

Danijela Rajić^{1*}, Dragan Tošković¹, Ljubica Vasiljević¹,
Željko Ostojić²

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik,
Republika Srpska, ²Alumina d.o.o., Zvornik, Republika Srpska

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.192.2/.4:549.67

doi:10.5937/ZasMat1604523R



Zastita Materijala 57 (4)
523 - 532 (2016)

Određivanje uticaja organskih i neorganskih mikroprimesa na fizičko-hemijske karakteristike deterdžentskog zeolita tipa 4A

IZVOD

U ovom radu je izvršena sinteza deterdžentskog zeolita tipa 4A pri tačno određenim uslovima sa vremenom kristalizacije od 4 časa na temperaturi 85°C. Sintetisani su zeoliti bez primjesa sa čistim polaznim sirovinama kao i zeoliti sa dodatkom organskih i neorganskih primjesa dodatkom sljedećih supstanci: Na₂SO₄, CaSO₄, CaCl₂, FeSO₄ i Na₂C₂O₄. Istraživanja su vršena u laboratorijskim uslovima i omogućila su definisanje zavisnosti fizičko-hemijskih karakteristika zeolita od uticaja primjesa u odnosu na zeolit dobijen bez primjesa. Za karakterizaciju dobijenog zeolita korištena je Atomska apsorpciona spektrofotometrija, Rendgeno strukturalna analiza, kao i klasične hemijske analize. Nakon istraživanja utvrđeno je da sulfati u bilo kom obliku znatno pogoršavaju kvalitet dobijenog zeolita za razliku od hloridnih jona. Oksalati pogoršavaju njegov kvalitet prema svim ispitivanim parametrima (npr. JIK 80,52 mgCaO/g suvog zeolita). Oprezni moramo biti naročito sa koncentracijom Fe³⁺ jona jer znatno smanjuje bjelinu (88,40%) u koncentraciji od 0,08g/L. Ovim ispitivanjima su se otvorile nove mogućnosti za ispitivanje uticaja koje primjese imaju na zeolite. Neke od primjesa dovode do promjene u kristalnoj strukturi tako da se ne dobija 4A tip nego zeolit drugačije strukture i karakteristika.

Ključne riječi: zeolit, mikroprimjese, jonoizmjenjivački kapacitet, sinteze zeolita.

1. UVOD

U procesnoj industriji u posljednje vrijeme se dosta govori o zeolitima i njihovoj primjeni. Ovaj rad prikazuje ispitivanja sintetičkog deterdžentskog zeolita tipa 4A dobijenog homogenom sintezom [1-6]. Zeoliti mogu da se sintetišu iz apsolutno čistih rastvora gdje se aluminat dobija rastvaranjem hidrata poznatih karakteristika u laboratorijskim uslovima i tada nema primjesa koje mogu biti unešene u konačni proizvod [7-9]. U industrijskim uslovima zeoliti se proizvode iz "prljavih rastvora" to jest onih koji su već korišteni za dobijanje glinice što uslovljava prisustvo raznih primjesa koje potiču iz procesa proizvodnje glinice [8,10-12]. Hemičari su klasifikovali oko 50 prirodnih i preko 200 sintetičkih zeolita što govori o njihovoj raznovrsnosti [11-13]. Danas se koristi oko 300 000 t /god. sintetičkih zeolita zbog njihovih katalitičkih i apsorpcionih svojstava

i još toliko prirodnih zeolita se koristi u industriji građevinskog materijala, industriji papira, tretmanu otpadnih voda i obogaćivanju tla za pojedine kulture [14-17]. Zeoliti predstavljaju grupu mikroporoznih materijala koja ima izuzetnu važnost za adsorpciju i katalizu [17-18]. To su kristalni aluminosilikati čiju strukturu čine (SiO₄)⁴⁻ i (AlO₄)⁵⁻ tetraedri međusobno povezani zajedničkim atomima kiseonika [7-8]. Prema svjetskim istraživanjima zeoliti imaju veliku primjenu i to 7% kao adsorbenti, 8% kao prirodni zeoliti, 13% kao katalizatori i 72% od ukupne količine zeolita kao deterdžentski zeoliti što pokazuje izuzetan značaj zeolita tipa 4A [15]. To predstavlja osnovnu pretpostavku za dalja istraživanja jer čist zeolit ima dobre osobine i dobru mogućnost izmjenjive jona što posebno pogoduje njegovom djelovanju u deterdžentima gdje mu je osnovna uloga uklanjanje jona Ca²⁺ i Mg²⁺ iz vode [2-3]. Zeoliti sa primjesama imaju izmjenjene fizičko-hemijske karakteristike koje zavise od tipa i koncentracije primjese prisutne u rastvorima polaznih sirovina [14,19]. U cilju definisanja uticaja primjesa kao i njihovih graničnih koncentracija, napravljeno je niz sinteza zeolita 4A uz dodatak organskih i neorganskih mikroprimjesa što je predmet istraživanja u ovom radu.

*Autor za korespondenciju: Danijela Rajić

E-mail: tosked@ptt.rs

Rad primljen: 25. 04. 2016

Rad prihvaćen: 19. 06. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U laboratoriji fabrike Alumina d.o.o Zvornik vršene su sinteze deterdžentskog zeolita tipa 4A prvo sa čistim polaznim sirovinama a kasnije dodatkom različitih organskih i neorganskih primjesa. Koncentracije ovih primjesa su se kretale u opsegu koncentracija koje su prisutne u industrijskim rastvorima. Za sintezu je korišteno vodeno staklo dobijeno kao proizvod u fabrici Alumina d.o.o (koncentracija Na_2O bila je 162,03g/L a koncentracija SiO_2 385,4 g/L), dok su aluminat i filtrat pripremani u laboratoriji od predhodno ispitane lužine i hidrata. Sinteza je izvođena u trajanju od 4h na temperaturi 85°C. Sirovine na početku imale su temperaturu od 60°C i za vrijeme ukapavanja broj obrtaja mješalice u reaktoru bio je 190rpm. Ukapavanje je trajalo 30 minuta a nakon toga broj obrtaja je povećan na 300rpm u toku 3h kristalizacije a poslednjih sat vremena na 400rpm. U daljem tekstu prikazana je aparatura – reaktor za sintezu zeolita (Slika 1).



Slika 1 - Aparatura- reaktor za sintezu deterdžentskog zeolita tipa 4A

Tabela 1 - Količine sirovina upotrijebljene u sintezama

Sinteza	GŽ ¹ (%)	JIK ² (22°C) mg CaO/g suvog zeolita	JIK (30°C) mg CaO/g suvog zeolita	Kristaličnost %	Bjelina W
1.1	20.43	152	167	101.87	95.00
1.2	21.57	151	163	96.50	96.60

Tabela 2 - Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja zeolita dobijenog iz sirovina bez primjesa

Sinteza:	Količina aluminata (ml)	Količina filtrata (ml)	Količina vodenog stakla (ml)
bez primjesa	454,5	362,4	183,1
Na_2SO_4	454,5	362,4	183,1
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	455,0	363,0	182,0
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	454,0	364,0	182,0
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	453,0	364,0	183,0
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	454,0	364,0	182,0

¹ GŽ- gubitak žarenjem

² JIK- jonoizmjenjivački kapacitet zeolita

Dobijeni zeolit je filtriran na nuč filteru a iz dobijenog filtrata vršena je analiza Na_2O , Al_2O_3 i SiO_2 da bi se vidjelo da li je sinteza potpuna, odnosno u kom stepenu je SiO_2 izreagovao. Preostali dio kolača-zeolita je dalje ispiran i osušen te korišten za dalja fizičko-hemijska ispitivanja. Od zeolita sušenog 2 časa na 105°C je vršena analiza jonoizmjenjivačkog kapaciteta, bjeline i XRD analiza.

2.1. Sinteza zeolita bez primjesa

Početni modul šarže zeolita dat je odnosom broja molova SiO_2 i Al_2O_3 :

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.885 \quad (1)$$

Priprema sirovina:

Aluminat

Izračunata količina lužine $\text{C}_{\text{Na}_2\text{O}} = 558$ q/L potrebna da se dobije odgovarajući modul razblaži se sa malo vode, doda se 103,7g suvog hidrata i razblaži vodom do 454,5ml.

$$V_{\text{aluminata}} = \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \cdot 1000\text{ml}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ u aluminatu}} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)} = \frac{63.64 \cdot 1000}{140} = 454.5\text{ml} \quad (2)$$

Vodeno staklo

Vodeno staklo dobijeno je iz proizvodnje i potrebna količina je:

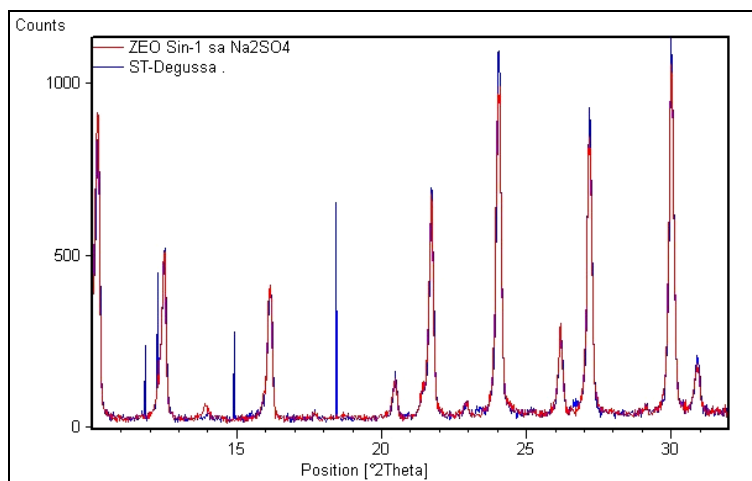
$$V_{\text{vod.stakla}} = \frac{C_{\text{SiO}_2} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \cdot 1000\text{ml}}{C_{\text{SiO}_2 \text{ u aluminatu}} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)} = \frac{70.56 \cdot 1000}{385.40} = 183.1\text{ml} \quad (3)$$

Filtrat:

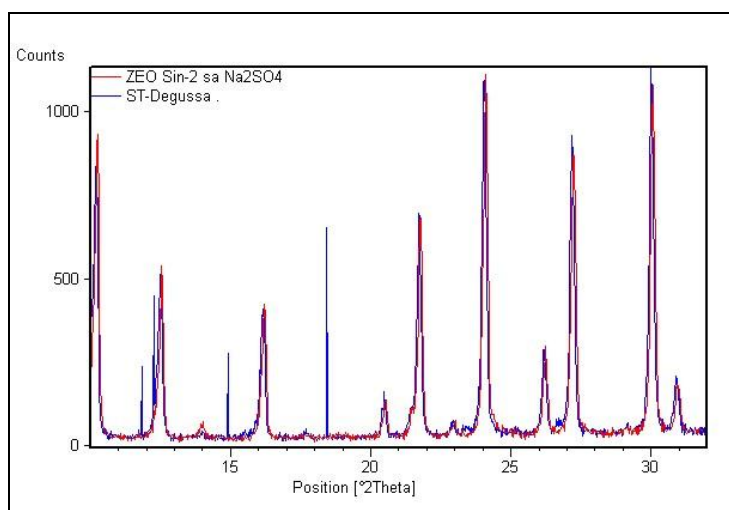
Izračunata količina lužine prenese se u normalni sud od 500ml i dopuni destilovanom vodom. Potrebna je sljedeća količina filtrata:

$$V_{\text{filtrata}} = 1000\text{ml} - V_{\text{aluminata}} - V_{\text{vodenog stakla}} \quad (4)$$

$$V_{\text{filtrata}} = 1000\text{ml} - 454.5\text{ml} - 183.1\text{ml} = 362.4\text{ml}$$



Slika 2 - XRD snimak početne sinteze zeolita bez primjesa u poređenju sa standardom Degussa (sinteza 1)



Slika 3 - XRD snimak početne sinteze zeolita bez primjesa u poređenju sa standardom Degussa (sinteza 2)

2.2. Sinteza zeolita sa dodatkom Na_2SO_4

U polazne sirovine pripremljene kao u predhodnom primjeru dodata je potrebna količina Na_2SO_4 , dok su koncentracije preračunate na SO_4^{2-} (g/L). U dobijenom uzorku zeolita određen je gubitak žarenjem, pomoću njega jonoizmjenjivački kapacitet, zatim je mjerena kristalichnost i bjelina (Tabela 3, Slike 4,5).

Tabela 3 - Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja zeolita dobijenog sa dodatkom određenih količina Na_2SO_4

Sinteza:	Koncentracija primjese Na_2SO_4	GŽ (%)	JIK (22°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	JIK(30°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	Kristalichnost (%)	Bjelina
	SO_4^{2-} (g/L)					
2.1	0.25	18.00	135	151	94.33	96.40
2.2	0.50	17.07	149	153	96.68	97.10
2.3	1.00	16.63	123	140	90.01	96.70
2.4	2.00	14.59	97	109	68.90	96.40

2.3. Sinteza zeolita sa dodatkom CaSO_4

U polazne sirovine pripremljene kao što je objašnjeno na početku eksperimenta dodata je potrebna količina $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dok su koncentracije preračunate na CaO (g/L). Ispitivan je uticaj sulfata i određene iste vrijednosti kao u predhodnom primjeru (Tabela 4, Slike 6,7).

Tabela 4 - Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja zeolita dobijenog sa dodatkom određenih količina $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sinteza	Koncentracija primjese CaSO_4	GŽ (%)	JIK (22°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	JIK(30°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	Kristaličnost (%)	Bjelina
	CaO (g/L)					
3.1	0.005	21.70	132	142	103.62	96.40
3.2	0.001	21.85	148	167	100.80	96.40
3.3	0.021	18.81	143	147	104.00	97.10
3.4	0.043	15.89	77	79	68.80	96.70

2.4. Sinteza zeolita sa dodatkom CaCl_2

U polazne sirovine pripremljene kao u predhodnom primjeru dodata je potrebna količina $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dok su koncentracije preračunate na CaO (g/L). Dodate koncentracije bile su u granicama iznad i ispod onih koje postoje u sistemu (Tabela 5, Slike 8,9).

Tabela 5 - Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja zeolita dobijenog sa dodatkom određenih količina $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sinteza	Koncentracija primjese $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	GŽ (%)	JIK (22°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	JIK(30°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	Kristaličnost (%)	Bjelina
	CaO (g/L)					
4.1	0.001	21.77	142	167	111.00	97.50
4.2	0.021	21.67	139	159	103.35	96.80
4.3	0.043	21.78	149	160	100.35	97.10
4.4	0.086	21.67	139	144	105.50	97.20

2.5. Sinteza zeolita sa dodatkom FeSO_4

U polazne sirovine pripremljene kao u predhodnom primjeru dodata je potrebna količina $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dok su koncentracije preračunate na Fe_2O_3 (g/L). Izvršena su potrebna ispitivanja iz kojih su izvedeni odgovarajući zaključci (Tabela 6, Slike 10,11).

Tabela 6 - Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja zeolita dobijenog sa dodatkom određenih količina $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Sinteza:	Koncentracija primjese $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	GŽ (%)	JIK (22°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	JIK(30°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	Kristaličnost (%)	Bjelina
	Fe_2O_3 (g/L)					
5.1	0.01	19.35	136	166	104,00	96.80
5.2	0.02	21.93	118	138	103,86	93.20
5.3	0.04	18.81	143	165	93,98	98.40
5.4	0.08	19.59	138	146	85,97	88.40

2.6. Sinteza zeolita sa dodatkom $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

U polazne sirovine dodata je potrebna količina $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dok su koncentracije preračunate na $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (g/L) da bi se vidjelo kakav je uticaj organskih primjesa na fizičko-hemijske osobine zeolita (Tabela 7, Slike 12,13).

Tabela 7 - Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja zeolita dobijenog sa dodatkom određenih količina $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Sinteza	Koncentracija primjese $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	GŽ (%)	JIK (22°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	JIK(30°C) (mg CaO/g suvog zeolita)	Kristaličnost (%)	Bjelina
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (g/L)					
6.1	0.5	19.70	145	149	102.39	98.10
6.2	1.0	24.03	119	122	80.12	98.00
6.3	2.0	15.99	97	100	80.52	97.70

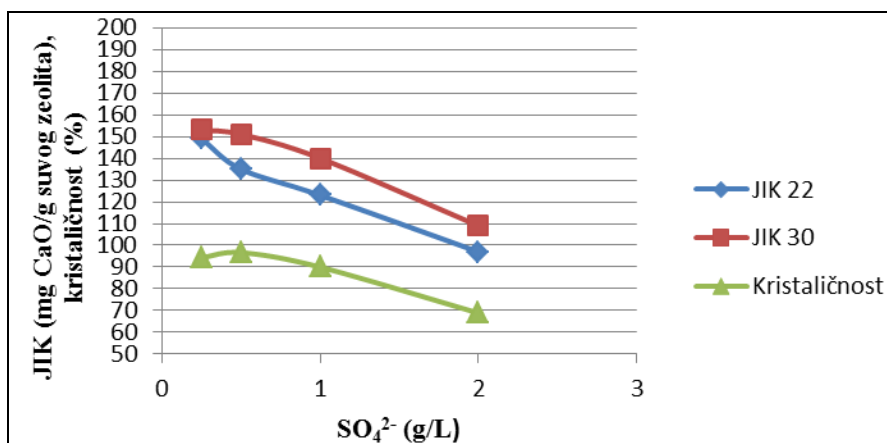
Koncentracije svih primjesa korištenih u radu izabrane su na osnovu postojećih koncentracija primjesa u industrijskim rastvorima, ispitivane su više i niže vrijednosti.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

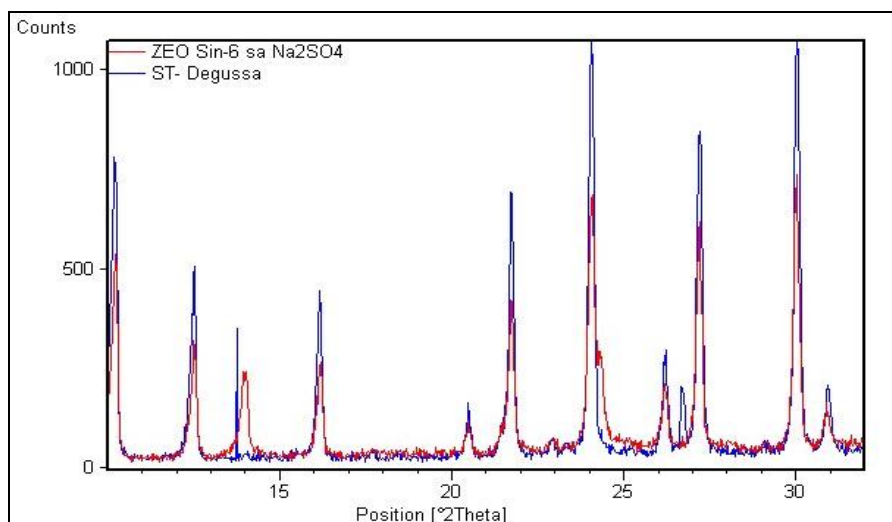
U početnim sintezama vidljivo je da zeolit ima jako dobre karakteristike ukoliko je sintetisan bez primjesa. Vrijednost jonoizmjenjivačkog kapaciteta povećava se sa temperaturom sa 152 na 167 jedinica i u oba slučaja on ima zadovoljavajuće vrijednosti. Kristaličnost se kreće u intervalu od 96,5% do 101,87% (Tabela 2). XRD snimci početnih sinteza zeolita bez dodatih primjesa potvrđuju da dobijeni zeolit odgovara Degussa standardu (ASTM D 5357-03) na osnovu koga se vrši određivanje njegove kristaličnosti i da nema pikova koji pokazuju prisustvo drugih zeolitnih i nezeolitnih formi (Slike 2,3). Nakon sintetisanja zeolita bez

primjesa izvršene su sinteza sa dodacima organskih i neorganskih mikroprimjesa.

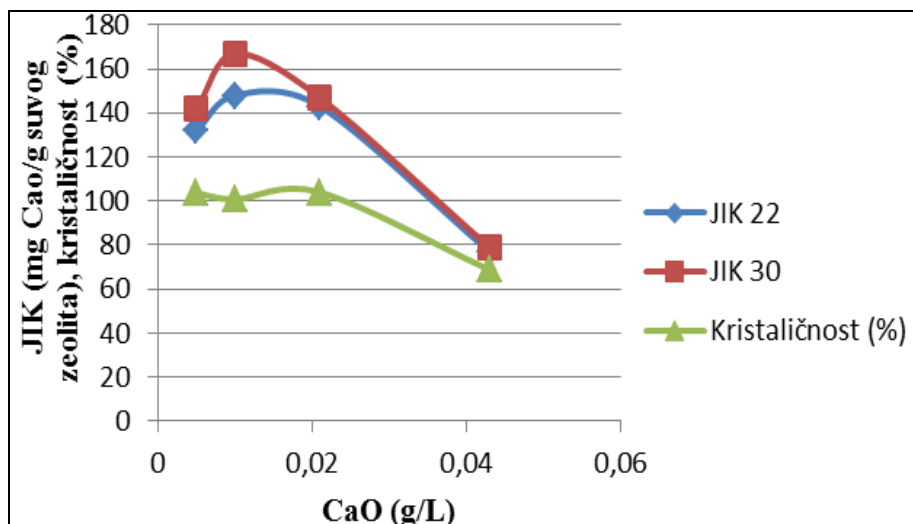
Pri dodatku Na_2SO_4 evidentno je da najbolje osobine ima zeolit koji je sintetisan sa najmanjom količinom dodatih SO_4^{2-} jona. On posjeduje najveću mogućnost izmjene jona što pogoduje njegovoj osnovnoj funkciji u deterdžentima. Kako se količina dodatih SO_4^{2-} jona u obliku soli Na_2SO_4 povećavala, vrijednost jonoizmjenjivačkog kapaciteta je opadala u intervalu od 135 do 97 jedinica mjereno na 22°C i u interval od 151 do 109 jedinica na 30°C (Slika 4). Kristaličnost je znatno opala u vrijednostima od 94,33% do 68,90%, jer se pojavljuju novi pikovi na uglovima 2θ (Slika 5). Dodatak ove primjese nije imao uticaja na bjelinu zeolita ali je zato gubitak žarenjem smanjen sa porastom koncentracije SO_4^{2-} na 14,59% (Tabela 3).



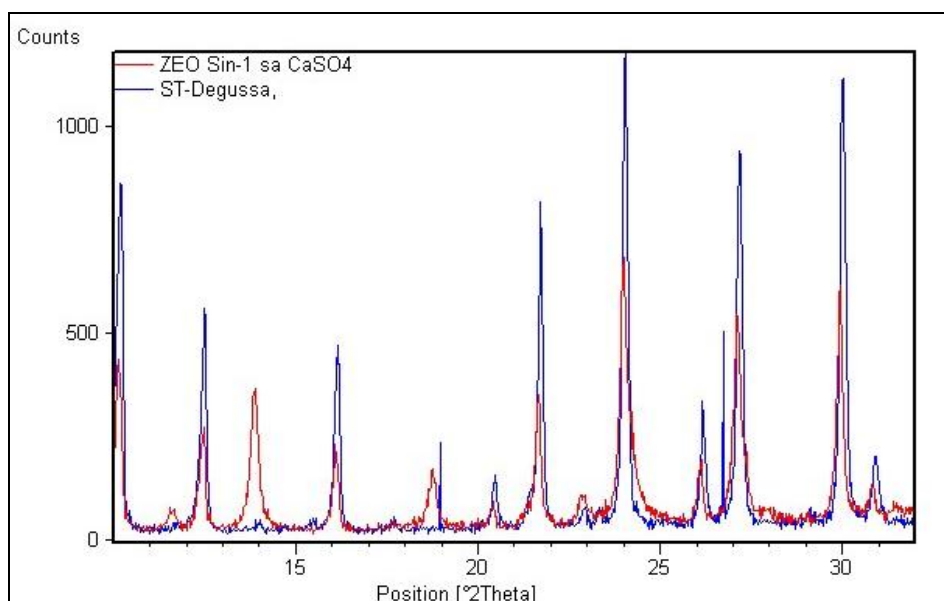
Slika 4 - Grafički prikaz pomjene JIK-a i kristaličnosti pri dodatku Na_2SO_4



Slika 5 - XRD snimak karakteristične sinteze zeolita sa dodatkom Na_2SO_4 u poređenju sa standardom Degussa



Slika 6 - Grafički prikaz pomjene JIK-a i kristalichnosti pri dodatku $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

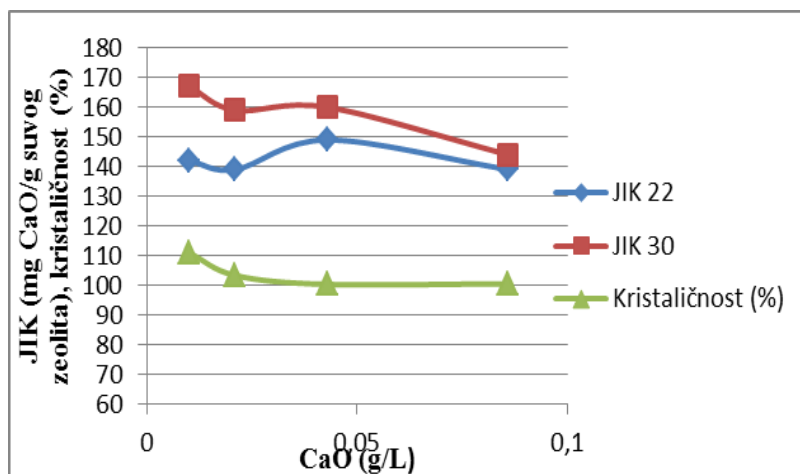


Slika 7 - XRD snimak karakteristične sinteze zeolita sa dodatkom $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u poređenju sa standardom Degussa

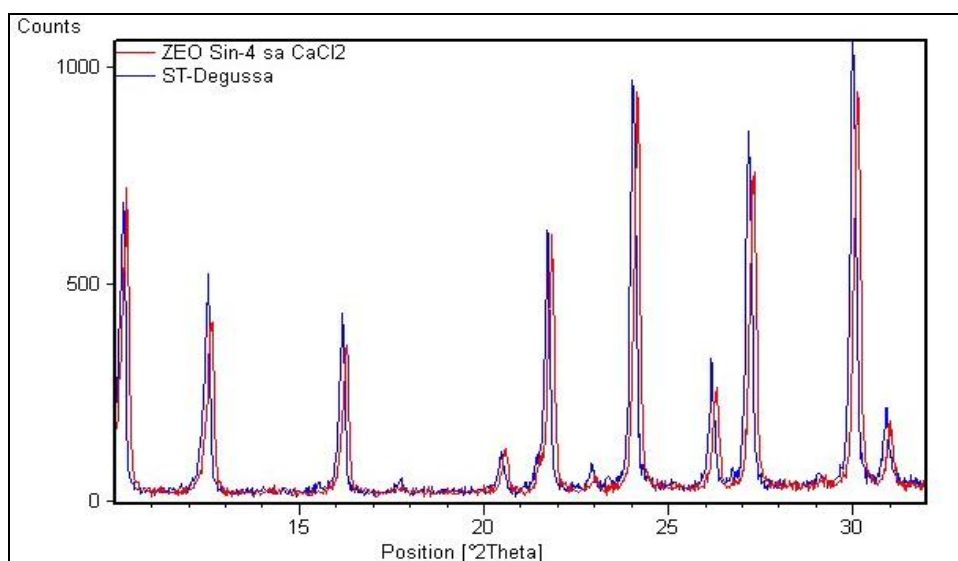
Dobre osobine ima zeolit koji je sintetisan sa najmanjom količinom dodatih SO_4^{2-} jona, dok i pri dodatku 0.010 i 0.021 g/L CaO karakteristike dobijenog zeolita ostaju veoma dobre. Tek kada se doda duplo veća količina primjese, kvalitet zeolita se značajno smanjuje, što se vidi po slabom jonoizmjenjivačkom kapacitetu kao i smanjenoj kristalichnosti. Vrijednost jonoizmjenjivačkog kapaciteta je opadala u intervalu od 132 do 77 jedinica mjereno na 22°C i u intervalu od 142 do 79 jedinica na 30°C. Kristalichnost je znatno opala u vrijednostima od 94,33% do 68,90% (Slika 6). Dodatak ove primjese nije imao uticaja na bjelinu zeolita dok je znatno uticao na gubitak žarenjem koji se sa 21,70% smanjio na 15,89% kao posljedica

ugradnje sulfatnog jona u rešetku zeolita na račun molekula vode. XRD snimak karakteristične sinteze pokazuje mimoilaženje pikova zeolita i standard što nam govori o nastanku nezeolitnih faza (Slika 7).

Dodatkom prikazanih količina kalcijumovih jona u obliku $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ne vidi se značajan uticaj na fizičko-hemijske osobine zeolita. Utvrđeno je da se vrijednost jonoizmjenjivačkog kapaciteta smanjuje za samo nekoliko jedinica sa 142 na 139 mjereno na 22°C i sa 167 na 144 mjereno na 30°C što govori o dobrim karakteristikama dobijenog zeolita i tome da kalcijumovi joni u obliku hlorida pri ovim uslovima sinteze ne utiču mnogo na kristalichnost i raspored atoma u kristalnoj strukturi u poređenju sa Degussa standardom (Slike 8, 9).



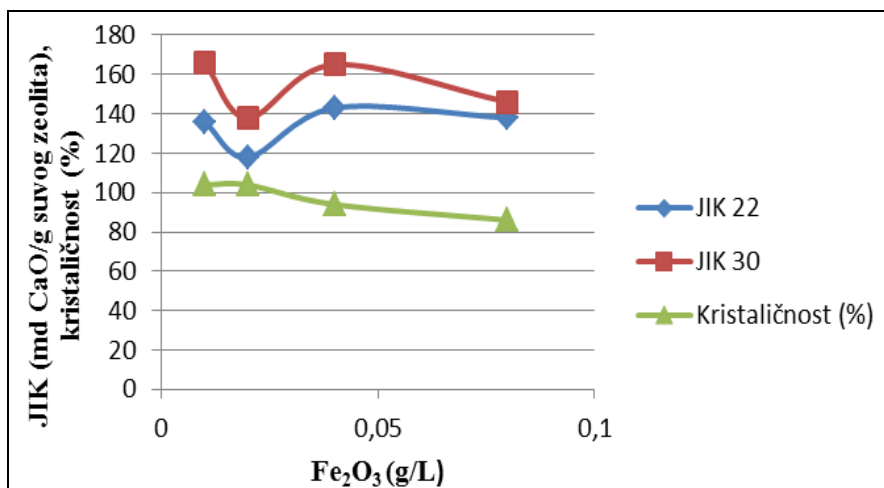
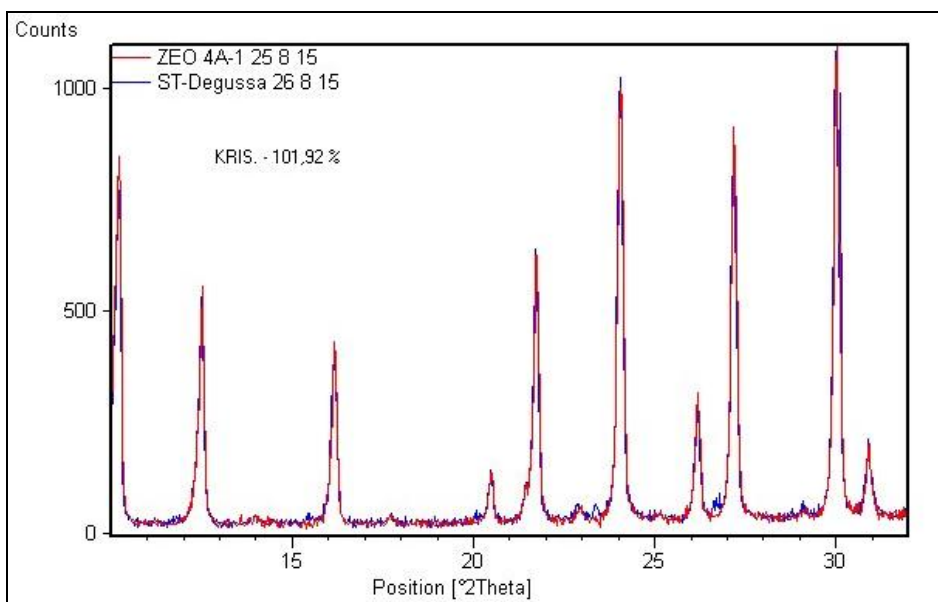
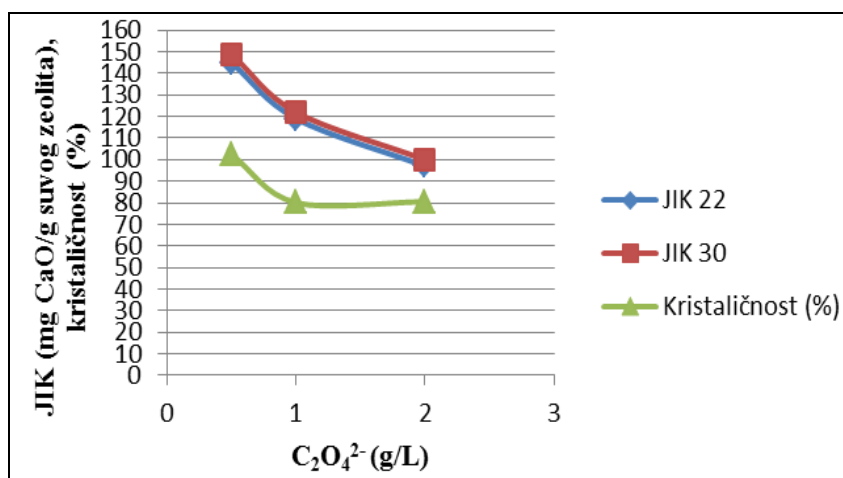
Slika 8 - Grafički prikaz pomjene JIK-a i kristaliničnosti pri dodatku $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

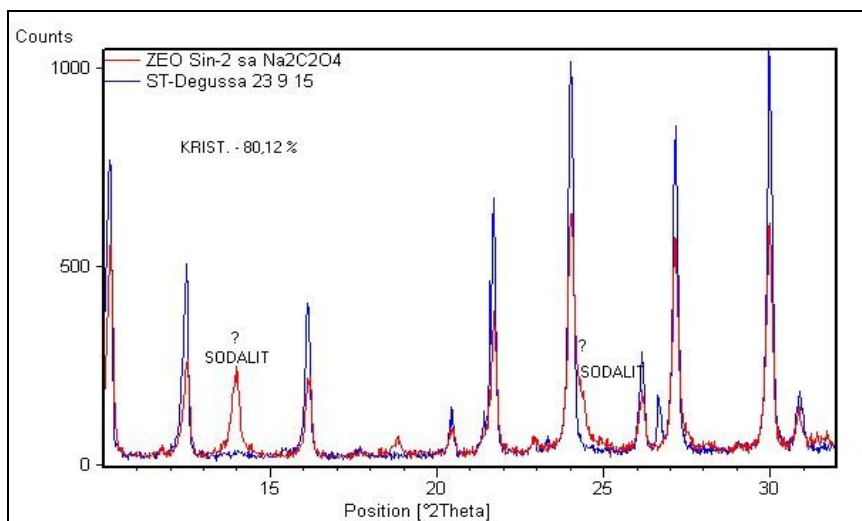


Slika 9 - XRD snimak karakteristične sinteze zeolita sa dodatkom $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u poređenju sa standardom Degussa

Grafički su prikazani rezultati ispitivanja zeolita dobijenog sintezama sa dodatkom $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gdje je koncentracija primjese preračunata na oksid Fe_2O_3 . Dodatak primjese nema drastičan uticaj na fizičko-hemijske osobine zeolita 4A gdje se jonoizmjenjivački kapacitet kreće u intervalu od 136 do 118 jedinica mjereno na 22°C i od 166 do 146 mjereno na 30°C , kristaliničnost je u rasponu od 104% do 85,97% (Slika 10). XRD snimak zeolitog praha i standarda pokazuje dobro poklapanje pikova zeolita iz čega vidimo da nije došlo do formiranja nezeolitnih faza (Slika 11). Najveći uticaj jona Fe^{3+} je na bjelinu zeolita koja je znatno manja nego kod zeolita dobijenog bez prisustva primjesa kao i kod zeolita sa ostalim primjesama i opada sa 96,8 do 88,4 što je vidljivo na uzorcima i golim okom jer je poznato da žutina zeolita potiče od gvožđa, tako da je ovim sintezama to i potvrđeno (Tabela 6).

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ odnosno, oksalatni joni kao organska primjesa dodata u sistem sinteze zeolita imaju ogroman uticaj na sve fizičko-hemijske osobine zeolita. Sa povećanjem dodate količine oksalatnih jona jonoizmjenjivački kapacitet značajno opada u intervalu od 145 do 97 jedinica mjereno na 22°C i sa 149 na 100 jedinica mjereno na 30°C (Slika 12) a po opadanju kristaliničnosti u vrijednostima od 104,39% do 80,52% za date uzorke evidentno je da se promjenio izgled kristalne rešetke što se manifestuje odstupanjem oblika pikova zeolita od standarda. To pokazuje nastanak određenih nezeolitnih formi (Slika 13). Dodati oksalatni joni ne utiču značajno na bjelinu zeolita nego samo na njegove fizičko-hemijske karakteristike jer se bjelina kreće u intervalu od 98,1 do 97,7. Ovi joni, takođe, utiču na smanjenje gubitka žarenjem, ali je njihova koncentracija varijabilna (Tabela 7).

Slika 10 - Grafički prikaz pomjene JIK-a i kristaličnosti pri dodatku FeSO₄·7H₂OSlika 11 - XRD snimak karakteristične sinteze zeolita sa dodatkom FeSO₄·7H₂O u poređenju sa standardom DegussaSlika 12 - Grafički prikaz pomjene JIK-a i kristaličnosti pri dodatku Na₂C₂O₄



Slika 13 - XRD snimak karakteristične sinteze zeolita sa dodatkom $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u poređenju sa standardom Degussa

4. ZAKLJUČCI

Nakon izvršenih sinteza deterdžentskog zeolita 4A bez primjesa i sa određenim neorganskim i organskim primjesama utvrđene su određene zakonitosti u promjeni fizičko-hemijskih karakteristika zeolita. Ukoliko se sintetiše zeolit bez primjesa na datim uslovima kristalizacije pri 85°C i vremenom kristalizacije od 4h koje je isto u svim sintezama evidentno je da taj zeolit ima dobre karakteristike, jonoizmjenjivački kapacitet mu je visok i kreće se od 150 do 170 jedinica mjereno sa povećanjem temperature što govori da će ovakav zeolit efikasno vršiti izmjenu jona.

Dodatkom Na_2SO_4 u rastvornom obliku evidentno je pogoršanje karakteristika zeolita i opadanje vrijednosti jonoizmjenjivačkog kapaciteta za oko 30 do 40 jedinica povećanjem koncentracije dodate primjese i povećanjem temperature na kojoj se vrši analiza. Koncentracije Na_2SO_4 kretale su se u intervalu 0,25-2 g/L preračunato na SO_4^{2-} . Kristaličnost je takođe značajno opala za oko 30% krenuvši od 0,25g/L do 2g/L.

Sljedeće sinteze sa dodatkom $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vršene su uz dodatak iste primjese u koncentracijama 0,005-0,043 g/L preračunato na CaO. Evidentno je da se pogoršava jonoizmjenjivački kapacitet za oko 60 jedinica mjereno na obje temperature i kristaličnost zeolita opada za oko 33% što govori o ugradnji mikroprimjese u njegovu strukturu i onemogućavanju potpunog deterdžentskog dejstva, pri tome dodatak CaSO_4 ne utiče na bjelinu.

Vršeći sinteze i ispitivanja zeolita sa dodatkom $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u koncentracijama 0,01-0,086 g/L računato na CaO utvrđeno je da nema značajnih promjena po pitanju fizičko-hemijskih karakteristika zeolita, jonoizmjenjivački kapacitet je u odgovarajućim granicama i kreće se u intervalu od 140 do 170 jedinica mjereno na obje temperature. Kristaličnost

je u svim sintezama preko 100% u odnosu na korišteni standard.

Koristeći $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kao mikroprimjesu u sintezama, pri koncentracijama 0,01-0,08 g/L računato na Fe_2O_3 evidentno je da se jonoizmjenjivački kapacitet neznatno smanjuje za oko 15% od najmanje do najveće koncentracije primjese ali ni tada ne utiče mnogo na kvalitet samog zeolita. Kristaličnost je takođe u odgovarajućim granicama gdje se na XRD snimcima vidi dobro poklapanje pikova zeolita i standarda. Ono na šta dodatak ove mikroprimjese utiče jeste bjelina zeolita koja opada od vrijednosti 96,8 do 88,4 i to može praviti problem kod kupaca koji imaju tačno određene zahtjeve.

Pri dodatku $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kao organske mikroprimjese evidentno je veliko pogoršanje karakteristika zeolita: opadanje vrijednosti jonoizmjenjivačkog kapaciteta za oko 35% mjereno i na 22°C i na 30°C što drastično pogoršava njegove sposobnosti izmjene. Potvrđeno je smanjenje procenta kristaličnosti u vrijednostima od 102,39 do 80,52% dok dodatak oksalatnih jona nema veliki uticaj na bjelinu dobijenog zeolita.

Prisustvo organskih i neorganskih mikroprimjesa u većini slučajeva negativno utiče na fizičko-hemijske osobine zeolita jer dovodi do promjena u njegovoj strukturi i onemogućava njegovu osnovnu funkciju. Dodatak sulfatnih jona ima mnogo negativniji uticaj na fizičko-hemijske karakteristike zeolita kada je dodatak u obliku CaSO_4 nego što to utiču hloridni joni u obliku CaCl_2 . Sulfati kao i oksalati u koncentracijama od 2g/L utiču na smanjenje gubitka žarenjem, jer se ugrađuju u kristalnu rešetku tokom procesa nukleacije i kristalizacije.

Buduća istraživanja treba da budu usmjerena na elektronsku mikroskopiju (SEM analiza) kako bi se dobila potpuna slika o ugradnji ovih primjesa i strukturi kristalne rešetke zeolitne ili nezeolitne vrste koja nastaje u procesu sinteze.

5. LITERATURA

- [1] J.Bauer (2009) Zeolite/aluminum composite adsorbents for application in adsorption refrigeration, *International Journal of Energy Research*, 33(13), 1233-1249.
- [2] X.Y.Liu et al. (2012) Effects of the Different Crystallization Time on Synthesis of Zeolite 4A from by-Products of Polysilicon Production Process, *Advanced Materials Research*, 347, 246-251.
- [3] H.Sun, Sh. Benxian (2012) Effects of organic additives on crystallization process and the adsorption performances of zeolite A, *Adsorption*, 18(2), 103-111.
- [4] W.Insuwan, R.Kunwadee (2012) Morphology-Controlled Synthesis of Zeolite and Physicochemical Properties, *Engineering Journal*, 16(3), 1-12.
- [5] X.D.Liu et al. (2013) Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals, *Powder Technology* 243, 184-193.
- [6] N.Ren, B.Subotić (2010) Some new contributions to understanding of mechanism of crystallization of zeolite in heterogeneous system, 3rd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Trogir, Croatia.
- [7] Z.Yang, Y.S.Lin (2000) Sol-Gel Synthesis of Silicates/ γ -Alumina Granules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4944-4948
- [8] Lj.Tanacković (2004) Uticaj uslova kristalizacije na strukturu deterdžentskog zeolita, magistarski rad, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka.
- [9] M.J.Eapen, K.S.N.Reddy, V.P.Shiralkar (1994) Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide, *Zeolites*, 14(4), 295-302.
- [10] S.M.Auerbach, K.A.Carrado, P.K.Dutta (2005) *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, France.
- [11] J.Bronić, T.A.Jelić, G.Mali, J.Kontrec (2008) Influence of Alkali Cations (Me= Li, Na, K, Rb, Cs) on Physico-Chemical Properties of the Liquid and Solid Phases of Me-aluminosilicates Hydrogels, *Acta Chim. Slov.*, 55, 918-927.
- [12] Lj.Vasiljević, B.Škundrić, D.Lazić, M.Igorić, V. Mičić (2014) Influence of crystallization temperature on the absorption of dibutyl phthalate in zeolite A, *Contemporary materials*, 2,197-202.
- [13] A.Adamson (1990) *Physical chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, Inc.
- [14] V.Milić, B.Govedarica, I.Đurđić, D.Močević, Lj. Vasiljević (2005) The Effect of Genotype, Mineral Nutrition and Soil Improver on Wheat Grain, *International Journal of Crop Science and Technology*,1(2), 35-41
- [15] <http://www.transparencymarketresearch.com/press-release/synthetic-zeolites-market.htm>
- [16] C.P.Kurzendörfer, P.Kuhm, J.Steber (1997) Zeolites in the Environment, in *Detergents in the Environment* (Ed.: M.J. Schwuger), Marcel Dekker, New York.
- [17] E.Roland, P.Kleinschmit (1996) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 28, VCH, Weinheim, p. 475.
- [18] H.G.Karge, J.Weitkamp (1994) *Supplementary Materials, Recent progress and discussions*, 10th Zeolite Conference, Garmich-Partenkirchen, Germany.
- [19] B.Subotić, C.Kosanović, M.S.Bosnar (2009) Chemically controlled morphology of zeolite A crystals, 2nd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Croatia.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF ORGANIC AND INORGANIC IMPURITY ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DETERGENT ZEOLITE TYPE 4A

This paper shows the synthesis of detergent zeolite type 4A, on the precise conditions of crystallization with time of 4 hours at 85 ° C. Zeolites without impurities were synthesized with clean raw material and also zeolites with the addition of organic and inorganic impurities by adding the following substances: Na₂SO₄, CaSO₄, CaCl₂, FeSO₄ i Na₂C₂O₄. The studies were conducted in laboratory conditions and enabled the definition depending on the physical and chemical characteristics of zeolite from the influence of impurities in comparison with zeolite obtained without impurities. For the characterization of the resulting zeolite was used Atomic absorption spectrophotometry, X-ray structural analysis, as well as classical chemical analysis. This synthesis shows that sulfates in any form significantly deteriorate the quality of the obtained zeolite in contrast to chloride ions. Oxalates worsen its quality to all tested parameters (eg. JIK 80.52 mgCaO / g dry zeolite). We have to be careful especially with the concentration of Fe³⁺ ions as significantly reduce the whiteness (88.40%) at a concentration of 0,08g/L. These studies have opened up new possibilities for studying the influence that impurities have on zeolites. Some impurities lead to changes in the crystal structure so we do not get a 4A type than zeolite different structure which has worse characteristic.

Keywords: zeolite, impurities, physic-chemical properties, synthesis

Scientific paper

Paper received: 25. 04. 2016.

Paper accepted: 19. 06. 2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal