

Elwira TOMCZAK, Rafał SULIKOWSKI

e-mail: tomczak@wipos.p.lodz.pl

Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Opis równowagi i kinetyki sorpcji jonów metali ciężkich na klinoptylolicie

Wstęp

Metale ciężkie, wysoko toksyczne, mają tendencję do kumulacji w organizmach żywych. Usuwanie ich z roztworów wodnych jest kluczowym zagadnieniem w ochronie środowiska, a co za tym idzie zdrowia i życia człowieka. Rosną wymagania w zakresie uzdatniania wód, dlatego preferuje się rozwiązania coraz bardziej wydajne, a przy tym bezpieczne ekologicznie i ekonomicznie opłacalne. Najwyższe dopuszczalne zawartości metali ciężkich w oczyszczonych ściekach wprowadzonych do wód określa *Rozporządzenie Ministra Środowiska* z dnia 28 stycznia 2009 r.

W celu usuwania metali ciężkich można stosować szereg metod fizycznych i chemicznych, włączając w to strącanie chemiczne i filtrację, koagulację, wymianę jonową, procesy membranowe i adsorpcję. Właśnie adsorpcja zaczęła przeżywać renesans ze względu na materiały wytwarzane w sposób nowatorski i o specyficznych właściwościach, które predisponują je do procesu zatrzymywania/pochłaniania jonów metali ciężkich. Zeolity jako naturalne minerały stanowią alternatywę dla stosowanych środków chemicznych i pozwalają na zmniejszenie ładunku metali ciężkich także azotu i fosforu w ściekach [1, 2]. Dlatego też wyjątkowe właściwości adsorpcyjne i jonowymienne zeolitów decydują o wykorzystaniu ich do usuwania wielu zanieczyszczeń z roztworów wodnych, między innymi jonów metali ciężkich. Materiały te są ekonomiczne w użyciu i nie wymagają szczególnych uwarunkowań produkcyjno-technologicznych. Wyjątkowe miejsce zajmuje tu klinoptylolit [3].

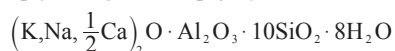
Charakterystyka sorbentu

Zeolity naturalne są to glinokrzemiany, które zawierają w swoim składzie tlenki metali i metale ziem alkalicznych. Ich skład można opisać ogólnym wzorem:



Zeolity wykazują doskonałe własności adsorpcyjne i odróżniają się zdecydowanie od innych adsorbentów. W przeciwieństwie do żelu krzemionkowego i węgla aktywnych ich struktura kryształu jest unikatowa, dlatego adsorbują selektywnie tylko cząsteczki o pewnych rozmiarach.

Klinoptylolit jest zeolitem najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie. Jest minerałem z szeregu hełaudytu. Naturalnym glinokrzemianem o strukturze szkieletowej, zawierającej wolne przestrzenie wypełnione dużymi jonami (Ca, Mg, Na, K) i cząsteczkami wody. Zawartość krzemionki w tych minerałach waha się od 54,4 do 66,6%, a tlenku glinu w granicach 13,82–18,53%. Obok krzemionki i tlenku glinu w skład klinoptylolitów wchodzi związek żelaza, tytanu, fosforu i siarki. Wzór tlenkowy klinoptylolitu jest następujący:



a skład jego komórki elementarnej:



Klinoptylolity mogą występować w skałach osadowych, wulkanicznych oraz utworach metamorficznych. W Polsce pokłady tego minerału znajdują się głównie w skałach osadowych w okolicach Rzeszowa, a zawartość czystego klinoptylolitu w iłowcu wynosi tylko 4–30%. Zawartość czystego klinoptylolitu w tufach jest znaczna i waha się w granicach 60–90%. Bogate złoża tufów znajdują się na Słowacji i Ukrainie [4].

Prowadząc badania nad możliwością usuwania jonów na zeolicie, zauważono, że usuwanie magnezu następuje na skutek zachodzących jednocześnie procesów wymiany jonowej i adsorpcji. Szczególnie selektywna względem metali ciężkich okazała się forma sodowa klinoptylolitu, przy czym istotny jest sposób modyfikowania formy naturalnej w sodową. Wskazane jest poddawać zeolit kilkakrotnemu procesowi wymiany i regeneracji, w celu uniknięcia sytuacji, kiedy nie wszystkie jony ruchliwe zostają wymienione na jon sodowy. Obecność jonów wapnia i magnezu może obniżyć efektywność usuwania metali ciężkich. Ponadto metale, które występują w roztworze w postaci różnych kompleksów, nie biorą udziału w procesie wymiany jonowej [5].

Cel i zakres badań

Przedmiotem badań była ocena możliwości zastosowania klinoptylolitu do usuwania jonów metali z roztworów wieloskładnikowych. Badania obejmowały adsorpcję wybranych jonów metali ciężkich z modelowych roztworów trójskładnikowych: Cu(II), Zn(II) i Ni(II). Badano zdolności sorpcyjne klinoptylolitu naturalnego (surowego po odmyciu) oraz modyfikowanego 3% roztworem NaCl. W pracy opisano równowagę sorpcyjną w układzie statycznym w $T = 25^\circ C$ oraz kinetykę adsorpcji w kolumnie przy zmiennych parametrach procesowych.

W badaniach wykorzystano klinoptylolit firmy *Inwest Holding Polska Sp. z o.o.* o nazwie *ZEOKlin*. Do badań użyto frakcje ziaren o wymiarach 1–3 mm. Pozostałe odczynniki zakupiono w firmie *Fluka*.

Badania równowagi sorpcji

W sześciu kolbach stożkowych umieszczano po ok. 20 g suchego klinoptylolitu (surowego lub modyfikowanego 3% NaCl) i dodawano 200 cm³ trójskładnikowego roztworu badanych soli w zakresie stężeń 5–50 mg/dm³. Następnie wstawiano do termostatowanej wytrząsarki ($T = 25^\circ C$). Źródłem poszczególnych jonów były roztwory wodne: miedzi(II) (CuSO₄·5H₂O), niklu(II) (NiSO₄·6H₂O) oraz cynku(II) (ZnSO₄·7H₂O). Badania prowadzono przy pH = 4,5–5. Próbkę do analizy pobierano co 30 min do momentu uzyskania stanu równowagi. Oznaczenia prowadzono na chromatografii jonowym *Dionex ICS-1000*.

Klinoptylolit modyfikowany chemicznie poddawano moczeniu przez 24 godziny w 3% roztworze NaCl, a następnie przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych i suszono w temperaturze 105°C do stałej masy.

Badania kinetyki sorpcji w kolumnie

Badania prowadzono w kolumnie o $\phi = 3,45$ cm i długość 70 cm wypełnionej modyfikowanym zeolitem. Wysokość złoża wynosiła 60 cm, porowatość $\epsilon = 0,28$, co odpowiadało masie klinoptylolitu około 600 g. Na początku każdego cyklu filtracyjnego wypełnienie klinoptylolitu poddawano kondycjonowaniu, czyli kolumnę napełniano wodą destylowaną na okres 30 minut. Następnie za pomocą pompki na kolumnę podawany był roztwór trójskładnikowy jonów metali ciężkich w kierunku od dołu do góry złoża. Po jednokrotnym przejściu przez złożo roztwór odprowadzono na zewnątrz układu. Pomiar wykonano dla stężeń początkowych roztworów: 20; 40 i 50 mg/dm³ oraz dla objętościowego natężenia przepływu 0,8; 2,4 i 4 dm³/h.

Opis matematyczny eksperymentów

Rozpatrując mechanizm wymiany masy w procesie adsorpcji z roztworów, wyszczególnia się następujące etapy:

1. dyfuzję lub konwekcję w roztworze,
2. dyfuzję cząsteczek od cieczy do powierzchni międzyfazowej,
3. dyfuzję masy przez powierzchnię międzyfazową,
4. dyfuzję w fazie ciekłej wewnątrz porów adsorbenta,
5. adsorpcję właściwą na centrach aktywnych adsorbenta,
6. dyfuzję w powierzchniowej warstwie adsorbenta.

W stanie równowagi dynamicznej istnieje określony rozdział adsorbentu między roztworem i adsorbentem. Rozdział ten opisuje się za pomocą izoterm sorpcji przedstawiających zależność między ilością substancji zaadsorbowanej przez jednostkę masy adsorbenta a stężeniem równowagowym adsorbentu w stałej temperaturze. Znając stężenie początkowe C_0 i równowagowe C_e w roztworze można obliczyć ilość substancji zaadsorbowanej q_e .

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (1)$$

Wśród izoterm szczególnie przydatne do matematycznego opisu równowagi adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych są równania *Freundlicha* (2), *Langmuira* (3) oraz *Dubinina-Radushkevicha* (4).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = q_{DR} \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (4)$$

Do opisu kinetyki sorpcji stosuje się najczęściej równania pseudopierwszego (5) i pseudodrugiego rzędu (6)

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \quad (5)$$

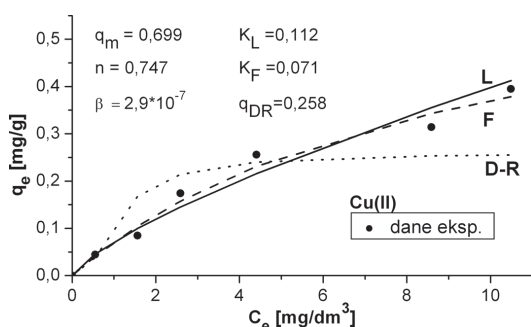
$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \quad (6)$$

gdzie: C_e – stężenie równowagowe jonów metalu [mg/dm^3]; m – masa roztworu [g]; V – objętość roztworu [cm^3]; K_F , n – stałe w r. *Freundlicha*; K_L , q_m – stałe w r. *Langmuira*; q_e , q – równowagowa (chwilowa) ilość zaadsorbowanych jonów [mg/g]; β , q_{DR} – stałe w r. *Dubinina-Radushkevicha*; ε – potencjał *Polanyiego*.

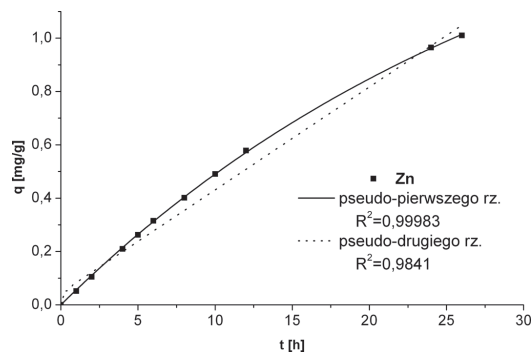
Omówienie wyników badań

Analizując opis matematyczny równowagi sorpcji stwierdzono, że najlepsze dopasowanie daje równanie *Freundlicha*, w niektórych przypadkach *Langmuira*, natomiast *Dubinina-Radushkevicha* nie może być polecane dla układu klinoptylolitu – jony metali ciężkich (Rys. 1). W przypadku opisu kinetyki sorpcji w kolumnie wybrano równanie pseudo-pierwszego rzędu dające lepsze dopasowanie potwierdzone oceną statystyczną (Rys. 2). Świadczyłoby to raczej o fizycznym niż chemicznym charakterze sorpcji jonów na tym materiale.

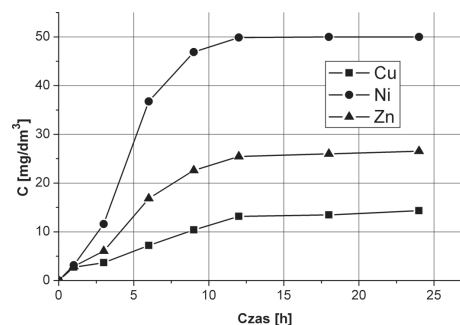
Stwierdzono wpływ stężenia początkowego C_0 oraz objętościowego natężenia przepływu Q_V na szybkość sorpcji jonów, rosnącą z ich wzro-



Rys. 1. Identyfikacja współczynników i dopasowanie modelu równowagi sorpcji

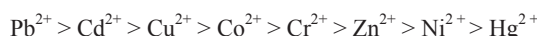


Rys. 2. Dopasowanie modelu kinetyki sorpcji jonów w kolumnie dla Zn(II) ($C_0 = 40 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $Q_V = 0,8 \text{ dm}^3/\text{h}$)



Rys. 3. Stężenie jonów mieszaniny trójskładnikowej na wyjściu z kolumny ($C_0 = 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $Q_V = 0,8 \text{ dm}^3/\text{h}$)

stem. Wpływ modyfikacji 3% NaCl oceniono na 20% wzrost zdolności sorpcyjnej modyfikowanego w stosunku do surowego klinoptylolitu. Odnotowano ilości zaadsorbowanych jonów metali w granicach 0,45–1,25 mg/g s.m., stwierdzając najwyższe wartości adsorpcji dla Cu(II), potem Zn(II) i najniższe dla Ni(II) co koreluje z uzyskiwanymi wartościami stężeń jonów na wyjściu z kolumny (Rys. 3) oraz zaproponowanym przez *Zamzowa i in.* [5] szeregu selektywności jonowymiennej dla klinoptylolitu:



Wnioski

1. Klinoptylolitu jest dobrym materiałem sorpcyjnym, przydatnym do zatrzymywania jonów metali ciężkich. Modyfikacja 3% NaCl sprzyja zwiększeniu pojemności sorpcyjnej zeolitu dla badanych jonów.
2. Do opisu równowagi sorpcji analizowanych jonów występujących w roztworze przetestowano równania *Freundlicha*, *Langmuira* oraz *Dubinina-Radushkevicha*. To ostatnie dla badanego układu metal – zeolit okazało się być najmniej odpowiednim, co potwierdziła ocena statystyczna aproksymacji.
3. Kinetykę sorpcji w kolumnie wypełnionej klinoptylolitem opisano równaniami pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu. W tym przypadku lepsze dopasowanie do danych doświadczalnych uzyskano dla równania pseudopierwszego rzędu.
4. Potwierdzono zdolności sorpcyjne klinoptylolitu w stosunku do badanych metali ciężkich wyrażone kolejnością efektywności sorpcji: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II).

LITERATURA

- [1] K. Piaskowski, A. Anielak: *Ekologia i Technika*, **8**, nr 2, 31 (2000).
- [2] P. Kosobucki, M. Kruk, B. Buszewski: *Bioresource Technology*, **99**, nr 13, 5972 (2008).
- [3] E. Polat, M. Karaca, H. Demir, A.N., Onus: *J. Fruit and Ornament Plant Research*, **12**, 183, (2004).
- [4] J. Kaleta, D. Papciak, A. Puzskarewicz: *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, **23**, nr 3, 21 (2007).
- [5] R. Petrus, J. Warchol: *Chem. i Inż. Ekol.*, **7**, nr 4, 327 (2000).
- [6] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks: *Sep. Sci. Tech.*, **25**, 1555 (1990).