

Določevanje izoterme izmenjave v sistemu naravni zeolit — raztopine kovin

Determination of the ion exchange isotherm for the system natural zeolit — metal solutions

M. Obal, S. Rozman, Rudarski inštitut Ljubljana

M. Kolenc, Montana Žalec

A. Osojnik, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije

V članku je podan izračun koordinat izoterm izmenjave ter faktorja separacije α , kot merila določitve selektivnosti izmenjevalca — naravnega zeolita, za prisotne kovinske ione v vodnih raztopinah. Uporabljene so bile raztopine dvovalentnega svinca in cinka v širokem koncentracijskem območju vhodnih koncentracij (100 do 200-krat presežena MDK za izpust v odvodnik). Vplivni parametri za izračun α , so bili poleg vhodne koncentracije na vstopu v kolono, še zadrževalni — kontaktni čas na stiku trdno-tekoče, zrnavost naravnega zeolita ter pH medija-raztopine kovinskih ionov.

Ključne besede: naravni zeoliti, kovinski ioni v vodnih raztopinah, ionska izmenjava, izoterma izmenjave.

The paper presents the calculation of the coordinates of ion-exchange isotherms and the separation factor α , as a measure for the selectivity of the ion-exchanger — natural zeolites. Synthetic solutions of bivalent metal ions (Pb^{2+} , Zn^{2+}) are used within wide initial concentrations of each metal (100 respectively 200-times overfulfilled maximum permissible concentration for discharge in the river). Other influential parameters such as initial concentration of metals, the retention time on the contact of solid-fluid phases, granulation of natural zeolites and pH of the medium — synthetic solutions of metals were also considered.

Key words: natural zeolites, metal ions in water solution, ion-exchange, isotherm of ion-exchange.

1 Uvod

Odpadne vode se glede na vsebnost prisotnih komponent, ki je za določen tip karakterističen, delijo v štiri osnovne tipe: industrijske, komunalne, kmetijske in ostalo. Zbiranje podatkov o količini in vrsti odpadnih voda v Sloveniji kaže, da večinski delež predstavljajo industrijske in komunalne odpadne vode.

V tehniki čiščenja odpadnih voda obstajata dva načina reševanja te problematike. Moderni in tudi dražji postopki, ki se uvajajo večinoma v razvitem svetu, temeljijo na procesno inženirskih in biotehnoloških procesih, ki zahtevajo kvalitetno opremo za vodenje in vzdrževanje čistilnih naprav. Za dežele v razvoju se običajno priporočajo in tudi izvajajo enostavnejši postopki čiščenja, z enostavno opremo.

Ne glede na izbiro vrste postopka čiščenja odpadne vode, je potrebno pred dimenzioniranjem čistilne naprave opraviti laboratorijske in polindustrijske poskuse. Le tako dobljeni podatki so lahko osnova za izdelavo projekta in zagotovilo za uspešno delovanje celotne čistilne naprave^{2,6}.

1.1 Mehanizem procesa ionske izmenjave

Glede na cilj uvedbe postopkov čiščenja industrijskih odpadnih voda, obremenjenih z ioni kovin (pridobivanje sekundarnih surovin ali izločanje v vodi suspendi-

ranih snovi), se uporabljajo mehanski, kemijski, fizikalno-kemijski in biološki postopki⁵.

Osnovni mehanizem ionske izmenjave, se kot postopek fizikalno-kemijskega čiščenja, uvršča med difuzijske procese. Za hitrost izmenjave v heterogenem sistemu ionski izmenjevalec-raztopina ionov, so vplivni parametri:

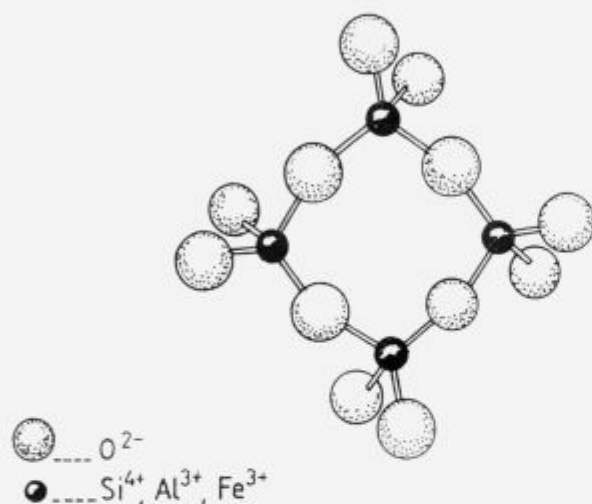
- Difuzija oz. transport ionov v "zunanji" raztopini, ki se jo pojmuje kot kvazi stacionarni proces v mirujočem tekočinskem filmu (Nernstov sloj), kot obdajajočem mediju okoli delca. To pomeni, da fluks skozi celoten film ni konstanten, temveč se spreminja in prilagaja spremembi mejnih pogojev. Teoretična razlaga difuzije v filmu ni enostavna, zaradi prisotnosti counter in co — ionov v tankem sloju "zunanje" raztopine. Upoštevati je tudi potrebno, da selektivnost kot funkcija stopnje izmenjave vpliva na porazdelitev izmenjalnih ionov na mejni ploskvi izmenjevalec — obdajajoči film.
- Difuzija oz. transport v notranji strukturi izmenjevalca. Različni izmenjalni ioni se izmenjujejo v takih koncentracijah in fluksih, da je v vsakem trenutku ohranjena električna nevtralnost (celotna sprememba nabojev je konstantna).
- Izmenjava ionov na vseh mestih funkcionalnih skupin izmenjevalca.

Hitrost izmenjave je v večji meri odvisna od difuzije in masnega prenosa skozi tekočinski film in v delcu izmenjevalca

samem, kot pa od kemične reakcije med ioni v raztopini in funkcionalnimi skupinami izmenjevalca^{4,7,9}.

1.2 Naravni zeoliti kot ionski izmenjevalci

Strukturno so naravni zeoliti hidratizirani alkalijski in zemljo alkalijski alumosilikati. Rešetka je sestavljena iz primarnih tetraederskih enot (SiO₄)⁴⁻, (AlO₄)⁵⁻ in tudi (FeO₄)⁵⁻, ki imajo skupne atome kisika. Tako se vsak od štirih kisikovih atomov veže na dva atoma silicija, kot (SiO₂)_n. Kot v vezi Si-O-Si se lahko spreminja. Sekundarne gradbene enote, sestavljene iz več tetraedrov, so prostorsko razporejene tako, da se Si⁴⁺ ali Al³⁺ oziroma Fe³⁺ nahajajo v vrhovih obročev (slika 1)^{8,9}.



Slika 1. Povezava štirih tetraedrov v obroč.
 Figure 1. Linking of four tetrahedra in a four-membered ring.

V primeru zamenjave silicija z aluminijem ali železom, je na razpolago en elektron manj za vezavo s štirimi kisikovimi atomi. Posledica je neravnotežje električnega naboja. Celotno strukturo električno nevtralizirajo kationi alkalij in zemljoalkalij (Ca, Mg, Na, K), ki niso trdno vezani v zeolitno ogrodje ter se zato lahko izmenjujejo z drugimi prisotnimi kationi v raztopini, s katero je zeolit v kontaktu. Ta sposobnost naravnega zeolita omogoča njegovo uporabo kot ionskega izmenjevalca v procesih čiščenja voda, s povišano vsebnostjo kationov kovin^{1,8,9}.

1.3 Kapaciteta in selektivnost izmenjevalcev

Tako za sintetične kot za izmenjevalce iz naravnih materialov, sta pomembni dve lastnosti:

1. kapaciteta:

Ionska izmenjalna kapaciteta je definirana kot število ekvivalentov izmenjalnega iona na enoto teže ali volumna izmenjevalca, v definirani ionski obliki. Pri naravnih zeolitihi je ugotovljeno, da na vrednost izmenjalne kapacitete vpliva tudi razmerje Si : Al v kristalni rešetki. V primeru, da so vsi vplivni parametri pri eksperimentalnem delu nespremenjeni, velja pri nižjih vrednostih razmerja Si : Al, višja dosežena izmenjalna kapaciteta. Pri delu s kolonami, se namesto pojma izmenjalna, uporablja prebojna kapaciteta. To je tista količina ionov, ki se vežejo na izmenjevalec, do pojava sledov le teh v efluentu. Prebojna kapaciteta je vedno

nižja od celotne kapacitete, odvisna je od vrste faktorjev: oblike kolone, pretoka, velikosti delcev, itd.^{3,8}.

2. selektivnost:

Različni izmenjevalci imajo do različnih ionov različno afiniteto, ki je odvisna od radija iona, njegove valence ter stopnje hidratacije. V primeru izmenjave z zeolitom, ki je v našem primeru pretežno klinoptilolit, prihaja do izmenjave natrijevih ionov, z v raztopini prisotnimi ioni kovin. Splošna enačba izmenjave v takem binarnem sistemu se lahko zapiše:

$$z_B R_{z_A} A^{z_A} + z_A B^{z_B} = z_A R_{z_B} B^{z_B} + z_B A^{z_A}$$

z_A, z_B valence izmenjalnih ionov A in B

Pri teoretičnih študijah je selektivnost izmenjevalca definirana s koeficientom selektivnosti K_A^B , ki vključuje tudi ionski naboj:

$$K_A^B = \frac{(c_B)_r^{z_A} \cdot (c_A)_s^{z_B}}{(c_A)_r^{z_B} \cdot (c_B)_s^{z_A}}$$

$(c_B)_r$ koncentracija iona B v izmenjevalcu
 $(c_B)_s$ koncentracija iona B v raztopini
 $(c_A)_r$ koncentracija iona A v izmenjevalcu
 $(c_A)_s$ koncentracija iona A v raztopini
 z_A, z_B naboj ionov

V praksi se za določanje selektivnosti izmenjevalca uporablja faktor separacije α :

$$\alpha = \frac{(c_B)_r \cdot (c_A)_s}{(c_A)_r \cdot (c_B)_s}$$

katerega vrednosti se določajo iz izoterme izmenjave (slika 2).

Na absciso je nanešen delež kationa B v raztopini, na ordinato delež kationa B v izmenjevalcu. Krivulja 1 predstavlja zaželjeno oziroma koristno ravnotežje, krivulja 2 neželjeno ravnotežje. Separacijski faktor α je za vsak določen pogoj (ravnotežje) podan z razmerjem površin A in B ter ni konstanta za celotno področje izoterme, ker po svoji definiciji vključuje koncentracije in ne aktivnosti.

Bistvo selektivnosti se ne da pojasniti le z značilnostmi strukture izmenjevalca. Selektivnost je odvisna tudi od narave posameznega iona, temperature in pritiska sistema, koncentracije topila, tipa funkcionalnih skupin in tudi od prisotnosti anionov — v primeru kationske izmenjave. Selektivnost izmenjevalca nam v praksi omogoča, da se izmenjujejo — izločajo iz raztopin le ioni določene vrste^{4,7,8,9}.

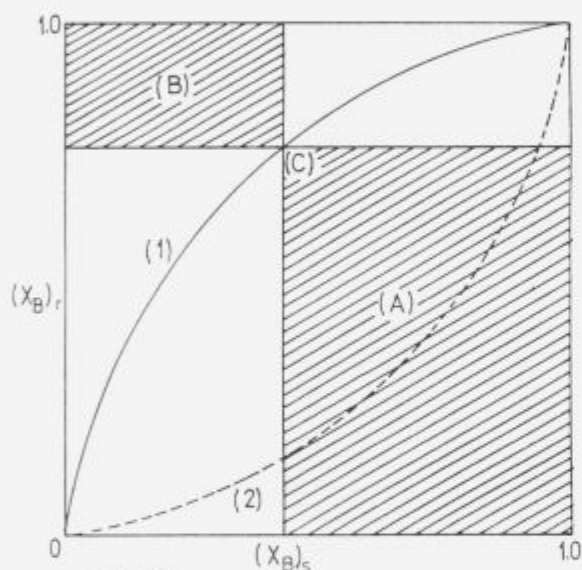
2 Potek raziskav in rezultati

Raziskali smo vpliv štirih parametrov na stopnjo sorpcije kovinskih ionov (Pb²⁺, Zn²⁺) ter s tem tudi na obliko izoterme izmenjave in na vrednost separacijskega faktorja α v sistemu naravni zeolit — raztopine kovin:

- vhodna koncentracija,
- pretočni oziroma kontaktni čas,
- zrnovitost naravnega zeolita,
- pH medija.

Tabela 1. Določanje izoterme izmenjave ter faktorja separacije α , koncentracijsko območje 0.1–100 mg Pb/l, zrnastost naravnega zeolita 2–5 mm, pretok 1.5 m³/h/m², pH medija < 7

Vhod			Izhod		Zeolit	x-os	y-os	A (1-x)y	B (1-y)x	α A/B
mg/l	meq/l	meq/l kg	mg/l	meq/l	meq/l kg					
0.1	0.0010	0.0012	0.010	0.0001	0.0011	0.001	0.900	0.899	8.69E-5	10 350
0.5	0.0048	0.0060	0.018	0.0002	0.0058	0.005	0.964	0.960	1.68E-4	5 728
0.7	0.0068	0.0084	0.022	0.0002	0.0082	0.007	0.969	0.962	2.06E-4	4 677
1	0.0097	0.0121	0.030	0.0003	0.0117	0.009	0.970	0.961	2.81E-4	3 420
4	0.0386	0.0483	0.060	0.0006	0.0475	0.038	0.985	0.948	5.71E-4	1 660
8	0.0772	0.0965	0.070	0.0007	0.0957	0.077	0.991	0.915	6.70E-4	1 366
10	0.0965	0.1207	0.080	0.0008	0.1197	0.096	0.992	0.897	7.67E-4	1 170
20	0.1931	0.2413	0.110	0.0011	0.2400	0.192	0.995	0.803	1.06E-3	760
30	0.2896	0.3620	0.150	0.0014	0.3602	0.289	0.995	0.708	1.44E-3	491
40	0.3861	0.4826	0.190	0.0018	0.4803	0.385	0.995	0.612	1.83E-3	335
50	0.4826	0.6033	0.210	0.0020	0.6007	0.482	0.996	0.516	2.02E-3	255
100	0.9653	1.2066	0.710	0.0069	1.1980	0.965	0.993	0.035	6.85E-3	5



v točki (C):

$$\alpha = \frac{B}{A} = \frac{\text{površina (A)}}{\text{površina (B)}}$$

Slika 2. Tipična izoterma ionske izmenjave.

Figure 2. A typical ion-exchange isotherm.

V tabeli 1 je prikazan izračun koordinat izoterm izmenjave ter faktorja α za raztopine svinec pri izbranih pogojih. Totalna koncentracija izmenjalnega iona (Pb ali Zn) je med procesom izmenjave konstantna. Delež komponente v raztopini (x) in delež, ki prehaja iz raztopine v sorbent (y), se podaja v brezdimenzijski obliki:

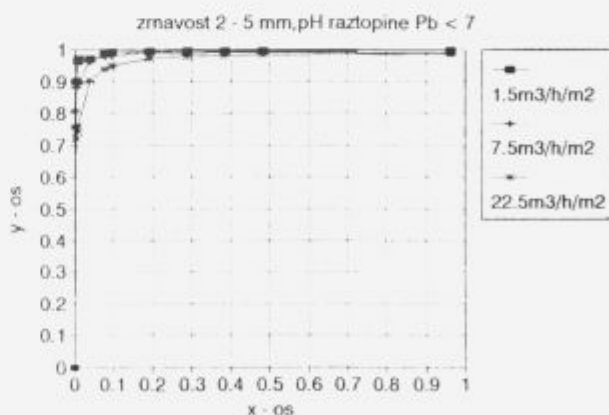
$$x = \frac{c - c'}{c'' - c} \quad y = \frac{q - q'}{q'' - q'}$$

kjer je:

- c koncentracija kovine na vstopu v kolono v meq/l
- c' koncentracija kovine, ki je v ravnotežju s q (koncentracija kovine v izhodni vodi v meq/l)

- c'' koncentracija kovine v navzgor tekočem fluidu v meq/l
- q koncentracija kovine v zeolitu v meq/l · kg za izbrano referenco N
- q' koncentracija kovine v zeolitu v meq/l · kg za referenco $N - 1$ ($q' = 0$, proces je voden diskontinuirno)
- q'' koncentracija kovine v meq/l · kg, ki je v ravnotežju z vhomom

V slikah 3–6 so izrisane izoterme izmenjave, v odvisnosti od pretočnega — kontaktnega časa, območja vhodnih koncentracij svinec in cinka od 0.1 do 100 mg/l ter pH medija. Uporabljena zrnastost naravnih zeolitov je 2–5 mm in 4–9 mm. V tabeli 2 so podane izračunane vrednosti separacijskih faktorjev, v odvisnosti od izbranih eksperimentalnih pogojev.



Slika 3. Izoterma izmenjave — naravni zeolit

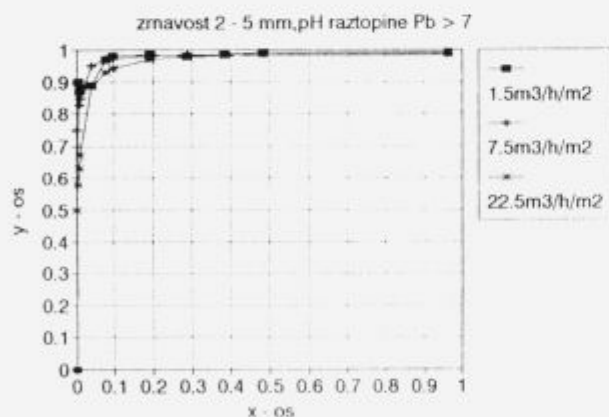
3 Zaključek

Porabo vode v industiji se običajno ocenjuje kot količino le-te na tono produkta. Približno tolikšna količina nastane tudi odpadne vode, ker na sedanji stopnji tehnološke razvitosti ne znamo vpeljati tehnologij brez odpadnih produktov —

Tabela 2. Vrednosti separacijskega faktorja α v odvisnost od eksperimentalnih pogojev

kovina: medij: m ³ /h/m ² :	Pb pH < 7			Pb pH > 7		
	1.5	7.5	22.5	1.5	7.5	22.5
	0.1 mg/l	10350	4412	3277	4140	3105
0.5 mg/l	5227	1718	736	1568	1031	491
0.7 mg/l	4677	1372	530	1210	857	395
1 mg/l	3309	1026	396	932	684	310
4 mg/l	1660	664	252	830	498	221
8 mg/l	1365	531	188	637	415	170
10 mg/l	1170	492	179	585	334	164
20 mg/l	760	334	141	225	209	139
30 mg/l	490	210	104	184	150	105
40 mg/l	334	151	80	151	115	82
50 mg/l	255	107	58	114	86	59
100 mg/l	5.1	3	2.7	4	2.9	1.9

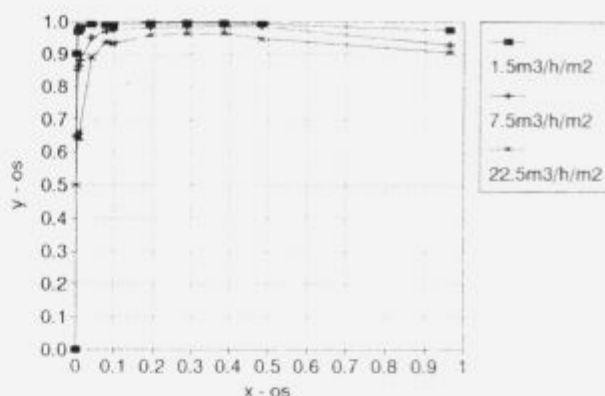
kovina: medij: m ³ /h/m ² :	Zn pH < 7			Zn pH > 7		
	1.5	7.5	22.5	1.5	7.5	22.5
	0.1 mg/l	9315	1922	1035	8999	2070
0.5 mg/l	6443	1374	572	6064	1472	368
0.7 mg/l	5716	1083	356	5415	1286	274
1 mg/l	5135	855	265	4884	1026	229
4 mg/l	2490	498	214	3320	452	181
8 mg/l	956	382	182	1593	251	137
10 mg/l	850	334	135	936	217	115
20 mg/l	557	209	91	557	73	38
30 mg/l	408	147	62	204	41	21
40 mg/l	254	98	43	109	26	15
50 mg/l	145	67	20	65	16	9
100 mg/l	1.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.2



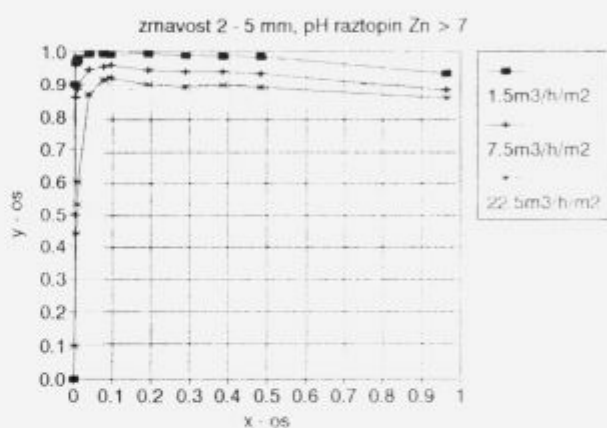
Slika 4. Izoterma izmenjave — naravni zeolit

tudi voda. Zato naj bi bila faza čiščenja nastalih odpadnih voda, sestavni del vsakega industrijskega procesa.

Uporabnost naravnih zeolitov kot ionskih izmenjevalcev v procesih čiščenja voda, s povečano vsebnostjo kationov kovin (odpadne vode predelave in obdelave kovin, separacij mineralnih surovin, izcedne vode hald, itd.), je znana



Slika 5. Izoterma izmenjave — naravni zeolit



Slika 6. Izoterma izmenjave — naravni zeolit

in opisana v svetovni literaturi. Namen raziskave je bil ugotoviti možnost uporabe zeolitov največjega slovenskega nahajališča Zaloška Gorica kot ionskega izmenjevalca, oziroma njegovo selektivnost za uporabljene raztopine dvovalentnih ionov svineca in cinka. Rezultati kemijskih analiz izhodnih raztopin omogočajo izračun stopnje sorpcije in koordinat izoterm izmenjave ter faktorja separacije α , v odvisnosti od izbranih eksperimentalnih pogojev.

Ugotovitve so sledeče:

- z naraščajočo vhodno koncentracijo kovine (Pb^{2+} , Zn^{2+}), pada stopnja sorpcije in tudi vrednost faktorja α ;
- nižji je pretok, oziroma daljši je kontaktni čas na stiku trdna — tekoča faza, višja je stopnja sorpcije, bolj je izoterma pomaknjena v levi zgornji del kvadrata (0.0; 1.0; 1.1; 0.1) v koordinatnem sistemu, višje so vrednosti α ;
- finejša je zrnavost materiala, večja je stična površina na fazni meji trdno — tekoče, višja je stopnja sorpcije in zato tudi vrednosti za α ;
- stopnja sorpcije je višja v rahlo kislem mediju, ob sočasni nevtralizaciji kisle oziroma bazične vhodne raztopine;
- naravni zeolit tega ležišča — pretežno klinoptilolit (povprečna vsebnost 50% v tufu) ima večjo afiniteto — je bolj selektiven za svinčeve kot cinkove ione. Posledica je višja stopnja sorpcije ter tudi izračunane vrednosti separacijskega faktorja α ¹⁰.

4 Literatura

- ¹ B. Držaj: Bentoniti na Slovenskem, Kemijski inštitut Boris Kidrič, IJS, Ljubljana, 1991.
- ² M. Zupan: Onesnaženost površinskih voda v Sloveniji v letu 1990, 2. posvetovanje Onesnaževanje in varstvo okolja, Zavod za tehnično izobraževanje, Ljubljana, 1991, str. 259–274.
- ³ M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks: Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Separation science and technology* 25(13-15), 1990, str. 1555–1569.
- ⁴ D. Očepek: Bogatenje mineralnih in energetskih surovin, Univerza Ljubljana, FNT VTOZD Montanistika, 1989.
- ⁵ D. Očepek: tehnologija in okolje, Katedra za mehansko procesno tehniko in bogatenje mineralnih surovin, FNT, Ljubljana, 1989.
- ⁶ M. Roš, M. Dular: Pilotni poskusi kot osnova za dimenzioniranje in gradnjo čistilnih naprav, KIBK, FNT, Vodni dnevi Ljubljana, maj 1988, str. 103–112.
- ⁷ R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney: *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill Book Co-Singapore, 1984, chapter 16.
- ⁸ Kirk-Othmer: *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley, New York, 1981, Vol. 15, str. 638–669.
- ⁹ R.W. Grimshaw, C.E. Harland: *Ion-exchange: introduction to theory and practice*, Monographs for teachers, The chemical society London, 1975, No. 29.
- ¹⁰ M. Obal: Ionska izmenjava pri fizikalno kemijskem čiščenju odpadnih voda, Magistrsko delo, Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza Ljubljana, 1992.