Vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit - utjecaj početne pH vrijednosti otopine

Tomić, Lorena

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:106608

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VEZIVANJE MANGANA NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT - UTJECAJ POČETNE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

ZAVRŠNI RAD

LORENA TOMIĆ

Matični broj: 1049

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

VEZIVANJE MANGANA NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT - UTJECAJ POČETNE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

ZAVRŠNI RAD

LORENA TOMIĆ

Matični broj: 1049

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

SORPTION OF MANGANESE ON NATURAL AND Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE – INFLUENCE OF INITIAL pH VALUE OF THE SOLUTION

BACHELOR THESIS

LORENA TOMIĆ

Parent number: 1049

Split, September 2016

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 09.12.2015.

Mentor: Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

Pomoć pri izradi: Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

VEZIVANJE MANGANA NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT – UTJECAJ POČETNE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

Lorena Tomić, 1049

Sažetak

U radu je ispitan utjecaj početne pH vrijednosti otopine u rasponu pH_o=2,52-8,15 na vezivanje mangana na prirodni (PZ) i Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) iz otopine početne koncentracije, c_o(Mn)=4,680 mmol/L. Nakon uspostave ravnoteže, u filtratu su određene ravnotežne koncentracije mangana u otopini i ravnotežni pH_e. Iz eksperimentalnih rezultata izračunata je količina vezanog mangana po gramu zeolita, q_e i stupanj vezivanja, α. Rezultati ukazuju da količina vezanog mangana, q_e i stupanj vezivanja, α rastu s porastom pH_o vrijednosti otopine. Maksimalna količina vezanog mangana u iznosu 0,040 mmol Mn/g PZ je u području 6,10<pH<8,15, odnosno 0,210 mmol Mn/g FeZ u području 4,01<pH<8,15. Navedeni raspon pH predstavlja optimalno pH područje za vezivanje mangana na zeolitne uzorke.

Ključne riječi: mangan, prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, sorpcija, pH

Rad sadrži: 39 stranica, 12 slika, 5 tablica, 29 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Dr. sc. Marin Ugrina - član-mentor

Datum obrane: 27. rujan 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Undergraduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Tehnical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 4 from 9 December 2015

Mentor: PhD Marin Ugrina, Research Associate

Technical assistance: PhD Marin Ugrina, Research Associate

SORPTION OF MANGANESE ON NATURAL AND Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE – INFLUENCE OF INITIAL pH VALUE OF THE SOLUTION

Lorena Tomić, 1049

Abstract

This paper investigate the influence of the initial pH of the solution in range pH_o=2.52-8.15 on manganese removal onto natural (PZ) and Fe(III)-modified zeolite (FeZ) from the solution of the initial concentration, c_o(Mn)=4.680 mmol/l. After equilibration, the concentrations of manganese as well as equilibrium pH_e in supernatants are determined. From the experimental results the amount of sorbed manganese per gram of zeolite, q_e and the sorption degree, α are calculated. Results indicate that the q_e and α increase with increasing the solution pH. The maximum amount of sorbed manganese was 0.040 mmol Mn/g PZ in the range of 6.10<pH<8.15, and 0.210 mmol Mn/g FeZ in the range of 4.01<pH<8.15. The specified pH range is an optimum pH range for the sorption of manganese onto zeolite samples.

Keywords: manganese, natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite sorption, pH

Thesis contains: 39 pages, 12 figures, 5 tables, 29 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Ladislav Vrsalović, Associate professor - chair person
2. PhD Damir Barbir, Assistant professor - chair person
3. PhD Marin Ugrina, Research Associate - supervisor

Defence date: September 27 2016

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Marina Ugrine, poslijedoktoranda u razdoblju od ožujka do lipnja 2016. godine.

Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ - NAZELLT IP-11-2013-4981.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Marinu Ugrini na predloženoj temi, uloženom trudu, savjetima i stručnoj pomoći tijekom izrade završnog rada.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji, a posebno Franku i Andrei na potpori, razumijevanju i pomoći koju su mi pružili tijekom cijelog studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti uzorak prirodnog zeolita veličine čestica 0,6-0,8 mm mljevenjem i prosijavanjem. Provesti postupak kemijske modifikacije prirodnog zeolita.

- Pripremiti vodenu otopine mangana početne koncentracije 4,680 mmol Mn/L otapanjem soli $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ u ultračistoj vodi. Odrediti početnu koncentraciju otopine metodom ionske kromatografije. Pripravljenu otopinu podijeliti u sedam dijelova te podesiti početni pH_o u rasponu pH=2,52-8,15 dodatkom 0,1 mol/L HNO_3 ili 0,1 mol/L KOH.

- Provesti proces vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit šaržnim postupkom. U odabranim vremenskim intervalima u vremenu od 0-2880 min izmjeriti pH suspenzija. Nakon uspostave ravnoteže odrediti ravnotežne koncentracije mangana u otopini metodom ionske kromatografije.

- Iz eksperimentalnih rezultata izračunati količinu vezanog mangana po gramu zeolita, q_e i stupanj vezivanja, α. Odrediti optimalnu pH vrijednost otopine za proces vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj početne pH vrijednosti otopine u rasponu pH_o=2,52-8,15 na vezivanje mangana na prirodni (PZ) i Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) iz otopine početne koncentracije, c_o(Mn)=4,680 mmol/L. Nakon uspostave ravnoteže, u filtratu su određene ravnotežne koncentracije mangana u otopini i ravnotežni pH_e. Iz eksperimentalnih rezultata izračunata je količina vezanog mangana po gramu zeolita, q_e i stupanj vezivanja, α. Rezultati ukazuju da količina vezanog mangana, q_e i stupanj vezivanja, α rastu s porastom pH_o vrijednosti otopine. Maksimalna količina vezanog mangana u iznosu 0,040 mmol Mn/g PZ je u području 6,10<pH<8,15, odnosno 0,210 mmol Mn/g FeZ u području 4,01<pH<8,15. Navedeni raspon pH predstavlja optimalno pH područje za vezivanje mangana na zeolitne uzorke.

Ključne riječi: mangan, prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, sorpcija, pH

SUMMARY

This paper investigate the influence of the initial pH of the solution in range pH_o=2.52-8.15 on manganese removal onto natural (PZ) and Fe(III)-modified zeolite (FeZ) from the solution of the initial concentration, c_o(Mn)=4.680 mmol/l. After equilibration, the concentrations of manganese as well as equilibrium pH_e in supernatants are determined. From the experimental results the amount of sorbed manganese per gram of zeolite, q_e and the sorption degree, α are calculated. Results indicate that the q_e and α increase with increasing the solution pH. The maximum amount of sorbed manganese was 0.040 mmol Mn/g PZ in the range of 6.10<pH<8.15, and 0.210 mmol Mn/g FeZ in the range of 4.01<pH<8.15. The specified pH range is an optimum pH range for the sorption of manganese onto zeolite samples.

Keywords: manganese, natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite sorption, pH

SADRŽAJ

Str

UVOD..... 1

1. OPĆI DIO..... 2

1.1. Teški metali..... 3

1.2. Mangan..... 4

1.2.1. Onečišćenje okoliša manganom..... 5

1.2.1.1. Mangan u prirodnim i podzemnim vodama..... 5

1.2.2. Utjecaj mangana na ljudsko zdravlje..... 6

1.3. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere..... 7

1.3.1. Metode remedijacije podzemnih voda..... 8

1.3.1.1. „In situ“ metoda remedijacije podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere..... 8

1.4. Zeoliti..... 11

1.4.1. Struktura zeolita..... 12

1.4.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita..... 13

1.4.3. Modifikacija zeolita..... 14

2. EKSPERIMENTALNI DIO..... 17

2.1. Priprava uzoraka zeolita..... 18

2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita..... 18

2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita..... 18

2.2. Priprava vodenih otopina mangana..... 19

2.2.1. Određivanje koncentracije mangana metodom ionske kromatografije..... 20

2.2.2. Priprema vodenih otopina mangana različitih početnih pH_o vrijednosti..... 20

2.3. Vezivanje mangana iz vodenih otopina različitih početnih pH_o vrijednosti na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit..... 21

3. REZULTATI..... 22

4. RASPRAVA..... 26

4.1. Analiza rezultata ispitivanja utjecaja pH otopine na ravnotežu vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)- modificirani zeolit..... 26

4.1.1. Praćenje pH suspenzija tijekom vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit..... 27
4.1.2. Praćenje koncentracija mangana u ravnoteži..... 29
5. ZAKLJUČAK..... 34
6. LITERATURA..... 37

UVOD

Voda je najrasprostranjenija tekućina na Zemlji i najvažnije polarno otapalo koje otapa razne kapljevine, krute čestice i plinove. Bitan je sastojak živih bića i prijeko je potrebna za život svih živih organizama. Osim za piće i hranu voda se koristi i za navodnjavanje poljoprivrednog zemljišta te u raznim tehnološkim procesima.

Neprocjenjiv je i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina. Karakteristična po tome što neprestano u prirodi kruži i jednom iskorištena voda postaje otpadna voda koja u sebi ima otopljene tvari organskog i anorganskog porijekla, koje imaju štetan i toksičan utjecaj na živi svijet. Među njima su posebno opasne topljive specije teških metala koje nisu biorazgradljive te pokazuju sklonost nakupljanja u živim organizmima i tako izazivaju mnoge bolesti. Stoga je otpadnu vodu prije samog ispuštanja u okoliš potrebno pročistiti nizom postupaka za pročišćavanje koji će omogućiti njenu ponovnu uporabu.

Zakonski propisi za ispust obrađenih industrijskih otpadnih voda propisuju sve niže maksimalno dopuštene koncentracije. Visoke koncentracije teških metala iz otpadnih voda uklanjaju se najčešće postupcima kemijskog taloženja i oksidacije i/ili redukcije, dok se niske koncentracije uklanjaju adsorpcijom, ionskom izmjenom i raznim membranskim postupcima (ultrafiltracija, elektrodijaliza, reverzna osmoza) odnosno metodama trećeg stupnja obrade otpadnih voda. Znanstvena istraživanja su usmjerena ka pronalaženju rješenja kojima bi postupci trećeg stupnja obrade bili ekonomski isplativi i ekološki prihvatljivi. Jedno od rješenja je primjena prirodnih zeolita koji zbog svojih izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava, široke rasprostranjenosti, lake dostupnosti i niske cijene čine ionsku izmjenu i adsorpciju prihvatljivijim metodama u obradi otpadnih voda. Novija istraživanja su usmjerena na modifikaciju zeolitne površine čime im se povećavaju adorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva i pronalaze novi načini njihove primjene.

U ovom radu ispitan je utjecaj početne vrijednosti pH_o otopine na vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.

1. OPĆI DIO

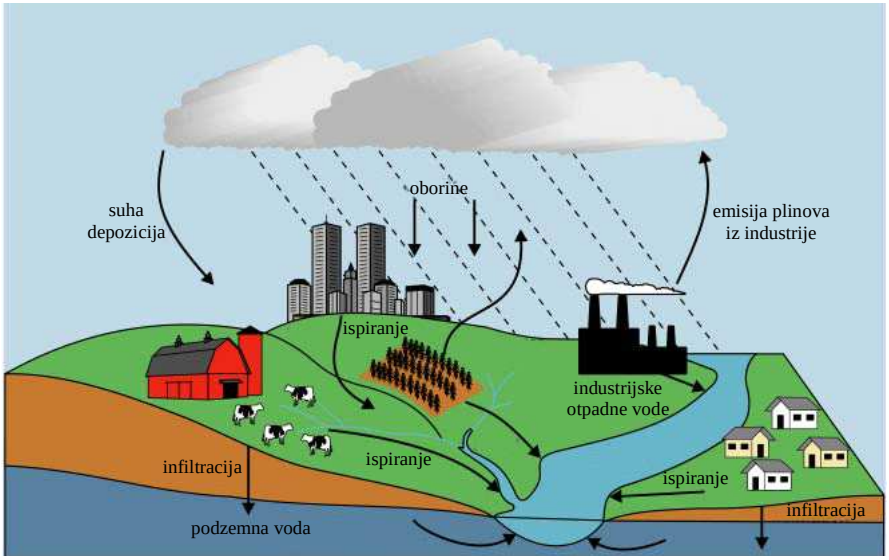
1.1. Teški metali

Teški metali su elementi atomske težine između 63,5 i 200,6 g/cm^3, relativne gustoće veće od 4 g/cm^3, a obuhvaćaju Cd, Cu, Co, Mo, Cr, Hg, Zn, Mn, As, Se, Pb i Fe.[1] Pojedini teški metali poput kobalta, bakra, mangana, molibdena i cinka nužni su za normalno funkcioniranje organizma, dok su živa, olovo i kadmij vrlo toksični. Izvori teških metala mogu biti prirodnog i antropogenog porijekla. Prirodni izvori su najčešće geokemijskog postanka: stijene, rastaljeni ostatci goruće magme i plinovi koji izlaze tijekom vulkanskih erupcija, što je prikazano na slici 1.1.[2]



Slika 1.1. Prirodni izvori teških metala nastali erupcijom vulkana.[3]

Antropogeni izvori teških metala uzrokovani su ljudskim aktivnostima. Metalurška industrija i rudarstvo, industrija boja i lakova, industrija prerade plastike, tekstilna industrija, industrija obrade drva i proizvodnje papira kao i sagorijevanje fosilnih goriva u termoelektranama, glavni su antropogeni izvori. Ostali izvori uključuju zbrinjavanje i spaljivanje otpada kao i onečišćenje iz prometa. Na slici 1.2 prikazani su antropogeni izvori onečišćenja okoliša teškim metalima.[4]



Slika 1.2. Antropogeni izvori onečišćenja okoliša teškim metalima.[5]

1.2. Mangan

Mangan, Mn, *lat. manganum*, kemijski je element s atomskim brojem 25 i relativnom atomskom masom 54,9380. Mangan kao sastavni dio minerala pojavljuje se u oksidacijskom stanju +2, +3 i +4, ali je najčešće zastupljen u oksidacijskom stanju +2. U prirodi se nalazi samo u spojevima, od kojih su za gospodarstvo najvažniji oksidi, karbonati i silikati.[6]

Elementarni mangan je sivobijel, tvrd i vrlo krt metal. Po svojstvima je sličan željezu, ali je od njega tvrđi i znatno krtiji. Elektronegativnost mu je mala, pa se lako otapa uz razvijanje vodika i stvaranje dvovalentnog iona u razrijeđenim kiselinama koje ne djeluju oksidirajuće. Na zraku površinski sloj oksidira u smeđu prevlaku, a u hladnoj vodi sporo razvija vodik. Najvažniji minerali mangana su piroluzit (suri kamen) sivo-crne boje i slabog metalnog sjaja te psilomelan, djelomično hidratizirani piroluzit. Ovi minerali služe za dobivanje elementarnog mangana koji ima široku primjenu u kemijskoj industriji. Na slici 1.3 prikazan je mangan u elementarnom stanju.[6]



Slika 1.3. Mangan u elementarnom stanju.[7]

1.2.1. Onečišćenje okoliša manganom

Od svih teških metala, osim željeza, mangan je najviše zastupljen u prirodi, a po količini u Zemljinoj kori, nalazi se na dvanaestom mjestu s udjelom od 0,095%. Raširen je u obliku spojeva, a od ostalih mineralnih resursa koji se nalaze u morskom dnu, najveću vrijednost ima mangan koji se naveliko eksploatira. U malim količinama ima ga u sastavu biljnih i životinjskih stanica. Nalazi se u elementarnom stanju u meteoritima. Prirodni izvori mangana u tlu posljedica su erozije stijena bogatih manganom. Apsorpcijom ulazi u biljke te dalje u prehrambeni lanac. Najvažniji prirodni izvor mangana u atmosferi posljedica je eolske erozije tla. Mangan dospijeva u vodene sustave uglavnom erozijom stijena i tla, rudarenjem, odlaganjem industrijskog otpada, itd. [8,9]

1.2.1.1. Mangan u prirodnim i podzemnim vodama

Pitke vode su bistre i potpuno prozirne, bez okusa, boje i mirisa te pH vrijednosti od 6,5 do 8,5. Voda za piće dobiva se obradom vode u prirodi (rijeke, jezera) primjenom niza fizikalno-kemijskih postupaka u postrojenjima za pripremu vode za piće. Uobičajeni postupak pripreme sadrži sljedeće metode:[10]

- Koagulacija
- Sedimentacija
- Filtracija
- Kontrola pH vrijednosti
- Dezinfekcija

Veliki problem predstavljaju podzemne vode koje često sadrže teške metale koji su sastavni dio stijena, a jedini su izvor vode za piće. U prirodnim vodama mangan egzistira kao Mn^{2+}, a najčešće se nalazi u vodama koje sadrže i željezo.[11]

Podzemne vode često sadrže povećane koncentracije željeza i mangana, a njihovo uklanjanje se provodi postupkom oksidacije i kemijskog taloženja. Ta dva elementa se u podzemnim vodama uglavnom nalaze u svojoj reduciranoj formi, kao Fe^{2+} i Mn^{2+} ioni. Povećane koncentracije ovih iona u vodi su nepoželjne jer uzrokuju obojenost vode, organoleptičke smetnje i rast bakterija koji formiraju želatinozne taloge. Koncentracija mangana u vodi koja je veća od 0,5 mg/L mijenja organoleptička svojstva vode te ga je potrebno ukloniti postupkom demanganizacije, oksidacijom s kisikom iz zraka prema reakciji (1-1):

$$2Mn(HCO_3)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2 + 4CO \qquad (1\text{-}1)$$

Da bi uklanjanje mangana iz vode kemijskim taloženjem bilo učinkovito, pH vrijednost mora biti iznad 9. Dodatkom natrijevog hidroksida ili kalcijevog oksida (vapna) postiže se tražena pH vrijednost.[13]

Osim kemijske oksidacije zrakom i kemijskog taloženja moguće je provesti i biološku oksidaciju mangana. Biološka oksidacija je pogodnija od kemijske koja je spora i zahtjeva povećane pH vrijednosti. Biološka oksidacija se provodi pomoću mikroorganizama uglavnom iz skupine Siderocapsa koji oksidiraju željezo i mangan.[12,13,14]

1.2.2. Utjecaj mangana na ljudsko zdravlje

Mangan je mineral koji se nalazi u ljudskom tijelu, esencijalan je u malim količinama jer sudjeluje u brojnim procesima u organizmu, a velike količine su izrazito otrovne. Može aktivirati enzimatske procese kao što su oksidacijska fosforilacija, aktivacija enzima arginaze, enolaze i peroksidaze, a uključen je u sintezu kolesterola te u strukturu nukleinskih kiselina. Zaslužan je za bolju strukturu kostiju, a o njemu ovisi apsorpcija kalcija, izgradnja vezivnog tkiva, pravilan rad tiroidne žlijezde, lučenje spolnih hormona, regulacija razine šećera u krvi te metabolizam masti i ugljikohidrata. Vrlo je važan i za normalno funkcioniranje mozga i živčanog sustava. Mangan je antioksidans koji u tijelu traga za slobodnim radikalima, a potom neutralizira štetnosti

nastale njihovim djelovanjem. Manjak mangana može dovesti do povišenog krvnog tlaka i kolesterola, bolesti srca, grčenja mišića, loše kvalitete kostiju, pogoršanog vida i gubitka pamćenja. [6,15]

Prosječna količina u tijelu čovjeka iznosi 10 miligrama, a nikako ne bi trebala prelaziti 20 miligrama. U ljudskoj prehrani dnevni unos mangana trebao bi biti biti između 2,5 i 5 miligrama za osobe starije od 11 godina. Namirnice bogate manganom su: avokado, sjemenke, alge, suho grožđe, ananas, špinat, naranča, maline, zeleno lisnato povrće, a osobito kava te tamni i zeleni čaj. U organizmu se taloži u bubrezima, pankreasu, jetrima i što je najvažnije, kostima.[6, 15]

1.3. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere

Problematika onečišćenja podzemnih voda i njihova remedijacija (vraćanje u prvobitno stanje), javlja se kao sastavni dio problematike zaštite okoliša.[16]

Najveće promjene kakvoće podzemne vode uzrokuju sljedeći čimbenici:[10]

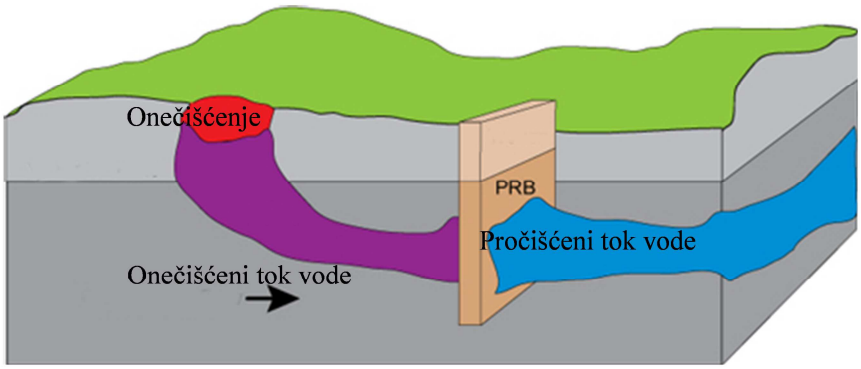
- Intenzivan razvoj industrije praćen nastajanjem velikih količina otpadnih voda, neuređena odlagališta otpada i njihovi plinoviti produkti
- Primjena umjetnih gnojiva u poljoprivredi koja dovode do porasta dušika, amonijaka, sulfata, klorida, mangana i drugih teških metala u podzemnim vodama
- Nekontrolirano ispuštanje fenola i detergenata
- Indirektno onečišćavanje podzemnih voda preko atmosfere. Mnoge plinovite tvari reagiraju s vlagom u atmosferi i stvaraju nove štetne tvari koje oborinama dospijevaju na tlo te infiltracijom u podzemnu vodu
- Nekontrolirano ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda
- Onečišćavanje podzemnih voda neposredno u industrijskim zonama.

1.3.1. Metode remedijacije podzemnih voda

Metode remedijacije podzemnih voda mogu se izvoditi na samom mjestu onečišćenja, a u stručnoj praksi su poznate kao „*in situ*“ metode. S druge strane, crpljenje podzemnih voda i njihovo prenošenje na bliža ili udaljenija mjesta od samog mjesta onečišćenja gdje se vrši remedijacijski tretman, podrazumijeva primjenu „*ex situ*“ metoda. U praksi se češće primjenjuju „*in situ*“ metode jer su jedostavnije za izvedbu i ekonomski su isplativije.[16]

1.3.1.1. „*In situ*“ metoda remedijacije podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere

Permeabilna reaktivna barijera (PRB) postavlja se ispod površine terena, okomito na smjer protjecanja vode, sa ciljem spriječavanja onečišćenja ili uklanjanja onečišćenja iz podzemne vode (Slika 1.4.).



Slika 1.4. Izvedba permeabilne reaktivne barijere.[17]

Barijera je vodopropusna, što znači se puni materijalom koji omogućava podzemnoj vodi da protječe kroz nju. Aktivni materijal u barijeri sadrži odgovarajuće agense koji zadržavaju štetne tvari ili ih svojim djelovanjem transformiraju i razgrađuju u manje štetne. Izbor materijala kojim se PRB puni ovisi o tipu onečišćenja koji se tretira, a proces se odvija kroz različite biokemijske i kemijske procese.[16]
Osnovni kemijski procesi su:

- Sorpcija
- Taloženje
- Degradacija

Izbor materijala ovisi o vrsti onečišćenja i o učinu koji se želi postići:[16]

- Sorpcija ili vezivanje onečišćujućih tvari postiže se primjenom sorbenata poput zeolita i ugljena
- Taloženjem, onečišćujuće tvari zaostaju u obliku taloga u barijeri u koju ne ulazi sastav podzemne vode
- Degradacija tj. transformacija štetnih tvari u manje štetne tvari primjenom mikroorganizama koji razgrađuju opasne kemikalije.

Izvedbe permeabilne reaktivne barijere

U praksi se koriste dvije osnovne vrste barijera:

- Neprekidne
- Barijere tipa „lijevak i vrata“

Neprekidna barijera ima relativno mali utjecaj na prirodne uvjete toka podzemne vode. Voda prolazi kroz barijeru prirodnom brzinom pod utjecajem gravitacije. Najjednostavnije izvedbe su iskopani rovovi napunjeni s aktivnim materijalom. Idealna neprekidna barijera se zbog sigurnosti, izgrađuje do dubine koja premašuje vertikalnu i horizontalnu dimenziju onečišćujuće tvari, a cijelom dubinom je ispunjena aktivnim materijalom. Također je poželjno da neprekidna barijera dopire i do nepropusne podloge, kako bi se spriječilo kretanje onečišćujuće tvari ispod barijere.[10,16]

Barijera tipa „lijevak i vrata“ funkcionira tako što slabo propusni ili nepropusni zidovi lijevka usmjeravaju onečišćenu podzemnu vodu prema permeabilnoj tretmanskoj zoni ili vratima. Lijevak se radi od složenih nepropusnih materijala koji se postavljaju do nepropusne podloge, kako bi se spriječilo prodiranje i kretanje štetne tvari ispod i oko vrata. Površina poprečnog presjeka vrata je mnogo manja od površine poprečnog presjeka lijevka te je time i brzina podzemnih voda u području vrata mnogo veća. Propusnost aktivnog materijala u zoni vrata mora biti jednaka ili veća od one u području vodonosnog sloja poroznih stijena, kako bi se smanjilo ograničenje toka. Također, treba osigurati dovoljan kontakt ili vrijeme zadržavanja onečišćujuće tvari s aktivnim materijalom.[10,16]

Primjenjivost metode

Potencijalne prednosti permeabilne reaktivne barijere, u odnosu na druge *in situ* metode su:[16]

- smanjena potreba za utroškom energije, radnom snagom i ukupnim ulaganjem u dužem vremenskom periodu, bez obzira na pasivnost rada barijere
- nema potrebe za postavljanjem različitih objekata i radnih jedinica iznad površine, što omogućuje korištenje površine iznad barijere za druge namjene
- relativno jeftini i lako dostupni materijali koji se koriste kao aktivni mediji
- sposobnost tretiranja različitih vrsta onečišćenja
- ekonomičnost i brzina procesa u odnosu na mnoge druge *„in situ“* metode

Potencijalna ograničenja permeabilne reaktivne barijere, u odnosu na druge metode su:[16]

- aktivni materijal u barijeri s vremenom može izgubiti svoj kapacitet, što zahtijeva njegovu zamjenu u cijelosti, ili u pojedinim djelovima
- sustav zahtijeva stalnu kontrolu pH. Porast pH unutar barijere smanjuje brzinu reakcije i može smanjiti efikasnost rada barijere
- dubina i duljina barijere
- naknadne modifikacije i izmjene, ako su neophodne, teške su i skupe za izvođenje
- biološka aktivnost može ograničiti propustljivost barijere
- raspoloživi barijerni materijali mogu biti inertni prema pojedinim vrstama onečišćenja podzemnih voda

Uz pažljivo projektiranje i poznavanje hidrogeoloških svojstava područja gdje bi se primjenjivala ova metoda, potencijalna ograničenja mogu se znatno umanjiti. Korištenje PRB može se povećati i primjenom jeftinih i lako dostupnih materijala kao što su zeoliti.[16]

1.5. Zeoliti

Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi, pri čemu se formira alumosilikatna lava. To su silicijem bogati minerali koji se nalaze u velikim količinama u prirodi, posebno u vulkanskim sedimentima stijena, slanim alkalnim jezerima, dubokim morskim sedimentima, a široko su rasprostranjeni po cijelom svijetu.[18]

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine, koji je primjetio da mineral, pri zagrijavanju gubi vodu i nazvao ga zeolit (grč. *zeo lithos* - kamenje koje vrije). U prirodi je pronađeno oko 50 vrsta zeolitnih minerala, od toga ih šest ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su kabazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit (Slika 1.5).[18]

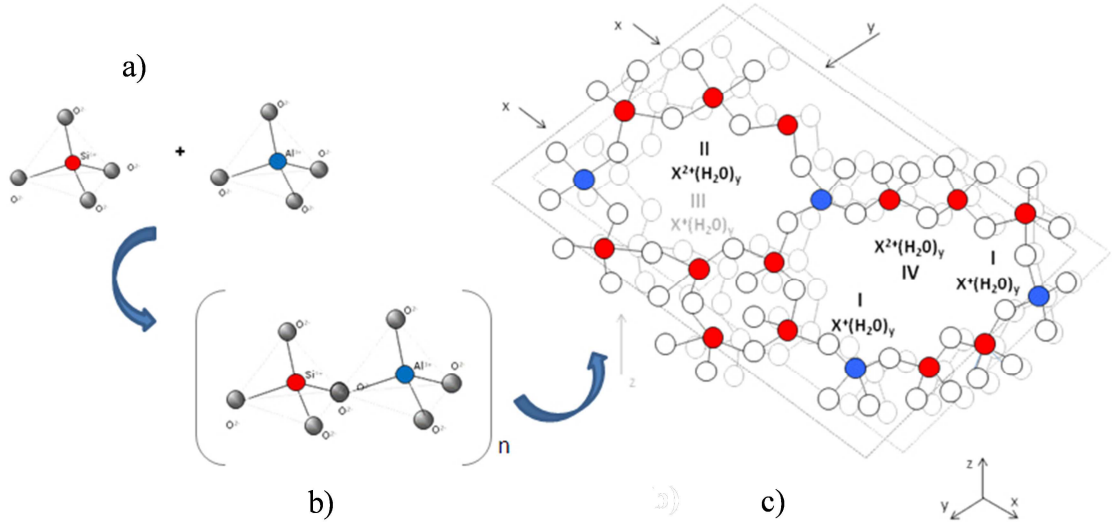


Slika 1.5. Najzastupljeniji minerali prirodnih zeolita.[19,20,21,22,23]

Među njima, klinoptilolit je najrasprostranjeniji i najviše korišten prirodni zeolit u svijetu, a pronalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla. Karakteristične, klinoptiolitom bogate stijene sadrže 60-90% klinoptiolita uz feldspate, gline i kvarc kao glavne mineralne nečistoće. Glavna nalazišta klioptilolitom bogatih stijena protežu se po cijelom svijetu, a posebno u istočnoj Europi.[18]

1.4.1. Struktura zeolita

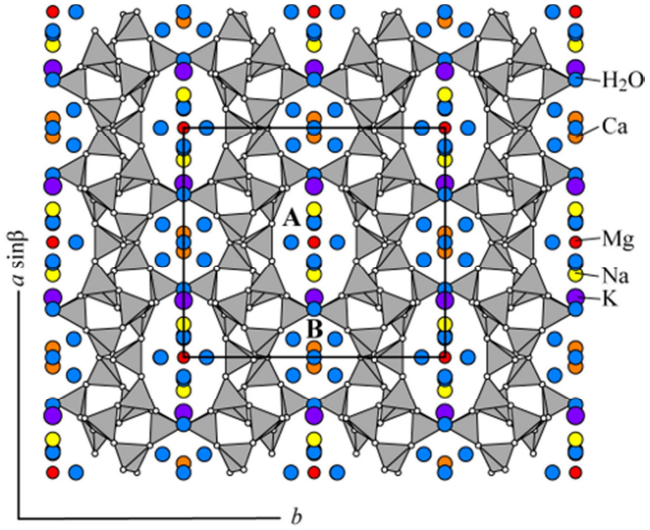
Zeoliti su prirodne ili sintetske hidratizirane alumosilikatne, mikroporozne kristalične čvrste tvari jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od SiO_4 i AlO_4 tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. Povezivanjem tetraedara, primarnih strukturnih jedinica nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture, s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala, karakteristične za zeolite. Na slici 1.6. prikazano je povezivanje strukturnih jedinica zeolita.[18]



Slika 1.6. Model povezivanja strukturnih jedinica zeolita: a) primarne strukrurne jedinice, b) sekundarne strukturne jedinice i c) prostorna struktura zeolita.[24]

Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Raspodjela, oblik i veličina pora, šupljina i kanala kao i njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita.[13]

Na slici 1.7 je prikazana prostorna struktura klinoptilolita koja se sastoji od tri vrste kanala, dva u istoj ravnini, a treći ih okomito presijeca.



Slika 1.7. Prostorna struktura klinoptilolita sa smještajem izmjenjivih kationa.[25]

Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem. Zbog neutralizacije negativnog naboja u $(AlO_4)^{5-}$ tetraedru, u strukturnu rešetku zeolita, unutar šupljina i kanala, ugrađuju se hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (natrij, kalij, kalcij, magnezij, barij i stroncij) koji omogućuju ionoizmjenjivačka svojstava zeolitima.[18]

1.4.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Zeoliti imaju sposobnost adsorpcije i ionske izmjene zbog kristalne rešetke, veličine i različitog udjela pora te vrste i broja izmjenjivih kationa na različitim mjestima u strukturi. Kristalna rešetka zeolita je porozna pa je time omogućena pokretljivost hidratiziranih kationa i kationska zamjena s drugim kationima iz vodene otopine. Izmjenjivi nestrukturni kationi vezani su za alumosilikatnu strukturu slabim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost u i izvan strukture te mogućnost zamjene s kationima iz otopine. U dodiru s otopinama elektrolita, kationi iz zeolita reverzibnilno se izmjenjuju s kationima iz otopine, u stehiometrijskom odnosu. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$n\ I\text{-}Z_{(s)} + m\ Me^{n+}_{(aq)} \rightarrow m\ Me\text{-}Z_{(s)} + n\ I^{m+}_{(aq)} \qquad (1\text{-}2)$$

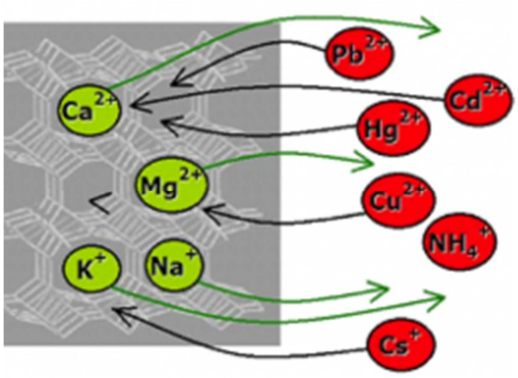
gdje je:

Z – matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture valencije m (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+})

Me^{n+} - metalni kation valencije n

Na slici 1.8. prikazana je izmjena kationa iz zeolita s kationima iz otopine.



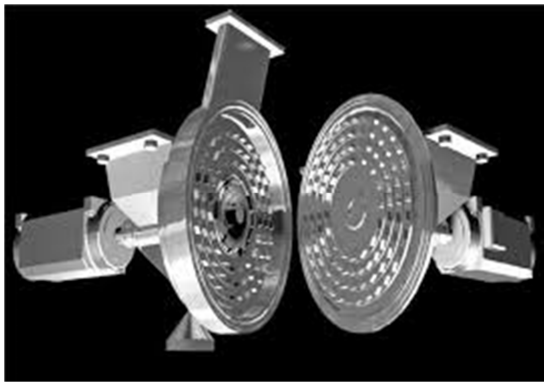
Slika 1.8. Izmjena kationa iz zeolita s kationima iz otopine.[26]

Proces ionske izmjene praćen je stvaranjem slabih van der Waalsovih sila između zeolita i metalnog iona. Proces je reverzibilan i ovisi o: strukturi rešetke, veličini i obliku iona, gustoći naboja anionske rešetke, koncentraciji i naboju iona elektrolitne otopine, kapacitetu izmjene i selektivnosti.[10]

1.4.3. Modifikacija zeolita

Moguća su dva načina modifikacije zeolita: tribomehanička i kemijska modifikacija.

Tribomehanička modifikacija zeolita postupak je fine mikronizacije (usitnjavanja) u mikro i nanočestice, pri čemu se obavlja i postupak aktivacije čestica. Uslijed tribomehaničke obrade dolazi do termofizičkih i energetskih promjena svojstva materijala, kao i do promjene granulometrijskog sastava materijala.[13] Tribomehanička modifikacija materijala provodi se u uređaju za tribomehaničku mikronizaciju (Slika 1.9).



Slika 1.9. Uređaj za tribomehaničku modifikaciju.[27]

Uređaj se sastoji od dva rotirajuća diska, okrenuta jedna prema drugom. Oni se okreću u suprotnim smjerovima jednakom brzinom, a polazni materijal unosi se u centralni dio rotorskog sustava. Čestice se međusobno sudaraju i taru jedna o drugu u kratkim vremenskim intervalima pa pri tome nema promjene u kemijskom sastavu ali im se poveća elektrostatski naboj, kapacitet ionske izmjene, specifična aktivna površina i kapacitet apsorpcije tekućine, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobađa se voda. Uslijed tribomehaničke modifikacije zeolitu se modificira unutrašnja i vanjska površina. U jednom gramu mikroniziranog klinoptilolita, nanočestice imaju ukupnu površinu od 50000 m^2, a protkane su sa 5 milijuna km filtarskih mikrokanala koji su veoma dobri mikrofiltri.[18]

Kemijska modifikacija zeolita je proces modifikacije s kationskim i anionskim surfaktantima, molekulama visokih molekulskih masa te anorganskim solima. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita izvodi se da bi se poboljšala njihova sorpcijska svojstva (adsorpcija i ionska izmjena) u cilju proširenja njihove primjene.[18]

Modifikacija zeolita s kationskim i anionskim surfaktantima je moguća zbog njihove negativno nabijene hidrofilne površine. Modifikacija vanjskih kristalnih površina zeolita s ionskim organskim surfaktantima je nužna da bi se omogućilo uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih i anionskih anorganskih tvari. Surfaktanti su površinski aktivne organske tvari koje pri određenoj koncentraciji stvaraju micele, električno nabijene čestice sastavljene od nakupina površinsko aktivnih tvari. Najčešće korišteni surfaktanti su kvarterni amini opće formule $R_4 N^+ X^-$ poput heksadeciltrimetilamonijevog iona, $HDTMA^+$ i dodeciltrimetilamonijevog iona, $DDTMA^+$.[18] Obrada površine zeolita surfaktantom ograničena je vanjskom površinom zeolitne čestice jer je molekula surfaktanta veća od najvećeg otvora zeolitne čestice. Sorpcija surfaktanta odvija se na međupovršini kruto/tekuće pri čemu se formiraju

agregati različite geometrije ovisno o supstratu, surfaktantu i njegovoj koncentraciji. Surfaktant se izmjenjuje s vanjskim izmjenjivim kationima (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) kvantitativno i ireverzibilno do postizanja vanjskog kapaciteta izmjene. Dodatak surfaktanta u kontroliranoj koncentraciji mijenja površinska svojstva čestice iz negativne (hidrofilne), neutralne do pozitivne (hidrofobne).[18]

Modifikacija zeolita s anorganskim solima izvodi se u cilju povećanja kapaciteta zeolita prema kationima. Najčešće korištene soli su:

- željezov(III) nitrat, $Fe(NO_3)_3$
- željezov(III) klorid, $FeCl_3$
- manganov(II) klorid, $MnCl_2$
- natrijev klorid, NaCl

Posebnu pozornost zauzima kemijska modifikacija prirodnog zeolita sa željezovim(III) solima jer tako modificirani zeoliti pokazuju veliku učinkovitost uklanjanja teških metala u odnosu na prirodni zeolit. Formiranjem Fe-oksidne faze na vanjskoj i unutrašnjoj površini zeolita povećava se broj aktivnih mjesta dostupnih za sorpciju zbog prisutstva Fe-OH aktivnih grupa. Prisutnost nekristaličnih Fe-oblika na kationskim ionoizmjenjivačkim mjestima u zeolitnim kanalima, kao što su binuklearni klasteri željeza, Fe kompleksi na vanjskim površinskim mjestima te amofrni FeO_x smješteni na površini zeolitne čestice, povećavaju specifičnu površinu, što utječe na porast sorpcijskog kapaciteta u odnosu na prirodni zeolit.[18]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitano je vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit iz otopina različitih početnih pH_o vrijednosti.

2.1. Priprava uzoraka zeolita

2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. U laboratoriju je usitnjen na veličinu čestica 0,6-0,8 mm. Uzorak je ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih onečišćenja, osušen pri 60°C i pohranjen u eksikator. Ovako pripremljen uzorak označen je s PZ, a dio uzoraka je preveden u Fe(III)-modificirani oblik.

2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljenom otopinom 0,1 mol/L $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ u acetatnom puferu pri pH=3,6 tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan još jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 mL 4%-tne otopine $NaNO_3$ te je miješan pri 50°C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran s ultračistom vodom (do negativne reakcije na NO_3^-) te miješan još jedan sat s 50 mL 50%-tne otopine etanola pri 50°C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40°C, a potom pohranjen u eksikator i označen s FeZ. Na slici 2.1. prikazana je usporedba prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.



(a) (b)

Slika 2.1. Usporedba prirodnog (a) i Fe(III)-modificiranog zeolita (b).

2.2. Priprava vodene otopine mangana

Vodena otopina mangana pripravljena je otapanjem izračunate mase $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ soli u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 2 L. Potrebna masa $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ soli izračunata je prema formuli (2-1):

$$m\left[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right] = M\left[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right] \cdot c_o\left[Mn\right] \cdot V_{otopine} \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je:

$m\left[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right]$ - masa soli manganovog(II) nitrata

$M\left[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right]$ - molarna masa soli manganovog(II) nitrata

$c_o\left[Mn\right]$ - početna množinska koncentracija vodene otopine mangana

$V_{otopine}$ - volumen vodene otopine mangana.

Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine mangana
Ako je

$c_o\left[Mn\right] = 4{,}680$ mmol/L

$V_{otopine} = 2$L

$M\left[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right] = 251{,}01$ g/mol

slijedi da je:

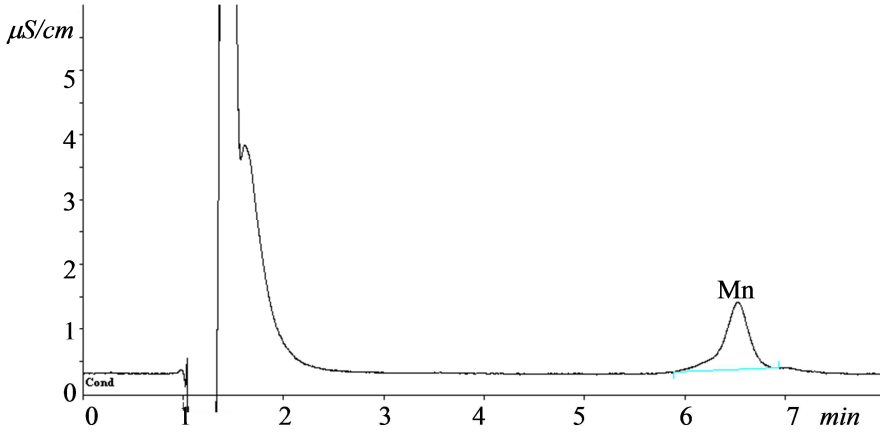
$$m\left[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right] = M\left[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right] \cdot c_o\left[Mn\right] \cdot V_{otopine}$$

$$= 251{,}01 \text{ g/mol} \cdot 0{,}00468 \text{ mol/L} \cdot 2\text{L}$$

$$= 2{,}3494 \text{ g.}$$

2.2.1. Određivanje koncentracije mangana metodom ionske kromatografije

Određivanje koncentracije Mn^{2+} provedeno je metodom ionske kromatografije na ionskom kromatografu Metrohm 761 Compact IC, uz detektor konduktometar. Mjerenje je izvedeno korištenjem kationske kolone "Shodex IC YS-50" uz eluens (mobilna faza) sastava: 6 mmol/L tartarna kiselina i 4 mmol/L oksalna kiselina uz dodatak 5 vol. % acetona u ultračistoj vodi. Električna provodnost eluensa je 700 μS/cm, a protok 1 mL/min. Primjer tipičnog kromatograma prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Primjer kromatograma određivanja mangana.

2.2.2. Priprema vodenih otopina mangana različitih početnih pH_o vrijednosti

Pripremljena vodena otopina mangana, koncentracije 4,680 mmol/L podijeljena je u sedam jednakih dijelova, a u svakoj je namješten početni pH_o u rasponu od pH=2,52 – 8,15 dodatkom 0,1 mol/L HNO_3 ili 0,1 mol/L KOH.

Pribor i kemikalije:

- vodena otopina mangana, $c_o(Mn^{2+})$=4,680 mmol/L
- nitratna kiselina, HNO_3, $c(HNO_3)$=0,1mol/L
- kalijeva lužina, c(KOH)=0,1mol/L
- pH metar "Mettler Toledo".

Postupak:

U staklene čaše od 500 mL ulije se 250 mL početne otopine mangana. Korištenjem pH metra te dodatkom otopine nitratne kiseline ili kalijeve lužine provede se namještanje pH vrijednosti u rasponu pH=2,52-8,15.

2.3. Vezivanje mangana iz vodenih otopina različitih početnih pH_o vrijednosti na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

Vezivanje mangana iz vodenih otopina različitih početnih pH_o vrijednosti na PZ i FeZ provedeno je šaržnim postupkom.

Izvedba eksperimenta.

1,0000 g zeolita, PZ ili FeZ, veličine čestica 0,6-0,8 mm miješan je sa 100 mL pripremljene otopine mangana poznate početne pH vrijednosti (2,52; 3,04; 4,00; 5,10; 6,10; 7,03 i 8,15). Suspenzije su miješane 48 h na laboratorijskoj tresilici (Slika 2.3.) uz brzinu vrtnje od 230-250 okr/min pri 25^{o}C. U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-48 h, provedeno je mjerenje pH vrijednosti suspenzija. Nakon uravnoteženja suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene ostatne koncentracije mangana metodom ionske kromatografije.



Slika 2.3. Laboratorijska tresilica "Heidolph unimax 1010".

3. REZULTATI

Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja mangana na PZ i FeZ uzorak prikazani su u tablicama 3.1 i 3.2.

Tablica 3.1. Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja mangana iz vodenih otopina različitih pH_o na PZ uzorak.

$pH_{vrijeme}$, [min]							
pH_o	pH_{60}	pH_{120}	pH_{240}	pH_{360}	pH_{480}	pH_{1400}	pH_{2880}
2,52	2,68	2,72	2,75	2,76	2,79	2,80	2,80
3,04	3,40	3,47	3,53	3,55	3,58	3,65	3,73
4,00	4,67	4,80	4,84	4,86	4,92	4,93	5,14
5,10	5,28	5,44	5,38	5,34	5,44	5,46	5,55
6,10	5,71	5,78	5,75	5,80	5,87	5,87	5,93
7,03	5,92	5,81	5,81	5,87	5,92	5,96	6,03
8,15	6,13	6,05	6,04	6,06	6,08	6,09	6,21

Tablica 3.2. Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja mangana iz vodenih otopina različitih pH_o na FeZ uzorak.

$pH_{vrijeme}$, [min]							
pH_o	pH_{60}	pH_{120}	pH_{240}	pH_{360}	pH_{480}	pH_{1400}	pH_{2880}
2,52	3,24	3,41	3,51	3,53	3,56	3,54	3,62
3,04	5,95	6,38	6,70	6,85	7,03	7,25	7,25
4,00	6,44	6,72	7,06	7,12	7,58	7,43	7,43
5,10	7,45	7,07	7,32	7,25	7,73	7,49	7,49
6,10	7,69	7,42	7,56	7,48	7,78	7,56	7,56
7,03	7,84	7,52	7,69	7,60	7,81	7,62	7,62
8,15	7,77	7,55	7,66	7,66	7,85	7,64	7,64

Rezultati određivanja ravnotežnih koncentracija, c_e nakon vezivanja mangana na uzorke PZ i FeZ iz vodenih otopina mangana različitih početnih pH_o vrijednosti prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Početne, c_o i ravnotežne koncentracije, c_e, mangana, prije i nakon vezivanja na uzorak PZ i FeZ iz vodenih otopina mangana različitih pH_o vrijednosti.

pH_o	c_o(Mn) [mmol/L]	PZ	FeZ
		c_e(Mn) [mmol/L]	c_e(Mn) [mmol/L]
2,52	4,680	4,579	3,525
3,04	4,680	4,443	3,114
4,00	4,680	4,401	2,582
5,10	4,680	4,341	2,472
6,10	4,680	4,276	2,486
7,03	4,680	4,252	2,501
8,15	4,680	4,274	2,537

4. RASPRAVA

4.1. Analiza rezultata ispitivanja utjecaja pH otopine na ravnotežu vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

Proces vezivanja mangana na zeolit može se odvijati mehanizmom ionske izmjene i adsorpcije, popraćen kompleksacijom i precipitacijom. Na sam proces vezivanja iona utječu parametri kao što su: vrsta uzorka, veličina čestica, hidrodinamički uvjeti, koncentracija i pH vrijednost otopine. Ovisno o pH vrijednosti otopine, mangan može biti prisutan u obliku različitih specija. Reakcije stabilnosti (hidrolize) prikazane su slijedećim jednadžbama: [28]

$$Mn^{2+} + H_2O \leftrightarrow MnOH^+ + H^+ \qquad K_1=10^{-10,6} \qquad (4\text{-}1)$$

$$MnOH^+ + H_2O \leftrightarrow Mn(OH)_2 + H^+ \qquad K_2=10^{-21} \qquad (4\text{-}2)$$

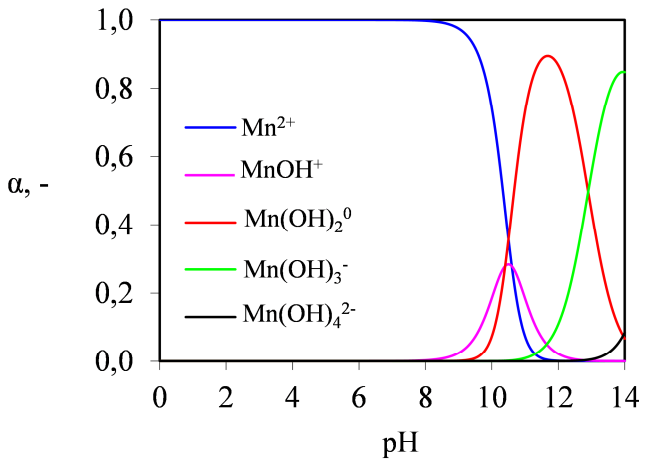
$$Mn(OH)_2 + H_2O \leftrightarrow Mn(OH)_3^- + H^+ \qquad K_3=10^{-33,9} \qquad (4\text{-}3)$$

$$Mn(OH)_3^- + H_2O \leftrightarrow Mn(OH)_4^- + H^+ \qquad K_4=10^{-48,9} \qquad (4\text{-}4)$$

Ukupna koncentracija dana je sljedećom jednadžbom:

$$c_T(Mn) = [Mn^{2+}] + [MnOH^+] + [Mn(OH)_2] + [Mn(OH)_3^-] + [Mn(OH)_4^-] \qquad (4\text{-}5)$$

Iz konstanti stabilnosti pojedinih specija izračunata je raspodjela specija mangana u funkciji promjene koncentracije H^+ iona. Na slici 4.1 je prikazana raspodjela specija mangana u ovisnosti o pH otopine.



Slika 4.1. Raspodjela specija mangana u ovisnosti o pH.

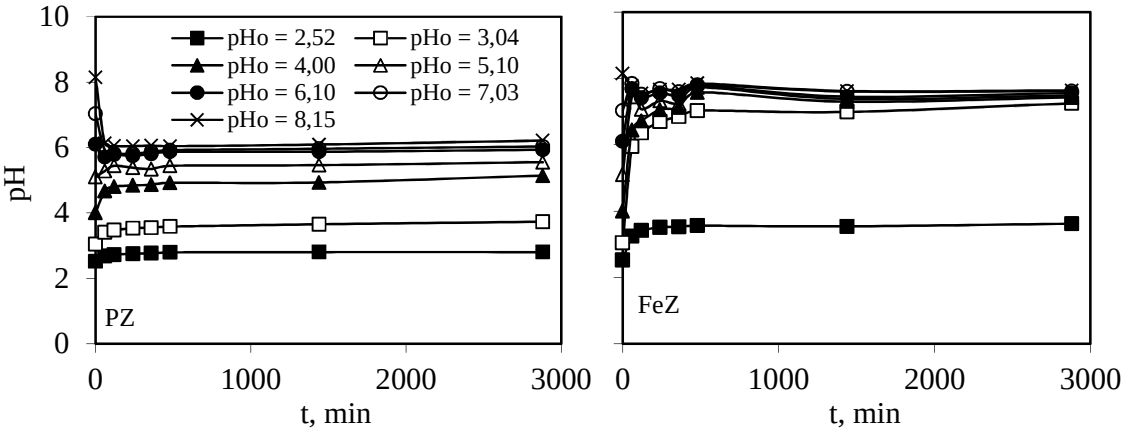
Prema slici 4.1 mangan je prisutan u obliku Mn^{2+} kao dominantna specija do pH<8,60 s udjelom 99%. S porastom pH, raste udio ostalih specija mangana, dok pri pH>9,50 počinje taloženje mangana u obliku manganovog(II) hidroksida. Ovo ukazuje da se proces vezivanja mangana treba provoditi iz vodenih otopina početnih pH_o vrijednosti do pH=9,5. Stoga je utjecaj pH vrijednosti otopine na ravnotežu vezivanja mangana na uzorak PZ i FeZ je ispitan pri pH_o=2,52-8,15.

Tijekom eksperimenta praćene su:

- pH vrijednosti suspenzije tijekom vezivanja mangana na PZ i FeZ
- koncentracije mangana u ravnoteži.

4.1.1. Praćenje pH suspenzija tijekom vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

Rezultati vremenskog praćenja promjene pH suspenzija prikazane su na slici 4.2.

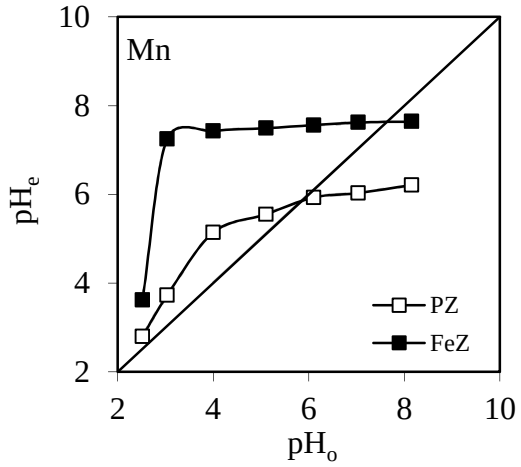


Slika 4.2. Promjene pH vrijednosti suspenzija tijekom vezivanja nikla na PZ i FeZ iz otopina različitih pH_o vrijednosti.

Kod PZ uzorka pri pH_o=2,52 gotovo ne dolazi do porasta pH s vremenom, dok je pri pH_o=3,04-5,10 primijećen blagi porast pH za 0,45-1,14 pH jedinica. Iznimka ovom ponašanju uočena je pri pH_o=6,10-8,15 gdje je uočen pad pH vrijednosti na pH~6. Kod FeZ uzorka pri pH_o=2,52 uočen je blagi porast pH dok za sve ostale početne pH_o vrijednosti ravnotežne pH vrijednosti teže prema pH~7,5.

Porast i pad pH vrijednosti suspenzija posljedica je interakcije u sustavu zeolit - vodena otopina mangana različitih početnih pH_o vrijednosti. Rezultati ukazuju da

promjena pH iz kiselog područja kod oba uzorka zeolita pokazuje tendenciju neutralizacije početne pH_o vrijednosti nakon vezivanja metalnog iona. Ovaj efekt posebno je izražen za uzorak FeZ i vrlo je bitan za primjenu zeolita u obradi otpadnih voda različitih početnih pH_o vrijednosti (slika 4.3).



Slika 4.3. Promjene pH tijekom vezivanja mangana iz otopina različitih pH_o vrijednosti na PZ i FeZ.

pH vrijednost pri kojoj dolazi do taloženja mangana, pH_t može se izračunati poznavanjem konstante produkta topljivosti (K_{pt}) i koncentracije metalnog iona u otopini prema jednadžbi (4-6).

$$pH_t = 14 - \log\sqrt{\frac{[Mn]}{K_{pt}}} \qquad (4\text{-}6)$$

Reakcija nastajanja taloga prikazana je sljedećom jednadžbom:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 \qquad K_{pt}=1{,}90\cdot 10^{-13} \qquad (4\text{-}7)$$

Kako bi se ispitalo da li je tijekom vezivanja mangana na uzorcima zeolita došlo do njegovog taloženja, primjenom jednadžbe (4-6) izračunate su pH_t vrijednosti. U tablici 4.1 prikazane su uspoređene vrijednosti taložnog pH_t s eksperimentalno određenim početnim i ravnotežnim pH vrijednostima otopina mangana.

Tablica 4.1. Usporedba taložnih pH_t s početnim i ravnotežnim pH vrijednostima za vezivanje mangana na uzorke PZ i FeZ.

pH_o	pH_t	PZ		FeZ	
		pH_e	pH_t	pH_e	pH_t
2,52	8,80	2,80	8,81	3,62	8,87
3,04	8,80	3,73	8,82	7,25	8,89
4,00	8,80	5,14	8,82	7,43	8,93
5,10	8,80	5,55	8,82	7,49	8,94
6,10	8,80	5,93	8,82	7,56	8,94
7,03	8,80	6,03	8,83	7,62	8,94
8,15	8,80	6,21	8,82	7,64	8,94

Iz tablice 4.1 se uočava da su vrijednosti ravnotežnih pH_e ispod računski određenih taložnih pH_t za oba zeolitna uzorka i početne otopine mangana. Ovim je potvrđeno da tijekom eksperimenta nije došlo do taloženja mangana.

4.1.2. Praćenje koncentracija mangana u ravnoteži

Na temelju rezultata koncentracija mangana nakon uspostave ravnoteže prikazanih u tablici 3.3 izračunate su količine vezanog mangana po jedinici mase zeolita, q_e i stupanj vezivanja, α prema jednadžbama (4-8) i (4-9).

Primjer proračuna količine vezanog mangana po gramu zeolita, q_e:

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V_{otopine}}{m_{zeolita}} \qquad (4\text{-}8)$$

Ako je:

c_o = 4,680 mmol Mn/L

c_e = 4,579 mmol Mn/L

$m_{zeolita}$ = 1,0000 g

$V_{otopine}$ = 0,1 L

slijedi da je:

$$q_e = (4{,}680\,\text{mmol/L} - 4{,}579\,\text{mmol/L}) \cdot \frac{0{,}1\,\text{L}}{1{,}0000\,\text{g}}$$

$$q_e = 0{,}010\,\text{mmol Mn/g zeolita.}$$

Primjer proračuna stupnja vezivanja, α:

$$\alpha = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100,\ \% \qquad (4\text{-}9)$$

Ako je:

c_o = 4,680 mmol Mn/L

c_e = 4,579 mmol Mn/L

slijedi da je:

$$\alpha = \frac{(4{,}680\,\text{mmol/L} - 4{,}579\,\text{mmol/L})}{4{,}680\,\text{mmol/L}} \cdot 100$$

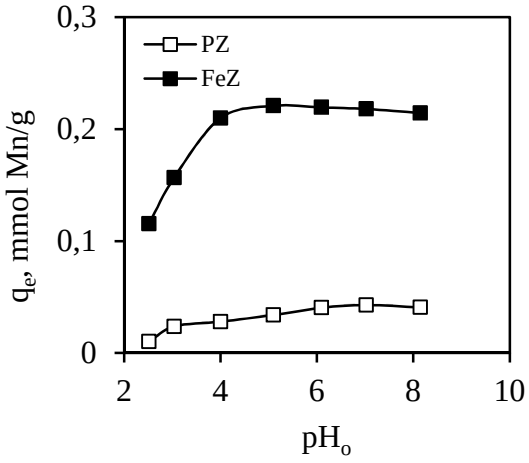
$$\alpha = 2{,}16\,\%\,.$$

Rezultati količine vezanog mangana po jedinici mase zeolita, q_e te stupanj vezivanja, α za PZ i FeZ uzorak prikazani su u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Količina vezanog mangana i stupanj vezivanja za PZ i FeZ uzorak

pH_o	PZ		FeZ	
	q_e [mmol/g]	α [%]	q_e [mmol/g]	α [%]
2,52	0,010	2,16	0,116	24,69
3,04	0,024	5,07	0,157	33,45
4,00	0,028	5,98	0,210	44,83
5,10	0,034	7,24	0,221	47,18
6,10	0,040	8,63	0,219	46,88
7,03	0,043	9,15	0,218	46,57
8,15	0,041	8,67	0,214	45,80

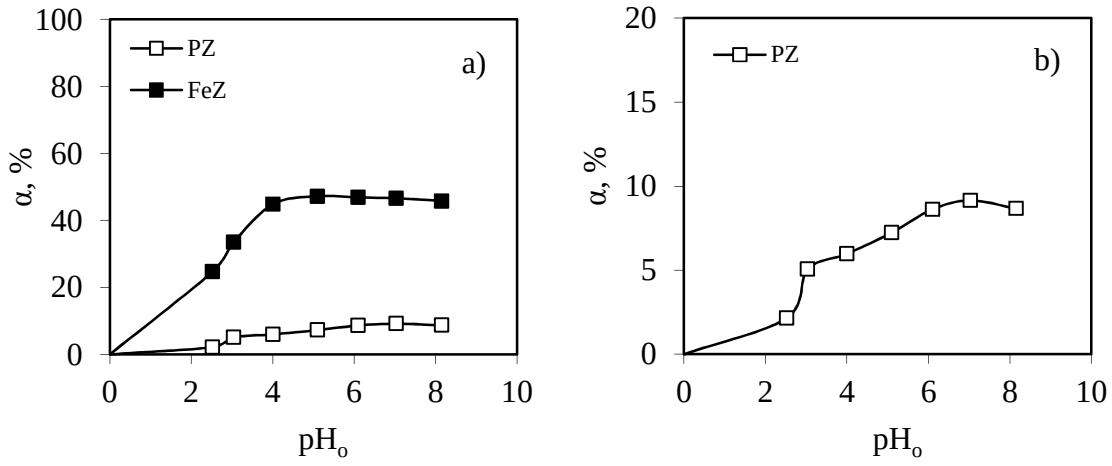
Rezultati količine vezanog mangana po gramu zeolita, q_e u ovisnosti o različitim početnim pH_o vrijednostima otopina mangana prikazani su na slici 4.4.



Slika 4.4. Ovisnost količine vezanog mangana na PZ i FeZ u ovisnosti o različitim pH_o vrijednostima otopina mangana.

Za oba zeolitna uzorka, količina vezanog mangana raste s porastom pH_o vrijednosti otopine, nakon čega se uspostavlja ravnoteža i q_e se ne mijenja. Pri pH>6,10 za PZ i pH>4,00 za FeZ uzorak, količina vezanog mangana iznosi ~0,040 mmol Mn/g PZ i ~0,210 mmol Mn/g FeZ. Rezultati ukazuju da je količina vezanog mangana na FeZ ~5 puta veća u odnosu na PZ.

U praktičnoj primjeni, od interesa je ostvariti što veći stupanj vezivanja metalnog iona na zeolitu. Svaki metalni kation pokazuje relativno usko pH područje unutar kojeg stupanj vezivanja naglo poraste od 0% do 100%. Ovo pH područje se naziva sorpcijski rub (*engl. sorption edge*) i ovisi o vrsti metalnog kationa, vrsti i količini zeolita, kao i o interakcijama zeolit-vodena otopina metalnog kationa.[29] S ciljem određivanja pH područja u kojem stupanj vezivanja mangana na zeolitnim uzorcima naglo raste, ovisnost stupnja vezivanja o pH_o grafički je prikazana na slici 4.5.

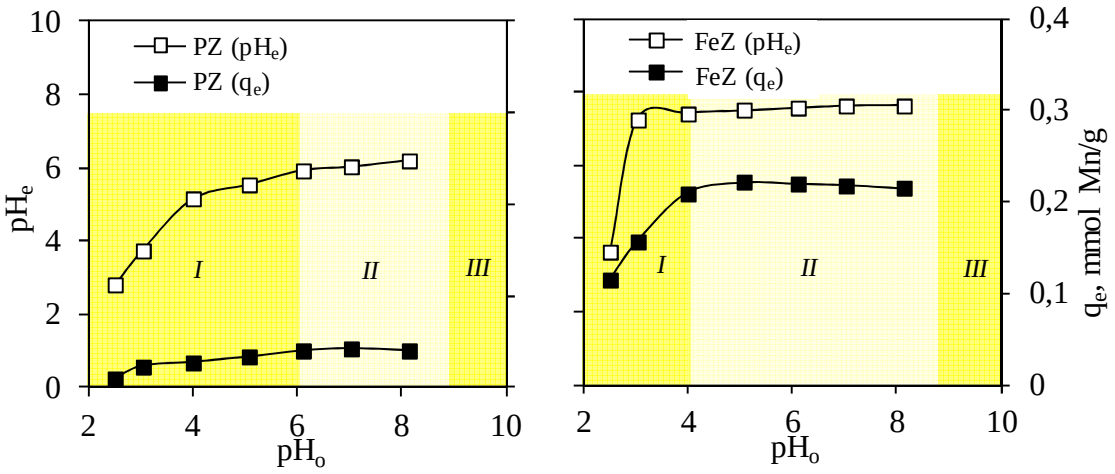


Slika 4.5. a) Ovisnost stupnja vezivanja, α o različitim početnim pH_o vrijednostima otopina mangana na PZ i FeZ. b) Ovisnost stupnja vezivanja, α o različitim početnim pH_o vrijednostima otopina mangana na PZ.

Sa slike 4.5. se uočava da uzorak FeZ pokazuje sorpcijski rub pri pH_o=2-4, dok PZ pri pH=2-6 (slika 4.5. b). Nakon područja sorpcijskog ruba, stupanj vezivanja postaje konstantan. Ovi rezultati ukazuju na tri pH područja u kojem se vezivanje mangana na PZ i FeZ odvija:

- zona I (područje sorpcijskog ruba, ispod optimalnog pH područja)
- zona II (maksimalni stupanj vezivanja, optimalno područje pH)
- zona III (taloženje, iznad optimalnog pH područja).

Ove zone su prikazane na slici 4.6.



Slika 4.6. Ovisnost pH_e i stupnja vezivanja, α o pH_o za vezivanje mangana na PZ i FeZ.

Krivulje ovisnosti ravnotežnog pH_e i stupnja vezivanja, α imaju isti trend porasta s porastom pH_o vrijednosti otopine za oba zeolitna uzorka. U zoni I je uočen minimalni stupanj vezivanja mangana na oba zeolitna uzorka što se može pripisati kompeticijskom efektu H^+ iona s ionima mangana. Kao posljedica interakcija zeolit-otopina, ravnotežni pH_e se povećava s povećanjem pH_o. Daljnjim porastom pH_o vrijednosti početne otopine mangana iznad pH=6 za PZ, odnosno iznad pH=4 za FeZ postiže se konstantan pH_e i maksimalan stupanj vezivanja mangana, ~9% na PZ, dok na FeZ iznosi ~46%. Ovo pH područje odgovara zoni optimalnog pH područja (Zona II).

Rezultati ukazuju da vezivanje mangana treba izvesti u rasponu pH=6-8 na PZ, odnosno na FeZ u rasponu pH=4-8. Zbog interakcija zeolit-vodena otopina mangana, vidljivo je da se ravnotežni pH otopine može koristiti kao jednostavan indikator za utvrđivanje područja sorpcijskog ruba i optimalnog pH područja. Međutim, u sustavima s FeZ postižu se nešto viši pH_e, tako da je važno kontrolirati omjer zeolit/otopina, kako bi se spriječilo taloženje mangana.

Rezultati ukazuju da bi se FeZ uzorak mogao primijeniti kao ispuna za permeabilnu reaktivnu barijeru jer je pokazao značajno veću količinu vezanog mangana i stupanj vezivanja u odnosu na PZ uzorak kao i veće pH područje primjene.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Promjene pH suspenzija tijekom vezivanja mangana na uzorke zeolita iz otopina različitih pH_o pokazuju porast i pad pH vrijednosti. Kod uzorka PZ uočen je blagi porast pH za sustave s $3,04<pH_o<5,10$ dok je za sustave s $pH_o=6,10\text{-}8,15$ uočen lagani pad pH vrijednosti na pH~6. Uzorak FeZ pokazuje porast pH na pH~7,5 za sve početne pH_o vrijednosti osim $pH_o=2,52$.

- Tijekom procesa vezivanja mangana na uzorcima zeolita nije došlo do taloženja mangana, što je potvrđeno izračunavanjem taložne pH_t vrijednosti na temelju poznavanja ravnotežne koncentracije mangana u otopini i konstante produkta topljivosti $Mn(OH)_2$.

- Ravnotežna količina vezanog mangana po gramu zeolita, q_e za oba uzorka raste s porastom pH_o do postizanja konstantne vrijednosti. Pri pH>6,10 za PZ i pH>4,01 za FeZ uzorak, q_e iznosi ~0,040 mmol Mn/g PZ i ~0,210 mmol Mn/g FeZ. Rezultati ukazuju da je količina vezanog mangana na FeZ ~5 puta veća u odnosu na PZ.

- Vezivanje mangana na PZ i FeZ odvija se u tri pH područja:
  - zona I (područje sorpcijskog ruba, ispod optimalnog pH područja)
  - zona II (maksimalni stupanj vezivanja, optimalno područje pH)
  - zona III (taloženje, iznad optimalnog pH područja).

- Područje sorpcijskog ruba, odgovara pH području, $pH_o=2\text{-}6$ za PZ, odnosno $pH_o=2\text{-}4$ za FeZ. Ovo pH područje odgovara zoni I, gdje je uočen minimalni stupanj vezivanja mangana na oba zeolitna uzorka što se može pripisati kompeticijskom efektu H^+ s ionima mangana. U ovoj zoni dolazi do porasta ravnotežnog pH_e kao posljedica interakcija zeolit-otopina.
- U zoni II (područje optimalnog pH) vrijednosti α i pH_e poprimaju konstantnu vrijednost za oba uzorka zeolita.
- U Zoni III (područje pH>9,5) dolazi do taloženja mangana u obliku $Mn(OH)_2$.

- Vezivanje mangana treba izvesti u rasponu pH=6-8 na PZ, odnosno na FeZ u rasponu pH=4-8.
- FeZ uzorak se može primijeniti kao aktivni materijal za PBR.

6. LITERATURA

1. Opća i nacionalna enciklopedija u 20 knjiga, Pro Lexis d.o.o., Zagreb 2007., str. 262.
2. B. J. Alloway, D. C. Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ, UK (1993) 140-164.
3. URL: http://www.klix.ba/scitech/nauka/snazne-vulkanske-erupcije-ipak-su-uzrok-najveceg-izumiranja-u-historiji/131224063 (10.05.2016.).
4. Ina Baletić, Vezivanje olova na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit-utjecaj početne pH vrijednosti otopine, Završni rad, Split, rujan 2015.
5. URL: http://va.water.usgs.gov/online_pubs/WRIR/99-4238/99-4238.html (10.05.2016.).
6. Tehnička enciklopedija (sv. 7), Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 1992., 654-664.
7. URL: http://informatika-vg.weebly.com/blog/mangan-mn-milos-elez (10.05.2016).
8. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Mangan (10.05.2016.)
9. URL: http://www.riteh.uniri.hr/media/filer_public/9a/e8/9ae892ed-bfde-4020-a18e-eedeedb1ac05/doktorska_disertacija_karlo_nad.pdf (10.05.2016.)
10. Marija Sikavica, Modificirani prirodni zeoliti kao obećavajući materijal za in situ remedijaciju okoliša, Završni rad, Split, srpanj 2013.
11. URL:https://repozitorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A563/datastream/PDF/view (10.05.2016.).
12. URL: www.ss-medicinska-ri.skole.hr/dokumenti?dm_document_id=3069&dm_dnl=1, (10.05.2016.).
13. URL: https://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/3-godina-preddiplomskog-studija/oneciscenje-i-zastita-voda (10.05.2016.).
14. URL: http://www.euroaquaing.com/zeljezo-i-mangan-u-vodi-za-pice/ (10.05.2016.).
15. URL: http://www.mojezdravlje.net/Bolesti/781/vitamini/Mangan.aspx (10.05.2016.).
16. N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Univerzitet u Beogradu, bio Graf Zemun, 2006.
17. URL: http://www.geochem.geos.vt.edu/fluids/projects.shtml (10.05.2016.).

18. Marin Ugrina: Kemijska modifikacija prirodnog zeolita, Seminarski rad za kvalifikacijski ispit, Split, rujan 2010.
19. URL: http://pulsarplanet.pl/klinoptiolit-usa-p-11546.html (13.05.2016.).
20. URL: http://geomania.hu/asvanygal.php?lelohely=305&asvid=144 (13.05.2016.).
21. URL: http://www.sberatelmineralu.cz/prodane-kameny/mordenit-4570.html (13.05.2016.).
22. URL: http://www.mineralscollector.com/prodane-kameny/erionit.html (13.05.2016.).
23. URL: http://www.mineralien-fossilien.com/verkauft-Mineralien-Fossilien/Minerale/Heulandit-Stilbit-Mineralien-Jalgaon-Indien.html (16.05.2016.).
24. URL: http://www.intechopen.com/books/water-treatment/natural-zeolites-in-water-treatment-how-effective-is-their-use (16.05.2016.).
25. URL: http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm, (16.05.2016.).
26. URL: http://ecoideas.ca/how-does-zeolite-work, (16.05.2016.).
27. URL: http://zeolitt.no/tribomechanics/ (16.05.2016.).
28. M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, Comparative Study of Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+}, Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption, Sep. Sci. Techol. **43** (2008) 2117-2143.
29. K. S. Smith, 1999, "Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits", Chapter 7, in The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, Vol. 6A, G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Eds.) Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., 1999, 161-182.