

UKLANJANJE OLOVA I CINKA IZ JEDNOKOMPONENTNIH I DVOKOMPONENTNIH OTOPINA NA PRIRODNOM ZEOLITU

M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, J. Perić, I. Nuić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

E-mail: mtrgo@ktf-split.hr

UVOD

Većina industrijskih otpadnih voda obično sadrži više teških metala u smjesi, što otežava i poskupljuje metode njihove obrade [1,2]. U ovom radu provedeno je usporedno ispitivanje uklanjanja olova i cinka iz jednokomponentnih i dvokomponentnih vodenih otopina na prirodnom zeolitu klinoptilolitu.

EKSPERIMENT

Uzorak prirodnog zeolita porijeklom je iz depozita Vranjska Banja (Srbija), s udjelom zeolitne mineralne komponente - klinoptilolita $\approx 80\%$. Uzorak je samljeven i prosijan na veličinu čestica 0.6-0.8 mm, sušen pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, te analiziran na kemijski i mineraloški sastav [3].

Jednokomponentne otopine olova i cinka početnih koncentracija od 1.026 mmol/L, te dvokomponentna otopina ukupne početne koncentracije od 1.115 mmol/L (Pb = 0.578 mmol/L i Zn = 0.537 mmol/L) pripravljene su otapanjem soli $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u redestiliranoj vodi. Točne koncentracije olova i cinka u pripremljenim otopinama određene su kompleksometrijski, korištenjem visokoselektivnih indikatora [4].

Eksperimenti su provedeni u staklenim kolonama unutarnjeg promjera 12 mm i visine 500 mm, propuštanjem otopine, od vrha prema dnu, kroz sloj zeolita visine 40 mm, pri konstantnom protoku od 1 mL/min. U izlaznoj otopini, efluentu, određivane su koncentracije olova, cinka te pH. Nakon svakog radnog ciklusa proveden je ciklus regeneracije, s otopinom NaNO_3 koncentracije 15 g/L.

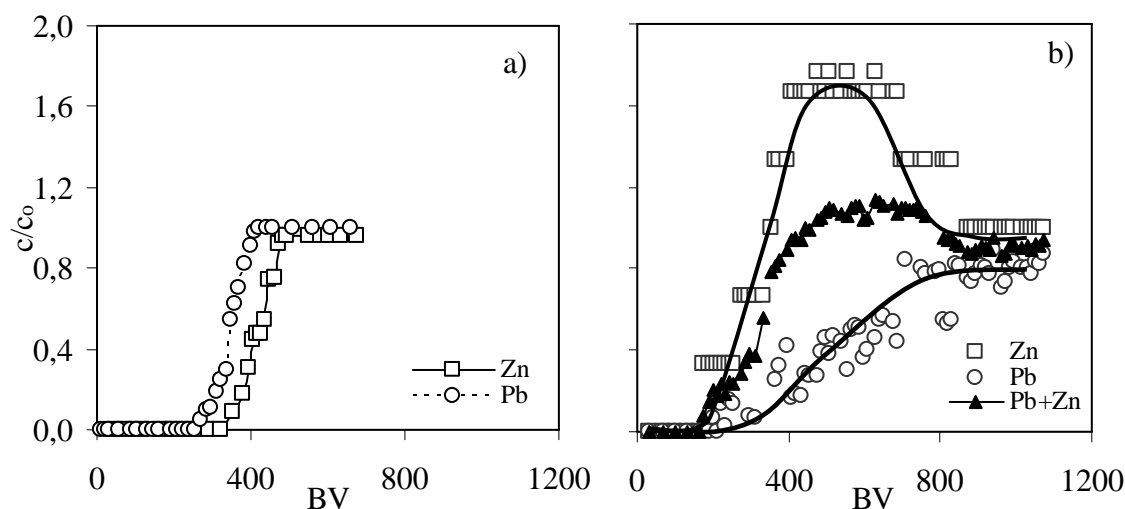
REZULTATI I RASPRAVA

Eksperimentalni rezultati uklanjanja olova i cinka na zeolitu iz jednokomponentnih i dvokomponentnih otopina prikazani su krivuljama proboja na slici 1.

Uočava se da su dobivene krivulje S-oblika. Točka proboja za olovo iz jednokomponentnih otopina (slika 1a.) javlja se pri 271 BV, dok je za cink pomaknuta u desno i iznosi 353 BV (BV- engl. bed volume - omjer volumena otopine protekle u određenom vremenu kroz sloj i volumena sloja zeolita). To ukazuje da se postupkom u koloni pri istim eksperimentalnim uvjetima veže veća količina Zn po gramu zeolita od Pb.

Točka proboja za dvokomponentnu otopinu olova i cinka (slika 1b.) zbiva se nakon 177 BV, a što je manji volumen nego kod jednokomponentnih otopina istih metalnih iona. To ukazuje da u dvokomponentnoj otopini najvjerojatnije dolazi do nadmetanja između dva metalna iona tijekom njihova vezanja u strukturi zeolita. Nakon postizanja točke iscrpljenja pri 440 BV, ukupna koncentracija iona olova i cinka u efluentu i dalje polagano raste do $c/c_0=1.14$. To je neočekivano, jer znači da ukupna koncentracija određena u efluentu je veća od ukupne koncentracije ulazne otopine. Da bi to ispitali, analizirane su krivulje proboja pojedinačnih iona u dvokomponentnoj otopini (slika 1b.).

Krivulja proboja za cink ima oštar nagib i pokazuje nagli porast do $c/c_0=1.766$, nakon čega ova vrijednost pada i postaje konstantna kod $c/c_0=1$. Krivulja proboja olova je pomaknuta u desno (točka proboja se javlja ≈ 310 BV) i znatno je položajija u odnosu na krivulju proboja za cink. Vrijednosti c/c_0 za olovo kontinuirano rastu do $c/c_0 \approx 0.8$, a točka iscrpljenja za olovo, kako se vidi na slici 1, postiže se tek kod vrijednosti $\text{BV} > 800$.



Slika 1. a) Krivulje proboja vezanja olova i cinka na zeolitu iz jednokomponentnih otopina; b) Usporedba ukupne krivulje proboja i krivulja proboja za svaki metal ion u dvokomponentnoj otopini.

Krivulje proboja za olovo i cink iz dvokomponentnih otopina ukazuju na značajno potiskivanje cinka u prisutnosti olova, a što potvrđuju i izračunati karakteristični parametri krivulja proboja [2, 5] prikazani u tablici 1.

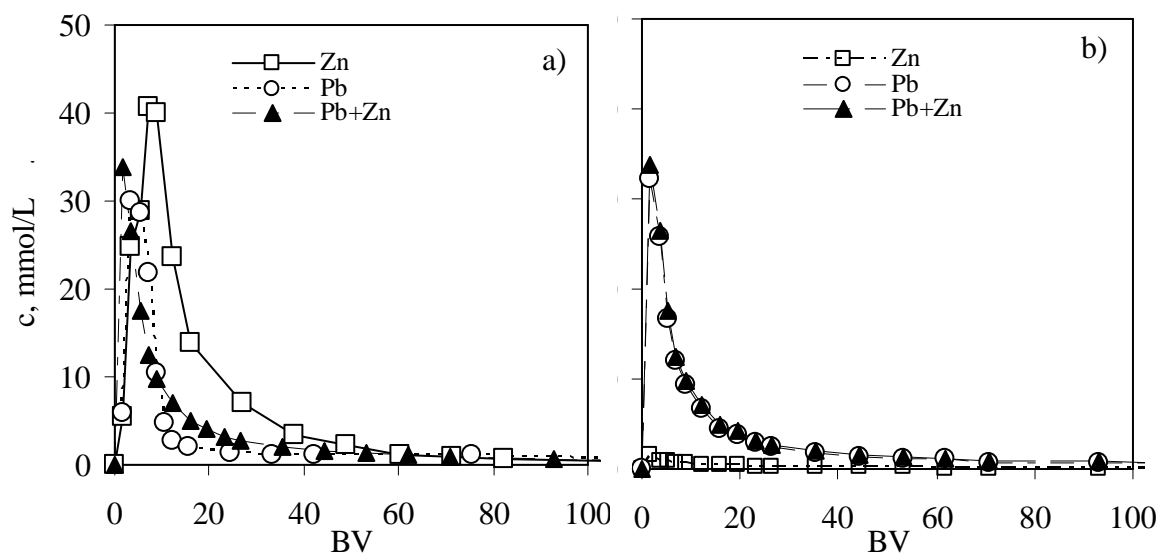
Tablica 1. Parametri izračunati iz krivulja proboja.

Otopina		Točka proboja, BV	Točka zasićenja, BV	q_B mmol /g	q_E mmol/g	η q_B/q_E
Jednokomponentna	Pb	271	422	0.433	0.554	0.782
	Zn	353	471	0.593	0.703	0.843
Dvokomponentna	Pb+Zn	177	420	0.315	0.544	0.579
	Pb			0.139	0.318	0.437
	Zn			0.146	0.196	0.745

Napomena: BV- volumen sloja, q_B – kapacitet u točki proboja, q_E – kapacitet u točki zasićenja, η - efikasnost.

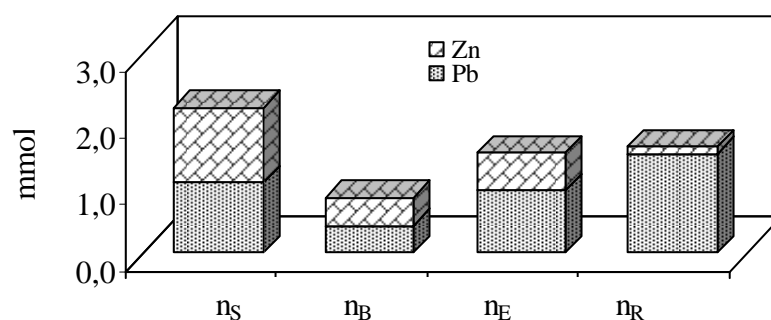
Uočava se da su vrijednosti kapaciteta za olovo i cink u točki proboja (q_B) u dvokomponentnoj otopini bliske ($q_{B(Pb)}=0.139$ mmol/g, $q_{B(Zn)}=0.146$ mmol/g). U točki iscrpljenja kapacitet za olovo se povećao za više od dva puta ($q_{E(Pb)}=0.318$ mmol/l), dok je za cink q_E neznatno porastao u odnosu na q_B ($q_{E(Zn)}=0.196$ mmol/l). To ukazuje da se do točke proboja u binarnoj otopini oba metalna iona vezuju simultano. Nakon postizanja točke proboja dolazi do izražaja veći afinitet zeolita prema olovu, zbog čega se već vezani ioni cinka istiskuju olovom, što rezultira većom količinom vezanog olova.

Nakon svakog radnog ciklusa proveden je ciklus regeneracije, a dobivene krivulje regeneracije prikazane su na slici 2.



Slika 2. a) Krivulje regeneracije olova i cinka iz jednokomponentnih i dvokomponentnih otopina; b) Usporedba ukupne krivulje regeneracije i krivulja regeneracije za svaki metal ion u dvokomponentnoj otopini.

Iz slike 2.a) se uočava da krivulja regeneracije za cink iz jednokomponentne otopine pokazuje izraziti skok, dok se ukupna krivulja regeneracije olova i cinka iz dvokomponentne otopine preklapa s krivuljom regeneracije za olovo iz jednokomponentne otopine. Da bi to objasnili, analizirane su pojedinačne krivulje regeneracije za Pb i Zn u dvokomponentnim otopinama (Slika 2.b). Uočen je isti efekt preklapanja ukupne krivulje regeneracije olova i cinka iz dvokomponentne otopine s pojedinačnom krivuljom regeneracije za olovo, što ukazuje da je na zeolitu isključivo bilo vezano olovo.



Slika 3. Usporedba parametara n_S , n_B , n_E i n_R uklanjanja olova i cinka na zeolitu iz dvokomponentnih otopina.

To potvrđuju izračunate količine olova i cinka unešenih u kolonu s otopinom (n_S), količine olova i cinka vezanih na sloju do točke proboja (n_B), i do točke zasićenja (n_E), te količine olova i cinka eluiranih iz sloja zeolita tijekom ciklusa regeneracije (n_R), a što je prikazano na slici 3.

ZAKLJUČAK

Postupkom u koloni na prirodnom zeolitu klinoptilolitu moguće je vrlo efikasno ukloniti olovo i cink iz jednokomponentnih otopina. Pri tome se cink vezuje u većoj količini od olova. Uklanjanjem istih metalnih iona na prirodnom zeolitu iz dvokomponentnih vodenih otopina dolazi do smanjenja ukupnog kapaciteta zeolita. Razlog tome je vjerojatno u nadmetanju između iona olova i cinka tijekom njihova vezanja u strukturi zeolita, a što rezultira značajnim potiskivanjem iona cinka u prisutnosti olova. To je i potvrđeno ciklusom regeneracije gdje je u regeneratu eluirano samo olovo. Dobivena jednokomponentna otopina olova se kao takva može obraditi u sljedećem radnom ciklusu.

Zahvala

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta "Prirodni zeoliti u zaštiti voda" kojeg financijski podupire MZOŠ Republike Hrvatske.

LITERATURA

- [1] S. Wang, E. Ariyanto, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **314**, 25-31.
- [2] N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *Sep. Purif. Technol.*, 2006, **49**, 237-244.
- [3] I. Voinovitch, J. Debrad-Guedon, J. Louvrier, in: *The Analysis of Silicates*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1966, 127-129.
- [4] *Complexometric Assay Methods with Triplex*, E. Merck (ed.) Darmstadt, 1982., 76-77.
- [5] N Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo and M.N, Mužek, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **105**, 298 -304.

REMOVAL OF LEAD AND ZINC IONS FROM SINGLE AND BINARY AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL ZEOLITE

M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, J. Perić, I. Nuić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia
E-mail: mtrgo@ktf-split.hr

Abstracts

The column method using a fixed bed of zeolite clinoptilolite was used to remove lead and zinc ions from single and binary metal ions solutions. The raw zeolite sample used in this study was obtained from the Vranjska Banja deposit (Serbia) and contained more than 80% of clinoptilolite. Experiments were carried out in glass columns filled with 2.9 g of the zeolite sample to the bed depth of 40 mm. The breakthrough curve of the service cycle has an S-shape for the single ion solution, and zinc is bound in higher quantities compared to lead. In binary solutions, lead and zinc ions bind simultaneously on the zeolite bed, and as the service cycle progresses, lead ions displace a great portion of the bound zinc. During the regeneration cycle, the quantity of desorbed lead is significantly higher than the quantity of zinc, which indicates that mostly lead ions were bound on the zeolite. This is due to the higher affinity of zeolite for lead ions and their antagonistic behaviour towards zinc ions.

Key words: clinoptilolite, lead, zinc, fixed bed, binary solution.