

Klinoptilolito adsorbcinė geba Zn^{2+} jonams rūgštinėje terpėje

A. Iljina, A. Eisinas, K. Baltakys, A. Bankauskaitė, R. Šiaučiūnas

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50270 Kaunas, Lietuva
El. paštas anatolijus.eisinas@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.63.1.4517>

Gauta 2013 m. kovo 1 d.; priimta spaudai 2013 m. kovo 21 d.

Šiame darbe išnagrinėta Zn^{2+} jonų įtaka klinoptilolito adsorbcinei gebai rūgštinėje terpėje. Adsorbcijos procesai vykdyti termostatuojamame adsorberyje, nuolat maišant 100 ml cinko nitrato tirpalą, į kurį buvo įbertas 1,0 g klinoptilolito; adsorbcijos trukmė 25 °C temperatūroje – 120 min. Pradinė cinko jonų koncentracija reakcijos terpėje buvo 0,3 ir 1,4 $\text{Zn}^{2+}/\text{dm}^3$. Nustatyta, kad rūgštinėje terpėje cinko jonai terpiasi į klinoptilolitą pagal du cheminių reakcijų tipus: pakaitų ir jungimosi. Adsorbcijos metu vyksta ne tik divalenčių, bet ir vienvalenčių jonų mainai, nes cinko jonai pakeičia ~68 % Ca^{2+} , ~13 % Na^+ ir 0,5 % K^+ jonų, o likusią šių jonų dalį klinoptilolitas prisijungia pagal jungimosi reakciją. Nustatyta, kad, esant didesnei cinko jonų koncentracijai (1,4 $\text{Zn}^{2+}/\text{dm}^3$) pradiniam tirpale, jonų mainai klinoptilolite gerokai paspartėja, nes per 30 s į šio junginio struktūrą įsiterpia ~92 % Zn^{2+} jonų. Įširta, kad adsorbcijos reakcijos yra negrįžtamos, nes po desorbcijos reakcijos terpėje Zn^{2+} jonų koncentracija neviršijo net ~0,03 %. Rentgeno spinduliuotės ir vienalaikės terminės analizės duomenys parodė, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis rūgštinėje terpėje adsorbcijos metu gamtinio klinoptilolito kristalų struktūra yra patvari.

Įvadas

Sunkiesiems metalams šalinti iš vandeninių tirpalų ir nuotekų plačiai naudojami aliumosilikatai – gamtiniai ir sintetiniai ceolitai. Ceolitai yra gana pigūs adsorbentai ir sėkmingai gali būti naudojami sunkiaisiais metalais užterštam vandeniui valyti ir juos šalinti iš grunto [1].

Per paskutiniuosius 200 metų buvo atrasta daugiau nei 40 gamtinių ceolitų, iš kurių labiausiai paplitę yra klinoptilolitas, analcimas, erionitas, heulanditas, laumonitas, filipsitas. Tai ekologiškai švarios, inertinės ir netoksiškos medžiagos. Dėl šių savybių juos galima naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities, gamtosaugos sričių, taip pat ekologinių katastrofų pasekmėms šalinti ir kt. [2–5].

Klinoptilolitas (graikų k. *klino* – nuožulnus, *pylon* – plunksnų, *lithos* – akmuo), $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, priskiriamas ceolitinės struktūros mineralams. Jis yra labiausiai paplitęs gamtinis ceolitas pasaulyje [6–8], kurio spalva gali kisti nuo baltos iki raudonos, o kietumas pagal Moso skalę nuo 3,5 iki 4; savitasis tankis – 2,1–2,2 g/cm^3 .

Klinoptilolitas yra heulandito šeimos aliumosilikatas, turintis lakštinį $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^-$ tetraedrų karkasą su ertmėmis, kurios užpildytos vandens molekulėmis ir pakaitiniais K^+ , Na^+ ir Ca^{2+} katijonais. Iš skirtingų telkinių iškasto to paties gamtinio klinoptilolito savybės skiriasi dėl įvairių priemaišų ir struktūros skirtumų. Bendra klinoptilolito mineralo formulė: $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Klinoptilolite Si/Al molių santykis yra apie 5. Jo geros adsorbcinės ir jonų mainų savybės, gali lengvai adsorbuoti mažo hidratacinio spindulio NH_4^+ , K^+ ir Na^+ katijonus, šiek tiek sunkiau didesnius hidratuotus katijonus: Ca^{2+} ir Mg^{2+} . Teorinė klinoptilolito katijonų mainų geba yra 2,16 mmolekv/g [9, 10].

Šis mineralas yra atsparus rūgštims ir jonizuojančiajai spinduliuotei, iki 400 °C išlaiko fizikinių

savybių ir struktūros stabilumą, nors ir netenka kristalizacinio vandens. Jis yra inertiškas, neradioaktyvus, ekologiškai švarus, nes sunkiųjų metalų kiekiai jame labai maži, todėl tinkamas naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities ir aplinkosaugos sričių, taip pat jonų mainų ir adsorbcijos procesams vykdyti, nuotekoms valyti ir SO_2 pašalinti [11, 12]. Pagrindiniai katijonai, galintys dalyvauti klinoptilolito jonų mainų reakcijose, yra šie: Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ [13, 14]. Šio junginio adsorbcijos gebą minėtiems jonams galima išdėstyti tokia tvarka: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$, tačiau skirtingomis sąlygomis ši eilė gali keistis. Katijonų mainų pusiausvyra priklauso nuo adsorbuojamojo katijono koncentracijos ir jo spindulio dydžio, temperatūros, slėgio, tirpale esančių anijonų prigimties, tirpalo pH ir struktūrinių ceolito savybių [13, 14].

Darbo tikslas – nustatyti klinoptilolito adsorbcijos gebą Zn^{2+} jonams ir jo stabilumą rūgštinėje terpėje.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Gamtinis ceolitas gautas iš Karpatų (Ukraina) telkinio; $S_{\text{pav}} = 793,2 \text{ m}^2/\text{kg}$. Cinko nitrato tirpalas, kuriame Zn^{2+} jonų koncentracija $c = 0,3$ ir $1,4 \text{ Zn}^{2+}/\text{dm}^3$, pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules (CHEMPUR, grynumas 98 %).

Zn^{2+} jonų adsorbcijos procesai vykdyti termostatuojamame adsorberyje (Grant SUB 14), nuolat maišant 100 ml cinko nitrato tirpalo, į kurį buvo įbertas 1,0 g klinoptilolito; adsorbcijos trukmė 25 °C temperatūroje – 120 min. Adsorbuotų jonų kiekis nustatytas dviem būdais: apskaičiuojant pagal tirpalo koncentracijos mažėjimą per laiką ir analizuojant prisotintą (po jonų mainų eksperimento) klinoptilolitą. Šiai analizei

atlikti distiliuotu vandeniu praplautas ir išdžiovintas klinoptilolito mėginys buvo tirpinamas praskiestoje (1 : 1) druskos rūgštyje ir analizuojamas filtratas.

Zn²⁺ jonų koncentracijos tiriamuosiuose tirpaluose nustatytos atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) būdu PERKIN ELMEN firmos prietaisu AASIN.

Na⁺ ir K⁺ jonų koncentracijos tiriamuosiuose tirpaluose nustatytos taikant liepsnos fotometrijos metodą PHP-7 fotometru.

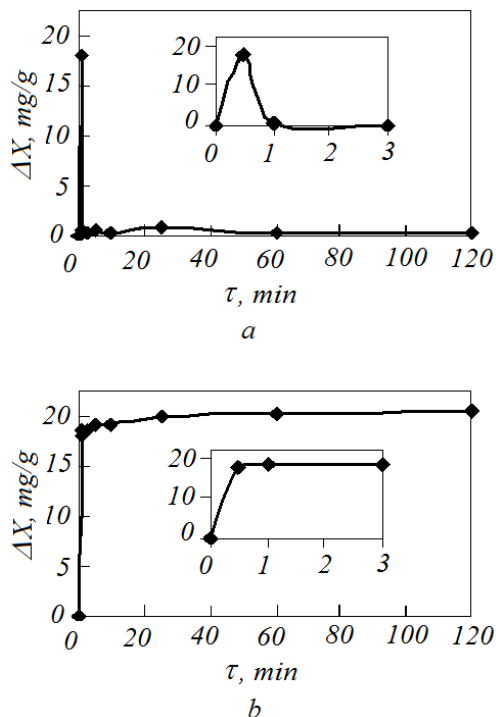
Tirpalų pH buvo išmatuotas pH-metru HANNA INSTRUMENTS (Hi 9321, microprocessor pH meter). Šio prietaiso tikslumas 0,01.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru DRON-6. Naudota: spinduliuotė – CuK_α, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °C, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa – U_a = 30 kV, srovės stiprumas – I = 20 mA, difrakcinės kreivės užrašytos 2–60° kampų intervale.

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta NETZSCH STA 409 PC Luxx (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Rezultatai ir jų aptarimas

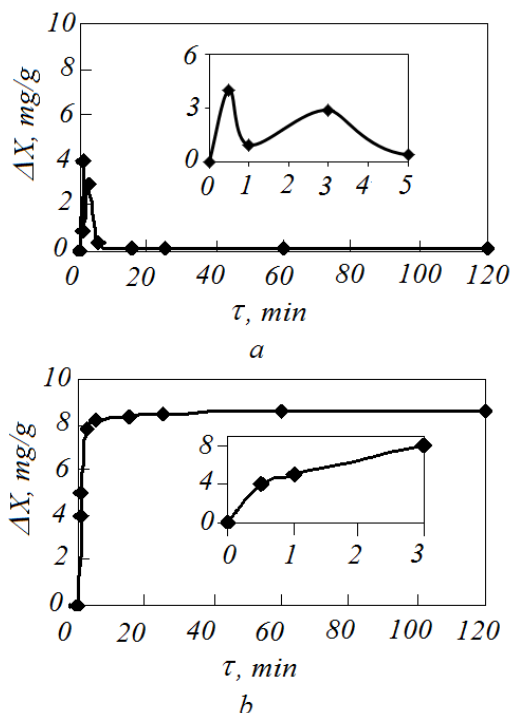
Nustatyta, kad rūgštinėje terpėje jau per pirmąsias 30 s apie 60 % cinko jonų (17,94 mg Zn²⁺/g), esančių Zn(NO₃)₂ tirpale, kuriame pradinė Zn²⁺ jonų koncentracija yra lygi 0,3 g/dm³, įsiterpia į klinoptilolito kristalų struktūrą (1 pav., a).



1 pav. Zn²⁺ jonų adsorbcijos reakcijos terpėje, kai Zn²⁺ jonų pradinė koncentracija yra 0,3 g/dm³ diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės

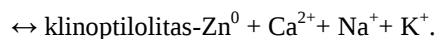
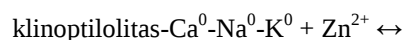
Ilginant sąveikos trukmę, cinko jonų koncentracija tirpale mažėja tolygiai. Pažymėtina, kad adsorbcijos procesas įvyksta per 3–5 min, nes įsiterpusių į klinoptilolito kristalų struktūrą Zn²⁺ jonų kiekis padidėja tik iki 20,57 mg Zn²⁺/g ir vėliau nebekinta (1 pav., b).

Vykstant Zn²⁺ jonų terpmuisi į klinoptilolitą, iš šio struktūros į reakcijos terpę paleidžiami Ca²⁺, Na⁺ ir K⁺ jonai (1 lent.). Pastebėta, kad kalcio jonų desorbcijos iš klinoptilolito struktūros kinetinių kreivių pobūdis artimas Zn²⁺ jonų adsorbcijos kreivėms: didžioji dalis Ca²⁺ jonų į tirpalą pereina per pirmąsias adsorbcijos minutes, nes po 0,5 min, Σx = 4 mg Ca²⁺/g, o po 2 h padidėja iki 8,65 mg/g. K⁺ jonų reakcijos terpėje paleidžiama 0,13 mg/g, o Na⁺ jonų – 1,95 mg/g.



2 pav. Ca²⁺ jonų koncentracijos reakcijos terpėje, kai Zn²⁺ jonų pradinė koncentracija yra 0,3 g/dm³, diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės

Pažymėtina, kad rūgštinėje terpėje cinko jonų terpmasis į klinoptilolitą vyksta pagal du cheminių reakcijų tipus: pakaitų ir jungimosi. Atlikti stochiometriniai skaičiavimai parodė, kad klinoptilolitui būdingas pakaitų izomorfizmas, kai dalis atomų (jonų) kristalinės gardelės mazguose pakeičiami kitais. Taigi klinoptilolito adsorbcijos metu vyksta ne tik divalenčių, bet ir vienvalenčių jonų mainai, nes cinko jonai pakeičia ~68 % Ca²⁺, ~13 % Na⁺ ir 0,5 % K⁺ jonų, o likusią šių jonų dalį klinoptilolitas prisijungia pagal jungimosi reakciją (1 lent.). Vadinasi, jonų mainai vyksta pagal reakciją:



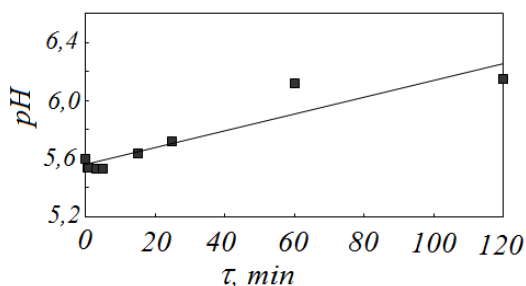
Tikėtina, kad klinoptilolitas cinko jonus gali prisijungti ir pagal chemisorbcinę sąveiką. Šs reiškinys buvo įrodytas po adsorbcijos išdžiovintus klinoptilolito

miltelius supylus į dekarbonizuotą vandenį ir išanalizavus reakcijos terpę po 120 min 25 °C temperatūroje, kurioje Zn^{2+} jonų koncentracija neviršijo net ~ 0,03 %. Gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Adsorbuotų ir desorbuotų jonų kiekis rūgštinėje terpėje

Zn ²⁺ jonų koncentracija pradiniam tirpale, g/dm ³	Po 2 h adsorbcijos				Po 2 h desorbcijos	
	Zn ²⁺ jonų kiekis adsorbente, mg/g	Ca ²⁺ jonų kiekis reakcijos terpėje, mg/g	K ⁺ jonų kiekis reakcijos terpėje, mg/g	Na ⁺ jonų kiekis reakcijos terpėje, mg/g	Zn ²⁺ jonų kiekis reakcijos terpėje, mg/g	Ca ²⁺ jonų kiekis reakcijos terpėje, mg/g
0,3	20,57	8,65	0,13	1,95	0,0211	<0,008
1,4	130,4	17,97	0,16	1,64	0,0203	0,0002

Pažymėtina, kad didelis reakcijos terpės pH pokytis stebimas adsorbcijos pradžioje (3–5 min), nes pH vertė kinta nuo 5,6 iki 6,15 (3 pav.). Tikėtina, kad tai lemia perėjusių į reakcijos terpę Ca²⁺, Na⁺ ir K⁺ jonų cheminę prigimtį.

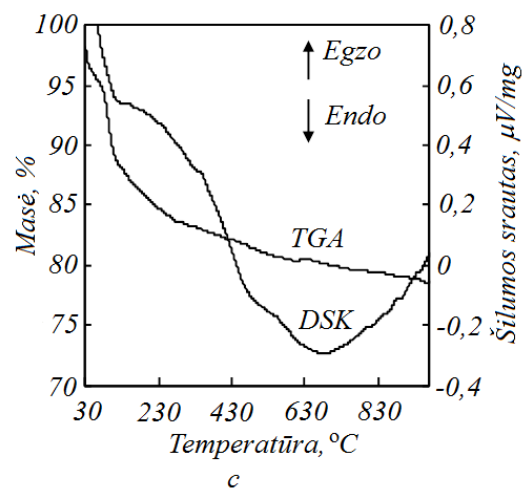
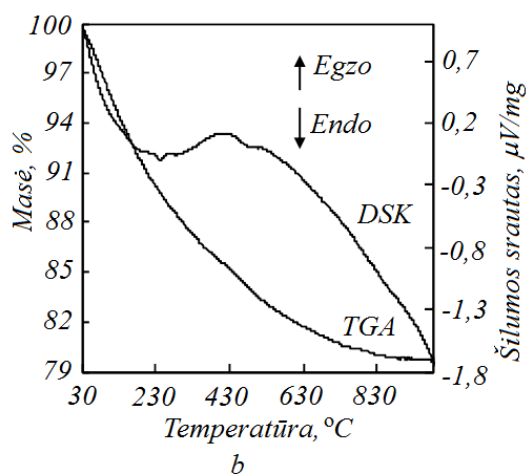
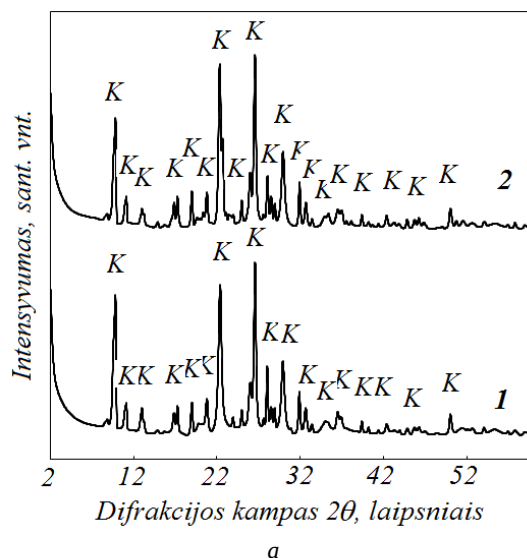


3 pav. Reakcijos terpės pH kitimas adsorbcijos metu, kai Zn^{2+} jonų pradinė koncentracija yra 0,3 g/dm³

Norint nustatyti Zn^{2+} jonų įtaką klinoptilolito patvarumui rūgštinėje terpėje, šio junginio struktūra apibūdinta RSDA ir VTA metodais.

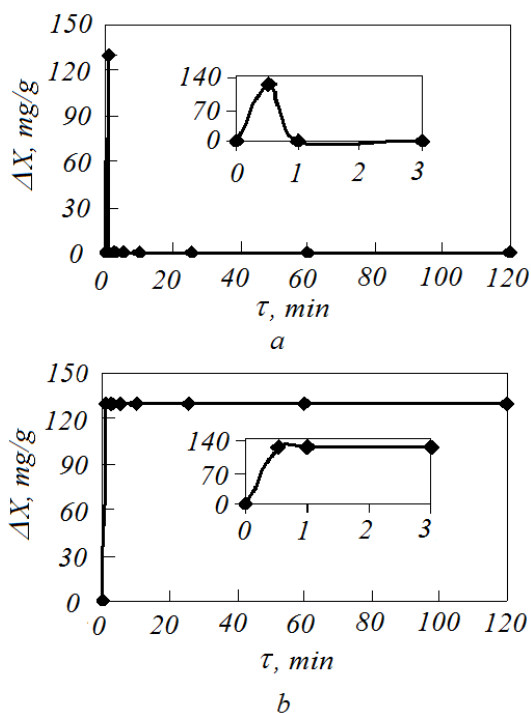
RSDA duomenys parodė, kad klinoptilolito struktūra išlieka patvari, nes difrakcinių maksimumų pobūdis po jonų mainų reakcijos nepakinta (4 pav., 2 kr.). VTA kreivėje matoma, kad dėl temperatūros poveikio bandinio masė šiek tiek sumažėjusi. Pažymėtina, kad klinoptilolitui nėra būdingi nei endoterminiai, nei egzoterminiai virsmai.

Norint nustatyti maksimalią klinoptilolito gebą cinko jonams, pradiniam tirpale cinko jonų koncentracija buvo padidinta iki 1,4 g/dm³ (pH ~ 4,9).

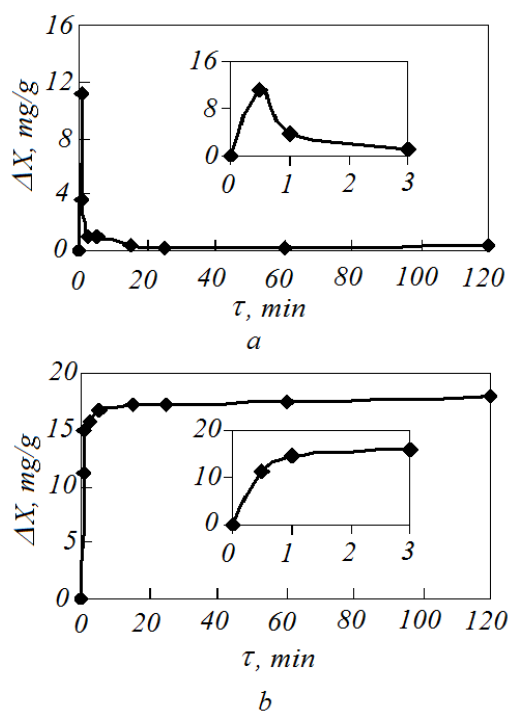


4 pav. Klinoptilolito RSDA (a) ir VTA (b, c) kreivės prieš jonų mainus (a, 1 kr., ir b) ir po 120 min adsorbcijos 25 °C temperatūroje (a, 2 kr., ir c), kai Zn^{2+} jonų pradinė koncentracija yra 0,3 g/dm³. Čia K – klinoptilolitas

Iširta, kad šiomis sąlygomis jonų mainai klinoptilolite gerokai paspartėja: per 30 s į šio junginio struktūrą įsiterpia ~92 % cinko jonų (129,2 mg Zn^{2+} /g) (5 pav., a).



5 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos reakcijos terpėje, kai Zn^{2+} jonų pradinė koncentracija yra $1,4 \text{ g/dm}^3$, diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės



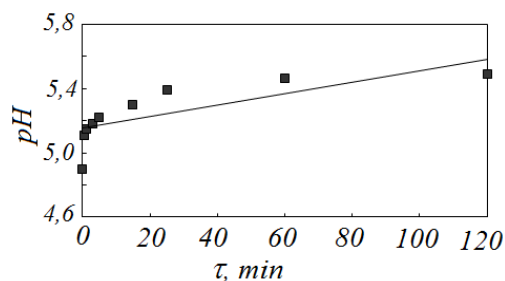
6 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos reakcijos terpėje, kai Zn^{2+} jonų pradinė koncentracija yra $1,4 \text{ g/dm}^3$, diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės

Pažymėtina, kad klinoptilolite jonų mainų reakcija pasiekia pusiausvyrą per 5 min, kai į jo struktūrą įsiterpia $130,4 \text{ mg } Zn^{2+}/g$ (5 pav., b).

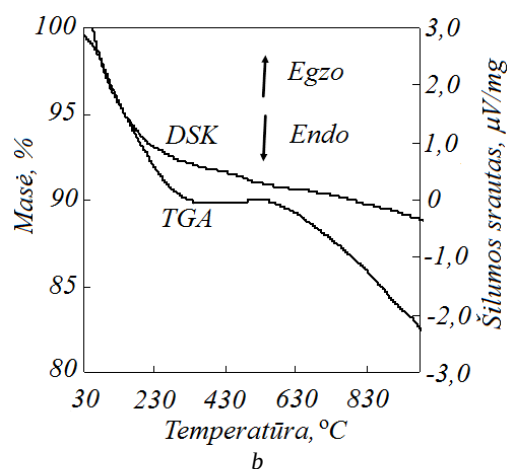
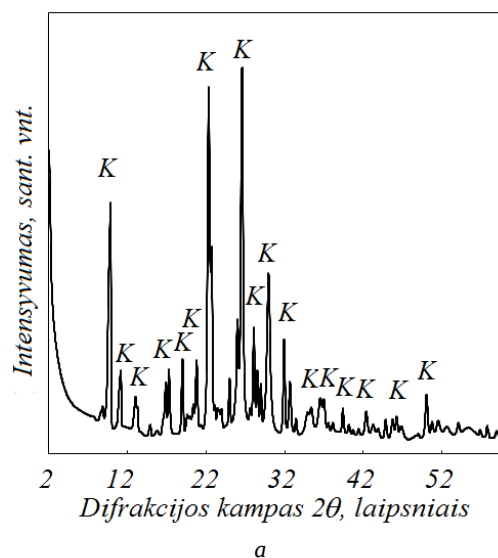
Nustatyta, kad cinko jonų koncentracija pradiniam tirpale turi įtakos ne tik adsorbcijos spartai ir įsiterpusiam Zn^{2+} jonų kiekiui į adsorbentą, bet ir desorbcijos procesui.

Gauti rezultatai parodė, kad naudojant klinoptilolitą, visi kalcio jonai ($\sim 18 \text{ mg } Ca^{2+}/g$), esantys klinoptilolite, yra atpalaiduojami į tirpalą (6 pav.), o vienvalenčiai jonai tik iš dalies: $\sim 11 \%$ natrio jonų ($1,64 \text{ mg } Na^{+}/g$) ir $\sim 1 \%$ kalio jonų ($0,16 \text{ mg } K^{+}/g$) (1 lentelė).

Kadangi minėti jonai į reakcijos terpę yra atpalaiduojami sąveikos pradžioje, todėl tirpalo pH kinta tik pirmąsias 5 min, o vėliau išlieka pastovus ($pH \sim 5,49$) (7 pav.).



7 pav. Reakcijos terpės pH kitimas adsorbcijos metu, kai Zn^{2+} jonų pradinė koncentracija yra $1,4 \text{ g/dm}^3$



8 pav. Klinoptilolito RSDA (a) ir VTA (b) kreivės po 120 min adsorbcijos $25^\circ C$ temperatūroje, kai Zn^{2+} jonų pradinė koncentracija yra $1,4 \text{ g/dm}^3$. Čia K – klinoptilolitas

Nustatyta, kad adsorbcijos metu vykstančios reakcijos yra negrįžtamos. Po adsorbcijos išdžiovinti klinoptilolito milteliai buvo supilti į dekorbonizuotą vandenį ir nustatyta, kad po 120 min 25 °C temperatūroje tirpale Zn^{2+} jonų koncentracija neviršijo net ~ 0,01 % (1 lent.).

Taigi, didėjant cinko jonų koncentracijai pradiniam tirpale, vis didesnę cinko jonų dalį adsorbentas prisijungia pagal chemisorbcinę sąveiką.

RSDA ir VTA rezultatai parodė, kad klinoptilolito kristalų struktūra išliko patvari (8 pav., a, b). Viena iš pagrindinių priežasčių yra šio junginio cheminė sudėtis, kurioje vyrauja rūgštinės prigimties (~73 %) SiO_2 komponentas.

Išvados

1. Nustatyta, kad rūgštinėje terpėje cinko jonų terpmasis į klinoptilolitą vyksta pagal du cheminių reakcijų tipus: pakaitų ir jungimosi. Adsorbcijos metu vyksta ne tik divalenčių, bet ir vienvalečių jonų mainai, nes cinko jonai pakeičia ~68 % Ca^{2+} , ~13 % Na^+ ir 0,5 % K^+ jonų, o likusią šių jonų dalį klinoptilolitas prisijungia pagal jungimosi reakciją. Nustatyta, kad jonų mainai vyksta pagal reakciją: klinoptilolitas- $Ca^0-Na^0-K^0 + Zn^{2+} \leftrightarrow$ klinoptilolitas- $Zn^0 + Ca^{2+} + Na^+ + K^+$.
2. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo pradinio tirpalo rūgštingumo vertės, adsorbcijos reakcijos yra negrįžtamos, nes po desorbcijos reakcijos terpėje Zn^{2+} jonų koncentracija neviršijo net ~ 0,03 %.
3. Nustatyta, kad, esant didesnei cinko jonų koncentracijai (1,4 Zn^{2+} g/dm³) pradiniam tirpale, jonų mainai klinoptilolite gerokai paspartėja, nes per 30 s į šio junginio struktūrą įsiterpia ~ 92 % Zn^{2+} jonų.
4. Ištirta, kad rūgštinėje terpėje adsorbcijos metu gamtinio klinoptilolito kristalų struktūra yra patvari.

Padėka

Tyrimai atlikti įgyvendinant 2007–2013 m. Žmoniškųjų išteklių plėtros veiksmų programos 3 prioriteto „Tyrėjų gebėjimų stiprinimas“ VP1-3.1-ŠMM-08-K priemonę „Mokslinių tyrimų ir eksperimentinės plėtros veiklų vykdymas pagal nacionalinių kompleksinių programų tematikas“ (Projekto kodas: VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-014, „Medžiagų aukštosios technologijos kūrimas, tyrimas ir taikymas“).

Literatūra

1. Anisimova R., Brannvall E., Paliulis D., Jasklevičius B. // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. 2004. Vol. 12. P. 67–72.
2. Doula M. K., Elaiopoulos K., Kavvadias V. A., Mavraganis V. // Journal of Hazardous Materials. 2012. Vol. 207–208. P. 103–110.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.014>
3. Erdogan B. C., Ülkü S. // Applied Clay Science. 2011. Vol. 54. P. 217–225.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.09.005>
4. Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P., Patsay I. O., Len N.V., Vyviurska O. A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. Vol. 167. P. 155–161.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.021>
5. Jovanovic M., Rajic N., Obradovic B. // Journal of Hazardous Materials. 2012. Vol. 233–234. P. 57–64.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.052>
6. Bogdanov B., Georgiev D., Angelova K., Hristov Y. // Natural & Mathematical science. 2009. Vol. 4. P. 1–5.
7. Smičiklas I., Dimović S., Plečas I. // Applied Clay Science. 2007. Vol. 35. P. 139–144.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.004>
8. Dimirkou A., Doulab M. K. // Desalination. 2008. Vol. 224. P. 280–292.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.06.010>
9. Faghihian H., Kabiri-Tadi M. // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 178. P. 66–73.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.044>
10. Kamali M., Vaezifar S., Kolahduzan H., Malekpour A., Abdi M. R. // Powder Technology. 2009. Vol. 189. P. 52–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2008.05.015>
11. Mozgawa W., Krol M., Pichor W. // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 168. P. 1482–1489.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.037>
12. LT 4858 B. B01D53/02, Lietuva. 2001.
13. Nyembe D. W., Mamba B. B., Mulaba-Bafubandi A. F. // Journal of Applied Sciences. 2010. Vol. 10. P. 599–610.
<http://dx.doi.org/10.3923/jas.2010.599.610>
14. Xu W., Li L. Y., Grace J. R. // Applied Clay Science. 2010. Vol. 50. P. 158–163.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.005>

A. Iljina, A. Eisinas, K. Baltakys, A. Bankauskaitė,
R. Šiaučiūnas

ADSORPTION CAPACITY OF CLINOPTILOLITE FOR Zn^{2+} IONS IN ACIDIC SOLUTION

Summary

The adsorption capacity of clinoptilolite for Zn^{2+} ions in acidic solutions has been examined. Adsorption experiments were carried out at 25 °C in a thermostatic absorber by stirring 1 g of clinoptilolite in 100 ml of $Zn(NO_3)_2$ solution for 120 min. The initial concentration of Zn^{2+} ions was equal to 0.3 and 1.4 Zn^{2+} g/dm³. In the acidic solution the intrusion of Zn^{2+} ions into the clinoptilolite structure was found to proceed by two types of chemical reaction: substitution and addition. During adsorption, ion exchange occurs between divalent ions and single-charged ions, because Zn^{2+} ions replace 68 % of Ca^{2+} , ~13 % of Na^+ , and 0.5 % of K^+ ions as the remaining part of these ions are combined by clinoptilolite according to the addition reaction. It has been proven that, independently of the solution pH value, the cation exchange reactions are irreversible. The X-ray diffraction and simultaneous thermal analysis results have confirmed that the crystal structure of clinoptilolite remains stable after the adsorption process.