

*Dominika Paluch**

ZASTOSOWANIE PROCESU WYMIANY JONOWEJ DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z PRZEMYSŁU METALI NIEŻELAZNYCH**

1. Wprowadzenie

Proces wymiany jonowej znany był już dawno. Wynikało to ze znajomości właściwości jonowymiennych minerałów, takich jak bentonity, zeolity i inne glinokrzemiany oraz gleby. Natomiast pierwszy sztuczny organiczny wymiennicz jonowy został zsyntezowany w 1935 r. [3]. Późniejsze lata przyniosły znaczny rozwój tych metod, ponieważ mają one wiele zalet, z których główną jest duża selektywność rozdziału. Z tego względu proces wymiany jonowej stosowany jest szczególnie chętnie do oczyszczania wód przemysłowych, głównie w energetyce, czy do wód chłodniczych. W tych przypadkach ma on na celu zmniejszenie poziomu zasolenia wody do wymaganego przez odbiorcę. Poza tym wymianę jonową stosuje się do zmiękczenia wody, demineralizacji, usuwania fosforanów, azotanów, azotu amonowego, metali i radionuklidów oraz związków organicznych [2].

Wymiennicze jonowe są ciałami stałymi posiadającymi zdolność wymiany jonów w nich zawartych z innymi jonami otaczających je roztworów. Stanowią one trójwymiarową sieć wielkocząsteczkowego polimeru (najczęściej jest to polistyren), z którym są związane grupy funkcyjne jonowe lub zdolne do jonizacji [5].

Ze względu na rodzaj grup funkcyjnych jonity dzielą się na:

- anionity – z grupą funkcyjną o charakterze anionu (np. sulfonową, karboksylową, aminodwuocianową, fosfonową, fosfinową);
- kationity – z grupą funkcyjną o charakterze kationu (np. czwartorzędową amoniową, trzeciorzędową aminową, fosfoniową, sulfoniową).

* Katedra Ekologii Terenów Górniczych, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych, zarejestrowanych w AGH pod numerem 11.11.100.885

Ten podział nie wyklucza równocześnie możliwości istnienia tzw. amfolitów, których grupy jonowymiennie mogą zachowywać się jak grupy anionowe lub kationowe w zależności od pH środowiska [1].

W procesach oczyszczania wody jonity dzieli się z uwagi na stopień dysocjacji grup funkcyjnych na [2, 4]:

- kationity obojętne lub słabo kwaśne posiadające słabo zdysocjowane grupy funkcyjne, które wymieniają tylko kationy pochodzące z soli słabych kwasów i efektywne w obojętnym lub słabo alkalicznym środowisku; mają one strukturę porowatą, a otrzymywane są z kopolimeru akrylowego lub jego pochodnych sieciowanych diwinylobenzenem;
- kationity silnie kwaśne z silnie zdysocjowanymi grupami funkcyjnymi, zdolnymi do wymiany wszystkich kationów, skuteczne w szerokim zakresie pH; mogą mieć strukturę żelu lub makroporowatą, otrzymuje się je z sulfonowanej żywicy styrenowej usieciowanej diwinylobenzenem;
- anionity słabo zasadowe mające słabo zdysocjowane grupy funkcyjne, wymieniające tylko aniony mocnych kwasów; ich struktura jest makroporowata, a otrzymane są z sieciowanej żywicy styrenowej;
- anionity silnie zasadowe z silnie zdysocjowanymi grupami funkcyjnymi, które mogą wymieniać aniony nawet bardzo słabych kwasów; otrzymane z żywicy styrenowej typu I ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$) lub typu II ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$), mają strukturę żelu.

Ze względu na rodzaj jonu ruchliwego kationity dzieli się na pracujące wyłącznie w cyklu sodowym, wodorowym lub zarówno w sodowym, jak i wodorowym. Do celów specjalnych stosuje się również kationity pracujące w cyklu wapniowym. Natomiast anionity mogą pracować w cyklu wyłącznie wodorotlenowym, chlorkowym lub wodorotlenowym i chlorkowym. Istnieją również anionity z innymi jonami ruchliwymi.

Znane są także jonity specjalne, a wśród nich: kompleksotwórcze, redukujące, bakteriostatyczne i chelatujące.

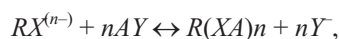
2. Proces wymiany jonowej

Proces wymiany jonowej przebiega w czterech etapach, które można opisać następująco [4]:

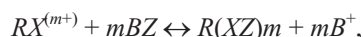
1. jon z roztworu zewnętrznego, otaczającego jonit, dyfunduje do, a potem przez warstewkę adhezyjną, którą stanowi zaadsorbowana przez ziarno jonitu warstewka wody;
2. jon dyfunduje w głąb ziarna jonitu do grupy jonogennej;
3. następuje reakcja wymiany jonów;
4. wymieniony jon z roztworu wewnątrzjonitowego dyfunduje poprzez warstewkę adhezyjną, powierzchnię ziarna jonitu, aż w głąb roztworu zewnętrznego.

Proces ten można zapisać w następujący sposób:

- dla wymiany kationów (dekationizacja na kationitach):



- dla wymiany anionów (deanionizacja na anionitach):



gdzie:

- R — szkielet wymiennicza jonowego,
- X — trwale związane ze szkieletem żywicy grupy kationo- lub anionowymienne,
- A, B — ruchliwe kationy, tzw. przeciwjony jonoczynnych kationitu lub współjony grup jonoczynnych anionitu,
- Y, Z — ruchliwe aniony, tzw. przeciwjony grup jonoczynnych anionitu lub współjony grup jonoczynnych kationitu,
- n, m — odpowiednie wartościowości kationitu i anionitu.

3. Badania nad usuwaniem jonów baru ze ścieków przemysłowych

Ściek z przemysłu metali nieżelaznych zawierał przede wszystkim jony baru w ilości około 1000 mg/dm^3 . Podjęto próbę usunięcia tych jonów w procesie wymiany jonowej. Do badań zastosowano kationit oraz jonity chelatujące Firmy PUROLITE. Parametry wykorzystanych jonitów podano w tabeli 1.

TABELA 1

Parametry jonitów Firmy PUROLITE wykorzystanych w badaniach

Nazwa	Typ	Forma jonowa	Całkowita poj. wym., objęt. min. [val/l]	Gęstość nasypowa (w przybliżeniu) [g/l]	Retencja wody [%]	Ciężar właściwy wilgotnych ziaren	Maksymalne pęcznienie [%]
kationit silnie kwaśny							
C 160	makroporowaty, polistyrenowy	Na^+	2,4	820÷860	35÷40	1,30	$\text{Na} \rightarrow \text{H}_4$
Nazwa	Typ	Grupy funkcyjne		Forma jonowa	Całkowita poj. wym., objętość min. [val/l]	Gęstość nasypowa (w przybliżeniu) [g/l]	Retencja wody [%]
S 930	chelatujący	iminodiocjanowe		Na^+	1,8	710÷745	45÷50
S 940	chelatujący	aminofosfoniowe		Na^+	1,0	710÷745	60÷65

Na złoża jonitów kierowano w pierwszej serii badań ścieki o objętości 200 cm^3 , a w drugiej serii – 400 cm^3 , przy stałej prędkości przepływu $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Pobierano stałe porcje eluatu w ilości 25 cm^3 (50 cm^3), w których oznaczano pH, a następnie – metodą ASA – stężenie jonów baru. Wyniki przedstawiono w tabelach 2–4. Regenerację prowadzono dla kationitu i jonitów chelatujących początkowo 2% HNO_3 , a gdy okazał się mało efektywny (co miało miejsce w przypadku kationitu C 160 i jonitu S 940) – 20% HNO_3 . Przyjęto prędkość przepływu $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. W każdym przypadku używano odczynnika regenerującego w ilości 100 cm^3 . Do III etapu – przemywania jonitu – zastosowano wodę destylowaną w ilości 50 cm^3 , którą przepłukiwano jonit z prędkością $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wyniki zestawiono w tabelach 2–6.

TABELA 2

Wyniki oczyszczania ścieku na kationicie C 160

Etapy pracy jonitu	Objętość eluatu [cm ³]	Średnie stężenia jonów w eluacie [mg/dm ³]	pH
		Ba	
	400	840,66	8,28
Etap I Oczyszczanie	25	0,759	6,46
	50	0,210	7,37
	50	0,735	7,51
	50	0,220	7,68
	50	0,165	7,74
	50	0,130	8,10
	50	0,115	8,18
	50	0,110	8,22
Etap II Regeneracja 20% HNO ₃ cz.d.a.	25	0,117	8,12
	25	1938,4	< 0,0
	25	1640,7	< 0,0
	25	1435,6	< 0,0
Etap III Przemywanie	25	1324,7	< 0,0
	25	350,9	< 0,0
	25	0,15	2,25

TABELA 3

Wyniki oczyszczania ścieku na jonicie S 930

Etapy pracy jonitu	Objętość eluatu [cm ³]	Średnie stężenia jonów w eluacie [mg/dm ³]	pH
		Ba	
	200	1078,1	8,39
Etap I Oczyszczanie	25	0,146	11,45
	25	0,030	11,13
	25	0,014	11,13
	25	0,009	11,16
	25	0,011	11,05
	25	0,010	11,14
	25	0,014	11,18
	25	0,018	11,28
Etap II Regeneracja 2% HNO ₃ cz.d.a.	25	0,357	10,74
	25	4601,0	9,30
	25	4014,0	0,96
	25	1,496	1,37
Etap III Przemywanie	25	0,303	1,62
	25	0,139	1,73

TABELA 4

Wyniki oczyszczania ścieku na jonicie S 940

Etapy pracy jonitu	Objętość eluatu [cm ³]	Średnie stężenia jonów w eluacie [mg/dm ³]	pH
		Ba	
	400	840,66	8,28
Etap I Oczyszczanie	25	0,325	9,92
	50	0,166	9,92
	50	0,092	9,99
	50	0,056	9,84
	50	0,074	9,91
	50	0,059	10,01
	50	0,054	9,93
	50	0,219	9,88
	25	0,175	9,86
Etap II Regeneracja 20% HNO ₃ cz.d.a.	25	4918,8	< 0,0
	25	1807,4	< 0,0
	25	1736,7	< 0,0
	25	1655,3	< 0,0
Etap III Przemywanie	25	3484,7	< 0,0
	25	40,00	1,90

TABELA 5

Bilans procesu oczyszczania ścieku z jonów baru dla jonitów: C 160, S 930 i S 940

Rodzaj jonitu	Bar [mg]			Stopień oczyszczenia [%]
	ściek	eluat	jonit	
C 160	336,3	0,1	336,2	99,97
S 930	215,62	0,007	215,613	100
S 940	431,24	0,05	431,19	99,99

TABELA 6

Bilans procesu regeneracji ścieku dla jonitów: C 160, S 930 i S 940

Rodzaj jonitu	Odczynnik regenerujący	Bar [mg]		Stopień regeneracji [%]	Stopień skoncetrowania [%]
		jonit	eluat		
C 160	20% HNO ₃	336,2	158,5	47,2	36,9
S 930	2% HNO ₃	215,613	215,42	99,9	34,1
S 940	20% HNO ₃	431,19	252,96	58,7	93,6

4. Wnioski

1. Przy oczyszczaniu ścieku z jonów baru na jonitach C 160, S 930 i S 940 usunięto jon w granicach od 99,97% do 100% (tab. 5), natomiast użyty do regeneracji 2% HNO₃ tylko w przypadku jonitu S 930 pozwolił na wymycie jonów baru (tab. 3 i 6). Dla pozostałych dwóch jonitów należało zastosować HNO₃ bardziej stężony – 20% (tab. 2, 4 i 6). Otrzymano stopień regeneracji 47÷99,9% (tab. 6). Następnie przeprowadzono obliczenia stopnia skoncentrowania jonów baru w eluacie po regeneracji jako iloczynu współczynnika zmiany objętości i ilorazu stężenia w pierwszej w porcji eluatu po regeneracji do stężenia początkowego w ścieku. Wyniki zestawiono w tabeli 6. Niestety, nie udało się uzyskać wysokiego stopnia skoncentrowania. Zatężenie w eluacie po regeneracji jonitów chelatujących wyniosło 34÷94%, natomiast kationitu – 37%.
2. Pomimo przeprowadzenia przez jonity dużych porcji ścieków nie udało się doprowadzić do przebiccia złoża, co świadczy o dużej zdolności wymiennej jonitów.
3. Każdorazowo w pobieranym eluacie mierzono pH. Zmiana jego wartości świadczy o zachodzeniu procesu wymiany jonowej. Podczas reakcji podwójnej wymiany ruchliwe jony H⁺ i OH⁻, związane z grupami jonoczynnymi żywic, są wymieniane na jony z przepływającego przez złożę ścieku. W zależności od rodzaju jonitu wpływający eluat ma podwyższoną lub obniżoną wartość pH. Dane literaturowe [7] wykazują, że po pewnym czasie odczyn eluatu powinien się stabilizować, po czym – w momencie przebiccia złoża – nieznacznie zmienić swoją wartość. Z uwagi na dużą pojemność wymienną jonitów w wykonanych badaniach nie udało się zaobserwować tego zjawiska. Natomiast stwierdzono obniżenie wartości pH na kationicie i jonitach chelatujących podczas procesu regeneracji (tab. 2–4).

Ścieki z przemysłu metali nieżelaznych zawierają liczne jony (m.in. miedź, ołów, cynk, nikiel, kadm, chrom, arsen, molibden, rtęć) w ilościach przekraczających dopuszczalne. Jak wskazują doświadczenia, w procesie wymiany jonowej można usunąć te jony nawet w ponad 99%. Należy więc kontynuować badania w tym kierunku.

*Autorka dziękuje Firmie PUROLITE za bezpłatne przekazanie jonitów do badań.
The author thanks PUROLITE for free supply of the ionites.*

LITERATURA

- [1] Czumow K.W. (red.): Wymiana jonowa i jej zastosowanie. Warszawa, PWN 1962
- [2] Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.: Oczyszczanie wody. Warszawa – Wrocław, PWN 1996
- [3] Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Chemiczne metody analizy ilościowej. Warszawa, PWN 1998
- [4] Nawrocki J., Bilozor S. (red.): Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Warszawa, Poznań, PWN 2000
- [5] Tremillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. Warszawa, PWN 1970
- [6] Winnicki T.: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska. Warszawa, Arkady 1978
- [7] Zięba D.: Fizykochemiczne metody oczyszczania ścieków zawierających metale ciężkie i nieżelazne. Kraków, Akademia Górniczo-Hutnicza 2002 (praca doktorska)