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

Čović, Anđela

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:167:785686

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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

ZAVRŠNI RAD

ANĐELA ČOVIĆ

Matični broj: 1054

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

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

ZAVRŠNI RAD

ANĐELA ČOVIĆ
Matični broj: 1054

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

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

BACHELOR THESIS

ANĐELA ČOVIĆ
Parent number: 1054

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

Anđela Čović, 1054

Sažetak:

U radu je ispitan utjecaj početne pH vrijednosti otopine u rasponu pH_o=2,47-7,02 na vezivanje nikla na prirodni (PZ) i Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) iz otopine početne koncentracije, c_o(Ni)=4,266 mmol/L. Nakon uspostave ravnoteže, u filtratu su određene ravnotežne koncentracije nikla u otopini i ravnotežni pH_e. Iz eksperimentalnih rezultata izračunata je količina vezanog nikla po gramu zeolita, q_e i stupanj vezivanja, α. Rezultati ukazuju da količina vezanog nikla, q_e i stupanj vezivanja, α rastu s porastom pH_o vrijednosti otopine. Maksimalna količina vezanog nikla u iznosu 0,050 mmol Ni/g PZ u području 5,05<pH<7,02, odnosno 0,240 mmol Ni/g FeZ u području 4,03<pH<7,02. Navedeni raspon pH predstavlja optimalno pH područje za vezivanje nikla na zeolitne uzorke.

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

Rad sadrži: 42 stranice, 22 slike, 10 tablica, 49 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - predsjednica
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Dr. sc. Marin Ugrina - član-mentor

Datum obrane: 15. rujna 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: Technical 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 NICKEL ON NATURAL AND Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE – INFLUENCE OF INITIAL pH VALUE OF THE SOLUTION

Anđela Čović, 1054

Abstract:

This paper investigate the influence of the initial pH of the solution in range pH_o=2.47-7.02 on nickel removal onto natural (PZ) and Fe(III)-modified zeolite (FeZ) from the solution of the initial concentration, c_o(Ni)=4,266 mmol/l. After equilibration, the concentrations of nickel as well as equilibrium pH_e in supernatants are determined. From the experimental results the amount of sorbed nickel 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 nickel was 0,050 mmol Ni/g PZ in the range of 5,05<pH<7,02, and 0,240 mmol Ni/g FeZ in the ragge of 4,03<pH<7,02. The specified pH range is an optimum pH range for the sorption of nickel onto zeolite samples.

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

Thesis contains: 42 pages, 22 figures, 10 tables, 49 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Nediljka Vukojević Medvidović, Associate professor - chair person
2. PhD Miroslav Labor, Associate professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Research Associate - supervisor

Defence date: 15 September 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.

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

Također, zahvaljujem se svim svojim prijateljima, koji su uvijek bili uz mene i bez kojih cijeli tijek mog studiranja nebi prošao tako lako.

Ipak, najveću zaslugu za moj postignut uspijeh pripisujem svojoj majci i bratu, koji su uvijek bez obzira na životne poteškoće bili uz mene, podržavali me i upućivali na pravi put.

Veliko HVALA svima!

Anđela Čović

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

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

2. Pripremiti vodenu otopine nikla početne koncentracije 4,266 mmol Ni/L otapanjem soli $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u ultračistoj vodi. Odrediti početnu koncentraciju otopine metodom ionske kromatografije. Pripravljenu otopinu podijeliti u šest dijelova te podesiti početni pH_o u rasponu pH=2,47-7,02 dodatkom 0,1 mol/L HNO_3 ili 0,1 mol/L KOH.

3. Provesti proces vezivanja nikla 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 nikla u otopini metodom ionske kromatografije.

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

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj početne pH vrijednosti otopine u rasponu pH_o=2,47-7,02 na vezivanje nikla na prirodni (PZ) i Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) iz otopine početne koncentracije, c_o(Ni)=4,266 mmol/L. Nakon uspostave ravnoteže, u filtratu su određene ravnotežne koncentracije nikla u otopini i ravnotežni pH_e. Iz eksperimentalnih rezultata izračunata je količina vezanog nikla po gramu zeolita, q_e i stupanj vezivanja, α. Rezultati ukazuju da količina vezanog nikla, q_e i stupanj vezivanja, α rastu s porastom pH_o vrijednosti otopine. Maksimalna količina vezanog nikla u iznosu 0,050 mmol Ni/g PZ u području 5,05<pH<7,02, odnosno 0,240 mmol Ni/g FeZ u području 4,03<pH<7,02. Navedeni raspon pH predstavlja optimalno pH područje za vezivanje nikla na zeolitne uzorke.

Ključne riječi: nikal, 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=2.47-7.02 on nickel removal onto natural (PZ) and Fe(III)-modified zeolite (FeZ) from the solution of the initial concentration, c_o(Ni)=4,266 mmol/l. After equilibration, the concentrations of nickel as well as equilibrium pH_e in supernatants are determined. From the experimental results the amount of sorbed nickel 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 nickel was 0,050 mmol Ni/g PZ in the range of 5,05<pH<7,02, and 0,240 mmol Ni/g FeZ in the range of 4,03<pH<7,02. The specified pH range is an optimum pH range for the sorption of nickel onto zeolite samples.

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

SADRŽAJ

Str

UVOD..... 1

1. OPĆI DIO..... 2

1.1. Teški metali..... 3

1.1.1. Izvori teških metala..... 3

1.2. Nikal..... 5

1.2.1. Svojstva nikla..... 5

1.2.2. Dobivanje i uporaba nikla..... 6

1.2.3. Izvori onečišćenja niklom..... 7

1.2.4. Utjecaj nikla na zdravlje čovjeka..... 9

1.3. Zeoliti..... 10

1.3.1. Struktura zeolita..... 11

1.3.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita..... 13

1.3.3. Primjena prirodnih zeolita..... 14

1.4. Modifikacija prirodnih zeolita..... 16

1.4.1. Fizikalna modifikacija zeolita..... 16

1.4.2. Kemijska modifikacija zeolita..... 17

2. EKSPERIMENTALNI DIO..... 19

2.1. Priprava uzoraka zeolita..... 20

2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita..... 20

2.1.2. Priprava uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita..... 20

2.2. Priprava vodenih otopina nikla..... 21

2.2.1. Određivanje koncentracije nikla metodom ionske kromatografije……. 22

2.2.2. Priprema vodenih otopina nikla različitih početnih pH_o vrijednosti…..... 22

2.3. Vezivanje nikla iz vodenih otopina različitih početnih pH_o vrijednosti na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit……...….... 23

3. REZULTATI..... 24

4. RASPRAVA…..……..…… 27

4.1. Analiza rezultata ispitivanja utjecaja pH otopine na ravnotežu vezivanja nikla na prirodni i Fe(III)- modificirani zeolit..... 28

4.1.1. Praćenje pH suspenzija tijekom vezivanja nikla na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit..... 29

4.1.2. Praćenje koncentracija nikla u ravnoteži..... 31

5. ZAKLJUČAK..... 36
6. LITERATURA..... 38

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 biološki 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 nikla na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.

1. OPĆI DIO

1.1. Teški metali

Teški metali su značajne onečišćujuće tvari u okolišu, a njihova toksičnost problem je od značaja iz ekoloških, evolucijskih i nutritivnih razloga. Pojam "teški metali" odnosi se na bilo koji metalni element koji ima relativno visoku gustoću, veću od 4 g/cm^3 i koji je toksičan ili otrovan čak i pri niskoj koncentraciji. U teške metale spadaju olovo (Pb), kadmij (Cd), nikal (Ni), kobalt (Co), željezo (Fe), cink (Zn), krom (Cr), arsen (As), srebro (Ag), bakar (Cu), mangan (Mn), selen (Se) i živa (Hg).[1] Teški metali se klasificiraju kao esencijalni i neesencijalni. Esencijalni su važni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a obuhvaćaju Fe, Cu, Mn, Zn, Cr i Se.[2] Njihov nedostatak u organizmu može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme. Manjak željeza uzrokuje anemiju, a manjak kroma dijabetes.[3] Neesencijali teški metali, često nazvani i toksični metali, obuhvaćaju Pb, Hg, Cd i As. Nepotrebni su za ljudski organizam i toksični su u svim koncentracijama.[1]

Teški metali prolaze biogeokemijski ciklus s različitim vremenom zadržavanja u biosferi (atmosfera, hidrosfera i litosfera). Poremećaji u biogeokemijskom ciklusu metala kao i njihove povećane koncentracije u biosferi rezultat su ljudske aktivnosti. Općenito se može reći da se u atmosferi zadržavaju od nekoliko dana do nekoliko tjedana, u svježoj vodi mjesecima i godinama, u oceanima tisuće godina, u morskim sedimentima i u zemlji stotinama godina. Njihovo zadržavanje u organizmu čovjeka može biti nekoliko dana, ali i godinama.[4]

1.1.1. Izvori teških metala

Teški metali u biosferi mogu biti prisutni iz prirodnih i antropogenih izvora.

Prirodni izvori teških metala

Najvažniji prirodni izvori teških metala su geološki materijali i stijene. Sastav i koncentracija teških metala u biosferi ovisi o vrsti stijene i uvjetima u okolišu. Magmatske stijene imaju znatne količine Mn, Co, Ni, Cu i Zn, dok sedimentne stijene i škriljevci imaju najveću koncentraciju Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg i Pb. Vulkani emitiraju visoke količine Al, Zn, Mn, Pb, Ni, Cu i Hg uz otrovne i štetne plinove. Prašina nošena vjetrom sadrži visoku količinu Fe i manje količine Mn, Zn, Cr, Ni i Pb. Također, šumski požari su prenositelji teških metala u atmosferu.[1]

Antropogeni izvori teških metala

Antropogeni izvori emisija teških metala su razni industrijski točkasti izvori, uključujući nekadašnje i sadašnje rudarske stanice, ljevaonice i topionice, poljoprivredne aktivnosti i promet. Na ovaj način se teški metali mogu emitirati u okoliš u elementarnom obliku ili u spojevima (organski i anorganski).[1]

Pare teških metala poput As, Cd, Cu, Pb, Sn i Zn u kombinaciji s vodenom parom u atmosferi formiraju aerosoli. Nastale aerosoli se raspršuju vjetrom (suho taloženje) ili s oborinama (mokro taloženje) što uzrokuje onečišćenje tla ili vode. Sagorijevanje ugljena, nafte i naftnih derivata pridonose emisiji Se, B, Cd, Cu, Zn, Cs i Ni. Umjetna gnojiva i pesticidi najvažniji su izvori teških metala u poljoprivrednim tlima uz kalcifikaciju, kanalizacijski mulj te navodnjavanje. Ostali izvori teških metala uključuju spaljivanje otpada, odlagališta otpada i promet.[1] U tablici 1.1. navedeni su antropogeni izvori nekih teških metala u okolišu.

Tablica 1.1. Primjeri industrija koje emitiraju teške metale[3]

INDUSTRIJSKA GRANA	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Pb**	**Ni**	**Sn**	**Zn**
Papirna industrija	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokemija	+	+	-	+	+	-	+	+
Proizvodnja klora	+	+	-	+	+	-	+	+
Industrija gnojiva	+	+	+	+	+	+	-	+
Željezare i čeličane	+	+	+	+	+	+	+	+

1.2. Nikal

Ime nikal potječe od staronjemačkih pogrdnih naziva kojima su saski rudari nazivali rude koje se nisu mogle iskoristiti za dobivanje bakra. Poznat je od 18 stoljeća, kao sastojak crvenosmeđe rude nikelin, poznate i pod nazivom *kupfernickel*, u prijevodu vražji bakar. Naziv potječe zbog toga što je ruda izgledom podsjećala na bakar, koji se iz nje nije mogao dobiti pa se zbog toga upotrebljavala samo za bojanje stakla u zelenu boju.[5,6]

Uporaba nikla bila je dugo neznatna i beznačajna, sve do oko 1850. godine kada su mnoge države počele upotrebljavati nikal za kovanje novca. Široka industrijska uporaba nikla počinje tek pronalaskom velikih ležišta nikla u Novoj Kaledoniji (Francuska), a potom u Kanadi.[7]

1.2.1. Svojstva nikla

Nikal je metal srebrenkastobijele boje sa karakterističnim sjajem, veoma kovan, tvrd i žilav. Na slici 1.1. prikazan je nikal u elementarnom stanju.



Slika 1.1. Elementarni nikal[8]

Nikal se može obrađivati svim postupcima do veoma tankih folija, cijevi i traka. Teško je topljiv metal te se koristi pri visokim temperaturama. Na zraku ne oksidira te ni pri zagrijavanju do 500˚C.[9] U tablici 1.2. prikazana su osnovna svojstva nikla.

Tablica 1.2. Osnovna svojstva nikla

Simbol	Ni	**Talište**	1455°C
Atomski broj	28	**Vrelište**	2913°C
Relativna atomska masa	58,71	**Toplina taljenja**	17,48 kJ/mol
Gustoća	8,9 g/cm (20˚C)	**Toplina isparavanja**	377,5 kJ/mol

Nikal je metal srednje reaktivnosti, pri normalnim uvjetima (temperatura i tlak) otporan je na djelovanje atmosferskih plinova, vode, halogenih elemenata, sumpora i dr. U obliku praha lako upija vodu te reagira sa sumporom, antimonom, fosforom, arsenom i selenom, a s kisikom iz zraka reagira pri temperaturama višim od 300°5C.[9]

Pri sobnoj temperaturi slabo je feromagnetičan i to svojstvo zadržava do 340°C. Prilično je otporan prema koroziji u raznim sredinama. Neprerađeni, sirovi nikal kao komercijalni proizvod pojavljuje se na tržištu u obliku zrnaca, elektrolitičkog nikla, feronikla, finog praha, ingota i prešanih briketa. Čistoća mu je oko 99%, a glavne primjese su bakar (0,25%) i ugljik (0,15%).[10]

1.2.2. Dobivanje i uporaba nikla

Rude bogate niklom prerađuju se direktno pirometalurškim postupcima, dok se siromašne rude po pravilu prethodno obogaćuju. Sulfidne niklove rude se tale te prevode u metalni nikal. Za odjeljivanje nikla od bakra u toku prerade bakar-niklovih ruda primjenjuje se selektivna flotacija, karbonilni postupak te hidrometalurški postupci. Za preradu oksidnih niklovih ruda primjenjuju se dva pirometalurška postupka:[9]

- redukcijsko-sulfidirajuće otapanje na kamenac i njegova prerada u metalni nikal
- redukcijsko otapanje niklovih ruda na feronikal.[9]

Zbog velike otpornosti na koroziju nikal se koristi za izradu: opreme za prehrambenu i kemijsku industriju, konstrukcijskih dijelova u brodogradnji, metalnog kovanog novca, posuda te za prekrivanje površina mnogih metala elektrolitičkim niklovanjem aluminija, magnezija i željeza, odnosno čelika.

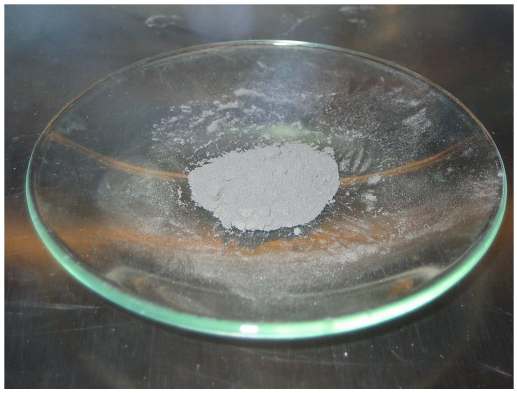
Koristi se kao legirajući metal pri proizvodnji nehrđajućih i vatrootpornih čelika. Zajedno s drugim legirajućim elementima (krom, molbiden, bakar) upotrebljava se za dobivanje tzv. niklova željeza, koji služi u proizvodnji lokomotiva, strojeva za rezanje metala, kovačkih alata, dijelova motora sa unutarnjim sagorijevanjem itd. Krom-niklove

legure postojane su na temperaturama do 600˚C te služe za izradu lopatica reaktivnih motora, vatrostalnih cijevi i ostalih dijelova reaktivnih motora i stacionarnih turbina. Danas se niklove legure koriste i u nuklearnim reaktorima.[9]

Značajna primjena nikla je i u proizvodnji alkalnih željezo-niklovih i nikal-kadmijevih akumulatora (Slika 1.2.), te kao i katalizatora u kemijskoj industriji u reakcijama hidrogenacije. Među najpoznatijim niklovim katalizatorima je Raney nikal (Slika 1.3.), skeletni katalizator koji se proizvodi izluživanjem aluminija iz legura sa niklom.[10]



Slika 1.2. Ni baterije[11]



Slika 1.3. Suho aktivirani katalizator, Raney nikal[12]

1.2.3. Izvori onečišćenja niklom

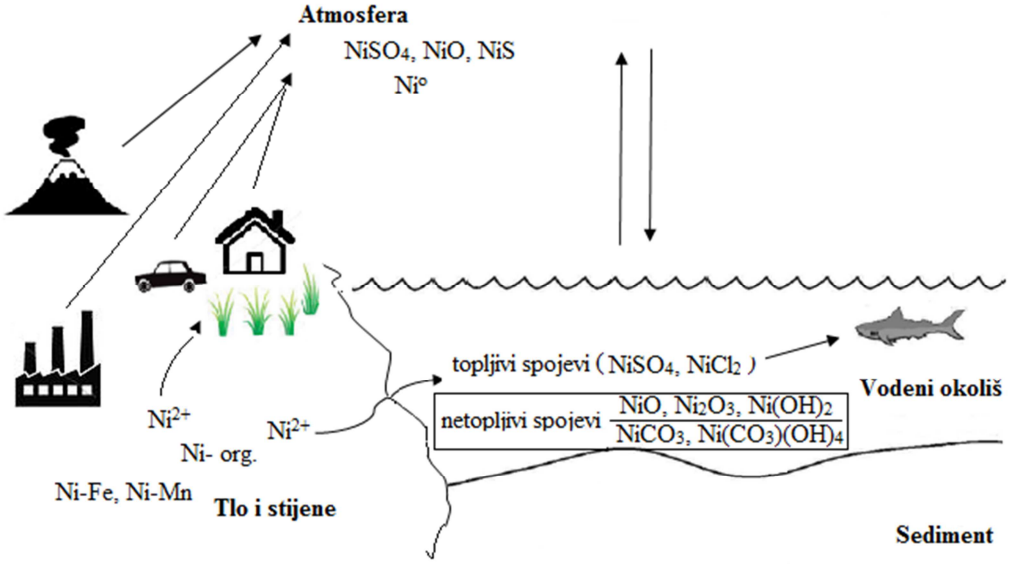
Najvažniji izvori onečišćenja niklom su iz antropogenih izvora, a zbog različite uporabe nikla u industriji, najveća koncentracija nikla je u industrijskim otpadnim vodama. Izvori nikla u okoliš obuhvaćaju i rudnike, metaloprerađivačku djelatnost, spaljivanje i odlaganje otpada te promet. Međutim, daleko najznačajniji izvor je sagorijevanje fosilnih goriva, prvenstveno ugljena i nafte. Pri visokim temperaturama, nikal se otpušta u atmosferu u obliku lebdećih čestica te u plinovitoj formi. Plinoviti nikal se adsorbira na fine lebdeće čestice koje u atmosferi mogu ostati tridesetak dana.[13,14]

Mineralna gnojiva sadrže nikal, a u fosfornim gnojivima njegova koncentracija je veća u odnosu na druga gnojiva. Emisija Ni u atmosferu od sagorijevanja goriva i ulja iznosi 26.700 t Ni godišnje. Koncentracija Ni u atmosferi sagorijevanja diesel goriva kreće se od 500 do 10.000 mg/L.[15]

Na području Europe, zakonskim propisima ograničavaju se emisije nikla u okoliš i potiče se sve veća uporaba obnovljivih izvora energije. No izgaranje goriva, i dalje

ostaje primarni izvor onečišćenja, koji iz industrijskih i komunalnih izvora doprinosi sa čak 50 % ukupnih emisija.[16]

Nikal u okolišu može postojati u različitim oksidacijskim stanjima, najčešći je +2. Distribucija nikla u okolišu, što je prikazano na slici 1.4. ovisi o prirodi kemijskog spoja u uvjetima u okolišu (pH i prisutnost organske tvari) koji značajno mogu utjecati na njegovu mobilnost i bioakumulaciju. Topljivi spojevi nikla (sulfati i kloridi) brzo se i lako bioakumuliraju, dok su oksidi i kompleksni oksidi ($Ni_3(CO_3)(OH)_4$) inertni. Dominantna kemijska vrsta u zraku je nikal sulfat, koji predstavlja 60-100% emisija zbog sagorijevanja fosilnih goriva. U vodnom sustavu najzastupljeniji su topljivi Ni(II) spojevi (sulfati, kloridi, karbonati) koji imaju veliku biološku raspoloživost. Vrsta tla, pH, kao i prisutnost organske tvari značajno utječu na stvaranje kompleksnih spojeva, mobilnost i biodostupnost nikla.[17,18,19]



Slika 1.4. Biogeokemijski ciklus nikla

1.2.4. Utjecaj nikla na zdravlje čovjeka

Nikal u ljudsko tijelo može doći ingestijom, inhalacijom i kontaktom preko kože. Djeca i odrasli najčešće su izloženi inhalacijom tj. udisanjem atmosfere koja sadrži čestice nikla, a posebno u atmosferi ispunjenoj duhanskim dimom. Također, određene količine nikla mogu dospjeti u organizam iz hrane ili vode u kojima se prirodno nalazi ili one koja je kontaminirana npr. korištenjem posuda za kuhanje. Naime, iz posuda od nehrđajućeg čelika nikal može prijeći u hranu kod korištenja kiselih namirnica i pri temperaturama vrenja. Hrana koja je prirodni izvor nikla je kokos, koštuničavo voće, soja i zob, kao i kamenice ili losos koji akumulira nikal iz zagađenih voda. Nikal u većim koncentracijama može biti prisutan i u povrću kao što je grašak, grah, kupus, špinat i salata.[20]

Neke biljke i bakterije u svojim enzimatskim sustavima koriste nikal, stoga on i spada među biogene elemente ali za ljudsku populaciju on se ne smatra esencijalnim nutrientom.[20]

Nikal unesen u organizam apsorbira se kroz probavni trakt i to uglavnom iz vode ili hrane, ali ipak najveći dio tako unesenog nikla izluči se fecesom. Dolaskom u krvotok nikal se može akumulirati u bubrezima, a dio izluči urinom.

Najčešće trovanje niklom prisutno je u radnom okruženju. Zabilježen je karcinom pluća kod radnika koji su na radnom mjestu izloženi parama nikla kao i astme. Neki spojevi s niklom mogu izazvati oštećenja bubrega i jetre koji mogu dovesti i do smrti, a kod trudnica mogu izazvati spontane pobačaje ili prirođene mane kod novorođenčadi. Trovanje niklom se dijagnosticira određivanjem koncentracije nikla u urinu. Prisutni su i problemi s kožom: alergije i dermatitisi uslijed kontakta s nakitom koji sadrži nikal (slika 1.5. i 1.6.). Osim toga alergije mogu izazvati i zubne proteze i korekturni aparatići koji sadrže nikal.



Slika 1.5. Alergija na nikal[21]



Slika 1.6. Nakit s niklom[22]

U cilju sprječavanja kontaminacije biosfere niklom iz antropogenih izvora, pri čemu otpadne vode različitih industrijskih procesa imaju najveći doprinos potrebno ga je ukloniti na pogodan način. Među brojnim načinima uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, ionska izmjena i adsorpcija primjenom prirodnih zeolita pokazala se kao obećavajuća metoda.

1.3. 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 sedimentnim stijenama, slanim alkalnim jezerima, dubokim morskim sedimentima i široko su rasprostranjeni u cijelom svijetu.[23]

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine. Primijetivši da je mineral pri zagrijavanju na visokim temperaturama bubrio, nazvao ga je zeolit što dolazi od grčkih riječi *zein*-kipjeti i *lithos*-kamen. U prirodi je pronađeno oko 50 zeolitnih minerala, od toga 6 u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit.[24-26]

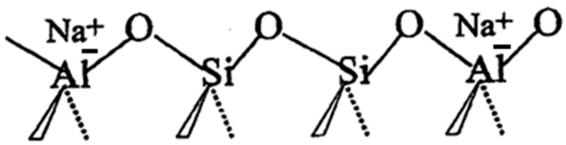
Prirodni zeolitni mineral, klinoptilolit (slika 1.7.) najrasprostranjeniji je od svih zeolita. U Hrvatskoj se nalazišta zeolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju blizu Krapine i Murskom Središću u Međimurju, a udio klinoptilolita je 30-60%.[27]



Slika 1.7. Mineral klinoptilolit[28]

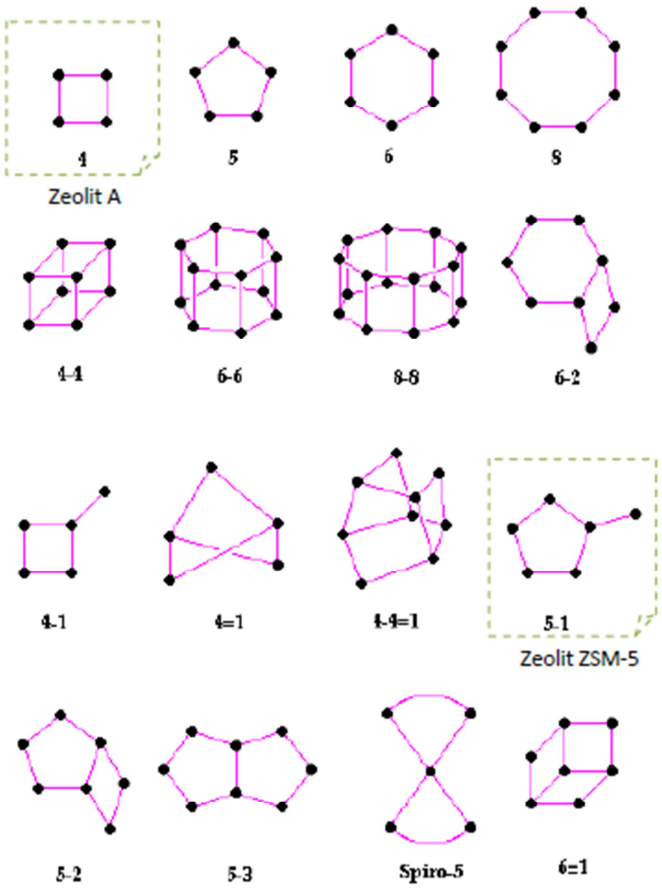
1.3.1. Struktura zeolita

Zeoliti su prirodne ili sintetske hidratizirane alumosilikatne, mikroporozne kristalinične čvrste tvari, prostorno-mrežne strukture sastavljene od SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima. Na slici 1.8. prikazano je povezivanje primarnih strukturnih jedinica.

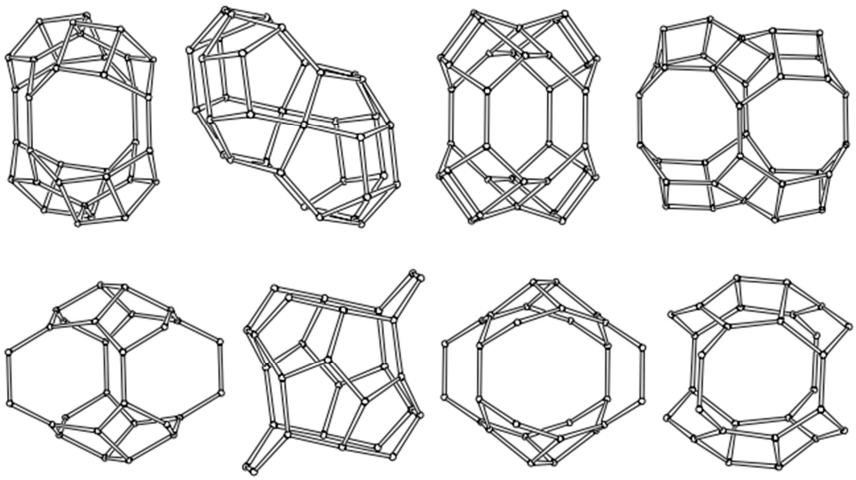


Slika 1.8. Shematski prikaz povezivanja primarnih strukturnih jedinica $[SiO_4]^{4-}$ i $[AlO_4]^{5-}$ tetraedara[29]

Primarne strukturne jedinice mogu se posložiti u pravilne strukture u neograničenom broju kombinacija čime nastaju sekundarne (Slika 1.9.) i tercijarne (Slika 1.10.) građevne jedinice. Povezivanjem istih nastaju prostorne strukture zeolita.[30,31]



Slika 1.9. Sekundarne građevne jedinice zeolita[32]



Slika 1.10. Tercijarne građevne jedinice zeolita[33]

Struktura zeolita karakterizirana je postojanjem šupljina koje su međusobno povezane 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.[30]

Kao specifičnost strukture zeolita ističe se zeolitna voda koja se nalazi u šupljinama i kanalima u zeolitu. U uvjetima povišene temperature ili tlaka vrlo lako se odvija proces dehidratacije kao i hidratacije kada se zeolit nalazi u kontaktu s vodom ili vodenim otopinama.[32]

Jedinična ćelija zeolita može se prikazati formulom:

$$Me^{m+}_{y/m}\ [(SiO_2)_x \cdot (AlO_2)_y] \cdot z\ H_2O \qquad (1\text{-}1)$$

gdje je:

Me^{m+} - kation naboja m

(x+y) - broj tetraedara po kristalografskoj jediničnoj ćeliji

x/y - odnos Si/Al

z - broj molekula vode.

Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture uzrokovan izomorfnom zamjenom Si^{4+} sa Al^{3+}, kompenzira se hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se mogu izmijeniti s ionima iz otopine u kontaktu sa zeolitom. Na ovome se temelje ionoizmjenjivačka svojstva zeolita.[33]

1.3.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Zeoliti imaju sposobnost ionske izmjene zahvaljujući svojoj kristalnoj građi, veličini i različitom udjelu pora, te vrsti i broju izmjenjivih kationa na različitim mjestima u strukturi.[34]

Izmjenjivi nestrukturni kationi vezani su za alumosilikatnu strukturu slabim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost u i izvan strukture, kao i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. U dodiru s otopinom elektrolita, kationi iz zeolita mogu se reverzibilno izmijeniti s kationima iz otopine, u stehiometrijskom omjeru.[34] Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati jednadžbom:

$$n\ I^{m+} - Z + m\ Me^{n+} \leftrightarrow m\ Me^{n+} - Z + n\ I^{m+} \qquad (1\text{-}2)$$

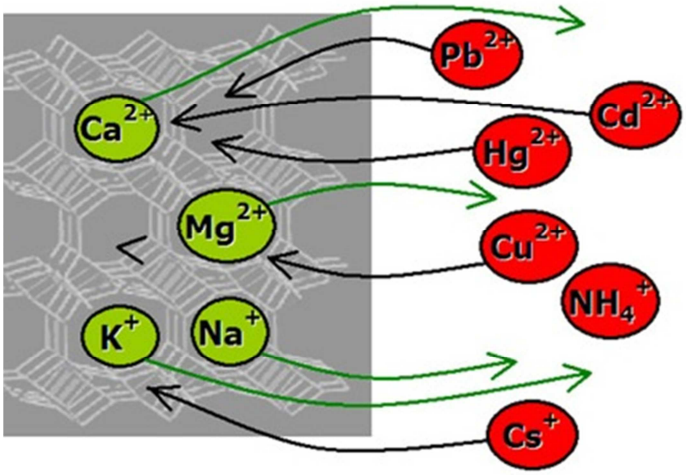
gdje je:

Z - matrica zeolita

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

Me^{n+} - metalni kation naboja n.

Proces ionske izmjene je reverzibilan i praćen stvaranjem slabih van der Waalsovih veza između zeolita i metalnog iona. Na slici 1.11. prikazano je uklanjanje teških metala ionskom izmjenom na zeolitu.



Slika 1.11. Ionska izmjena strukturnih zeolitnih kationa s ionima teških metala[35]

1.3.3. Primjena prirodnih zeolita

Primjena prirodnih zeolita temelji se na njihovim adsorpcijskim i ionoizmjenjivačkim, katalitičkim, kemijskim, biološkim, mehaničkim i toplinskim svojstvima. Regenerabilni su, i ne uvode dodatna onečišćenja u okoliš. Međutim cijena je često ograničavajući faktor odabira zeolita u pojedinim primjenama, pri čemu su prirodni zeoliti neusporedivo jeftiniji od sintetskih.

Prirodni zeoliti su učinkoviti adsorbenti pri pročišćavanju onečišćenog zraka s opasnim tvarima. Primjenjuju se za uklanjanje plinova poput CO_2, SO_x, NO_x, H_2S, NH_3 i merkaptana iz zraka, pročišćavanje prirodnog plina i dimnih plinova termoelektrana i procesa sagorijevanja.[36]

Zbog niske gustoće, velike poroznosti i homogenosti korišteni su prije 2 000 godina kao lagani građevni kamen. Prirodni zeoliti se koriste kao dodatak u proizvodnji

cementa. Visoki sadržaj silicija u zeolitu neutralizira višak vapna zbog čega se poboljšava čvrstoća betonu, smanjuje propusnost očvrslog betona i poboljšava kemijska otpornost.[36]

Zeoliti u svojim šupljinama i kanalima posjeduju izmjenjive alkalijske i zemnoalkalijske katione koji se mogu zamijeniti sa drugim kationima iz otopine. Oni imaju mogućnost zamjene Na^+ iona iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina, pa se stoga primjenjuju u procesu mekšanja vode, npr. zamjena Ca^{2+} i Mg^{2+} iona iz vode sa Na^+ ionima iz zeolita. Imaju mogućnost uklanjanja iona teških metala iz prirodnih i industrijskih otpadnih voda (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}), amonijaka iz gradskih i industrijskih voda (u obliku NH_4^+), radioaktivnih iona iz otpadnih voda koje su porijeklom iz nuklearnih postrojenja i dr.[26,29]

U poljoprivredi se koriste kao poboljšivači sastava tla te kao mineralna gnojiva zbog svoje sposobnosti sporog otpuštanja aktivnih tvari (Slika 1.12. a), a u stočarstvu kao mineralni dodatak stočnoj hrani jer imaju pozitivan učinak na smanjenje probavnih smetnji uzrokovanih alfatoksinom, smanjuju neugodni miris i čuvaju zdravlje životinja (Slika 1.12. b).



a) b)

Slika 1.12. Primjena zeolita u: a) poljoprivredi[37]; b) stočarstvu[38]

Zeoliti imaju primjenu u medicini (Slika 1.13.) i pripravi kozmetike (Slika1.14.). U medicini se primjenjuju kao detoksikatori i dekontaminatori organizma uklanjanjem teških metala, pesticida, kemijskih toksina, mikotoksina, virusa i alergena. U kozmetici se koriste pri proizvodnji dezodoransa s antimikrobnim djelovanjem i u kozmetičkim pripravcima u zaštiti od ultraljubičastog zračenja.[36]



Slika 1.13. Zeolit u medicinskom pripravku[39]



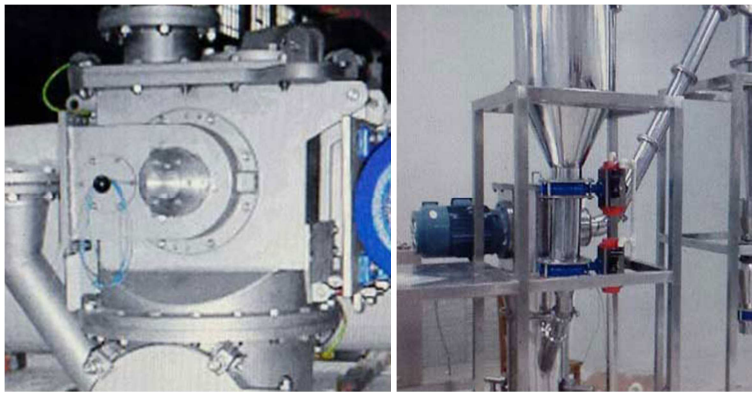
Slika 1.14. Zeolit u dezodoransu[40]

1.4. Modifikacija zeolita

Do danas su razvijena dva osnovna načina modifikacije zeolita, fizikalna i kemijska modifikacija.

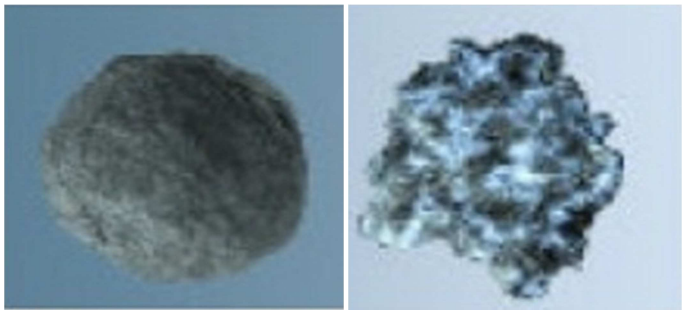
1.4.1. Fizikalna modifikacija zeolita

Fizikalna modifikacija podrazumijeva tribomehaničku aktivaciju mikro i nanočestica zeolita uslijed njihovog usitnjavanja. Pri tome dolazi do termofizičkih i energetskih promjena svojstava materijala te promjena granulometrijskog sastava materijala. Postupak se provodi u uređaju za tribomehaničku aktivaciju (Slika 1.15.) koji se sastoji od dva rotorska diska okrenuta jedan prema drugom, koja se okreću u suprotnim smjerovima jednakom brzinom. Polazni materijal unosi se u centralni dio rotorskog sustava, pri čemu čestice međusobno kolidiraju i taru se jedna o drugu.[41]



Slika 1.15. Uređaj za tribomehaničku aktivaciju[42]

Na slici 1.16. prikazana je razlika u veličini čestica nakon klasičnog mljevenja i tribomehaničke aktivacije.



Slika 1.16. Razlika u veličini čestica kod: a) klasičnog mlijevenja, b) tribomehaničke aktivacije[42]

1.4.2. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita

Kemijska modifikacija prirodnih zeolita izvodi se da bi se poboljšala njihova adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva s ciljem proširenja njihove primjene. Modifikacije se izvode s površinski aktivnim tvarima i anorganskim solima.

Modifikacija s površinskim aktivnim tvarima

Prirodni zeoliti imaju negativno nabijenu hidrofilnu površinu i kao takvi ne pokazuju afinitet prema hidrofobnim slabo polarnim i nepolarnim organskim molekulama kao ni prema anionima. Da bi se omogućilo uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih tvari nužna je modifikacija vanjskih kristalnih površina zeolita s površinskim aktivnim tvarima (PAT).[42]

Sorpcija PAT odvija se na površini zeolita, pri čemu se formiraju agregati različite geometrije ovisno o vrsti zeolita i koncentraciji PAT. PAT se izmjenjuje s vanjskim izmjenjivim kationima (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) kvantitativno i ireverzibilno do postizanja vanjskog kapaciteta izmjene. Dodatak PAT u kontroliranoj koncentraciji mijenja površinski naboj čestice iz negativne (hidrofilne), neutralne do pozitivne (hidrofobne). Zeoliti modificirani s površinski aktivnim tvarima, nazivaju se organo-zeoliti, organo-mineralni kompleksi i surfaktant modificirani zeoliti.[43,44]

Modifikacija s anorganskim solima

Iako prirodni zeoliti pokazuju izražen kapacitet prema ionima teških metala, mnogi istraživači modificiraju njihovu površinu metalnim oksidima da bi dobili materijale s većim kapacitetom od polaznog. Željezovi, manganovi i aluminijevi oksidi imaju veliku specifičnu površinu i veliki afinitet prema metalnim ionima. Stoga materijali prevučeni ovim metalnim oksidima intenzivno se istražuju. Modifikacije se najčešće provode s anorganskim solima $Fe(NO_3)_3$, $FeCl_3$, $MnCl_2$, NaCl.[45]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitano je vezivanje nikla 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, PZ izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljenom otopinom 0,1 mol/L $Fe(NO_3)_3 \times 9\ H_2O$ 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^{o}C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran u ultračistoj vodi 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 vodenih otopina nikla

Vodena otopina nikla pripravljena je otapanjem izračunate mase $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ soli u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 2 L. Potrebna masa $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ soli izračunata je prema formuli (2-1):

$$m\left[Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O\right] = M\left[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\right] \cdot c_o[Ni] \cdot V_{otopine} \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je:

$m\left[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\right]$ - masa soli niklovog(II) nitrata

$M\left[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\right]$ - molarna masa soli niklovog(II) nitrata

$c_o[Ni]$ - početna množinska koncentracija vodene otopine nikla

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

Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine nikla

Ako je:

$c_o[Ni]$ = 4,266 mmol/L

$V_{otopine}$ = 2 L

$M\left[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\right]$ = 290,81 g/mol

slijedi da je:

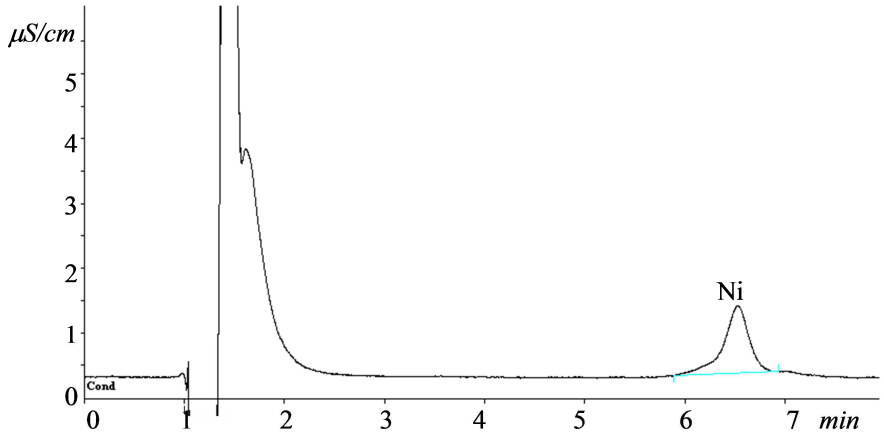
$$m\left[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\right] = M\left[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\right] \cdot c_o[Ni] \cdot V_{otopine}$$

$$= 290{,}81 \text{ g/mol} \cdot 0{,}004266 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L}$$

$$= 2{,}4812 \text{ g.}$$

2.2.1. Određivanje koncentracije nikla metodom ionske kromatografije

Određivanje koncentracije nikla 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 nikla

2.2.2. Priprema vodenih otopina nikla različitih početnih pH_o vrijednosti

Pripremljena vodena otopina nikla, koncentracije 4,266 mmol/L podijeljena je u šest jednakih dijelova, a u svakoj je namješten početni pH_o u rasponu od pH=2,47-7,02 dodatkom 0,1 mol/L HNO_3 ili 0,1 mol/L KOH.

Pribor i kemikalije:

- vodena otopina nikla, $c_o(HNO_3)$=4,266 mmol/L
- nitratna kiselina, HNO_3, $c(HNO_3)$=0,1mol/L
- kalijeva lužina, $c(HNO_3)$=0,1mol/L
- pH metar „Mettler Toledo“.

Postupak:

U staklene čaše od 500 mL ulije se 250 mL početne otopine nikla. Korištenjem pH metra te dodatkom otopine nitratne kiseline ili kalijeve lužine provede se namještanje pH vrijednosti u rasponu pH=2,47-7,02.

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

Vezivanje nikla 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 vodene otopine nikla poznate početne pH vrijednosti (2,47; 3,11; 4,03; 5,05; 5,70; i 7,02). Suspenzije su miješane 48 h na laboratorijskoj tresilici (Slika 2.3.) uz brzinu vrtnje od 230-250 okr min^{-1} 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 nikla metodom ionske kromatografije.



Slika 2.3. Laboratorijska tresilica "Heidolph unimax 1010"

3. REZULTATI

Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja nikla 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 nikla 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}
2,47	2,68	2,68	2,75	2,75	2,75	2,75	2,71
3,11	3,59	3,62	3,71	3,74	3,79	3,87	4,02
4,03	4,91	4,97	5,00	5,09	5,15	5,24	5,44
5,05	5,49	5,46	5,45	5,58	5,59	5,70	5,78
5,70	5,60	5,62	5,59	5,65	5,68	5,76	5,86
7,02	5,97	5,93	5,88	5,98	5,94	6,04	6,16

Tablica 3.2. Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja nikla 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}
2,47	3,30	3,42	3,48	3,53	3,55	3,58	3,71
3,11	6,40	6,92	6,94	6,96	7,34	7,16	7,29
4,03	7,04	7,45	7,44	7,45	7,53	7,49	7,54
5,05	7,31	7,72	7,65	7,62	7,63	7,61	7,62
5,70	7,46	7,74	7,74	7,71	7,65	7,63	7,61
7,02	7,61	7,73	7,71	7,73	7,70	7,67	7,62

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

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

pH_o	c_o(Ni) [mmol/L]	PZ	FeZ
		c_e(Ni) [mmol/L]	c_e(Ni) [mmol/L]
2,47	4,266	4,150	4,122
3,11	4,266	3,927	2,332
4,03	4,266	3,857	1,894
5,05	4,266	3,764	1,883
5,70	4,266	3,741	1,846
7,02	4,266	3,746	1,836

4. RASPRAVA

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

Proces vezivanja nikla 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, nikal može biti prisutan u obliku različitih specija. Reakcije stabilnosti (hidrolize) prikazane su slijedećim jednadžbama: [46]

$$Ni^{2+} + H_2O \leftrightarrow NiOH^+ + H^+ \qquad K_1=10^{-9,9} \qquad (4\text{-}1)$$

$$NiOH^+ + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)_2 + H^+ \qquad K_2=10^{-19} \qquad (4\text{-}2)$$

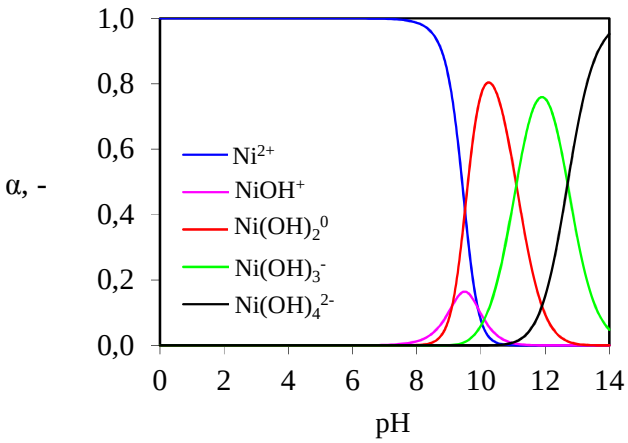
$$Ni(OH)_2 + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)_3^- + H^+ \qquad K_3=10^{-30,1} \qquad (4\text{-}3)$$

$$Ni(OH)_3^- + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)_4^- + H^+ \qquad K_4=10^{-42,8} \qquad (4\text{-}4)$$

Ukupna koncentracija nikla dana je sljedećom jednadžbom:

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

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



Slika 4.1. Raspodjela specija nikla u ovisnosti o pH

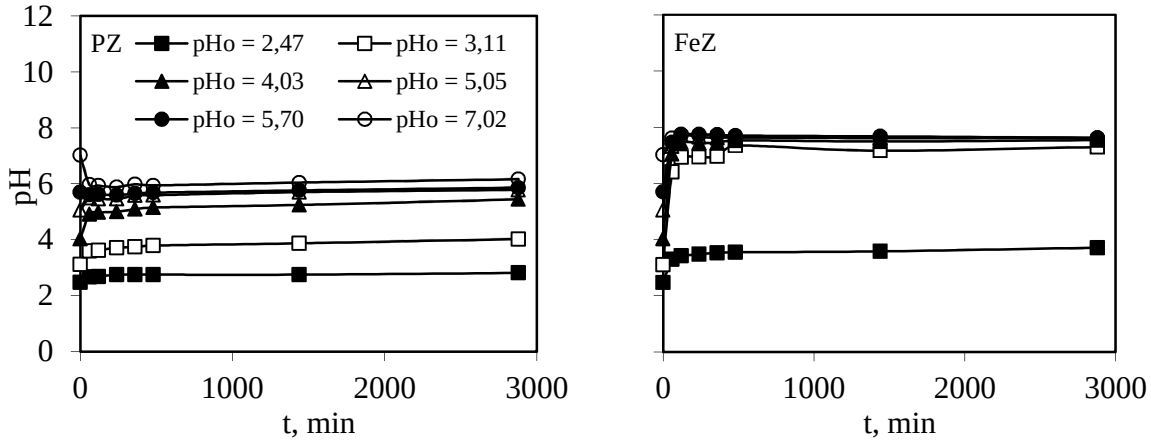
Prema slici 4.1. nikal je prisutan u obliku Ni^{2+} kao dominantna specija do pH<8 s udjelom 99%. S porastom pH, raste udio ostalih specija nikla, dok pri pH>7,5 počinje taloženje nikla u obliku niklovog(II) hidroksida. Ovo ukazuje da se proces vezivanja nikla treba provoditi iz vodenih otopina početnih pH_o vrijednosti ispod pH=7,5. Stoga je utjecaj pH vrijednosti otopine na ravnotežu vezivanja nikla na uzorak PZ i FeZ ispitan pri pH_o=2,47-7,02.

Tijekom eksperimenta praćene su:

- pH vrijednosti suspenzija tijekom vezivanja nikla na PZ i FeZ
- koncentracije nikla u ravnoteži.

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

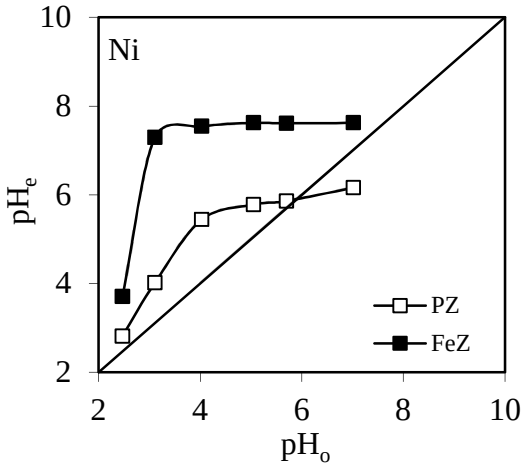
Rezultati vremenskog praćenja promjene pH suspenzija prikazane su na slici 4.2.



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=2,47 gotovo ne dolazi do porasta pH s vremenom, pri pH_o=3,11 primijećen je blagi porast pH, a pri pH_o=4,03-5,70 ravnotežni pH suspenzija teži prema pH=6. Suprotno ponašanje uočeno je pri pH_o=7,02 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 nikla 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 nikla iz otopina različitih pH_o vrijednosti na PZ i FeZ

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

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

Reakcija nastajanja taloga prikazana je sljedećom jednadžbom:[37]

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \qquad K_{pt}=5{,}48\cdot 10^{-16} \qquad (4\text{-}7)$$

Kako bi se ispitalo da li je tijekom vezivanja nikla 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 nikla.

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

pH_o	pH_t	PZ		FeZ	
		pH_e	pH_t	pH_e	pH_t
2,47	7,55	2,81	7,56	3,71	7,56
3,11	7,55	4,02	7,57	7,29	7,69
4,03	7,55	5,44	7,58	7,54	7,73
5,05	7,55	5,78	7,58	7,62	7,73
5,7	7,55	5,86	7,58	7,61	7,74
7,02	7,55	6,16	7,58	7,62	7,74

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 nikla. Ovim je potvrđeno da tijekom eksperimenta nije došlo do taloženja nikla.

4.1.2. Praćenje koncentracija nikla u ravnoteži

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

Primjer proračuna količine vezanog nikla 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 = 4,266 mmol Ni/L

c_e = 4,150 mmol Ni/L

$m_{zeolita}$ = 1,0000 g

$V_{otopine}$ = 0,1 L

slijedi da je:

$$q_e = (4{,}266 \text{ mmol/L} - 4{,}150 \text{ mmol/L}) \cdot \frac{0{,}1 \text{ L}}{1{,}0000 \text{ g}}$$

$$q_e = 0{,}012 \text{ mmol Ni/g zeolita}.$$

Primjer proračuna stupnja vezivanja, α:

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

Ako je:

c_o = 4,266 mmol Ni/L

c_e = 4,150 mmol Ni/L

slijedi da je:

$$\alpha = \frac{(4{,}266 \text{ mmol/L} - 4{,}150 \text{ mmol/L})}{4{,}266 \text{ mmol/L}} \cdot 100$$

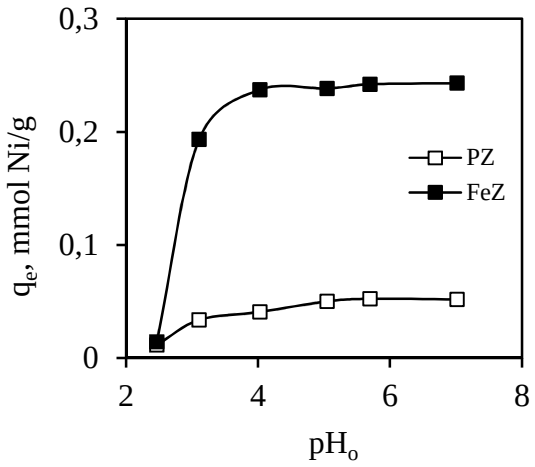
$$\alpha = 2{,}72 \%.$$

Rezultati količine vezanog nikla 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 nikla, q_e i stupanj vezivanja, α za PZ i FeZ uzorak

pH_o	PZ		FeZ	
	q_e [mmol/g]	α [%]	q_e [mmol/g]	α [%]
2,47	0,012	2,718	0,014	3,38
3,11	0,034	7,931	0,193	45,33
4,03	0,041	9,589	0,237	55,59
5,05	0,050	11,770	0,238	55,85
5,7	0,053	12,308	0,242	56,729
7,02	0,052	12,173	0,243	56,953

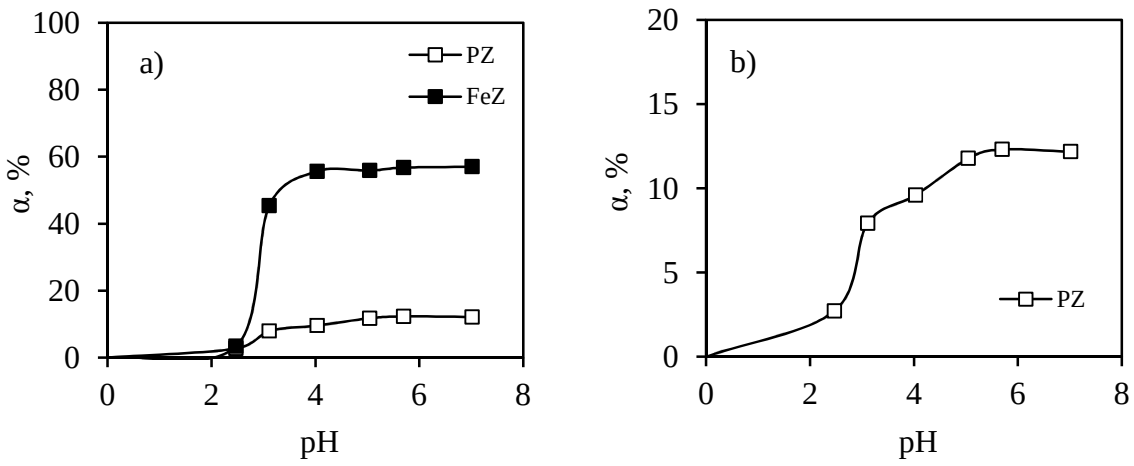
Rezultati količine vezanog nikla po gramu zeolita, q_e u ovisnosti o različitim početnim pH_o vrijednostima otopina nikla prikazani su na slici 4.4.



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

Za oba zeolitna uzorka, količina vezanog nikla raste s porastom pH_o vrijednosti otopine, nakon čega se uspostavlja ravnoteža i q_e se ne mijenja. Pri pH>5,05 za PZ i pH>4,03 za FeZ uzorak, količina vezanog nikla iznosi ~0,050 mmol Ni/g PZ i ~0,240 mmol Ni/g FeZ. Rezultati ukazuju da je količina vezanog nikla 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.[47] S ciljem određivanja pH područja u kojem stupanj vezivanja nikla na zeolitnim uzorcima naglo raste, ovisnost stupnja vezivanja o pH_o grafički je prikazana na slici 4.5.

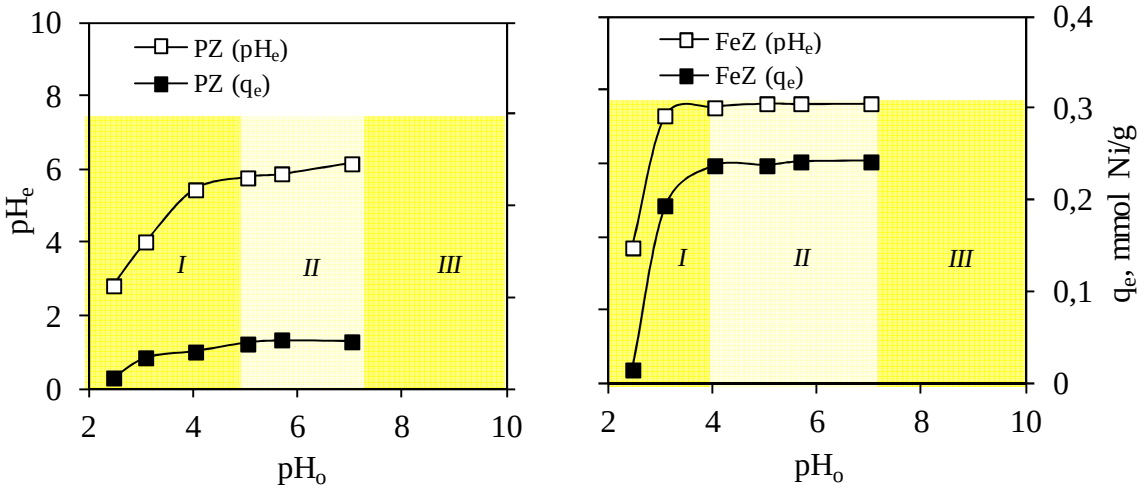


Slika 4.5. a) Ovisnost stupnja vezivanja, α o različitim početnim pH_o vrijednostima otopina nikla za PZ i FeZ. b) Ovisnost stupnja vezivanja, α o različitim početnim pH_o vrijednostima otopina nikla na PZ.

Sa slike 4.5. se uočava da uzorak FeZ pokazuje sorpcijski rub pri pH_o=2-4, dok PZ uzorak pri pH=2-5 (slika 4.5. b). Nakon područja sorpcijskog ruba, stupanj vezivanja postaje konstantan. Ovi rezultati ukazuju na tri pH područja u kojem se vezivanje nikla 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 nikla 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 nikla na oba zeolitna uzorka što se može pripisati kompeticijskom efektu H^+ iona s ionima nikla. Kao posljedica interakcija zeolit-otopina, ravnotežni pH_e raste s porastom pH_o. Daljnjim porastom pH_o vrijednosti početne otopine nikla iznad pH=5 za PZ, odnosno iznad pH=4 za FeZ postiže se konstantan pH_e i maksimalan stupanj vezivanja nikla, ~12% na PZ, dok na FeZ iznosi ~57%. Ovo pH područje odgovara zoni optimalnog pH područja (*Zona II*).

Rezultati ukazuju da vezivanje nikla treba izvesti u rasponu pH=5-7 na PZ, odnosno na FeZ u rasponu pH=4-7. Zbog interakcija zeolit-vodena otopina nikla, 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 nikla.

5. ZAKLJUČAK

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

- pH vrijednosti suspenzija tijekom vezivanja nikla 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 $4,03<pH_o<5,70$ dok je za sustave s $pH_o=7,02$ uočen lagani pad pH vrijednosti na pH~6. Uzorak FeZ pokazuje porast pH na pH~7,5 za sve početne pH_o vrijednosti osim $pH_o=2,47$.

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

- Ravnotežna količina vezanog nikla po gramu zeolita, q_e za oba uzorka raste s porastom pH_o do postizanja konstantne vrijednosti. Pri pH>5,05 za PZ i pH>4,03 za FeZ uzorak, q_e iznosi ~0,050 mmol Ni/g PZ i ~0,240 mmol Ni/g FeZ. Rezultati ukazuju da je količina vezanog nikla na FeZ ~5 puta veća u odnosu na PZ.

- Vezivanje nikla 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, $pH_o=2-5$ za PZ, odnosno $pH_o=2-4$ za FeZ. Ovo pH područje odgovara *zoni I*, gdje je uočen minimalni stupanj vezivanja nikla na oba zeolitna uzorka što se može pripisati kompeticijskom efektu H^+ s ionima nikla. 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>7,5) dolazi do taloženja nikla u obliku $Ni(OH)_2$.
- Vezivanje nikla treba izvesti u rasponu $pH_o=5-7$ na PZ, odnosno na FeZ u rasponu $pH_o=4-7$.

5. LITERATURA

1. P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth, Heavy metals, occurence and toxicity for plants: a review, Environ. Chem. Lett. **8** (2010) 200-205.
2. B. J. Aloway, D. C. Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution, Blackie Academic & Professional, An imprint of Chapman & all, Wester Cleddens Road, Bishoporiggs, Glasgow G64 2NZ, UK, 1993, str. 140-142.
3. URL: http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx (15.05.2016.)
4. S. Mudrovčić, I. Režić, Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu, TEDI **4** (2014) 54-65.
5. J. Emsley, Vodič kroz elemente. Zagreb: Izvori, 2005.
6. F. W. Sunderman, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler, E. Merian, Elements and their compaunds in environment, Wiley-VHC Verlag GmbH&Co KGaA, 2004.
7. Z. Supek, Tehnologija s poznavanjem robe, Školska knjiga Zagreb, Zagreb, 1971, str. 527-530.
8. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel#/media/File:Nickel_chunk.jpg (15.05.2016.)
9. Tehnička enciklopedija: SV. 9 Mot-Org., Zagreb: Jugoslavenski leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, 1969. str. 338-346.
10. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/index.html#OPCENITO (15.05.2016.)
11. URL: http://www.njuskalo.hr/baterije-punjaci/punjive-baterije-aa-3000mah-1.2v-ni-mh-oglas-14379293 (01.06.2016.)
12. URL:https:/en.wikipedija.org/wiki/Raney_nickel#media/File:Dry_Raney_nickel.jpg (01.06.2016.)
13. H. Z. Tian, L. Lu, K. Cheng, J. M. Hao, D. Zhao, Y. Wang, W. X. Jia, Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China. 2012, Sci. Total Environ. **417-418** (2012) 148–157.
14. E. Steinnes, J. E. Hanssen, J. P. Rambæk, N. B. Wogt, Atmospheric deposition of trace elements in Norway: temporal and spatial trends studied by moss analysis, 1994, Water Air Soil Poll. **74** (1994) 121-140.
15. D. Bogdanović, Izvori zagađenja zemljišta niklom, Letopis naučnih radova **31** (2007) 21–28.

16. J. O. Nriagu, J. M. Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature **333** (1988) 134-139.
17. A. Siegel, Nickel and Its Surprising Impact in Nature. Chichester: Wiley & Sons, 2007, str. 2-26.
18. D. Schaumloffel, Speciation of Nickel, Cornelis R. Handbook of Elemental Speciation II - Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. 2005.
19. D. Baralhiewicz, J. Siepak, Chromium, Nickel and Cobalt in Environmental samples and Existing Legal Norms, Pol. J. Environ. Studi. **8** (1999) 201-208.
20. URL:http://gorila.jutarnji.hr/vijestigorila/gorilopedija/lifestyle/zdravlje/alergija_na_nikal/ (01.06.2016.)
21. URL: http://www.zdravlje.ba/alergija-na-nikal-uzroci-simptomi-i-lijecenje/ (01.06.2016.)
22. URL: http://forum.tetoviranje.com/default.aspx?g=posts&t=17&p=32 (01.06.2016.)
23. URL: http://totkabiozona.com/proizvodni-program/252-zeolit.html (01.06.2016.)
24. D. Hendricks, Water treatment Unit Processes Physical and Chemical, CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton, 2006, str. 856-910.
25. M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, Kem. Ind. **53** (2004) 449-458.
26. A. M. Grancarić, L. Marković, A. Tarbuk, Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, Tekstil **56** (2007) 543-553.
27. M. R. Luo, G. Cui, B. Rigg, The Development of the CIE 2000 Colour Difference Formula: CIEDE2000, UK, Colour & Imaging Institute, University of Derby.
28. URL: http://www.webshop-zeolit.panaceo.hr/index.php/zeolit/o-zeolitu (01.06.2016.)
29. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, *Zeoliti:* Svojstva, uporaba, istraživanje, Kem. Ind. **43** (1994) 457-489.
30. URL: http://www.fkit.hr/files/nastava/novi/2/VJEZBA%202.pdf (15.06.2015.).

31. URL: http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html (15.6.2016.).
32. URL: http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/HEU.pdf (15.6.2015.).
33. URL: http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/HEU.pdf (15.6.2015.).
34. P. Misaelides et al. (eds.), Natural Microporus Materials in Environmental Technology, Kluwer Academic Publishers, 1999, 207-224.
35. S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbens in water and wastewater treatment, Chem. Eng. J. **156** (2010) 11-24.
36. R. T. Pabalan, F. P. Beretti, Cation-Excharge Properties of Natural Zeolite, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg, **45** (2001) 453-518.
37. J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, Solid State Iconis **131** (2000) 175-188.
38. M. Ugrina, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita – Analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan 2014.
39. URL: http://www.gnojidba.info/wp-content/uploads/2012/11/vreća-zeolit-gnojidba-info-2012.jpg (04.09.2016.)
40. URL: http://www.i-zeolit.rs/ecomin (04.09.2016.)
41. URL: http://www.bios-bih.com/artikal/zeolit/6 (04.09.2016.)
42. URL: http://alternativa-webshop.com/dezodorans-roll-on-limeta.html (04.09.2016.)
43. URL: http://zeo-lex.com/proizvodnja/tribomehanička-aktivacija.html (20.06.2016)
44. G. M. Haggerty, R. S. Bowman, Sorption of Cromate and other inorganic anions by organo-zeolite, Environ. Sci. Technol. **28** (1994) 452-458.
45. R. Yesim Talman, G. Atun, Effects of cationic and anionic surfactants on the adsorption of toluidnine blue onto fly ash, Coll. Surf. A **281** (2006) 15-22.
46. R. Han, L. Zou, X. Zhao, Y, Xu, F, Xu, Y, Li, Y. Wang, Characterisation and properties of iron oxide-coated zeolite and adsorbent for removal of Copper (II) from solution in fixed bed column, Chem. Eng. J. **149** (2009) 123-131.
47. URL: Kemijske+tvari+i+trovanja+teski+metali%20(3).pdf, (20.06. 2016.).

48. 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.
49. K. S. Smith, 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.