

Uplatnenie magnetických nosičov pri úprave odpadových vôd

Štefan Jakabský, Michal Lovás & Slavomír Hredzák¹

The application of magnetic carriers in wastewater treatment

Ferromagnetic fluid is a kind of polyphase liquid, which is a stable colloid system of sufficiently small mono-domain magnetic particles covered by a film of surfactant and dispersed in a base liquid. Ferrofluids can be prepared in various base liquids such as water, hydrocarbons, mercury, etc., according to their utilisation. The basic properties of ferrofluids, i.e. the high magnetic polarisation of saturation and zero remanence predestine their application in various industrial branches including mineral processing and wastewater treatment.

Wastewater treatment by the application of ferrofluids under magnetic field resides in the action of the field on the ferrofluid added to the oil substance. Strongly magnetically polarisable fluids enable to increase the magnetic susceptibility of oil substances to suitable level for their removal from water by a magnetic way. It was observed that the oil drop with the weight of 3.10^{-3} g and the ferrofluid concentration of 3% starts to move in the direction of the magnetic intensity growth at the minimal value of 10^3 A.m⁻¹. It means that ordinary permanent magnet with the magnetic induction of 0.1 T causes the movement of the oil drops with a relatively small admixture of ferrofluid on the water level. This knowledge is very important for the design of magnetic filtration device which will be able to separate oil substances from water.

Modification of magnetic properties of weakly magnetic materials by ferrofluids was also carried out in the case of magnetic filtration of water contaminated by fine grains of copper concentrate created by chalcopyrite. After admixing the ferrofluid into the suspension the recovery of mineral to the magnetic filter product ranges from 75 % to 98 % depending on the kind of ferrofluid and pH values. It was observed that in the case of water-based ferrofluid the recovery decreases with the increasing of pH value. But, on the other hand the increasing of pH value under the application of kerosene-based ferrofluid results in the increasing recovery. According to the obtained recovery values, ferrofluids can be considered a good agent for the magnetic susceptibility modification.

The magnetic sorbents consisting of magnetite seed covered by the film of $K_4Fe(CN)_6$ were applied in the treatment of water polluted by copper ions. The magnetic sorbent was added in the solution during intensive mixing in the amount of 25g per Litre of contaminated water. The Cu concentration of $48.2 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ decreased to the value of $3.7 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ after magnetic filtration.

Generally, a method for separating particles of a nonmagnetic material from an aqueous mixture comprising the steps of: rendering the surfaces of said particles magnetic by contacting them with a magnetising reagent comprising water containing particles of a magnetic material. Each of said magnetic particles has a two layer surfactant coating including an inner layer and an outer layer, said inner layer covering said magnetic particle and being a monomolecular layer of a first water soluble, organic, heteropolar surfactant containing at least 3 carbon atoms and having a functional group on one end which forms a bond with said magnetic particle and a hydrophobic end, and said outer layer coating said inner layer and being monomolecular layer of a second water soluble, organic, heteropolar surfactant containing at least 3 carbon atoms and having a hydrophobic end which is bonded to the hydrophobic end of said first surfactant and a functional group on the other end capable of bonding with said nonmagnetic particles; and subjecting the mixture to a magnetic separation to cause said magnetised particles to be separated therefrom.

Key words: wastewater treatment, ferrofluids, magnetic carriers and separation.

Úvod

Odpadové vody s obsahom ropných látok, ťažkých kovov a iných škodlivín, predstavujú vážny problém pre životné prostredie. Procesy úpravy vôd možno intenzifikovať magnetickým poľom, ktoré pôsobí na feromagnetické materiály. Pri odstraňovaní ropných látok z vody pomocou magnetického poľa je potrebné zvýšiť ich magnetickú susceptibilitu. Pre tieto účely je možné použiť vhodné ferokvapaliny. Feromagnetická kvapalina je druh viacfázovej kvapaliny, ktorá je stabilnou koloidnou sústavou dostatočne malých monodoménových magne-tických častíc pokrytých vrstvou povrchovo-aktívnych látok, rozptýlených v nosnej kvapaline. V závislosti od požiadaviek praxe môže byť feromagnetická kvapalina pripravená v rôznych nosných kvapalinách (voda, uhl'ovo-vodíky, ortuť, atď.).

Podstatou čistenia vôd od ropných produktov magnetickým poľom, s použitím ferokvapalín, je využitie silového pôsobenia magnetického poľa na magnetickú kvapalinu. Do ropou znečistenej vody je pridávaná vhodná ferokvapalina miešajúca sa s ropou. Po premiešaní, dochádza pri pôvodne nemagnetickej rope k zvýšeniu jej magnetickej susceptibility na mieru dostatočnú pre jej magnetické odlúčenie z vody.

Pre odstraňovanie tuhých zložiek sú najvýhodnejšie materiály, vyznačujúce sa feromagnetickými vlastnosťami, napr. oxidy železa, ktoré urýchľujú proces filtrácie vôd v magnetickom poli.

Odpadové vody znečistené toxickými kovmi môžu byť čistené zrážaním kovových iónov z alkalických roztokov, obsahujúcich dvojmocné Fe, za vzniku feritov (Ternovcevič a Puchačev, 1986). Benjamin et al. (1982) popísali tvorbu feritov ťažkých kovov v alkalických vodných roztokoch ako adsorpčno-koprecipitačný proces.

¹Ing. Štefan Jakabský, PhD., RNDr. Michal Lovás, PhD. & Ing. Slavomír Hredzák, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované v roku 2000)

Odstránenie Bi(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Hg(II), Pb(II), Sn(II), Sb(III) a Zn(II) z odpadových vôd pomocou vyzrážania magnetických feritov popísal Barrado et al. (1996).

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 koexistencie iónov Fe (II) s dvojmocnými kovovými iónmi M (M = Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) sa pomocou NaOH vytvorí zrazenina mixovaných hydroxidov. Pri špecifických podmienkach sa časť dvojmocného železa oxiduje na trojmocné. Vzniknuté komplexné zlúčeniny majú spinelovú štruktúru s magnetickými vlastnosťami. Prednosťou feritov je ich relatívne jednoduchá príprava a stabilita, pričom je možné ich ďalšie využitie.

Kohen a Navratil (1997) navrhli proces odstraňovania aktinoidov a ťažkých kovov z kontaminovaných vôd pomocou magnetických živíc. Detailne popísali odstránenie ^{239}Pu a ^{241}Am z vodných roztokov.

Pozitívne výsledky boli dosiahnuté pri odstraňovaní mobilného ióno-výmenného rádiocézia z tuhých suspendovateľných magnetických látok, ako sú pôda a sedimenty kontaminované rádiocéziom pomocou magnetických sorbentov, zložených z oxidov železa a niklu, aktivovaných pomocou ferokyanidu (Macášek & Bartoš, 1999).

S cieľom, dosiahnuť vysokú účinnosť separácie rádionuklidov a ťažkých kovov z kontaminovaných vôd, je v súčasnosti venovaná pozornosť príprave zložených sorbentov a možnosti ich uplatnenia pri separáciách využívajúcich magnetické pole. Bolo overené, že pomocou polyakrylonitrilu je možné granulovať syntetický magnetit do granúl rôznej veľkosti a rôznom obsahu aktívnej zložky - magnetitu. Mechanické vlastnosti pripravených materiálov umožňujú ich použitie v sorpčných kolónach (Šebesta, 1999).

Magnetická filtrácia kontaminovaných vôd

Znečistenie vôd ropnými produktmi môže byť povrchové, v tvare vrstvy rôznej hrúbky, alebo objemové, emulzného typu. Ropné produkty z hľadiska magnetických vlastností priradíme k diamagnetickým, resp. slabomagnetickým látkam, ktoré nie je možné priamo magneticky extrahovať z vodného prostredia. Ovplyvnenie ich magnetických vlastností je možné dosiahnuť ich zmiešaním so silne magneticky polarizovateľnými kvapa-linami, ktoré sú s nimi miešajúce. Pri riešení problematiky modifikácie magnetických vlastností ropných produktov je potrebná príprava vhodných ferokvapalín, určenie charakteru ich difúzných procesov, optimalizácia ich koncentrácie a konštrukcia vhodných separátorov. Pre získanie poznatkov o ovplyvnení magnetických vlastností kvapalín ferokvapalínami boli uskutočnené merania magnetickej susceptibility ropných látok v závislosti od množstva pridanej ferokvapaliny na báze petroleja, ktorá je s nimi miešajúca sa a zároveň sa nemieša s vodou. Experimentálne bolo zistené, že po pridaní ferokvapaliny, resp. pri jej koncentrácii 3 hm. % v ropnom produkte, došlo k stonásobnému zvýšeniu magnetickej susceptibility. Dosiahnuté zvýšenie magnetickej susceptibility je dostatočné na magnetické odseparovanie ropných produktov z vodného prostredia pomocou nízkointenzitných magnetických separátorov.

Ďalšou možnou aplikáciou ferokvapalín je ich využitie pre modifikáciu vlastností tuhých častíc, ktorá je založená na schopnosti adsorpcie ferokvapalín na hydrofóbne plochy. Nemagnetické telesá dispergované vo fero-kvapaline, môžu interagovať s jej tuhou fázou. Vznikne agregát, zložený z nemagnetickej častice, obalenej koloidnými magnetitovými časticami. Novovzniknutý útvar má iné fyzikálne vlastnosti ako pôvodná častica. Aj v tomto prípade je rozhodujúca zmena magnetickej susceptibility. K zvýšeniu magnetickej susceptibility zrna polomeru 100 μm o dva rády je nutná adsorpcia $1,2 \cdot 10^{-10}$ kg ferokvapaliny s magnetickou susceptibilitou 0,5 j. SI.

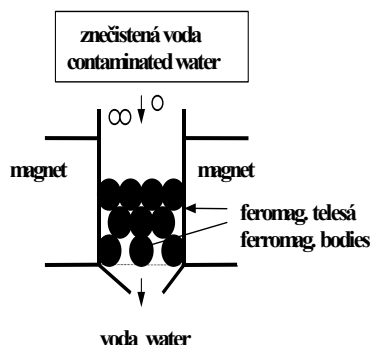
Laboratórne skúšky magnetickej filtrácie nemagnetických častíc po pridaní ferokvapalín boli realizované v rozdrúzovacej zóne rozdrúzovača "JONES", kde indukčné telesá tvorili guľičky priemeru 1 cm (obr.1). Dĺžka filtračnej zóny bola 10 cm a šírka štrbiny elektromagnetu 3,8 cm. Magnetická indukcia v štrbine, pri ktorej boli experimenty realizované, dosahovala 0,3 T.

Filtrovaná bola suspenzia Cu-koncentráty z lokality Hondruša, zrnitosti $-40 \mu\text{m}$, s magnetickou susceptibilitou $\kappa = 200 \cdot 10^{-6}$ j. SI a koncentráciou 25 g.l^{-1} . Magnetizujúcim činidlom boli ferokvapalina na báze vody ($\kappa = 70\,000 \cdot 10^{-6}$ j. SI) a petroleja ($\kappa = 100\,000 \cdot 10^{-6}$ j. SI), ktoré sa za intenzívneho miešania pridávali do suspenzie v množstve 10 ml.l^{-1} . Vplyv pH na výťažnosť magnetického produktu v procese magnetickej filtrácie je znázornený na obr. 2.

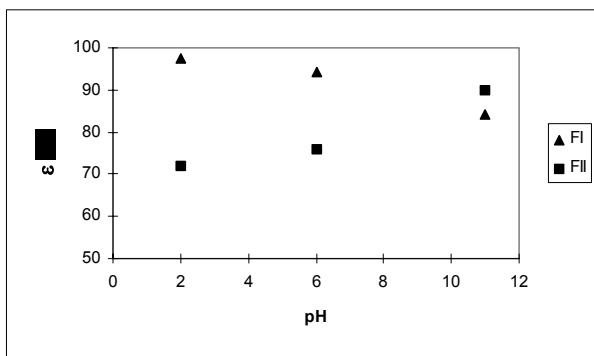
Výťažnosť pôvodne slabomagnetického materiálu po pridaní ferokvapalín na báze vody a petroleja podstatne vzrástla. V prípade pridaní ferokvapaliny na báze vody, ak pH rastie, výťažnosť materiálu klesá, ak sa použila ferokvapalina na báze petroleja, bol zistený opačný efekt. Vysoké výťažnosti potvrdzujú vhodnosť použitia ferokvapalín ako magnetizujúceho média pre niektoré druhy nemagnetických materiálov.

Na čistenie vôd kontaminovaných Cu kationmi boli použité magnetické sorbenty umožňujúce ich magnetickej filtrácii. Jadro sorbentu bolo tvorené magnetitom, ktorý bol mletý v 5 % roztoku $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Na 100g magnetitu bolo použité 20ml roztoku $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Vzniknutá pasta bola za intenzívneho miešania pridávaná do vody kontaminovanej Cu iónmi pri koncentrácii 48,2 $\mu\text{g.ml}^{-1}$. Podstatné zníženie obsahu Cu po magnetickej

filtrácii cez železné guľičky, umiestnené v magnetickom poli 0,3 T na hodnotu $3,7\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ bolo dosiahnuté po pri-daní 25 g magnetickej pasty na liter kontaminovanej vody.



Obr.1. Magnetická filtrácia.
Fig.1. Magnetic Filtration.



Obr.2. Závislosť výtaznosti Cu - koncentráty do magnetického produktu „E“ od pH suspenzie. FI - ferokvapalina na báze vody, FII - ferokvapalina na báze petroleja.
Fig.2. Dependence of Cu-concentrate recovery into magnetic product „E“ on the pH value of suspension. FI – water-based ferrofluid, FII – kerosene-based ferrofluid.

Záver

V príspevku sú uvedené niektoré metódy využitia ferokvapalín a magnetických častíc pri čistení vôd magnetickou filtráciou. Preukázalo sa, že aplikácia ferokvapalín je vhodná a účinná metóda pre modifikáciu magnetických vlastností slabomagnetických kvapalných a tuhých látok na mieru dostatočnú pre ich odstraňovanie z vôd magnetickým spôsobom. Perspektívnou metódou úpravy kontaminovaných vôd je využitie magnetických nosičov pokrytých rôznymi vhodnými látkami.

Pod'akovanie: Autori ďakujú VEGA MŠ SR - Slovenskej grantovej agentúre pre vedu, za finančnú podporu grantového projektu č. 2/6102/99, z riešenia ktorého pochádzajú uvedené poznatky.

Literatúra

- BARRADO, E. ET AL. 1996. *Analytical Letters*. 1996, 29(4), p. 613-633.
 BENJAMIN, M.M. ET AL. 1982. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 54, 1982, p. 1472.
 KOHEN, R.L., NAVRATIL, J.D. 1997. *United States Patent*. 5,595,666, January 21, 1997.
 MACÁŠEK, F. & BARTOŠ, P. 1999. Magnetic sorbent for cesium radionuclide removal from suspensions. In: *Prihláška patentu PV 1084 - 99*, 9. August 1999.
 MUCHA, P. & HENCL, V. 1994. Tvorba feritů v odpadových vodách, obsahujících rozpuštěné těžké kovy. In: *Proc. of the 1st Int. Conf. TU Košice*, 1994, s.122-126.
 ŠEBESTA, F. 1999. Kompozitní sorbenty - jejich vlastnosti a možnosti uplatnění při separacích využívajících magnetické pole. In: *Sb. 2. konf. "Magnetické separace v biověděch a biotechnologiích"* České Budějovice, 1999, s. 84-87.
 TERNOVCEV, V.M. & PUCHAČEV, V.M. 1986. *Očistka průmyslných stočnych vod*. Kijev, 1986.