

The use of peat for the removal of pollutants, neutralization and recovery of metals

Wykorzystanie torfów do usuwania zanieczyszczeń i unieszkodliwiania oraz odzysku metali



DOI: 10.15199/62.2024.11.3

Fresh and spent Ni catalyst supported on a porous ceramic carrier, from the natural gas reforming plant, was mineralized in concd. HNO₃. Sorption tests of dissolved Ni and Al ions on peat were performed at pH 5. Efficiency of Ni and Al sorption from their solns. after catalyst mineralization was 94–96% for Ni ions and 43–50% for Al ions. The effect of pH and contact time on the efficiency of the metal sorption process was studied in model aq. solns. of Ni and Al ions. The process of ion desorption from the peat was also tested using NaOH in the case of Al and HCl or EDTA in the case of Ni.

Keywords: metal recovery, metal separation, sorbents

W wyniku działalności gospodarczej człowieka obserwuje się niekorzystne zmiany w środowisku, szczególnie wzrost zanieczyszczeń, m.in. metalami ciężkimi. Stąd poszukiwania nowych, tanich, ekologicznych, a jednocześnie wydajnych sposobów ich usuwania. W działania te doskonale wpisuje się wykorzystanie metod sorpcyjnych z udziałem materiałów pochodzenia naturalnego. Obserwuje się coraz szersze zainteresowanie zastosowaniem torfu lub otrzymanych z niego kwasów humusowych jako sorbentów stosowanych w ochronie środowiska^{1, 2}.

Torf jest jednym z ważniejszych surowców naturalnych, stosowanych w rolnictwie, ogrodnictwie, leśnictwie, wykorzystywanym do produkcji tektury, płyt pilśniowych, brykietu, peletu i sorbentów. Torf leczniczy wykorzystywany

Zbadano możliwość wykorzystania torfu jako sorbentu w celu separacji i odzysku niklu z roztworów otrzymywanych w wyniku obróbki katalizatorów przemysłowych metodami hydrometalurgicznymi. Badania prowadzono dla roztworów modelowych oraz rzeczywistych jonów glinu i niklu. Określono warunki prowadzenia procesu sorpcji na torfie, czas kontaktu i pH. Wydajność sorpcji w roztworach po mineralizacji katalizatorów reformingu przy pH 5 wynosiła 94–96% w przypadku jonów niklu i 43–50% dla jonów glinu. Zbadano również możliwość desorpcji jonów glinu oraz niklu. W zależności od tego, jaki metal chciałoby się odzyskać, proces desorpcji można prowadzić za pomocą NaOH, gdy potrzeba odzyskać glin i HCl, lub EDTA, gdy należy odzyskać nikiel. Proces desorpcji można prowadzić dwustopniowo, najpierw za pomocą NaOH, by odzyskać glin, a następnie zastosować HCl lub EDTA celem odzysku niklu.

Słowa kluczowe: odzysk metali, separacja metali, sorbenty

jest w uzdrowiskach do zabiegów balneoterapii, kąpiele i okładów.

Zasoby geologiczne bilansowe torfów (rolniczych i leczniczych) na koniec 2021 r. wynosiły ogółem 94 254 mln m³³). Torf jest skałą osadową pochodzenia organicznego, powstałą głównie w holocenie w procesie długotrwałego odkładania i częściowego rozkładu roślin przy ograniczonym dostępie powietrza. Głównym parametrem warunkującym właściwości fizyczno-chemiczne torfu, takie jak wilgotność, gęstość i pojemność sorpcyjna, jest zawartość substancji organicznej, która w torfach przekracza 30%. W szeregu uwęglenia torf zajmuje miejsce przed węglem brunatnym i jest najmłodsza kopalina o najmniejszej zawartości węgla jako pierwiastka⁴).



Dr Elżbieta RADZYMIŃSKA-LENARCİK (zm. 16 lutego 2023 r.) (ORCID: 0000-0002-5522-666X) ukończyła studia na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Łódzkiego. W 1999 r. otrzymała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Była adiunktem na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (obecnie Politechnika Bydgoska). Specjalizowała się w separacji metali, ekstrakcji, technikach membranowych.



Dr inż. Ilona PYSZKA (ORCID: 0000-0001-5620-828X) w roku 1997 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (obecnie Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich). W 2005 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Technologii Chemicznej i Fizykochemii Materiałów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej PBŚ w Bydgoszczy. Specjalność – technologia chemiczna organiczna.

Zawarte w torfie aktywne biologicznie substancje i szczególne właściwości powodują coraz szersze jego wykorzystanie, zwłaszcza że jest tani, stąd korzystnym ekonomicznie surowcem³. W ostatnich latach torf odgrywa coraz ważniejszą rolę w ochronie środowiska, kosmetologii i lecznictwie^{5, 6}.

Zastosowanie torfu w materiałach sorpcyjnych

Torf należy do naturalnych sorbentów, procesy sorpcyjne są sterowane przez tzw. sorpcyjny kompleks glebowy. Zawartość w składnikach torfu grup o charakterze kwasowym, takich jak $-SH$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$ (fenoli), jest większa niż tych o charakterze zasadowym ($-NH_2$, $=NH$). To sprawia, że torfy odgrywają ważną rolę w wiązaniu kationów⁷⁻⁹. Torf jako naturalny i tani materiał filtracyjny wykorzystywany jest w oczyszczaniu wód z ropy naftowej (może przyjąć 8 razy więcej ropy niż sam waży), do usuwania zanieczyszczeń z powietrza (np. w biofiltrach), do oczyszczania ścieków w przydomowych oczyszczalniach, jak również do usuwania szkodliwych metali z wód i ścieków przemysłowych^{7, 8, 10, 11}. Bardzo dobre właściwości sorpcyjne są związane z rozwiniętą powierzchnią, silnie rozwiniętą strukturą mikroporowatą oraz występowaniem na powierzchni licznych grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu, azotu i siarki. Jednakże ważnym czynnikiem wpływającym na wielkość pojemności sorpcyjnej torfu jest jego odczyn, przy czym wykazano, że pojemność ta wzrasta wraz ze wzrostem pH. Na ogół torfy słabo zhumifikowane mają niewielką pojemność sorpcyjną, a wartość ta wzrasta w miarę humifikacji masy organicznej¹². Mało jest jednak danych odnoszących się ściśle do ilościowych zmian pojemności sorpcyjnej torfów w zależności od pH i stopnia humifikacji masy organicznej.

Torf pod względem chemicznym jest niejednorodną mieszaniną związków chemicznych (kwasów humusowych i ich soli, węglowodanów, związków białkowych, celulozy, hemicelulozy, ligniny i bituminów) tworzących koloidy hydrofilowe. Chemiczne i fizyczne właściwości torfu zależą od rodzaju roślinności, z jakiej powstał, a także od stopnia jej rozkładu. Charakter chemiczny materii organicznej, jak również ujemny ładunek tworzących koloidów sprzyjają stosowaniu torfu jako sorbentu. Potwierdziły to badania wpływu obecności torfu na zawartość w wyciągu kwaśnym (1 M HCl) cynku, kadmu i ołowiu w glebie oraz na pobiera-

nie tych metali przez rośliny. Nawożenie torfem ograniczyło rozpuszczalność Zn w glebie oraz pobieranie Zn i Cd przez rośliny. Nie wpłynęło natomiast na rozpuszczalność w glebie oraz pobieranie przez rośliny Pb¹³. Adsorpcję miedzi na torfie badano w zakresie pH 2,0–6,0. Najlepsze wyniki otrzymano w zakresie pH 4,0–4,5. Maksymalna zdolność adsorpcji na 1 g torfu wynosiła 17,6 mg dla Cu oraz 14,5 mg dla Ni. Prawie 60% masy Cu i Ni adsorbowało się w ciągu pierwszych 60 min⁹. Naturalny torf został przetestowany jako potencjalny adsorbent chromu(VI). Badania przeprowadzono, stosując 0,1 g torfu w kontakcie z 20 mL wodnego roztworu dichromianu potasu o początkowym stężeniu równym $4 \cdot 10^{-3}$ M w czterech różnych temperaturach. W optymalnych warunkach (czas 2000 min, temp. 25°C) 94% początkowej ilości chromu uległo sorpcji¹⁴. Fine i współpr.¹⁵ do adsorpcji kadmu wykorzystali pochodzący z Finlandii torf kwaśny. Stwierdzili, że dopiero torf aktywowany NaOH wykazuje największy wychwyty Cd, pozwalając na usunięcie prawie 80% jonów metalu z roztworu o zawartości Cd 5 g/L. Również Li i współpr.¹⁶ zbadali skuteczność kwaśnego torfu do usuwania jonów kadmu i niklu z roztworów wodnych na kolumnach wypełnionych torfem. Stwierdzili, że kolumna ze złożem torfu o wysokości 15 cm pozwalała na usunięcie 47,9% Cd i 42,7% Ni¹⁶.

Torf zawiera dużą ilość substancji humusowych. Analiza frakcjonowania wykazuje występowanie w humusie glebowym frakcji kwasów huminowych oraz fulwowych¹⁷. Kwasy humusowe można wydzielić z torfu, stosując alkaliczne ługowanie¹⁸.

Pomimo wielu lat badań nie udało się jednoznacznie określić struktury substancji humusowych. Prace nad ustaleniem budowy tych kwasów wykazały, że cząsteczki substancji humusowych zbudowane są z pojedynczych struktur pierścieniowych zawierających 3–6 podstawników, bocznych łańcuchów alkilowych, zawierają także grupy funkcyjne, takie jak karboksylowe, hydroksylowe i ketonowe, wodorotlenowe, fenolowe, metoksylowe, karbonylowe (w strukturach ketonowych) i chinonowe oraz policykliczne, pierścieniowe łańcuchy węglowe i alifatyczne łańcuchy węglowe^{19, 20}.

Mechanizm adsorpcji na powierzchni substancji humusowych (SH) opisano w pracy Świdarskiej i Anielak²⁰. Sposób wiązania cząsteczek SH w zależności od pH może odbywać się wg schematów:



Dr Kamila MASŁOWSKA (ORCID: 0000-0002-8162-7854) ukończyła studia na Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu. Stopień doktora chemii uzyskała na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracuje jako kierownik działu badawczo-rozwojowego w Kopalni Węgla Brunatnego Sieniawa i Coalab. Specjalność – realizacja działań B+R w przemyśle, wdrażanie zasad GOZ w przedsiębiorstwach oraz bezpieczeństwo produktów kosmetycznych.



Dr hab. Włodzimierz URBANIAK, prof. UAM (ORCID: 0000-0002-5664-1494), w latach 2004–2016 był kierownikiem Zakładu na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy (obecnie Politechnika Bydgoska), a obecnie jest profesorem uczelni na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W latach 2017–2018 był doradcą naukowym w Ciech R&D. Jest ekspertem Polskiej Izby Ekologii, rzeczoznawcą SITPChem, współpracuje z przedsiębiorstwami sektora MŚP, m.in. w zakresie nowych technologii zagospodarowania odpadów oraz GOZ. Był kierownikiem lub głównym wykonawcą ponad 40 projektów badawczo-wdrożeniowych. Jest autorem lub współautorem ponad 270 publikacji w czasopiśmie krajowych i zagranicznych oraz ponad 150 patentów i zgłoszeń patentowych.

Table 1. Chemical composition of the catalyst used (according to the manufacturer's information²⁸⁾)

Tabela 1. Skład chemiczny zużytego katalizatora (wg informacji producentów²⁸⁾)

Skład zużytego katalizatora reformingu parowego, %							
Ni	Fe	Mo	V	C	S	węglowodory	Al ₂ O ₃
2,1–8,5	0,06–0,3	4,3–11,0	1,95–17,8	21,0–21,5	7,9–9,5	17,6–23,8	reszta

przez aktywne ugrupowania karboksylowe lub fenolowe przedstawiono na rys. 2.

Irving i Williams²³⁾ opracowali szereg trwałości kompleksów różnych metali z substancjami humusowymi, w którym metale uszeregowane są następująco:

Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe(II) > Mn > Mg.

Van Dijk²⁴⁾ opracował podobny szereg dla kompleksów metal-kwas humusowy przy pH 5:

Zn > Fe(II) > Ni > Co > Mn > Mg > Ca > Ba.

Badania Świdorskiej-Bróź²⁵⁾ nad zastosowaniem substancji humusowych do usuwania metali ciężkich z wód udowodniły, że w największym stopniu wiązany był ołów, a ustalony szereg był zgodny z kolejnością ustaloną przez Van Dijka. Skuteczność usuwania jonów ołowiu, miedzi, cynku i niklu występujących oddzielnie lub wspólnie w roztworach wodnych zależy od wartości pH. Przy wartościach pH < 8,0 kompleksy związków humusowych z ołowiem i miedzią zwiększały stopień ich usuwania. W zakresach alkalicznych uwidoczniła się stabilizacja humusów i proces usuwania metali został w pewnym zakresie zahamowany²⁵⁾. Ogólnie można stwierdzić, że metody usuwania metali ciężkich z użyciem torfu nie są skomplikowane i ograniczają się do przepuszczenia roztworów metalonośnych przez torf lub wymieszania ich z torfem, a jednocześnie są efektywne²⁶⁾.

Obok usuwania metali, torf można wykorzystać jako sorbent w procesach ich separacji i odzysku. Szczególnie interesujące są procesy odzysku niklu z katalizatorów przemysłowych z użyciem metod hydrometalurgicznych. Skład chemiczny zużytego katalizatora przemysłowego wg danych literaturowych przedstawiono w tabeli 1.

Selektywny odzysk niklu na sorbentach torfowych

Według International Nickel Study Group w 2018 r. popyt na nikiel wyniósł 2,34 mln t przy produkcji równej

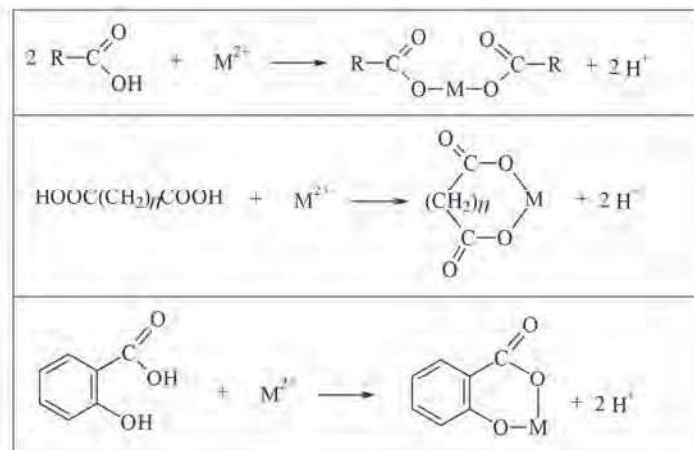


Fig. 2. Ion binding processes

Rys. 2. Procesy wiązania jonów



Fig. 1. Cation binding by humic acids

Rys. 1. Wiązanie kationów przez kwasy humusowe

Proces sorpcji w środowisku kwaśnym zazwyczaj zachodzi skuteczniej, gdyż dochodzi do wiązania protonu z grupy karboksylowej, co stwarza dobre warunki do wiązania kationów metali (rys. 1).

Największe powinowactwo do aktywnych centrów kwasów huminowych wg Martyniuk i Więckowskiej²¹⁾ mają jony Pb, Ag, Hg, Cu, Ba i Cd. Badanie widm IR wykazało, że im wyższe pH roztworu, tym większy udział grup COOH w wiązaniu jonów metali. Jony Pb, Ag, Hg i Cu nawet przy niskim pH roztworu (< 5) były również wiązane przez grupy fenolowe. Tylko te jony metali były w stanie tworzyć związki kompleksowe z grupami karboksylowymi i fenolowymi kwasów humusowych²¹⁾.

W przypadkach wiązania SH z niektórymi metalami, takimi jak Fe, Al, Mn, Zn i Cu, stwierdzono istnienie różnego typu kompleksów²²⁾. Procesy wiązania jonów metali



Dr Małgorzata OLEJARCZYK (ORCID: 0000-0003-0988-5178) ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Podczas realizacji pracy doktorskiej pracowała nad zastosowaniem wapna posodowego, w szczególności frakcji trudnych do zagospodarowania, a zawodowo zajmuje się tematyką zagospodarowania odpadów przemysłowych. Jest współautorką 4 publikacji naukowych, 16 publikacji w materiałach pokonferencyjnych oraz 14 zgłoszeń patentowych. Specjalność – odpady przemysłowe, GOZ, recykling, surowce wtórne.

* Adres do korespondencji:

Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, e-mail: malgorzata.olejarczyk@amu.edu.pl

tylko 2,23 tys. t. Jest on katalizatorem w wielu kluczowych dla gospodarki procesach, m.in. do otrzymywania gazu syntezowego i wodoru. Parowy reforming gazu ziemnego, jeden z najważniejszych sposobów otrzymywania prowadzony jest na katalizatorach niklowych typu impregnowanego, najczęściej na stabilnych termicznie nośnikach z tlenku glinu lub glinokrzemianów^{28, 29}). Przepracowane i nienadające się do regeneracji katalizatory stają się odpadem. Do niedawna w większości były one składowane. Chęć odzysku zawartych w nich cennych metali, jak też zaostrzające się przepisy dotyczące ochrony środowiska przyczyniły się do coraz intensywniejszego poszukiwania sposobów utylizacji tych odpadów²⁷). Przemysł petrochemiczny USA i Kanady produkuje rocznie ok. 1 mln t zużytych katalizatorów, które przetwarzane są w piecach celem odzysku metali (Ni, Co) w formie stopu³⁰). W krajach UE ok. 35% produkcji niklu pochodzi z odzysku³⁰), a w USA ok. 37%³¹). W procesach odzysku stosuje się głównie metody pirometalurgiczne polegające na wysokotemperaturowej przeróbce materiałów metalonośnych. Procesy hydrometalurgiczne są znacznie prostsze niż pirometalurgiczne, umożliwiają przeróbkę materiałów o małej zawartości metalu, w dużych ilościach. Z wodnych roztworów po ługowaniu metale są wydzielane w wyniku strącania, elektrolizy, wymiany jonowej lub sorpcji.

Celem badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania torfu jako sorbentu do separacji i odzysku niklu z katalizatorów przemysłowych za pomocą metod hydrometalurgicznych.

Część doświadczalna

Materiały

Do badań wykorzystano katalizatory niklowe G-0117 typu Ni/Al₂O₃ pochodzące z I stopnia reformingu parowego gazu ziemnego, w procesie otrzymywania wodoru i gazu syntezowego w Zakładach Anwil SA Włocławek. Aktywnym składnikiem katalizatorów G-0117 jest nikiel osadzony na porowatym nośniku ceramicznym. Katalizatory dostarczane są w formie tlenkowej NiO (o zawartości 17%). Uzyskanie aktywnej formy wymaga redukcji NiO do Ni i prowadzone jest po załadunku w reformerze przemysłowym. Katalizatory mają postać siedmioletoworowych cylindrów z wyoblonymi podstawami. Do badań wykorzystano katalizatory świeże oraz po pracy w instalacji (rys. 3).

W badaniach zastosowano torf zakupiony z firmy Torf sp. z o.o., pochodzący z torfowiska Wysokie Bagno Chwalimskie, znajdującego się na Pojezierzu Drawskim.

Wszystkie odczynniki pomocnicze wykorzystywane podczas badań zakupiono z firmy Merck (kwas azotowy(V), kwas solny, heksahydrat chloreku glinu, heksahydrat chloreku niklu, EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy), amoniak i wodorotlenek sodu).

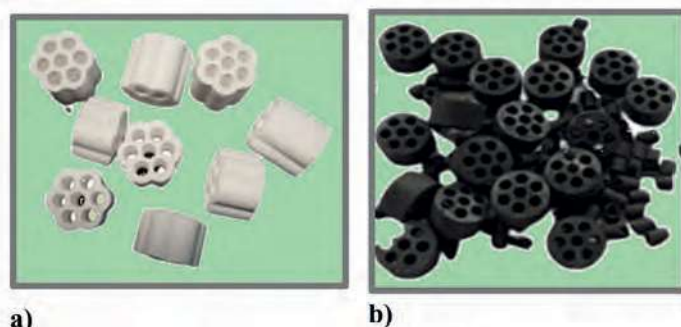


Fig. 3. Industrial catalysts used for studies: a) fresh, b) used

Rys. 3. Katalizatory przemysłowe stosowane do badań: a) świeży, b) zużyty

Metodyka badań

Przygotowanie katalizatorów i torfu do badań

Zarówno świeże, jak i zużyte katalizatory zostały wstępnie pokruszone i zmielone w laboratoryjnych młynach kulowych QM firmy Tencan.

Próba torfu (rys. 4) na początku była płukana w roztworze kwasu solnego o stężeniu 0,5 mol/dm³ przez 30 min, a następnie wytrząsana i filtrowana. Na koniec próbę wypłukiwano w wodzie destylowanej do wartości pH przesącza ok. 6 (pH-metr MeterLab PHM240, Radiometer). Otrzymany torf suszono (suszarka laboratoryjna SLN15, POL-EKO) w temp. 110°C, po czym zmielono w laboratoryjnym młynku kulowym.

Badania sorpcji i desorpcji

Badania sorpcji partii torfu (rys. 4) przeprowadzono, stosując 0,5 g torfu, zarówno w przypadku roztworów modelowych, jak i rzeczywistych. Roztwory rzeczywiste otrzymano, poddając mineralizacji zmielone próbki katalizatorów w stężonym kwasie azotowym(V) w temp. 80°C. Roztwory modelowe sporządzono z soli metali AlCl₃·6H₂O oraz NiCl₂·6H₂O o początkowym stężeniu 50 mg/dm³ każdego jonu. Mieszaniny 0,5 g torfu i 50 cm³ roztworu jonów metali wytrząsano w kontrolowanej temp. 20°C za pomocą wytrząsarki z łaźnią wodną (Elpan 357 BCM). Zawiesiny przesączono przez bibułę filtracyjną. Przesącz analizowano pod kątem zawartości jonów metali (Ni, Al). Proces sorpcji metali z roztworów rzeczywistych otrzymanych w wyniku mineralizacji katalizatorów świeżych i zużytych prowadzono przy pH 5,0, stosując 0,5 g torfu i mieszając

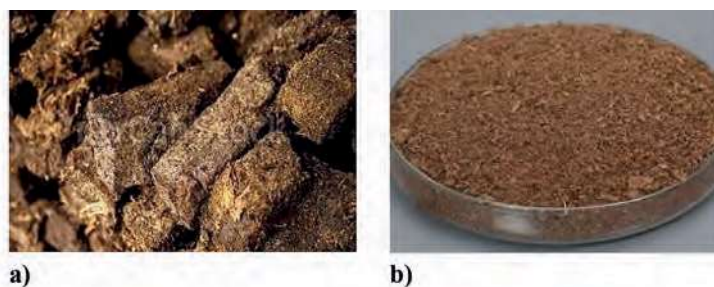


Fig. 4. Peat used in the tests: a) natural, b) after drying

Rys. 4. Torf użyty w badaniach: a) naturalny, b) po wysuszeniu

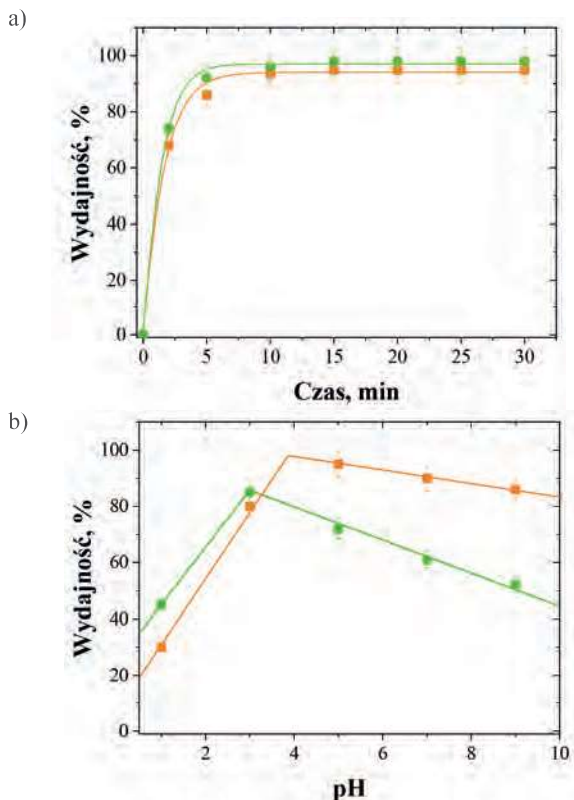


Fig. 5. Effect of process time (a) and pH of the system (b) on the adsorption efficiency of \blacksquare - nickel and \bullet - aluminum from a model solution with a concentration of $c_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ of each metal ion

Rys. 5. Wpływ czasu trwania procesu (a) oraz pH układu (b) na wydajność adsorpcji \blacksquare - niklu i \bullet - glinu z roztworu modelowego o stężeniu $c_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ każdego jonu metalu

przez 15 min. Ilość zaadsorbowanych jonów metali przez torf określano z różnicy pomiędzy stężeniem początkowym a końcowym roztworów, korzystając z zależności (1):

$$W = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad (1)$$

w której c_0 oznacza początkowe stężenie jonów metali, mg/dm^3 , c_t stężenie jonów metali po procesie sorpcji, mg/dm^3 , a W wydajność procesu adsorpcji, %.

Badania desorpcji prowadzono za pomocą $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworów HCl i EDTA w środowisku słabo zasadowym NH_3 lub NaOH.

Badania za pomocą absorpcyjnej spektroskopii atomowej

Wszystkie pomiary zawartości metali (Al, Ni) wykonano metodą AAS, używając spektrometru absorpcji atomowej (AAS Spectrometer, Solar 939, Unicam). Pomiary wykonano dla linii emisyjnych analizowanych pierwiastków: Ni 232,0 nm i Al 309,3 nm.

Wyniki badań

W roztworach otrzymanych po mineralizacji zarówno świeżych, jak i zużytych katalizatorów oznaczono zawartość niklu i glinu. Wyniki zestawiono w tabeli 2. W zużytych katalizatorach zawartość obu badanych metali była mniejsza niż ich ilość w katalizatorach świeżych.

Table 2. Nickel and aluminum content in solutions after mineralization of the tested catalysts

Tabela 2. Zawartość niklu i glinu w roztworach po mineralizacji badanych katalizatorów

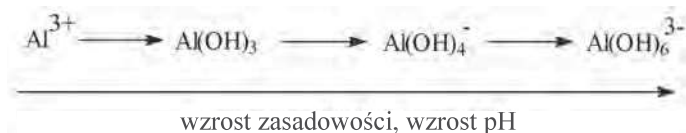
Zawartość badanych metali w katalizatorach, %			
świeży		zużyty	
Ni	Al	Ni	Al
4,5	42	2,7	35

Sorpcja jonów niklu i glinu z roztworu modelowego

Stopień usuwania badanych jonów metali z roztworów wodnych zależał od czasu kontaktu faz sorbent-roztwór, jak również od pH tego roztworu. Zależności te dla badanego roztworu modelowego przedstawiono na rys. 5.

W odniesieniu do jonów niklu i glinu układ bardzo szybko osiągał stan równowagi (15 min). Na rys. 5a można wyodrębnić dwie fazy, początkową, która charakteryzowała się gwałtownym wzrostem wiązania jonów metali, oraz fazę równowagową. Największa skuteczność procesu adsorpcji jonów niklu i glinu wynosiła odpowiednio 95% i 98%.

Usuwanie jonów metali na sorbentach było uwarunkowane przez pH roztworu. Jego wartość wpływa na formę występowania jonów metalu w roztworze, jak również na strukturę samego torfu, z uwagi na dysocjację powierzchniowych grup funkcyjnych. W odniesieniu do zastosowanego sorbentu stwierdzono, że stopień usuwania badanych jonów z roztworów zależał od pH (rys. 5b). Najwyższy stopień usunięcia uzyskano w przypadku jonów glinu przy pH 3 (85%), natomiast w przypadku jonów niklu przy pH 5 (95%). Powyżej wartości pH 3 ilość zaadsorbowanych jonów glinu gwałtownie malała, co mogło być spowodowane tworzeniem jonów hydroksoglinowych:



Zmniejszenie ilości zaadsorbowanych jonów niklu malało powyżej pH 5, co mogło być spowodowane częściową agregacją torfu, która zachodziła podczas wytrącania się wodorotlenku Ni(OH)_2 , a w konsekwencji powodowała zmniejszenie liczby miejsc aktywnych dostępnych dla tego jonu.

Sorpcja niklu i glinu z roztworu otrzymanego w wyniku mineralizacji katalizatorów Al-Ni

Wydajność procesu sorpcji metali z roztworów rzeczywistych otrzymanych w wyniku mineralizacji katalizatorów świeżych i zużytych przedstawiono na rys. 6. Przy pH 5,0 w obu badanych roztworach ilość zaadsorbowanych jonów niklu była prawie jednakowa i wynosiła ok. 95%. Ilość zaadsorbowanych jonów glinu wynosiła 50 i 43%, odpowiednio dla roztworów po mineralizacji katalizatorów świeżych i zużytych.

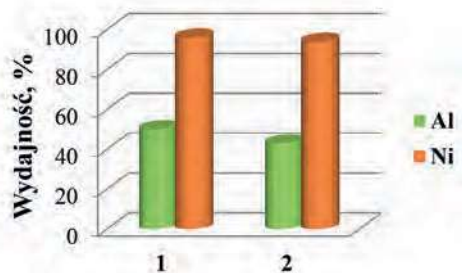


Fig. 6. Efficiency of nickel and aluminum sorption process from solutions after mineralization of 1 – fresh, 2 – used catalysts, at pH 5.0

Rys. 6. Wydajność procesu sorpcji niklu i glinu z roztworów po mineralizacji katalizatorów 1 – świeżych, 2 – zużytych, przy pH 5,0

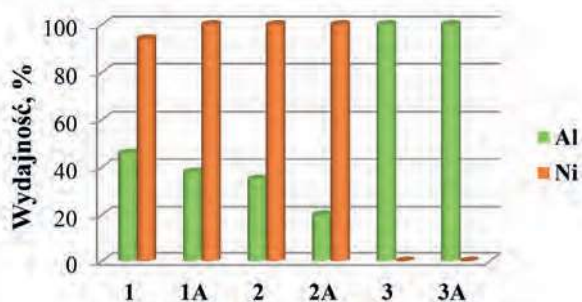


Fig. 7. Efficiency of the desorption process of nickel and aluminum adsorbed on peat using 1 – HCl, 2 – EDTA, 3 – NaOH, where 1, 2, 3 refers to the sorption of metals from the fresh catalyst solution, while 1A, 2A, 3A from the used catalyst

Rys. 7. Wydajność procesu desorpcji niklu i glinu zaadsorbowanych na torfie za pomocą 1 – HCl, 2 – EDTA, 3 – NaOH, przy czym 1, 2, 3 dotyczą sorpcji metali pochodzących z roztworu świeżego katalizatora, natomiast 1A, 2A, 3A zużytego

Proces desorpcji badano za pomocą czynników kwasowych (HCl), zasadowych (NaOH) i chelatujących (EDTA). Otrzymane wyniki w postaci wydajności tych procesów przedstawiono na rys. 7. W przypadku zastosowania HCl i EDTA odzysk niklu był prawie całkowity we wszystkich badanych układach. Nikiel nie ulegał desorpcji w przypadku stosowania NaOH, w przeciwieństwie do glinu, który w tych warunkach całkowicie można odzyskać. W przypadku HCl połowa ilości zaadsorbowanego glinu ulegała desorpcji, natomiast w przypadku EDTA większość jonów glinu pozostawała związana z torfem.

Podsumowanie

Torf jest dobrym sorbentem jonów metali. Przydatny jest również w celu separacji i odzysku niklu oraz glinu. O właściwościach sorpcyjnych torfu decydują związki huminowe obecne w torfie.

Proces sorpcji zależy od wartości pH roztworu zawierającego jony metali, a także od czasu jego kontaktu z sorbentem. Dla roztworów modelowych w przypadku jonów glinu przy pH 3 uzyskano najwyższy stopień ich usunięcia (85%), natomiast najwięcej jonów niklu torf adsorbuje przy pH 5 (95%). Wydajność sorpcji w roztworach po mineralizacji katalizatorów reformingu przy pH 5 wynosiła 94–96% w przypadku jonów niklu i 43–50% dla jonów glinu.

O przydatności zastosowania torfu jako sorbentu w procesie rozdzielania i odzysku niklu i glinu oprócz właści-

wości sorpcyjnych decydują właściwości desorpcyjne. W zależności od tego, jaki metal chciałoby się odzyskać, proces desorpcji można prowadzić za pomocą NaOH, gdy trzeba odzyskać glin, lub HCl lub EDTA, gdy należy odzyskać nikiel.

Proces desorpcji można prowadzić dwustopniowo, najpierw za pomocą NaOH odzyskać glin, a następnie zastosować HCl lub EDTA celem odzysku niklu.

Badania współfinansowane ze środków Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020, projekt POIR.01.01.01-00-0799/16.

Otrzymano: 20-08-2024

Zrecenzowano: 06-10-2024

Zaakceptowano: 20-10-2024

Opublikowano: 20-11-2024

LITERATURA

- [1] F. Ciesielczyk, P. Bartczak, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, *J. Hazard Mater.* 2017, **328**, 150, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2017.01.009.
- [2] F. Qin, B. Wen, X. Q. Shan, Y.N. Xie, T. Liu, S.Z. Zhang, S.U. Khan, *Environ. Pollut.* 2006, **144**, 669, DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2005.12.036.
- [3] Praca zbiorowa, *Bilans zasobów złóż kopalni w Polsce wg stanu na 31.12.2023 r.*, Państwowy Instytut Geologiczny – PIB, Warszawa 2024, <https://www.pgi.gov.pl/oferta-inst/wydawnictwa/serie-wydawnicze/bilans-zasobow-kopalin.html>, dostęp 15.10.2024 r.
- [4] P. Ilnicki, *Torfowiska i torf*, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań 2002, <https://wydawnictwo.up.poznan.pl/book.html?isbn=978-83-7160-243-X>.
- [5] M. Żebrowska, E. Kocietek-Balawejder, *Prace Nauk. Uniw. Ekon. Wrocław-Nauki Inż. Technol.* 2010, **92**, 166.
- [6] U. Wollina, *J. Cutan. Aesthet. Surg.* 2009, **2**, 17, DOI: 10.4103/0974-2077.53094.
- [7] B. Marczeńska, R. Kuzioła, M. Szoja, *LAB Labor. Aparat. Bad.* 2017, **4**, 36.
- [8] J. Kyzioł, L. Kukuła, *Wykorzystanie kopalni towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2008.
- [9] B. Sen Gupta, M. Curran, S. Hasan, T. Ghosh, *J. Environ. Manage.* 2009, **90**, 954, DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2008.02.012.
- [10] K. Kuczewski, J. Paluch, *Zesz. Nauk. Akad. Rol. Wrocław Monografie* 1997, **09**.
- [11] S. Charazińska, P. Lochyński, E. Burszta-Adamiak, *J. Water Process Eng.* 2021, **42**, 102169, DOI: 10.1016/J.JWPE.2021.102169.
- [12] J. Marcinek, *Rocz. Glebozn.* 1961, **10**, 694.
- [13] S. Mercik, I. Kubik, *Zesz. Probl. Postępów Nauk Roln.* 1995, **422**, 19.
- [14] A. León-Torres, E. Cuerda-Correa, C. Fernández-González, M. Alexandre Franco, V. Gómez-Serrano, *J. Colloid Interface Sci.* 2012, **386**, 325, DOI: 10.1016/J.JCIS.2012.07.038.
- [15] P. Fine, A. Scagnossi, Y. Chen, U. Mingelgrin, *Environ. Pollut.* 2005, **138**, 358, DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2005.03.003.
- [16] C. Li, P. Champagne, *J. Hazard Mater.* 2009, **171**, 872, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.084.
- [17] J. Malej, *Rocz. Ochr. Środowiska* 2009, **11**, 355.
- [18] M. Huculak-Mączka, M. Braun-Giwerska, D. Nieweś, M. Mulica, J. Hoffmann, K. Hoffmann, *Proc. ECOpole* 2018, **12**, 2, DOI: 10.2429/PROC.2018.12(2)049.
- [19] M. Schnitzer, S. Khan, *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker, New York 1972.
- [20] R. Świdowska, A. Anielak, *Rocz. Ochr. Środowiska* 2004, **6**, 31.
- [21] H. Martyniuk, J. Więckowska, *Fuel Process. Technol.* 2003, **84**, 23, DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00246-1.
- [22] F.H. Frimmel, *Vom Wasse* 1979, **53**, 243.
- [23] H. Irving, R. Williams, *Nature* 1948, **162**, 746, DOI: 10.1038/162746a0.
- [24] H. Van Dijk, *Geoderma* 1971, **5**, 53, DOI: 10.1016/0016-7061(71)90024-3.
- [25] M. Świdowska-Bróż, *Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1985.
- [26] M. Heavey, *Waste Manage.* 2003, **23**, 447, DOI: 10.1016/S0956-053X(03)00064-3.
- [27] P. Różański, J. Pogorzałek, *Prace Inst. Metalurgii Żelaza* 2010, **62**, 201.
- [28] J. Armor, *Appl. Catal. A Gen.* 1999, **176**, 159, DOI:10.1016/S0926-860X(98)00244-0.
- [29] O. Bičáková, P. Straka, *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, **37**, 11563, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.05.047.
- [30] M. Kucharski, *Recykling metali niezależnych*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010.
- [31] M. Ulewicz, *Procesy odzysku i recyklingu metali nieżelaznych i stali*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2015.