Sinteza zeolita "A" hidrotermalnim postupkom

Barbir, Danijela

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:728117

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SINTEZA ZEOLITA A HIDROTERMALNIM POSTUPKOM

DIPLOMSKI RAD

DANIJELA BARBIR

Matični broj: 134

Split, srpanj, 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

SINTEZA ZEOLITA A HIDROTERMALNIM POSTUPKOM

DIPLOMSKI RAD

DANIJELA BARBIR

Matični broj: 134

Split, srpanj, 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION: MATERIALS

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITE A

DIPLOMA THESIS

DANIJELA BARBIR

Parent number: 134

Split, July, 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir

Pomoć pri izradi:

SINTEZA ZEOLITA A HIDROTERMALNIM POSTUPKOM

Danijela Barbir, 134

Sažetak: U ovom radu je sintetiziran zeolit A pri temperaturama od 95 ^{o}C, 99 ^{o}C i 105 ^{o}C te pri različitim vremenima sinteze od 2 i 4 sata. Pripremljenim uzorcima zeolita je određen kapacitet izmjene amonij-acetatnom metodom po Kjeldahlu. Također je određena i specifična površina pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra. Iz rezultata je vidljivo da se povećanjem temperature sinteze zeolita A poboljšavaju njegova iono-izmjenjivačka svojstava (izuzev pri temperaturi od 99 ^{o}C). Povećanjem vremena sinteze s 2 na 4 sata pri istoj temperaturi povećava se kapacitet izmjene zeolita A. Metoda određivanja specifične površine pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra nije pogodna za zeolitne materijale.

Ključne riječi: zeolit A, hidrotermalna sinteza, CEC vrijednost

Rad sadrži: 32 stranice, 18 slika, 3 tablice, 9 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obarnu:

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Doc. dr. sc. Damir Barbir - član-mentor

Datum obrane: (12. srpnja 2016.)

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field: Chemical engineering in material development

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.

Mentor: Damir Barbir, PhD, assistant prof.

Technical assistance:

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITE A

Danijela Barbir, 134

Abstract:

In this paper Zeolite A was synthesized at a temperatures of 95 °C, 99 °C and 105 °C and at different times of the synthesis of 2 and 4 hours. Ion excange characteristics of prepared zeolite were determined by Kjeldahl ammonium acetate method. Specific surface area of prepared samples were determined using the Blaine air permeabilimeter. The results show that the increase in temperature synthesis of zeolites A improve its ion-exchange properties (except at a temperature of 99 °C). By increasing the synthesis of time from 2 to 4 hours at the same temperature increases the exchange capacity of zeolite A. The method of determining the specific surface area by Blaine's air permeabilimeter not suitable for zeolite materials.

Keywords: zeolite A, hydrothermal synthesis, CEC value

Thesis contains: 32 pages, 18 figures, 3 tables, 9 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Pero Dabić, PhD, full prof. - chair person
2. Miroslav Labor, PhD, associate prof. - member
3. Damir Barbir, PhD, assistant prof. - supervisor

Defence date: (July 12 2016.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od svibnja do srpnja 2016. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na stručnoj pomoći i savjetima koje mi je pružio pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se na pomoći i svom osoblju Zavoda za anorgansku tehnologiju.

Posebno sam zahvalna mojoj obitelji na velikom razumijevanju i strpljenju tijekom mog studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti otopine otapanjem 7,155 g natrijevog aluminata i 6,782 g natrijevog silikata u 43,4 mL ultračiste H_2O.
- Pripremljene otopine međusobno pomiješati uz intenzivno miješanje do homogenizacije gela.
- Sintezu i starenje zeolita A provoditi 2 i 4 sata pri temperaturama od 95 ^oC, 99 ^oC i 105 ^oC.
- Nakon sinteze, dobiveni zeolit A isprati s ultračistom vodom do pH vrijednosti ispod 9.
- Ispitati izmjenjivačka svojstva dobivenog zeolita A određivanjem kapaciteta izmjene kationa (CEC vrijednost) pomoću amonijevog acetata uz mikrodestilaciju po Kjeldahlu.
- Odrediti gustoću uzoraka metodom s piknometrom i odrediti specifičnu površinu pomoću Blain-ovog zračnog permeabilimetra
- Dobivene rezultate obraditi i usporediti s literaturnim podatcima te na temelju dobivenih rezultata zaključiti o izmjenjivačkim svojstvima i specifičnoj površini zeolita A sintetiziranog pri različitim reakcijskim uvjetima.

SAŽETAK

U ovom radu je sintetiziran zeolit A pri temperaturama od 95 ^{o}C, 99 ^{o}C i 105 ^{o}C te pri različitim vremenima sinteze od 2 i 4 sata. Pripremljenim uzorcima zeolita je određen kapacitet izmjene amonij-acetatnom metodom po Kjeldahlu. Također je određena i specifična površina pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra. Iz rezultata je vidljivo da se povećanjem temperature sinteze zeolita A poboljšavaju njegova iono-izmjenjivačka svojstava (izuzev pri temperaturi od 99 ^{o}C). Povećanjem vremena sinteze s 2 na 4 sata pri istoj temperaturi povećava se kapacitet izmjene zeolita A. Metoda određivanja specifične površine pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra nije pogodna za zeolitne materijale.

Ključne riječi: zeolit A, hidrotermalna sinteza, CEC vrijednost

SUMMARY

In this paper Zeolite A was synthesized at a temperatures of 95 °C, 99 °C and 105 °C and at different times of the synthesis of 2 and 4 hours. Ion excange characteristics of prepared zeolite were determined by Kjeldahl ammonium acetate method. Specific surface area of prepared samples were determined using the Blaine air permeabilimeter. The results show that the increase in temperature synthesis of zeolites A improve its ion-exchange properties (except at a temperature of 99 °C). By increasing the synthesis of time from 2 to 4 hours at the same temperature increases the exchange capacity of zeolite A. The method of determining the specific surface area by Blaine's air permeabilimeter not suitable for zeolite materials.

Keywords: zeolite A, hydrothermal synthesis, CEC value

SADRŽAJ:

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. ZEOLITI 2
1.1.1. Podjela zeolita 4
1.1.2. Zeolit A 5
1.2. SINTEZA ZEOLITA 7
1.2.1. Hidrotermalna sinteza 10
1.2.1.1. Sinteza zeolita A 10
1.3. KARAKTERIZACIJA SINTETSKIH ZEOLITA 11
1.4. ODREĐIVANJE IZMJENJIVAČKIH SVOJSTAVA 14
1.5. ODREĐIVANJE CEC VRIJEDNOSTI 15
1.6. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE ZEOLITA 15
2. EKSPERIMENTALNI DIO 17
2.1. MATERIJALI 17
2.1.1. Korištene kemikalije 17
2.1.1.1. Natrijev aluminat 17
2.1.1.2. Natrijev silikat 18
2.1.2. Korišteni pribor i aparature 19
2.2. PRIPREMA UZORAKA I PROVEDBA EKSPERIMENTA 20
2.2.1. Sinteza zeolita A 20
2.2.2. Određivanje kapaciteta izmjene mikrodestilacijom po Kjeldahlu 22
2.2.3. Određivanje specifične površine zeolita A pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra 25
3. REZULTATI I RASPRAVA 28
4. ZAKLJUČAK 31
5. LITERATURA 32

UVOD

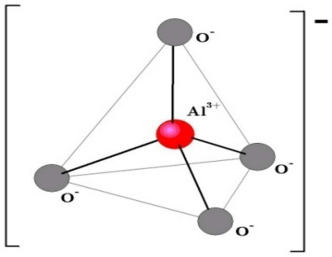
Zeoliti su prirodni ili sintetski tektosilikati koji u svojoj strukturi sadrže pore i šupljine, u kojima se nalaze zemnoalkalijski i alkalijski kationi i voda.[1] Prvi prirodni zeolit otkrio je 1756. godine Cronstedt. Naime, uočio je da mineral stilbit tijekom zagrijavanja brzo gubi vodu i tako izgleda kao da ključa. Danas je pronađeno negdje oko 60 prirodnih zeolita te je sintetizirano više od 500 zeolita, od čega samo 17 ima praktičnu primjenu. Razvoj sintetskih zeolita započeo je Barrer tridesetih godina 20. stoljeća. Čisti zeolit A sintetiziran je 1950. godine. Budućnost primjene sintetskih zeolita uključuje njihovu uporabu pri sušenju prirodnih i tehničkih plinova, uklanjanju tragova vlage iz organskih tekućina, odvajanju ksilena i olefina, uklanjanju CO_2 iz prirodnog plina, kriogenom odvajanju kisika i dušika iz zraka, uklanjanju sumpornih spojeva iz prirodnih i tehničkih plinova, itd. Zbog viskog adsorpcijskog kapaciteta i visoke selektivnosti koriste se kao adsorbensi. Također se koriste i kao ionski izmjenjivači i katalizatori u preradi nafte, petrokemijskim postupcima, konverziji plinova i zaštiti životne sredine.[2]

U ovom radu sintetiziran je zeolit A pri različitim reakcijskim uvjetima. Iono-izmjenjivačka svojstva su ispitana pomoću amonij-acetatne metode uz mikrodestilaciju po Kjeldahlu. Također, određena je i specifična površina uzoraka pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra.

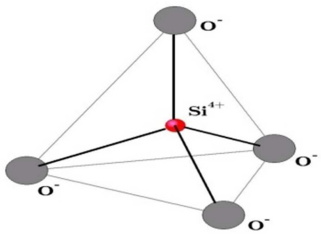
1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Zeoliti su kristalni, hidratizirani i mikroporozni alumosilikati. Karakterizira ih trodimenzionalna struktura unutar koje se mogu smjestiti molekule vode, kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata, kao i pozitivno nabijene atomske skupine te manje organske molekule. Zeolit potječe od grčkih riječi zeo što znači ključati i lithos što znači stijena, a to se može prevesti kao „stijena koja ključa“. Opća kemijska formula zeolita je $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \bullet mH_2O$, gdje je M kation valencije n pomoću kojeg se neutralizira negativno nabijena struktura alumosilikata, x može biti 2 ili neki veći broj, dok je m broj molekula vode u šupljinama.[3] Odnos y/x je jednak ili veći od 1. Zeoliti su izgrađeni iz $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{5-}$ tetraedara (slika 1 i 2) koji su međusobno povezani i dijele jedan ili više kutova pri čemu se formira prsten preko kisikovih atoma.



Slika 1. *Tetraedar aluminija*



Slika 2. *Tetraedar silicija*



Slika 3. *Formiranje prstena preko kisikovih atoma*

Tetraedar silicija je neutralan (slika 2), jer njegov atom sadrži četiri valentna elektrona, ali ako se Si^{4+} zamijeni s Al^{3+} u centru tetraedra, kristalna rešetka postaje negativno nabijena te se negativni naboj kompenzira pomoću kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata te vodika. Tetraedarske strukture u zeolitima se mogu povezivati u različite prstenove preko kisikovih atoma i takve strukture se nazivaju sekundarnim gradivnim jedinicama. Sekundarne gradivne jedinice se povezuju tvoreći različite strukture sa šupljinama, kavezima i kanalima. Povezivanjem osam šesteročlanih prstenova može se stvoriti narubljeni oktaedar, poznat kao beta kavez. Njegovim povezivanjem u prostoru nastaju tri tipa zeolita: sodalit, zeolit A i zeolit Y. Za razliku od ostalih silikatnih materijala, zeoliti imaju usku raspodjelu veličina pora. Tako su za određeni tip zeolita, sve pore jednog tipa praktično iste. Veličine pora im se kreću od 0,1-2 nm i zbog tog svojstva omogućen je prolaz molekulama samo određenih dimenzija. Bitna karakteristika zeolita je gustoća strukture koja se izražava pomoću T atoma na 1000 Å.[3] Kod zeolita ta vrijednost se kreće između 12,1 i 20,6 T atoma. Njihove fizikalno-kemijske osobine ovise o sadržaju aluminija u njihovoj strukturi. U pravilu su bezbojni prahovi, ali mogu biti i obojeni ako se kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata zamijene s kationima prijelaznih metala. Procesom kalcinacije pri temperaturi od 400 °C do 500 °C oslobađaju se hidratne vode bez narušavanja strukture i na taj način u njihovoj strukturi stvaraju se šupljine koje su sposobne za adsorpciju drugih molekula. Specifična masa im se kreće u rasponu od 1,9 do 2,3 g cm^{-3}, a ovisi o strukturi skeleta i prirodi kationa. Njihova selektivnost površine kao adsorbensa ovisi o odnosu SiO_2/Al_2O_3. Zeoliti koji imaju veći sadržaj aluminija adsorbiraju polarne molekule i koriste se kao sušila. Kod zeolita s većim sadržajem silicija, izražen je hidrofoban karakter zeolita koji se ostvaruje pri odnosu SiO_2/Al_2O_3 oko 20. Ako su kationi u šupljinama i kanalima zeolita pokretljivi, onda služe kao vodiči. Provodljivost zeolita ovisi o nizu faktora kao što su: priroda i koncentracija kationa i sadržaj vode. Zbog ove karakteristike zeoliti se koriste kao membrane u ion-selektivnim elektrodama, čvrsti elektroliti i katode u baterijama. Toplinska stabilnost zeolita ovisi o odnosu Si/Al te o prirodi kationa. Tako zeoliti s niskim sadržajem SiO_2 (NaX- SiO_2/Al_2O_3=2,5) razgrađuju se već pri temperaturi od 660 °C. Kod strukturnog ekvivalenta NaY s većim sadržajem Si (SiO_2/Al_2O_3=5) do razgradnje dolazi iznad 700 °C. Zeolit NaY sa smanjenim sadržajem aluminija strukturno je stabilan iznad 1000 °C.

Efekt kationa uočen je kod zeolita A, kod kojeg oblik s Ca gubi strukturu iznad 700 ^{o}C, dok oblik s Na, gubi strukturu oko 660 ^{o}C. Zeoliti s niskim sadržajem SiO_2 razlažu se djelovanjem jakih kiselina, na način da se uklanja aluminijev ion iz strukture zeolita i tako se narušava struktura zeolita. Zeoliti s visokim sadržajem silicija razlažu se djelovanjem jako alkalnih sredina. Zeolitne suspenzije s visokim sadržajem Al imaju pH vrijednost od 9-12 uslijed parcijalne hidrolize. Njihov izmjenjivački karakter opada s povećanjem odnosa SiO_2/Al_2O_3. Kationi su s alumosilikatnom strukturom vezani slabijim elektrostatičkim vezama što omogućava njihovu pokretljivost i zamjenu s kationima iz šupljina.[1] Zbog različitih pozicija u kristalnoj rešetki, u strukturi zeolita postoje različita kationska mjesta s različitim energijama vezanja. Kao ionski izmjenjivači, zeoliti se najviše koriste u industriji detergenata, gdje zamijenjuju štetne fosfate, a služe kao omekšavala vode. Također se koriste za uklanjanje radioaktivnih kationa, sorpciju kationskih boja, iona teških i prijelaznih metala, amonijaka i dimetilsulfida, za pročišćavanje prirodnog plina uklanjanjem SO_2, H_2O, i CO_2 te za separaciju plemenitih plinova, kisika, freona i formaldehida.[4] Sve češća upotreba zeolita je u automobilskoj industriji, gdje se koriste u konstrukciji dizel motora jer se na taj način smanjuje emisija NO_x i sitnih čestica i poboljšava oksidacija ugljikovodika i CO.

1.1.1. Podjela zeolita

Zeoliti se mogu podijeliti na:

- Prirodne zeolite i
- Sintetske zeolite.

Prvi prirodni zeolit stilbit otkrio je švedski znanstvenik Baron Cronstedt, 1756. godine. Zagrijavanjem stilbita, uočio je da mineral brzo gubi vodu i zbog toga izgleda kao da ključa. Danas je otkriveno preko 600 vrsta zeolita, od čega je samo oko 60 prirodnih. Od prirodnih zeolita samo se sedam nalazi u većim ležištima: analhim (ANA), kabazit (CHA), klinoptilolit (HEU), erionit (ERI), mordenit (MOR), filipsit (PHI) i feroerit (FER). Prirodni zeoliti su nastali djelovanjem slatkih i slanih voda na vulkanskom staklu te su svi hidrofilni i sadrže određene udjele SiO_2 i Al_2O_3. U 20. stoljeću dobiveni su prvi sintetski zeoliti, koji se proizvode hidrotermalnim putem i kod njih je moguće

ostvariti čistu hidrofobnu SiO_2 mrežu ili kontrolirati udio SiO_2. Prvi sintetski zeolit proizveo je Barrer pri visokom tlaku i temperaturi.[5]

Tablica 1 prikazuje podjelu sintetskih zeolita na temelju različitog Si/Al omjera.

Tablica 1. *Klasifikacija sintetskih zeolita na osnovi Si/Al odnosa u njihovoj rešetki*

Klasifikacija	Si/Al omjer	Primjeri
Nisko silikatni zeoliti	≈ 1	Zeolit A, Zeolit X
Srednje silikatni zeoliti	2-5	Zeolit Y, Zeolit L
Visoko silikatni zeoliti	> 10	ZSM-5, Zeolit β

S obzirom na veličinu pora, zeoliti se mogu podijeliti na:

- Zeolite s ultra-velikim porama (sadrže barem 14 Si i Al atoma)
- Zeolite s velikim porama (sadrže 12-eročlane prstenove)
- Zeolite sa srednjim porama (sadrže 10-eročlane prstenove)
- Zeolite s malim porama (sadrže 8-eročlane prstenove)

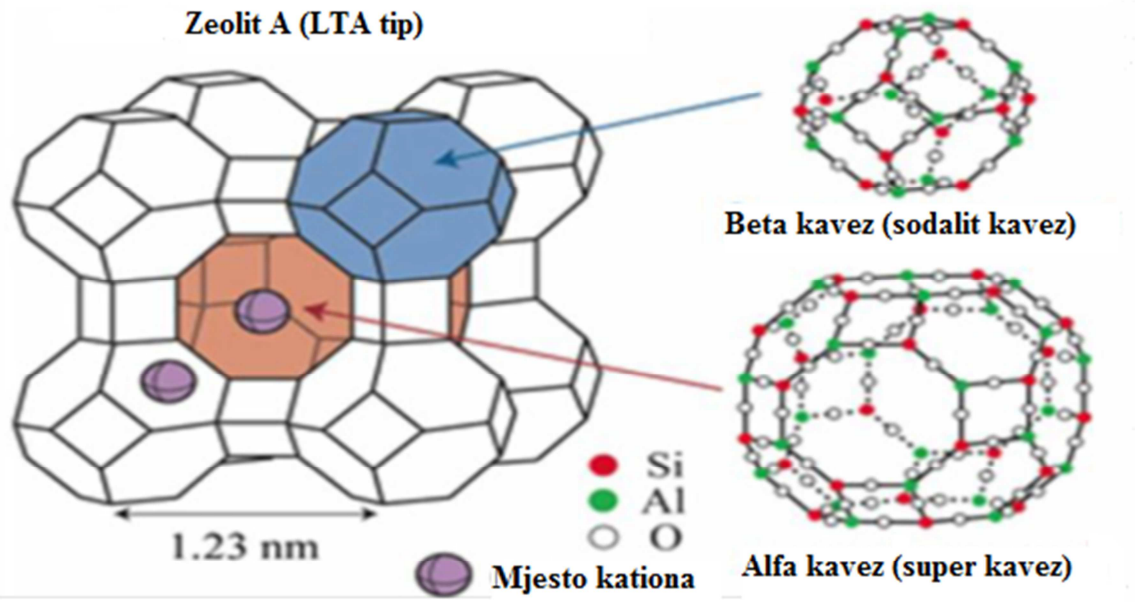
Zeoliti s velikim i srednjim porama se najviše koriste u katalizi, dok zeoliti s malim porama se koriste kao molekulska sita u procesima sorpcije.

1.1.2. ZEOLIT A

Zeolit A je prvi sintetski zeolit, sintetiziran 50-tih godina prošlog stoljeća u kompaniji Linde. Njegova kemijska formula je $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$ x $27H_2O$. Iz kemijske formule vidljivo je da je zasićen aluminijem, a odnos Si/Al≈1, ali taj odnos se može mijenjati u prisutnosti različitih organskih tvari tijekom sinteze. Ta količina se smatra najvećim mogućim sadržajem aluminija u tetraedarskoj strukturi alumosilikata. Zbog toga posjeduje maksimalan broj kationskih izmjenjivačkih mjesta i ima najveći iono-izmjenjivački kapacitet. Zeolit A ima najheterogeniju površinu od svih poznatih poroznih materijala te veliku selektivnost prema vodi i polarnim molekulama. Uz ovaj zeolit često se vežu oznake 3A, 4A i 5A, koje označavaju veličinu pora. Veličina pora

ovisi o načinu sinteze te o izmjeni kationa. Zbog razlike u veličini pora, zeoliti tipa A imaju različitu specifičnu primjenu. 3A se koristi uglavnom za dehidrataciju nezasićenih ugljikovodika (propilena, butadiena, acetilena), za sušenje metanola i etanola te kao sredstvo za upijanje vode u proizvodnji stakla i rashladnih uređaja. 4A se koristi za dehidrataciju zasićenih ugljikovodičnih tokova i prirodnog plina, tijekom pakiranja lijekova, elektroničkih komponenata i lako kvarljivih kemikalija te kao sakupljač vode u bojama i polimernim sustavima. 5A se koristi za separaciju n- i izo- parafina, pročišćavanje voda, itd. Zeolit A se najviše koristi u detergentima (20-34 mas. %) gdje služi kao omekšivač vode jer izmjenjuje Ca^{2+} ione s ionima Na^{+}. Tijekom ovog procesa velike količine zeolita odlaze u vodene tokove i zemljišta gdje se transformira u prirodne konstituente vode, sedimenata i tla i zbog toga nije štetan za okoliš. Prema novim istraživanjima neke vrste zeolita A u koncentraciji većoj od 0,1 g dm^{-3} imaju antimikrobno djelovanje prema bakteriji *Acinetobacter junii* i plijesni *Saccharomyces cerevisiae*. Zbog ovog svojstva zeolit A se može koristiti kao biocid.

Zeolit A ima strukturu super-kaveza, koja omogućava odvijanje specifičnih kataliza (slika 4).



Slika 4. *Prikaz strukture zeolita A*[6]

Zbog dovoljne veličine unutrašnjih šupljina, u njima se mogu odvijati reakcije kod kojih dolazi do promjene strukture reaktanata, a male pore omogućavaju ulazak u

šupljine samo specifičnim molekulama. Zahvaljujući ovim svojstvima koristi se u procesima krekiranja parafina i iono-izmjenjivačkim separacijama.

1.2. SINTEZA ZEOLITA

Zeolitni minerali su dio mnogih stijena na površini zemlje i na dnu mora, a nastaju hidrotermalnim razlaganjem magmatskih stijena djelovanjem temperature, tlaka, pH vrijednosti, koncentracije soli te u prisustvu izvora aluminija i silicija. Većinom nastaju u alkalnim zemljama djelovanjem vode.

S druge strane, sintetski zeoliti se dobivaju pod uvjetima sličnima onima u kojima nastaju prirodni zeoliti. Povećanjem pH vrijednosti i temperature skraćuje se vrijeme sinteze zeolita. Sastav reakcijske smjese je najznačajniji za sintezu zeolita, a izražava se kao omjer oksida:

$$\boldsymbol{a\ M_nO : Al_2O_3 : b\ SiO_2 : c\ R : d\ H_2O\ ,} \qquad (1)$$

gdje M predstavlja kation s nabojem n, a R je organska molekula koja služi kao skelet.

Tijekom industrijske proizvodnje, kao glavni izvor silicija koristi se otopina natrijevog silikata i precipitirani, amorfni silicijev dioksid. Otpadni proizvodi iz industrije, kao što je troska iz visokih peći i pepeo, nisu pogodni za sintezu zeolita jer sadrže teške metale. Tijekom sinteze posebnih vrsta zeolita mogu se koristiti i neki drugi izvori silicija, kao npr. koloidni silicijev dioksid, tetraetoksisilan, itd. Kao izvor aluminija najviše se koristi natrijev aluminat. Tijekom sinteze zeolita kao izvor hidroksidnih iona najviše se primjenjuje natrijev hidroksid, osim u slučajevima kad natrijev ion ometa nastajanje željene strukture zeolita. U tom slučaju se koristi fluoridni ion. Sinteza zeolita s visokim udjelom silicija se provodi u prisustvu organskih molekula koje služe kao skeleti, a to su amini, alkoholi, eteri, itd.

Danas postoji veći broj teorija mehanizama nastajanja zeolita. Prvu teoriju postavio je Barrer i prema tom mehanizmu zeoliti nastaju reakcijama polimerizacije i depolimerizacije u kojima su uključene i tekuća i čvrsta faza (slika 5).[5]

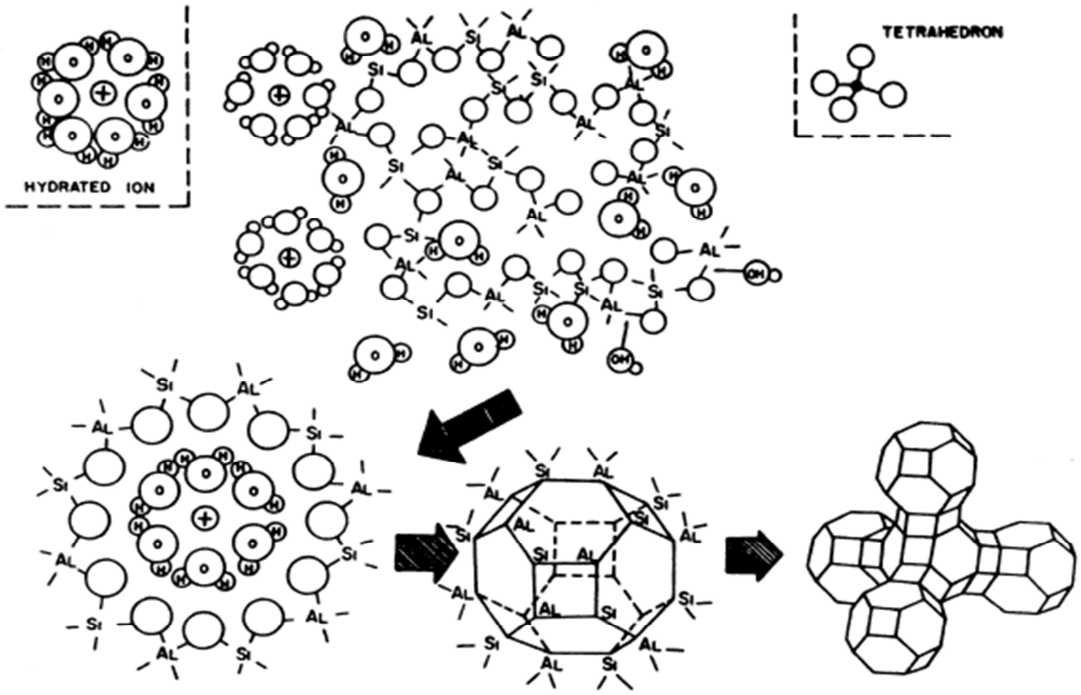


Slika 5. *Mehanizam nastajanja zeolita prema Barreru*

Prema Brecku i Flanigenu, mehanizam nastajanja zeolita sastoji se od sljedećih koraka:

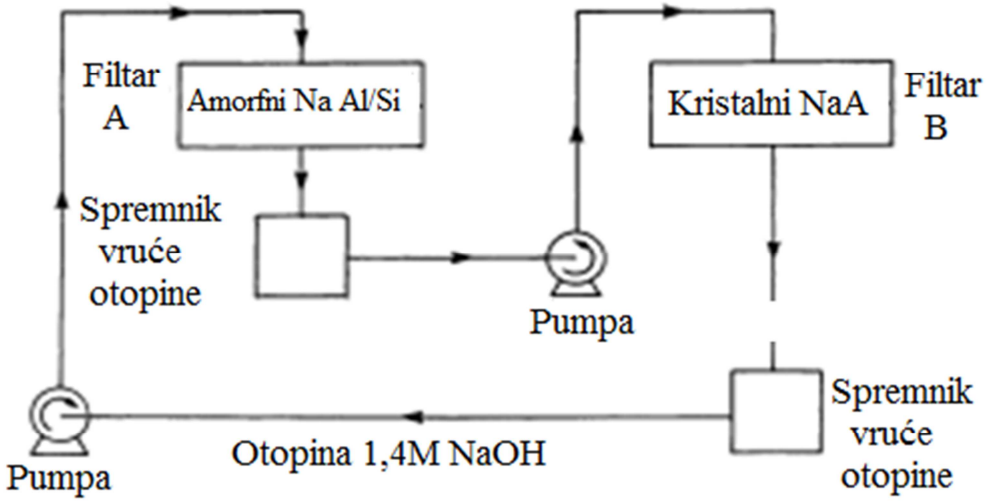
- tijekom formiranja superzasićenog gela dolazi do intenzivne heterogene nukleacije
- nukleus ne mora predstavljati jediničnu ćeliju, a može se sastojati od više preliminarnih gradivnih jedinica poliedra
- tijekom indukcijskog vremena nukleus postiže kritičnu veličinu, a potom naglo naraste do malih kristala uniformnih dimenzija
- potom kristali rastu reakcijama polimerizacije i depolimerizacije (kidanje i ponovno formiranje veza Si, Al-O-Si, Al), katalizirani viškom hidroksidnih iona. U ovom stupnju je uključena i tekuća i čvrsta faza u sustavu.

Na slici 6 prikazan je mehanizam nastajanja zeolita prema Brecku i Flanigenu.



Slika 6. *Mehanizam nastajanja zeolita prema Brecku i Flanigenu*

Ovu teoriju potvrdio je Kerr pomoću recirkulacijskog eksperimenta (slika 7).



Slika 7. *Shema Kerr-ovog recirkulacijskog eksperimenta*

Tijekom ovog eksperimenta NaOH se otapa i pomoću pumpi prevodi preko dva filtara. Na jednom filtru se nalazi amorfni natrijev alumosilikat, a na drugom kristalni zeolit Na-A. Eksperiment se provodi 4 sata i nakon toga se može uočiti da se amorfni natrijev alumosilikat razgradi te masa kristalnog zeolita A poraste za masu amorfnog natrijeva alumosilikata. Na temelju toga je postavio teoriju o dvije faze:

amorfna krutina (brzo) → topljive vrste (S)

(S) + nukleusi (ili zeolitni kristali) (sporo) → zeolit A

Navedeni mehanizmi imaju praktično tri sastavnice:

- indukcijsko vrijeme,
- nukleaciju i
- rast kristala.

Indukcijsko vrijeme predstavlja vrijeme između početka reakcije i točke u kojoj dolazi do primjetne pojave kristala. Miješanjem reaktanata prvo nastaje primarna amorfna faza koja se djelomično razgrađuje i uspostavlja se ravnoteža između ioniziranih polimera i ioniziranih monomera. S vremenom se ovakve strukture sređuju te dolazi do formiranja sekundarne amorfne faze. Sređeni dijelovi strukture rastu i dolazi do pojave prvih kristala. Jedna od najvažnijih faza je faza nukleacije. Ova faza je mnogo sporija od faze

inicijacije. Tijekom inicijacije uspostavlja se djelomična uređenost strukture, ali se još uvijek ne javlja periodična jedinica strukture zeolita. U ovoj fazi statistički izbor rekonstruiranih površina postiže kritičnu veličinu i stupanj uređenosti te nastaje periodična gradivna jedinica i započinje rast kristala.

1.2.1. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza zeolita se provodi na način da se amorfni reaktanti koji sadrže silicij i aluminij miješaju s izvorom kationa, najčešće u alkalnoj sredini. Potom se, vodena reakcijska smjesa zagrijava (iznad 100 ^{o}C) u autoklavu. Nakon postizanja reakcijske temperature, reaktanti određeno vrijeme ostaju u amorfnom stanju. Nakon indukcijskog perioda može se detektirati kristalni zeolit. Postupno se čitav amorfni materijal zamijeni s ekvivalentnom masom kristalnog zeolita, koja se cijedi, ispire i suši.[7]

1.2.1.1. Sinteza zeolita A

Danas je poznat veći broj postupaka za sintezu zeolita A (PQ, Degussa, Henkel). Svim ovim postupcima je zajedničko da dolazi do reakcije između natrijeva silikata koji sadrži različite količine Na_2O i SiO_2 i natrijeva aluminata koji služi kao otapalo. Kao sirovine se ne koriste gline jer sadrže teške metale koji mogu obojiti finalni proizvod, osim u Mizusawa postupku kod kojeg se koriste kiselo tretirane gline.

Pri proizvodnji zeolita A, sastav reakcijske smjese može varirati u širokom opsegu te on prema svom sastavu spada u grupu zeolita s niskim sadržajem SiO_2. Tijekom industrijske proizvodnje da bi se dobila potrebna kvaliteta proizvoda potrebno je optimizirati sastav reakcijske smjese. U proizvodnji se koriste sljedeći omjer:

$$\boldsymbol{3{,}4\ Na_2O : Al_2O_3 : 1{,}8\ SiO_2 : 90\ H_2O} \qquad (2)$$

Nakon reakcije između natrijeva silikata i natrijeva aluminata, dolazi do taloženja amorfnog gela i starenja koji se odvijaju na temperaturi od 50-70 ^{o}C. Potom slijedi proces kristalizacije koji se provodi na temperaturi od 80-90 ^{o}C, a kristali se pojavljuju već nakon jedan sat. Kristalizacija se može provoditi pri različitim vremenima, ali u industriji detergenata traje dva sata jer je potrebno postići veličinu kristala od 4 µm. Dobivena suspenzija se potom odvodi na filtre s beskrajnom trakom ili rotacijske vakuum filtre gdje se ispire vodom. Dobiveni talog se prevodi u prah sprej sušenjem ili direktnim sušenjem. Čimbenici koji utječu na proces su: temperatura, način miješanja i cijepljenje dodatkom čistih kristala zeolita A.

1.3. KARAKTERIZACIJA SINTETSKIH ZEOLITA

Informacije o obliku i veličini kristala zeolita najčešće se dobivaju pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Kod SEM-a se za dobivanje slike koriste elektroni, za razliku od optičke mikroskopije kod koje se za formiranje slike koristi svjetlo. Na vrhu mikroskopa pomoću zagrijane žice (volframova žica) formira se struja elektrona koja se djelovanjem anode na kojoj se nalazi uzorak ubrzava prema dnu mikroskopa. Mikroskop sadrži elektromagnetske leće koje fokusiraju i usmjeravaju elektrone prema uzorku. Nakon sudara s uzorkom, dio elektrona se odbija od njega i ti se elektroni nazivaju sekundarni elektroni. Sekundarni se elektroni sakupljaju na katodnoj cijevi koja služi kao detektor i prenose signal do ekrana. Tijekom neelastičnog sudara elektrona s elektronima u atomu dolazi do izbijanja elektrona iz atomskog omotača, pri čemu elektron koji je izazvao sudar mijenja svoju putanju. Ako dođe do elastičnog sudara elektron mijenja samo svoju putanju te prolazi kroz sloj uzorka ili se odbije i manifestira na detektoru. Ako se elektron iz K ljuske izbaci tijekom sudara s nekom česticom stvara se šupljina. To uzrokuje energijsku neravnotežu te kako bi se ponovno uspostavila ravnoteža, elektroni s više energijske razine spuštaju se na nižu energijsku razinu. Tijekom tog procesa javlja se emisija energije u obliku X-zračenja. Ako elektron u vanjskoj ljusci primi energiju koja je veća od energije vezanja, on napušta atomsku orbitu i takav elektron se naziva Augerov elektron.

Raspodjela veličine čestice zeolita se određuje rasipanjem laserskih zraka u suspenziji zeolita. Za određivanje tipa strukture zeolita najčešće se koristi difrakcija X-zraka. Klasifikacija se provodi na način da se dobiveni spektar usporedi sa spektrima poznatih struktura. Neamorfni materijali, u koje spadaju i zeoliti imaju trodimenzionalnu strukturu koja se sastoji od regularnih, ravnih atoma koji se ponavljaju i formiraju kristalnu rešetku. Propuštanjem X-zraka kroz takav uzorak, dio zraka se reflektira, a dio se difraktira. Svaki mineral različito difraktira X-zrake što ovisi o atomima koji grade kristalnu rešetku minerala i načinu njihovog međusobnog povezivanja.

Kemijski sastav zeolita određuje se klasičnim mokrim postupcima u koje se ubrajaju:

- Atomska apsorpcijska spektrometrija
- Induktivno spregnuta spektrometrija plazme, ICP

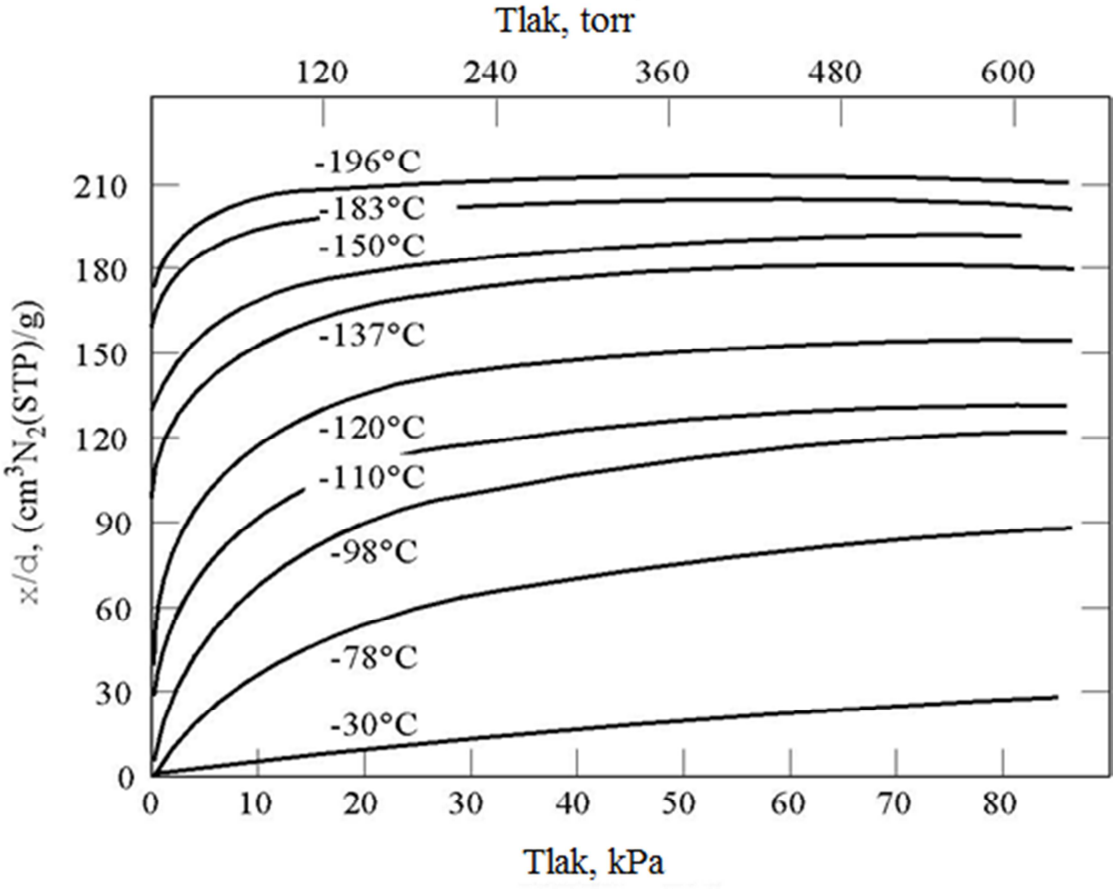
X-ray fluorescentna analiza je proces tijekom kojeg atomi aposrbiraju X-zrake i dolazi do prijenosa njihove energije na unutrašnje elektrone. Ako X-zraka ima dovoljnu energiju, dolazi do izbacivanja elektrona iz unutrašnje ljuske i nastanka šupljine. Tijekom ovog procesa atom prelazi u nestabilno stanje. Elektroni iz vanjske ljuske dolaze na mjesto šupljina i generira se zračenje jer svaki atom tijekom odgovarajućeg prijelaza emitira zrake određene energije. Emitirane fluorescentne X-zrake se detektiraju pomoću odgovarajućih detektora i dobivaju se podatci o elementarnom sastavu površine materijala.

Informacije o odnosu SiO_2/Al_2O_3 kod zeolita mogu se dobiti i pomoću NMR spektroskopije, posebnim načinom snimanja NMR spektara. Ova tehnika se zasniva na spinovanju čvrstog uzorka pod kutom od 54° 44' u odnosu na primijenjeno magnetsko polje. Brzina rotacije uzorka ovisi o primijenjenoj frekvenciji. Primjenom ^{29} Si MAS NMR spektroskopije dobivaju se značajni podatci o odnosu silicija i aluminija u skeletu zeolita. Moguće je 5 različitih kombinacija $Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$ (n = 0 - 4). Silicijevi atomi u ovih pet kombinacija daju različita pomjeranja u NMR spektru. Još se koristi i ^{27}Al MAS NMR spektroskopija.

Karakteristike sustava pora se određuju adsorpcijskim mjerenjima. Tijekom adsorpcije dolazi do reverzibilnog punjenja i pražnjenja pora.

Količina adsorbiranog materijala u zeolitima predstavlja količinu materijala koja popunjava pore kao tekućina koja ima normalnu gustoću. Ukupni volumen pora se može odrediti prema formuli: $V_p = x_s/d_\alpha$, gdje je x_s količina adsorbiranog materijala u gramima po gramu sorbenta (g/g), a d_α je gustoća tekućeg adsorbiranog materijala na zasićenju g cm^{-3}, a V_p je ukupan volumen pora u cm^3.

Kanali u zeolitima imaju dimenzije nekoliko molekulskih promjera, a preklapanje polja potencijala sa suprotnih zidova uzrokuje da tlak slabo utječe na adsorpciju i desorpciju kod zeolita, što je na slici 8 prikazano ravnom linijom.[2]



Slika 8. *Utjecaj tlaka na proces adsorpcije i desorpcije kod zeolita*[7]

1.4. ODREĐIVANJE IZMJENJIVAČKIH SVOJSTAVA

Zeoliti imaju svojstvo da svoje ione, ione iz svoje strukture, katione, mogu izmijeniti s ionima iz medija u kojem se nalaze. Tijekom izmjenjivačkih procesa vrijedi zakon o očuvanju mase. Reakcija izmjene može se jednostavno prikazati jednadžbom:

$$A - \text{zeolit} + B^{+} \rightarrow B - \text{zeolit} + A^{+} \qquad (3)$$

Kod stalne temperature i koncentracije, ravnotežni odnosi i tip ravnoteže određuju afinitet zeolita prema određenim vrstama iona. Afinitet i moć izmjene pojedinih iona s ionima vezanim za zeolite ovise o veličini iona, vrsti iona, hidratacijskom radijusu i valentnosti iona. Zeoliti imaju veći afinitet prema kationima koji imaju veću valentnost, a afinitet im se smanjuje povećanjem hidratacijskog radijusa.

Na temelju toga postavljen je redoslijed izmjene, prema Hofmeisteru:

$$H > Al > Ba > Ca > Mg > NH_4 > K > Na > Li$$

Prema ovom redoslijedu svaki ion može potisnuti susjedni koji se nalazi s njegove desne strane pri istim uvjetima.

Kapacitet izmjene iona kod zeolita predstavlja kvantitativni iznos za izmjenu sposobnih jednovalentnih kationa iz zeolita s kationima iz otapala, a najčešće se izražava s mmol M^{+}-iona na 100 g zeolita. Ovo svojstvo zeolita se određuje pri pH=7.

Analitičke metode koje se koriste za određivanje kapaciteta izmjene iona su:

- potenciometrijska titracija,
- metoda s vapnom,
- metoda s radioaktivnim izotopima,
- elektrodijaliza i
- metoda s amonijevim acetatom.

Od svih navedenih metoda najbolja je metoda s amonijevim acetatom, jer se svi kationi lako zamjenjuju s NH_4^{+}- ionom.

1.5. ODREĐIVANJE CEC VRIJEDNOSTI

CEC (engl. cation exchange capacity) vrijednost predstavlja sposobnost zeolita da izmjenjuju svoje ione s ionima iz medija u kojem se nalaze. Na temelju ovog svojstva može se izvršiti identifikacija zeolita i procjeniti efikasnost primjene zeolita u određenim tehnološkim procesima. Strukturna građa zeolita utječe na kapacitet izmjene iona i sposobnost izmjene kod zeolita.

Za određivanje kapaciteta izmjene iona kod zeolita, najčešće se koristi metoda s amonijevim acetatom. Kod ove metode ispitivani uzorak se tretira s otopinom amonijevog acetata, pri čemu dolazi do ionske izmjene. Ova reakcija je vrlo spora pa se ovaj proces odvija najmanje 12 sati. Potom se vrši centrifugiranje i uzorak se priprema za mikrodestilaciju po Kjeldahlu. U ovoj aparaturi tijekom dodatka natrijeve lužine, opet se vrši ionska izmjena, pri čemu se Na^+- ion iz NaOH izmjenjuje s NH_4^+-ionom iz zeolita. Nakon druge izmjene, nastali amonijak, određuje se mikrodestilacijom po Kjeldahlu.

Vrijednost kapaciteta izmjene iona kod zeolita određuje se pomoću izraza 4:

$$CEC = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot f}{G} \qquad (4)$$

gdje je : CEC- kapacitet izmjene, (mmol M^+/ g zeolita)

a- volumen utrošene sulfatne kiseline, (cm^3)

c- koncetracija sulfatne kiseline, (mol dm^{-3})

f- faktor molariteta

G- masa uzorka zeolita, (g)

1.6. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE ZEOLITA

Specifična površina zeolita se može definirati kao razvijena površina zrnaca mase 1 g zeolita izražena u m^2 ili cm^2. Kod određivanja specifične površine koriste se različite metode, koje se dijele na:

- izravne ili direktne i
- neizravne ili indirektne.

Kod direktnih metoda, određuje se raspodjela veličina čestica pomoću optičkog ili elektronskog mikroskopa i nakon tog se računa specifična površina zeolita. Indirektne metode temelje se na određivanju permeabilnosti plina ili zraka kroz sloj zeolita, tj. na svojstvu adsorpcije plinova na česticama zeolita. Metoda za određivanje specifične površine praškastih materijala mjerenjem zračne permeabilnosti zasniva se na principu ovisnosti otpora kojeg pruža određeni sloj praškastog materijala prolazu zraka kroz njega. Kod ovog mjerenja potrebno je izraditi sloj materijala određenih dimenzija čija je poroznost konstantna. Otpor prolazu zraka kroz materijal je funkcija veličine čestica. Sitnije čestice imaju veću specifičnu površinu i pružaju veći otpor prolazu zraka.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

2.1.1. Korištene kemikalije

U eksperimentalnom radu su korištene slijedeće kemikalije:

- Natrijev aluminat, tehnički, VWR Chemicals, Leuven, Belgija
- Natrijev silikat, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Njemačka
- Ultra čista voda (κ = 0,054 μS/cm),
- Amonijev acetat (CH_3COONH_4), 2,0 mol dm^{-3},
- Sulfatna kiselina, H_2SO_4, 0,005 mol dm^{-3},
- Natrijev hidroksid, NaOH, w =50 % (NaOH), Gram-mol, Zagreb, Hrvatska
- Čisti etanol, w = 96 %, Gram-mol, Zagreb, Hrvatska
- Boratna kiselina, H_3BO_3, w = 4 % (H_3BO_3)
- Razrijeđena otopina amonij-klorida, NH_4Cl
- Indikatori: metilno crvenilo i metilensko plavilo

2.1.1.1. Natrijev aluminat

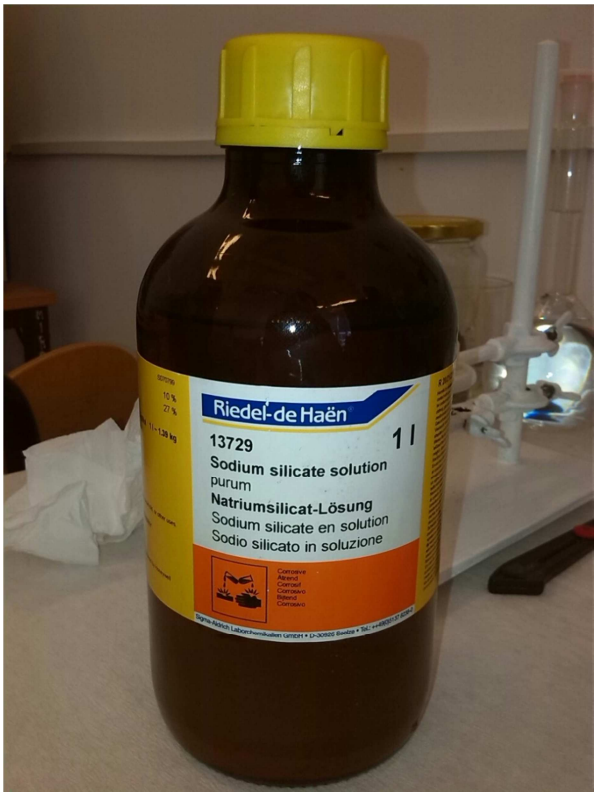
Natrijev aluminat je vrlo važna anorganska kemikalija, koja se često koristi kao izvor aluminijevog hidroksida, $Al(OH)_3$ u industrijskim i tehničkim procesima. Čisti natrijev aluminat je bijeli, kristalni prah koji ovisno o sastavu može imati sljedeće kemijske formule: $NaAlO_2$, $NaAl(OH)_4$, $Na_2O \cdot Al_2O_3$ i $Na_2Al_2O_4$. Komercijalni natrijev aluminat dolazi u obliku otopine ili krutine. U ovom radu korišten je kruti natrijev aluminat, kemijske formule $Na_2Al_2O_4$.



Slika 9. *Natrijev aluminat*

2.1.1.2. Natrijev silikat

Natrijev silikat, koji se još trivijalno naziva vodeno staklo, je sol silicijeve kiseline. Dolazi u obliku finog, bijelog praha, bez određenog okusa i mirisa. U vodi se otapa pa nastaje viskozna otopina vodenog stakla. U razrijeđenim otopinama razlaže se na anione silicijeve kiseline i katione natrija. Uklanjanjem vode iz otopine natrijevog silikata dobije se amorfna čvrsta faza.



Slika 10. *Natrijev silikat*

2.1.2. Korišteni pribor i aparature

U eksperimentalnom radu su korišteni slijedeći pribor i aparature:

- analitička vaga,
- magnetska miješalica,
- magnetsko miješalo presvučeno teflonom,
- sušionik,
- centrifuga,
- Erlenmayerova tikvica s čepom, 250 mL,
- stakleni štapić,
- menzura od 50 mL,
- ahatni tarionik,
- bireta od 50 mL,
- piknometar od 50 mL,

- Bűchnerov lijevak,
- vakuum pumpa,
- aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu,
- Blaine-ov zračni permeabilimetar

2.2. PRIPREMA UZORAKA I PROVEDBA EKSPERIMENTA

2.2.1. Sinteza zeolita A

Na analitičkoj vagi je odvagano 7,155 g natrijevog aluminata i 6,782 g natrijevog silikata. Svaka od navedenih kemikalija je otopljena u 43,4 mL ultračiste vode (slika 11).



Slika 11. *Otapanje natrijevog silikata i natrijevog aluminata u ultračistoj vodi*

Otopina sa silikatnom komponentom je brzo ulivena u tikvicu u kojoj se nalazila otopina s aluminatnom komponentom uz intenzivno miješanje do homogenizacije gela (slika 12).



Slika 12. *Miješanje komponenti i nastanak gela zeolita A*

Pripremljeno je 6 uzoraka koja su njegovana u sušioniku pri različitim temperaturama (95 ^{o}C, 99 ^{o}C i 105 ^{o}C) i vremenima sinteze (2 i 4 sata).

Nakon provedene sinteze, uzorci su ispirani ultračistom vodom do pH vrijednosti ispod 9 (slika 13).



Slika 13. *Ispiranje uzoraka ultračistom vodom i filtracija kroz Büchnerov lijevak*

2.2.2. Određivanje kapaciteta izmjene mikrodestilacijom po Kjeldahlu

Aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu sastoji se od:

- lijevka koji služi za dodavanje suspenzije zeolita i 50 % otopine NaOH, koja se koristi za drugu ionsku izmjenu,
- stezaljke, koja služi za otvaranje i zatvaranje dovodne gumene cijevi kroz koju se dodaje uzorak zeolita, odnosno NaOH,
- proširene posude za mikrodestilaciju,
- hvatača kapi,
- Erlenmayerove tikvice od 150 mL koja služi kao predložak za destilat,
- tikvice sa ravnim dnom od 1000 mL, koja služi za destilaciju,
- posude, koja služi za hvatanje kondenzirane pare te ispust nastale vode odnosno materijala kod čišćenja aparature koji u nju prelazi iz posude, kada se smanji ili isključi grijanje i kada se u njoj javlja podtlak,
- stezaljke za ispust vode i materijala nakon završenog mjerenja i ispiranja aparature,
- srebrne cijevi koja prolazi kroz hladilo,
- lijevka za hvatanje kondenzirane pare s vanjskih stijenki hladila i
- hladila.

Nakon provedene sinteze zeolita A, od svakog uzorka odvagano je 0,1000 g i preneseno u osušenu kivetu, pazeći pritom da se čestice zeolita ne zalijepe za stijenke kivete. Za svaki uzorak se rade po dvije paralene probe. Uzorci u kivetama su tretirani sa 10 mL otopine amonijevog acetata, pri čemu je pH vrijednost amonijevog acetata bila 7. Nakon toga su uzorci dobro izmuljeni pomoću staklenog štapića i ostavljeni preko noći kako bi se izvršila ionska izmjena koja je vrlo spor proces. Nakon 24 sata, uzorci su ponovno dobro izmuljeni te se izvršilo centrifugiranje uz 3000 okr./min oko 5 minuta (slika 14).



Slika 14. *Centrifugiranje uzoraka*

Broj okretaja centrifuge je postupno povećavan do 3000 okr./min. Nakon centrifugiranja, otopine iznad taloga su oprezno dekantirane, a zatim je opet u svaki uzorak dodano oko 10 mL amonijevog acetata, uzorci su dobro izmuljeni i izvršeno je centrifugiranje i dekantacija otopina iznad taloga. Ovaj cijeli postupak je ponovljen još 4 puta. Nakon zadnjeg dekantiranja, uzorci su tretirani sa 10 mL otopine amonijevog acetata i u svaki je dodana po 1 kap jako razrijeđene otopine amonijeva klorida, koja služi kao indikator za ispiranje amonijevog acetata. Zatim je izvršeno centrifugiranje i dekantacija, a dobiveni talog je preliven s 8 mL etilnog alkohola. Kivete s alkoholom su centrifugirane i alkohol je dekantiran. Ovaj postupak je ponavljan dok reakcija na kloride nije bila negativna. Detekcija klorida provedena je na satnom stakalcu dodatkom srebrovog nitrata u alkoholnu otopinu zeolita. Nakon zadnje dekantacije, talozi su isprani sa 2 mL ultračiste vode, izmuljeni i kvantitativnim ispiranjem preneseni kroz lijevak u aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu (slika 15).



Slika 15. *Aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu*

U Erlenmayerovu tikvicu od 150 mL, koja služi kao predložak, stavljeno je 20 mL 4 %-tne otopine boratne kiseline, na način da završetak hladila dodiruje površinu tekućine. Talog je dodan kroz lijevak u proširenu posudu za destilaciju, zatvorena je stezaljka i dodana su puna tri lijevka 50 % otopine natrijeva hidroksida, koji služi za drugu ionsku izmjenu. Potom je uključen dovod hladne vode, koja je cijelo vrijeme cirkulirala kroz hladilo te se počela zagrijavati tikvica koja je do pola ispunjena vodom. Destilacija je završena kad se prikupilo 100 mL destilata.

Nakon završetka destilacije, srebrna cijev je isprana sa malom količinom ultračiste vode, na način da voda, koja je služila za ispiranje, oteče u destilat. Destilat je prenesen u Erlenmayerovu tikvicu i dodane su 3 kapi indikatora koji predstavlja kombinaciju metilenskog crvenila i metilenskog plavila. Otopina je titrirana s 0,005 M sulfatnom kiselinom do slabo ljubičastog obojenja.

2.2.3. Određivanje specifične površine zeolita A pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra

Ova metoda određivanja specifične površine temelji se na mjerenju vremena potrebnog za prolaz određene količine zraka kroz „epruvetu“ ili uzorak praškastog materijala, pripremljenu po propisanom postupku i pri određenim uvjetima (HRN. B. C8. 024).

Aparatura koja je korištena za mjerenje specifične površine po Blaine-u prikazana je na slici 16.

Blaine-ov permeabilimetar se sastoji od:

- staklenog manometra s oznakama od M_1 do M_4,
- brušenog lijevka,
- staklene slavine,
- gumene cijevi,
- gumene pumpice za usisavanje,
- metalne ćelije,
- metalne rešetke s 30 do 40 rupica promjera 1,2 mm,
- klipa od nehrđajućeg čelika ili plastične mase.

Manometarska tekućina mora biti nehigroskopna, niske viskoznosti i gustoće te je postojana i nehlapljiva.



Slika 16. *Blaine-ov zračni permeabilimetar*

Prije samog određivanja specifične površine zeolita, svim uzorcima određena je specifična gustoća pomoću piknometra. Specifična gustoća je izračunata prema formuli 5:

$$\rho = \frac{(m2-m1)\cdot\rho(H2O)}{(m4+m2)-(m1+m3)}, \quad (5)$$

gdje su:

- m1- masa suhog piknometra
- m2- masa piknometra + kruti uzorak
- m3 – masa piknometra + kruti uzorak + voda
- m4- masa piknometra + voda.

Uzorci su osušeni do konstantne mase na 105 ^{o}C u sušioniku. Prije određivanja specifične površine po Blaine-u, provjerena je razina manometarske tekućine u U- cijevi manometra, koja treba biti na oznaci M_4. Zatim je u metalnu ćeliju stavljena perforirana rešetka na koju je stavljen filtar papir. Potrebna količina uzoraka izvagana je na tehničkoj vagi i preko lijevka dodana u ćeliju. Preko uzorka stavljen je drugi filtar papir i pomoću klipa uzorak je sabijen na način da se sabijanje izvodilo dok gornji rub klipa nije legao u gornji rub ćelije. Potom je klip izvučen van, a vanjska površina ćelije

namazana je vazelinom i stavljena je u lijevak aparata. Otvoren je pipac i pomoću pumpice je usisana manometarska tekućina do oznake M_1, a potom je pipac zatvoren. Kada se manometarska tekućina spustila do oznake M_2, uključena je štoperica i mjereno je vrijeme koje je potrebno da se manometarska tekućina spusti do oznake M_3. Također je očitana temperatura u prostoriji pri kojoj su mjerenja izvršena. Za svaki uzorak provedena su po 2 mjerenja i izračunata je srednja vrijednost.

Na temelju određenih parametara, specifična površina zeolita A je izračunata prema formuli:

$$S = \mathrm{K} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon 3} \pm \sqrt{\mathrm{t}}}{\rho \cdot (1-\varepsilon) \cdot \sqrt{\eta}}, \qquad (6)$$

gdje je:

- S – specifična površina u $cm^2\ g^{-1}$
- K – konstanta aparata
- ε – poroznost sabijenog uzorka (ε = 0,505)
- t – izmjereno vrijeme, s
- ρ – gustoća uzorka, $g\ cm^{-3}$
- η – viskoznost zraka kod temperature prostorije, Pa s.

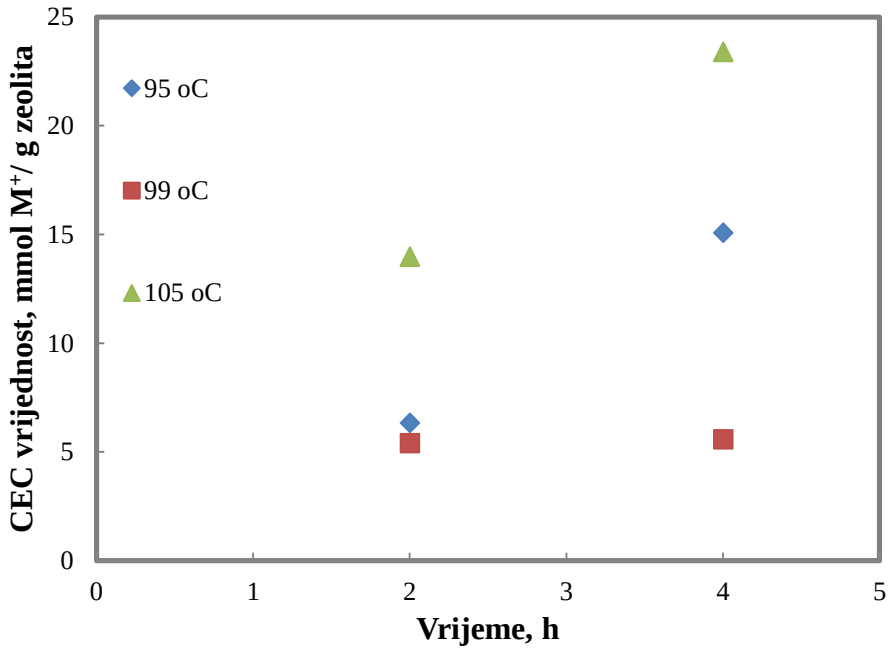
Dozvoljene razlike ili odstupanja kod mjerenja trebaju biti u granicama ± 200 $cm^2\ g^{-1}$ (ista aparatura i isti ispitivač).

3. REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom mikrodestilacije po Kjeldahlu određen je kapacitet izmjene pripremljenih uzoraka zeolita A koji su sintetizirani pri različitim reakcijskim uvjetima (temperatura 95 ^{o}C, 99 ^{o}C i 105 ^{o}C; vrijeme sinteze 2 i 4 sata) te je grafički prikazana ovisnost CEC vrijednosti o vremenu sinteze. Rezultati su prikazani u tablici 2 i na slici 17.

Tablica 2. *Ovisnost CEC vrijednosti o temperaturi i vremenu sinteze zeolita A*

Uzorak	Temperatura sinteze, ^{o}C	Vrijeme sinteze, h	CEC vrijednost, mmol M^{+}/ g zeolita
1	95	2	6,33
2	95	4	15,08
3	99	2	5,41
4	99	4	5,59
5	105	2	13,98
6	105	4	23,40



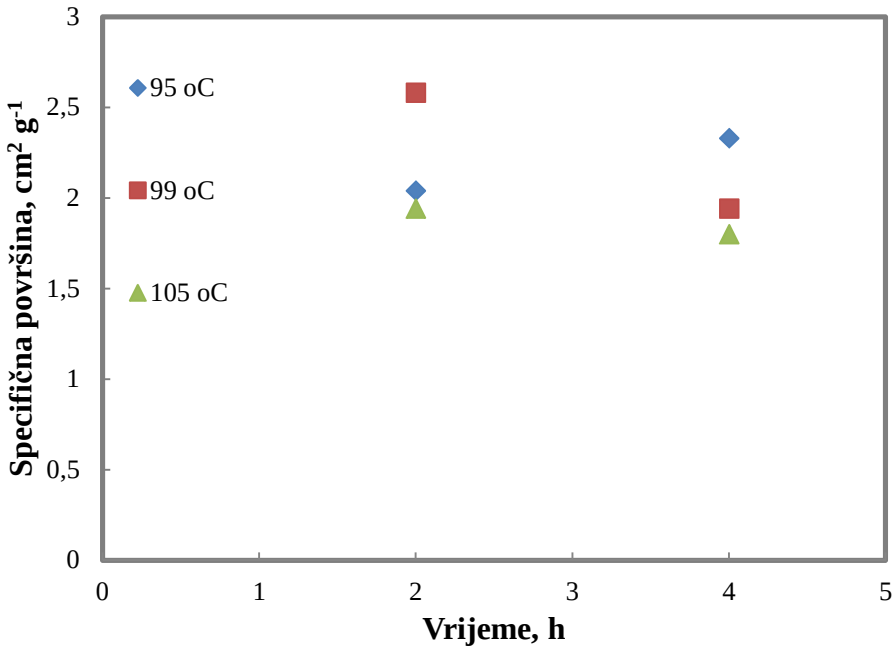
Slika 17. *Grafička ovisnost CEC vrijednosti o vremenu sinteze zeolita A*

CEC vrijednosti se kreću u granicama od 5,41-23,40 mmol M^+/ g zeolita ovisno o reakcijskim uvjetima. Najnižu CEC vrijednost ima zeolit sintetiziran 2 sata pri 99 ^oC, dok najvišu ima uzorak sintetiziran 4 sata pri 105 ^oC. Iz rezultata je vidljivo da porastom vremena sinteze zeolita A poboljšavaju se njegova iono-izmjenjivačka svojstva (porast CEC vrijednosti)(slika 16). Ta promjena je posebno izražena kod zeolita A koji je sintetiziran pri 95 ^oC i 105 ^oC, dok je pri 99 ^oC promjena gotovo neznatna. U tablici 2 može se uočiti da s povećanjem temperature sinteze povećavaju se i iono-izmjenjivačka svojstva zeolita A. Izuzetak je pri temperaturi od 99 ^oC, kod koje dolazi do smanjenja kapaciteta izmjene zeolita. Može se zaključiti da ta temperatura nije pogodna za sintezu zeolita A.

Metodom po Blaine-u određena je specifična površina zeolita A koja je prikazana u tablici 3. Na slici 18 je prikazana grafička ovisnost specifične površine o vremenu sinteze zeolita A.

Tablica 3. *Ovisnost specifične površine zeolita A o temparaturi i vremenu sinteze*

Uzorak	**Temperatura sinteze, ^oC**	**Vrijeme sinteze, h**	**Specifična površina, $cm^2\ g^{-1}$**
1	95	2	9907,90
2	95	4	10770,51
3	99	2	10646,24
4	99	4	10305,38
5	105	2	10305,38
6	105	4	10101,65



Slika 18. *Prikaz grafičke ovisnosti specifične površine o vremenu sinteze zeolita A*

Iz slike 18 je vidljivo da nema pravilnosti između rezultata specifične površine za uzorke sintetizirane pri različitim temperaturama. Vrijednosti specifičnih površina su se kretale od 9907,90-10770,51 cm^2 g^{-1}. Dužom sintezom zeolita A dolazi do opadanja specifične površine (izuzev za temperaturu od 95 ^oC). Može se zaključiti da korištena metoda pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra nije pogodna za određivanje specifične površine zeolitnih materijala, iako su neki autori navodili mogućnost korištenja za necementne materijale.[8] Arvaniti i suradnici su određivali specifičnu površinu zamjenskih dodataka cementu metodom po Blaine-u, ali su koristili modificirani klip od nehrđajućeg čelika koji je bio perforiran te je na vrhu imao udubljenje. Iako su napravljene potrebne izmjene, ova metoda se također pokazala nedovoljno točnom za određivanje specifične površine necementnih materijala.[9]

Naime, navedena metoda se koristi za određivanje specifične površine cemenata po standardu HRN. B. C8. 024.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Povećanjem temperature sinteze zeolita A poboljšavaju se njegova ionoizmjenjivačka svojstava (izuzev pri temperaturi od 99 ^{o}C).

- Povećanjem vremena sinteze s 2 na 4 sata pri istoj temperaturi povećava se kapacitet izmjene zeolita A.

- Metoda određivanja specifične površine pomoću Blaine-ovog zračnog permeabilimetra nije pogodna za zeolitne materijale.

5. LITERATURA

1. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure, Wiley, Singapore, 2007.
2. V. V. Panić, Sinteza i svojstva hidrogelova na bazi metakrilne kiseline modikovanih zeolitima, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2012.
3. B. Subotić, J. Bronić, T. Antolić Jelić, Nukleacija zeolita-fikcija i stvarnost, Knjiga sažetaka prvog Hrvatskog zeolitnog skupa (ur. Bronić, Trgo, Hrenović, Margeta), Hrvatska zeolitna udruga, Zagreb (2008) 1-9.
4. N. O. Omisanya, C. O. Folayan, S. Y. Aku, S. S. Adefila, Synthesis and characterisation of zeolite A for adsorption refrigeration application, Advances in Applied Science Research 3 (2012) 3746-3754.
5. R. M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London (1982) 360-400.
6. I. Petrov, T. Michael, Synthesis of zeolite A: A review, НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ 51 (2012) 30-35.
7. http://slidegur.com/doc/1192574/zeoliti1 (15.06.2016.)
8. K. Ghassan, A. Chaar, M. Alkadi, P. G. Asteris, Natural pozzolan as a partial substitute for cement in concrete, The open Construction and Building Technology Journal 7 (2013) 33-42.
9. E. C. Arvaniti, M. C. G. Juenger, S. A. Bernal, J. Duchesne, L. Courard, S. Leroy, J. L. Provis, A. Klemm, N. De Belie, Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques, Materials and Structures 48 (2015) 3687-3701.