



Heavy metals adsorption on aluminium oxide and stabilization of spent adsorbent using a SULSTAR technology

Krzysztof RAJCZYKOWSKI¹, Krzysztof LOSKA¹

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
tel.: +48 (32) 237-16-98, fax: +48 (32) 237-10-47
e-mail: krzysztof.rajczykowski@polsl.pl

Abstract

The study aimed to analyze the adsorptive properties of aluminium oxide and effectiveness of stabilization process of spent adsorbent using an innovative technology based on the sulfur polymer called "SULSTAR", developed and patented by company Marbet-Wil in Gliwice. The process of adsorption of the heavy metals was carried out at pH 5 in glass batch reactors for a period of 2 hours. The average amount of lead, adsorbed in the process was 3.30 mg of lead per gram of adsorbent. After adsorption spent aluminium oxide was dried and then used to a stabilization process at a mass ratio 1:2 (adsorbent: stabilizer). As a result of deterioration process of analysed stabilized adsorbents, the process of stabilization reduced the amount of lead ions released into deteriorating solution up to 88.7% comparing to unstabilized adsorbent, at the lowest pH level. The release of lead ions to deteriorating solutions at higher pH values, thanks to a stabilization process was completely inhibited.

Keywords: heavy metals adsorption, dangerous wastes stabilization, SULSTAR stabilization

Streszczenie

Adsorpcja metali ciężkich na tlenku glinu i stabilizacja zużytego adsorbentu przy pomocy technologii SULSTAR

Przeprowadzone badania miały na celu analizę właściwości adsorpcyjnych tlenku glinu oraz skuteczności procesów stabilizacji zużytego adsorbentu przy pomocy innowacyjnej technologii siarkowej SULSTAR, opracowanej i opatentowanej przez firmę Marbet-Wil w Gliwicach. Proces adsorpcji metali ciężkich przeprowadzany był przy pH 5, w szklanych reaktorach okresowych przez okres 2 godzin. Średnia ilość zaadsorbowanego w tym procesie ołowiu wynosiła 3,30 mg ołowiu na gram adsorbentu. Po procesie adsorpcji zużyty tlenek glinu suszono a następnie poddawano procesowi stabilizacji w stosunku masowym 1:2 (adsorbent: stabilizator). W wyniku procesu deterioracji zużytych adsorbentów, wykazano, że proces stabilizacji odpadów zredukował ilość uwalnianych do roztworów deteriorujących jonów ołowiu o 88,7% dla roztworu o najniższym pH, a w przypadku roztworów o wyższym pH ponowne uwalnianie ołowiu zostało całkowicie zahamowane.

Słowa kluczowe: adsorpcja metali ciężkich, stabilizacja odpadów niebezpiecznych, stabilizacja SULSTAR

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój cywilizacyjny, który przyczynił się do poprawy jakości życia w krajach wysoko rozwiniętych, wiąże się ze wzrostem zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Stale rosnąca wielkość emisji, pochodzącej z różnych gałęzi przemysłu, staje się coraz większym problemem zmuszającym do podjęcia odpowiednich działań na rzecz ochrony środowiska [1]. Jednym z najistotniejszych środowiskowych zagrożeń zdrowia jest zanieczyszczenie wód powierzchniowych metalami ciężkimi, takimi jak nikiel czy kadm. Metale te trafiają do środowiska wodnego przede wszystkim wraz ze ściekami przemysłowymi [2]. Związki ołowiu, niklu i kadmu stanowią istotne zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz zwierząt, szczególnie ze względu na fakt,

że wykazują one zdolność do kumulowania się w organizmach, co sprawia, że skutki narażenia mogą występować jeszcze przez długi czas po ekspozycji [3]. W związku z powyższym, jednym z priorytetów w zwalczaniu środowiskowych zagrożeń zdrowia jest zminimalizowanie ilości wspomnianych metali trafiających do wód powierzchniowych. Spośród licznych metod stosowanych w procesach usuwania metali ciężkich z różnego rodzaju ścieków i wód powierzchniowych, istotną rolę pełnią procesy adsorpcji.

Istnieje wiele rodzajów adsorbentów używanych powszechnie w procesach usuwania metali ciężkich ze ścieków, wody pitnej i wód procesowych w instalacjach przemysłowych. Jednymi z najczęściej stosowanych są różnego rodzaju węgle aktywne, uzyskiwane w procesach termicznej obróbki grafitu oraz sadzy. Podstawową zaletą tego typu adsorbentów są niskie koszty produkcji i dobre właściwości adsorpcyjne. Jednakże jednym z istotnych problemów jest niemal całkowity brak wybiórczości usuwanych związków. Węgłe aktywne w zdecydowanej większości usuwają z równą skutecznością każdy rodzaj zanieczyszczeń z wody, zarówno związki organiczne jak i metale ciężkie [4, 5]. Dlatego też, w przypadku, kiedy zasadnym wydaje się użycie bardziej wybiórczego adsorbentu często sięga się po inne rodzaje adsorbentów jak np. tlenek glinu, cechujący się znacznie większą wybiórczością względem usuwanych związków. Ponadto właściwości adsorpcyjne tlenku glinu mogą silnie zależeć od środowiska reakcji w jakim zachodzi proces, zwłaszcza od odczynu pH mieszaniny reakcyjnej.

W trakcie prowadzenia badań, wykorzystywano polimer SULSTAR, będący opracowaną i wykorzystywaną przez firmę Marbet-Wil, nową i unikalną na skalę światową metodą przetwarzania siarki odpadowej, w wytrzymały polimer, mogący z powodzeniem służyć do stabilizacji potencjalnie szkodliwych i niebezpiecznych odpadów. Podstawową zaletą technologii SULSTAR jest możliwość wykorzystywania wspomnianych niebezpiecznych odpadów, po procesie stabilizacji przy produkcji różnego rodzaju materiałów budowlanych i elementów infrastruktury takich jak kostki brukowe, nawierzchnie asfaltowe, oraz wszelkiego rodzaju konstrukcje betonowe. W przypadku materiałów budowlanych, jednym z najistotniejszych czynników środowiskowych, mogących prowadzić do ich deterioracji są kwaśne deszcze. Pod pojęciem tym zazwyczaj rozumie się opady atmosferyczne, których odczyn pH jest mniejszy niż 5,5. Główną przyczyną ich kwasowego charakteru jest obecność jonów siarczanowych i azotanowych, które przedostają się do atmosfery w postaci tlenków siarki i azotu generowanych przede wszystkim w procesach spalania paliw kopalnych, jako produkty uboczne licznych procesów przemysłowych, czy też w wyniku naturalnych procesów jak np. wybuchy wulkanów [6]. Niskie pH kwaśnych deszczy, oprócz niszczenia różnego rodzaju budowli marmurowych, granitowych, betonowych i in., mogą również doprowadzać, do uwalniania do środowiska zawartych w tego rodzaju materiałach metali ciężkich, ze względu na dobrą rozpuszczalność tych związków w roztworach wodnych o niskim pH. Fakt ten jest szczególnie istotny w przypadku zastosowania zużytych w trakcie adsorpcji metali ciężkich adsorbentów do budowy dróg, kostek brukowych i innych materiałów budowlanych.

2. Materiały i metodyka

Stosowanym w trakcie badań adsorbentem był tlenek glinu cz.d.a. produkowany przez firmę Machery-Nagel, o pH równym $7 \pm 0,5$, rozmiary cząstek mieściły się w granicach 50-200 μm , a powierzchnia właściwa adsorbentu wynosiła ok. 130 m^2/g . Ilość tlenku glinu przypadająca na jednostkę objętości roztworu była stała we wszystkich powtórzeniach i wynosiła dokładnie 5g na 200 cm^3 roztworu początkowego. Roztwór początkowy przygotowywany był przez rozpuszczenie soli wybranych metali ciężkich w wodzie demineralizowanej, aż do uzyskania założonego stężenia. Ze względu na duże różnice mas atomowych analizowanych metali stosowano jednakowe stężenia molowe na poziomie 1 mmol/dm^3 . W związku z powyższym stężenia poszczególnych metali w roztworze wynosiły: 112 ppm dla kadmu, 207 ppm dla ołowiu oraz 58 ppm dla niklu. Do sporządzenia roztworu początkowego posłużono się dobrze rozpuszczalnymi solami poszczególnych metali, azotanem ołowiu, sześciowodnym azotanem niklu oraz czterowodnym azotanem kadmu. Wartość pH roztworu początkowego wynosiła 5 i została w trakcie wcześniejszych, wstępnych badań uznana za optymalną dla prowadzenia procesu pozwalając z jednej strony na uzyskiwanie stosunkowo dużej wydajności procesu, gwarantując jednocześnie dobrą rozpuszczalność stosowanych do badań metali i chroniąc przed ich wypadaniem z roztworu. Proces adsorpcji prowadzono w otwartych, szklanych reaktorach, o pojemności 400 cm^3 okresowych z użyciem mieszadeł magnetycznych.

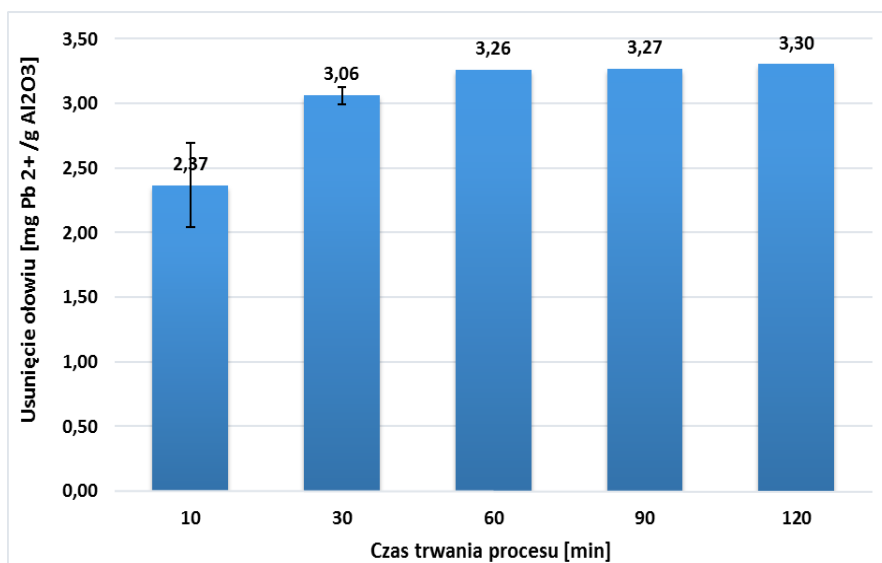
Po przeprowadzonym procesie adsorpcji, mieszaninę reakcyjną przefiltrowano, w celu odzyskania stosowanego w procesie tlenku glinu, który następnie suszono w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Wysuszony tlenek glinu podzielono na dwie równe części, a następnie jedną z nich poddawano procesowi stabilizacji, przez dodanie do tworzywa SULSTAR w temperaturze 135°C w stosunku masowym 1:2 (tlenek glinu: SULSTAR).

W temperaturze tej polimer siarkowy SULSTAR topnieje i tworzy jednolitą mieszaninę z tlenkiem glinu, co pozwala na pełną stabilizację potencjalnie niebezpiecznych odpadów. Gorącą mieszaninę tlenku glinu i stabilizatora wkraplało następnie do zimnej wody dejonizowanej, celem jej zestalenia i utworzenie pojedynczych granulek gotowego tworzywa. W celu zasymulowania szkodliwego wpływu środowiska zewnętrznego, zwłaszcza kwaśnych deszczy, na ewentualne materiały budowlane w skład których mógłby wchodzić uzyskany stabilizowany odpad, gotowe granulki stabilizowanego tlenku glinu poddawano procesom deterioracji. Analiza odporności na deteriorację odbywała się przez dodanie 1 g tlenku glinu lub 3 gram granulek stabilizowanego tlenku glinu do 100 cm³ roztworu deteriorującego. Roztwory deteriorujące przygotowano zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Chen i in., dodając wody wodociągowej kwasu siarkowego (VI) oraz kwasu azotowego w stosunku molowym 4,5:1 (H₂SO₄:HNO₃) [7]. Uzyskane roztwory trawiące miały symulować wpływ kwaśnych deszczy na adsorbent poddany procesowi stabilizacji. Ilości dodawanych kwasów dobrano tak, aby uzyskać wyjściowe pH roztworów na poziomie 7, 4 oraz 2, a proces deterioracji prowadzono przez okres 24 godzin. Analizy stężeń wybranych metali w badanych roztworach, dokonywano za pomocą Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej, przy użyciu spektrometru SpectrAA 880 firmy Varian, zgodnie z metodyką oznaczeń opracowaną w laboratorium Zakładu Chemii Środowiska i Procesów Membranowych.

3. Wyniki i dyskusja wyników

3.1. Usunięcie metali w procesie adsorpcji

Uzyskane w trakcie badań wyniki wskazują na bardzo dużą wybiórczość tlenku glinu jako adsorbentu w procesach usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. Zmiany stężenia kadmu i niklu mieściły się w granicach błęd pomiarowego, w związku z czym, nie analizowano ich w dalszej części badań ze względu na całkowity brak usunięcia a tym samym brak obecności wspomnianych jonów na powierzchni zużytego adsorbentu. Na rysunku 3.1 przedstawiono zmiany w ilości zaadsorbowanego ołowiu w trakcie trwania procesu adsorpcji.

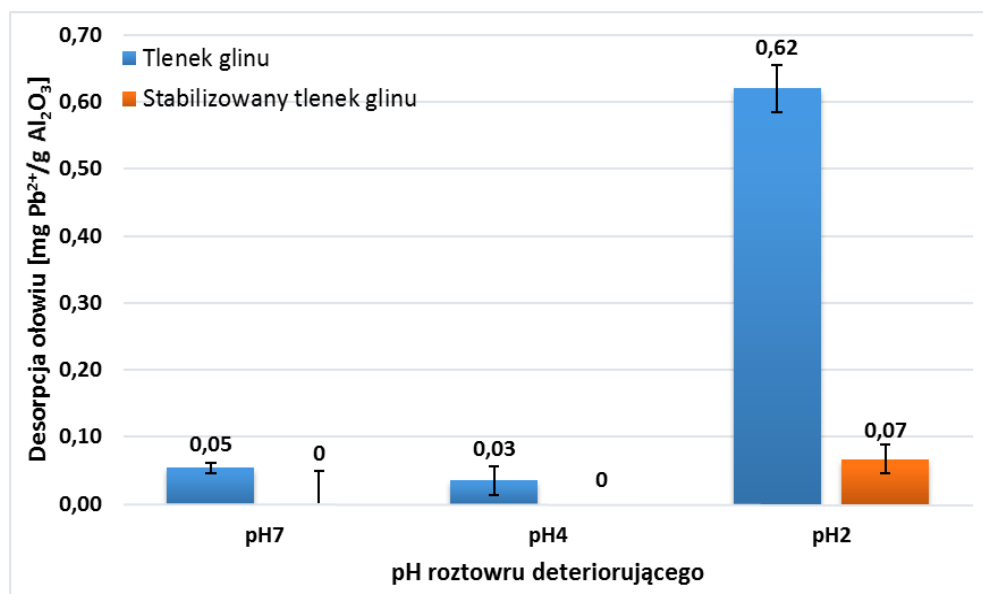


Rys. 3.1. Zmiany stopnia usunięcia ołowiu z roztworu w czasie trwania procesu adsorpcji.

Analiza przedstawionych na rysunku 3.1 wyników wskazuje wyraźnie, że w badanych warunkach proces adsorpcji osiąga stan równowagi dynamicznej po upływie 60 minut. Ilość zaadsorbowanego ołowiu wynosi w tym momencie 3,26 mgPb²⁺/g Al₂O₃ i jest bardzo bliska maksymalnej wartości uzyskanej po upływie 2 godzin. Na podstawie wspomnianych danych można więc założyć, że tlenek glinu może być z powodzeniem stosowany w procesach usuwania ołowiu z roztworów wodnych przy zachowaniu odpowiednich warunków reakcji, a jego właściwości adsorpcyjne są porównywalne z wieloma stosowanymi powszechnie adsorbentami [8, 9].

3.2. Stabilizacja zużytego adsorbentu i jego odporność na deteriorację

Kolejnym etapem badań była analiza skuteczności procesu stabilizacji przy pomocy tworzywa siarkowego SULSTAR, zużytego tlenku glinu, zanieczyszczonego ołowiem w wyniku procesów adsorpcji. Wyniki wspomnianych analiz przedstawiono na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Stopień desorpcji ołowiu ze zużytego tlenku glinu niestabilizowanego oraz po procesie stabilizacji.

Zarówno w przypadku wody nie zakwaszanej jak i zakwaszonej do wartości pH 4, stabilizacja tlenku glinu za pomocą SULSTAR spowodowała całkowite zatrzymanie ołowiu, uniemożliwiając jego przejście do roztworu symulującego wietrzenie materiałów budowlanych przez kwaśne deszcze. W przypadku obu wspomnianych wartości odczynu, stopień desorpcji ołowiu był jednakże niski nawet dla nie stabilizowanego tlenku glinu, dlatego też uzyskany efekt zdaje się być mało znaczący. Jednakże, w przypadku najbardziej agresywnego roztworu trawiącego o pH 2, ilość odzyskanego w procesie desorpcji ołowiu z jednego grama tlenku glinu wynosiła 0,62 mg Pb²⁺. W tym przypadku również, efekt stabilizacji przy użyciu technologii SULSTAR był najbardziej widoczny i powodował zmniejszenie desorpcji ołowiu do roztworu o 88,7%.

4. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że tlenek glinu stanowi skuteczny adsorbent, który z powodzeniem może być wykorzystywany w procesach oczyszczania wody i ścieków ze szkodliwych dla środowiska wybranych metali ciężkich. W przypadku niektórych rodzajów węgla aktywnych możliwe usunięcie metali ciężkich na gram adsorbentu jest często znacznie wyższe, jednakże, należy pamiętać, że powierzchnia właściwa stosowanego adsorbentu wynosiła zaledwie 130 m²/g, co wynikało przede wszystkim z dużego rozdrobnienia tlenku glinu. Niewielkie rozmiary cząstek uniemożliwiają powstawanie bardziej skomplikowanych struktur zwłaszcza porów czy mikroporów, sprzyjających znacznemu rozwinięciu powierzchni adsorbentu. Ponadto, należy zauważyć, że przeprowadzone dotychczas badania dotyczyły procesu adsorpcji z czystych roztworów wodnych, co nie gwarantuje uzyskania podobnych stopni usunięcia metali, w przypadku procesu prowadzonego z wykorzystaniem rzeczywistych, bogatych w metal ciężkie ścieków przemysłowych czy też bytowo gospodarczych. W ściekach tych są obecne różnego rodzaju związki chemiczne, które mogą w istotny sposób wpływać na przebieg procesu adsorpcji metali ciężkich, zmniejszając znacznie jego skuteczność.

Analiza odporności stabilizowanego adsorbentu na działanie agresywnych warunków zewnętrznych wskazuje na bardzo dobre właściwości stabilizujące stosowanego polimeru siarkowego. Fakt ten w połączeniu z odpowiednimi własnościami fizykochemicznymi sprawia, że uzyskiwane w wyniku stabilizacji gotowe

tworzywo, pomimo wysokiej zawartości ołowiu, na powierzchni Al_2O_3 po procesie adsorpcji, może stanowić bezpieczny i przyjazny dla środowiska materiał budowlany bądź dodatek do materiałów budowlanych. Ponadto zważywszy, że odczyn kwaśnych deszczy bardzo rzadko spada poniżej wartości pH3, można założyć, że powstały ze stabilizowanych odpadów końcowy produkt (np. kostka brukowa, nawierzchnia, etc.) w żadnym stopniu nie powinien przyczyniać się do zwiększania koncentracji szkodliwych metali ciężkich w środowisku, nawet w przypadku częstej ekspozycji na niekorzystne warunki środowiska. Reasumując przedstawiona metoda adsorpcji i stabilizacji zużytego adsorbentu stanowi znakomity przykład całkowitego wyłączenia metali ciężkich z obiegu w przyrodzie. Warto również zauważyć, że stosowane w trakcie badań tworzywo mogłoby również być z powodzeniem używane do stabilizowania odpadów pochodzących z innych gałęzi przemysłu czy procesów oczyszczania, jak chociażby osadów ściekowych powstających na oczyszczalniach ścieków.

Podziękowania

Projekt badawczy realizowany w oparciu o środki finansowe uzyskane w ramach projektu „DoktoRIS Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” realizowanego przez Samorząd Województwa Śląskiego w partnerstwie z Uniwersytetem Śląskim w Katowicach w ramach Priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013.

Literatura

1. Li, M.S., Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice. *Science of The Total Environment*, 2006. 357(1–3): p. 38-53.
2. Kadirvelu, K., K. Thamaraiselvi, i C. Namasivayam, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, 2001. 76(1): p. 63-65.
3. Hallén, I.P. i in., Lead and cadmium levels in human milk and blood. *Science of The Total Environment*, 1995. 166(1–3): p. 149-155.
4. Largette, L. i in., Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 219: p. 265-275.
5. Gong, H. i in., Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption. *Renewable Energy*, 2015. 83: p. 144-150.
6. Menz, F.C. i H.M. Seip, Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environmental Science & Policy*, 2004. 7(4): p. 253-265.
7. Chen, Q.Y. i in., Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/ stabilisation: A review. *Waste Management*, 2009. 29: p. 390–403
8. Hua, M. i in., Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2012. 211–212: p. 317-331.
9. Ma, X. i in., A novel strategy to prepare ZnO/PbS heterostructured functional nanocomposite utilizing the surface adsorption property of ZnO nanosheets. *Catalysis Today*, 2010. 158(3–4): p. 459-463.

