



ISPITIVANJE UTJECAJA PROCESNIH PARAMETARA NA VEZANJE OLOVA NA PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI

THE EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON UPTAKE OF LEAD ON NATURAL ZEOLITE USING COLUMN METHOD

Marina Trgo, Nediljka Vukojević Medvidović, Jelena Perić

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V 21000 Split, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Abstract: This study has examined lead removal from aqueous solutions using the column method with a fixed bed of natural and pretreated zeolite clinoptilolite. Eight successive service and regeneration cycles were performed for each sample. Experiments carried out at isothermal conditions in a glass column of specified dimensions and the size of zeolite particles. The effect of zeolite pretreatment on the lead removal capacity has been examined, as well as the effect of the flow rate and lead solution concentration. During the eight cycles, zeolite did not become exhausted in any sample, i.e. its removal capacity does not decrease with the increase of the number of service and regeneration cycles. The quantity of lead removed on the natural zeolite (826 mg/g) and on the pretreated one (824 mg/g) from the second to the eighth cycle differs very slightly, so that it is not necessary to pretreat the sample in the column process.

Keywords: lead, natural zeolite, clinoptilolite, column method, pretreatment

Sažetak: U ovom je radu ispitano uklanjanje olova iz vodenih otopina postupkom u koloni na nepomičnom sloju prirodnog i predobrađenog zeolita klinoptilolita. Za svaki uzorak je provedeno osam naizmjeničnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije. Eksperimenti su provedeni izotermno u staklenoj koloni određenih dimenzija i veličine čestica zeolita. Ispitivan je utjecaj predobrade zeolita, utjecaj protoka i koncentracije otopine olova, te koncentracije sredstva za regeneraciju, na kapacitet vezanja olova. Za oba uzorka zeolita tijekom osam ciklusa ne dolazi do iscrpljenja zeolita, odnosno ne opada kapacitet uklanjanja olova s porastom broja radnih ciklusa i regeneracije. Količina uklonjenog olova na prirodnom (826 mg/g) i predobrađenom zeolitu (824 mg/g) od drugog do osmog ciklusa imaju vrlo bliske vrijednosti, pa predobrada uzorka kod izvedbe u koloni nije potrebna.

Ključne riječi: olovo, prirodni zeolit, klinoptilolit, postupak u koloni, predobrada

1. UVOD

Teški metali su opasni za žive organizme zbog svoje toksičnosti, stabilnosti i sklonosti nakupljanja u okolišu. Industrijske otpadne vode smatraju se najvažnijim izvorom onečišćenja teškim metalima. Stoga je nužno njihovo pročišćavanje i uklanjanje iz otpadnih voda do vrlo niskih koncentracija, a što se može postići postupcima trećeg stupnja obrade. Među njima važnu primjenu imaju procesi ionske izmjene i adsorpcije na prirodnom zeolitu [1,2].

Zeoliti su hidratizirani alumosilikatni minerali koji se odlikuju izrazitom sposobnošću zamjene alkalijских i zemnoalkalijских kationa iz svoje strukture s ionima teških metala iz vodenih otopina. Izmjenjivi kationi Na, K, Ca i Mg iz zeolitne strukture nisu toksični, što čini ove materijale ekološki prihvatljivim [2,3].

Uklanjanje teških metala na prirodnom zeolitu provodi se šaržnim postupkom i kontinuiranim postupkom u koloni. Učinkovitost oba postupka ovisi o vrsti i metodi aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuje, te o uvjetima provedbe eksperimenta [4,5]. Specifičnost izvedbe postupka u koloni jest mogućnost obnavljanja zeolita regeneracijom, što dopušta njegovo višestruko korištenje. Osim toga, regeneracijom se dobije otopina metalnih iona znatno manjeg volumena u odnosu na volumen obrađene otpadne vode, zbog čega je koncentracija metalnih iona iznimno velika. Iz tako dobivene koncentrirane otopine metalni ioni se mogu ponovo vratiti u proces ili ukloniti klasičnim postupcima kemijskog taloženja [6-8]. Obzirom na velik broj izvora zagađenja olovom, kao na primjer iz proizvodnje naftnih derivata, akumulatora, baterija, bojila [9,10] itd., u ovom radu je ispitano upravo njegovo uklanjanje na prirodnom i predobrađenom zeolitu klinoptilolitu.

2. EKSPERIMENT

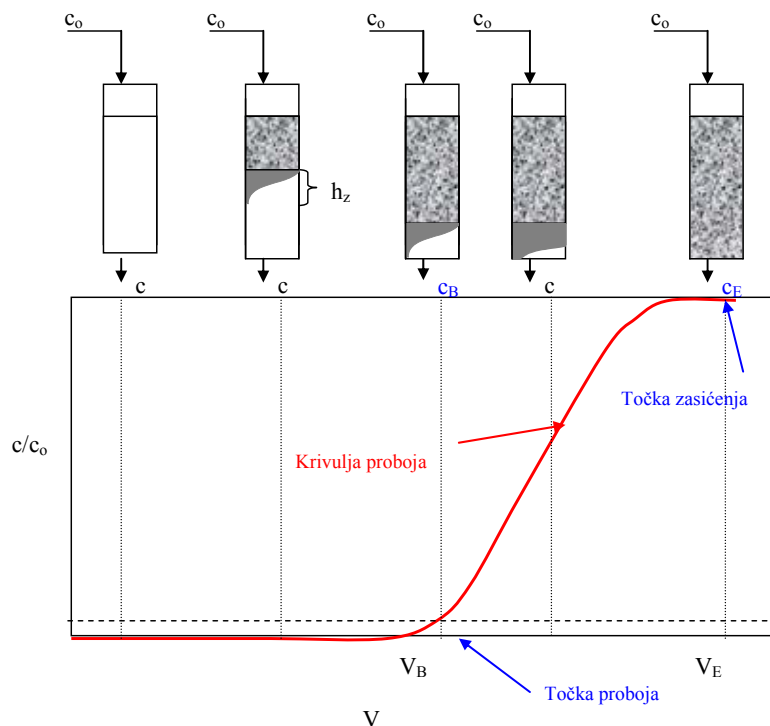
2.1. Uzorak zeolita

Uzorak prirodnog zeolita porijeklom je iz nalazišta Vranjska Banja (Srbija). Uzorak je usitnjen i prosijan na veličinu čestica 0.6-0.8 mm, ispran u redestiliranoj vodi kako bi se odstranile eventualne nečistoće i nakon sušenja pri 60 °C pohranjen u eksikatoru, te označen s PZ. Kemijski sastav uzorka prirodnog zeolita određen je klasičnom kemijskom analizom alumosilikata [11], i u mas. % iznosi: SiO₂ – 66.36; Al₂O₃ –13.81; Fe₂O₃ - 1.69; MgO - 1.03; CaO - 3.65; K₂O - 0.99; Na₂O - 1.03; gubitak žarenjem - 13.40. Kvalitativna mineraloška analiza određena je rendgenskom difrakcijom, a izvedena je na difraktometru tipa “Philips-CubiX XRD” (CuK α radiation, 2 θ = 0-60, 0.03 2 θ /s) [12,13]. Semikvantitativnom mineraloškom analizom je utvrđeno da uzorak sadrži \approx 80 % klinoptilolita, a ostalo su druge mineralne komponente (nečistoće) kao što su kvarc i feldšpat.

Dio uzorka prirodnog zeolita (PZ) uravnotežen je tijekom pet dana s otopinom NaCl koncentracije 2 mol/l, uz odnos čvrsto/tekuće 1/100, pri 37 °C uz miješanje u inkubatorskoj tresilici brzinom od 230-250 o/min. Nakon uravnoteženja suspenzija je filtrirana, a talog ispiran do negativne reakcije na kloride. Uzorak je sušen u sušioniku pri 60°C, pohranjen u eksikatoru, te označen s NaZ.

2.2. Opis postupka u koloni

Postupak u koloni sastoji se od naizmjeničnog ponavljanja radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Tijekom radnog ciklusa otopina metalnih iona se propušta kroz nepomični sloj zeolita u koloni sve dok se koncentracija metalnih iona u efluentu ne izjednači s koncentracijom u influentu. Promjena koncentracija tijekom vremena kvantitativno se može prikazati krivuljom proboja (engl. breakthrough curve). Sloj zeolita koji se nalazi u neposrednom kontaktu s vodenom otopinom prvi se zasićuje s metalnim ionima i čini zonu prijenosa tvari (engl. mass transfer zone, MTZ). Kako proces napreduje, MTZ se spušta niz sloj zeolita brzinom koja treba biti znatno manja od linearne brzine protoka otopine kroz kolonu. Kad se MTZ spusti na dno kolone, u efluentu se počinju pojavljivati metalni ioni, i postignuta je točka proboja. Kad se sloj zasiti, koncentracija metalnog iona u efluentu se izjednači s koncentracijom u influentu, i postignuta je točka zasićenja. Promjena koncentracije metalnih iona u efluentu izražava se preko krivulje proboja, tj. grafičke ovisnosti c/c_0 vs. t , V ili BV (engl. bed volume). BV je broj volumena gusto pakovanog sloja zeolita V_S , izražen preko proteklog volumena otopine. Na Slici 1. dat je shematski prikaz spuštanja zone prijenosa tvari i opis tipične krivulje proboja.



Slika 1. Shematski prikaz spuštanja zone prijenosa tvari MTZ i opis tipične krivulje proboja.

Proces vezanja metalnih iona na nepomičnom sloju zeolita zbiva se u zoni prijenosa tvari visine h_z , u kojoj se koncentracija metalnog iona mijenja od c_B do c_E , pri čemu c_B predstavlja koncentraciju u točki proboja, a c_E koncentraciju u točki zasićenja. Integriranjem odgovarajućih površina iznad krivulje proboja može se izračunati kapacitet u točki proboja q_B i kapacitet u točki zasićenja q_E . Površina omeđena s dvije koordinatne osi, početnom koncentracijom c_0 i vrijednosti

volumena u točki proboja V_B odgovara količini metalnih iona koji su se izmijenili do točke proboja i označava kapacitet u točki proboja q_B , te se može izraziti sljedećom formulom:

$$q_B = \frac{\int_0^{V_B} (c_o - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{c_o \cdot V_B}{m} \quad (1)$$

gdje je:

- q_B - kapacitet u točki proboja, mmol/g
- c_o - koncentracija metalnih iona u influentu, mmol/l
- c - koncentracija metalnih iona u vremenu t , mmol/l
- V_B - volumen efluenta do točke proboja, ml
- m - masa zeolita u koloni, g
- H - visina sloja zeolita u koloni, cm
- A - površina poprečnog presjeka sloja u koloni, cm^2
- ρ - gustoća sloja, g/cm^3 .

Površina iznad krivulje proboja, omeđena s dvije koordinatne osi, vrijednošću početne koncentracije c_o i same krivulje proboja, predstavlja ukupnu količinu metalnih iona koja se vezala u sloju zeolita i odgovara kapacitetu u točki zasićenja q_E , te se može izraziti sljedećom formulom:

$$q_E = \frac{\int_0^{V_E} (c_o - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_E}{m} \quad (2)$$

gdje je:

- q_E - kapacitet u točki zasićenja, mmol/g
- n_E - ukupna količina metalnih iona vezana na sloju zeolita do točke zasićenja, mmol
- V_E - volumen efluenta do točke zasićenja, ml.

Nakon što se sloj zeolita u koloni zasiti s metalnim ionima, potrebno ga je regenerirati. Visoka koncentracija otopine za regeneraciju preporuča se radi postizanja što bolje reverzibilnosti procesa [6-8].

2.3. Izvedba postupka u koloni

Eksperimenti su provedeni u dvije staklene kolone unutarnjeg promjera 1.2 cm i visine 50 cm. Prva kolona je ispunjena s uzorkom prirodnog zeolita (PZ) visine sloja 11.5 cm, a druga s predobrađenim uzorkom zeolita (NaZ) različitih visina sloja od 11.5, 8 i 4 cm. Uzorak je pažljivo stavljen u kolonu kako među česticama ne bi ostalo zraka, čime se postiže bolja kompaktnost sloja.

Ispitivanje uklanjanja olova na zeolitu provedeno je iz otopina različitih početnih koncentracija pripremljenih otapanjem točno odvagane količine $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u redestiliranoj vodi bez namještanja početne pH vrijednosti. Točne koncentracije olova određene su

kompleksometrijski, korištenjem visokoselektivnog indikatora, metil timol plavo [14,15]. Eksperimenti su provedeni pri izotermnim uvjetima ($T=25 \pm 2^{\circ}\text{C}$), uz mijenjanje početnih koncentracija ($c_0 = 1.026 - 2.513 \text{ mmol/l}$) i protoka otopine kroz kolonu ($Q = 1, 2, 3 \text{ ml/min}$). Otopina se dovodi na vrh kolone, propušta kroz sloj zeolita, a konstantnost protoka održava se pomoću vakuum pumpe. U odabranim se vremenskim intervalima u izlaznoj otopini (efluentu) određuje koncentracija olova. Postupak se prekida kad se koncentracija Pb u efluentu izjednači s početnom koncentracijom u influentu.

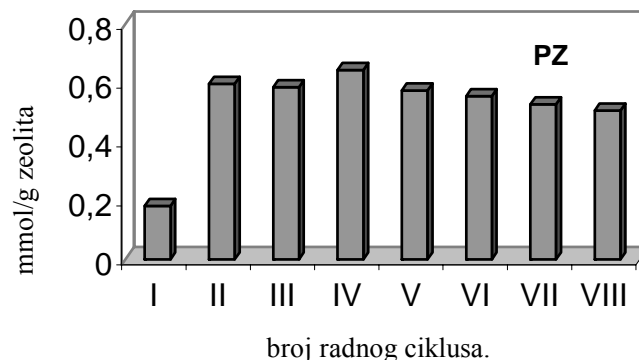
Nakon svakog radnog ciklusa proveden je ciklus regeneracije s otopinom natrijeva nitrata, koncentracije $c_0(\text{Na}) = 176.5 \text{ mmol/l}$ ili 353.0 mmol/l .

SEM i EDX analize uzorka PZ nakon ciklusa regeneracije izvedene su na uređaju “Zeiss DSM 962”. Analiza SEM snimaka kombinirana je s elektronskom difrakcijskom analizom na način da se kvalitativna elementarna EDX analiza provede po čitavoj površini slike. Kvalitativna identifikacija elemenata elektronskom difrakcijom izvršena je na osnovu K_{α} energije zračenja elektrona karakteristične za svaki element.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Ukupno osam radnih ciklusa i ciklusa regeneracije je provedeno u koloni s uzorkom prirodnog zeolita, uz mijenjanje početne koncentracije i protoka otopine olova i koncentracije sredstva za regeneraciju. Također je provedeno osam radnih ciklusa i ciklusa regeneracije u koloni s uzorkom predobrađenog zeolita, uz mijenjanje protoka otopine olova i visine sloja zeolita. Za sve eksperimente nacrtane su krivulje proboja kao ovisnost c/c_0 s vremenom, te su iz njih izračunate vrijednosti kapaciteta u točki proboja i točki zasićenja koji su zajedno s uvjetima provedbe radnih ciklusa i ciklusa regeneracije prikazani u Tablici 1.

Kapaciteti uklanjanja olova u točki zasićenja za oba uzorka zeolita uspoređeni su na slikama 2 i 3. Kapacitet uzorka PZ u prvom ciklusu (Slika 2) je znatno manji od kapaciteta u sljedećim ciklusima. To je posljedica neostvarene kompaktnosti sloja, nedovoljnog kvašenja koje otvara mogućnost stvaranja kanalića i pora u sloju zbog kojih dio otopine prolazi kroz sloj znatno većom brzinom, bez dovoljnog vremena kontakta zeolit-otopina olova.



Slika 2. Usporedba kapaciteta uklanjanja olova na uzorku PZ za sve provedene radne cikluse.

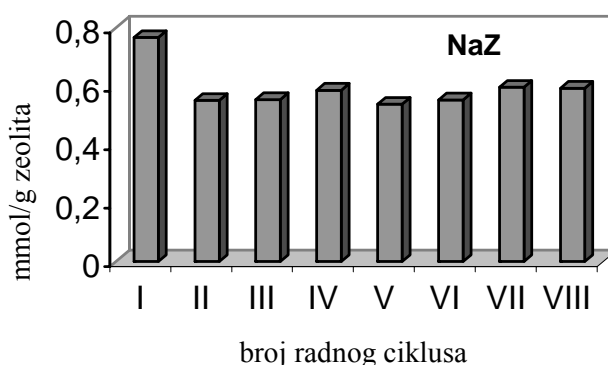
U radnom ciklusu II sloj je postigao kompaktnost i zadovoljavajuće kvašenje, što je potvrđeno bliskim vrijednostima kapaciteta za cikluse II i III. Promjena početne koncentracije olova (ciklusi III, IV i V) kao i promjena koncentracije sredstva za regeneraciju (ciklusi VII i VIII) i protoka (ciklusi III, VI i VII) ne utječe značajno na vrijednosti količine vezanog olova po gramu zeolita.

Tablica 1. Uvjeti provedbe radnih ciklusa i ciklusa regeneracije te izračunate vrijednosti kapaciteta u točki proboja i točki zasićenja za uzorke PZ i NaZ.

Ciklus Br.	Radni ciklus					Ciklus regeneracije	
	$c_o(\text{Pb})$ mmol/l	$\gamma_o(\text{Pb})$ mg/l	Q ml/min	q_B , mmol/g	q_E , mmol/g	$c_o(\text{Na})$, mmol/l	Q ml/min
uzorak PZ							
visina sloja zeolita H= 11.5 cm							
I	1.026	212.5	1.0	0.036	0.182	176.5	1.0
II	1.026	212.5	1.0	0.517	0.597	176.5	1.0
III	1.026	212.5	1.0	0.527	0.585	176.5	1.0
IV	1.759	364.3	1.0	0.573	0.644	176.5	1.0
V	2.513	520.5	1.0	0.529	0.574	176.5	1.0
VI	1.026	212.5	2.0	0.523	0.555	176.5	1.0
VII	1.026	212.5	3.0	0.444	0.527	176.5	1.0
VIII	1.026	212.5	3.0	0.440	0.505	353.0	1.0
uzorak NaZ							
visina sloja zeolita H= 11.5 cm							
I	1.026	212.5	1.0	0.706	0.768	176.5	1.0
II	1.026	212.5	1.0	0.513	0.552	176.5	1.0
III	1.026	212.5	1.0	0.533	0.555	176.5	1.0
IV	1.026	212.5	1.0	0.526	0.587	176.5	1.0
visina sloja zeolita H= 8 cm							
V	1.026	212.5	1.0	0.476	0.539	176.5	1.0
visina sloja zeolita H= 4 cm							
VI	1.026	212.5	1.0	0.433	0.554	176.5	1.0
VII	1.026	212.5	2.0	0.430	0.597	176.5	1.0
VIII	1.026	212.5	3.0	0.419	0.594	176.5	1.0

Kapacitet uzorka NaZ u radnom ciklusu I (Slika 3) je znatno veći od kapaciteta u sljedećim ciklusima, a što je posljedica predobrade uzorka. Naime, predbradom uzorka su se izmjenjivi ioni iz strukture zeolita pretežno zamijenili s Na^+ , a koji su se tijekom prvog radnog ciklusa zamijenili s Pb^{2+} . U radnom ciklusu II kapacitet uzorka NaZ se smanjuje u odnosu na I ciklus. To se može objasniti nepotpunom regeneracijom zeolita, odnosno da se svi vezani Pb^{2+} na zeolitu nisu ciklusom regeneracije zamijenili s Na^+ . Razlog tomu je vjerojatno veća selektivnost zeolita prema Pb^{2+} u odnosu na Na^+ . Ovu pretpostavku potvrđuju i rezultati SEM i EDX analize uzorka prirodnog zeolita nakon provedene regeneracije gdje je elementarnom analizom po površini SEM snimke zeolitne čestice identificirana prisutnost olova.

Radni ciklusi III i IV su provedeni uz iste uvjete kao i radni ciklus II, a dobivene su iste vrijednosti kapaciteta u točki proboja i točki zasićenja. Smanjenje visine sloja uzorka NaZ sa 11.5 na 8 i 4 cm (ciklusi III, V i VI) kao ni promjena protoka (ciklusi VI, VII i VIII) ne utječe značajno na vrijednosti kapaciteta zeolita q_B i q_E .



Slika 3. Usporedba kapaciteta uklanjanja olova na uzorku NaZ za sve provedene radne cikluse.

To znači da su eksperimentalni uvjeti pravilno odabrani, tj. da se za raspon ispitivanih koncentracija otopine olova od 1.026 - 2.513 mmol/l, protoka od 1 - 3 ml/min, visine sloja od 4 - 11.5 cm, te uz odabrani omjer promjera kolone i veličine čestica zeolita, ostvaruje dovoljno vrijeme kontakta zeolit - otopina olova.

Kako tijekom osam radnih ciklusa i ciklusa regeneracije s oba uzorka zeolita nije uočena tendencija pada njihova kapaciteta znači da se isti zeolit još uvijek može koristiti.

Zbrajanjem kapaciteta u točki zasićenja q_E od drugog do osmog radnog ciklusa na prirodnom zeolitu je ukupno vezano 826 mg Pb/g, a na predobrađenom zeolitu 824 mg Pb/g. Upravo ovaj podatak ukazuje da kod izvedbe procesa u koloni nema potrebe za predbradom, tj. njegovim prevođenjem u homoionski oblik.

Literatura:

- [1] R. D. Noble, P. A. Terry, Principles of chemical separation with environmental application, Cambridge University Press, Cambridge (2004) 182-234.
- [2] F. A. Mumpton, Natural zeolites: where have we been, where are we going?, in: C. Colella, F. A. Mumpton (eds.), Natural zeolites for the third millennium, Napoli (2000) 19-32.
- [3] E. Passaglia, R. A. Sheppard, Crystal chemistry of zeolites, in: D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, The Mineralogical Society of America, Washington DC (2001) 69-104.
- [4] J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolites-a comparison of adsorption isotherms, Water Res. 38 (2004) 1893-1899.
- [5] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J Colloid Interface Sci. 280 (2004) 309-314.
- [6] N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, Column performance in lead removal from aqueous solution by fixed bed of natural zeolites-clinoptilolite, Sep. Purif. Technol. 49 (2006) 237-244.
- [7] M. Pansini, Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection, Mineral. Deposita 31 (1996) 563-575.
- [8] L. D. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand, Process chemistry for water and wastewater treatment, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1982) 307 - 399.
- [9] I. Bogut, Onečišćenje voda teškim metalima i njihovo štetno djelovanje na zdravlje riba i ljudi, Hrvatske vode 5 (1997) 223-229.
- [10] K. Filchak, Lead in and around the home: Identifying and Managing its sources, in: E. Andrews, R. Bosmans, R. Castelnuoro, C. Du Poldt, D. J. Eagan (eds.), Home-A-System: An environmental risk-assesment guide for the home, Natural Resource, Agrocultural Engineering Service (1997) 61-68.
- [11] I. Voinovitch, J. Debrad-Guedon, J. Louvrier, The Analysis of Silicates, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966) 127-129.
- [12] Databases JCPDS, International Center for Diffraction Data, Philips Analytical (1993).
- [13] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites, 4th revised ed., Elsevier, Structure Commission of the International Zeolite association, The Netherlands (2001) 182-185, 368.
- [14] Standard methods for examination of water and wastewater, 19th ed., A. D Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg (eds.), American Public Health Association, Washington DC (1995) 4-115.
- [15] Complexometric Assay Methods with Triplex, E. Merck (ed.) Darmstadt (1982) 42-43.