

Kazimierz Grabas, Mieczysław Steininger, Stefan Zieliński

Usuwanie metali ciężkich z roztworów wodnych na sorbentach mineralno-węglowych

Do najważniejszych metod usuwania i odzysku metali ze ścieków należą strącanie chemiczne, adsorpcja, wymiana jonowa, ekstrakcja oraz procesy elektrodializy i odwróconej osmozy. Skuteczność tych procesów jest różna, a rozpiętość uzyskanych wyników świadczy o dużym wpływie czynników ubocznych [1]. W Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej opracowano technologię otrzymywania pylistych i granulowanych sorbentów mineralno-węglowych, głównie ze zużytych ziem bielących z przemysłu tłuszczowego i rafineryjnego [2–4]. Sorbenty te są względnie tanie i mogą stanowić konkurencję dla węgla aktywnych m.in. w procesach oczyszczania ścieków [5–9].

Sorbenty mineralno-węglowe są nowym typem adsorbentów, charakteryzującym się tym, że na mineralnej matrycy, głównie glinokrzemianowej o zdolnościach jonowymiennych, stabilnie osadzone są substancje węglowe o strukturze mikroporowatej [11,12]. Powierzchnia minerałów ilastych, głównego składnika matrycy nieorganicznej sorbentów mineralno-węglowych [2–4], ma charakter hydrofilowy [11]. Pokrycie matrycy skarbonizowanymi, porowatymi cząsteczkami substancji węglowych zmienia charakter właściwości sorbentu z hydrofilowych na hydrofobowe, a więc o powinowactwie do organicznych zanieczyszczeń współwystępujących z metalami ciężkimi w ściekach.

Doniesienia literaturowe o modyfikowanych węglach aktywnych zdolnych do wymiany jonowej [10] skłoniły autorów do przebadania przydatności sorbentów mineralno-węglowych do oczyszczania roztworów wodnych zawierających sole metali ciężkich. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie skuteczności tych sorbentów w stosunku do wybranych metali ciężkich i porównanie jej ze skutecznością sorpcyjną niemodyfikowanego węgla aktywnego typu Norit SA, stosowanego w procesach oczyszczania wód.

Metodyka badań

Badaniom poddano roztwory modelowe sporządzone na bazie wody destylowanej i odczynników klasy cz.d.a., zawierające określone stężenia jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} .

Sorbenty granulowane, w tym węgiel aktywny, przed użyciem rozdrobniono i przesiano. Do badań zastosowano frakcje ziarnowe (<0,2 mm) przemyte 1 molowym roztworem HNO_3 oraz trzykrotnie wodą destylowaną. Próbkę sorbentów suszono w temperaturze 105 °C. W przypadku sorbentu (D) do badań użyto frakcji ziarnowej 3,15+2,00 mm, nie przemytej kwasem i wodą destylowaną. Charakterystyka stosowanych sorbentów mineralno-węglowych była następująca (tab. 1):

Tabela 1. Charakterystyka sorbentów mineralno-węglowych

Parametr	(A)	(B)	(C)	(D)
Zawartość wilgoci, %	9,32	4,02	7,52	1,51
Zawartość części mineralnych, %	87,36	92,30	85,30	95,91
Zawartość części lotnych, %	3,14	3,30	2,40	3,30
Liczba metylenowa, cm^3	3,5	3,0	3,5	2,0
Powierzchnia właściwa (BET) m^2/g	92,7	76,4	76,6	67,5
Objętość mikro- i mezoporów, cm^3/g	0,18	0,17	0,22	0,26
Frakcja ziarnowa, mm	<0,2	<0,2	<0,2	3,15+2,00

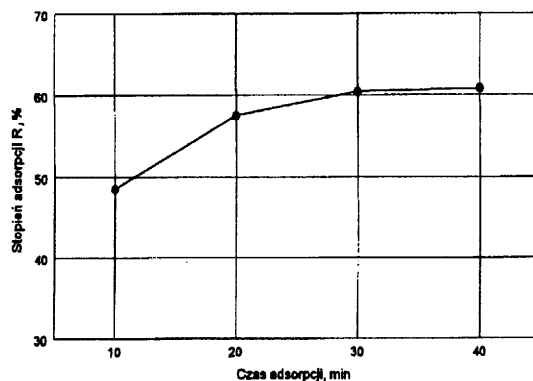
– sorbent (A): pylisty, otrzymany w wyniku karbonizacji ziemi bielącej zaolejonej olejem rzepakowym; karbonizację prowadzono w 6-półkowym piecu typu Hereshoffa [5],

– sorbent (B): pylisty, otrzymany w wyniku karbonizacji ziemi bielącej „Jeltar” zaolejonej olejem rzepakowym; karbonizację przeprowadzono w piecu obrotowym w temperaturze 500 °C; do ziemi bielącej przed procesem karbonizacji wprowadzono 10% mas. rozdrobnionej makulatury,

– sorbent (C): granulowany, uformowany z ziemi bielącej „Jeltar” zaolejonej olejem rzepakowym, z dodatkiem 11,8% mas. bentonitu jako lepiszcza, karbonizowany w temperaturze 650 °C, a następnie zanurzony w 20% roztworze H_2SiO_4 i ogrzewany w atmosferze redukującej przez dwie godziny w temperaturze 400 °C,

– sorbent (D): granulowany, uformowany z ziemi bielącej „Jeltar” zaolejonej olejem rzepakowym, z dodatkiem 11,8% mas. bentonitu jako lepiszcza oraz modyfikowany dodatkiem 1+2% związków alkalicznych i związków siarki, karbonizowany w temperaturze 650 °C.

W celu określenia skuteczności sorpcji metali ciężkich, do roztworów dodano odpowiednie naważki badanych adsorbentów i wytrząsano w temperaturze 20 °C przez 30 minut. Czas kontaktu sorbentu z roztworem określono doświadczalnie. Na rysunku 1 przedstawiono przykład zależności stopnia adsorpcji niklu od czasu kontaktu. Między innymi na tej podstawie przyjęto, że czas 30 min jest wystarczający do ustalenia się stanu równowagi.



Fys. 1. Zależność adsorpcji Ni^{2+} na sorbencie mineralno-węglowym (A) od czasu kontaktu z roztworem modelowym

Oznaczenia stężeń równowagowych kationów metali ciężkich wykonano na polarografie wchodzącym w skład zestawu Elektrochemicznego Miernika Uniwersalnego (EMU), opracowanego i wyprodukowanego w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej [13]. Jako miarę usunięcia kationów metalu z roztworu (%) przyjęto stopień adsorpcji zdefiniowany zależnością:

$$R = (c_0 - c_e)/c_0 \quad (1)$$

gdzie:

c_0 – stężenie początkowe, g/m^3

c_e – stężenie równowagowe, g/m^3

Zdolność adsorpcyjną sorbentu (X) zdefiniowano następująco:

$$X = (c_0 - c_e)/D \quad (2)$$

gdzie:

D – dawka sorbentu, g/dm^3

Wyniki badań

Usuwanie metali ciężkich na węglu aktywnym

Badania wykonano dla trzech naważek pylistego węgla aktywnego typu Norit SA i pH roztworu równego 5 (tab.2). Jak widać z zestawionych wyników, sorpcja kationów metali ciężkich na węglu aktywnym (przy dużych wartościach C_0) była bardzo mała i ilości zaadsorbowanych metali ciężkich (X) nie przekroczyły wartości 1 mg/g, a stopień adsorpcji (R)

nie przekroczył wartości 18%, nawet przy dużych dawkach węgla. Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że użyty węgiel aktywny, nie poddany modyfikacji, nie nadawał się do usuwania metali ciężkich z badanych roztworów.

Usuwanie metali ciężkich na sorbentach mineralno-węglowych

Zależność skuteczności adsorpcji od dawki sorbentu (A) i początkowego stężenia kationów metali ciężkich zawartych w przedziale 95,78+103,62 g/m^3 przedstawiono w tabeli 3, natomiast wpływ początkowego stężenia kationów metali na skuteczność ich adsorpcji na poszczególnych sorbentach przedstawiono w tabelach 4 i 5.

Na podstawie danych zamieszczonych w tabelach można stwierdzić, że sorbenty mineralno-węglowe (A, B, C) charakteryzowały się większymi zdolnościami do wiązania (sorpcji) metali ciężkich od typowego węgla aktywnego stosowanego do oczyszczania wody (Norit SA). Niemniej jednak ich zdolność do sorpcji metali ciężkich była stosunkowo mała, zwłaszcza w porównaniu do zeolitów lub żywic jonowymiennych. Z powyższych względów na etapie otrzymywania sorbentów podjęto próby modyfikacji ich właściwości sorpcyjnych w stosunku do metali ciężkich poprzez wprowadzenie do masy sorbentów związków alkalicznych oraz związków siarki i składników mineralnych. Między innymi tym sposobem, będącym przedmiotem zgłoszenia patentowego [4], otrzymano sorbent (D). Jak widać z wyników przedstawionych

Tabela.2. Adsorpcja kationów metali ciężkich na węglu aktywnym Norit SA

Metal	Stężenie początkowe $c_0, g/m^3$	Stężenie równowagowe $c_e, g/m^3$	Dawka sorbentu $D, g/dm^3$	Adsorpcja metalu $X, mg/g$	Stopień usunięcia metalu $R, \%$
Cu	100	96,75	5	0,65	3,25
	100	92,60	10	0,74	7,40
	100	83,70	30	0,54	16,3
Cd	100	100	5	0	0
	100	98,85	10	0,12	1,15
	100	95,60	30	0,15	4,40
Pb	100	95,50	5	0,90	4,50
	100	91,75	10	0,83	8,25
	100	82,10	30	0,60	17,9
Zn	100	99,16	5	0,17	0,84
	100	98,25	10	0,18	1,75
	100	94,80	30	0,17	5,20
Ni	100	98,92	5	0,22	1,08
	100	97,85	10	0,22	2,15
	100	94,50	30	0,18	5,50

Tabela 3. Adsorpcja kationów metali ciężkich na sorbentach mineralno-węglowych

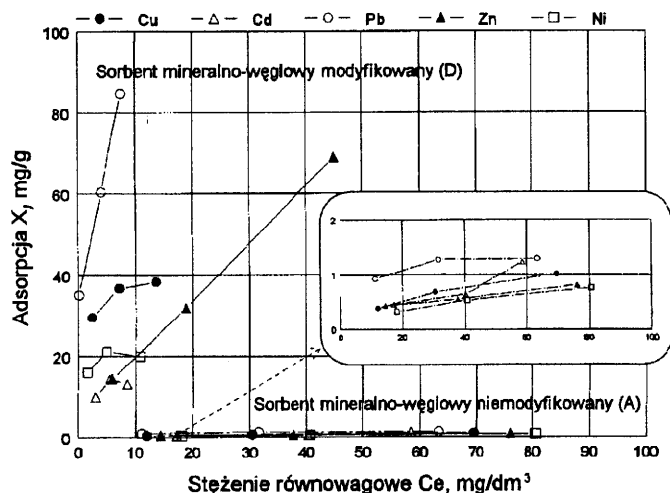
Metal	Stężenie początkowe $c_0, g/m^3$	Stężenie równowagowe $c_e, g/m^3$	Dawka sorbentu $D, g/dm^3$	Adsorpcja metalu $X, mg/g$	Stopień usunięcia metalu $R, \%$
Sorbent (A)					
Cu	100,17	90,03	10	1,01	10,12
	100,17	84,36	20	0,79	15,78
	100,17	69,55	30	1,02	30,57
Cd	95,78	83,86	10	1,19	12,45
	95,78	74,08	20	1,09	22,66
	95,78	58,47	30	1,24	38,95
Pb	102,3	84,8	10	1,75	17,11
	102,3	70,69	20	1,58	30,90
	102,3	63,39	30	1,30	38,04
Zn	100,49	90,75	10	0,97	9,69
	100,49	84,07	20	0,82	16,34
	100,49	76,01	30	0,82	24,36
Ni	103,62	95,27	10	0,84	8,06
	103,62	85,51	20	0,91	17,48
	103,62	80,53	30	0,77	22,28

Tabela 4. Adsorpcja kationów metali ciężkich na sorbentach mineralno-węglowych

Metal	Stężenie początkowe $c_0, \text{g/m}^3$	Stężenie równowagowe $c_e, \text{g/m}^3$	Dawka sorbentu $D, \text{g/dm}^3$	Adsorpcja metalu $X, \text{mg/g}$	Stopień usunięcia metalu $R, \%$
Sorbent (A)					
Cu	100,17	69,55	30	1,02	30,57
	51,06	30,47	30	0,69	40,32
	23,74	11,96	30	0,39	49,62
Cd	95,78	58,47	30	1,24	38,95
	59,85	40,30	30	0,65	32,66
	31,02	17,18	30	0,46	44,62
Pb	102,3	63,39	30	1,30	38,04
	70,03	31,58	30	1,28	54,90
	38,94	11,09	30	0,93	71,52
Zn	100,49	76,01	30	0,82	24,36
	54,61	37,75	30	0,56	30,87
	27,84	14,49	30	0,44	47,94
Ni	103,62	80,53	30	0,77	22,28
	56,73	40,64	30	0,54	28,37
	28,07	18,12	30	0,33	35,45
Sorbent (B)					
Cu	100,17	74,66	30	0,85	25,47
	51,06	35,31	30	0,52	30,84
	23,74	13,94	30	0,33	41,28
Cd	95,78	58,53	30	1,24	38,89
	59,85	44,94	30	0,50	24,92
	31,02	20,08	30	0,36	35,27
Pb	102,3	69,54	30	1,09	32,02
	70,03	49,04	30	0,70	29,98
	38,94	17,08	30	0,73	56,13
Zn	100,49	84,87	30	0,52	15,54
	54,61	44,97	30	0,32	17,65
	27,84	18,61	30	0,31	33,17
Ni	103,62	87,76	30	0,53	15,31
	56,73	45,32	30	0,38	20,12
	28,07	19,68	30	0,28	29,90

Tabela 5. Adsorpcja kationów metali ciężkich na zmodyfikowanych sorbentach mineralno-węglowych

Metal	Stężenie początkowe $c_0, \text{g/m}^3$	Stężenie równowagowe $c_e, \text{g/m}^3$	Dawka sorbentu $D, \text{g/dm}^3$	Adsorpcja metalu $X, \text{mg/g}$	Stopień usunięcia metalu $R, \%$
Sorbent (C)					
Cu	100,17	68,67	30	0,85	25,47
	51,06	33,34	30	0,52	30,84
	23,74	5,90	30	0,33	41,28
Cd	95,78	54,81	30	1,24	38,89
	59,85	40,40	30	0,50	24,92
	31,02	14,90	30	0,36	35,27
Pb	102,30	48,49	30	1,09	32,02
	70,03	22,22	30	0,70	29,98
	38,94	7,95	30	0,73	56,13
Zn	100,49	78,76	30	0,52	15,54
	54,61	40,79	30	0,32	17,65
	27,84	12,38	30	0,31	33,17
Ni	103,62	81,39	30	0,53	15,31
	56,73	39,80	30	0,38	20,12
	28,07	14,66	30	0,28	29,90
Sorbent (D)					
Cu	9,8	2,4	0,25	29,6	75,5
	16,4	7,2	0,25	36,8	56,1
	23,2	13,6	0,25	38,4	41,4
Cd	8,0	3,0	0,50	10,0	62,5
	12,8	5,6	0,50	14,2	56,3
	15,2	8,6	0,50	13,2	43,4
Pb	8,8	<0,1	0,25	>35,2	>98,8
	19,2	4,1	0,25	60,4	78,6
	28,8	7,6	0,25	84,8	73,6
Zn	9,6	6,0	0,25	14,4	37,5
	26,8	18,8	0,25	32,0	29,8
	62,0	44,8	0,25	68,8	27,7
Ni	9,6	1,6	0,50	16,0	83,3
	15,6	5,0	0,50	21,2	67,9
	20,8	10,8	0,50	20,0	48,1



Fys. 2. Izotermi sorpcji kationów metali ciężkich

w tabeli 5 i na rysunku 2 uzyskano bardzo znaczący wzrost zdolności sorpcji (wiązania) kationów metali ciężkich przy obniżonych ilościach zastosowanego sorbentu. Wprowadzenie dodatków modyfikujących sorpcję kationów metali ciężkich miało na celu zwiększenie zdolności do chemisorpcji tych kationów, tj. trwałego ich związania z sorbentem. Jak wykazały badania wtórnego wymywania zasorbowanych kationów, była ona bardzo mała [4]. Pozwala to zużyte sorbenty (o wysokiej zdolności do wiązania metali ciężkich) bezpiecznie składować na wysypiskach odpadów, bez obawy wtórnego wymywania metali ciężkich przez wody opadowe.

Wnioski

- ◆ Spośród przebadanych sorbentów mineralno-węglowych najaktywniejszy w usuwaniu metali ciężkich z modelowych roztworów wodnych był modyfikowany sorbent (D), otrzymany wg technologii [4].
- ◆ Zdolności sorpcyjne badanych sorbentów zależały od początkowego stężenia usuwanego metalu i zwiększały się wraz ze wzrostem wartości c_0 .
- ◆ Sorbenty mineralno-węglowe, otrzymane według opatentowanej technologii [3], charakteryzowały się większymi zdolnościami do usuwania metali ciężkich od niemodyfikowanego węgla aktywnego typu Norit SA.
- ◆ Sorbenty mineralno-węglowe mogą być przydatne do usuwania metali ciężkich ze ścieków, jednakże przed ich zastosowaniem w praktyce niezbędne jest przeprowadzenie

badania dla ścieków rzeczywistych, w celu określenia parametrów technologicznych procesu.

LITERATURA

1. L. W. CANTER, R. C. KNOX: Ground water pollution control. Lewis Publishers Inc., USA, 1986.
2. M. RUTKOWSKI, B. PERZYŃSKI, H. GÓRECKI, K. GRABAS, S. MIŁOSZ: Sposób wytwarzania sorbentów mineralno-węglowych. Patent RP nr 152033, 1987.
3. K. GRABAS, M. STEININGER: Sposób wytwarzania formowanych adsorbentów mineralno-węglowych. Zgłoszenie patentowe nr P-314810, 1996.
4. K. GRABAS, M. STEININGER, A. OSTROWSKI, Z. SAŁAGACKI: Sposób wytwarzania modyfikowanych adsorbentów mineralno-węglowych przeznaczonych zwłaszcza do usuwania metali ciężkich. Zgłoszenie patentowe P-319489, 1997.
5. K. GRABAS, M. RUTKOWSKI, B. PERZYŃSKI.: Sorbent mineralno-węglowy ze zużytych ziem bielących otrzymany w skali pilotowej. Przem. Chem., 1988, 67, ss. 121–124.
6. K. GRABAS, M. STEININGER, M. RUTKOWSKI: Sorbenty mineralno-węglowe do oczyszczania wód i ścieków. Polski Biuletyn Ceramiczny, 1994, nr 8(46), ss. 183–192.
7. K. GRABAS, M. STEININGER: Zaolejone ziemie bielące jako surowce do produkcji sorbentów. Mat. konf. „Analysis and utilisation of oily wastes – AUZO '96”, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1996, pp. 83–88.
8. K. GRABAS, M. STEININGER, K. SZPALA: Badania poligonowe usuwania produktów ropopochodnych przy użyciu sorbentów mineralno-węglowych ze skażonych wód na obiektach wykorzystywanych przez wojska byłego ZSSR. Mat. konf. „Analysis and utilisation of oily wastes – AUZO '96”, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1996, pp. 89–93.
9. M. PNIĄK, J. WŁODYGA, K. GRABAS, M. STEININGER: Technologia oczyszczania ścieków zaolejonych i silnie alkalicznych. Ochrona Środowiska, 1997, nr 2(65), ss. 37–40.
10. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, L. STAROSTIN: Adsorpcja jonów na węglu aktywnym. PWN, Warszawa 1991.
11. R. LEBODA: New possibility of preparation of carbon-mineral adsorbents. Chem. Stos., 1988, XXXII, 2, pp. 229–241.
12. A. KRZYŻANOWSKI, M. ŻYŁA: Wpływ pirolizy na własności sorpcyjne i strukturę porowatą organomontmorylonitów. Chem. Stos., 1986, XXX, 3, ss. 341–352.
13. R. RADOMSKI, M. RADOMSKA, M. DANKOWSKI, K. SZAJEWSKA, Z. WISIAŁSKI: Microcomputer controlled electrochemical...meter. Computers in Chemistry, 1995, Vol. 19, No. 3, pp. 303–323.

Heavy Metal Removal on Mineral-Carbon Adsorbents

Five heavy metals (Pb, Ni, Zn, Cu, Cd) were investigated for efficiency of removal from model solutions, using mineral-carbon adsorbents. For the purpose of comparison, use was also made of a non-modified activated carbon, Norit, which is widely applied to water treatment. Experiments were run with mineral-carbon adsorbents (both powdered and granular) which had been prepared by thermal carbonization of the organic substances contained in natural aluminosilicates. The experiments also involved a granular mineral-carbon adsorbent, the composition

of which had been modified so as to increase chemisorption and fixation of metal cations in the mass and on the surface of the grain. The modified adsorbent was found to be the most efficient in removing the investigated heavy metals from the aqueous solutions. Activated carbon (Norit) showed very poor adsorbing capacity for heavy metals. Thus, the efficiency of adsorption (R) for the Pb cation (which showed the highest removal in this study) was only 17.9% at a carbon dose of 30 g/dm³ and a Pb concentration of 100 g/m³.