síranu zinečnatého, který byl připravován rozpuštěním 4,3963 g heptahydrátu síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve vodě na objem 1 l pro koncentraci 1 g/l Zn^{2+} , a 0,4396 g pro koncentraci 100 mg/l Zn^{2+} .

3.3.4 Sorpce v roztoku síranu zinečnatého

Do 250ml kádinky bylo přidáno 100 ml roztoku zinečnatého a magnetické míchadlo. Kádinka byla umístěna na magnetickou míchačku s nastavením 500 otáček za minutu. Poté byl do kádinky kvantitativně převeden přibližně přesně 1 g (změřeno na analytických vahách, hodnota zaznamenána) zeolitu. Po uplynutí požadovaného času byl roztok přefiltrován pomocí vodní vakuové vývěvy a teflonového filtračního aparátu s využitím filtračních papíru ze skleněných mikrovláken o velikosti pórů 0,45 μm . Roztok byl poté uchován v lednici až do měření a pak byl uskladněn v 50 ml vialce.

Postup byl opakován pro všechny variace zeolitů (12), tj. zeolit S, jemný zeolit a hrubý zeolit, každý termálně upraven po dobu 0, 4, 8 a 12 hodin. Do roztoků o koncentracích 1 g/l a 100 mg/l ZnSO₄ byl přidán zeolit (1 g) a byly míchány po dobu 1, 10, 30, 60 a 480 minut.

3.3.5 AAS

Nejdřív byla připravena řada kalibračních standardů o rozsahu koncentrací 100-2000 mg/l. Tyto roztoky byly připraveny z roztoku síranu zinečnatého o koncentraci 5 g/l, kdy bylo do pěti odměrných baněk o objemu 100 ml odpipetováno 2, 5, 10, 20 a 40 ml a doplněno roztokem 1% kyseliny chlorovodíkové (vyžaduje přístroj AAS) po rysku. Samotná koncentrace zinku byla měřena po optimalizaci přístroje na vlnové délce 307 nm. Poté byl sestrojen graf závislosti absorbance na koncentraci a pomocí lineární regrese získána rovnice závislosti ve tvaru $y=0,00007x+0,0013$ se spolehlivostí $R^2=0,9996$ podle, které byly pak počítány koncentrace v neznámých vzorcích, jak je zobrazeno v příloze P1.

V dalším kroku byla připravena sada kalibračních standardů o rozsahu 0-2 mg/l ze standardního kalibračního roztoku ASTASOL o koncentraci 1 g/l Zn²⁺. Do pěti 100 ml odměrných baněk bylo odpipetováno 0,025; 0,05; 0,1; 0,15 a 0,2 ml a doplněno roztokem 1% kyseliny chlorovodíkové po rysku. Samotná koncentrace zinku byla měřena po optimalizaci přístroje na vlnové délce 213 nm. Poté byl sestrojen graf závislosti absorbance na koncentraci a pomocí polynomické regrese získána kvadratická rovnice ve tvaru $y = -0,0539x^2 + 0,3514x + 0,0028$ se spolehlivostí $R^2=0,9997$ podle, které byly pak počítány koncentrace v neznámých vzorcích, jak je zobrazeno v příloze P1. Standardy byly po celou dobu trvání experimentu uchovávány v lednici. Nutno podotknout, že zobrazené rovnice jsou ilustrativní, protože se jednotlivé závislosti pro nízkou i vysokou koncentraci měnily v průběhu měření z důvodu přípravy nových kalibračních standardů. Jak již bylo zmíněno, před samotným měřením byl automaticky optimalizován plamen pro obě vlnové délky (viz tabulka 1)

Tab. 1: Optimalizace AAS

Prvek	Průtok acetylenu (l/h)	Výška pozorování (mm)	Palivo : Oxidant	Signál
Zn 213	40	6	0,078	0,6538
Zn 307	65	7	0,127	0,1896

3.3.6 Měření pH a vodivosti

Měření roztoku bylo provedeno po kalibraci přístroje za použití tří pufrů o známém pH (4,7,10). Poté byla elektroda ponořena do kádinky položené s roztokem a po ustálení byla odečtena hodnota pH. Během měření je nutno roztok míchat.

Při měření vodivosti je možno elektrodu použít bez nutnosti kalibrace, nebo míchání roztoku.

3.3.7 Účinnost sorpce zinečnatých iontů

Účinnost sorpce zinečnatých iontů byla počítána podle vztahu (4) [35]:

$$Sorpce = \frac{c_0 - c_{ekv.}}{c_0} (\%) \quad (4)$$

Kde: Sorpce – sorpce zinečnatých iontů (%)

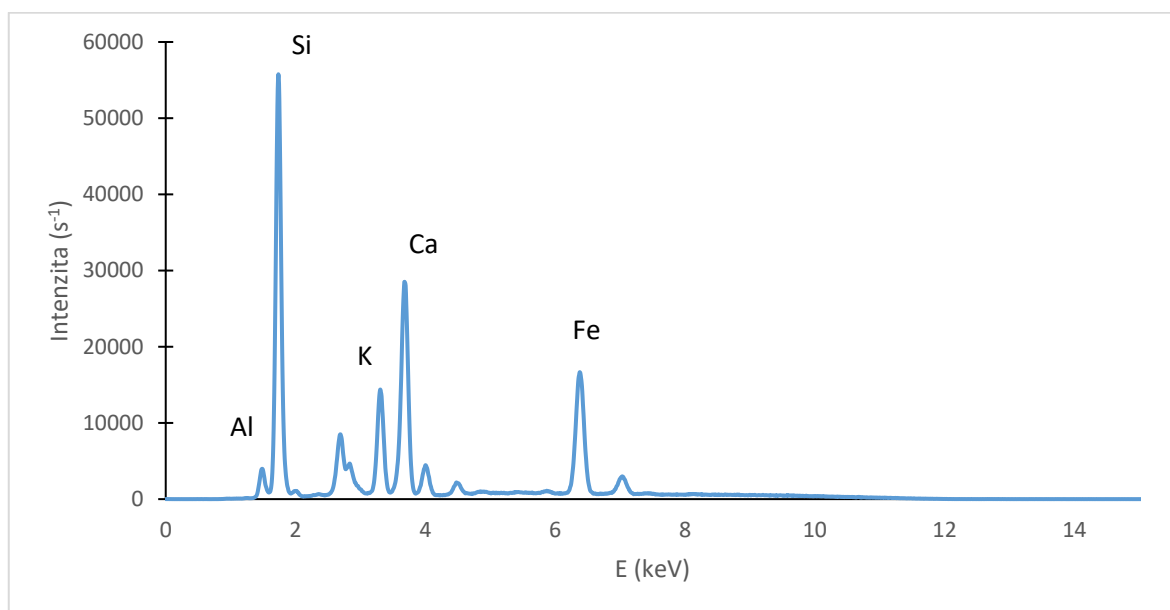
c_0 – počáteční koncentrace (mg/l)

$c_{ekv.}$ – koncentrace po ekvilibraci (mg/l)

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

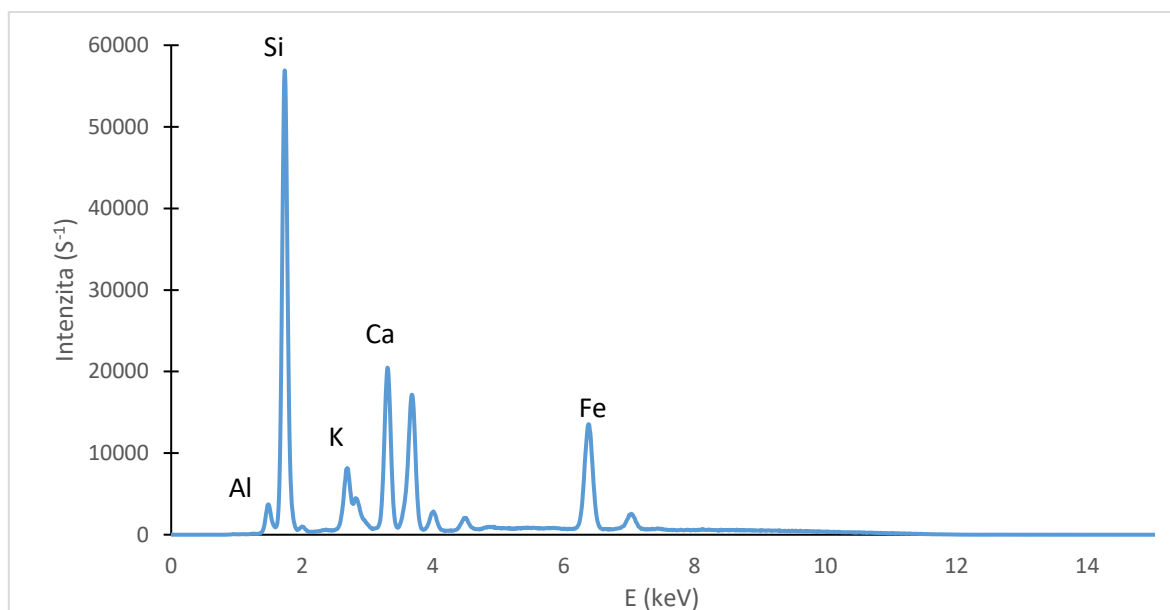
4.1 Charakteristika zeolitů

Nejprve byla provedena XRF analýza testovaných zeolitů, kde bylo zjištěno, že Zeolite S (Mineral products) (viz Obr. 9) je nejbohatší na K (35,17%), Fe (34,07%), Si (20,31%), Ca (3,75%), Al (3,52%) a Ti (3,05%). Vodivost výluhu s obsahem 1g/100ml Zeolitu S byla 28,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a pH 9,24 přičemž koncentrace zinečnatých iontů byla 0 mg/l.



Obr. 9: Zeolite S

Poté byl charakterizován nespécifikovaný komerční zeolit (viz Obr. 10) a bylo zjištěno, že obsahoval stejné prvky, jako Zeolite S, jenom s jiným hmotnostním poměrem. Nalezené prvky byli K (48,32%), Fe (26%), Si (17,51%), Ti (3,1%), Al (2,7%) a Ca (2,4%). Hodnota pH výluhu 1g/100ml jemného zeolitu byla 28,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ s koncentrací zinku 0 mg/l.



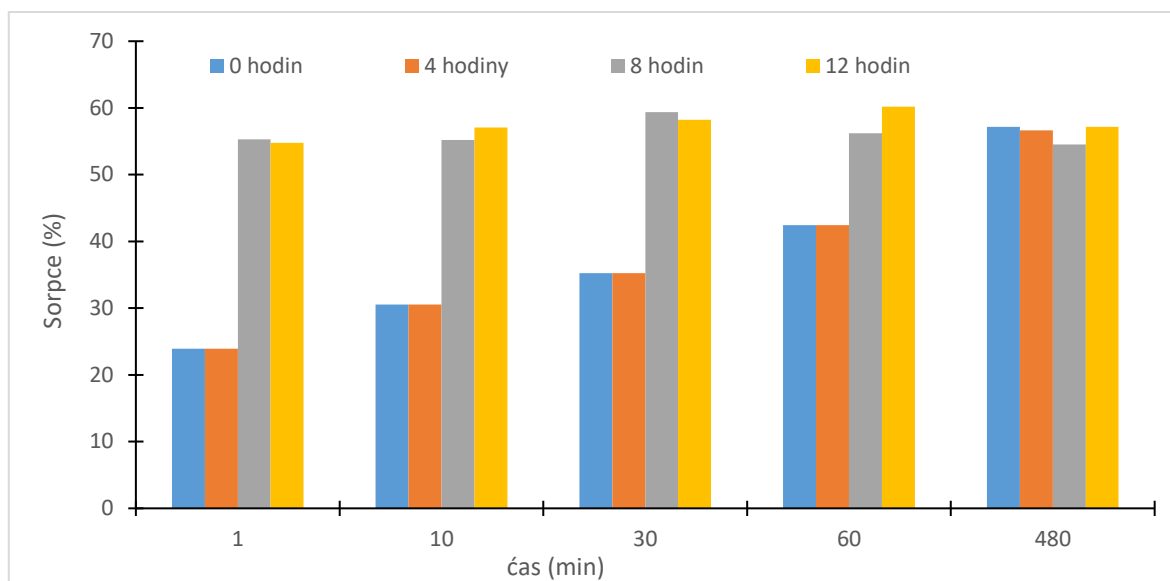
Obr. 10: XRF jemný zeolit

Z těchto výsledků se dá předpokládat, že jemný zeolit bude mít lepší sorpční kapacitu, protože má větší obsah K a Ca, které se podílí na iontovýměně. Nasvědčuje tomu taky poměr Si:Al, který je u Zeolitu S 6 a u jemného zeolitu 6,75.

4.2 Sorpce zinečnatých iontů

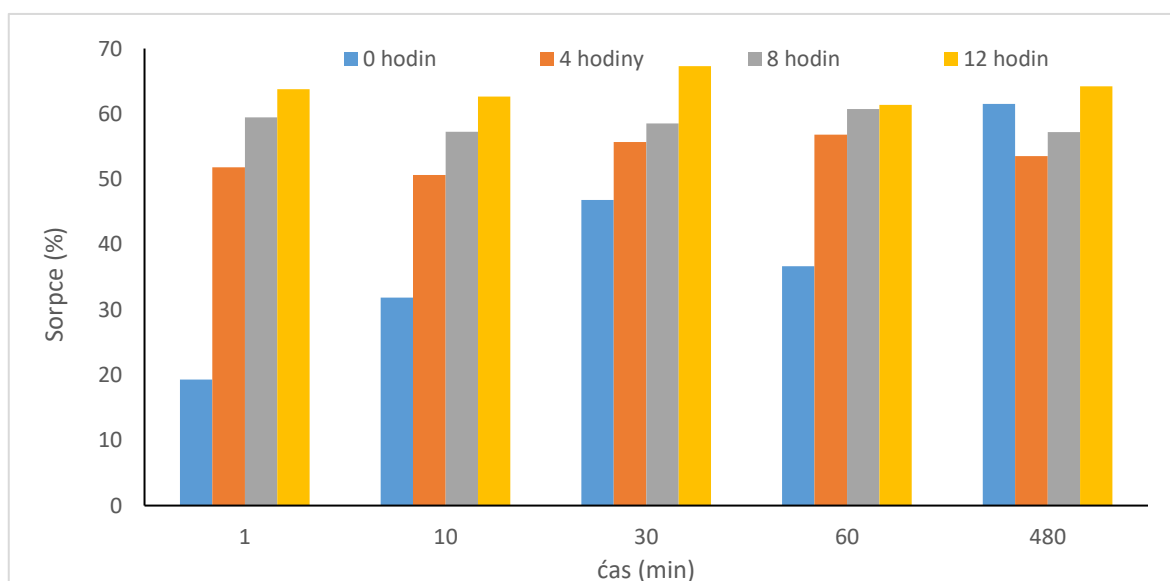
4.2.1 Modelová sorpce roztoku síranu zinečnatého o koncentraci 100mg/l

Nejprve byla otestována sorpce pro tři vybrané zeolity v roztoku síranu zinečnatého o koncentraci 100mg/l. Při pozorování grafu hrubého zeolitu (obr.11) je vidět, že 8 a 12 hodin termálně ošetřené zeolity dosáhli maximální sorpce už v první minutě., zatímco neošetřený a málo ošetřený (4 hodiny) zeolit bylo nutno míchat až 8 hodin, aby dosáhl svého sorpčního potenciálu.



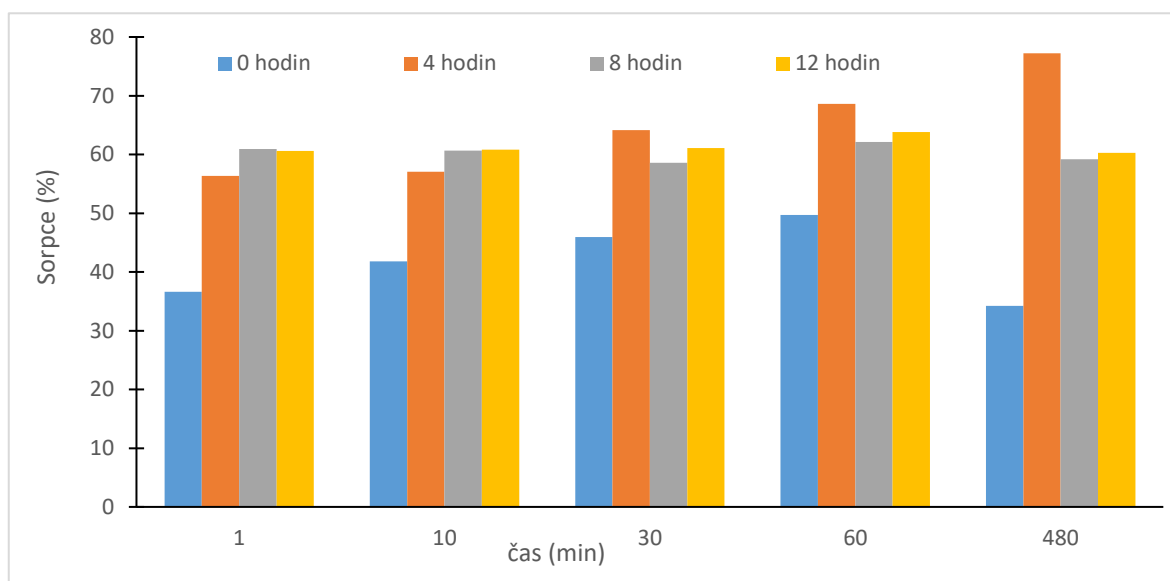
Obr. 11: Hrubý zeolit v roztoku 0,1g/l ZnSO₄

U jemného zeolitu (viz Obr. 12), který se liší od hrubého pouze velikostí částic se oproti obrázku XXX zmenšil rozdíl mezi 8 (a 12) hodin termálně upravenými zeolity oproti 4 hodiny upraveným zeolitem, který dosáhl své maximální sorpce už po 30 minutách míchání. Výrazný rozdíl mezi sorpcí neošetřeného a 4 hodiny ošetřeného zeolitu je vidět už v první minutě, což může být způsobeno větším celkovým povrchem (při stejné navážce), kterého bylo dosaženo zmenšením částic (mletím).



Obr. 12: Jemný zeolit v roztoku 0,1g/l ZnSO₄

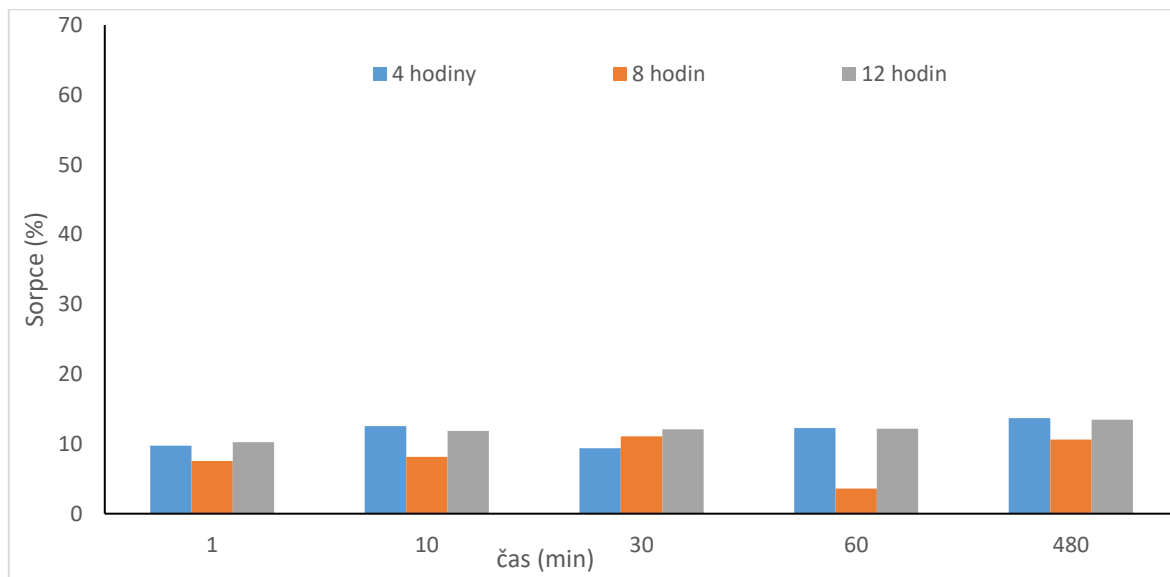
Na grafu sorpce Zeolitu S (viz Obr. 13) je také, jak v případě hrubého a jemného zeolitu, vidět, že termální úprava zkracuje dobu potřebnou k dosažení maximální sorpce. Objevil se tady ale zajímavý trend 4 hodiny upraveného zeolitu, kde v čase míchání dokonce překonal sorpci 8 a 12 hodin upraveného zeolitu. Je otázkou, zda by při dalším míchání sorpce nadále rostla. Naopak sorpce neupraveného zeolitu byla větší po jedné hodině než po osmi. Z nějakého důvodu došlo k desorpci zinečnatých iontů.



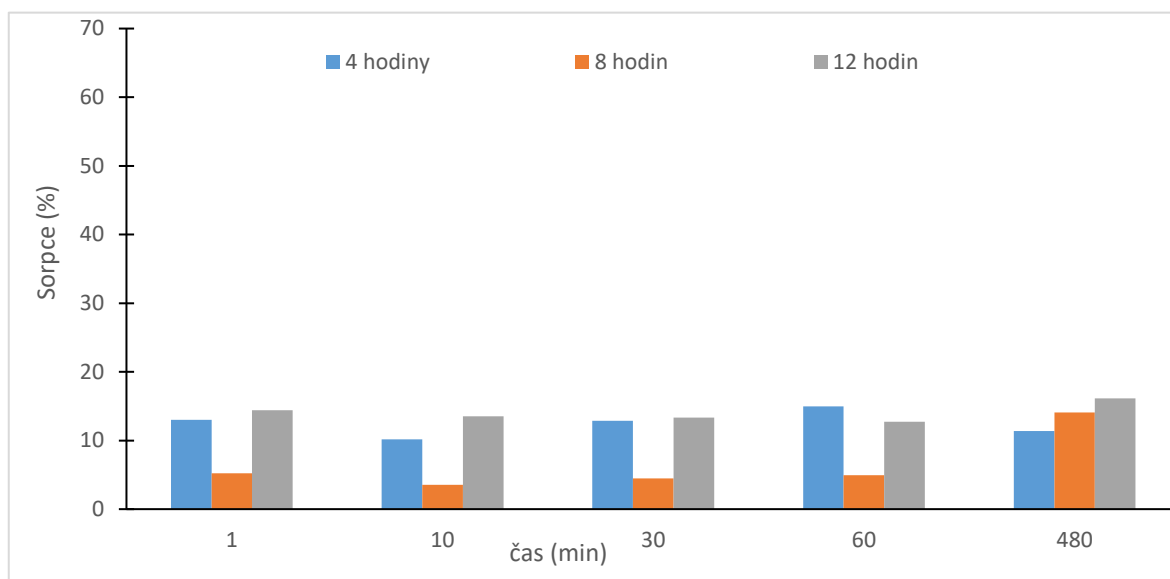
Obr. 13: Zeolite S v roztoku 0,1g/l ZnSO₄

Celková nejvyšší dosažená sorpce byla 77,25% a to Zeolitem S, který byl termálně ošetřen 4 hodiny, a míchán po dobu 8 hodin. Nejvyšší Sorpce druhého typu zeolitu byla po 30 minutách jemného, 12 hodin ošetřeného zeolitu.

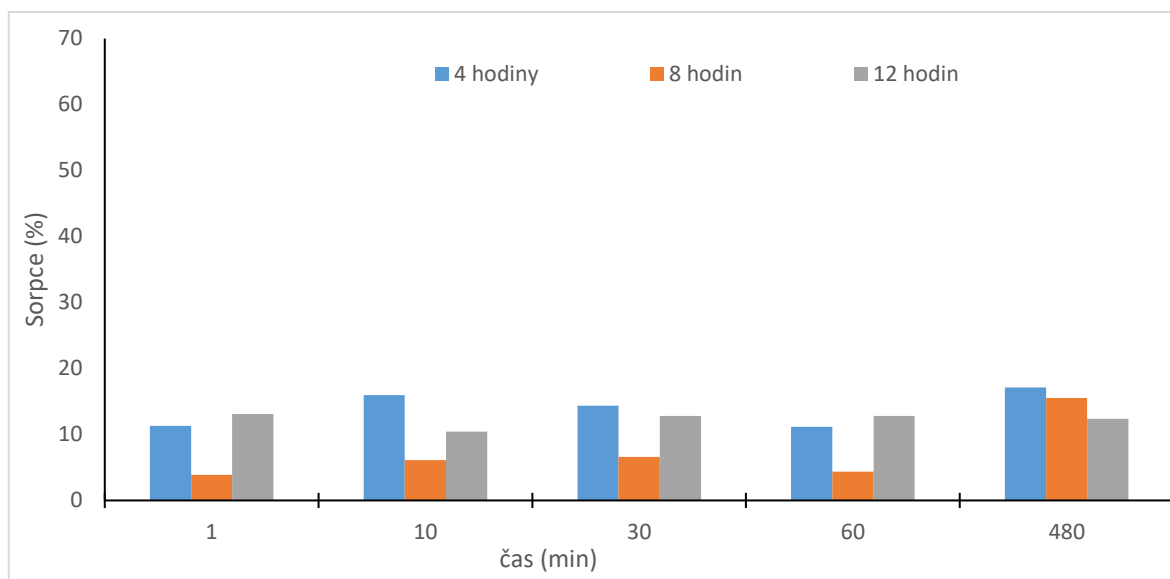
4.2.2 Modelová sorpce roztoku síranu zinečnatého o koncentraci 1000mg/l



Obr. 14: Hrubý zeolit v roztoku 1g/l ZnSO₄



Obr. 15: Jemný zeolit v roztoku 1g/l ZnSO₄



Obr. 16: Zeolite S v roztoku 1g/l $ZnSO_4$

Sorpce zinečnatých iontů byla u koncentrovanějšího roztoku výrazně menší než u roztoku 100mg/l. Nejvyšší dosažená sorpce byla 17,1% v případě jemného 4 hodin upraveného Zeolitu S míchaného 8 hodin (viz Obr. 16). Je ale důležité zmínit, že 17,1% z 1000mg/l je víc, než 77,25% z 100mg/l, takže bylo na zeolit nasorbováno více zinku. To je důkazem, že jsme v prvním měření (100 mg/l) nedosáhli maximální možné (teoreticky) sorpce. Nechává to prostor na úpravu podmínek jako regulaci pH nebo teploty, která by mohla způsobit lepší sorpci).

Porovnáním velikosti částic hrubého (viz Obr. 14) a jemného zeolitu (viz Obr. 15) lze říci, že jemný zeolit je opět lepší než hrubý, protože maximální sorpce byla 16,1% pro jemný a hrubý a měl sorpci 13,7%.. Souhlasí s dosaženými výsledky u koncentrace 100mg/l.

Z hlediska poměru Si:Al se ukázalo, že menší poměr Si:Al (vypočítaný z výsledků XRF) u Zeolitu S, než u jemného zeolitu, neznamenal nižší sorpci zinečnatých iontů, stejně jako u koncentrace 100mg/l.

4.3 Měření vodivosti

Jelikož jsou volné Zn^{2+} ionty vodivé, tak tu byl předpoklad, že bude mírou koncentrace zinku v roztoku. Tento předpoklad se neprokázal a nekoreluje s výsledky z AAS, které jsou zobrazeny v tab. 2 a 3. Je to z důvodu, že při této iontovýměně se mění zinečnatý kationt za jiný kationt (a síranový aniont se sorpce neúčastní, nahrazujeme tedy jednu z částic nesoucí náboj za druhou a neklesá jejich celkový počet. Vodivost neupraveného roztoku síranu

zinečnatého je 356 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro koncentraci 100 mg/l a 2160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro 1000 mg/l. Jsou tedy prakticky stejné po celou dobu měření.

Tab. 2: Hodnoty vodivosti roztoků 100mg/l ZnSO_4 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

100mg/l	Ošetření (hod)	Doba míchání (min)				
		1	10	30	60	480
Zeolite S	0	351	354	354	360	410
	4	357	355	355	363	440
	8	372	361	361	363	431
	12	374	370	370	368	429
Jemný zeolit	0	357	353	353	354	396
	4	400	397	397	352	388
	8	360	353	353	351	395
	12	370	356	356	348	390
Hrubý zeolit	0	340	320	320	334	385
	4	341	333	333	337	370
	8	337	343	343	345	397
	12	351	340	340	341	408

Tab. 3: Hodnoty vodivosti roztoků 100mg/l ZnSO_4 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

1g/l	Ošetření (hod)	Doba míchání (min)				
		1	10	30	60	480
Zeolite S	4	2250	2230	2250	2220	2400
	8	2200	2230	2230	2220	2370
	12	2160	2170	2170	2170	2270
Jemný zeolit	4	2200	21900	22300	2260	2280
	8	2180	2210	2210	2180	2240

	12	2170	2160	2160	2160	2230
Hrubý zeolit	4	2240	2180	21700	2220	2280
	8	2180	2240	2240	2260	2290
	12	2170	2170	2170	2150	2260

4.4 Měření pH

Hodnoty pH, které jsou přehledně seřazeny v tab. 4 a 5, se držely v rozmezí od 5,94 do 6,66 pro měření 100mg/l a od 5,58 do 6,2 pro koncentraci 1000mg/l. Hodnoty jsou náhodné a nemají žádný trend. Lze tedy říct, že se pH během měření neměnilo.

Tab. 4: Hodnoty pH roztoků ZnSO₄ 100mg/l

100mg/l	Ošetření (hod)	Doba míchání (min)				
		1	10	30	60	480
Zeolite S	0	5,94	5,91	5,9	5,89	6,59
	4	6,03	6,19	6,32	6,42	6,75
	8	6,06	6,11	6,15	6,21	6,93
	12	6,09	6,1	6,04	6,07	6,71
Jemný zeolit	0	6,22	6,23	6,24	6,24	6,65
	4	6,25	6,25	6,15	6,19	6,55
	8	6,34	6,27	6,25	6,25	6,58
	12	6,34	6,35	6,37	6,45	6,62
Hrubý zeolit	0	6,5	6,47	6,53	6,56	6,61
	4	6,55	6,49	6,45	6,31	6,84
	8	6,6	6,61	6,62	6,64	6,6
	12	6,7	6,71	6,7	6,69	6,66

Tab. 5: Hodnoty pH roztoků ZnSO₄ 1g/l

1g/l		Doba míchání (min)
------	--	--------------------

	Ošetření (hod)	1	10	30	60	480
Zeolite S	4	6,03	6,19	6,32	6,42	6,75
	8	6,06	6,11	6,15	6,21	6,93
	12	6,09	6,1	6,04	6,07	6,71
Jemný zeolit	4	6,25	6,25	6,15	6,19	6,55
	8	6,34	6,27	6,25	6,25	6,58
	12	6,34	6,35	6,37	6,45	6,62
Hrubý zeolit	4	6,55	6,49	6,45	6,31	6,84
	8	6,6	6,61	6,62	6,64	6,6
	12	6,7	6,71	6,7	6,69	6,66

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo sledování schopnosti syntetických zeolitů odstranit zinek z roztoku síranu zinečnatého, který simuluje výluh odpadu z průmyslové výroby. Byly otestovány dva typy zeolitů s různou dobou termálního ošetření a s rozdílnou dobou sorpce v roztoku. Dále byl sledovaný vliv velikosti částic, na funkci sorpce zeolitu a v průběhu pokusu bylo měřeno pH a vodivost roztoků.

Nejprve byli oba zeolity podrobeny rentgenové fluorescenční analýze, z které vyplynulo, že oba zeolity obsahují převážně draslík, železo, křemík, hliník, a vápník.

Z výsledků vyplývá, že Zeolite S je pro námi simulované podmínky účinnější pro odstranění zinečnatých iontů z vody než druhý zeolit (jemný). Platí to pro obě zkoušené koncentrace roztoku. Celkově nejvyšší dosažená sorpce byla 77,25 %, to znamená, že se nám povedlo odstranit až 77,25 % zinku ze simulované odpadní vody. Výsledkem bylo zjištění, že k dosažení těchto podmínek se jevila nejlépe termální úprava po dobu 4 hodin a doba míchání směsi 8 hodin.

Druhý zeolit dosáhl maximální sorpce po 12 hodinové termální úpravě a 30 minutách míchání s roztokem. Bylo prokázáno, že rozemletím hrubých částic na jemný prach se zkrátil čas, za který zeolit dosáhl maximální sorpce.

Na práci je možné navázat využitím získaných poznatků o přípravě těchto zeolitů k lepší optimalizaci procesu odstraňování zinku z vody a případně odzkoušení na skutečné odpadní vodě z průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CLARK, James H and Christopher N RHODES. 4. Zeolite Catalysis. In: *Clean Synthesis using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents* [online]. B.m.: Royal Society of Chemistry (RSC), no date. ISBN 978-0-85404-526-6. Available at: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003RQMPC/clean-synthesis-using/zeolite-catalysis>
- [2] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stilbit_from_India.JPG ; *fotka z wikipedie stilbit, autor:Ra'ike*
- [3] BERENGUER MURCIA, Ángel. Ordered Porous Nanomaterials: The Merit of Small. *ISRN Nanotechnology* [online]. 2013, **2013**, 257047. ISSN null. Available at: [doi:10.1155/2013/257047](https://doi.org/10.1155/2013/257047)
- [4] TRAN, Yen Thi, Jechan LEE, Pawan KUMAR, Ki-Hyun KIM and Sang Soo LEE. Natural zeolite and its application in concrete composite production. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2019, **165**, 354–364. ISSN 1359-8368. Available at: [doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.084](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.084)
- [5] VÁCLAV VÁVRA and ZDENĚK LOSOS. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium*. 2006.
- [6] [HTTPS://COMMONS.WIKIMEDIA.ORG/WIKI/FILE:ZEOLITE-ZSM-5-3D-VDW.PNG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zeolite-ZSM-5-3D-VDW.PNG). *desetičlenný zeolit z wiki*
- [7] JIŘÍ ČEJKA and NADĚŽDA ŽILKOVÁ. Syntéza a struktura zeolitů. *Chemické listy*. 1999, 278–287.
- [8] MURTAZA, Ghulam, M W ANDERSON and Martin ATTFIELD. *Ion-exchange Studies of Zeolite For Selective Removal of Transition Metal Ions From Mix Solutions*. no date.
- [9] MONTALVO, Silvio, Lorna GUERRERO, Rafael BORJA, Enrique SÁNCHEZ, Zhenia MILÁN, Isel CORTÉS and M. ANGELES DE LA LA RUBIA. Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. *Applied Clay Science* [online]. 2012, **58**, 125–133. ISSN 01691317. Available at: [doi:10.1016/j.clay.2012.01.013](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.013)

-
- [10] Hay L. R. – Sheppard A. R. (2001): Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview — In: Bish L. D., Ming W.D. (eds): Reviews in mineralogy & geochemistry – Natural zeolites: occurrence, properties, applications, 217–234. Washington. no date.
- [11] DYER, A. Zeolites. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. B.m.: Elsevier, 2001, p. 9859–9863. Available at: doi:10.1016/B0-08-043152-6/01784-8
- [12] REN, Zhixiao, Lijuan WANG, Yan LI, Jindi ZHA, Guangyan TIAN, Fei WANG, Hong ZHANG and Jinsheng LIANG. Synthesis of zeolites by in-situ conversion of geopolymers and their performance of heavy metal ion removal in wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2022, **349**, 131441. ISSN 09596526. Available at: doi:10.1016/j.jclepro.2022.131441
- [13] SELS, Bert. *Zeolites and Zeolite-like Materials*. 2016.
- [14] GOEL, Sarika, Zhijie WU, Stacey ZONES and Enrique IGLESIA. Synthesis and Catalytic Properties of Metal Clusters Encapsulated within Small-Pore (SOD, GIS, ANA) Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2012, **134**, 17688–17695. Available at: doi:10.1021/ja307370z
- [15] YOUSSEF, H., D. IBRAHIM and S. KOMARNENI. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2008, **115**(3), 527–534. ISSN 13871811. Available at: doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.030
- [16] TEMUJIN, Jadambaa, Kiyoshi OKADA and Kenneth J.D MACKENZIE. Zeolite formation by hydrothermal treatment of waste solution from selectively leached kaolinite. *Materials Letters* [online]. 2002, **52**(1–2), 91–95. ISSN 0167577X. Available at: doi:10.1016/S0167-577X(01)00372-X
- [17] DE MENEZES, Raquel Aranha, Simone Patrícia Aranha DA PAZ, Rômulo Simões ANGÉLICA, Roberto DE FREITAS NEVES and Sibebe Berenice Castella PERGHER. Color and shade parameters of ultramarine zeolitic pigments synthesized from kaolin waste. *Materials Research* [online]. 2014, **17**, 23–27. ISSN 19805373. Available at: doi:10.1590/S1516-14392014005000078
- [18] KATTAUER, Bc Jan. *Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů*. 2015.

- [19] [HTTPS://PATENTS.GOOGLE.COM/PATENT/US4269170A/EN](https://patents.google.com/patent/US4269170A/en). patent 2. no date.
- [20] [HTTPS://WWW.FREEPATENTSONLINE.COM/4584842.HTML](https://www.freepatentsonline.com/4584842.html). patent 1. no date.
- [21] RHEE, Peter, Carlos BROWN, Matthew MARTIN, Ali SALIM, Dave PLURAD, Donald GREEN, Lowell CHAMBERS, Demetrios DEMETRIADES, George VELMAHOS and Hassan ALAM. Quikclot use in trauma for hemorrhage control: Case series of 103 documented uses. *Journal of Trauma - Injury, Infection and Critical Care* [online]. 2008, **64**(4), 1093–1099. ISSN 00225282. Available at: doi:10.1097/TA.0b013e31812f6dbc
- [22] BERBER-MENDOZA, Maria Selene, Roberto LEYVA-RAMOS, Pedro ALONSO-DAVILA, Jovita MENDOZA-BARRON and Paola Elizabeth DIAZ-FLORES. Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [online]. 2006, **81**(6), 966–973. ISSN 02682575. Available at: doi:10.1002/jctb.1483
- [23] KUMAR, Sanjeev and Sapna JAIN. *History, introduction, and kinetics of ion exchange materials* [online]. 2013. ISSN 20909063. Available at: doi:10.1155/2013/957647
- [24] TOWNSEND, Rodney P and Eric N COKER. Chapter 11 Ion exchange in zeolites. In: H VAN BEKKUM, E M FLANIGEN, P A JACOBS and J C JANSEN, eds. *Introduction to Zeolite Science and Practice* [online]. B.m.: Elsevier, 2001, Studies in Surface Science and Catalysis, p. 467–524. ISSN 0167-2991. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80253-6
- [25] *Studies in Surface Science and Catalysis 58 INTRODUCTION TO ZEOLITE SCIENCE AND PRACTICE*. no date.
- [26] TRGO, M, J PERID and N VUKOJEVID-MEDVIDOVID. *The effect of concentration and pH on selectivity of ion exchange in system natural zeolite-Na⁺/Zn²⁺ aqueous solutions*. no date.
- [27] ATSDR. *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ZINC* [online]. 2005 [accessed. 2022-05-20]. Available at: <https://atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>

-
- [28] Csuros, M., & Csuros, C. (2002). *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. CRC Press LLC Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2005). Toxicological profile for Zinc. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. no date.
- [29] NG, Kok Siew, Ian HEAD, Giuliano C. PREMIER, Keith SCOTT, Eileen YU, Jon LLOYD and Jhuma SADHUKHAN. A multilevel sustainability analysis of zinc recovery from wastes. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2016, **113**, 88–105. ISSN 18790658. Available at: doi:10.1016/j.resconrec.2016.05.013
- [30] BERGER, Stéphane, Céline CAU DIT COUMES, Jean Baptiste CHAMPENOIS, Thierry DOUILLARD, Patrick LE BESCOP, Georges AOUAD and Denis DAMIDOT. Stabilization of ZnCl₂-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Leaching behaviour of the solidified waste form, mechanisms of zinc retention. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **194**, 268–276. ISSN 18733336. Available at: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.102
- [31] GARCÍA, R and A P BÁEZ. Atomic Absorption Spectrometry (AAS). In: Muhammad Akhyar FARRUKH, ed. *Atomic Absorption Spectroscopy* [online]. Rijeka: IntechOpen, 2012. Available at: doi:10.5772/25925
- [32] BINGS, Nicolas. Alfredo Sanz-Medel and Rosario Pereiro: Atomic absorption spectrometry: an introduction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2010, **398**, 581–582. Available at: doi:10.1007/s00216-010-4015-y
- [33] http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/1IAME/3%20IAME-AAS.pdf. no date.
- [34] <https://physicsopenlab.org/2016/02/24/diy-xrf-spectrometry/>. no date.
- [35] KYZIOŁ-KOMOSIŃSKA, Joanna, Czesława ROSIK-DULEWSKA, Małgorzata FRANUS, Patrycja ANTOSZCZYSZYN-SZPICKA, Justyna CZUPIOŁ and Iwona KRZYŻEWSKA. Sorption capacities of natural and synthetic zeolites for Cu(II) ions. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2015, **24**(3), 1111–1123. ISSN 12301485. Available at: doi:10.15244/pjoes/30923

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS Atomová absorpční spektrometrie

XRF Rentgenová fluorescence

CHA Chabazit

ZSM-5 Zeolite Socony mobil 5

HEU Klinoptilolit

MOR Mordenit

LTA Zeolit A

FAU Fauiasit

SOD Sodalit

ANA Analcim

BEA Tschernichit

MFI Mutianit

FDA Food and drug administration

EPA Agentura pro ochranu životního prostředí v USA

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Stilbit [2]</i>	12
<i>Obr. 2: Sekundární stavební jednotky zeolitů [4]</i>	13
<i>Obr. 3: model zeolitu s deseti uzlovými tetraedry [6].....</i>	14
<i>Obr. 4: Vývoj syntézy ZSM-5 zeolitu[7].....</i>	17
<i>Obr. 5: První (vlevo) a druhý (vpravo) typ izoterm [25]</i>	21
<i>Obr. 6: Izotermy systému NaSO₄/ZnSO₄[26].....</i>	22
<i>Obr. 7: Schéma atomového absorpčního spektrometru. [33].....</i>	24
<i>Obr. 8: Schéma energiově disperzního spektrometr. [34].....</i>	25
<i>Obr. 9: Zeolite S.....</i>	30
<i>Obr. 10: XRF jemný zeolit</i>	31
<i>Obr. 11: Hrubý zeolit v roztoku 0,1g/l ZnSO₄</i>	32
<i>Obr. 12: Jemný zeolit v roztoku 0,1g/l ZnSO₄</i>	32
<i>Obr. 13: Zeolite S v roztoku 0,1g/l ZnSO₄.....</i>	33
<i>Obr. 14: Hrubý zeolit v roztoku 1g/l ZnSO₄</i>	34
<i>Obr. 15:Jemný zeolit v roztoku 1g/l ZnSO₄.....</i>	34
<i>Obr. 16: Zeolite S v roztoku 1g/l ZnSO₄.....</i>	35

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Optimalizace AAS.....	28
Tab. 2: Hodnoty vodivosti roztoků 100mg/l ZnSO ₄ (μS/cm).....	35
Tab. 3: Hodnoty vodivosti roztoků 100mg/l ZnSO ₄ (μS/cm).....	36
Tab. 4: Hodnoty pH roztoků ZnSO ₄ 100mg/l.....	37
Tab. 5: Hodnoty pH roztoků ZnSO ₄ 1g/l	37

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Kalibrační křivky pro nízkou a vysokou koncentraci zinečnatých iontů

PŘÍLOHA P I: KALIBRAČNÍ KŘIVKY PRO NÍZKOU A VYSOKOU KONCENTRACI ZINEČNATÝCH IONTŮ

