

## Właściwości jonowymienne produktów pozyskiwanych z naturalnych źródeł cyrkonu

MARIOLA BODZEK-KOCHEL, BARBARA SOŁTYSIK\*, JOANNA GLUZIŃSKA

*Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach*

\*Autor do korespondencji: [barbara.soltysik@ichn.gliwice.pl](mailto:barbara.soltysik@ichn.gliwice.pl)

### Streszczenie

W pracy przedstawiono badania literaturowe właściwości jonowymiennych oksywodorotlenku cyrkonu i jego pochodnych oraz ich wykorzystanie w procesach usuwania anionów i kationów z ciekłych odpadów technologicznych.

**Słowa kluczowe:** oksywodorotlenek cyrkonu, wymiana jonowa, adsorpcja

### Wprowadzenie

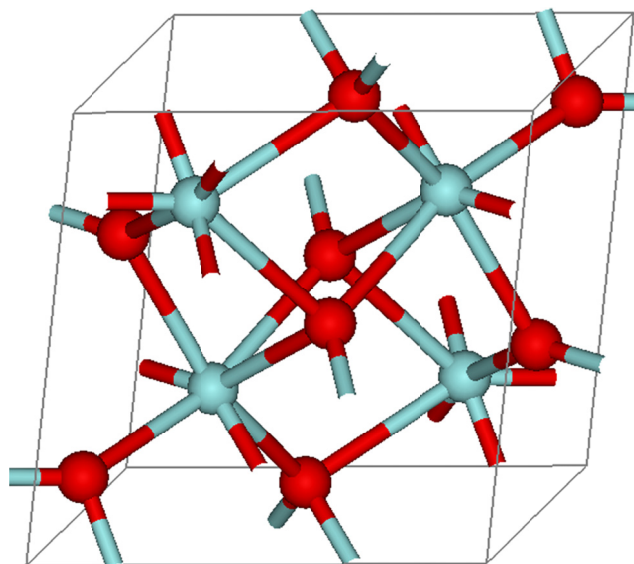
Wdrażanie tzw. czystych technologii (clean technology) jest jednym z wymogów ochrony środowiska. Głównymi wyznacznikami tego typu technologii są: zrównoważone wykorzystanie surowców, poprawa efektywności energetycznej czy działania w zakresie szeroko rozumianej ochrony środowiska. Związki cyrkonu, w tym ditlenek oraz oksywodorotlenek cyrkonu, których źródłem pozyskiwania mogą być naturalne minerały, takie jak piaski cyrkonowe i naturalny ditlenek cyrkonu – baddeleit (Fot. 1,2) [iRocks.com,



Fot. 1. Kryształ krzemianu cyrkonu [commons.wikimedia.org (a)]



Fot. 2. Kryształ naturalnego ditlenku cyrkonu (baddeleitu) [commons.wikimedia.org (b)]



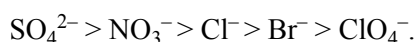
Rys. 1. Struktura krystalograficzna jednoskośna baddeleitu [commons.wikimedia.org (c)]

Materialscentist CC BY-SA 3.0], odgrywają w nich kluczową rolę. Znajdują one obecnie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Wynika to z ich właściwości mechanicznych oraz chemicznych, w tym z braku lub niskiej toksyczności, w porównaniu ze związkami, które zostały przez nie zastąpione [Arantes i in., 2010; Rodrigues i in., 2010(a); Rudnev i in., 2010; Monopoli i in., 2010; Palmer i in., 2009; Tanuma i in., 2009; Klocke i in., 2009; Citak i in., 2009; Agoudjil i in., 2008; Knotte i in., 2007; Lee i in., 2007(a);

Snytnikov i in., 2007; Romanova i Petrova, 2006; Chitrakar i in., 2005; Virgens i Rangel, 2005; Vaivars i in., 2004; Saraidarov i Reifeld, 2003; Lewicki i in., 1996; Reddy i Sayari, 1996; Kowalczyk i in., 1991; Kirk-Othmer, 1970].

Charakter fizykochemiczny tlenków cyrkonu decyduje o tym, że stosowane są głównie w katalizie i wymianie jonowej. Posiadają właściwości amfoteryczne. Są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie (iloczyn rozpuszczalności  $1,1 \cdot 10^{-54}$ ) [Kirk-Othmer, 1970], dobrze rozpuszczalne w mocnych kwasach mineralnych oraz bardzo stężonych alkaliach. Ponadto posiadają specyficzne właściwości wynikające ze struktury ich powierzchni [Cichy i in., 2003].

W oparciu o doniesienia literaturowe, właściwościami jonowymiennymi charakteryzują się nierozpuszczalne, uwodnione tlenki metali wielowartościowych, wśród nich Zr(IV). Stanowią grupę syntetycznych wymienniczy nieorganicznych o dużej skuteczności i selektywności. Właściwości jonowymienne oksywodorotlenku cyrkonu są pochodną warunków prowadzenia procesu otrzymywania (pH, temperatura wytrącania, stężenie i rodzaj związku wyjściowego). Nadmiar podczas syntezy mocnej zasady (np. NaOH) oraz wysokie końcowe pH roztworu determinuje strącanie związku hydroksylogowego o charakterze kationitu. Natomiast w przypadku strącania roztworów chlorków lub azotanów cyrkonu amoniakiem, przy pH  $\approx 9$ , uzyskiwany jest materiał o dobrych właściwościach anionowymiennych. Powinowactwo jonowymienne oksywodorotlenku cyrkonu wobec anionu maleje w szeregu:



## Wykorzystanie właściwości anionowymiennych oksywodorotlenku cyrkonu

Proces usuwania z solanek jonów siarczanowych może być prowadzony drogą wymiany jonowej, z wykorzystaniem wymiennicza jonowego zawierającego oksywodorotlenek cyrkonu z centrami aktywnymi, zdolnymi do wymiany grupy  $\text{OH}^-$  na jony  $\text{SO}_4^{2-}$ . Jonity cyrkonowe stosowane są w kolumnie jonitowej, po uprzednim naniesieniu oksywodorotlenku cyrkonu na matrycę organiczną lub nieorganiczną, pełniącą rolę nośnika.

Sposób usuwania anionów z solanek, przy wykorzystaniu uwodnionego tlenku cyrkonu naniesionego na granulowany węgiel aktywny lub węgiel aktywny nasycony organicznymi żywicami, przedstawiono w amerykańskim patencie [US 5948265 A]. Adsorbent o preferowanej średnicy cząstek 0,5-5 mm, charakteryzuje wysoka wydajność jonowymienna oraz wysoka wytrzymałość mechaniczna. Pozwala to na stosowanie takiego materiału zarówno w procesach adsorpcji prowadzonych w sposób ciągły w kolumnach, jak i adsorberach zbiornikowych z mieszadłami.

Proces eliminacji siarczanów z zanieczyszczonych roztworów chlorkowych umożliwia wymiana jonów  $\text{OH}^-$  na jony  $\text{SO}_4^{2-}$ . W procesie prowadzonym w kolumnie wypełnionej złożem jonitu, możliwe jest obniżenie stężenia jonów siarczanowych w 26% roztworze NaCl, z poziomu 970 ppm do wartości 110 ppm [Bunikowska i Synowiec, 2000]. Natomiast w procesie desulfuryzacji roztworów przemysłowych zawierających 0,037% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$ , zastosowanie jonitu cyrkonowego daje możliwość obniżenia zawartości jonów siarczanowych do 0,001% mas.

W procesie usuwania jonów siarczanowych z przemysłowych solanek anionit cyrkonowy zastosowany został po raz pierwszy przez japońską firmę Kaneka Corporation [Cichy i in., 2003]. Proces przebiegał w systemie dwóch reaktorów i dwóch próżniowych filtrów obrotowych. Anion siarczanowy reaguje z oksywodorotlenkiem cyrkonu w środowisku kwaśnym. W porównaniu, z wcześniej stosowaną metodą z wykorzystaniem związków baru, opisana metoda jest bardziej ekonomiczna. Jednocześnie jest korzystna również w aspekcie ekologicznym, gdyż umożliwia zastąpienie dotychczas stosowanych metod usuwania niepożądanych składników deponowanych na składowiskach odpadów (np. strącanie siarczanów w postaci siarczanu baru).

W patencie [US 5536415 A] opisano proces usuwania z solanek jonów siarczanowych drogą adsorpcji z wykorzystaniem uwodnionego tlenku cyrkonu o ogólnym wzorze  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (n w zakresie 4-200). Desorpcja jonów i regeneracja adsorbentu prowadzona jest przy wykorzystaniu alkaliów (roztworów węglanów, wodorowęglanów metali ziem alkalicznych lub wodorotlenków metali alkalicznych). Temperatury graniczne i czas trwania procesu desorpcji są takie same, jak dla adsorpcji. Przedstawiony sposób usuwania

siarczanów uwzględnia całkowitą lub częściową cyrkulację, wielokrotnie regenerowanego, niesuszonego adsorbentu.

Zjawisko wymiany jonowej zostało wykorzystane do opracowania wynalazku [US 4415678 A], w którym do odzysku siarczanów z wody morskiej lub innej solanki zastosowano adsorbent cyrkonowy o amorficznej, spolimeryzowanej strukturze, naniesiony na nośnik organiczny. Zastosowanie takiego adsorbentu umożliwia usuwanie nie tylko siarczanów, ale i boranów, wodorowęglanów, fosforanów oraz fluorków. Inne rozwiązanie tych samych autorów [US 4488949 A] przedstawia sposób usuwania siarczanów z solanek przy zastosowaniu wymiennicza jonowego osadzonego na syntetycznej żywicy. Proces prowadzony jest w sposób ciągły, przy pH roztworów w zakresie 2-3, w temperaturze 40-60°C lub wyższej w zakresie 100-120°C. Wydajność kolumny w sposób znaczący uzależniona jest od temperatury.

Produkt firmy Dow Chemical Company o nazwie MSC-1, w którym oksywodorotlenek cyrkonu osadzony jest na węglu aktywnym, umożliwia oczyszczanie solanek z jonów siarczanowych i boranowych [US 4692431 A]. Proces adsorpcji oraz desorpcji prowadzony jest w kolumnie, w której przez złożone jonitu przepuszczany jest roztwór o pH = 2, w temperaturze 65°C. Zaadsorbowane siarczany i borany usuwane są w wyniku przemywania określoną ilością wody, wodorotlenku sodu, a następnie kwasu solnego. Zregenerowany w taki sposób jonit cyrkonowy jest zdolny do dalszej pracy.

Kolejny patent [US 5071563 A] opisuje sposób oczyszczania wodnych roztworów chlorków metali alkalicznych z jonów siarczanowych z wykorzystaniem adsorbentu cyrkonowego o średnicy cząstek 1-20 µm. Preferowane warunki etapu adsorpcji to: pH = 3-6, a temperatura nie niższa niż 50°C. Desorpcja jonów prowadzona jest w takiej samej temperaturze co adsorpcja, przy pH = 9. Dla osiągnięciażądanego pH stosować można wodny roztwór amoniaku, wodorotlenki metali alkalicznych, wodorotlenek tetra-alkilo-amoniowy i inne.

Do usuwania siarczanów z zanieczyszczonej solanki może również zostać wykorzystany w charakterze jonitu oksywodorotlenek cyrkonu naniesiony na materiał kompatybilny z roztworem solanki [US 5618437 A]. Wymiana jonowa zachodzi w kolumnie wypełnionej jonitem o średnicy cząstek nie mniejszej niż 30 µm (preferowana średnica >50 µm). Według autorów 1 mol jonów siarczanowych zostaje zaadsorbowany przez 1 mol oksywodorotlenku cyrkonu, o wzorze  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (gdzie  $n = 0,3-7$ ).

Oksywodorotlenek cyrkonu  $ZrO(OH)_2 \cdot (NaO)_{0,05} \cdot 1,5H_2O$  może zostać wykorzystany jako adsorbent amorficzny do selektywnej adsorpcji fosforanów(V) z wody morskiej lub ścieków [Chitrakar i in., 2005]. Skuteczność adsorpcji fosforanów wzrasta wraz ze wzrostem pH roztworu do wartości 6, a następnie zaczyna się gwałtownie obniżać. W przypadku zastosowanego adsorbentu, w porównaniu z innymi adsorbentami bazującymi na podwójnych wodorotlenkach warstwowych, zaobserwowano znacznie większą skłonność do adsorbowania fosforanów(V). Efektywna desorpcja zaadsorbowanego składnika może zostać przeprowadzona przy wykorzystaniu 0,1 M roztworu NaOH.

W sorpcji fosforanów(V) znaczącą rolę odgrywa cyrkon mezostrukturalny, który syntezowany jest z uwodnionego siarczanu cyrkonu z wykorzystaniem środka powierzchniowo-czynnego (bromku heksadecylotrimetyloamonowego) jako matrycy [Lee i in., 2007(b)]. Charakteryzuje go wielkość porów 2-50 nm oraz duża powierzchnia właściwa (>1000 m<sup>2</sup>/g) i 2-3 razy większa zdolność sorpcji fosforanów w porównaniu z komercyjnymi żywicami anionowymiennymi.

Metoda otrzymywania i zastosowania kompleksu cyrkonowego o wzorze  $Zr(OH)_4 \cdot A^- \cdot nH_2O$  lub  $ZrO_2 \cdot A^- \cdot nH_2O$  ( $A^-$  stanowi anion, np. fluoru, boranu, nadchloranu,  $n = 1-10000$ ) do usuwania cyjanoków z mediów przemysłowych została przedstawiona w amerykańskim patencie [US 20040141904A1]. Adsorpcja prowadzona jest w warunkach pH = 7,5-11. Jej wydajność wynosi powyżej 80%. Do desorpcji stosowany jest NaOH, roztwór o stężeniu 1%. Regenerację jonitu cyrkonowego umożliwia zastosowanie kwasu chlorowodorowego (pH = 3) oraz płukanie lekko zakwaszoną wodą.

Do usuwania arsenianów(V), które zostają zredukowane do arsenianów(III) może zostać wykorzystany oksywodorotlenek cyrkonu domieszkowany tlenkami żelaza Fe(III) i Fe(II) o wzorze cząsteczkowym  $ZrO(OH)_2 \cdot 1,6Fe_3O_4 \cdot 2,5H_2O$  [Zheng i in., 2009]. Sorbent o powierzchni właściwej 151 m<sup>2</sup>/g, charakteryzuje się średnią średnicą porów ok. 540 nm. Równowaga sorpcji jest możliwa do osiągnięcia w czasie 25 h. Najlepszy efekt adsorpcji uzyskiwany jest przy niższych wartościach pH.

Oksywodorotlenek cyrkonu wraz z etylenodiaminą w proporcji 3:1, o wzorze  $[ZrO(OH)^{2+}]_3[NH_2(CH_2)_2NH_2] \cdot 3H_2O$ , może być stosowany do separacji molibdenianów [Qureshi i in., 1999] ze specyficznych układów typu  $Cl^- - MoO_4^{2-}$ ,  $Br^- - MoO_4^{2-}$ ,  $I^- - MoO_4^{2-}$  i innych.

W patencie [US 20100078387 A1] opisano sposób otrzymywania nowego materiału wykorzystywanego w procesie dializy, gdzie sorbent składa się z kwaśnego fosforanu cyrkonu oraz zasadowego uwodnionego tlenku cyrkonu. Fosforan cyrkonu absorbuje kationy, takie jak:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , natomiast oksywodorotlenek cyrkonu umożliwia wymianę anionów:  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Wspólne wykorzystanie tych dwóch związków ma miejsce w systemie REDY, w którym fosforan cyrkonu jest odpowiedzialny za wymianę kationów, a oksywodorotlenek cyrkonu za wymianę anionów. Wynalazek charakteryzuje możliwość wymiany jonowej bez konieczności oddzielania kwaśnego fosforanu cyrkonu (AZP) i alkalicznego oksywodorotlenku cyrkonu ( $\text{NaHZO}$ ).

## Wykorzystanie właściwości kationowymiennych oksywodorotlenku cyrkonu

W patencie [US 4855059 A] opisano sposób usuwania jonów wapniowych z solanek przemysłowych. Proces prowadzono przy pH w zakresie 9-11 oraz założeniu minimalnego czasu kontaktu przepływającej solanki z wymienniczym jonowym, równego 5 minut. Jako substancja czynna jonitu, mogą być tu stosowane wodorotlenki, m.in.: cyrkonu, tytanu, molibdenu, toru, niobu, wolframu, cyny, tantalum lub ich mieszanek.

Do usuwania jonów arsenu(V), fluorkowych oraz fosforanowych może być zastosowany mezoporowaty adsorbent jonowymienny [US 6077809]. Uzyskuje się go metodą nanoszenia na porowaty jonit poliakrylowo-styrenowy azotanu lub chlorku cyrkonu z roztworu alkoholowego. Poprzez odparowanie alkoholu i kontakt porowatego materiału pokrytego związkiem cyrkonu z roztworem zasady, następuje przejście soli cyrkonu w oksywodorotlenek stanowiący fazę aktywną jonitu.

W kolejnej pracy przedstawiono metodę anionowego oczyszczania wód gruntowych z jonów arsenu, żelaza lub nadchloranów [US 0102562A1]. Prezentowany wynalazek umożliwia, w sposób bardzo ekonomiczny, uzdatnianie wody do celów konsumpcyjnych, przy wykorzystaniu węgla aktywnego, pokrytego wodorotlenkiem metali ziem rzadkich, m. in. cyrkonu, o powierzchni właściwej  $850 \text{ m}^2/\text{g}$ . Możliwości adsorpcyjne uzależnione są od warunków, w których węgiel jest poddawany aktywacji np. kwasem siarkowym, azotowym lub ich mieszaną, w temperaturze powyżej  $100^\circ\text{C}$ , w czasie 24 godzin.

Krystaliczny uwodniony tlenek cyrkonu skutecznie usuwa jony arsenu As(V) i As(III) [Suzuki i in., 2000]. Adsorpcja jonów As(V) przebiega w środowisku słabo kwaśnym i neutralnym, natomiast jonów As(III) przy pH w zakresie 9-10. Typowe aniony (fosforany i fluorki) nie zakłócają procesu adsorpcji As(V). Adsorbent może być regenerowany przy pomocy 1 M roztworu wodorotlenku sodu w obecności 0,2 M roztworu buforu octanowego.

Mezoporowaty uwodniony tlenek cyrkonu posiada zdolność usuwania jonów arsenu(V) [Bortun i in., 2010] z wody pitnej lub ścieków. Amfoteryczny charakter jego właściwości uzależniony jest od wartości pH. Media wykazują znaczne powinowactwo wobec arsenu(V) w szerokim zakresie pH. Szczególnie duża pojemność adsorpcyjna zaznacza się przy pH o wartości niższej od 8. Na pojemność tę mają wpływ w szczególności jony krzemianowe oraz fosforanowe. Nie wpływa na nią obecność kationów metali przejściowych w stężeniu mniejszym niż 1 ppm, podczas, gdy kationy metali ziem rzadkich w znacznym stopniu poprawiają efekt usunięcia jonów arsenu.

Uwodniony tlenek cyrkonu znajduje zastosowanie w separacji z roztworów cynku [Mishra i in., 1996]. Wyniki badań kinetyki procesu adsorpcji wskazują, że w całym zakresie stężenia adsorpcji jest ona zgodna z klasyczną izotermą Freundlicha. Stopień separacji wzrasta wraz ze wzrostem wartości pH, podczas, gdy środowisko kwaśne powoduje jego stłumienie.

Hydrat tlenku cyrkonu o wzorze  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  posiada zdolność usuwania chromu Cr(VI) z roztworu, przy czym adsorpcja wykazuje tendencję wzrostową wraz ze spadkiem wartości pH. Przeprowadzone studium kinetyki i termodynamiki procesu, wpływu pH oraz izotermi adsorpcji, wskazuje na przebieg procesu zgodny z modelem Langmuira [Rodrigues i in., 2010(b)]. Pojemność adsorpcyjna wzrasta z 61 do 66 mg/g przy jednoczesnym wzroście temperatury z  $24,8^\circ\text{C}$  do  $64,8^\circ\text{C}$ . Efektywna desorpcja może być przeprowadzona z wykorzystaniem wody destylowanej przy pH równym 12. Kwalifikuje to opisywany adsorbent do wykorzystania w kontroli zanieczyszczeń Cr(VI).

Uwodniony tlenek cyrkonu posiada zdolność adsorpcji jonów  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ , przy czym sorpcja wykazuje trend w kolejności  $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  [Venkataramani i in., 1978]. Proces przebadano w warunkach zmieniających się parametrów: koncentracji jonów, pH oraz przy stałej temperaturze  $90^\circ\text{C}$ . Dla porównania przeprowadzono badania w takich samych warunkach fizykochemicznych, w których wy-

korzystano w charakterze adsorbentu uwodniony tlenek toru oraz magnetyt. Uzyskane rezultaty wskazywały na lepszą sorpcję przez uwodniony tlenek cyrkonu, choć generalnie stopień sorpcji w przypadku każdego z sorbentów był stosunkowo niski. Lepsze wyniki sorpcji są możliwe do uzyskania w środowisku alkalicznym.

Wykorzystując uwodniony tlenek cyrkonu można usuwać zanieczyszczenia jonami strontu z radioaktywnych roztworów odpadowych [Ínan i in., 2006]. Proces adsorpcji nie przebiega jednak selektywnie w obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$  oraz  $\text{Ba}^{2+}$ , zatem jego wykorzystanie jako adsorbentu limitowane jest obecnością znacznych ilości tych jonów w roztworach. Badania pojemności adsorpcyjnej oraz jego stabilności termicznej i chemicznej wskazują na możliwość wykorzystania tego sorbentu w układach do dekontaminacji wody demineralizowanej.

Z odpadowych, kwaśnych roztworów radioaktywnych jony strontu można usuwać również, wykorzystując w charakterze adsorbentu mieszaninę uwodnionych tlenków cyrkonu i manganu w proporcji 1:1 [Ínan i in., 2010]. Parametry efektywności sorpcji interpretowano w oparciu o izotermę Freundlicha oraz równanie Langmuira. Uzyskane rezultaty wskazywały na endotermiczną i spontaniczną naturę przebiegu procesu.

Ciekawym przykładem jonitów cyrkonowych jest sześciocyjanożelazian cyrkonu o wzorze  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot (\text{ZrO}_2)_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ , który wykazuje zdolność specyficznego pochłaniania wyłącznie jonów cezu, np. w wodzie morskiej [Cygański i Sołoniewicz, 1979]. Znalazło to zastosowanie analityczne do oznaczania w wodach morskich i innych materiałach, promieniotwórczego cezu ( $\text{Cs-137}$ ), jednego z produktów rozszczepienia uranu U-235 [Minczewski i Marczenko, 1985].

Metodę otrzymywania jonitu cyrkonowego, stosowanego w celu oczyszczania wody morskiej, opisano w patencie [US 4178270]. Porowata, nieorganiczna baza, jak węgiel aktywny, silikon czy tlenek glinu, pokryta jest substancją aktywną – oksywodorotlenkiem cyrkonu, tytanu itp. Utworzony, amfoteryczny jonit, w zależności od warunków prowadzenia procesu, umożliwia wymianę anionów lub kationów. Woda pochodząca z instalacji przemysłowej, obsługującej pracę reaktora nuklearnego, zawiera między innymi radioaktywny kobalt i uran. Przedstawiony adsorbent jonowymienny umożliwia oczyszczanie wody z wymienionych pierwiastków w wyższej temperaturze. Związane jest to ze sposobem otrzymywania jonitu, który poddawany jest kalcynacji, w przypadku tlenku glinu, w temperaturze od 700-1100°C.

Oksywodorotlenek cyrkonu (Zr-żel), stanowiący wypełnienie porowatej żywicy polimerowej, może być wykorzystany do chromatograficznej separacji kwasów karboksylowych [Inoue i in., 1995]. W charakterze fazy mobilnej wykorzystywany jest roztwór węglanu sodu o stężeniu  $3 \times 10^{-3}$  mol/l. Kwasy monokarboksylowe jako mrówczany, octany, propioniany itp. są eluowane, podczas gdy kwasy  $\alpha$ -hydroksy-monokarboksylowe jako glikoniany czy laktany są zatrzymywane.

## Podsumowanie

Jonit zawierający oksywodorotlenek cyrkonu może być stosowany do usuwania zarówno anionów, jak i kationów z ciekłych odpadów technologicznych. Charakteryzuje się zdolnością usuwania jonów siarczanowych, boranów, wodorowęglanów, fosforanów, fluorków, arsenianów, cyjanków, arsenu, żelaza lub nadchloranów itp.

Właściwości jonowymiennie jonitu cyrkonowego uwarunkowane są m. in.:

- sposobem otrzymywania oksywodorotlenku cyrkonu (stężenie, czystość i rodzaj surowca, pH, temperatura strącania),
- rodzajem nośnika, na który naniesiono substancję aktywną,
- warunkami prowadzenia procesu wymiany jonowej.

Skuteczne usuwanie zanieczyszczeń z ciekłych odpadów technologicznych możliwe jest również dzięki wykorzystaniu właściwości niektórych pochodnych oksywodorotlenku cyrkonu.

Wydajność procesu adsorpcji zdeterminowana jest właściwościami fizykochemicznymi zastosowanego wymiennicza, warunkami prowadzenia procesu oraz rozwiązaniami aparaturowymi.

Stosowanie oksywodorotlenku cyrkonu lub jego pochodnych w procesach wymiany jonowej w wielu gałęziach gospodarki, od przemysłu chemicznego, poprzez spożywczy, rolnictwo i medycynę, jest korzystne również z punktu widzenia ochrony środowiska. Umożliwia bowiem wykorzystanie tych związków w technologiach oczyszczania strumieni odpadowych i utylizacji odpadów przemysłowych. Przez wprowadzenie nowych rozwiązań technologicznych możliwa jest eliminacja stosowanych dotychczas metod usuwania zanieczyszczeń, często wiążących się z wytwarzaniem trudnych do zagospodarowania odpadów, np. siarczanu baru.

## Literatura

- Agoudjil N., Kermadi S., Larbot A., 2008: *Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process*. Desalination, 223, 417.
- Arantes T., Mambrini G., Stroppa D., Leite E., Longo E., Ramirez A., Camargo E., 2010: *Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process*. J. Nanopart Res., 10, 1007.
- Bortun A., Bortun M., Pardini J., Khainakov S. A., García J. R., 2010: *Effect of competitive ions on the arsenic removal by mesoporous hydrous zirconium oxide from drinking water*. Materials Research Bulletin, 45, 1628.
- Bunikowska B., Synowiec P., 2000: Praca niepublikowana IChN, nr ew. 4200.
- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T., 2005: *Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide*. J. Colloid. Interface Sci., 15, 426.
- Cichy B., Bunikowska B., Kwiecień J., Kołodziejczyk J., 2003: *Zirconium Hydroxide – Properties, Preparation and Use*. Polish Journal of Chemical Technology, 5, 3, 55.
- Citak D., Tuzen M., Soylak M., 2009: *Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium (IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination*. Food Chem. Toxicol., 47, 2302.
- US 20040141904A1, Patent. Clarke R., Butler D., 2004: *Compositions and methods for anion absorbent metal hydroxide*.
- Cygański A., Sołowiec R., 1979: *Laboratorium analizy ilościowej. Zeszyt 3: Metody rozdzielania i zęszczania. Metody instrumentalne. Kolorymetria. Potencjometria. Konduktometria*. Skrypt Politechniki Łódzkiej, wyd. II.
- <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10441268> (b) by Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0, dostęp 25.07.2017.
- <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10477463> (a)
- <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11376454> (c) by Materialschemist - Own work, CC BY-SA 3.0, dostęp 25.07.2017.
- İnan S., Altaş Y., 2010: *Adsorption of strontium from acidic waste solution by Mn-Zr mixed hydrous oxide prepared by coprecipitation*. Separation Science and Technology, 45(2), 269.
- İnan S., Tel H., Altaş Y., 2006: *Sorption studies of strontium on hydrous zirconium dioxide*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 267(3), 615.
- Inoue Y., Tani K., Suzuki Y., 1995: *Evaluation of hydrous zirconium oxide loaded porous polymer resin for ion chromatographic separation of carboxylic acids*. Chromatographia, 40, 577.
- Kirk-Othmer, 1970: *Encyclopedia of Chemical Technology*, T. 22, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Klocke F., Linke B., Schluetter D., 2009: *Development of reliable grinding procedure for ceramic medical instruments*. Prod. Eng. Res. Devel., 6, 10.
- Knote A., Kruger H. G., Selve S., Kups Th., 2007: *Metal-ceramic composite layers on stainless steel through the combination of electrophoretic deposition and galvanic processes*. J. Mater. Sci., 42, 4545.
- Kowalczyk J., Madejska L., Mazanek C., 1991: *Możliwości wykorzystania krajowej bazy surowcowej dla otrzymywania związków cyrkonu*. Rudy i metale, 36, 9.
- Lee J., Kwon B., Jang J., Yoon Yo, Kim J., 2007(a): *High mobility organic transistor patterned by the shadow-mask with all structure on a plastic substrate*. J. Mater. Sci., 42, 1026.
- Lee S., Lee B. C., Lee K. Y., Lee S. H., Iwamoto M., 2007(b): *Phosphate sorption characteristics of zirconium meso-structure synthesized under different conditions*. Environmental Technology, 28, 785.
- Lewicki A., Paryjczak T., Rynkowski J., 1996: *Dwutlenek cyrkonu w katalizie. Właściwości i zastosowania*. Wiadomości chemiczne, 50, 11-12.
- Minczewski J., Marczenko Z., 1985: *Chemia analityczna. Analiza ilościowa – tom 2*, PWN, Warszawa.
- Mishra S. P., Singh V. K., Tiwari D., 1996: *Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions. IV. Efficient removal of zinc ions from aqueous solution by hydrous zirconium oxide*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 210(1), 207.
- Monopoli A., Nacci A., Calo V., Ciminale F., Cotugno P., Mangone A., Giannossa L., Azzone P., Cioffi N., 2010: *Palladium/Zirconium Oxide Nanocomposite as a Highly Recyclable catalyst for C-C Coupling Reactions In Water*. Molecules, 15, 4511.
- Palmer D., Machesky M., Benezeth P., Wesolowski D., Anovitz L., Deshon J., 2009: *Adsorption of Ions on Zirconium Oxide Surfaces from Aqueous Solutions at High Temperatures*. J. Solution Chem., 38, 907.
- Qureshi S. Z., Ahmad I., Khayer M. R., 1999: *Synthesis and physical studies on a new anion exchange material: zirconium(IV) ethylenediamine and its application to the separation of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from other anionic species*. Ann. Chim. Sci. Mat., 24, 531.
- Reddy J., Sayari A., 1996: *Nanoporous zirconium oxide prepared using the supramolecular templating approach*. Catalysis Letters, 38, 219.

- Rodrigues C., Ferreira O., Alves O., 2010(a): *Nanostructures of sodium titanate/zirconium oxide*. J. Nanopart. Res., 12, 2355.
- Rodrigues L. A., Maschio L. J., da Silva R. E., 2010(b): *Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide*. Journal of Hazardous Materials, 173, 630.
- Romanova R., Petrova E., 2006: *Phase Composition of Aluminum-Zirconium Oxide Nanocrystals Prepared by Electrochemical Coprecipitation*. Russian Journal of Physical Chemistry, 80, 974.
- Rudnev V. S., Yarovaya T. P., Kilin K. N., Malyshev I. V., 2010: *Plasma-Electrolytic Oxidation of Valve Metals in Zr(IV) – Containing Electrolytes*. Prot. of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 46, 456.
- Saraidarov T., Reisfeld R., 2003: *Synthesis and Characterization of Lead Sulfide Nanoparticles in Zirconia – Silica – Urethane Thin Films Prepared by the Sol-Gel Process*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 533.
- Snytnikov V., Dubov D., Zaikovskii V., Ivanova A., Stoyanovskii V., Parmon V., 2007: *Production of Nanomaterials by Vaporizing Ceramic Targets Irradiated by Moderate-Power Continuous-Wave CO<sub>2</sub> Laser*. Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, 48, 292.
- Suzuki T. M., Bomani J., Matsunaga H., Yokoyama T., 2000: *Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to removal of arsenic*. Reactive & Functional Polymers, 43, 165;
- Tanuma T., Okamoto H., Ohnishi K., Morikawa S. Suzuki T., 2009: *Activated zirconium oxide catalysts to synthesize dichloropentafluoropropane by the reaction of dichlorofluoromethane with tetrafluoroethylene*. Applied Catalysis, 359, 1.
- US 0102562A1, Patent. Cannon F., Chen W., Parette R., Dempsey B., Sun F., Zou J., 2006: *Method for oxyanion removal from ground water*.
- US 20100078387 A1, Patent. Wong R.J.-H., 2010: *Acid Zirconium Phosphate and Alkaline Hydrous Zirconium Oxide Materials For Sorbent Dialysis*.
- US 4178270, Patent. Fujita K., Takeuchi S., Yamashita H., Nakajima F., 1978: *Method for supporting hydrous metal oxide on carrier*.
- US 4415678 A, Patent. Lee J. M., Bauman W. C., 1983: *Removal of sulfate ions from brine using amorphous polymeric zirconium oxide formed within a macroporous polymer matrix*.
- US 4488949 A, Patent. Lee J. M., Bauman W. C. 1984: *Removal of sulfate ions from brine*.
- US 4692431A, Patent. Weller J. P., 1987: *Hydrous oxide activated charcoal*.
- US 4855059 A, Patent. Frianeza-Kullberg T. C., 1989: *Purification of brines with hydrous metal oxide ion exchangers*.
- US 5071563 A, Patent. Shiga M., Kano T., Kishi T. 1991: *Method for removing sulfate ions from aqueous solution of alkali metal chloride*.
- US 5536415 A, Patent. Joubert P. 1996: *Removal of sulfate ions from saline solutions comprised thereof*.
- US 5618437 A, Patent. Ulan J. G., Maycock K. R., Drackett T. S., Mok F. M. F., 1997: *Process for removing sulphate from aqueous solution*.
- US 5948265 A, Patent. Wakamatsu H., Sakurai M., Murakami T., Kumoi S., 1999: *Ion-exchanger, process for production thereof, and process for removal of multiply charged anions employing the ion-exchanger*.
- US 6077809, Patent. Suzuki T., Matsunaga H, Yokoyama T., 2000: *Method for the preparation of a high-porosity adsorbent loaded with crystalline hydrous zirconium oxide*.
- Vaivars G., Mokrani T., Hendricks N., Linkov V., 2004: *Inorganic membranes based on zirconium phosphate for fuel cell*. J. Solid State Electrochem., 8, 882.
- Venkataramani B., Venkateswarlu K. S., Shankar J., Baetsle L. H., 1978: *Sorption properties of oxides. II. Sorption of certain corrosion product cations on hydrous zirconium oxide, thorium oxide and magnetite*. Proc. Indian Acad. Sci., 87 A(12), 415.
- Virgens C., Rangel M., 2005: *Influence of the preparation method on the textural properties of zirconia*. React. Kinet. Catal. Lett., 84, 183.
- Zheng Y. M., Lim S. F., Chen J. P., 2009: *Preparation and characterization of zirconium-based magnetic sorbent for arsenate removal*. Journal of Colloid and Interface Science, 338, 22.

## **Ion exchange properties of products obtained from natural sources of zirconium**

### **Abstract**

The paper presents the literature investigations of the ion exchange properties of hydrous zirconium oxide and its derivatives and their use in processes of removing anions and cations from technological wastewaters.

**Keywords:** hydrous zirconium oxide, ion exchange, adsorption