

## ODSTRAŇOVANIE ŤAŽKÝCH KOVOV Z ROZTOKOV SORPCIOU NA ZEOLIT

*Korinekova M., Havlík T.*

*Technical University in Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Slovakia*

*e-mail: milada.korinekova@tuke.sk*

## HEAVY METALS REMOVAL FROM SOLUTIONS BY SORPTION ON ZEOLITES

*Korinekova M., Havlík T.*

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Slovensko*

*e-mail: milada.korinekova@tuke.sk*

### Abstract

The industry produces many types of waste streams. Increasing costs and stricter regulations require more effective methods for cleaning these wastes. One of the most important tasks is the removal or recovery non-ferrous metals from effluents. Selective ion exchangers can be used for reducing the amount of metal waste; they can be used for purification of process liquids, for re-use and for the treatment of final waste waters.

The research was focused on study hard metals removal from solutions using by zeolite - clinoptilolite from location Nižný Hrabovec, Slovakia and the metals of interest were chromium, nickel and copper. The used method was static sorption..

**Key words:** zeolite, clinoptilolite, sorption, hard metals, chromium, nickel, copper

### Abstrakt

Priemysel produkuje množstvo rôznych typov odpadových vôd. Zvyšujúce sa náklady a čoraz prísnejšia legislatíva si vyžadujú efektívnejšie metódy na ich čistenie, pričom jednou z dôležitých úloh je odstraňovanie ťažkých kovov v nich obsiahnutých.

Cieľom tejto práce bolo štúdium získavania ťažkých kovov sorpciou na zeolit. Experimenty boli zamerané na odstraňovanie chrómu, niklu a medi zo syntetických roztokov. V práci sa použil prírodný zeolit (obsahujúci vo väčšej miere klinoptilolit) z lokality Nižný Hrabovec, Slovensko a použitou metódou bola statická sorpcia.

### 1. Úvod

Ťažké kovy patria medzi základné skupiny znečisťujúcich látok, ktoré sa sledujú v rôznych zložkách životného prostredia. Ide o rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú rozdielnymi vlastnosťami, účinkami i zdrojmi svojho pôvodu.

Prítomnosť ťažkých kovov vo vodách je známym a pomerne častým prejavom ich znečistenia. Hlavným nebezpečenstvom týchto kovov je fakt, že už pri veľmi nízkych koncentráciách bývajú často silne toxické.

Zdrojmi toxických kovov vo vodách sú rôzne ľudské činnosti, prevádzky a odpady (ťažba a spracovanie rúd, valcovne, hute, povrchová úprava kovov, odpadové vody z fotografického, textilného a kožiarskeho priemyslu, výluhy kalových depónií a pod.).

Orgány životného prostredia venujú zvýšenú pozornosť znižovaniu obsahu kovov vo vodách, vypúšťaných z podnikov. Súčasná legislatíva Európskej únie, platná od 1. januára 2004 určuje kritériá, ktoré však môžu byť pre niektoré podniky využívajúce konvenčné metódy čistenia prísna [1]. Tab. 1 zobrazuje európske limity pre vybrané ťažké kovy vo vypúšťaných odpadových vodách.

Table 1 EU limits for metal concentration in water effluents

kov	Cr <sub>celk.</sub>	Cu	Ni
koncentrácia [mg/l]	1.0	1.0	1.0

Ťažké kovy sa v súčasnosti odstraňujú z vôd postupmi, založenými na zrážaní, oxido-redukčných procesoch, sedimentácii, reverznej osmóze a ďalšími procesmi. Problémom je ekonomická náročnosť takýchto procesov [2].

Jednou z možných metód odstránenia kovov z vôd je použitie iónovej výmeny a sorpcia. Vzhľadom na ekonomické aspekty takéhoto procesu sa hľadajú možnosti použitia ľahko dostupných prírodných materiálov. Takými to sú aj zeolity. Tento ľahko dostupný materiál sa doposiaľ najintenzívnejšie používal v poľnohospodárstve na úpravu pôd. Postupne sa však presadzujú aj ich aplikácie v oblasti čistenia a úpravy vôd, napr. na úpravu vôd, elimináciu rádionuklidov z odpadových vôd jadrových elektrární, selektívne odstraňovanie amónnych iónov a pod. [3].

Zeolit je prírodná hornina, ktorej podstatnou súčasťou je hydratovaný hlinito - kremičitan alkalických kovov a kovov alkalických zemín (Ca, Na, Mg, K) nazývaný klinoptilolit, ktorého zloženie sa dá všeobecne vyjadriť ako  $Me^{n+}_{2n}O \cdot xSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot yH_2O$ , pričom  $n$  je mocnosť kationu Me,  $x$  je mólový pomer  $SiO_2 : Al_2O_3$  a  $y$  charakterizuje obsah kryštalicky viazanej vody. Konkrétne vlastnosti každého zeolitu vyplývajú z jeho kryštálovej štruktúry. Jeho osobitosť je v tom, že usporiadanie štruktúry vytvára kanáliky a dutiny konštantných rozmerov, v ktorých sa môžu zachytávať látky tuhého, kvapalného a plynného skupenstva. Priemer otvorov vstupných okien býva pre zeolity v rozmedzí od 0.3 až 1.2 nm a predurčuje maximálnu veľkosť molekúl, ktoré sa môžu v zeolite sorbovať [3-4].

Kompenzujúce kationy  $Me^{2+}$  sa vymieňajú s inými kationmi vo vodných roztokoch, pričom stupeň iónovej výmeny závisí od teploty, typu vymieňaného kationu, intenzity, času styku zeolitu s roztokom, pomeru kvapalnej a tuhej fázy K:P a, samozrejme, v prvom rade od typu zeolitu. Za účelom zvýšenia iónovo - výmenných vlastností sa zeolity modifikujú termicky, dealumináciou, alebo dekationizáciou [5].

Leinonen [3] študoval odstraňovanie Ni a Zn z odpadových vôd z procesu pokovovania pomocou rôznych organických aj anorganických zeolitov. Najefektívnejšie sa prejavili chelátové skupiny syntetických iónomeničov.

Alvárez [4] sorboval ťažké kovy Cr, Ni a Cu z odpadných vôd vznikajúcich v procese pokovovania. V práci skúmal sorpciu Cr, Ni a Cu na prírodný grécky klinoptilolit a syntetický zeolit. Experimenty sa realizovali v koncentračnom rozsahu kovov 10 až 200 mg a pri pomere zeolit/kvapalina rovnom 2.5 až 10 g/l. Výsledky ukázali, že sorpčná schopnosť syntetického zeolitu je asi 10 krát väčšia ako prírodného zeolitu.

Aj keď sa pri použití syntetických iónomeničov zaznamenali lepšie výsledky, ich priemyselná aplikácia je limitovaná ich cenou. Preto sa pozornosť obracia k prírodným iónomeničom, hlavne klinoptilolit, ktorý vykazuje ku kationom kovov výraznú selektivitu.

V tejto práci sa študovala možnosť použitia prírodného zeolitu klinoptilolitu z oblasti Nižného Hrabovca, Slovensko, na odstraňovanie ťažkých kovov z roztokov. Experimenty sa

realizovali so syntetickými roztokmi použitím statickej sorpcia, pričom sa študoval vplyv teploty, koncentrácie kovov a času na sorpciu Cu, Ni a Cr. Pre porovnanie sa uskutočnil experiment aj na vzorke reálnej odpadovej vody obsahujúcej zmes uvedených kovov s cieľom potvrdenia možnosti využitia zeolitu na čistenie odpadových vôd.

## 2. Experimentálna časť

Experimenty sorpcie sa realizovali v sklenenej nádobe, umiestnenej na magnetickom miešadle, v ktorej sa nachádzal definovaný roztok s prídavkom zeolitu [5].

V práci sa použil prírodný zeolit, obsahujúci prevažne klinoptilolit, z lokality Nižný Hrabovec, Slovensko, ktorého vlastnosti uvádza tabuľka 2.

Table 2 A basic characteristic of zeolite

	Chemické zloženie		
<i>SiO<sub>2</sub></i>	65,0 – 71,3 %	<i>MgO</i>	0,6 – 1,2 %
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	11,5 – 13,1 %	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,2 – 1,3 %
<i>CaO</i>	2,7 – 5,2 %	<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,1 – 0,3 %
<i>K<sub>2</sub>O</i>	2,2 – 3,4 %	<i>Si/Al</i>	4,8 – 5,4
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,7 – 1,9 %		
	Mineralogické zloženie		
<i>Klinoptilolit</i>	51,6 – 68 %	<i>Plagioklas</i>	3,6 – 12,4 %
<i>Kristobalit + kremeň</i>	8,9 – 19,8 %	<i>Rutil</i>	0,1 – 0,3 %
<i>Kaolín slúda</i>	13,0 – 22,2 %	<i>Apatit</i>	0,1 – 0,2 %
	Rad selektivity		
	Cs <sup>+</sup> > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Pb <sup>2+</sup> > K <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup> > Ba <sup>2+</sup> > Cu <sup>2+</sup>		

Vo všetkých experimentoch sa použilo 5 g zeolitu o zrnitosti +0 –1 mm. Za účelom zvýšenia sorpčnej schopnosti bol zeolit modifikovaný na monoionickú Na<sup>+</sup> formu 24 hodinovým miešaním v 2 % roztoku NaOH a premývaný destilovanou vodou dosiahnutie neutrálneho pH. Následne sa vzorka vysušila pri teplote 105°C počas 3 hodín. Uvedená modifikácia sa navrhla kvôli ľahkej vymeniteľnosti Na<sup>+</sup> katiónov v štruktúre zeolitu [5].

Experimenty sa uskutočnili na syntetických roztokoch Cu(SO<sub>4</sub>). 5H<sub>2</sub>O, Ni(SO<sub>4</sub>). 6H<sub>2</sub>O, ktoré sa pripravili rozpustením ich solí v koncentráciách od 10 po 70 mg/l. Roztok s obsahom chrómu sa pripravil zriedením H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> roztoku o koncentrácii 3400 mg Cr/l. Na základe predbežných experimentov, uskutočnených v práci [5], sa pH roztokov upravilo na hodnoty, pri ktorých má sorpcia daných kovov najvyššie hodnoty, t.j. pre roztok s obsahom chrómu na pH = 4, pre roztok s obsahom medi na pH =5 a pre roztok s obsahom niklu na pH = 6 prídavkom zriedenej kyseliny sírovej.

Na overenie sorpcie zeolitu na čistenie vôd sa uskutočnil experiment na reálnej vzorke odpadovej vody. Na experimenty sa použila vzorka priemyselnej odpadovej vody, odobratá z procesu oplachovania po povrchovej úprave pochrómovaním. Chemické zloženie vzorky bolo: 9.52 mg Cu/l; 2.59 mg Ni/l a 48.3 mg Cr/l.

Doba sorpcie bola vo všetkých experimentoch 6 hodín a kvapalné vzorky pre analýzu kovov metódou AAS sa odoberali každú hodinu.

## 3. Dosiahnuté výsledky a diskusia

### Vplyv času na sorpciu

Obr. 1 zobrazuje krivky účinnosti sorpcie v závislosti od času. Z grafu je zrejmé, že s narastajúcim časom sa zvyšovalo množstvo nasorbovaných kovov. V prípade medi a niklu

k rovnováhe dochádzalo už v priebehu jednej hodiny, počas ktorej sa zároveň nasorbovalo na zeolit najväčšie množstvo kovov. Naopak sorpcia chrómu nezaznamenala vysoké účinnosti ani po 6 hodinách kontaktu zeolitu s roztokom kovu.

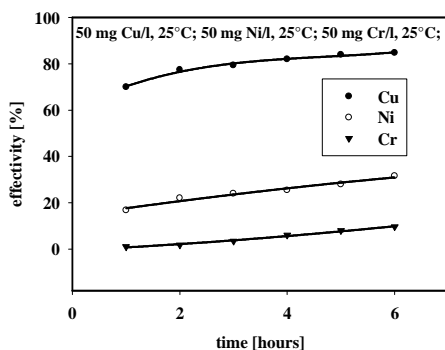


Fig.1 Effect of time on sorption

#### Vplyv koncentrácie kovov na sorpciu

Počiatková koncentrácia kovov sa v tomto prípade pohybovala v rozsahu 10-70 mg/l. Z výsledkov, zobrazených na obr.2 vyplýva, že zeolit vykazoval zlepšenie sorpčnej schopnosti so zvyšujúcou sa počiatkovou koncentráciou katiónu kovu v prípade Cu a Ni. Naopak, množstvo nasorbovaných katiónov chrómu na zeolit sa menilo len minimálne. Z kriviek je jasné, že ani pri najvyššie zvolenej počiatkovej koncentrácii Cu, sa sorpčná schopnosť zeolitu nevyčerpala.

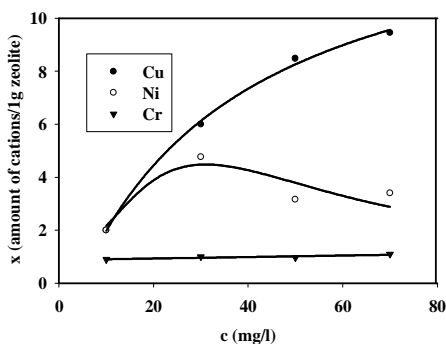


Fig.2 Effect of initial metal concentration on sorption

#### Vplyv teploty na sorpciu

Obr. 3 – 5 zobrazujú krivky účinnosti sorpcie pre jednotlivé kovy v rozmedzí teplôt 25 až 45 °C. Z výsledkov vyplýva, že zvýšenie teploty vplývalo na sorpčné schopnosti zeolitu. V prípade medi a niklu sa so zvýšením teploty na 35 °C zvýšila aj sorpčná schopnosť zeolitu. Tento nárast bol v rozmedzí niekoľkých percent. V prípade chrómu však výsledky pre obe vyššie teploty naznačujú, že došlo k zvýšeniu účinnosti o viac ako 15 %. Ďalší nárast teploty na 45 °C už nemal taký významný vplyv a preto sa ani ďalšie experimenty pri vyššej teplote neuskutočnili. Ukázalo sa tiež, že približne po jednej hodine sa sorpčná schopnosť zeolitu vyčerpala a proces sa prakticky zastavil. Znamená to, že pre takéto usporiadanie experimentu by bolo potrebné použiť väčšie množstvá zeolitu, čiže znížiť pomer K:P.

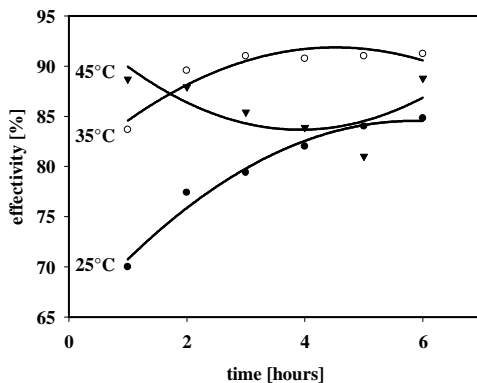


Fig.3 Effect of temperature on the sorption of copper

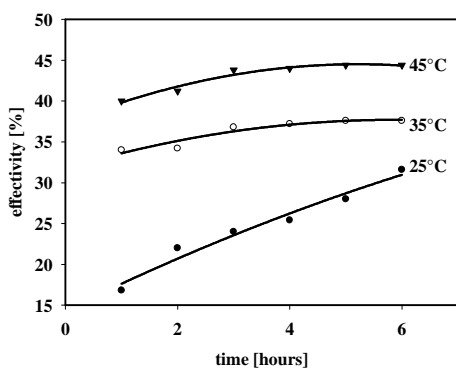


Fig.4 Effect of temperature on the sorption of nickel

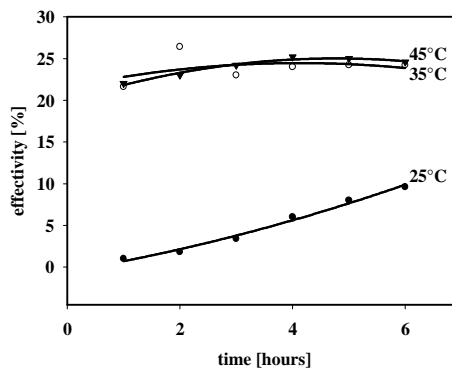


Fig.5 Effect of temperature on the sorption of chromium

### Sorpcia na reálnej vzorke

Experiment na reálnej vzorke sa uskutočnil pri teplote okolia, rovnej 25°C s dávkou zeolitu 10 g/l. pH bolo upravené z pôvodnej hodnoty na pH= 4, kvôli prevažujúcemu obsahu chrómu, ktorého sorpcia dosiahla najvyššiu účinnosť vo zvolenom pH podľa predchádzajúcich výsledkov v práci [5].

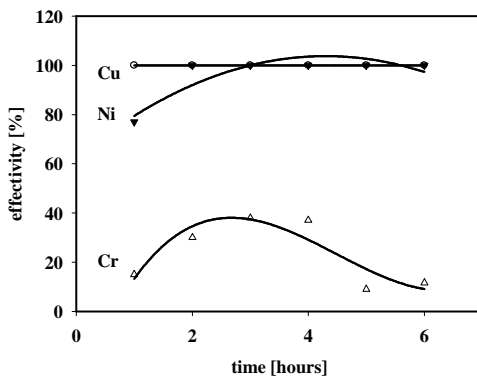


Fig.6 Effect of time on metal sorption from real waste water

Obr.6 vyjadruje výsledky účinnosti sorpcie na vzorke odpadovej vody z oplachovania, z procesu pochrómovania. Pri porovnaní koncentrácií kovov v roztoku po sorpcii s ich limitami, uvedenými v tab.1, vyplýva, že k úplnému odstráneniu Cu dochádza už v priebehu jednej hodiny a Ni dvoch hodín. Maximálna sorpcia chrómu bola dosiahnutá po troch hodinách s účinnosťou 38 %. V ďalších hodinách ale dochádzalo k poklesu účinnosti jeho sorpcie na zeolit chrómu. Naznačuje to dosiahnutie istej rovnováhy v systéme.

Na základe týchto výsledkov sa dá konštatovať, že pre úplné odstránenie chrómu by bolo potrebné znížiť pomer K:P. Inou možnosťou by bolo zvýšenie teploty, ktorá ako vyplýva z predchádzajúcich výsledkov, značne vplýva najmä na sorpciu chrómu.

### Záver

Na základe výsledkov uskutočnených experimentov na syntetických vzorkách sa dá konštatovať, že zeolit vykazuje vysokú sorpčnú schopnosť ku kationóm kovov v poradí:



Chróm a nikel sú ťažšie sorbovateľné, čo je pravdepodobne spôsobené veľkosťou ich hydrátovaných iónov v porovnaní s veľkosťou dutín zeolitu, ktorý sa tak stáva selektívnym voči ich kationóm. Navyše chróm je známy tvorbou množstva rôznych komplexov vo vodnom roztoku. Ako už bolo uvedené, najčastejším spôsobom odstraňovania kovov z roztokov je zrážanie, ktoré je efektívne najmä pri vyšších koncentráciách. Takýmto spôsobom ale nie je vždy možné dosiahnuť limity, ktoré sú dané zákonom a preto sa použitie zeolitu javí ako vhodný spôsob na dočisťovanie odpadových vôd po ich spracovaní, napr. zrážaním. Navyše, vyplnený zeolit nie je nutné desorbovať, ale vďaka jeho zloženiu a vlastnostiam ho použiť ako prídavok do technologickej suroviny vo výrobe portlandského cementu a keramiky ako ostrivo. V týchto prípadoch dochádza k zafixovaniu kovov, ktoré sa tak stávajú nevyúlňovateľnými a nepredstavujú nebezpečenstvo pre životné prostredie. Samozrejme, že takéto využitie zeolitu si ale vyžaduje ďalšie štúdium jeho vplyvu na výrobu a technologické vlastnosti cementu a keramiky.

### PodĎakovanie

*Táto práca vznikla s finančnou podporou grantovej agentúry VEGA MŠ SR v rámci riešenia projektu 1/2643/05*

### Literatúra

- [1] Zákon č. 242/1993 o ochrane vôd, príl.1. Ukazovatele prípustného stupňa vypúšťaných vôd
- [2] Dennis J.: Nickel and chromium plating, Butterworth and Co Publ., ISBN 0-408-01124-6, 1986
- [3] Leinonen H. :Purification of nickel and zinc from waste waters of metal plating plants by ion exchange, Reactive polymers 23, 1994.
- [4] Álvarez-Ayuso E.: Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, Dept. of Environmental Geochemistry, IRNASA, CSIS. 2001.
- [5] Korinekova M.: Likvidácia odpadných vôd.(Diplomová práca.) Košice 2004.Technická Univerzita v Košiciach. Hutnícka fakulta.