

**M. Król, W. Mozgawa, W. Pichór, K. Barczyk**

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

## **Materiały autoklawizowane z zeolitu naturalnego**

### **Autoclaved materials from natural zeolite**

#### **1. Wprowadzenie**

Sorbenty z zaabsorbowanymi jonami metali ciężkich lub innymi substancjami niebezpiecznymi stanowią odpad, który ze względu na możliwość przechodzenia tych jonów do środowiska powinien być zabezpieczony lub przetworzony. Opierając się na zdolności trwałej immobilizacji kationów metali ciężkich w matrycy mineralnej materiałów budowlanych, stwierdzono, że zarówno zeolity jak i smektyty, wykorzystane uprzednio w procesach sorpcyjnych, mogą być przetworzone w bezpieczny, a zarazem użyteczny produkt.

Podstawowym celem pracy, było wytworzenie przyjaznych środowisku materiałów budowlanych zawierających w spoiwie jony metali ciężkich. Podjęto próbę otrzymania tworzyw z klinoptilolitu po sorpcji jonów metali ciężkich, w wyniku bezpośredniej reakcji z tlenkiem wapnia w warunkach hydrotermalnych. Jest to nowatorski i szczególnie interesujący kierunek zastosowania klinoptilolitu, ze względu na możliwość trwałego unieruchomienia metali ciężkich, w matrycy mineralnej (1, 2). Podstawową operacją technologiczną w produkcji takich materiałów jest proces autoklawizacji. Obróbka hydrotermalna przyspiesza reakcję wodorotlenku wapnia z krzemionką zawartą w klinoptilolitu, z utworzeniem uwodnionych krzemianów wapnia o różnym stopniu uporządkowania struktury. Produkty te wiążą otrzymywany kompozyt. Zawartość krzemionki i glinu kwalifikują klinoptilolit, jako surowiec przydatny do takiego procesu.

#### **1. Introduction**

Sorbents with introduced into the structure of hazardous substances are waste which should be secured or converted due to the possibility of secondary escape of the ions to the environment. Based on the ability of building materials to permanent immobilization of heavy metals, it was found that both zeolites and smectites, which were previously used in the sorption process, can be converted in a secure and, at the same time, usable product.

The primary aim of this study was to produce environmentally-friendly building materials with introduced heavy metals. An attempt was made to receive composites based on clinoptilolite after sorption of heavy metal cations, as a result of reaction with calcium oxide under hydrothermal conditions. This can be particularly interesting and innovative application of clinoptilolite, due to the possibility of permanent immobilization of heavy metals in the mineral matrix (1, 2). The basic technological operation for the production of such materials is the autoclaving process. Hydrothermal treatment accelerates the reaction of calcium hydroxide with silica from clinoptilolite. In result, hydrated calcium silicates with varying degrees of structure arrangement are formed. The content of silica and alumina qualify clinoptilolite as a useful raw material for this process

#### **2. Materials and methods**

In the work, natural clinoptilolite–montmorillonite shales, collected from a Polish deposit in the eastern part of the Outer Eastern Fly-

## 2. Materiały i metody badań

Badanym materiałem wyjściowym był podkarpacki łowiec klinoptilolito-montmorillonitowy pochodzący ze wschodniej części Karpat Fliszowych, w okolicy miejscowości Dylągówka. Łowiec z tego złoża zawiera w swoim składzie głównie dwa składniki mineralne: montmorillonit (do 75%) i klinoptilolit (do 30%) (3). Dodatkowo stwierdzono obecność kwarcu i skaleni, głównie plagioklazów, w ilości nieprzekraczającej 10%. Próbkę wyjściowego surowca poddano w pierwszej kolejności procesowi wzbogacenia, który miał na celu otrzymanie materiału o jak największej zawartości czystego klinoptilolitu. Wykorzystywana metoda obejmuje pięć cykli dziesięciokrotnej sedymentacji cząstek stałych z zawiesiny wodnej. Taka metoda wzbogacania pozwala na uzyskanie koncentratu zawierającego ponad 90% klinoptilolitu. Skład chemiczny koncentratu wskazuje na obecność różnego rodzaju kationów wymiennych i międzypakietowych. Aby polepszyć jego do wymiany jonów, poddano go procesowi obróbki wstępnej, polegającej na przekształceniu w jednorodną formę sodową (4). Przybliżony skład chemiczny klinoptilolitu bez uwzględnienia wody po obróbce NaCl, wyznaczony na podstawie wielokrotnych mikroanaliz rentgenowskich, przedstawiono w tablicy 1. Jony metali ciężkich ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ ) wprowadzono do struktury zeolitu wykorzystując wodne roztwory ich soli o stężeniu  $15 \text{ mmol/dm}^3$ . W tym celu zawieszinę zeolitu w roztworze wodnym odpowiedniej soli ( $20 \text{ g/dm}^3$ ) mieszano przez 24 h w  $25^\circ\text{C}$  i odwirowano. Po zakończeniu procesu wymiany jonowej, zeolit ługowano trzykrotnie przy użyciu wody destylowanej i wysuszono w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  (4). Proces sorpcji nie wpłynął na skład fazowy próbek.

Surowcami wyjściowymi były klinoptilolit oraz czysty tlenek wapnia CaO, pełniący rolę spoiwa. Doświadczenia miały na celu zbadanie wpływu zawartości tlenku wapnia w mieszaninie wyjściowej, stopnia rozdrobnienia klinoptilolitu, czasu autoklawizacji oraz rodzaju wprowadzonego do struktury zeolitu jonu na właściwości autoklawizowanych materiałów.

Z każdej serii przygotowanego materiału sporządzono zestawy surowcowe różniące się zawartością CaO w zakresie od 6 do 30% masowych. W celu dokładnego ujednorodnienia, a także aktywacji powierzchni ziaren klinoptilolitu, każdy z zestawów mieszano w laboratoryjnym młynku wibracyjno-obrotowym przez 10–60 minut. Za pomocą prasy hydraulicznej i odpowiedniej matrycy, formowano sześciennie próbki o wymiarach  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$ . Ciśnienie prasowania wynosiło 15 MPa. Następnie próbki umieszczono w autoklawie laboratoryjnym i poddano działaniu pary nasyconej w temperaturze  $180^\circ\text{C}$  przez 8–24 h. Po wyjęciu z autoklawu próbki uszono do stałej masy w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ .

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY KONCENTRATU KLINOPTILOLITU, % MAS.

THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE CLINOPTILOLITE, WT. %

Składnik / Component	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	Suma / total
Zawartość / Content	72,75	13,94	5,43	0,79	1,74	1,63	0,74	2,08	0,90	99,99

sch Carpathians at about Dylągówka sections was used. Clays of this deposit contains in its composition mainly two minerals: montmorillonite (<75%) and clinoptilolite (<30%) (3). The presence of quartz and feldspars, mainly plagioclase in the amount not more than 10% was additionally claimed.

Firstly, natural clinoptilolite was concentrated by a separation process which allowed to isolate the maximum amount of pure zeolite material. Used procedure is based on repeated sedimentation of particles from an aqueous suspension. Separated zeolite concentrate consisted of 90% clinoptilolite. The chemical composition of the concentrate indicates the presence of various types of exchangeable and interlayer cations. Therefore clinoptilolite was transformed into sodium form to increase its the efficiency in ion-exchange (4). Approximate chemical composition of clinoptilolite after NaCl treating was determined on the basis of multiple microprobe analysis and is shown in the table 1. Heavy metal cations ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ ) were absorbed by zeolite from aqueous solutions having a concentration of  $15 \text{ mmol/dm}^3$ . In a typical sorption experiment, a suspension of the zeolite in water solution of appropriate metal salt ( $20 \text{ g/dm}^3$ ) was shaken for 24 h at  $25^\circ\text{C}$  and centrifuged. After the ion-exchange process the zeolite was triply washed with distilled water and then dried at  $80^\circ\text{C}$  for several days (4). Sorption process has not affected the phase composition of the samples.

Clinoptilolite and pure calcium oxide (CaO) were starting materials. The aim of this study was to investigate the effect of the amount of calcium oxide in the starting mixture, degree of fineness of clinoptilolite, autoclaving time and the kind of ion introduced into zeolite structure on the basic properties of the obtained materials.

Number compositions with pre-treated zeolite (Na-clinoptilolite and clinoptilolite with introduced heavy metal cations) and different amounts of calcium oxide in the range 6–30 wt. % were prepared. In order to homogenize and activate the clinoptilolite grains, each of the composition was ground during 10–60 minutes in a laboratory rotary-vibratory mill. After homogenization process, cubic samples ( $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ) were produced by compacting the powder, with low water addition, at 15 MPa. Samples were hydrothermally treated under saturated vapour pressure at  $180^\circ\text{C}$  for 8–24 h. After removal from the autoclave, samples were dried to constant weight.

Compressive strength of the samples was analyzed. Samples were loaded in a direction perpendicular to the direction of compression. Gain in loading force was 200 N/s.

Infrared spectra were measured in the middle infrared (MIR,  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ), on a FTS 60VM Bio-Rad spectrometer. Spectra

Oznaczono wytrzymałość na ściskanie uzyskanych w wyniku autoklawizacji próbek. Obciążenie przykładano w kierunku prostopadłym do kierunku ich formowania, stosując przyrost siły obciążającej wynoszący 200 N/s.

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonano w zakresie środkowej podczerwieni ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) na próżniowym spektrometrze fourierowskim FTS 60VM Bio-Rad, techniką transmisyjną, wykonując pastylki z KBr (Merck). Widma rejestrowano w skali absorbancji ze zdolnością rozdzielczą  $2\text{ cm}^{-1}$ , mierząc 256 skanów.

Analizy rentgenowskie wykonano dyfraktometrem Philips X-ray diffractometer X'Pert system (promieniowanie  $\text{CuK}_\alpha$ ) w zakresie  $3\text{--}60^\circ$  ( $2\theta$ ).

Mikrostrukturę wybranych materiałów badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego FEI Nova NanoSEM 200, sprzęgniętego z przystawką do wykonywania mikroanaliz rentgenowskich. Próbki napyłano grafitem.

Badania wymywalności jonów metali z autoklawizowanych próbek przeprowadzono dwoma metodami: metodą TANK, zaliczaną do statycznych oraz dynamiczną metodę ML, stosowanymi w pracy (14). Pierwsza z nich jest metodą najbardziej zbliżoną do warunków panujących w trakcie eksploatacji betonu. Warunki zastosowane w tej metodzie powodują, że po pewnym czasie powinien ustalić się pewien stan równowagi pomiędzy jonami znajdującymi się w próbce, a ich stężeniami w medium ługującym. W tym celu wybrane próbki umieszczono w probówkach i zalano wodą destylowaną. Po upływie założonych odcinków czasu (po 8, 24, 72, 168, 336 i 720 h) pobierano 20% roztworu do analizy, a ubytek uzupełniano wodą destylowaną. Z kolei, dla określenia maksimum wylugowania jonów z materiału podczas jego użytkowania zastosowano metodę ML. W tym celu utarto po 1 g każdej z próbek ( $<125\text{ }\mu\text{m}$ ), a następnie zalano wodą destylowaną (100 ml). Mieszaniny zakwaszono do  $\text{pH} = 4$  przy użyciu  $\text{HNO}_3$ . Po 5 h wytrząsania oznaczono stężenie analizowanych jonów w przesączu.

Metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej oznaczono stężenie badanych pierwiastków w roztworach po sorpcji jonów metali ciężkich oraz w przesączach uzyskanych w wyniku badań wymywalności metali ciężkich z uzyskanych materiałów. Pomiarzy przeprowadzono na spektrometrze Philips PU 9100X.

### 3. Wyniki i ich dyskusja

Wyniki pomiarów gęstości pozornej i wytrzymałości na ściskanie próbek zawierających sodowy klinoptilolit z dodatkiem różnych ilości CaO zestawiono w tabelicy 2. Gęstość pozorna wszystkich próbek jest do siebie zbliżona i wynosi około  $1,30\text{ g/cm}^3$ . Na tej podstawie można stwierdzić, że jednorodność próbek była dobra, a otrzymane materiały będą miały powtarzalne właściwości.

Wraz ze wzrostem zawartości CaO w mieszaninie surowcowej zachodzi znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie. Przy 20% dodatku CaO materiał osiąga maksimum wynoszące około 42 MPa.

were collected after 256 scans at  $2\text{ cm}^{-1}$  resolution. Samples were prepared by the standard KBr (Merck) pellets method.

X-ray structural analyses were performed using Philips X-ray diffractometer X'Pert system ( $\text{CuK}_\alpha$  radiation).

Analysis of microstructure of selected materials and chemical analyzes were conducted with the help of the scanning electron microscope FEI Nova NanoSEM 200 with the EDS system. Measurements were carried out in a high vacuum. Sample surfaces were sprayed with graphite.

"Degree of immobilization" was studied in order to determine the amount of cations that will be washed out from the material during its use. Two methods, which are proposed in the work (14), have been used: static TANK method and dynamic ML method. The first one imitates well the conditions in which the material will be used. The samples were filled to test-tubes and flooded by distilled water. After each period of time (after 8, 24, 72, 168, 336 and 720 h) 20% of solution volume was sampled and the decrement was completed by distilled water. The second ML method was used to determine the maximum quantity of ions that can be leached out of the material. In this case, each of the samples was triturated ( $<125\text{ }\mu\text{m}$ ) and flooded by distilled water (1 g per 100 ml). Mixture was acidified to  $\text{pH} = 4$  with  $\text{HNO}_3$ . After 5 h of shaking, the concentrations of ions in the filtrates were analyzed.

Atomic absorption spectrometry was used to determine the concentration of metal cations in the solutions after sorption process and the filtrates obtained during the leaching of heavy metals from obtained materials. The metals in the samples were determined with Philips PU 9100X spectrometer and the method of calibration curve was applied.

### 3. Results and discussion

The results of the bulk density and compressive strength of the samples based on sodium form of zeolite with the addition of various amounts of CaO are presented in Table 2. The bulk density of all samples were similar. It can be concluded that the samples are homogeneous and the obtained materials have very stable properties. Average bulk density of samples was approximately  $1.33\text{ g/cm}^3$ .

The rise of CaO addition caused the increase in compressive strength with the maximum of about 40 MPa for 20% of CaO. Drop of the compressive strength for higher content is probably caused by the presence of calcium hydroxide, which has not reacted. At 25% content of CaO the peaks of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the XRD pattern (Figure 1) and the band connected with the vibrations of  $\text{OH}^-$  groups in the FT-IR spectra (Figure 2) are visible.

Figure 1 shows XRD patterns of individual samples. Peaks of clinoptilolite and quartz were found. Their relative content is reducing with increasing concentrations of CaO in the samples. Only weak peaks of 1.1 nm tobermorite are appearing. Identification of

Tablica 2 / Table 2

GĘSTOŚĆ POZORNA I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRÓBEK Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ CaO  
BULK DENSITY AND COMPRESSIVE STRENGTH OF THE SAMPLES WITH DIFFERENT CaO CONTENTS

Udział CaO, %/CaO content, %	6	9	12	15	20	25	30
Gęstość pozorna/Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	1,34	1,32	1,33	1,35	1,35	1,31	1,30
Wytrzymałość na ściskanie/Compressive strength, MPa	21,4	24,4	36,1	34,5	41,8	30,0	29,4

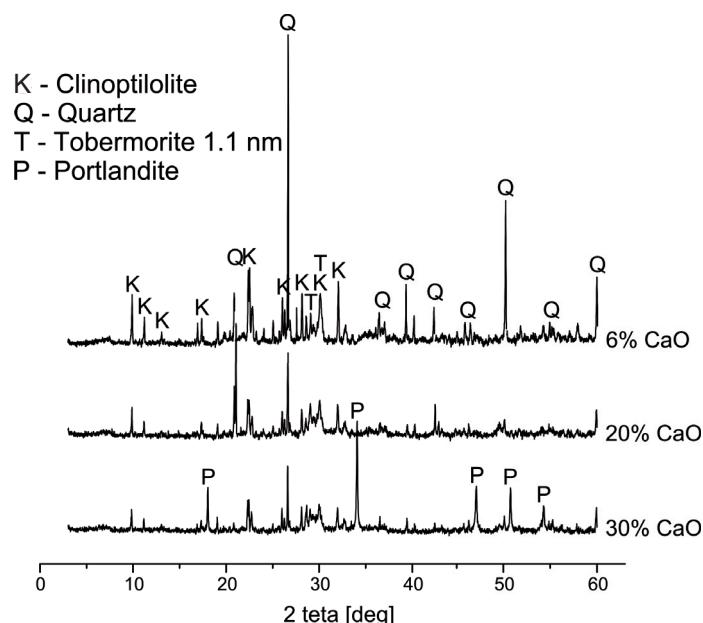
Późniejszy spadek, przy zawartości 25% CaO łączy się z wystąpieniem refleksów Ca(OH)<sub>2</sub> na rentgenogramie (rysunek 1) i pasm przypisanych grup OH<sup>-</sup> w wodorotlenku na widmach w podczerwieni (rysunek 2).

Na rentgenogramach próbek (rysunek 1) występują refleksy klinoptilolitu i kwarcu, przy czym ze wzrostem stężenia CaO ich zawartość maleje. Można również rozpoznać słabe refleksy pochodzące od 1,1 nm tobermorytu.

Wzrost zawartości CaO w wyjściowych mieszaninach ma zauważalny wpływ na postać widm z zakresu środkowej podczerwieni (rysunek 2). Pasma o największej intensywności pojawiają się w zakresie 450–1200 cm<sup>-1</sup> i związane są z drganiami glinokrzemianowego szkieletu zeolitowego, ale nie można wykluczyć ich związku z fazami powstałymi w procesie autoklawizacji. Zmiany widm dotyczą również, w dużej mierze pasm grup hydroksylowych i węglanowych.

Pasma związane z drganiami grup OH<sup>-</sup> i wody cząsteczkowej pojawiają się odpowiednio w zakresie 3100–3800 cm<sup>-1</sup> i przy około 1635 cm<sup>-1</sup>. W zakresie wyższych liczb falowych wyraźnie zaznaczają się dwa maksima, związane z drganiami rozciągającymi wiązania O–H. Pierwsze z nich, występujące przy 3621 cm<sup>-1</sup>, należy wiązać z drganiami grup OH<sup>-</sup> sodowej formy klinoptilolitu. Pasma to systematycznie zanika ze zwiększającym się dodatkiem CaO, a co za tym idzie ze stopniem przereagowania substratów. Pasma przy 3643 cm<sup>-1</sup>, pojawiające się w próbce zawierającej 25% CaO i związane z drganiami grup OH<sup>-</sup> rozmieszczonymi w sposób uporządkowany w strukturze tej fazy, świadczy o pojawieniu się wodorotlenku wapnia. Drugie maksimum, o większej szerokości połówkowej, związane jest z drganiami cząsteczek wody i grup OH<sup>-</sup> rozmieszczonych w sposób przypadkowy w szkielecie zeolitu i amorficznych produktach hydratacji. Zmiany dotyczą przede wszystkim pasma położonego przy około 3444 cm<sup>-1</sup>, którego intensywność systematycznie rośnie ze wzrostem zawartości tlenku wapnia. Porównując oba pasma związane z drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych widać, że o ile w przypadku próbek z najmniejszą zawartością tlenku wapnia (6%) intensywności bezwzględne obu pasm są porównywalne, o tyle w przypadku udziału CaO przekraczającym 9%, intensywność pasma położonego przy niższych liczbach falowych jest dominująca. Bez wątpienia wiąże się to ze wzrostem ilości produktów hydratacji powstających w trakcie autoklawizacji (faza C-S-H), których struktury charakteryzują się dużym stopniem nieuporządkowania.

Obecność na widmach pasm związanych z drganiami grup węglanowych związana jest z reakcją atmosferycznego dwutlenku wę-



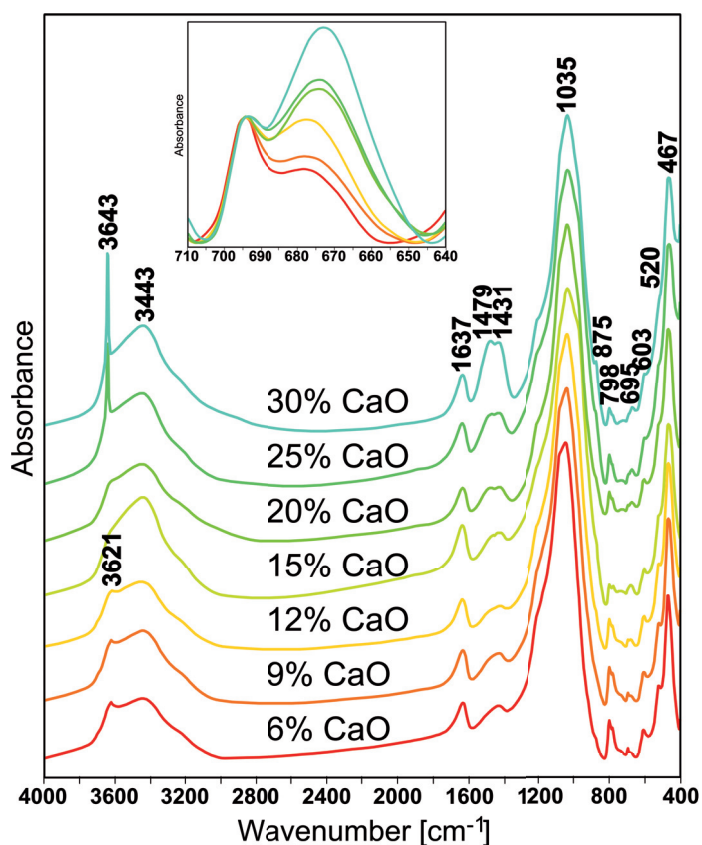
Rys. 1. Rentgenogramy próbek klinoptilolitu z różną zawartością CaO, autoklawizowanych 10 h

Fig. 1. XRD patterns of the samples based on Na-clinoptilolite and different CaO contents after 10 h hydrothermal treatment

phases with low and variable degree of ordering structure, such as calcium silicate hydrates, can be difficult. No clear peaks on XRD patterns of the discussed phase may be caused by small quantity of its crystals.

The increase of CaO content in the starting mixtures have a noticeable effect on MIR spectra of samples after hydrothermal treatment (Figure 2). The most intense band appears in the range of 1200–450 cm<sup>-1</sup> and is mainly connected with vibrations of the aluminosilicate structure of zeolite. However, their relation to the presence of phases obtained in the autoclaving process cannot be excluded. Changes in the spectra primarily relate to bands due to hydroxyl and carbonate groups.

The bands related to the vibrations of OH<sup>-</sup> groups and molecular water appear in the range of 3100–3800 cm<sup>-1</sup> and about 1635 cm<sup>-1</sup>, respectively. Two bands connected with the stretching vibrations of O–H bonds are observed at higher wave numbers. The first one is present at about 3621 cm<sup>-1</sup> and is due to the presence of regularly distributed OH<sup>-</sup> groups which appear both in zeolite framework and hydration products. This band disappears systematically with increasing CaO quantity, and thus with the degree of substrates reaction. The band at about 3643 cm<sup>-1</sup>, which appears in the samples with 25 and 30% CaO, indicates the appearance of unreacted



Rys. 2. Widma w podczerwieni próbek Na-klinoptilolitu z różną zawartością CaO, po 10 h autoklawizacji (1)

Fig. 2. MIR-spectra of the samples based on Na-clinoptilolite with different CaO contents obtained from 10 h autoclaving (1)

gła z produktami hydratacji. W przypadku drgań grup  $\text{CO}_3^{2-}$  dodatek tlenku wapnia powoduje wzrost intensywności integralnej pasm w zakresie  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , połączony z widocznym rozdzielaniem na dwa pasma składowe. Oznacza to z jednej strony wzrost udziału grup węglanowych w badanych próbkach, a z drugiej może być przyczyną zmiany symetrii tych grup przy znacznym ich udziale w strukturach tych materiałów.

Bardziej szczegółowe obserwacje widm wykazują, że z rosnącym dodatkiem CaO wzrasta intensywność pasma  $675\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 2). Jest to pasmo uznawane za wskaźnik zajścia procesu wymiany jonowej w zeolicie (4). Pasma to wyraźnie dominuje pod względem intensywności wśród pasm związanych z drganiami pseudosieciowymi począwszy od 12% tlenku wapnia. Bardzo prawdopodobnym wyjaśnieniem jest zajmowanie przez kationy wapnia pozycji jonowymiennych w strukturze klinoptilolitu, co ma wpływ na charakterystyczne drgania pierścieniowe występujące w tym zakresie widm.

Zwiększenie stopnia rozdrobnienia wpływa niekorzystnie na wytrzymałość próbek. Występuje stopniowy spadek wytrzymałości wraz ze wzrostem czasu mielenia klinoptilolitu (rysunek 3). Prawdopodobnym wyjaśnieniem może być skłonność do tworzenia aglomeratów ziarn.

Wytrzymałość na ściskanie zależy również od czasu autoklawizacji (rysunek 3). W przypadku 24 godzinnej autoklawizacji prób-

calcium hydroxide. The second wider maximum is connected with vibrations of water molecules and  $\text{OH}^-$  groups which are randomly distributed in the zeolite framework and hydration products. The changes relate primarily to the band located at about  $3444\text{ cm}^{-1}$ . Its intensity increases at higher amounts of CaO. Without doubts it is related to the increase of the content of hydration products (C-S-H phase), whose structures are characterized by a high degree of disorder.

The presence of the bands connected with the vibrations of carbonate groups results from the reaction of atmospheric carbon dioxide with products of hydration. Increasing CaO content causes an increase in integral intensity of the bands in the range of  $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  and a division of two constituent bands. This observation shows that the quantity of  $(\text{CO}_3)^{2-}$  groups in the composites obviously increases and, on the other hand, this group symmetry changes.

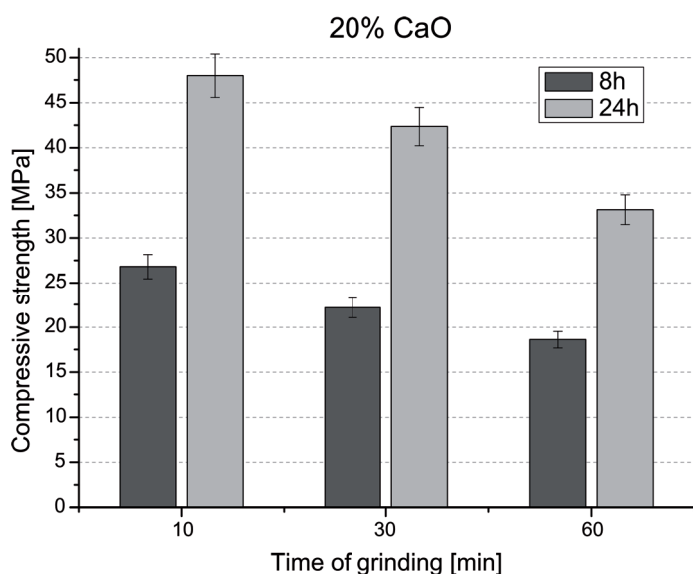
The more detailed observation of the spectrum reveals that with increasing CaO content, intensity of the band at about  $675\text{ cm}^{-1}$  systematically increases (Figure 2). This band has been identified as an indicator of the occurrence of ion exchange processes (4). Above 12% CaO, integral intensity of this band is the highest among the bands due to pseudolattice vibrations of structural units. The substitution of the calcium cations in ion-exchange positions in the clinoptilolite framework is the plausible explanation, because ion exchange process has an influence on the characteristic ring vibrations present in this region of the spectra.

The increased time of grinding has the disadvantage effect on mechanical strength of the materials. An increase in specific surface of clinoptilolite is dependent on grinding time and causes the gradual linear decrease in compressive strength (Figure 3). The tendency of fine particles to agglomerate can be probably the cause of this trend.

Compressive strength is also dependent on time of autoclaving (Figure 3). Samples had almost twice higher strength after 24 hour autoclaving than after 8 hours. This would indicate a process of decay large pores to small, by creating higher CSH phase content and crystallization of tobermorite which with time gradually fill the free spaces between the grains.

Comparing the compressive strength of the samples with sodium form of zeolite with those based on clinoptilolite with absorbed heavy metal cations (Figure 4), no clear influence of the cation type on compressive strength can be found, except  $\text{Cr}^{3+}$  ions. It should also be noted, that no changes on the XRD patterns caused by addition of heavy metal cations were observed (5).

Hydrated calcium silicates – mainly C-S-H phase (amorphous calcium silicate hydrate of varying composition (7)) and tobermorite – are the products of the reactions taking place during the autoclaving process. However, it can not be excluded that lower amounts of other phases are formed. The calcium to silicon ratio is critical for the type of formed phases (8, 9). Microstructure of all composites is quite similar and typical for autoclaved composites.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie próbek Na-klinoptilolitu zawierających 20% CaO w zależności od czasu mielenia i czasu autoklawizacji

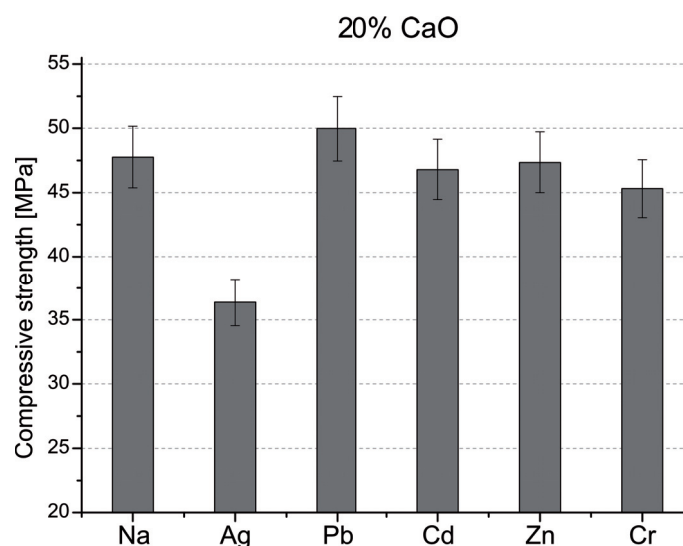
Fig. 3. Compressive strength of the samples based on Na-clinoptilolite with 20% amount of CaO, depending on the time of grinding and time of autoclaving

ki wykazały prawie dwukrotnie większą wytrzymałość niż po 8 godzinach. Prawdopodobnym wyjaśnieniem jest powstawanie większej ilości fazy C-S-H, a także tobermorytu.

Porównując wytrzymałość próbek bogatych w klinoptilolit (rysunek 4), zawierającego jony metali ciężkich, z próbkami zawierającymi jego formą sodową, nie można stwierdzić wyraźnego wpływu rodzaju kationów zaabsorbowanych przez klinoptilolit na wytrzymałość otrzymanych materiałów, z wyjątkiem jonów chromu. Nie występują również zmiany na rentgenogramach w przypadku próbek zawierających kationy metali ciężkich (5).

Produktami reakcji zachodzących podczas procesu autoklawizacji są uwodnione krzemiany wapniowe – głównie faza C-S-H (7) i tobermoryt, przy czym nie można wykluczyć, że w mniejszych ilościach powstają także inne fazy, a ich rodzaj zależy od stosunku jonów wapnia do krzemu (8, 9). Obserwacje przełamów pod elektronowym mikroskopem skaningowym pokazują ich zbliżoną mikrostrukturę, typową dla autoklawizowanych materiałów budowlanych. Wyraźnie widoczne są ziarna klinoptilolitu związane fazą C-S-H oraz lokalne skupienia tobermorytu. Na obrazie próbki odniesienia (rysunek 5a) tobermoryt występuje w niewielkich ilościach, fazą dominującą jest natomiast zwarta faza C-S-H. Z obserwacji mikroskopowych wynika także, że zmniejszenie dodatku wapnia powoduje mniejszą zawartość produktów hydratacji, co jest prawdopodobnie przyczyną ich niższej wytrzymałości.

Na rysunku 5 przedstawiono mikrostrukturę próbek z klinoptilolitu zawierających kationy metali ciężkich, które wpływają w znacznym stopniu na morfologię fazy C-S-H. W przypadku próbek z zeolitem zawierającym jony metali ciężkich (rysunek 5b–d) tobermoryt występuje w bardzo niewielkich ilościach. Faza C-S-H występuje w zwartych skupieniach, tworzących dość jednolitą matrycę. Można przypuszczać, że wymienione jony tworzą roztwór stały w



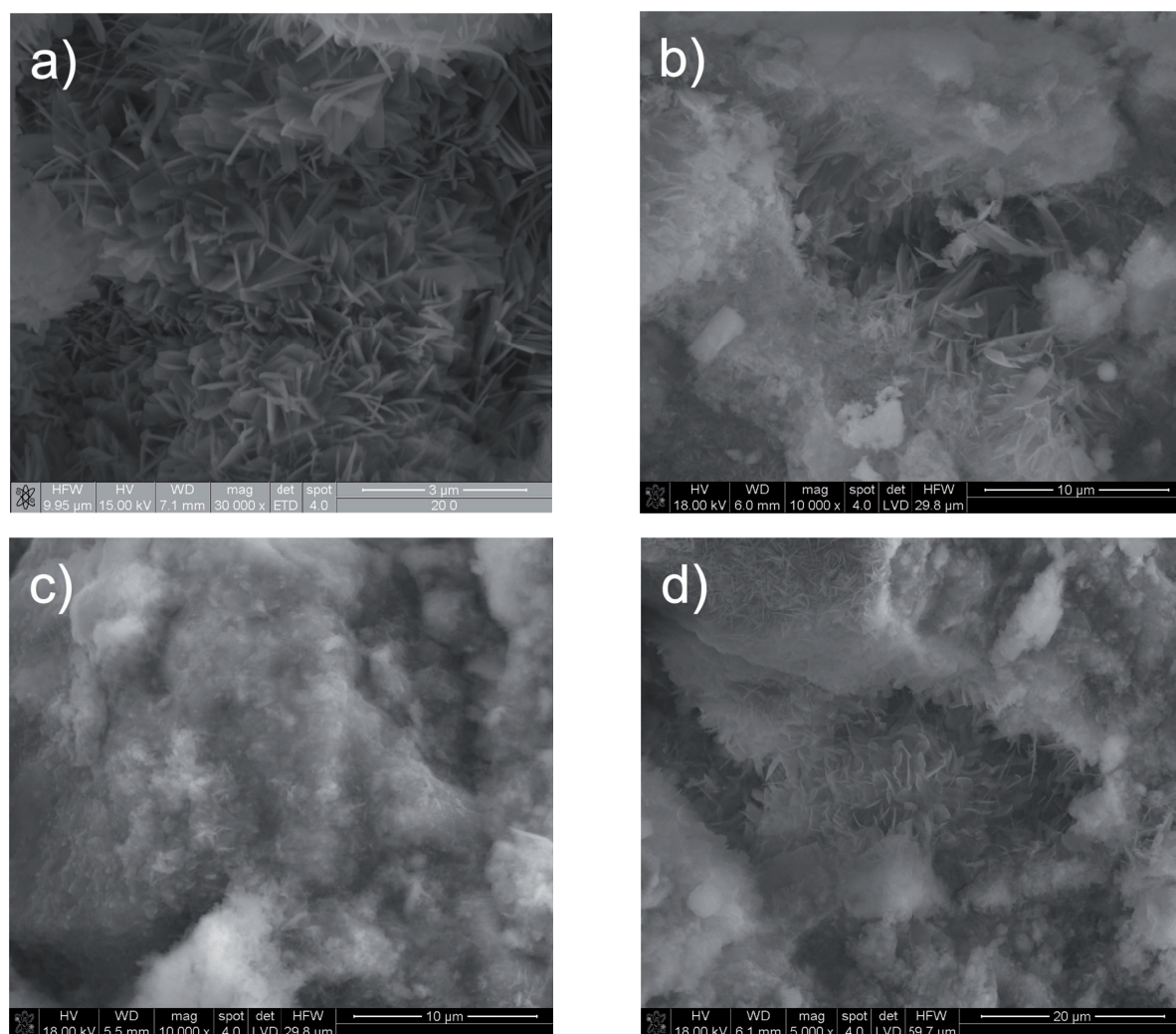
Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie próbek klinoptilolitu zawierającego jony metali ciężkich (6) z dodatkiem 20% CaO

Fig. 4. Compressive strength of the samples with 20% of CaO and different heavy metal ions

Grains of clinoptilolite enclosed and bonded by C-S-H and locally crystallized lamellar aggregates of tobermorite are visible. In the SEM micrographs of reference samples (Figure 5a) tobermorite occurs in a small quantity and C-S-H phase in a dense form predominates (9). The SEM observation also shows quite clearly that the samples with a lower CaO content are characterized by lower content of hydration products. This is probably the cause of their lower compressive strength.

In Figure 5 SEM micrograph of the samples based on clinoptilolite with absorbed heavy metals cations are presented. Heavy metal cations have some influence on the microstructure and ordering of the C-S-H phase. In the case of samples containing this cations (Figure 5b–d) only low content of tobermorite is observed. C-S-H phase creates compact, uniform conglomerates with high density. It can be assumed that heavy metal ions form solid solutions in C-S-H phase, increasing its formation and transformation into crystalline tobermorite. At the same time, the increase of surface area and gel porosity should be caused in comparison with the reference samples. The modification of the microstructure has no significant effect on the compressive strength of the samples. The results are also confirmed in the related literature (10, 11). The difference between the microstructure of the samples with sodium and other metals may be more visible because the addition of sodium ions accelerates the synthesis of calcium silicate hydrates. Sodium favors the formation of the C-S-H phase distinguished by a low degree of structure arrangement and a small molar CaO/SiO<sub>2</sub> ratio (12, 13).

Leaching studies have shown that the degree of immobilization of heavy metal ions: cadmium, zinc, lead and silver is at a very high level. On the other hand, results for Cr<sup>3+</sup> ions differ significantly from the other. Determined concentrations of silver, lead, cadmium and zinc ions are at the same level as the reference sample – distilled water (all values <0.01 mg/dm<sup>3</sup>).



Rys. 5. Mikrofotografie próbek z dodatkiem 20% CaO i jonami: a) Na<sup>+</sup>; b) Pb<sup>2+</sup>; c) Zn<sup>2+</sup>; d) Cr<sup>3+</sup>

Fig. 5. SEM microstructure of the samples with 20% of CaO and: a) Na<sup>+</sup>; b) Pb<sup>2+</sup>; c) Zn<sup>2+</sup>; d) Cr<sup>3+</sup> ions

fazie C-S-H. Modyfikacja mikrostruktury nie wpływa jednak w większym stopniu na wytrzymałość na ściskanie tych próbek. Uzyskane wyniki znajdują również potwierdzenie w literaturze (10, 11). Różnicę między mikrostrukturą próbek z klinoptilolitem sodowym a próbkami zawierającymi jony metali ciężkich może potęgować fakt, że dodatek jonów sodu przyspiesza syntezę uwodnionych krzemianów wapniowych. Sód sprzyja tworzeniu się fazy C-S-H o małym stopniu uporządkowania struktury i małym stosunku molowym CaO/SiO<sub>2</sub> (12, 13).

Badania wymywalności wykazały, że stopień immobilizacji jonów metali ciężkich: kadmu, cynku, ołowiu i srebra jest na bardzo wysokim poziomie, natomiast jony Cr<sup>3+</sup> mają znacznie większą wymywalność. Oznaczone w eluatach stężenia jonów srebra, ołowiu, kadmu i cynku są na poziomie mniejszym od 0,01 mg/dm<sup>3</sup>.

Natomiast jony Cr<sup>3+</sup> są wylugowane z próbek. W procesie sorpcji kationów Cr<sup>3+</sup> przez klinoptilolit prawdopodobnie chemisorpcja przeważa nad wymianą jonową. Maksimum wylugowanego chromu z próbki z 20% dodatkiem CaO wynosi 0,2 mg/dm<sup>3</sup>. Gorsza zdolność immobilizacji chromu w matrycy cementowej pozostaje w zgodzie z danymi literaturowymi (15).

In the case of the Cr<sup>3+</sup> ions the concentrations in eluats were considerably higher and depended on the sample. In the sorption process of these cations chemisorption generally dominates over the ion-exchange mechanism but it is possible that some portion of these ions was not introduced into the structure of zeolite but precipitated as hydroxide. Unfortunately, this hypothesis is not confirmed by the XRD-analysis, probably because the amount of this phase is insignificant. The highest leaching results embraced samples with 20% addition of CaO and was equal 0.2 mg/dm<sup>3</sup>. Worse ability to immobilize chromium in building materials is in accordance with literature data (15).

Sodium ions also show a significant tendency to be leached from the material (Figure 6). Taking into account the results of IR spectroscopy studies (increase in the integral intensity of the band at about 675 cm<sup>-1</sup>) and the presence of large calcium cations number in the samples, ion exchange in the zeolite framework can be supposed.

Także jony sodu ulegają w znacznym stopniu wymywaniu z próbek klinoptilolitu (rysunek 6). Nie jest to jednak zaskakujące, ponieważ jest to kation, w stosunku do którego klinoptilolit jest najmniej selektywny. Biorąc pod uwagę wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni (wzrost intensywności integralnej pasma około  $675\text{ cm}^{-1}$ ) oraz obecność w próbkach dużej ilości kationów wapnia, można przypuszczać, że dochodzi do zamiany jonów w strukturze zeolitu. Wiadomo również, że jon sodowy ma dużą ruchliwość.

#### 4. Wnioski

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na wyciągnięcie następujących wniosków:

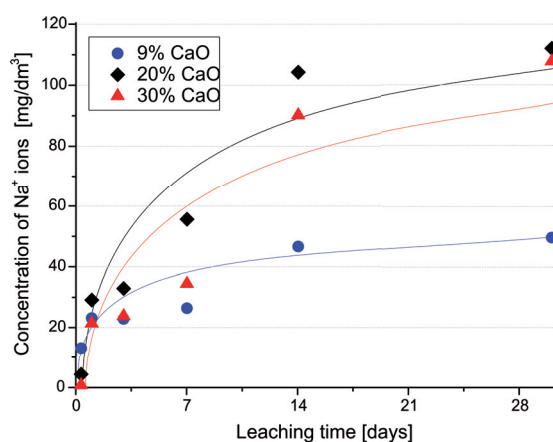
- Klinoptilolit jest obiecującym surowcem do produkcji materiałów budowlanych o dobrej wytrzymałości, w wyniku reakcji z CaO w warunkach hydrotermalnych. Otrzymany materiał ma także stosunkowo małą gęstość pozorną.
- Dodatek tlenku wapnia ma duży wpływ na wytrzymałość na ściskanie otrzymanych w procesie autoklawizacji próbek. Maksymalną jej wartość (ponad 40 MPa) osiągnięto przy 20% jego zawartości.
- Zwiększenie czasu rozdrabniania klinoptilolitu wpływa niekorzystnie na wytrzymałość próbek.
- Występuje korzystny wpływ zwiększania czasu autoklawizacji próbek do 24 h na ich wytrzymałość, co prawdopodobnie łączy się ze zwiększeniem udziału fazy C-S-H.
- Wpływ jonów metali ciężkich na wytrzymałość próbek klinoptilolitu na ściskanie jest nieznaczny, z wyjątkiem jonów  $\text{Cr}^{3+}$ .
- Badania stopnia immobilizacji wykazały, że ługowalność srebra, ołowiu, kadmu i cynku jest bardzo mała. Autoklawizowane próbki klinoptilolitu z dodatkiem CaO wykazują wysoki stopień immobilizacji tych jonów. Wyjątek stanowią jony  $\text{Cr}^{3+}$ , których wymywalność jest wyższa.

#### Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2012 przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, jako projekt badawczy nr N 507 316 536.

#### Literatura / References

1. W. Mozgawa, M. Król, W. Pichór: Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1482–1489 (2009).
2. M. Król, W. Mozgawa, W. Pichór: Zastosowanie klinoptilolitu do immobilizacji kationów metali ciężkich i otrzymywania autoklawizowanych tworzyw budowlanych. *Materiały Ceramiczne*, **60**, 2, 71–80 (2008).
3. Z. Kłapyta, W. Żabiński (red.): *Sorbenty mineralne* Polski. UWND AGH, Kraków 2008.
4. W. Mozgawa, M. Król, T. Bajda: Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure*, **924-926**, 427–433 (2009).



Rys. 6. Przykładowe krzywe wymywania kationów  $\text{Na}^+$  w czasie

Fig.6. Curves of  $\text{Na}^+$  leaching from composite matrix

#### 4. Conclusions

Based on the obtained results the following conclusions can be drawn:

- Clinoptilolite is a promising material to produce building composites by hydrothermal treatment with CaO addition. Obtained samples have high compressive strength and relatively low bulk density.
- Calcium oxide (CaO) content has a clear influence on the compressive strength of obtained autoclaved materials. The maximum strength is higher than 40 MPa, and was obtained for sample with 20% CaO.
- Increasing degree of fineness of zeolite has negative influence on mechanical strength of the samples. Compressive strength decreases with the degree of clinoptilolite surface development.
- There was a positive effect of extending the autoclaving time to 24 hours. Increase of C-S-H phase content is the explanation.
- Heavy metal cations absorbed into zeolite structure have no significant influence on compressive strength, except  $\text{Cr}^{3+}$  ions.
- Amounts of silver, lead, cadmium and zinc which are washed out from the material with water are insignificant. Prepared materials show a high degree of immobilization of studied cations, except  $\text{Cr}^{3+}$  ions. The leaching of chromium is probably due to the significant share of the surface sorption mechanism in absorption process of zeolite.

#### Acknowledgment

Financial support of this work was provided by Polish Ministry of Science and Higher Education under Grant no. N 507 316 536.



5. M. Król, W. Mozgawa, W. Pichór: Zastosowanie klinoptilolitu do immobilizacji kationów metali ciężkich i otrzymywania autoklawizowanych tworzyw budowlanych. *Materiały Ceramiczne*, **60**, 2, 71–80 (2008).
6. M. Król, W. Mozgawa: The spectroscopic study of building composites containing natural sorbents. *Spectrochimica Acta Part A*, **79**, 743–748 (2011).
7. W. Kurdowski: *Chemia cementu*. PWN Warszawa 1991.
8. S. Shaw, S. M. Clark, C. M. B. Henderson: Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates. *Chemical Geology*, **167**, 129–140 (2000).
9. I. G. Richardson: The calcium silicate hydrates. *Cem. Concr. Res.*, **38**, 137–158 (2008).
10. W. Nocuń-Wczelik: Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H. *Cement Wapno Beton*, **5**, 188–191 (1997).
11. W. Nocuń-Wczelik, B. Trybalska, A. Rakowska: Mikrostruktura fazy C-S-H powstającej w obecności związków metali ciężkich. *Mat. konf. I Krajowa Konferencja Biomateriały, materiały w ochronie zdrowia i środowiska. Ceramika*, **46**, 289–291, Kraków 1994.
12. W. Nocuń-Wczelik, G. Łój: Wpływ PbO na proces wiązania i twardnienia cementu portlandzkiego. *Cement Wapno Beton*, **5**, 285–290 (2006).
13. W. Nocuń-Wczelik: Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrate produced in hydrothermal conditions. *Cem. Concr. Res.*, **27**, 83–92 (1997).
14. B. Kopia, J. Małolepszy: Metody badań immobilizacji metali ciężkich w materiałach budowlanych. *Cement Wapno Gips*, **5**, 150–153 (1994).
15. M. L. D. Gougar, B. E. Scheetz, D. M. Roy: Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Management*, **16**, 295–303 (1996).