

Naravni zeoliti v procesih čiščenja odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin

Natural Zeolites for Cleaning Waste Waters Charged with Metal Ions

M. Obal, S. Rozman, R. Jager, Rudarski inštitut Ljubljana

in

M. Kolenc, Hmezd Grames DE Montana Žalec

in

A. Osojnik, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

V članku so podani rezultati enoletnih laboratorijskih raziskav o možnostih uporabe naravnih zeolitov iz ležišča Zaloška gorica, za čiščenje odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin.

V svetu in delno tudi že pri nas, so naravni zeoliti zaradi svoje porozne skeletne strukture in s tem močno izražene sorpcijske sposobnosti ionov in molekul na principu molekularnega sита, uporabni na mnogih področjih: agrikultura, živilska in cementna industrija, gradbeništvo ter v zadnjem času vse več v ekologiji.

Uporabnost naravnih zeolitov nekaterih ležišč za čiščenje odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin je znana in opisana v literaturi. Cilj naših raziskav je bil ugotoviti sorpcijske sposobnosti naravnih zeolitov iz ležišča Zaloške gorice, za različne dvo-valentne ione (Pb, Zn, Cu, Ni in Fe) ter za šest-valentni Cr. Sintetične raztopine so vsebovale 1–100 mg/l posamezne kovine ali različne kombinacije kovin v različnih medsebojnih koncentracijskih razmerjih.

Ker običajno odpadne vode, v katerih so prisotne nečistoče, niso v nevtralnem pH območju, smo pH vrednost sintetičnih raztopin kovin spreminjali od 5–9.5. Ugotovili smo, da ima naravni zeolit tega ležišča ne le močno izraženo sposobnost sorpcije za kovinske ione, temveč tudi sposobnost nevtralizacije šibko kislih in šibko bazičnih raztopin.

Glede na opravljeno število poskusov lahko predpostavimo afiniteto naravnega zeolita iz Zaloške gorice za vrsto uporabljenih kovin v naslednjem zaporedju: Pb > Cu > Zn > Ni > Fe > Cr.

The results of one-year laboratory researches on the possibility of applying the natural zeolites from the Zaloška Gorica deposit to the cleaning process of waste waters with increased ions content are presented in the paper.

In the world and partly in our country as well, the natural zeolites because of their porous skeleton structure and hence the strongly pronounced sorption of ions or molecules on the molecular sieve principle are used in many domains.

The applicability of natural zeolites from some deposits to cleaning of waste waters charged with metal ions is known in the world. The aim of our research was to find out the sorption capacities of two different size fractions (2–5 mm and 4–9 mm) of zeolite from the Zaloška Gorica deposit for some bivalent ions (Pb, Zn, Ni, Cu and Fe) and the sixvalent chromium (1–100 mg/l in synthetic solution).

Since due to the presence of impurities the waste water doesn't usually show a natural pH value, the pH values of synthetic solutions of metals were varied from 5–9.5. The object was to find out whether the natural zeolite has also the neutralizing capacity. This has been confirmed by the results of the pH values and the conductivity measurements. Passing through a natural zeolite column a poorly acidic or basic solution becomes neutral. The ions sorption and the partial neutralization lead to changes in outflow conductivities.

Based on a number of tests performed, the succession of the affinity of natural zeolites from the Zaloška Gorica deposit for all the used metals is as follows: Pb > Cu > Zn > Ni > Fe > Cr.

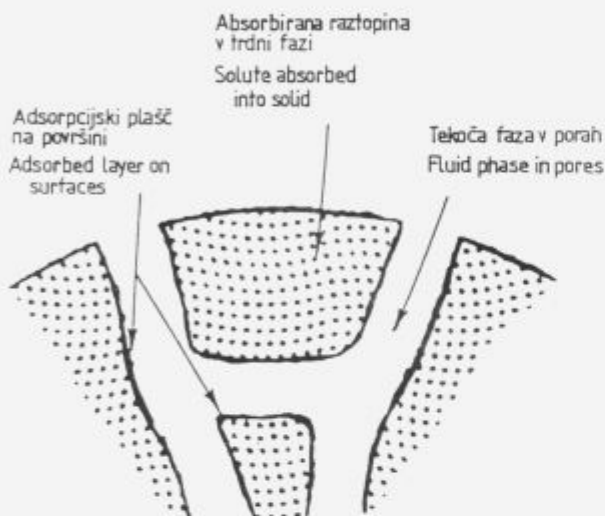
1 Uvod

1.1 Ionska izmenjava—karakteristike izmenjevalcev

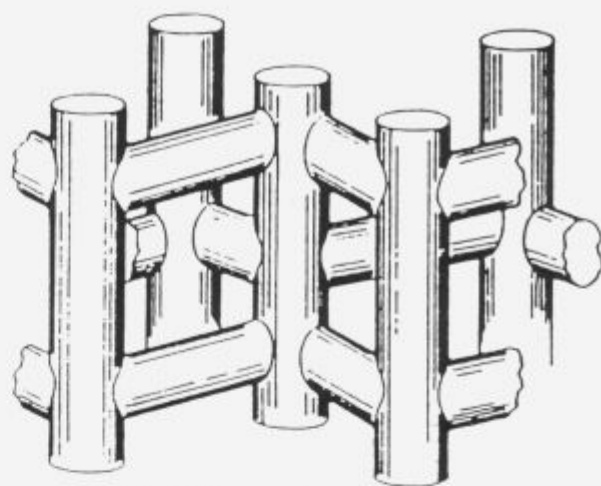
Po literaturnih podatkih so proces ionske izmenjave prvič uporabili leta 1896 za izločanje Na⁺ an K⁺ ionov pri industrijski predelavi sladkorja. V začetku 20. stoletja se je ionska izmenjava uporabljala v večini primerov le za demineralizacijo vode. Kot ionski izmenjevalec se je uporabljal naravni zeolit tipa Na₂Al₂Si₃O₁₀. Od leta 1935, ko je stekla proizvodnja sintetičnih organskih izmenjevalcev, se ionska izmenjava ne uporablja le za mehčanje vode, temveč v mnogih industrijskih panogah: organska in anorganska kemija, medicina, biologija, farmacija, ekologija, itd. Osnovni namen ionske izmenjave je izločanje primesi nizkih koncentracij iz raztopin ali izločanje in prečiščevanje kom-

ponent, ki imajo visoko vrednost⁷.

Kot faza procesa čiščenja odpadnih voda se ionska izmenjava uporablja običajno po stopnji fizikalno-kemijske obdelave, ko so iz vode odstranjena vsa groba onesnaženja in elektroliti, ki bi preobremenili ionski izmenjevalec. Sintetične izmenjevalce, z aktivnimi kislinami oz. bazičnimi skupinami, lahko v nekaterih primerih uspešno nadomestimo z naravnimi materiali. Če je za sintetične izmenjevalce značilna mikrokristalinična struktura, potem je za izmenjevalce iz naravnih materialov značilna amorfna struktura. Ta omogoča v disperznem sistemu trdno-tekoče, sorpcijo ionov iz raztopine v trdno fazo⁴ (slika 1).



Slika 1. Prikaz procesa sorpcije v delcu ionskega izmenjevalca.



Slika 2. Skeletna struktura naravnega zeolita.

razmerja velikosti por—kanalov v zeolitu in velikosti ionov v raztopini. Idealno razmerje je 1:1⁶.

2 Potek raziskav

Raziskane so bile sorpcijske sposobnosti naravnih zeolitov iz ležišča Zaloška gorica, za nekatere dvo in šest-valentne kovinske ione ($2+$: Pb, Zn, Cu, Ni in Fe; $6+$: Cr) v vodnih raztopinah. Krom je bil namenoma izbran v $6+$ obliki. Šest-valentni krom kot kromat, dikromat ali kromova kislina, je ena najbolj toksičnih substanc odpadnih voda galvanizacije, procesov kromiranja in obdelave kovin.

Ugotavljali smo vpliv štirih parametrov, pomembnih za proces sorpcije, oz. penetracije ionov kovin iz raztopine v rešetko zeolita:

- vpliv vsebnosti posamezne kovine na vходу (1–100 mg/l) in kombinacije kovin v različnih medsebojnih razmerjih;
- vpliv zrnivosti zeolita (2–5 mm in 4–9 mm);
- vpliv pH medija;
- vpliv valence kovinskega iona in njegove velikosti.

V tabelah 1 in 2 ter diagramih na slikah 3–7 so zbrani rezultati kemijskih analiz iztokov iz kolon ter izračunana učinkovitost kolone v odvisnosti od zrnivosti uporabljenega zeolita, vsebnosti posamezne kovine in pH medija.

V tabeli 3 je izračunana učinkovitost kolone naravnega zeolita v primeru kontaminacije z različnimi kationi kovin, v različnih medsebojnih razmerjih. Uporabili smo zeolit zrnivosti 2–5 mm, s katerim smo že pri poskusih sorpcije posameznih kovin dosegli najboljše rezultate. Poskusi so potekali v rahlo kisli sredini ($\text{pH} \approx 5.5$), da bi bilo obarvanje prisotnih kationov kovin kar najmanjše.

V tabeli 4 so prikazani rezultati dobljeni z industrijskimi odpadnimi vodami obratov predelave kovin, separacij mineralnih surovin in metalurških obratov. V vseh primerih, razen pri M-IV, so to s fizikalno-kemijskimi postopki obdelane odpadne vode. Zato so vsebnosti pod ali v območju MDK. Te uspešno še znižati do sledov.

3 Rezultati in zaključki

Raziskovali smo uporabnost naravnih zeolitov ležišča Zaloška gorica pri Žalcu, za čiščenje odpadnih voda,

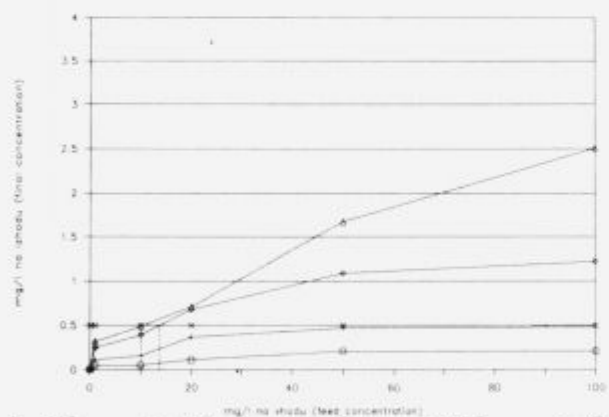
1.2 Naravni zeoliti

Uporabnost naravnih zeolitov različnih nahajališč za čiščenje odpadnih voda, s povečano vsebnostjo ionov kovin, je znana in opisana v svetovni literaturi⁵.

V skupino zeolitov uvrščamo niz mineralov aluminosilikatov alkalij in zemljoalkalij, s trodimenzionalno kanalno rešetko. Odkril in imenoval jih je švedski mineralog Baron Cronstedt. Skoraj stoletje kasneje, 1840, je Damour odkril, da imajo naravni zeoliti v svoji sestavi disperzijsko vezano vodo. Zaradi razpršenosti vode med mineralnimi celicami, je vezava le-te šibka. Mineral ima tako sposobnost reverzibilne hidratacije, ne da bi pri tem prišlo do spremembe kristalne strukture. Po letu 1930, je bilo mogoče z razvojem rentgenske difrakcijske analize, podrobneje analizirati porozno skeletno strukturo naravnih zeolitov (slika 2). McBrain je prvi uporabil termin molekularnega sita, s katerim je mogoče pojasniti strukturne lastnosti in z njimi povezano sorpcijsko sposobnost naravnih zeolitov. Strukturno so to hidratizirani alkalijski in zemljoalkalijski aluminosilikati. Rešetka se sestoji iz tetraedrov SiO_4 - in AlO_4 -, ki imajo skupne atome kisika. Tetraedri se povezujejo med seboj v višje enote, te pa tvorijo veččlenske enoje in dvojne obročje. Premer kanalov v taki trodimenzionalni strukturi, je za določen tip zeolita konstanten. Zaradi trovalentnega Al, je rešetka zeolita negativno nabirajoča. Naboj nevtralizirajo kationi alkalij in zemljo—alkalij, ki se svobodno gibljejo po kanalih rešetke ter se lahko zamenjujejo z drugimi prisotnimi kationi v raztopini, s katero jo zeolit v kontaktu. Ti se ne vežejo, temveč le ujamejo v porozno strukturo zeolita na principu molekularnega sita. Penetracija je odvisna od

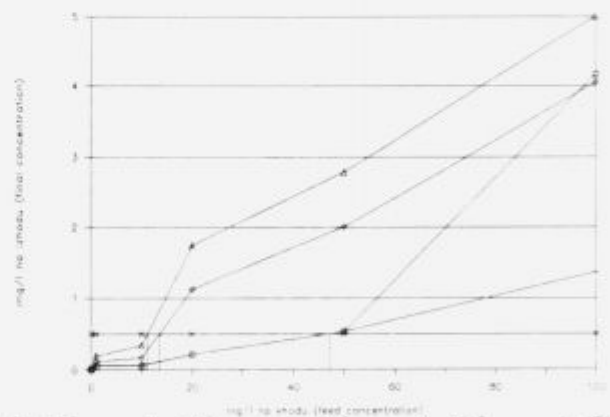
Tabela 1. Granulacija zeolita 2–5 mm.

	Vsebnost kovine na vhodu v mg/l				
	1	10	20	50	100
mg Pb/l pH<7	0.05	0.05	0.11	0.21	0.21
efek. kolone (%)	95.00	99.50	99.45	99.58	99.79
mg Pb/l pH>7	0.11	0.16	0.37	0.47	0.48
efek. kolone (%)	89.00	98.40	98.15	99.06	99.52
mg Zn/l pH<7	0.02	0.04	0.05	0.07	2.42
efek. kolone (%)	98.40	99.58	99.74	99.85	97.58
mg Zn/l pH>7	0.02	0.06	0.15	0.81	6.58
efek. kolone (%)	98.00	99.40	99.25	98.38	93.42
mg Cu/l pH<7	0.05	0.05	0.21	0.53	4.16
efek. kolone (%)	95.00	99.50	98.95	98.94	95.84
mg Cu/l pH>7	0.06	0.06	0.21	0.53	1.37
efek. kolone (%)	94.00	99.40	98.95	98.94	98.63
mg Ni/l pH<7	0.05	0.05	0.05	0.26	5.26
efek. kolone (%)	95.00	99.50	99.75	99.48	94.74
mg Ni/l pH>7	0.21	0.26	0.63	1.37	3.68
efek. kolone (%)	79.00	97.40	96.85	97.26	96.32
mg Fe/l pH<7	0.05	0.05	0.05	0.50	23.60
efek. kolone (%)	95.00	99.50	99.75	99.00	76.40
mg Fe/l pH>7	0.10	0.20	0.85	4.50	28.50
efek. kolone (%)	90.00	98.00	95.80	91.00	71.50
mg Cr/l pH<7	0.63	7.05	15.80	31.60	60.00
efek. kolone (%)	37.00	29.50	21.00	36.80	40.00



Slika 3. Vsebnost Pb na izhodu iz kolone.

Figure 3. Concentration of Pb



Slika 4. Vsebnost Cu na izhodu iz kolone.

Figure 4. Concentration of Cu

s povečano vsebnostjo ionov kovin (sintetične raztopine ionov kovin in industrijske odpadne vode obratov predelave kovin, separacij mineralnih surovin in metalurgije).

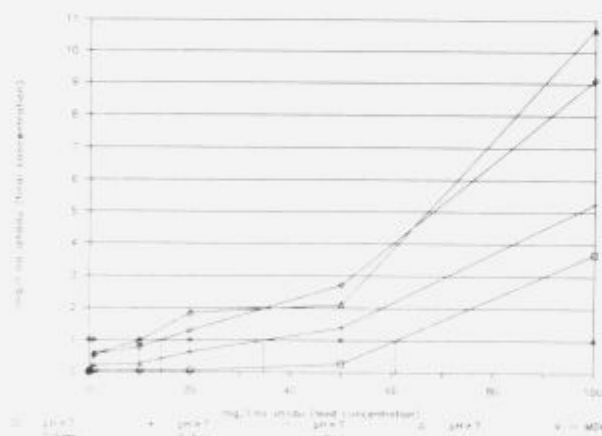
Uporabili smo dve različni zrnivosti naravnega zeolita (2–5 mm in 4–9 mm). Primerjava rezultatov kemijskih analiz iztokov sintetičnih raztopin iz kolon je pokazala, da uspemo s finejšo zrnivostjo, pri izbranem pretoku, doseči višjo stopnjo sorpcije, kot pri grobi zrnivosti. Razlog je v poroznosti kolone, oziroma v velikosti kontaktne površine na stiku trdno-tekoče. Tako je MDK pri uporabljeni grobi zrnivosti in izbranih pogojih dela presežena pri vhodnih

koncentracijah med 10 in 20 mg/l, odvisno od pH raztopine. Izjema je svinec; dopustna vhodna koncentracija je 50 mg/l. Z uporabo naravnega zeolita zrnivosti 2–5 mm, je vstopna koncentracija za dvovalentne kovinske ione, ki še zagotavlja MDK iztoka med 50 in 60 mg/l, oziroma 70 mg Zn/l pri pH < 7. V primeru višjega pH, se mejna vstopna koncentracija zniža; pri bakru in cinku na < 50 mg/l, pri železu in niklju na < 30 mg/l. Izjema je ponovno Pb. Rezultati omogočajo predpostavko, da ima naravni zeolit iz ležišča Zaloška gorica, od vseh izbranih kovin največjo afiniteto prav do svinca. Uspešno se ujame v kanal kristalne rešetke tudi pri visokih

Tabela 2. Granulacija zeolita 4–9 mm.

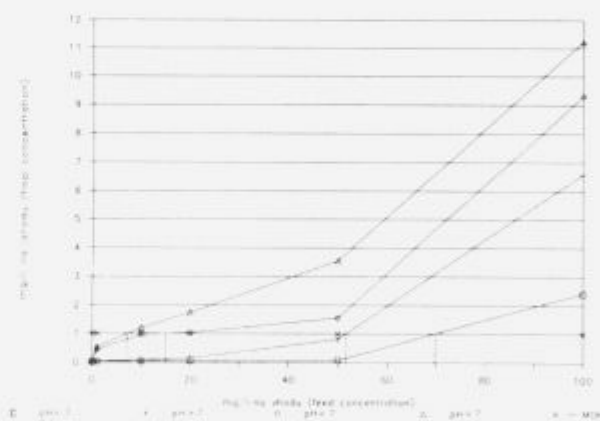
	Vsebnost kovine na vходу v mg/l				
	1	10	20	50	100
mg Pb/l pH<7	0.25	0.39	0.68	1.09	1.22
efek. kolone (%)	75.00	96.10	96.60	97.82	98.78
mg Pb/l pH>7	0.32	0.49	0.71	1.67	2.51
efek. kolone (%)	68.00	95.10	96.45	96.66	97.49
mg Zn/l pH<7	0.44	0.98	1.04	1.56	9.31
efek. kolone (%)	56.00	90.20	94.80	96.88	90.69
mg Zn/l pH>7	0.52	1.21	1.75	3.56	11.23
efek. kolone (%)	48.00	87.90	91.25	92.88	88.77
mg Cu/l pH<7	0.11	0.16	1.13	2.01	4.05
efek. kolone (%)	89.00	98.40	94.35	95.98	95.95
mg Cu/l pH>7	0.19	0.34	1.75	2.79	5.00
efek. kolone (%)	81.00	96.60	91.25	94.42	95.00
mg Ni/l pH<7	0.56	0.78	1.30	2.71	9.11
efek. kolone (%)	44.00	92.20	93.50	94.58	90.89
mg Ni/l pH>7	0.55	0.97	1.86	2.11	10.71
efek. kolone (%)	45.00	90.30	90.70	95.78	89.29
mg Fe/l pH<7	0.51	0.84	2.11	7.99	39.74
efek. kolone (%)	49.00	91.60	89.45	84.02	60.26
mg Fe/l pH>7	0.11	1.21	3.21	6.70	41.63
efek. kolone (%)	26.67	81.12	69.52	83.79	54.70

*Opomba: Efektivnost kolone je nižja zaradi obarjanja ionov v bazičnem mediju.



Slika 5. Vsebnost Zn na izhodu iz kolone.

Figure 5. Concentration of Zn



Slika 6. Vsebnost Ni na izhodu iz kolone.

Figure 6. Concentration of Ni

vhodnih koncentracijah (100 mg/l) ter tudi, če so prisotne v raztopini še ostale kovine.

Pri kromu pa so rezultati negativni. Predpostavljamo, da je lahko eden glavnih vzrokov, ki ovira učinkovito sorpcijo kroma njegova valenca in ne premer iona. Atomski radij natrija, ki se prosto giblje po kanalih rešetke klinoptilolita in se zamenjuje z drugimi prisotnimi kationi v raztopini, je v istem območju velikosti kot krom (120–160 pm)³. Premer kanalov kristalne rešetke zeolita, kjer naj bi se vršila izmenjava kationov, je po literarnih podatkih ≈400 pm. Torej je kanal dovolj širok, da lahko pride do

penetracije kromovih ionov in s tem do izmenjave. Krom spada v skupino tistih prehodnih elementov 6. grupe periodnega sistema, za katere je značilno, da tvorijo v vodnih raztopinah oxi-anione, v katerih ima centralni kovinski ion oksidacijsko stopnjo 6+. Ker smo v vseh ostalih primerih, razen pri kromu, uporabili raztopine dvo-valentnih kovin, lahko sklepamo, da je valenca kroma eden glavnih vzrokov za nizko stopnjo sorpcije in s tem tudi za nizko učinkovitost kolone (21–40%).

Tako lahko glede na veliko število opravljenih poskusov predpostavimo afiniteto tega naravnega zeolita za vrsto

Tabela 3. Granulacija zeolita 2–5 mm; pH medija < 7.

Vzorec		Vsebnost kovin v mg/l				
		Pb	Zn	Fe	Cu	Ni
P-1	mg/l				1	10
	%				89.81	88.80
P-2	mg/l			1	10	20
	%			95.10	72.45	95.99
P-3	mg/l		1	10	20	50
	%		73.68	98.54	94.38	81.76
P-4	mg/l	1	10	20	50	100
	%	83.33	34.34	98.11	41.66	28.43
P-5	mg/l	10	20	50	100	88.80
	%	98.90	75.61	99.79	97.72	
P-6	mg/l	20	50	100		
	%	95.94	75.93	99.88		
P-7	mg/l	50	100	69.90	89.81	88.80
	%	99.80	79.83			
P-8	mg/l	1	1	1	1	1
	%	89.36	89.25	85.71	88.51	89.47
P-9	mg/l	10	10	10	10	10
	%	98.97	92.15	98.82	98.98	90.91
P-10	mg/l	20	20	20	20	20
	%	90.27	67.25	14.14	88.02	68.48
P-11	mg/l	50	50	50	50	50
	%	92.91	70.91	28.52	90.42	64.90
P-12	mg/l	100	100	100	100	100
	%	96.82	49.67	1.16	74.73	44.68

Tabela 4. Laboratorijski poskusi z industrijskimi odpadnimi vodami.

Vzorec	Zeolit	pH		Vsebnost mg/l									
		vhod	izhod	Pb		Zn		Ni		Fe		Cr	
				vhod	izhod	vhod	izhod	vhod	izhod	vhod	izhod	vhod	izhod
M-I	2–5	8.3	8.0	0.23	0.01	0.60	0.01	-	-	0.02	0.01	-	-
%					95.7		98.3				50.0		
M-II	4–9	8.7	8.1	0.29	0.19	0.14	0.07	-	-	0.10	0.06	-	-
%					34.5		50.0				40.0		
M-III	4–9	8.3	8.0	0.11	0.05	0.07	0.01	-	-	-	-	-	-
%					54.5		85.7						
M-IV	2–5	8.8	8.1	25.80	0.22	4.20	0.90	-	-	-	-	-	-
%					99.1		78.6						
ŽJ-I	2–5	7.7	7.5	-	-	-	-	0.15	0.01	4.31	0.08	1.94	1.55
%									93.3		98.1		20.1
ŽJ-II	4–9	7.6	7.5	-	-	-	-	0.08	0.05	1.5	0.49	5.7	5.3
%									37.5		67.3		7.0

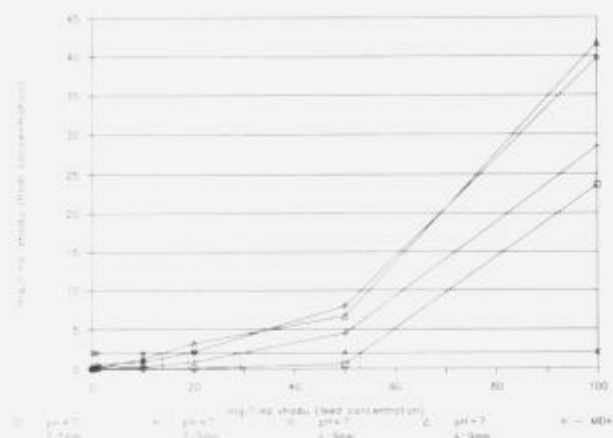
uporabljenih kovin v naslednjem zaporedju:

$$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cr}.$$

Med delom smo spremljali poleg spremembe v vsebnosti ionov kovin, tudi spremembe v pH in prevodnosti raztopin. Poskusi so pokazali, da neodvisno od uporabljene granulacije zeolita, na stiku trdne faza-zeolit: tekoča faza—raztopina ionov kovin, ne prihaja le do sorpcijskih procesov,

temveč tudi do spremembe pH vrednosti, v smislu nevtralizacije šibko kisle oziroma šibko bazične raztopine. Posledica je sprememba v prevodnosti.

Raziskave se nadaljujejo z določanjem parametrov potrebnih za dimenzioniranje industrijskih kolon.



Slika 7. Vsebnost Fe na izhodu iz kolone.

Figure 7. Concentration of Fe

4 Literatura

- ¹ K. Južnič, P. Golkiewitz, B. Fajt: Sorpcija in migracija radioaktivnega cezija v sistemu naravni zeolit—voda. Vestnik slovenskega kemijskega društva, 37, 1990, (1), 1–9
- ² M. Streat: Ion exchange for industry. Ellis Horwood Limited, 1988, 585–596
- ³ C.E. Mortimer: Chemistry. Wadsworth Inc., 1986, 151–171
- ⁴ R.H. Perry, D. Green: Perry's chemical engineers handbook. McGraw-Hill International Edition, 1984, sekcija 16, 1–25
- ⁵ N. Spoljarić, W.A. Crawford: Glauconitic greensand: A possible filter of heavy metal cations from polluted waters. Environmental Geology, 2, 1978, 4, 215–221
- ⁶ L.B. Sand, F.A. Mumpton: Natural zeolites. International Conference of the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Tuscon, Arizona, 1976, 441–463, 517–572
- ⁷ M. Obal, S. Rozman, M. Kolenc, A. Osojnik: Tehnološke raziskave uporabnosti naravnih zeolitov iz ležišča Zaloška gorica za čiščenje odpadnih voda v rudarstvu in metalurgiji. Poročila Rudarskega inštituta Ljubljana, 1990, 1–52