

Renata Świdowska-Dąbrowska, Rafał Schmidt, Aleksandra Sikora

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ZEOLITU MODYFIKOWANEGO JONAMI ŻELAZA

Streszczenie. W dobie wzrastającego zanieczyszczenia środowiska naturalnego istotne jest poszukiwanie coraz efektywniejszych metod ich usuwania. W szczególności zastosowanie tanich i łatwo dostępnych katalizatorów „proekologicznych” – naturalnych zeolitów, pozwala na intensyfikację wielu procesów, a ponadto nie są wnoszone do środowiska dodatkowe zanieczyszczenia. Szerokie zastosowanie naturalnych zeolitów - uwodnionych glinokrzemianów, wynika z ich wyjątkowej struktury przestrzennej, nadającej im właściwości molekularno-sitowe, jonowymienne i sorpcyjne oraz dużą aktywność katalityczną. Ich powierzchnię można łatwo modyfikować jonami metali. Stąd mogą one być z powodzeniem stosowane jako heterogeniczny katalizator w procesie Fentona, do utleniania zanieczyszczeń organicznych w wodzie i ściekach.

W pracy opisano właściwości fizykochemiczne zeolitu naturalnego modyfikowanego jonami żelaza (II), który następnie poddano prażeniu w temperaturze 450°C. W wyniku modyfikacji ziarna zeolitu pokryte zostały czerwobrunatnymi tlenkami żelaza (III), które stanowiły ok. 5% masy zeolitu. Powstała powłoka była stabilna mechanicznie i chemicznie – do roztworu przechodziły niewielkie ilości Fe, nie przekraczające 70 $\mu\text{g/g}$ przy pH 3. Obserwacja struktury zeolitu pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazała obecność licznych spękań na powierzchni, zwiększających jego porowatość. Ponadto obniżył się potencjał elektrokinetyczny zeolitu, na którego wartość miało wpływ pH roztworu i rodzaj tworzących się w tych warunkach na powierzchni zeolitu hydroksokompleksów Fe(III). Właściwości fizykochemiczne otrzymanego zeolitu modyfikowanego nie wykluczają jego zastosowania w reakcji foto-Fentona.

Słowa kluczowe: katalizator heterogeniczny, naturalne zeolity, modyfikacja zeolitów, potencjał elektrokinetyczny, rozmywalność.

WPROWADZENIE

Wzrost ilości i różnorodności zanieczyszczeń organicznych, zwłaszcza w ściekach przemysłowych, zmusza do ciągłych poszukiwań nowych, skutecznych metod ich usuwania oraz opracowywania tzw. czystych technologii. Zieloną chemię Anastas i Warner [1] definiują następująco: „Zielona chemia jest to projektowanie produktów i procesów chemicznych, które zmieniają lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji”. Przykładem takiej technologii jest zastosowanie heterogenicznego katalizatora do utleniania substancji trudno biodegradowalnych w procesie Fentona. Jest to jedna z metod zaawansowanego utleniania, polegająca na nieselektywnym

Renata ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA, Rafał SCHMIDT, Aleksandra SIKORA – Politechnika Koszalińska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Wody i Ścieków; Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna SANEPID w Koszalinie

utlenianiu zanieczyszczeń organicznych za pomocą wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$, powstających w reakcji jonów Fe(II) z nadtlakiem wodoru. W klasycznej odmianie procesu Fentona stosowany jest rozpuszczalny siarczan (VI) żelaza (II) w środowisku kwaśnym (zalecane pH 2-4), który po procesie utleniania częściowo pozostaje w oczyszczonych ściekach (zwykle w stężeniu 50-80 mg Fe/l [13]), a częściowo wytrączony jest w postaci Fe(OH)_3 , generując dodatkowe ilości osadów. Problem ten eliminuje zastosowanie heterogenicznego katalizatora, który może być wykorzystany wielokrotnie do procesu utleniania, a do ścieków przechodzą jedynie niewielkie ilości Fe, nie przekraczające dopuszczalnych w UE 2 mg/l [12,13]. Ponadto katalizator pozwala na rozszerzenie zakresu pH, w którym efektywnie przebiega reakcja Fentona, co eliminuje konieczność korekty pH po procesie utleniania i tym samym zmniejsza zasolenie ścieków. Noorjahan i in. [12] zaobserwowali już w środowisku obojętnym (pH=6) całkowite utlenienie fenolu o stężeniu 10^{-4} mol/l przy zastosowaniu 0,5 g/l zeolitu Fe(III)-HY w procesie foto-Fentona.

Przy doborze „optymalnego” katalizatora heterogenicznego w reakcji Fentona, oceniając jego aktywność katalityczną, należy brać pod uwagę takie cechy jak: odporność materiału na ścieranie, łatwość sedymentacji ziaren celem oddzielenia ich od ścieków po procesie, jego stabilność chemiczną oraz możliwość łatwej regeneracji, a także stopień wymywania jonów z powierzchni.

W literaturze jest wiele przykładów zastosowań heterogenicznych katalizatorów reakcji Fentona. W roli nośników testowane były żywice jonowymienne immobilizowane jonami Fe(III) [10], szklane pierścienie Raschiga [4] lub aktywny tlenek glinu pokryty warstwą Fe_2O_3 [8], granulowany węgiel aktywny impregnowany żelazem [7,13], a także wiórki stalowe [5], magnetyt Fe_3O_4 [11] oraz zeolity z immobilizowanymi na ich powierzchni jonami Fe(III) lub innymi metalami przejściowymi [12].

Na szczególną uwagę zasługują zeolity naturalne jako minerały łatwo dostępne i tanie. Najbardziej rozpowszechnionym i tworzącym największe zasoby jest zeolit wysokokrzemowy - klinoptylolit, należący do grupy z szeregu heulandytu i charakteryzujący się wysokim stosunkiem $\text{Si:Al} > 4$ oraz przewagą jonów Na^+ i K^+ nad jonami Ca^{2+} , Ba^{2+} i rzadziej występującego Sr^{2+} . Różny stopień utlenienia krzemu i glinu w elementarnych tetraedrach zeolitu (SiO_4 i AlO_4) nadaje mu charakter elektrojemny. Wielkość ujemnego ładunku, kompensowanego ruchomymi kationami, decyduje o pojemności sorpcyjnej i jonowymiennej oraz selektywności jonowymiennej. Struktura przestrzenna zeolitu umożliwia proces molekularno-sitowy oraz aktywność katalityczną, którą dodatkowo można zwiększać poprzez modyfikację ich powierzchni i porów [2,3].

Modyfikację zeolitów można prowadzić za pomocą różnych metod: współstrącania, wymiany jonowej i/lub enkapsulacji, zwanej inaczej metodą „ship-in-a-bottle” i polegającej na wprowadzeniu w pierwszym etapie jonów metalu do struktury zeolitu (metodą wymiany jonów), a następnie dodaniu odpowiedniego ligandu i utworzeniu kompleksu chelatowego, uniemożliwiającego jonom metalu opuszczenie zeolitu.

Badania Chen i in. [6] wykazały, że aktywność katalityczna zeolitów i ich trwałość ściśle zależą od zastosowanej metody ich modyfikacji oraz temperatury kalcynacji. Zaobserwowano znaczący spadek aktywności katalitycznej zeolitu FeZSM-5 po kalcynacji w temp. 550°C, wynikający z całkowitej dealuminacji zeolitu.

W prezentowanej pracy przedstawiono właściwości fizykochemiczne zeolitu naturalnego modyfikowanego jonami żelaza (II), poddanego następnie procesowi kalcynacji w temperaturze 450°C.

MATERIAŁY I METODY

W badaniach zastosowano słowacki zeolit naturalny, zawierający w swoim składzie 84% klinoptylolitu, 8% krystobalitu, po 4% skaleni i illitu oraz śladowe ilości kwarcu i minerałów węglanowych. Zeolit naturalny (ZN) o granulacji 0,75-1,0 mm przeprowadzono w formę wodorową za pomocą 5% HCl, którym trzykrotnie zalewano zeolit w proporcji 3:1 i wytrząsano przez 2 godziny. Otrzymany zeolit w formie wodorowej (ZH) poddano następnie modyfikacji jonami żelaza (II) metodą współstrącania. W tym celu zeolit mieszano w 0,05 mol/l FeSO_4 przez 4 godziny, przy pH = 3 w temperaturze 50°C, a następnie podwyższano odczyn roztworu do pH 9,0 za pomocą 25% $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ i mieszano jeszcze przez 1 godzinę. Zeolit przemywano wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 105°C. Procedurę powtarzano trzykrotnie, zwiększając w każdym cyklu zawartość żelaza w zeolicie.

Zeolit pokryty tlenkami żelaza (III) (ZFe) wyprażano przez 2 godziny w piecu muflowym, przyjmując temperaturę kalcynacji 450°C.

Oznaczenia analityczne jonów: Fe, Mn, Ca, Mg, Al, K i Na wykonywano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej firmy Varian Spectr AA 20 plus i Solar S4 firmy Thermo Jarrell Franklin USA. Analizy wykonano zgodnie z PN-EN ISO 15586.

Potencjał elektrokinetyczny i wielkość cząstek zeolitu (w zawiesinie wodnej drobno zmielonego zeolitu o stężeniu 0,1 g/l) zmierzono techniką fazowej analizy laserowego światła rozproszonego w dzetametrze ZetaPals firmy Brookhaven.

Zdjęcia ziaren zeolitu wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym JSM 5500 LV.

Badania rozmywalności przeprowadzono w następujący sposób: do próbki zeolitu dodawano wodę dejonizowaną w stosunku 1:10 i wytrząsano przez 24 godziny. Korekty pH wody dokonywano za pomocą 0,1 mol/l NaOH lub 0,1 mol/l HCl. Zmiennymi wynikowymi były zmiany pH, przewodności właściwej oraz potencjału redoks, a także ilość żelaza rozpuszczonego po 24 godzinach wytrząsania.

DYSKUSJA WYNIKÓW

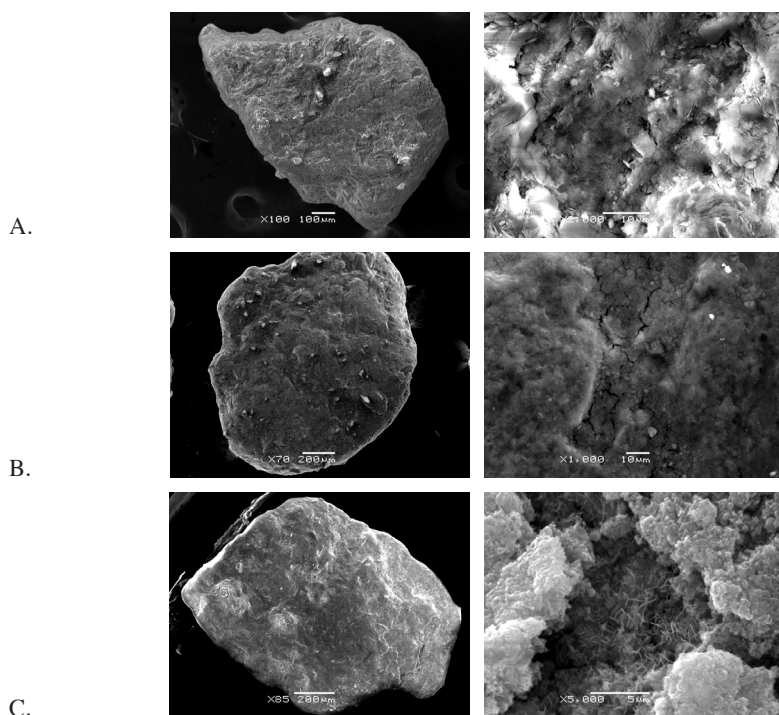
Charakterystykę chemiczną badanych zeolitów przedstawiono w tabeli 1. Zeolit naturalny (ZN) charakteryzuje się wysokim stosunkiem Si:Al = 5,8 oraz prze-

wagę jonów Na^+ i K^+ nad jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} . Część tych kationów, występujących głównie w przestrzeni strukturalnej zeolitu, zostało usuniętych w procesie wymiany jonowej z kwasem solnym (ZH). Najmniejszy udział krzemu i glinu w stosunku do masy całkowitej ZFe wynika z wprowadzenia do zeolitu jonów Fe. Zwiększone stężenie Fe (w porównaniu do ZN i ZH) spowodowane jest tym, że powierzchnia zeolitu pokryta jest aktywnymi formami Fe.

Tabela 1. Skład chemiczny zeolitu naturalnego, zeolitu w formie wodorowej oraz po modyfikacji Fe i kalcynacji w temp. 450°C

Table 1. Chemical composition of natural zeolite, H-form zeolite and after modification with Fe and calcination at temperature 450°C

Próbka zeolitu	Zawartość w %							
	Fe	Mn	Ca	Mg	Al	Si	K	Na
ZN	1,01	0,02	0,99	0,19	5,23	30,32	2,43	1,85
ZH	1,00	0,02	0,52	0,10	5,44	31,46	1,85	1,31
ZFe	4,44	0,01	1,00	0,226	4,748	27,478	1,164	1,563



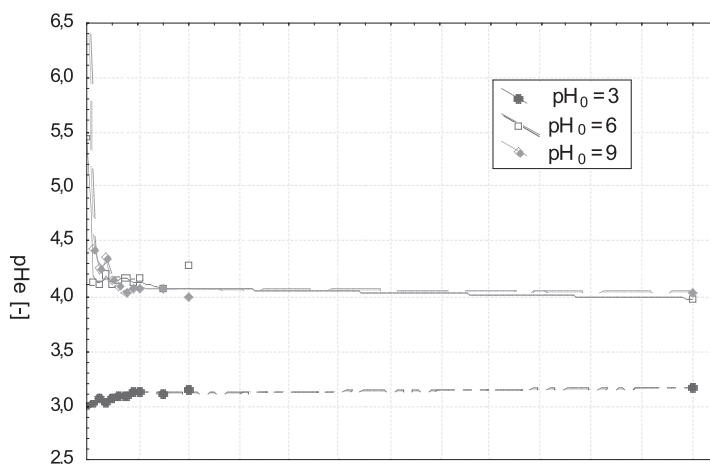
Rys. 1. Zdjęcia zeolitu modyfikowanego wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego: A – zeolit w formie wodorowej; B - zeolit modyfikowany jonami Fe przed prażeniem; C - zeolit modyfikowany jonami Fe po prażeniu w temp. 450°C

Fig. 1. SEM images of modified zeolite: A – H-form zeolite, B – modified with Fe ions before calcination; C - modified with Fe ions after calcination at temperature 450°C

Obraz powierzchni ziaren zeolitu w formie wodorowej i modyfikowanego Fe otrzymany w skaningowym mikroskopie elektronowym przedstawiono na rys. 1. Zeolit ZH charakteryzował się jasnoszarą barwą i strukturą porowatą. Widoczne są na zdjęciu kryształy klinoptylolitu, głównego składnika ZN, o budowie płytowej – rys.1A. Podczas modyfikacji ziarna zeolitu zostały pokryte warstwą czerwobrunatnych tlenków żelaza (III). Powierzchnia ziaren stała się bardziej wyrównana (rys. 1B). Natomiast po kalcynacji ZFe pojawiły się liczne spękania na powierzchni ziaren, w największych porach rzędu 5-10 μm powstały kryształki (rys. 1C).

Zeolit (ZH) poddany został modyfikacji jonami Fe(II) metodą współstrącania, polegającej na utlenieniu obecnych w roztworze jonów żelaza (II) do Fe(III) przy wzroście odczynu z pH 5 do pH 9 po dodaniu $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ i wytrąceniu czerwobrunatnego, uwodnionego kompleksu tlenku $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, mogącego zawierać pewne ilości hydroksotlenku żelaza (III) $\text{FeO}\cdot\text{OH}$. Podczas suszenia zeolitu w temperaturze 105°C powstaje z niego czerwobrunatna forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9]. Po kalcynacji zeolitu zaobserwowano pogłębienie się barwy ziaren.

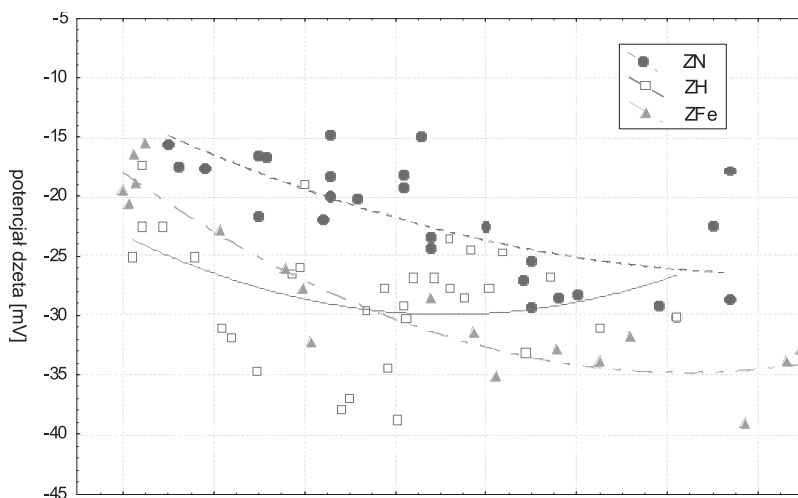
Modyfikacja zeolitu zwiększyła stężenie Fe w zeolicie o 3,44% (tab. 1), co w przeliczeniu na Fe_2O_3 stanowi 4,91% masy zeolitu.



Rys. 2. Wpływ czasu kontaktu zeolitu modyfikowanego Fe z wodą na końcowe pH_e
Fig. 2. Influence of contact time of Fe modified zeolite with water on final pH_e

Badania rozmywalności prowadzono ze względu na określenie migracji jonów z matrycy zeolitu do roztworu a nie stabilności wodnej (ubytek masy zeolitu). Badania rozmywalności wykazały, że zeolit modyfikowany (ZFe) wykazuje właściwości buforujące. Ze wzrostem czasu kontaktu zeolitu Fe z wodą od 0 do 2 godzin następuje nieznaczny wzrost odczynu do pH ok. 3,13 z początkowego $\text{pH}_0 = 3,0$. Dalsze jego zwiększanie nie powoduje zmian końcowego odczynu (pH_e) – rys. 2. Natomiast przy początkowym $\text{pH}_0 = 6$ i 9 następuje obniżanie się odczynu do wartości ok. 4. Przyczyną tego jest ścieranie zeolitu w czasie trwania procesu wytrąsania i migra-

cja żelaza do roztworu w postaci rozpuszczalnych kompleksów. Przy pH ok. 6 mogą występować kompleksy o charakterze elektroujemnym, głównie $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, jednak dominującym jest kompleks strącalny $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Taką wartość odczynu (pH_0 ok. 6 i 9) uzyskuje się tylko w początkowej fazie badania rozmywalności – pH_0 . Dodanie aktywnego zeolitu ZFe znacząco obniża pH roztworu, podwyższając stężenie Fe w roztworze w wyniku powstających akwakompleksów. Przy pH ok. 3,5 mogą występować dodatkowo kompleksy FeOH^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ oraz zdysocjowane jony żelaza. Potwierdzają to również wyniki pomiarów potencjału elektrokinetycznego badanych zeolitów w roztworze wodnym, przedstawione na rys. 3.



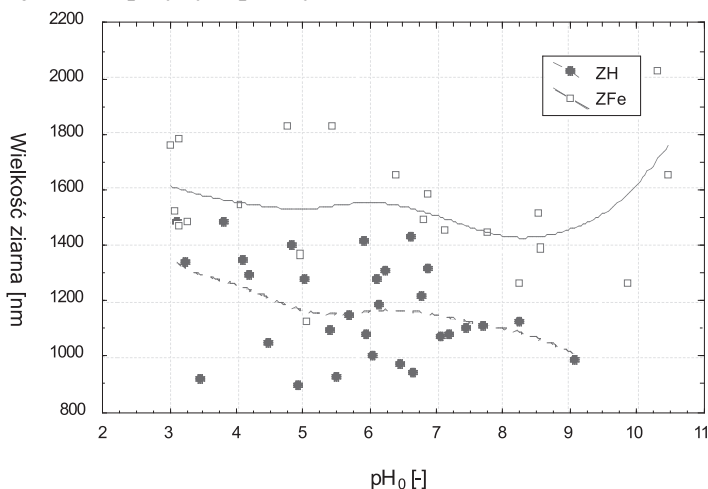
Rys. 3. Wpływ pH na potencjał dzeta zawiesiny zeolitu modyfikowanego ZFe i ZH
Fig. 3. Influence of pH on zeta potential of modified zeolite ZFe and ZH suspensions

Pomiary potencjału dzeta prowadzono w zakresie pH 3,0 – 10,5.

Przeprowadzenie zeolitu naturalnego (ZN) w formę wodorową (ZH) skutkowało obniżeniem wartości potencjału dzeta zeolitu ZH w całym badanym zakresie zmian pH. Otrzymane wartości były dość stabilne i wahały się od – 20 do – 40 mV. Możliwe, że jest to związane z migracją protonów z matrycy zeolitu do roztworu, zmniejszając tym samym jego odczyn ($\text{pH} < 6$) i tylko częściowo kompensując ładunek elektroujemny matrycy zeolitu. Przy $\text{pH} > 6$ następuje zobojętnianie tych protonów jonami wodorotlenowymi wraz z zachodzącą koagulacją związków Fe.

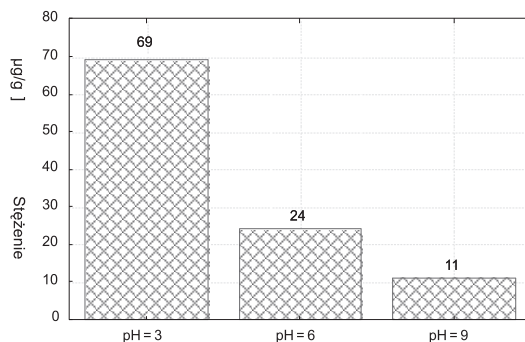
Modyfikacja zeolitu jonami Fe powodowała dalsze obniżenie jego ładunku powierzchniowego. Największą wartość bezwzględną potencjału dzeta ok. – 35 mV uzyskano dla ZFe przy pH ok. 7. Zeolit ten charakteryzuje się nadmiarem ładunku ujemnego. Na powierzchni zeolitu Fe, który prażono w temp. 450°C dominują tlenki żelaza (III) – Fe_2O_3 . W roztworze wodnym powierzchnia zeolitu ulega hydratacji i możliwa jest hydroliza tlenków żelaza tworząc kwasy Lewisa i Brönsteda w funkcji pH roztworu. Im wyższe pH, tym większy jest nadmiar ujemnych ładunków po-

wierzchniowych na ZFe. Przy $\text{pH} < 5$ dominują dodatnie akwakompleksy Fe, które częściowo kompensują nadmiar ładunku ujemnego na ZFe. Fakt ten tłumaczy dla- czego potencjał dzeta przy tym pH wynosił -25 mV.



Rys. 4. Wpływ pH_0 na wielkość cząstek zeolitu

Fig. 4. Influence of pH_0 on zeolite particle diameter

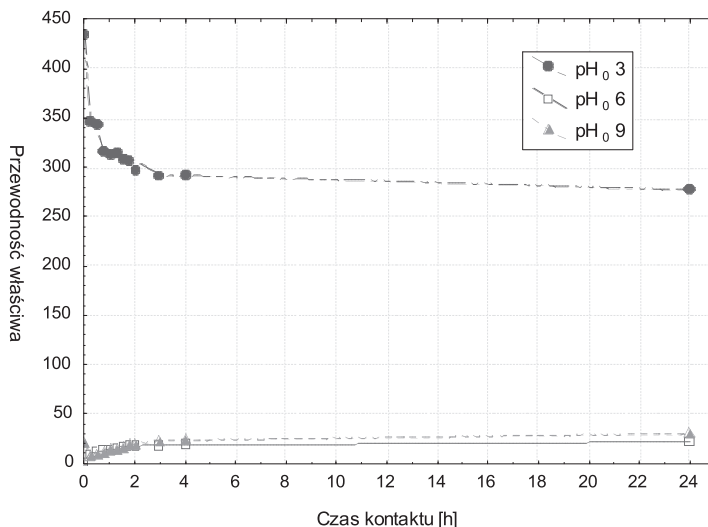


Rys. 5. Wpływ pH roztworu na stężenie rozpuszczonego żelaza

Fig. 5. Influence of solution pH on dissolved iron concentration

Ze wzrostem odczynu roztworu zachodzi dalsza hydroliza jonów Fe i mogą powstawać kompleksy strącalne oraz kompleksy o charakterze elektroujemnym $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Znacząca autokoagulacja związków Fe zachodzi w zakresie zmian pH od 5,5 do 7, dlatego wielkość ziarna w tym zakresie pH jest największa – rys. 4. Możliwe, że proces strącania i współstrącania na powierzchni ZFe zwiększa jego efektywną średnicę. Potwierdzają to wyniki badań stężenia rozpuszczonego żelaza w roztworze po 24 h kontaktu z ZFe, przedstawione na rys. 5. Stężenie Fe przy $\text{pH}_0 = 3$ wynosi $69 \mu\text{g/g}$ a przy $\text{pH}_0 = 9$ tylko $11 \mu\text{g/g}$. Ponieważ efektywna średnica ziarna wszystkich badanych zeolitów była w przybliżeniu taka sama można przypuszczać,

że zmiana średnicy ziarna spowodowana była częściową hydrolizą i koagulacją związków Fe. Przy $\text{pH} > 8$ procent występowania kompleksów elektroujemnych przeważa nad elektrododatnimi, stąd przy $\text{pH} 10$ wartość dzeta wynosi ok. -35 mV.



Rys. 6. Wpływ czasu kontaktu zeolitu modyfikowanego Fe na przewodność właściwą

Fig. 6. Influence of contact time of zeolite modified with Fe on specific conductance

Fluktuacje zmian efektywnej średnicy ziarna może być spowodowane nadmiarem jonów wodorotlenkowych. Jednocześnie tłumaczy to zmianę potencjału dzeta z -15 mV przy $\text{pH} 3,5$ do ok. -25 mV przy $\text{pH} 9,8$. Strącalność kompleksów żelaza dodatkowo wytłumaczyć można również przewodnością właściwą roztworu. Ze wzrostem czasu kontaktu zeolitu Fe od 0 do 240 minut następuje zmniejszanie się ilości jonów w roztworze – rys. 6. Przy pH_0 ok. 6 przewodność wynosi tylko ok. 20 uS/cm w całym badanym zakresie zmian pH. Natomiast przy pH_0 ok. 3 przewodność maleje z 500 uS/cm do 300 uS/cm. Może to być spowodowane zarówno występowaniem kompleksów żelaza jak i właściwościami fizyczno-chemicznymi aktywnej powierzchni zeolitu Fe.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania nad modyfikacją zeolitu jonami Fe(II) pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Zastosowana metoda modyfikacji zeolitu jonami żelaza (II) jest prostą i efektywną metodą impregnacji zeolitu. Powierzchnię ziaren pokrywały czerwobrunatne tlenki żelaza (III), stanowiące ok. 5% masy zeolitu.
- Potencjał elektrokinetyczny zeolitu zmalał po modyfikacji jego powierzchni jonami żelaza (II) w całym badanym zakresie pH.

- Badania rozmywalności zeolitu modyfikowanego ZFe wykazały, że do roztworu przechodzą niewielkie ilości jonów Fe^{3+} , nie przekraczające $70 \mu\text{g Fe/g}$ zeolitu. Największą wymywalność zaobserwowano w odczynie kwaśnym.
- Badania tekstury zeolitu naturalnego i modyfikowanego pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały obecność licznych spękań na powierzchni zeolitu po kalcynacji, w największych porach rzędu $5\text{-}10 \mu\text{m}$ powstały krystality.

LITERATURA

1. Anastas P.T., Warner J.C., 1998, Green chemistry, theory and practice, Oxford. Univ. Press. Oxford.
2. Anielak A.M., 2006, Właściwości fizykochemiczne klinoptylolitu modyfikowanego ditlenkiem manganu, *Przemysł Chemiczny*, 85(7), str. 487-491.
3. Anielak A.M., Piaskowski K., 2000, Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody oraz ścieków, *Ekologia i Technika*, Vol. VIII, nr 2, str. 31-41.
4. Bandara, J.; Klehm, U.; Kiwi, J., 2007, Raschig rings- Fe_2O_3 composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation, *Appl. Catal. B*, 76(1-2), pp. 73-81.
5. Barbusiński K., 2004, Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona, *Wyd. Politechniki Śląskiej, ZN nr 1603, Gliwice*.
6. Chen A., Ma X., Sun H., 2008, Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites, *J. of Hazardous Materials*, 156, pp. 568-575.
7. Fan H.-J., Shu H.-Y., Kiyohiko T., 2006, Decolorization of acid black 24 by the FeGAC/ H_2O_2 process, *J. Hazard. Mater. B*, 128, pp. 192-200.
8. Hsueh Ch.-L., Huang Y.-H., Wang Ch.-Ch., Chen Ch.-Y., 2006, Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH, *J. Mol. Catal. A*, 245(1-2), pp. 78-86.
9. Lee J.D., 1997, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa, str. 350-352.
10. Lv X.; Xu Y.; Lv K.; Zhang G., 2005, Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide, *J. Photochem. Photobiol. A*, 173(2), pp. 121-127.
11. Magalhães, F.; Pereira, M.C.; Botrel, S.E.C.; Fabris, J.D.; Macedo, W.A.; Mendonça, R.; et. al., 2007, Cr-containing magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions, *Appl. Catal. A*, 332(1), pp. 115-123.
12. Noorjahan M., Durga Kumari V., Subrahmanyam M., Lipsa Panda, 2005, Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst, *Appl. Catal. B*, 57, pp. 291-298.
13. Ramirez J.H., Maldonado-Hodar F.J., Perez-Cadenas A.F., Moreno-Castilla C., Costa C.A., Madeira L.M., 2007, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, *Appl. Catal. B*, 75, pp. 312-323.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED WITH IRON IONS ZEOLITE

Abstract. Currently, when the pollution of natural environment increases, the search for more effective methods of pollutant removal is essential. Application of cheap and easy to get pro-ecological catalysts – natural zeolites – allows to intensify many processes. These minerals do not bring any additional pollutant to the environment. Wide application of natural zeolites, the hydrated aluminosilicates results from their unique spatial structure. Such structure of zeolites gives them molecular sieve properties, ionic exchange and sorption properties, and high catalytic activity. The surface of zeolites can be easily modified with metal ions, therefore they can be used as heterogeneous catalyst in the Fenton process.

In this paper physicochemical properties of natural zeolites modified with Fe(II) ions, calcinated at 450°C are presented. As a result of modification, zeolite grains were covered by red-seal iron (III) oxides, which were about 5% of zeolite mass. Coating was mechanically and chemically stable – from zeolite to solution leached only small amounts of Fe, not exceeding 70 $\mu\text{g/g}$ at pH 3. Observation of zeolite structure using SEM revealed the presence of numerous cracks on the surface, increasing its porosity. In addition, electrokinetic potential of zeolite decreased. Its value was affected by solution pH and the type of hydroxocomplexes of Fe (III), which formed under such conditions on the surface of zeolite. Physicochemical properties of obtained modified zeolite do not preclude its use for photo-Fenton reaction.

Keywords: heterogeneous catalyst, natural zeolites, zeolites modification, elektrokinetic potential, elution test.