

Odstraňovanie iónov Pb^{2+} , Cd^{2+} a Co^{2+} z vôd pomocou magnetických sorbentov

Miroslava Václavíková¹, Michal Lovás¹, Štefan Jakabský¹, Slavko Karas¹ a Slavomír Hredzák¹

Removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Co^{2+} ions by means of various magnetic sorbents

The contribution presents the results of the cleaning of waters contaminated by heavy metal ions by means of magnetic sorbents that in special cases are also called magnetic carriers. The wastes from metallurgical industry and thermal power generation, such as the so called Albanian magnetite-containing leaching residuum (produced in the former Ni-hydrometallurgical plant in Serej), a hematite-bearing red mud from Al_2O_3 production in Žiar n/Hronom and a magnetic fraction of ash from the coal-fired power plant EVO Vojany, were applied as magnetic sorbents.

The sorbents coming out from Ni and Al_2O_3 production were subjected to the mechanical activation in a vibration mill before their using in cleaning tests, while the magnetic fraction of ash was applied without the activation. As to the sorbents properties, the grain size, the mineralogical and/or chemical composition as well as the magnetic susceptibility have been studied with the aim to assess and compare their possible sorption capacity.

As contaminated waters the prepared water solutions containing ions of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} were used. The magnetic sorbents after their mixing with contaminated waters have been filtered through a layer of spherical inductive bodies located in a magnetic field. The influence of the magnetic carrier concentration, time of agitation, and the pH value on the efficiency of water cleaning process was investigated.

An efficacious sorption capacity was observed for all three applied sorbents. The most expressive reduction of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Co^{2+} content was achieved at the pH value of 9. During experiments on the Pb^{2+} content decrease, a reduction from $85 \mu g \cdot ml^{-1}$ to $<1 \mu g \cdot ml^{-1}$ was observed for all three sorbents. Generally, regarding the Cd^{2+} content decrease, it was showed, that a reduction from $105 \mu g \cdot ml^{-1}$ to $<0.1 \mu g \cdot ml^{-1}$ can be attained. In the case of Co^{2+} content in water, the strongest reduction, i. e. from $99.2 \mu g \cdot ml^{-1}$ to $0.06 \mu g \cdot ml^{-1}$, was obtained by applying the sorbent prepared from ash.

Key words: wastewater, magnetic sorbents, heavy metal ions, magnetic filtration.

Úvod

Najrozšírenejšou technológiou pri úprave a čistení vôd, obsahujúcich ióny ťažkých kovov, je sorpčná metóda. Po sorpcii iónov sú sorbenty odseparované napr. sedimentáciou, klasickou filtráciou s použitím koagulantov alebo ultrafiltráciou. Inováciou procesov čistenia vôd je využitie magnetických materiálov ako sorbentov ťažkých kovov a ich následná magnetická separácia.

Magnetické sorbenty môžeme rozdeliť do troch skupín:

- Magnetické sorbenty, ktoré môžu byť použité ako individuálna tuhá fáza, schopná viazať na svoj povrch kontaminanty. Stupeň odstraňovania je závislý predovšetkým od veľkosti častíc. Využitie ferokvapalín, v ktorých je rozmer magnetitových častíc približne 10 nm, je v súčasnosti predmetom aktívneho vedeckého výskumu. Povrchovo modifikované magnetické materiály s činidlami (zahrňujúcimi iónové surfaktanty), môžeme považovať tiež za magnetické sorbenty. Navrátil, J.D. (2000) popisuje možnosti využitia rôznych druhov oxidov železa na odstraňovanie aktinoidov a toxických kovov z vodných roztokov. S cieľom odstránenia Pu a Am z odpadovej vody bol použitý prírodný magnetit. Zvýšenie kapacity odstraňovania aktinoidov bolo pozorované v prípade aplikácie magnetického poľa.
- Magnetické sorbenty vo forme špeciálnych viaczložkových materiálov, zložených z magnetických častíc, v kombinácii s inými chemickými látkami, ktoré majú zvýšenú sorpčnú schopnosť. Niektoré typické príklady uvažujú o feromagnetických časticách pokrytých polymérmí, magnetit pripojený na vonkajší povrch polyamin-epichlorhydrinovej živice (Ebner et al., 1999) a magnetit v polyakrylonitrilovej matici (John, J. et al., 1999). Feng, D. et al. (2000) uvádzajú metódu odstraňovania iónov ťažkých kovov z roztokov v laboratórnych podmienkach pomocou sorpcie na klinoptilolit spolu s magnetitom a následnou magnetickou filtráciou.
- Magnetické sorbenty vo forme hydroxidov a oxidov železa môžu byť vyzrážané in-situ vo vode znečistenej ťažkými kovmi a so zvýšeným obsahom Fe. Pre vyzrážanie Fe iónov je dôležitý ich oxidačný stupeň, resp. pomer Fe^{2+}/Fe^{3+} . Fe-zrazenina viaže vo svojej štruktúre ióny ťažkých kovov a môže byť magneticky odseparovaná. Tento postup môže byť využitý na úpravu kyslých banských vôd po spracovaní Fe – sulfidov. Vplyvom základných parametrov v procese zrážania na výslednú kvalitu feritov, ako aj porovnávaním chemickej stálosti feritov sa zaoberali Mucha a Hencl (1994). Princíp prípravy feritov je nasledovný: za

¹ Ing. Miroslava Václavíková, RNDr. Michal Lovás Ph.D., Ing. Štefan Jakabský Ph.D., Ing. Slavko Karas, Ing. Slavomír Hredzák, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice
Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)

prítomnosti iónov Fe (II) s dvojmocnými kovovými iónmi M (M = Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn), sa pomocou NaOH vytvorí zrazenina hydroxidov. V špecifických podmienkach sa časť dvojmocného železa oxiduje na trojmocné. Vzniknuté komplexné zlúčeniny majú spinelovú štruktúru s magnetickými vlastnosťami.

Johnson, MD. (1998) študoval zrážanie kovových iónov v odpadových kyslých vodách z bane na ťažbu olovej rudy fy. US Bureau of Reclamation. Zrážanie prebieha pri teplote okolia cca 10°C, pri súčasnej tvorbe magnetických precipitátov feritických typov (napr. magnetitu). Ako zrážacie činidlo bolo použité Ca(OH)₂ a Na₂CO₃, doba zrážania feritov sa pohybovala v rozmedzí 24 - 48 hodín.

Experimentálna časť

Príprava magnetických sorbentov

Ako magnetické sorbenty iónov ťažkých kovov boli použité tieto materiály: lúženec z niklovej huty Sereď, žiarsky červený kal z výroby Al₂O₃ a magnetická frakcia elektrárenského popola z EVO Vojany.

- Sorbent č. 1: lúženec z niklovej huty Sereď, s magnetickou susceptibilitou 148 640 · 10⁻⁶ J. SI, ktorého mineralogické zloženie je uvedené v tabuľke 1. Kumulatívna krivka zrnitosti je znázornená na obr. 1.

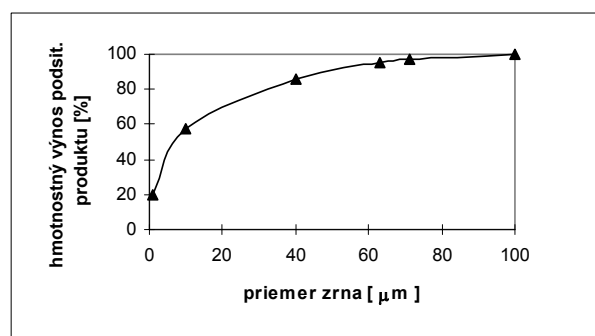
Tab.1. Mineralogické zloženie sorbentu

č.1.

Tab.1. Mineral composition of sorbent

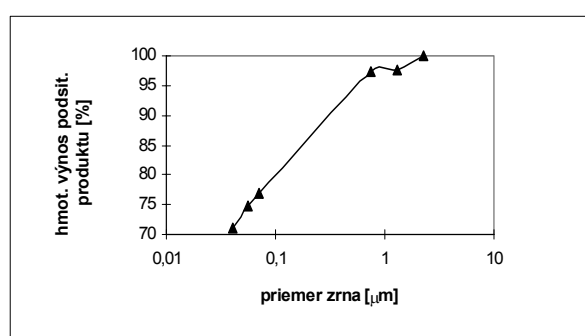
No. 1.

fáza	obsah [%]
magnetit	54,09
kremeň	13,15
wüstit	8,02
kalcit	6,32
ferochrompikotit	5,51



Obr.1. Kumulatívna krivka zrnitosti sorbentu č.1.

Fig.1. Cumulative grain size curve of the sorbent No.1.



Obr.2. Kumulatívna krivka zrnitosti sorbentu č.2. /červený kal/.

Fig.2. Cumulative grain size curve of the sorbent No.2. /red mud/.

- Sorbent č.2: žiarsky červený kal, vznikajúci pri výrobe hliníka, ktorého magnetická susceptibilita bola - 8 645 · 10⁻⁶ J. SI. Chemické zloženie je uvedené v tabuľke 2 (Kušnierová, Vašková, 2000), kumulatívna krivka zrnitosti je znázornená na obr. 2.

Tab.2. Chemické zloženie sorbentu č.2 /červený kal z výroby Al₂O₃ /.

Tab.2. Chemical composition of the sorbent No. 2 /red mud from Al₂O₃

production/.

Zložka	Si	Al	Fe	Ca	Ti
Obsah [%]	5,4	7,0	18,7	14,3	5,1

- Sorbent č.3: magnetická frakcia elektrárenského popola, ktorého hlavnou zložkou je minerálny novotvar magnetitu, tzv. magnetitové železo (Michalíková, 1997, Bežovská, 2000), vznikajúce v procese spaľovania čierneho uhlia v EVO Vojany. Vlastnosti zmesi magnetitu a železa sú blízke prírodnému magnetitu, pričom obsah Fe v jednotlivých časticiach môže byť až 90 %. Uvedený novotvar so zrnitosťou 90 % pod 0,1 mm bol z popola získaný magnetickou separáciou za mokra. V porovnaní s prírodným magnetitom má väčšiu pórovitosť a odlišuje sa týmito vlastnosťami:
- nižšia merná hmotnosť: 3,2 - 4,2 g.cm⁻³ (prírodný magnetit 4,9 - 5,2 g.cm⁻³),
- vyššia merná magnetická susceptibilita: 103 905.10⁻⁶ cm³.g⁻¹ (prírodný magnetit 20 000 - 100 000 · 10⁻⁶ cm³.g⁻¹).

Magnetické sorbenty 1 a 2 boli mechanicky aktivované mletím, kým sorbent č.3 bol použitý bez aktivácie. Na realizáciu modelových experimentov čistenia vôd boli pripravené vodné roztoky obsahujúce ióny Pb^{2+} , Cd^{2+} a Co^{2+} .

Počiatočná koncentrácia iónov:

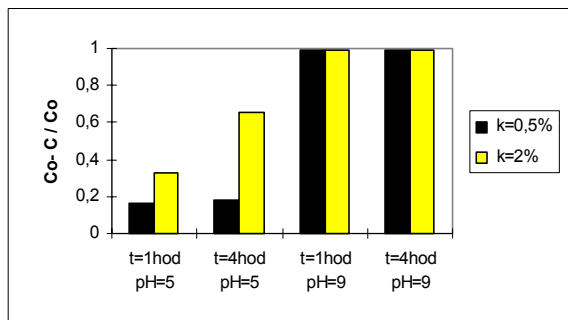
- Pb^{2+} vo vodnom roztoku $PbCl_2$ 85 $\mu g.ml^{-1}$,
- Cd^{2+} vo vodnom roztoku $CdCl_2$ 105 resp. 450 $\mu g.ml^{-1}$,
- Co^{2+} vo vodnom roztoku $CoCl_2$ 99,2 $\mu g.ml^{-1}$.

Pripravené sorbenty boli pridané do vody, znečistenej iónmi ťažkých kovov a pri konštantnej teplote 30°C boli intenzívne miešané. Následne sa takto pripravené suspenzie podrobili magnetickej filtrácii. Laboratórne skúšky magnetickej filtrácie boli realizované pomocou laboratórneho magnetického rozdužovača typu „JONES“. Do vzduchovej medzery sa medzi póly rozdužovača vložila kazeta, naplnená oceľovými guľôčkami s priemerom 10 mm. Hrúbka filtračnej vrstvy bola 150 mm, indukcia poľa vo vzduchovej medzere bola $B=0,3$ T.

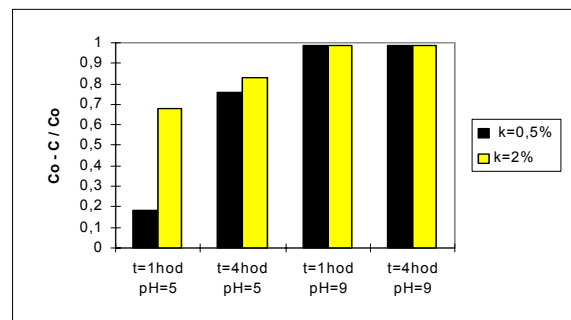
Výsledky a diskusia

Sorpčné schopnosti použitých sorbentov v prípade sorpcie Cd sú znázornené na obrázkoch 3 až 6, „k“ je koncentrácia sorbentu, „ c_0 “ je počiatočná koncentrácia iónov ťažkých kovov v roztoku, „c“ je koncentrácia iónov ťažkých kovov v roztoku po magnetickej filtrácii. Vplyv doby miešania a koncentrácia magnetickeho sorbentu je evidentný v prípade pH=5. Ak pH=9, koncentrácia iónov Cd sa znížila zo 105 $\mu g.ml^{-1}$ na hodnoty <0,02 $\mu g.ml^{-1}$ v prípade sorbentov 1 a 3, resp. na hodnoty < 0,1 $\mu g.ml^{-1}$ v prípade sorbentu 2.

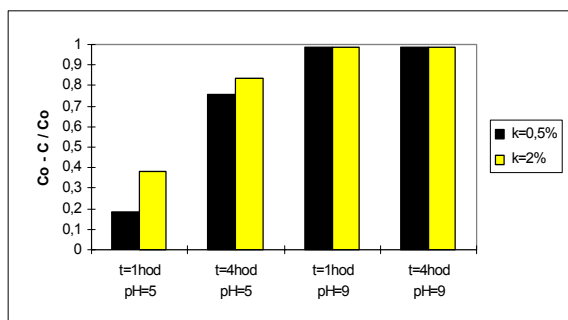
Ak počiatočná koncentrácia Cd bola 450 $\mu g.ml^{-1}$, potom pri pH = 9 a dobe miešania 4 hod. sa so sorbentom č. 3 podarilo dosiahnuť zníženie koncentrácie iónov Cd na hodnotu 1,2 $\mu g.ml^{-1}$.



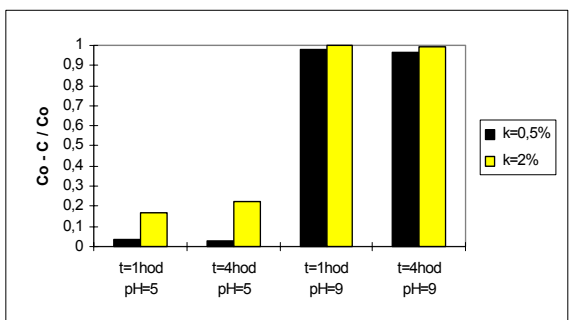
Obr.3. Sorpcia Cd pomocou sorbentu č.1.
Fig.3. Cd sorption on the sorbent No. 1.



Obr.4. Sorpcia Cd pomocou sorbentu č.2.
Fig.4. Cd sorption on the sorbent No. 2.

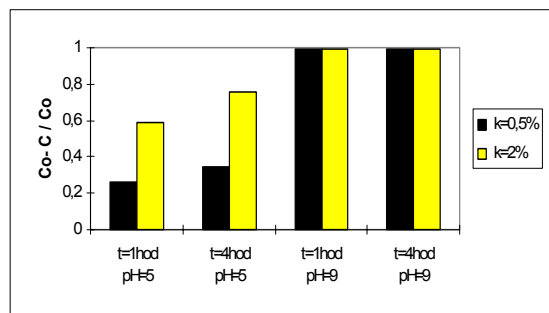


Obr.5. Sorpcia Cd pomocou sorbentu č.3.
Fig.5. Cd sorption on the sorbent No.3.

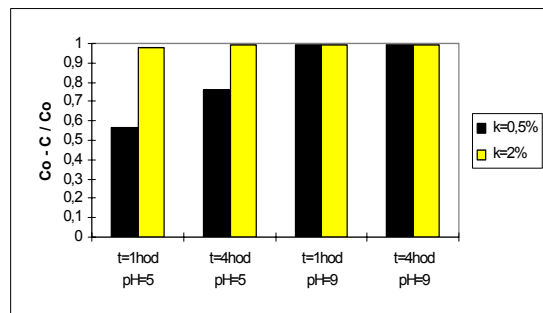


Obr.6. Sorpcia Cd pomocou sorbentu č.3 počiatočná koncentrácia Cd 450 $\mu g.ml^{-1}$.
Fig.6. Cd sorption on the sorbent No. 3, initial Cd concentration is 450 $\mu g.ml^{-1}$.

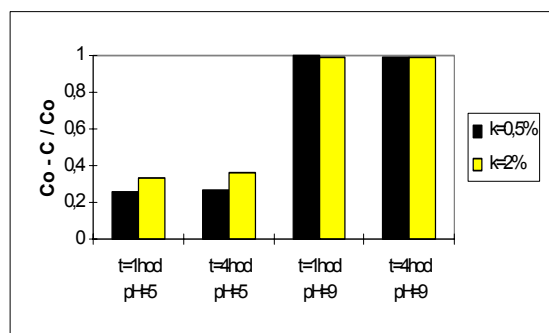
Sorpčné schopnosti použitých sorbentov v prípade sorpcie Co sú znázornené na obrázkoch 7-9. Pri pH = 9 sa dosiahlo najvýraznejšie zníženie obsahu Co^{2+} v prípade použitia sorbentu č.3 (z 99,2 $\mu g.ml^{-1}$ na 0,06 $\mu g.ml^{-1}$).



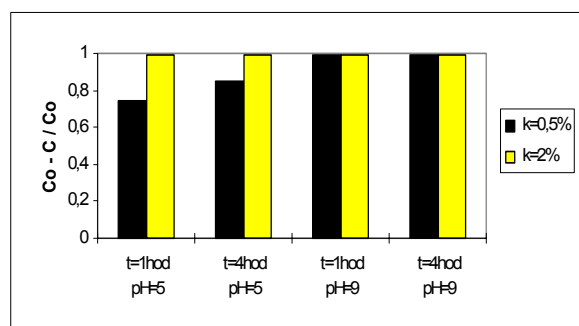
Obr.7. Sorpcia Co pomocou sorbentu č.1.
Fig.7. Co sorption on the sorbent No.1.



Obr.8. Sorpcia Co pomocou sorbentu č.2.
Fig.8. Co sorption on the sorbent No.2.

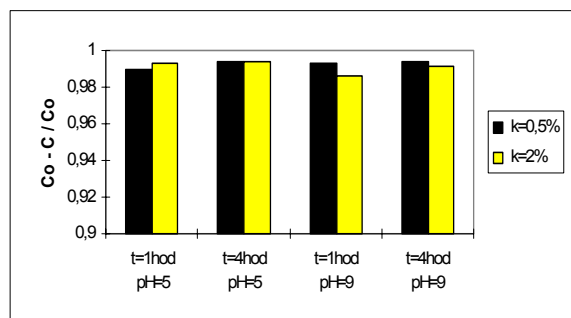


Obr.9. Sorpcia Co pomocou sorbentu č.3.
Fig.9. Co sorption on the sorbent No.3.

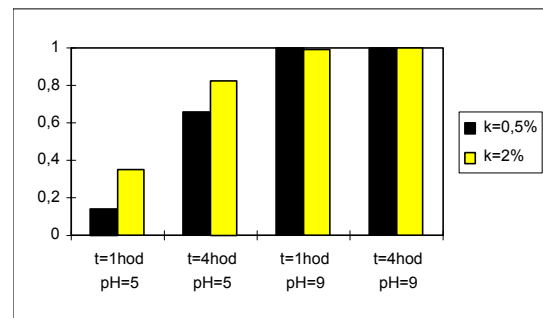


Obr.10. Sorpcia Pb pomocou sorbentu č.1.
Fig.10. Pb sorption on the sorbent No. 1.

Sorpčné schopnosti použitých sorbentov v prípade sorpcie Pb sú znázornené na obrázkoch 10 - 12. Aj v tomto prípade sa použité sorbenty prejavili ako vysoko účinné. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté v prípade použitia sorbentu č. 2. Vo všetkých prípadoch bolo dosiahnuté zníženie Pb^{2+} z $85 \mu g \cdot ml^{-1}$ na hodnoty $< 1 \mu g \cdot ml^{-1}$.



Obr.11. Sorpcia Pb pomocou sorbentu č.2.
Fig.11. Pb sorption on the sorbent No.2.



Obr.12. Sorpcia Pb pomocou sorbentu č.3.
Fig.12. Pb sorption on the sorbent No.3.

Záver

V tomto príspevku sme sa zamerali na možnosť využitia odpadov z hydrometalurgického priemyslu a tepelnej energetiky, ako sorbentov ťažkých kovov. Z vyššie uvedených experimentálnych výsledkov je zrejmé, že sorbenty majú najlepšie sorpčné schopnosti v prostredí s $pH = 9$. Následnou magnetickou filtráciou, pri ktorej boli magnetické sorbenty odseparované, sa dosiahlo zníženie koncentrácie ťažkých kovov, v niektorých prípadoch až o 99 %.

Príspevok vznikol v rámci riešenia úloh grantového projektu VEGA č. 2/6102/99.

Literatúra

- BEŽOVSKÁ, M. 2000: *Získavanie užitočných zložiek z energetického odpadu EVO Vojany*. Diplomová práca, Fakulta BERG, TU Košice.
- EBNER, A., D. et al. 1999: New Magnetic Field - Enhanced Process for the Treatment of Aqueous Wastes. *Separation Science and Technology*, 34 (6-7), pp. 1277 - 1300.
- FENG, D. et al. 2000: Removal of Heavy Metal Ions by Carrier Magnetic Separation of Adsorptive Particulates. *Hydrometallurgy* 56 (2000), pp. 359 -368.
- JOHN, J., ŠEBESTA, F., MOTL, A. 2000: Application of New Inorganic -Organic Composite Absorbers with Polyacrylonitrile Binding Matrix for Separation of Radionuclides from Liquid radioactive Wastes. *Cem. Sep. Tech. and Related Methods of waste Management*, Kluwer, pp. 155- 168.
- JOHNSON, M., D. 1998: Using Magnetites to Remediate Heavy Metal Wastewaters from Acid-Mine Drainage. In: *Book of Abstract of NATO Advanced Research Workshop on Application of Natural Microporous Materials to The Environmental Technology*, Smolenice, 1998, p. 45.
- KUŠNIEROVÁ, M., VAŠKOVÁ, H. 2000: Biologicko- chemické spracovanie odpadového kalu z výroby hliníka. *Recyklace odpadů IV*, Ostrava, pp. 27-29.
- MICHALÍKOVÁ, F. 1997: *Možnosti využitia úpravnických technológií pre environmentálne nakladanie s energetickým odpadom - popolčekmi*. Habilitačná práca, Fakulta BERG, TU Košice.
- MUCHA, P., HENCL, V. 1994: Tvorba feritov v odpadových vodách, obsahujúcich rozpustené ťažké kovy, In: Proc. of the 1st Int. Conf. on Environment and Technology, TU Košice, pp. 122-126.
- NAVRATIL, JD. 2000: Pre-Analysis Separation and Concentration of Actinides in Groundwater using a Magnetic Filtration/Sorption Method. In: Proc. of the Fifth Int. Conf. on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, Kailua-Kona, Hawaii, April, 9-14th.