

→ 600 9B
SEPARAAT
No. 33404

6262

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Literatuurgegevens over eventuele mogelijkheden van selectieve verwijdering van natrium uit voedingsoplossing.

~~WV = 94102~~

Berend J. v. Goor
(Gestationeerd door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid in Haren)



Januari 1991

Intern verslag nr 1

2214992

INHOUDSOPGAVE

Pagina

Inleiding	1
Natrium en chloor in de plantevoeding	2
Toepassing van membranen	4
Samenvatting en conclusie	9
Literatuur	9
Bijlage	11

INLEIDING

Veel experimenten worden in de laatste jaren gedaan over methoden om gewassen in gesloten teelten te telen. Dit betekent dat dezelfde voedingsoplossing lange tijd gebruikt wordt. Het verdampte en opgenomen water moet dan dus vervangen worden door water van een goede kwaliteit. Vaak is het natriumgehalte nog wel zo hoog dat de natriumconcentratie in de voedingsoplossing in de loop van de tijd gaat oplopen. Voor sommige gewassen wordt de Na^+ -concentratie of de EC te hoog. Van der Burg (1989) noemt een maximaal natriumgehalte van 8 mmol.L^{-1} . Vandaar dat het belangrijk is om natrium selectief te verwijderen uit oplossingen terwijl een aantal andere ionen als K^+ , Mg^{2+} en Ca^{2+} aanwezig moeten blijven. De laatste tijd verschijnen in de literatuur steeds betere selectieve methoden om kationen te verwijderen. Zo worden selectieve membranen, extractie en flotatie via schuim beschreven. Over de perspectieven van deze methoden handelt dit verslag. Hoewel chloride en EC ook een rol spelen zal hier speciaal gesproken worden over de natriumverwijdering.

NATRIUM EN CHLOOR IN DE PLANTEVOEDING.

Chloor is een microelement voor planten, hoge concentraties van meer dan 20 mM in de voedingsoplossing kunnen echter groeiremmend zijn. Een aantal gewassen als sla en spinazie tolereren hoge chlorideconcentraties echter goed. Natrium is alleen essentieel voor zogenaamde C₄-planten, die stoffen met 4 koolstofatomen in de fotosynthesecyclus hebben. De meeste planten hebben echter een cyclus van 3 koolstofatomen. In bepaalde plantensoorten kan kalium echter in hoge mate door natrium vervangen worden zoals bij suikerbiet en kan het sterk groeibevorderend werken. De planten kunnen zo in vier groepen ingedeeld worden met een afnemend effect van natrium. In figuur 1 is dit weergegeven.

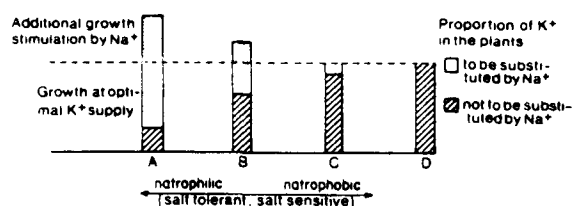


Fig. 10.1 Tentative scheme for the classification of crop plants according to both the extent to which sodium can replace potassium in plants and additional growth stimulation by sodium. Group A: mainly members of Chenopodiaceae (e.g., sugar beet, table beet, turnip, swiss chard) and many C₄ grasses (e.g., Rhodes grass). Group B: cabbage, radish, cotton, pea, flax, wheat, and spinach. Group C: barley, millet, rice, oat, tomato, potato, and ryegrass. Group D: maize, rye, soybean *Phaseolus* bean, lettuce, and timothy.

Figuur 1. Mate waarin K door Na vervangen kan worden in verschillende planten. Groep A. o.a. suikerbiet, B. o.a. radijs, C. o.a. sla en boon. Marschner, 1986.

Het verschil in de groepen uit zich vooral in de wijze waarin natrium vanuit de wortel verder vervoerd wordt, zoals uit figuur 2 blijkt. Bij boon is er bij de vervanging van kalium door natrium een groeiremming. Er is maar een gering transport van natrium naar het bovengrondse deel bij boon ondanks een toename in de wortel. Vooral in het oude blad kan bij suikerbiet kalium door natrium vervangen worden. Het speelt vooral een rol bij celexpansie en waterbalans. Natrium komt hier niet alleen in de vacuole maar ook in de chloroplasten voor. In jong expanderend bladweefsel is kalium echter in hoge mate nodig. Het heeft functies

bij celdeling, differentiatie en plastidevorming (Marschner, 1986). Voor veel tuinbouwgewassen is veel natrium echter ongunstig vooral omdat het tot de EC bijdraagt. Zo vond v.d. Burg (1989) bij tomaat, dat hoge EC (circa 5 mS.cm^{-1}) bij tomaat een lagere productie geeft. Hoge concentraties Na^+ en Cl^- werden wel verdragen. Concentraties tot 25 mmol.L^{-1} NaCl werden in dit onderzoek toegepast. Een maximale Na^+ en Cl^- concentratie van $0,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ wordt hier voorgesteld.

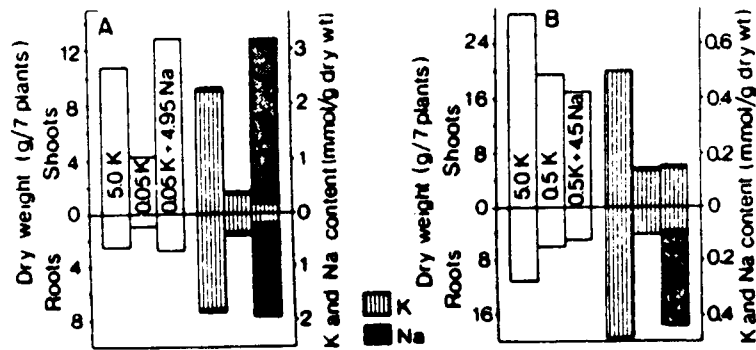


Fig. 10.2 Dry weight and potassium and sodium content of (A) sugar beet (cv. Sharpes Klein E type) and (B) bean (cv. Windsor Long Pod) grown in nutrient solutions with different concentrations of potassium and sodium. Total concentration of potassium and potassium + sodium, respectively, 5 mM. (Based on Hawker *et*

Figuur 2. Drooggewicht en kalium- en natriumgehalte van (A) suikerbiet en (B) boon in voedingsoplossing met verschillende K- en Na-gehalten. Totale concentratie K en K + Na resp. 5mM. (Marschner, 1986).

Bij het bemestingsadvies wordt het water in een aantal kwaliteitsklassen ingedeeld. Als water van de eerste kwaliteit wordt een EC van lager dan 0,5 en een Na^+ en Cl^- gehalte van kleiner dan $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ aangehouden. Het komt er dus op neer dat de natriumconcentratie in de voedingsoplossing niet te hoog mag oplopen.

Een selectieve verwijdering van natrium in de toekomst zal dus belangrijk zijn speciaal bij de geheel gesloten teelten. Een goede methode hiervoor bestaat nog niet. Echter is het wel zo dat vanuit de literatuur richtingen aangegeven kunnen worden waarin het mogelijk gezocht moet worden. In het verleden konden bijvoorbeeld bepaalde radioactieve stoffen uit afvalwater geïsoleerd worden en konden bepaalde elementen selectief uit zeewater geproduceerd worden.

TOEPASSING VAN MEMBRANEN.

Een van de soorten toegepaste membranen is het zogenaamde vloeibare membraan. Hierbij is op een poreuze grondlaag organische vloeistof aangebracht met daarin opgelost een eventuele drager van het ion. In aanwezigheid van een osmotische gradient kan water door de met organische verbinding gevulde poriën van het gesteunde vloeibare membraan vloeien. In geval de organische vloeistof vervangen wordt door water is het metaaltransport aan "carriers" volledig weg. Dit soort membranen bestaat in een vlakke vorm en een vorm met holle vezels ("hollow fiber").

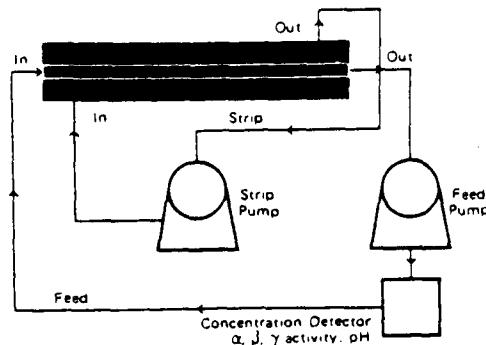


FIG. 3 Single hollow-fiber module used in a recycling mode.

Figuur 3. Opstelling van de holle vezels (Danesy, 1985)

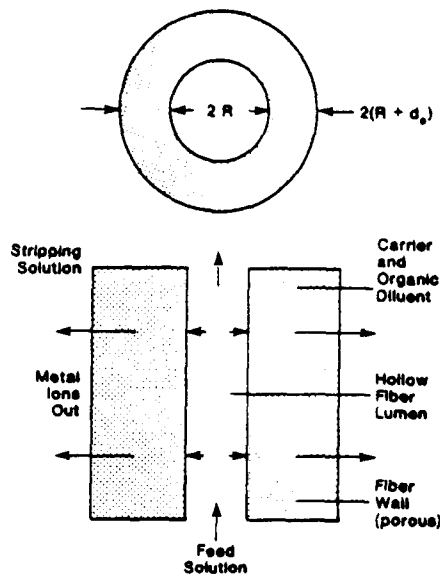


FIG. 4. Schematic representation of the axial and cross section of a hollow-fiber SLM of radius R and wall thickness d_0 .

Figuur 4. Holle vezel (Danesy, 1985)

De praktische toepassing van dit soort membranen is nog beperkt omdat de levensduur nog slecht bekend is. Membranen zijn in het verleden toegepast voor de afscheiding van metalen als koper, chroom, cobalt en nikkel.

Het systeem van de holle vezels wordt verduidelijkt in de figuren 3 en 4.

Uit het deel waarin de voedingspomp staat worden via het membraan in de poreuze wand van de vezel bepaalde stoffen verwijderd, die in het "strip"-systeem terechtkomen. In de poreuze wand van de holle vezels is een drager met een organische verdunner aanwezig.

Een voorbeeld van een membraansysteem is ook beschreven in een publicatie van Fabiani (1987). Gebruik gemaakt wordt daar van een microporeuze Celgaard 2500 polypropyleen film waarin een oplossing van trilaurylhydrochloraat en diethylbenzeen is aangebracht.

Een nieuwe mogelijkheid zouden de kroonethers kunnen zijn die 15-20 jaar geleden ontdekt werden. Deze organische verbindingen hebben in de moleculen holten waarin bepaalde kationen precies passen. Ze zijn dus zeer selectief. Reinhoudt (1990) wijst op mogelijkheden van poreuze membranen waarin kroonethers opgelost in een organisch oplosmiddel aangebracht zijn. Dit soort membranen zijn echter nog in ontwikkeling en het is de vraag of de toepassing op grotere schaal mogelijk is. Kristallijne membranen hebben ook een zekere selectiviteit. Zo wordt door Fabry et al. (1988) Nasicon ($\text{Na}_3 \text{Zr}_2 \text{Si}_2 \text{P}_{12}$) toegepast in elektroden. De selectiviteitsverschillen bij de concentratiemeting zijn echter niet zo groot tussen de verschillende alkali- en aardalkalimetalen. Dit is in tabel 1 weergegeven.

TABEL 1. Selectiviteitscoefficient bij toepassing van Nasicon in elektroden voor enkele elementen bij $(\text{Na}^+) = 10^{-2}$ M (Fabry et al., 1988)

K^+	Li^+	Ca^{2+}
$1,5 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	2,2 a $2,7 \times 10^{-2}$

SCHUIMSCHEIDING

Een andere mogelijkheid van scheiding van kationen van schuim door te werken met een oppervlakteactieve stof. Deze methode wordt door Grieves et al. (1987) beschreven. In figuur 5 is de opstelling weergegeven. Er wordt een oplossing van de detergent dodecylsulfaat in een concentratie van $4,5 \times 10^{-4}$ M gebruikt.

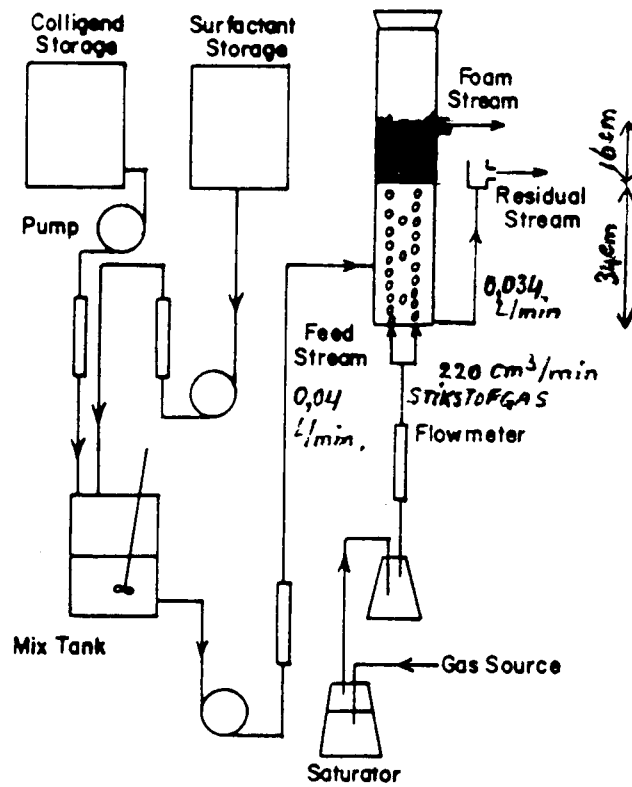


FIG. 1. Schematic diagram of continuous-flow, single-equilibrium-stage, foam fractionation unit.

Figuur 5. Schema van een schuimscheiding
(Grieves et al, 1987)

De ionen zijn in concentraties in de orde van 10^{-4} - 6×10^{-4} M toegepast. In tabel 2 zijn de selectiviteitsconstanten voor de verdeling tussen de twee fasen aangegeven. Dit betekent dat er relatief meer K^+ in het schuim aanwezig is dan Na^+ .

TABEL 2. Selectiviteitscoefficient voor enkele elementen ten opzichte van natrium (=1). Grieves et al. (1987).

Li	Na	K	Rb	Cs
0.92	(1,00)	1,10	1,51	1,65

De selectiviteitscoefficient is:

$$\frac{(cK^+ \text{ voeding} - cK^+ \text{ afvoer ("residual")})}{cK^+ \text{ afvoer}} :$$

$$\frac{(cNa^+ \text{ voeding} - cNa^+ \text{ afvoer})}{cNa^+ \text{ afvoer}}$$

Het zoeken zal dus zijn naar een methode waarbij juist Na^+ in het schuim terechtkomt en K^+ en andere kationen in de oplossing blijven.

De perspectieven van deze methoden hangen af van:

- Of de verschillen in selectiviteit groot genoeg zijn.
- In het juiste concentratiegebied gewerkt kan worden ($1-10 \text{ mmol.L}^{-1}$).
- De toegevoegde detergents de gewasgroei niet verstoren.

Gebruik van halofiele planten.

Het gebruik van planten die relatief veel natrium ten opzichte van K^+ , Ca^{++} en andere ionen opnemen wordt ook wel voorgesteld. In tabel 3 is

de opname van een halofiele plant vermeld. Het blijkt dat vooral in het hogere Na^+ -traject relatief veel Na^+ ten opzichte van K^+ opgenomen wordt.

Dit soort planten zou in een bak in de gesloten teelt opgenomen kunnen worden. Bezwaren tegen deze methode kunnen zijn dat het proces minder goed geregeld kan worden dan de chemisch-fysische processen. Verder kunnen deze planten stoffen afgeven aan het medium en kost het waarschijnlijk veel ruimte.

Bij al deze scheidingen is het verschil in de scheiding van verwante elementen als K^+ en Na^+ gering. Het is daarom denkbaar dat eenzelfde proces een aantal malen achter elkaar (in cascade) uitgevoerd wordt. Ook is de toepassing van selectieve extractie van ionenwisselaars denkbaar.

TABEL 3. Natrium en Kaliumopname in de halofiet *Atriplex vesicaria* L.(Marschner, 1986).

Effect of Sodium Sulfate Concentrations on the Growth and Sodium and Potassium Content of Leaves of *Atriplex vesivaria* L.

Treatment (mM Na^+)	Dry wt (mg/four plants)	Content of leaves (mmol/kg dry wt)	
		Na	K
None	86	10	2834
0,02	398	48	4450
0,04	581	78	2504
0,20	771	296	2225
1,20	1101	1129	1688

SAMENVATTING EN CONCLUSIE

Gesloten teelten hebben het risico in zich dat de natriumconcentratie te hoog oploopt. Selectieve verwijdering van natrium is dus een belangrijke wens voor de toekomst. Op dit ogenblik is het onderzoek nog niet zover dat een methode aangegeven kan worden. Wel zijn er enkele indicaties in welke richting het mogelijk gezocht kan worden. Zo zouden vloeibare membranen, mits verder ontwikkeld zo'n mogelijkheid kunnen zijn. Vloeibare membranen bestaan uit een poreuze drager waarin een organische vloeistof is aangebracht. In de organische vloeistof zou in principe nog een zogenaamde kroonether gedacht kunnen worden. Deze verbindingen kunnen ionen van een zeer specifieke diameter selectief insluiten. Aan de TU in Twente wordt hieraan gewerkt.

Verwijdering door toevoeging van oppervlakteactieve stoffen zal pas perspectief bieden als er "surfactants" bekend zijn waarbij natrium selectief in het schuim komt.

Ook halofiele planten zouden een mogelijkheid tot verwijdering kunnen geven.

Gericht experimenteel onderzoek naar de technische mogelijkheden van selectieve verwijdering van natrium zal voor de toekomst belangrijk zijn.

LITERATUUR

Burg, A.M.M. v.d. (1989). Invloed NaCl en EC op produktie en kwaliteit bij tomaat. Proefstation voor de Tuinbouw onder Glas, Intern verslag nr. 42, 26 pp.

Danesi, P.R., et al. (1987). Lifetime of supported liquid membranes: The influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes. *Journal of Membrane Science* 31:117-145.

Danesi, P.R. (1985). Separation of metal species by supported membranes. *Separation Science and Technology* 19:857-894.

Fabiana, C., et al. (1987). Degradation of supported liquid membranes under an osmotic pressure gradient. *Journal of Membrane Science* 30:97-104.

Fabry P., et al. (1988). Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na^+ -selective electrode. *Sensors and Actuators* 15:33-49.

Grieves, R.B., et al. Experimental foam fractionation selectivity coefficients for the alkali (Group IA) metals. *Separation Science and Technology* 22:1597-1608.

Marschner, H. (1986). *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, Londen, 674 pp.

Reinhoudt, D.N. (1990). Moleculaire herkenning evolueert naar moleculaire technologie. *Chemische Magazine* Oktober: 524-527.

Bijlage.

Enig aanvullende gegevens op het Interne Verslag "Literatuurgegevens over eventuele mogelijkheden van selectieve verwijdering van natrium uit voedingsoplossing" (B.J.v.Goor). Enige nagekomen artikelen.

De conclusie verandert echter niet. Het lijkt gemakkelijker om zwaardere of hoger geladen elementen selectief te verwijderen dan Na. Zo geldt dat voor K, Ca, Mn. Gezocht zal moeten worden of in de literatuur kroonethers bekend zijn die Na selectief insluiten. Kroonethers zijn ringen van koolstof en zuurstof waarin holten aanwezig zijn waarin bepaalde ionen precies passen. De ionen zijn dan organisch "ingepakt" en meer oplosbaar in organische oplosmiddelen.

Nagekomen artikelen:

R.D. Noble (1987) "An overview of membrane separations" *Separation Science and Technology* 22: 731-743.

In dit artikel wordt een indeling van de verschillende soorten membranen gegeven. Met name zijn belangrijk membranen gebaseerd op ionenwisselaars. Verder ook het "carrier-mediated" transport, waarbij de ionen ingesloten zijn in kroonethers.

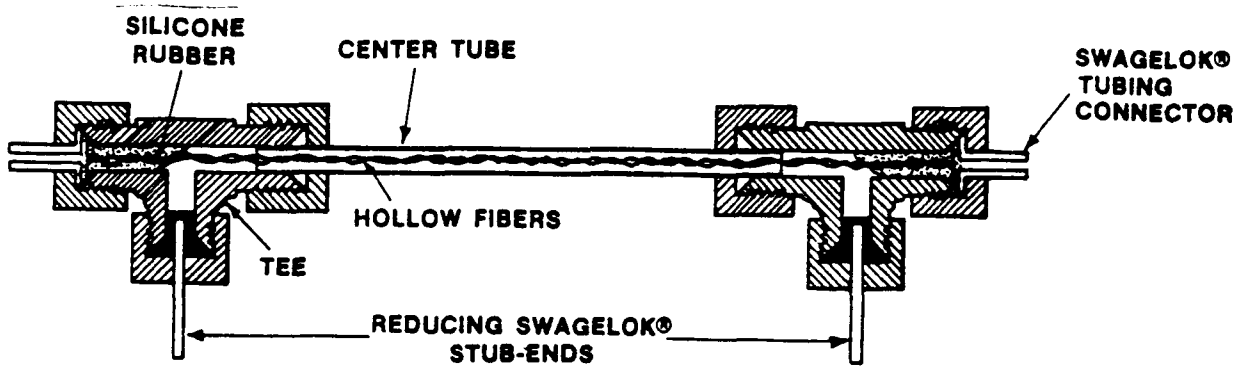
R.B. Chadwick, W.J. McDowell, C.F. Baes (1988). The synergistic solvent extraction of manganese by macrocyclic solvent extraction of manganese by macrocyclic crown ethers in combination with didodecyl-naphthalene sulfonic acid: effect of macrocycle substituents. *Separation Science and Technology* 23:1311-1324.

Hier wordt gebruik gemaakt van twee kroonethers en van een organische kationenwisselaar didodecyl-naphthalene-sulfonzuur.

J.C. Davis, R.J. Valus, E.G. Lawrence (1988). Affinity dialysis-A method of continuous, rapid metal ion separation using dialysis membranes and selective, water-soluble polymers as extractants. *Separation Science and Technology* 23:1039-1066.

Deze methode kan bijvoorbeeld voor de verwijdering van Calcium en

koper toegepast worden. Het principe is dat ion een membraan moet passeren en dan gebonden wordt aan een polymeer. In dit geval wordt poly(ethyleen-imine) op poly (2-acrylamido-2-methyl-lpropaansulfon-zuur) gebruikt. In figuur 1 en 2 is de opstelling voor de scheidingen aangegeven. In figuur 1 de holle vezels waarin de scheiding plaatsvindt en in figuur 2 de opstelling.

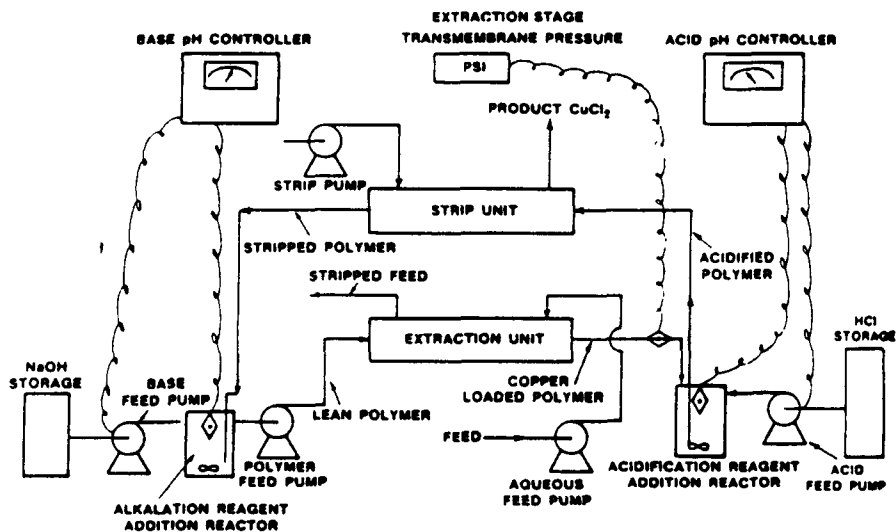


Schematic of cellulose hollow units. Surface area = 150 cm².

figuur 1

1048

DAVIS, VALUS, AND LAWRENCE

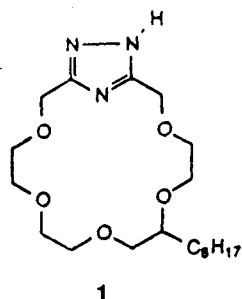


Schematic of a complete affinity dialysis miniplant with polymer solution stripping, regeneration, and recycle.

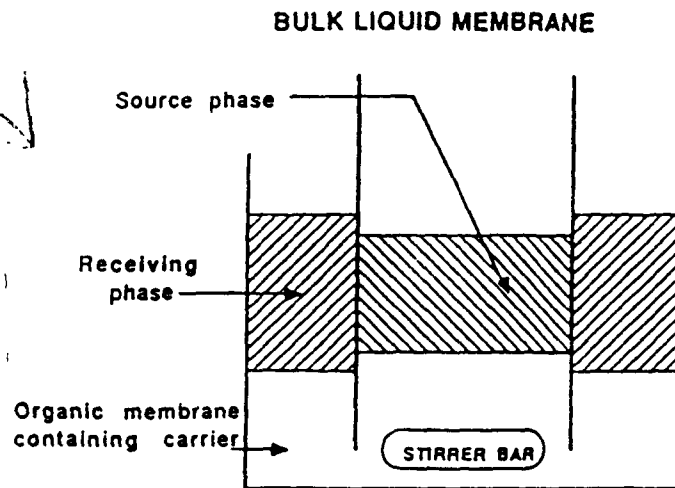
figuur 2

Izath, R.M. et al. (1988). Separation Science and Technology 23:1813-1823. Protin-izonizable crown compounds: Transport of alkali and alkaline earth cations using proton-ionizable triazolo macrocycles. Separation Science and Technology 23:1813-1823.

Deze techniek berust weer op de kroonethers opgelost in CH_2Cl_2 , in figuur 3 is een voorbeeld van een kroonether gegeven en in figuur 4 de opstelling.



figuur 3 kroonether



figuur 4 Bulk Liquid Membrane System

figuur 4

Tabel 1 Selectiviteit Izatt, et al., 1988.

Competitive Alkali Cation Fluxes in a Bulk Liquid Membrane System^a Containing Various Triazolo Macrocycles as Carriers

Cation 1 Cation 2	Fluxes ^b				
	Macrocycle				
	1	2	3	4	6
$\frac{\text{Li}^+}{\text{Na}^+}$	$\frac{313}{874}$	$\frac{31}{810}$	$\frac{30}{223}$	$\frac{249}{209}$	$\frac{1236}{1127}$
$\frac{\text{Li}^+}{\text{K}^+}$	$\frac{254}{1012}$	$\frac{2}{132}$	$\frac{32}{282}$	$\frac{146}{295}$	$\frac{1168}{1226}$
$\frac{\text{Li}^+}{\text{Rb}^+}$	$\frac{179}{1215}$	$\frac{11}{804}$	$\frac{34}{223}$	$\frac{236}{725}$	$\frac{1470}{1601}$
$\frac{\text{Li}^+}{\text{Cs}^+}$	$\frac{187}{3417}$	$\frac{8}{1272}$	$\frac{33}{72}$	$\frac{162}{398}$	$\frac{1321}{1601}$
$\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$	$\frac{787}{1278}$	$\frac{19}{149}$	$\frac{131}{241}$	$\frac{160}{440}$	$\frac{1119}{1403}$
$\frac{\text{Na}^+}{\text{Rb}^+}$	$\frac{544}{1088}$	$\frac{221}{921}$	$\frac{241}{227}$	$\frac{234}{895}$	$\frac{1283}{1685}$
$\frac{\text{Na}^+}{\text{Cs}^+}$	$\frac{1097}{4941}$	$\frac{106}{1231}$	$\frac{166}{535}$	$\frac{231}{454}$	$\frac{1217}{5527}$
$\frac{\text{K}^+}{\text{Rb}^+}$	$\frac{1089}{1113}$	$\frac{241}{104}$	$\frac{250}{173}$	$\frac{244}{298}$	$\frac{1594}{1840}$
$\frac{\text{K}^+}{\text{Cs}^+}$	$\frac{1404}{560}$	$\frac{187}{25}$	$\frac{206}{85}$	$\frac{383}{159}$	$\frac{1171}{433}$
$\frac{\text{Rb}^+}{\text{Cs}^+}$	$\frac{1071}{963}$	$\frac{434}{170}$	$\frac{186}{106}$	$\frac{425}{170}$	$\frac{1474}{452}$

^aA pH 14, 0.5 M in each metal hydroxide/0.001 M ligand in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ bulk liquid membrane. ^bMoles·s⁻¹·m⁻²·10⁸.

In tabel 1 wordt de selectiviteit voor de verschillende kroonethers vermeld (genummerd 1-6). Voor de kroonether 18 crown-6 geldt een volgorde $K \approx Rb > Cs > Na > Li$. De kroonether 15-crown-5 is niet selectief.

Shinoda en Ito (1961). Selective adsorption studies by radio tracer technique: The selective adsorption between calcium and sodium ions at the Ionized interface. J.Phys.Chem. (?) 65:1499-1502.

Hier wordt als oppervlakteactieve stof dodecylsulfaat of di-octyl sulfosuccinaat toegepast. Calcium komt vooral in de negatief geïoniseerde monolaag (schuim).

Jorné en Rubin (1969). Separation Science 4:313-324. Ion fractionation by foam.

In dit onderzoek wordt schuimafscheiding toegepast voor de Sr^{2+} en UO_2^{2+} . Als oppervlakteactieve stof wordt monobutyl biphenyl Na-sulfonaat toegepast. De volgorde van selectiviteit die door hen gevonden werd, was $H^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+$. Dus natrium minder in het schuim dan kalium.