

Joanna MAKUCHOWSKA-FRYC¹

ZASTOSOWANIE SKORUP JAJ DO USUWANIA METALI CIĘŻKICH ZE ŚCIEKÓW Z INSTALACJI ODSIARCZANIA SPALIN

APPLICATION OF EGG SHELLS IN REMOVING HEAVY METALS FROM WASTEWATER FROM FLUE GAS DESULFURIZATION INSTALLATIONS

Abstrakt: Przeprowadzono badania skuteczności usuwania kationów Ni, Cu i Cd z roztworów wodnych z zastosowaniem wapienia marglistego, skorup jaj kurzych przeznaczonych do konsumpcji oraz skorup jaj kurzych po wylęgu, których głównym składnikiem jest węglan wapnia. Skorupy jaj kurzych są produktem ubocznym przemysłu spożywczego, który może znaleźć zastosowanie jako zamiennik wapienia marglistego wykorzystywanego do usuwania metali ciężkich z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Do badań użyto mieszanych roztworów Ni, Cu i Cd składem zbliżonych do ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin: Ni (0,526-3,118 mg/dm³), Cu (0,483-4,285 mg/dm³) i Cd (0,372-0,875 mg/dm³). Metale oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS). Badania wykazały porównywalne właściwości skorup jaj kurzych w odniesieniu do wapienia marglistego, w kontekście wykorzystania tych materiałów do usuwania z roztworów kationów metali ciężkich. Wskazano również, że dominującym mechanizmem usuwania kationów metali jest ich strącanie w postaci wodorotlenków i węglanów, przy czym proces usuwania z użyciem skorup może występować również wskutek wymiany jonowej zachodzącej na organicznych składnikach skorup, szczególnie na błonach podskorupowych.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, wytrącanie, ścieki przemysłowe, skorupy jaj kurzych

Wprowadzenie

Skorupy jaj kurzych, ze względu na skład chemiczny oraz strukturę, stanowią cenny materiał odpadowy, możliwy do zagospodarowania jako źródło węgla wapnia (CaCO₃ stanowi ponad 94 % masy skorupy), np. w przemyśle papierniczym jako wypełniacz oraz pigment do powlekania, w przemyśle spożywczym jako utwardzacz i barwnik spożywczy (E 170), w rolnictwie do produkcji nawozów, w hutnictwie jako topnik do odsiarczania surówki, w przemyśle budowlanym, w ochronie środowiska i drogownictwie, przy czym cenne właściwości posiadają również organiczne składniki skorup, możliwe do wykorzystania w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym i chemicznym. W ostatnich latach prowadzono prace badawcze dotyczące możliwości zastosowania skorup jako katalizatora w procesach wytwarzania biodiesla [1, 2], izomeryzacji laktozy [3], syntezy węgla dimetylu [4] oraz jako sorbentu w procesach uzdatniania wody [5, 6], immobilizacji metali ciężkich w glebach [7, 8], wiązania (usuwania) CO₂ [9] czy oczyszczania ścieków [10-14]. W kontekście zastosowania skorup w procesach oczyszczania ścieków realizowane są badania dotyczące zwiększania intensywności procesu poprzez modyfikacje: termiczne, np. kalcynowanie [15, 16], chemiczne [17, 18]

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 67 15, fax 77 401 67 01, email: amak@uni.opole.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 17, Polanica-Zdrój, 4-7.10.2017

i mechaniczne, np. mielenie [19, 20]. Badany jest wpływ parametrów procesu, np. pH, rozmiarów cząstek skorup, na szybkość i skuteczność oczyszczania.

Celem przeprowadzonych badań było porównanie skuteczności usuwania Ni, Cu i Cd z roztworów wodnych z użyciem wapienia marglistego, skorup jaj kurzych oraz skorup jaj kurzych po wylęgu w kontekście możliwości wykorzystania tych materiałów do usuwania metali ciężkich ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Skorupy jaj kurzych po wylęgu mają inne proporcje masowe substancji organicznych i nieorganicznych w porównaniu ze skorupami pozyskiwanymi z jaj przeznaczonych do konsumpcji.

Ścieki z instalacji mokrego odsiarczania spalin charakteryzują się dużą zawartością metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr i Hg), dużymi stężeniami chlorków, siarczanów i związków azotu, obecnością substancji organicznych oraz mineralnych zawiesin [21]. W procesie oczyszczania stosuje się wapień marglisty, głównie do strącania metali ciężkich w postaci wodorotlenków i węglanów, w środowisku lekko zasadowym (pH o wartości 8-9).

Charakterystyka materiału badawczego

Jak wspomniano, do badań wykorzystano wapień marglisty (WM), skorupy jaj kurzych przeznaczonych do konsumpcji (SK) oraz skorupy jaj kurzych po wylęgu (SW).

Skład chemiczny oraz właściwości cieplno-fizyczne skorup jaj zbliżone są do stosowanego na skalę przemysłową wapienia marglistego. Wykazano jednak, że węglan wapnia pochodzący ze skały wapiennej charakteryzuje się mniejszą stabilnością termiczną, rozkłada się w temperaturze o około 30 °C mniejszej niż węglan wapnia wchodzący w skład skorup. Porównywane materiały mają podobną strukturę krystaliczną, przy czym węglany wchodzące w skład skorupki jaj mają większy rozmiar kryształów [22]. W tabeli 1 zestawiono dane dotyczące składu chemicznego WM oraz SK.

Tabela 1
Porównanie składu procentowego wapienia marglistego [badania własne] i skorup jaj kurzych [23]

Table 1
A comparison of the percentage composition of marly limestone [own research] and egg shells [23]

Związek chemiczny	WM [%]	SK [%]
CaCO ₃	97,20	94
MgO	0,61	-
Fe ₂ O ₃	0,38	-
Al ₂ O ₃	0,26	-
SiO ₂	0,87	-
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-	1
MgCO ₃	-	1
Związki organiczne	-	4
Inne	0,68	-

Skład chemiczny skorup (SK) ulega zmianie podczas inkubacji, zmniejsza się również ich grubość [24]. Skorupy (SW) po 21-dniowej inkubacji zawierają o ok. 15 % mniej wapnia oraz o ok. 20 % mniej magnezu [25]. Skorupy po wylęgu charakteryzują się większym udziałem masowym błon podskorupowych, wyróżniających się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu do kationów metali [20, 26].

Wykazane różnice w składzie chemicznym mogą wpływać na mechanizm i wydajność usuwania kationów metali z roztworów wodnych.

Metodyka prowadzonych badań

Do badań użyto próbki WM, o rozmiarze $< 90 \mu\text{m}$, wykorzystywanego do usuwania metali ciężkich ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin w elektrowniach. Skorupy jaj kurzych pobrano z wylęgarni drobiu. Skorupy SK pochodziły z niezapłodnionych jaj, a skorupy po SW stanowiły odpad po procesie wylęgu kurcząt. Skorupy umyto wodą dejonizowaną, zachowując błony podskorupowe, wstępnie rozdrobniono (do średnicy zastępczej około 50 mm) i wysuszono do suchej masy w temperaturze $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Następnie zmielono je w młynie nożowym i przesiano na sicie o oczkach $100 \mu\text{m}$. Do badań używano frakcji $< 100 \mu\text{m}$.

Badania prowadzono, wykorzystując 200 cm^3 roztworów, w których umieszczano 1 g WM, SK lub SW. Proces usuwania metali, przy intensywnym mieszaniu (500 obr./min), prowadzono przez 3 h w temperaturze pokojowej. Początkowe pH roztworów mieściło się w granicach 4,6-5,4. Metale oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) w roztworze przed procesem i po procesie. Pomiar po zakończeniu procesu usuwania wykonywano w roztworach przesączonych przez teflonowe filtry membranowe o rozmiarze porów $0,45 \mu\text{m}$. Niepewność oznaczeń badanych metali metodą AAS nie przekraczała 10 %. Granice oznaczalności (*IQL*) dla Ni, Cu i Cd wynosiły odpowiednio : 0,024, 0,015 i 0,010 mg/dm^3 .

Ubytek kationów metalu (skuteczność usuwania) z roztworu obliczano na podstawie zależności:

$$U = \frac{c_0 - c_x}{c_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: c_0 i c_x - stężenia początkowe i końcowe kationów metali w roztworze.

Wyniki badań i ich dyskusja

Badania skuteczności usuwania Ni, Cu i Cd z wykorzystaniem WM, SK i SW prowadzono w roztworach o stężeniach metali mieszczących się w zakresie stężeń oznaczanych w ściekach z instalacji mokrego odsiarczania spalin [21]. Skład roztworów przedstawiono w tabeli 2.

Skład roztworów wykorzystywanych do badań [mg/dm^3]

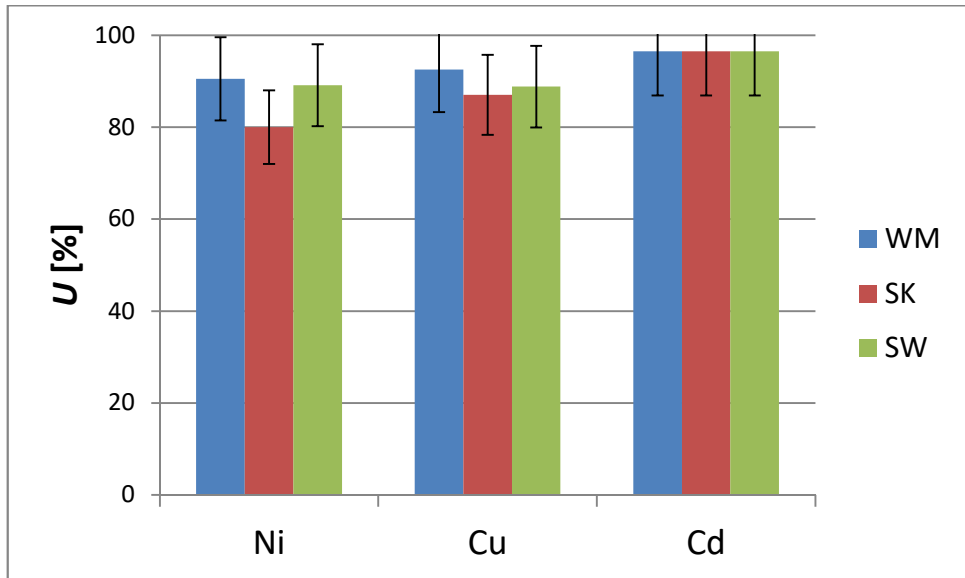
Tabela 2

Composition of the solutions used for the tests [mg/dm^3]

Table 2

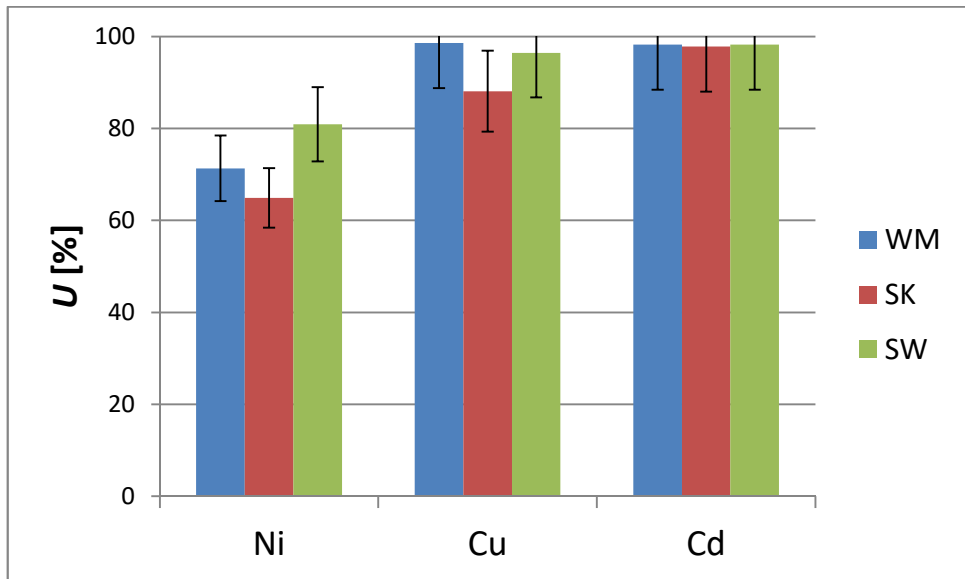
Metal	Roztwór I	Roztwór II	Roztwór III
Ni	0,53	2,06	3,12
Cu	0,44	2,42	4,28
Cd	0,37	0,71	0,88

Na rysunkach 1-3 porównano skuteczność usuwania U (zależność (1)) badanych metali ciężkich z roztworów za pomocą wapienia marglistego (WM), skorup jaj kurzych przeznaczonych do konsumpcji (SK) i skorup po wylęgu (SW).



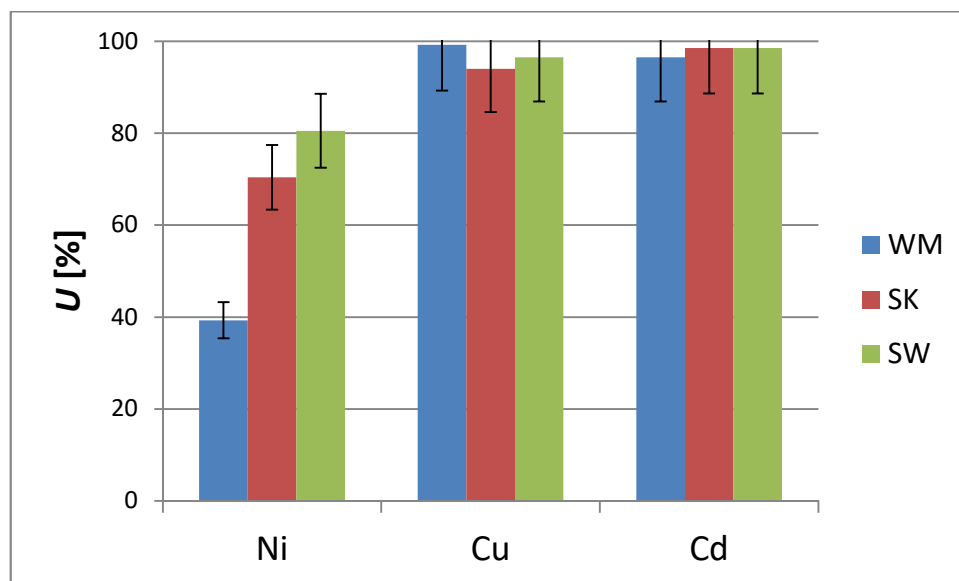
Rys. 1. Skuteczność usuwania kationów niklu, miedzi i kadmu z roztworu I (tab. 2) za pomocą WM, SK i SW

Fig. 1. The effectiveness of removing nickel, copper and cadmium cations from solution I (Table 2) with WM, SK and SW



Rys. 2. Skuteczność usuwania kationów niklu, miedzi i kadmu z roztworu II (tab. 2) za pomocą WM, SK i SW

Fig. 2. The effectiveness of removing nickel, copper and cadmium cations from solution I (Table 2) with WM, SK and SW



Rys. 3. Skuteczność usuwania kationów niklu, miedzi i kadmu z roztworu III (tab. 2) za pomocą WM, SK i SW

Fig. 3. The effectiveness of removing nickel, copper and cadmium cations from solution I (Table 2) with WM, SK and SW

Stężenia Ni, Cu i Cd w roztworze I nie przekraczały $0,5 \text{ mg/dm}^3$. W tym zakresie stężeń najlepszą, ponad 90 % skuteczność usuwania w odniesieniu do wszystkich badanych metali wykazywał WM. Nieznacznie słabsze rezultaty (80 % i więcej) osiągnięto, stosując SK i SW, przy czym, jak wspomniano, niepewność oznaczania badanych metali sięga 10 %.

Z porównania danych przedstawionych na rysunkach 1-3 wynika, że w miarę zwiększania stężeń początkowych kationów Ni, Cu i Cd zmniejsza się skuteczność usuwania kationów Ni w odniesieniu do pozostałych kationów metali. Wykazano również różnice w skuteczności usuwania niklu przez WM, SK i SW z roztworu III. Znacznie mniejszą skuteczność usuwania Ni, w porównaniu do SK (ok. 70 %) i SW (ok. 80 %), odnotowano w przypadku zastosowania wapienia marglistego (ok. 40 %).

Dane literaturowe dotyczące wykorzystania skorup jaj kurzych do usuwania z roztworów kationów metali ciężkich potwierdzają skuteczność tej metody. Wykazano m.in., że przy początkowych stężeniach kationów: Cu, Cd i Pb w roztworze rzędu 10 mg/dm^3 (pH około 5,5) skuteczność usuwania była bliska 100 % i zmniejszała się w miarę zwiększania stężenia początkowego kationów metali w roztworze, co jest zgodne z prezentowanymi wynikami badań. Dla początkowych stężeń kationów metali $c_{\text{Cu}} = c_{\text{Cd}} = 60 \text{ mg/dm}^3$ i $c_{\text{Pb}} = 150 \text{ mg/dm}^3$ skuteczność usuwania zmniejszyła się odpowiednio do około 85, 21 i 79 % [27]. Również szczegółowe badania, dotyczące skuteczności usuwania kationów Ni i Ag z roztworów z wykorzystaniem skorup jaj, z podziałem na skorupy z błoną organiczną, skorupy bez błony oraz same błony, wykazały, że skuteczność usuwania zmniejsza się wraz ze zwiększaniem początkowego stężenia

kationów metali w roztworze [28]. Ponadto wykazano, że skuteczność usuwania zależy od czasu kontaktu, stosunku V/m , gdzie V - objętość roztworu, m - masa skorup, temperatury oraz pH roztworu. Wykazano, że błony organiczne charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, co polepsza skuteczność usuwania kationów metali.

Należy jednak zwrócić uwagę, że porównywanie wartości U (zależność (1)), które są wartościami względnymi, daje pogląd na efekty oczyszczania, natomiast nie wskazuje w sposób bezwzględny na wydajności procesu. Dla przykładu, kolejno dla roztworów I-III skuteczność usuwania miedzi przez SK wynosiła ok. 90 %, natomiast biorąc pod uwagę stężenia początkowe miedzi w roztworach (tab. 2), bezwzględne zmiany stężeń miedzi zmniejszyły się dla roztworów I-III, kolejno o: 0,4, 2,2 oraz 3,9 mg/dm³.

Dyskusyjny pozostaje mechanizm usuwania. Głównym składnikiem MW, SK i SW jest słabo rozpuszczalny węglan wapnia, który ulega dysocjacji na poziomie $K_{sp} = 3.36 \cdot 10^{-9}$ (K_{sp} - iloczyn rozpuszczalności), początkując proces hydrolizy i wzrost pH roztworu, co w konsekwencji prowadzi do powstania trudno rozpuszczalnych wodorotlenków, a także węglanów, niklu, miedzi i kadmu. Porównując iloczyny rozpuszczalności tych związków, można uzasadnić mniejszą skuteczność usuwania Ni (dla $NiCO_3$ i $Ni(OH)_2$ wartości K_{sp} są na poziomie 10^{-7} i 10^{-16}). Stosunkowo najlepszą skuteczność usuwania Ni przez SW (rys. 2 i 3) można uzasadnić, o czym wspomniano, największym udziałem masowym błon podskorupowych o bardzo dobrych właściwościach sorpcyjnych [28].

Na proces tworzenia się wodorotlenków w procesie usuwania kationów badanych metali wskazują również wyniki pomiarów pH roztworów. Niezależnie od źródła węglanu wapnia (WM, SK lub SW) końcowe wartości pH roztworów zmniejszyły się wraz ze zwiększaniem początkowych stężeń metali w roztworze, co wskazuje na reakcję chemiczną przebiegającą w kierunku tworzenia nierozpuszczalnych wodorotlenków.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że odpadowe skorupy jaj kurzych mogą z powodzeniem zostać wykorzystane jako zamiennik wapienia marglistego do usuwania metali ciężkich ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Wskazano również, że dominującym mechanizmem usuwania kationów metali jest ich strącanie w postaci wodorotlenków i węglanów, przy czym proces usuwania z użyciem skorup może zachodzić również wskutek wymiany jonowej zachodzącej na organicznych składnikach skorup, szczególnie na błonach podskorupowych.

Literatura

- [1] Tan YH, Abdullah MO, Nolasco-Hipolito C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. *Renew Sust Energy Rev.* 2015;47:589-603. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.048.
- [2] Shan R, Zhao Che, Lv P, Yuan H, Yao J. Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: Current state and perspectives. *Energy Convers Manage.* 2016;127:273-283. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.09.018.
- [3] Nooshkam M, Madadlou A. Maillard conjugation of lactulose with potentially bioactive peptides. *Food Chem.* 2016;192:831-836. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.07.094.

- [4] Gao Y, Xu Ch. Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst. *Catalysis Today*. 2012;190:107-111. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.12.004.
- [5] Pavlovič DM, Ćurković L, Macan J, Žižek K. Eggshell as a new biosorbent for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions. *Clean - Soil, Air, Water*. 2017;45:1700082. DOI: 10.1002/clen.201700082.
- [6] Kuśmierk K, Idźkiewicz P, Świątkowski A, Dąbek L. Adsorptive removal of pentachlorophenol from aqueous solutions using powdered eggshell. *Archives Environ Protect*. 2017;43(3):10-16. DOI: 10.1515/aep-2017-0029
- [7] Shaheen SM, Rinklebe J. Phytoextraction of potentially toxic elements by Indian mustard, rapeseed, and sunflower from a contaminated riparian soil. *Environ Geochem Health*. 2015;37:953-967. DOI: 10.1007/s10653-015-9718-8
- [8] Soares MAR, Quina MJ, Quinta-Ferreira RM. Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell. *J Environ Manage*. 2015;164:137-145. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.08.042.
- [9] Quina MJ, Soares MAR, Quinta-Ferreira R. Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. *Resour Conservat Recyc*. 2017;123:176-186. DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.09.027.
- [10] Ummartyotin S, Pechyen C. Strategies for development and implementation of bio-based materials as effective renewable resources of energy: A comprehensive review on adsorbent technology. *Renew Sust Energy Rev*. 2016;62:654-664. DOI: 10.1016/j.rser.2016.04.066.
- [11] Laca A, Laca A, Díaz M. Eggshell waste as catalyst: A review. *J Environ Manage*. 2017;197:351-359. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.088.
- [12] Bhaumik R, Mondal NK, Das B, Roy P, Pal KC, Das C, et al. Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: Equilibrium. Kinetic Thermodyn Stud, E-J Chem. 2012;9(3):1457-1480. DOI: 10.1155/2012/790401.
- [13] Nahar K, Chowdhury MdAK, Chowdhury MdAH, Rahman A, Mohiuddin KM. Heavy metals in handloom-dyeing effluents and their biosorption by agricultural byproducts. *Environ Sci Pollut Res*. 2018;25:7954-7967. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1166-9>.
- [14] Zhang T, Tu Z, Lu G, Duan X, Yi X, Guo Ch, et al. Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode. *J Environ Manage*. 2017;188:1-8. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.11.076.
- [15] Park HJ, Jeong SW, Yang JK, Kim BG, Lee SM. Removal of heavy metals using waste eggshell. *J Environ Sci*. 2007;19:1436-1441. DOI: 10.1016/S1001-0742(07)60234-4.
- [16] Eletta OAA, Ajayi OA, Ogunleye OO, Akpan IC. Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcined eggshells: Equilibrium and optimisation studies. *J Environ Chem Eng*. 2016;4:1367-1375. DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.020.
- [17] Liao D, Zheng W, Li X, Yang Q, Yue X, Guo L, Zeng G. Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. *J Hazard Mater*. 2010;177:126-130. DOI: 10.1016/j.hazmat.2009.12.005.
- [18] Ren J, Bopape MF, Setshedi K, Kitinya JO, Onyango MS. Sorption of Pb(II) and Cu(II) by low-cost magnetic eggshells-Fe₃O₄ powder. *Chem Indust Chem Eng Quartel*. 2012;18(2):221-231. DOI: 10.2298/CICEQ110919063R.
- [19] Baláž M, Bujňáková Z, Baláž P, Zorkovská A, Danková Z, Briančin J. Adsorption of cadmium(II) on waste biomaterial. *J Colloid Interface Sci*. 2015;454:121-133. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.046>
- [20] Baláž M, Ficeriová J, Briančin J. Influence of milling on the adsorption ability of eggshell waste. *Chemosphere*. 2016;146:458-471. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.002.
- [21] Trojanowska J, Litwinowicz A. Możliwość strącania metali ciężkich na różnych etapach oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin. *Energetyka*. 2013;33:477-483. https://www.energopomiar.com.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=296:moliwo-strcania-metali-cikich-na-ronych-etapach-oczyszczania-ciekow-z-instalacji-mokrego-odsiarczania-spalin&catid=55:publikacje-2013&Itemid=154.
- [22] Murakami FS, Rodrigues PO, Campos CMT, Silva MAS. Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells. *Ciênc Tecnol Aliment Campinas*. 2007;27(3):658-662. DOI: 10.1590/S0101-20612007000300035.
- [23] Baláž M. Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. *Acta Biomater*. 2014;10:3827-3843. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.03.020.
- [24] Chien YC, Hincke MT, McKee MD. Ultrastructure of avian eggshell during resorption following egg fertilization. *J Structur Biol*. 2009;168:527-538. DOI: 10.1016/j.jsb.2009.07.005.

- [25] Szeleszczuk Ł, Kuras M, Pisklak DM, Wawer I. Analysis of the changes in elemental composition of the chicken eggshell during the incubation period. *J Animal Plant Sci.* 2016;26 (3):583-587. www.thejaps.org.pk/docs/v-26-03/03.pdf.
- [26] Tsai WT, Yang JM, Lai CW, Cheng YH, Lin CC, Yeh CW. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresour Technol.* 2006;97:488-493. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.02.050.
- [27] Ahmad M, Usman ARA, Lee SS, Kim SCh, Joo JH, Yang JE, et al. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *J Indust Eng Chem.* 2012;18:198-204. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.11.013.
- [28] Ho JH, Yeh YN, Wang HW, Khoo S, Chen YH, Chow ChF. Removal of nickel and silver ions using eggshells with membrane, eggshell membrane, and eggshells. *Food Sci Technol Res.* 2014;20(2):337-343. DOI: 10.3136/fstr.20.337.

APPLICATION OF EGG SHELLS IN REMOVING HEAVY METALS FROM WASTEWATER FROM FLUE GAS DESULFURIZATION INSTALLATIONS

Chair of Process Engineering, University of Opole, Opole

Abstract: The studies of the effectiveness of removing Ni, Cu and Cd cations from aqueous solutions were performed using marly limestone, shells of chicken eggs intended for consumption and shells of hen eggs after hatching, the main component of which is calcium carbonate. Egg shells are a waste product which, despite other uses, can be used as a substitute for marly limestone used to remove heavy metals from wet desulfurization installations. The studies used mixed Ni, Cu and Cd solutions similar to the sewage from the wet flue gas desulphurisation system: Ni (0.526-3.118 mg/dm³), Cu (0.483-4.285 mg/dm³) and Cd (0.372-0.875 mg/dm³). Metals were determined by atomic absorption spectrometry (F-AAS). The studies showed comparable properties of egg shells in relation to marl limestone, in the context of the use of these materials for heavy metal cations removal from solutions. It has also been shown that the dominant mechanism for removing metal cations is their precipitation in the form of hydroxides and carbonates, while the process of removal using shells can also take place due to ion exchange occurring on the organic components of the shells, especially on the crustal membranes.

Keywords: heavy metals, precipitation, industrial wastewater, chicken egg shells