

VYUŽITIE ADSORPČNÝCH VLASTNOSTÍ ODPADOV Z VÝROBY KOVOV

THE EXPLOITATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF METAL WASTES

Autori: Ing. Zuzana Soldánová, Ing. Maroš Soldán, PhD.

Pracovisko: Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva,

Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko

Tel/Fax.: 00421 33 5521063, E-mail: zuzana.soldanova@stuba.sk, maros.soldan@stuba.sk

Abstract

Používanie ťažkých kovov v rôznych odvetviach priemyselnej činnosti je spojené s ich nadmerným hromadením v zložkách životného prostredia. Cr^{VI} je jedným z prvkov zapríčiňujúcich značné zdravotné riziká najmä karcinogenitu a mutagenitu. Adsorpcia je z ekonomického hľadiska vhodným procesom pri jeho odstraňovaní. Lúženec a červený kal sú odpady vznikajúce pri výrobe niklu resp. hliníka. V našej práci sme využili spektrofotometriu na monitorovanie úbytku koncentrácie Cr^{VI} z vodného roztoku po adsorpcii na uvedených adsorbentoch.

Rapid industrialization and usage of heavy metals in industrial processes have resulted in unprecedented increase in the heavy metal flux into groundwater. Hexavalent chromium is one of elements with high health risks such as mutagenity and carcinogenity. Adsorption is economically feasible alternative of chromium removal. Slurry is the waste from the process of metals treatment with very good adsorption properties. We have used spectrophotometric method for monitoring of hexavalent chromium adsorption from aqueous solution with the use of slurry as an adsorbent.

Key words

chróm, lúženec, červený kal, adsorpcia

chromium, black mud, red mud, adsorption

Úvod

Technologické odpadové vody z priemyslu sú často veľmi kyslé a znečistené ťažkými kovmi. Najčastejšie sa v odpadových vodách vyskytujú zmesi viacerých ťažkých kovov v rôznych pomeroch, čo sťažuje ich kvantitatívne zachytenie a zneškodnenie, prípadne opätovné využitie.

Podobne ako mnohé iné ťažké kovy aj chróm je v stopových množstvách nevyhnutný pre niektoré biologické procesy prebiehajúce v živých organizmoch. So zvyšujúcim sa množstvom tohto prvku v životnom prostredí a zodpovedajúcim nárastom jeho množstva v dennom príjme človeka, koncentrácie chrómu dosiahli toxickú úroveň. Chróm v oxidačnom stupni šesť je toxickjší ako Cr^{III}. Nepriaznivo pôsobí na pečeň, obličky a dýchacie cesty, pri styku s pokožkou môže prísť k rôznym formám dermatitídy. Je považovaný za karcinogén.

Na odstraňovanie chrómu boli vyvinuté viaceré fyzikálno-chemické a chemické metódy napr. reverzná osmóza, iónová výmena, penová flotácia, chemické zrážanie, elektrolýza a adsorpcia. Medzi spomenutými metódami je ekonomicky najvýhodnejšou alternatívou adsorpcia. Ako adsorbenty boli študované viaceré materiály napr. aktívne uhlie, mangánová ruda, drevené uhlie, lignit. V tomto článku bude popísaná adsorpcia Cr^{VI} s využitím odpadov vznikajúcich pri výrobe kovov, konkrétne hliníka (červený kal) a niklu (lúženec).

Experiment

Úpravou lúženca a červeného kalu sme získali chemicky upravený a chemicky neupravený kal, ktoré sme využili v experimentoch sledujúcich ich adsorpčné vlastnosti.

Prvý z uvádzaných kalov bol získaný nasledujúcim postupom:

K 10 g kalu sme pridali 190 ml destilovanej vody a 18 ml 31 % HCl. Vzniknutú suspenziu sme zahrievali 20 minút pri 100 °C a následne doplnili destilovanou vodou na objem 800 ml. Roztokom 22 % NH₃ sme upravili prostredie na pH = 8. Takto upravenú suspenziu sme zahrievali 10 minút pri 50 °C, potom prefiltrovali a trikrát dekantovali 40 °C destilovanou vodou. Týmto spôsobom upravený kal sme vysušili pri 110 °C a vyžihali pri 550 °C po dobu 2 hodín.

Chemicky neupravovaný kal sme získali nasledovne:

Návažok 10 g kalu sme doplnili na objem 100 ml destilovanou vodou. Suspenziu sme premiešavali na trepačke a následne prefiltrovali. Vzniknutý filtračný koláč sme vysušili v sušiarňi pri 110 °C a následne 2 hodiny žihali v muflovej peci pri 550 °C.

V tabuľkách 1 a 2 je uvedené chemické zloženie červeného kalu a lúženca zistené metódou röntgenovej štruktúrnej analýzy. Táto analýza dokazuje prítomnosť viacerých oxidov (napr. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂), ktoré vykazujú dobré adsorpčné vlastnosti.

ZLOŽENIE LÚŽENCA Tabuľka 1

Zložka	w [hm %]	Zložka	w [hm %]
SiO ₂	17,57	FeO	25,63
C	0,50	BaO	< 0,01
Al ₂ O ₃	4,99	Fe ₂ O ₃	38,50
S	0,017	Ni	0,24
Mo	3,19	Cr ₂ O ₃	3,31
CaO	3,20	Cu	< 0,01
K ₂ O	0,35	Pb	0,01
MnO	0,52	TiO ₂	0,17
Na ₂ O	0,23	Zn	0,01

ZLOŽENIE ČERVENÉHO KALU Tabuľka 2

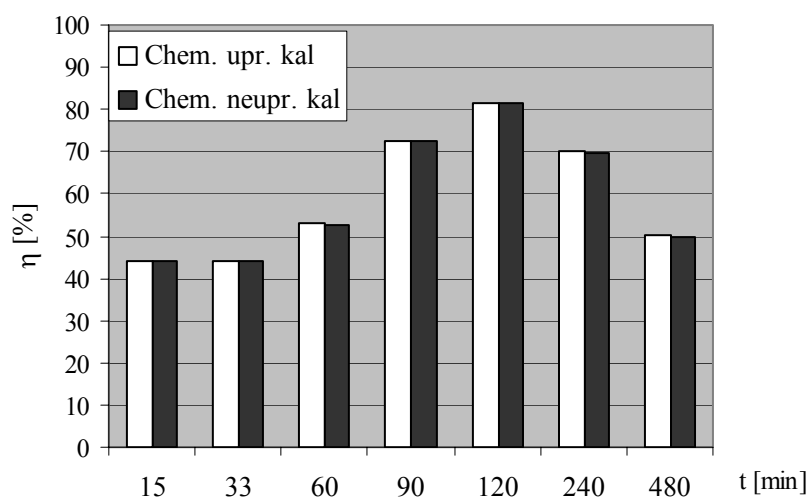
Zložka	w [hm %]	Zložka	w [hm %]
SiO ₂	6,10	CaO	4,78
Al ₂ O ₃	20,10	MgO	0,20
Fe ₂ O ₃	31,80	Na ₂ O	4,70
TiO ₂	22,60	K ₂ O	0,03

Do Erlenmayerových baniek sme odmerali 50 ml modelovej vzorky (roztok K₂Cr₂O₇) o počiatočnej koncentrácii iónov Cr^{VI} 10 mg/l. Skúmané adsorbenty (lúženec, červený kal), sme do takto pripravených modelových vzoriek pridávali v presne definovaných prídavkoch. Adsorpcia prebiehala v prostredí s pH = 4,7.

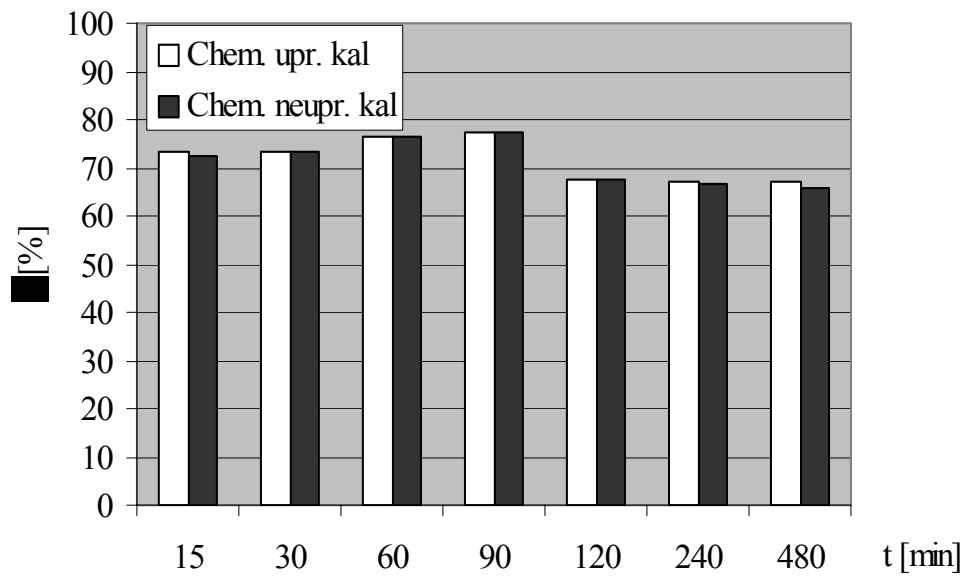
Na stanovenie koncentrácie Cr^{VI} v modelovej vzorke sme použili spektrofotometrickú metódu, ktorá využíva tvorbu farebného komplexu vznikajúceho reakciou iónov Cr^{VI} s 1,5-difenylnkarbazidom. K 30 ml roztoku s obsahom Cr^{VI} sme pridali 13,9 ml 0,5 M roztoku H₂SO₄. Potom sme pridali 1 ml 0,25 % acetónového roztoku 1,5-difenylnkarbazidu. Roztok sme doplnili destilovanou vodou na objem 50 ml. Po 5 minútach ustálenia farby komplexu sme odmerali absorbanciu pri vlnovej dĺžke $\lambda = 540$ nm. Koncentráciu iónov Cr^{VI} vo vzorke sme určili z kalibračnej krivky.

Výsledky a diskusia

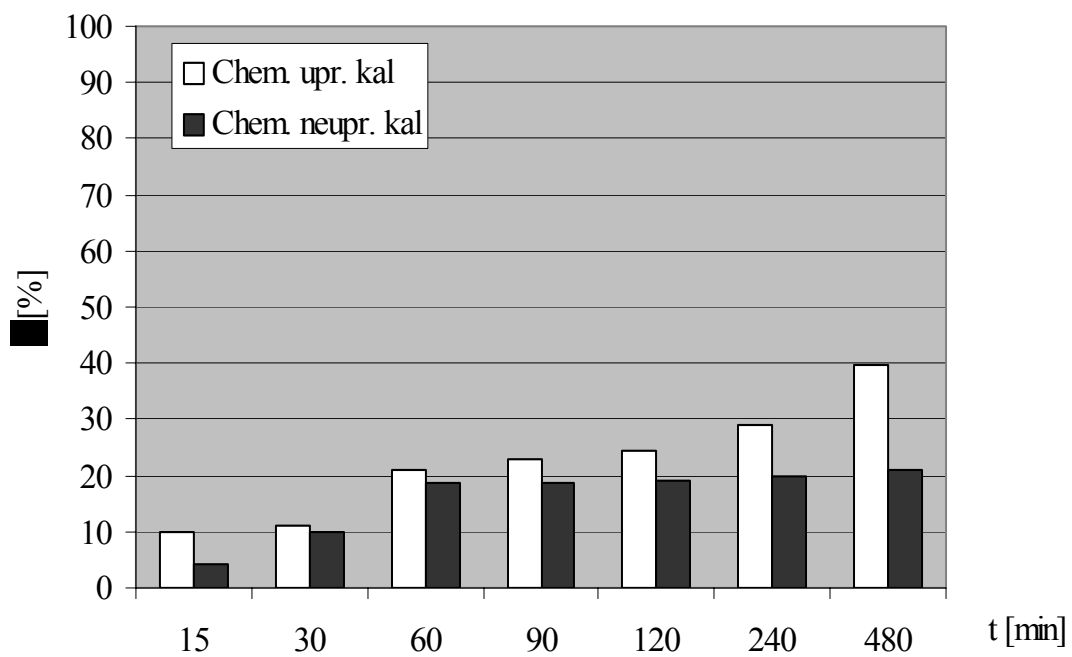
Na obrázkoch 1-4 je znázornená závislosť účinnosti adsorpcie iónov Cr^{VI} od času pre rôzne prídavky oboch adsorbentov.



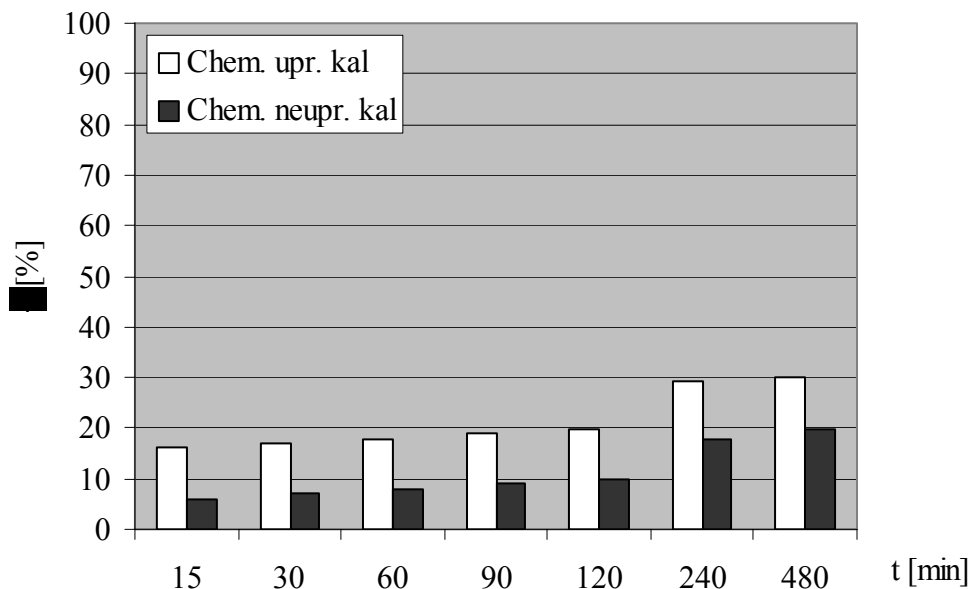
Obr. 1 Kinetický priebeh adsorpcie Cr^{VI} lúžencom o hmotnosti 0,1 g



Obr. 2. Kinetický priebeh adsorpcie Cr^{VI} lúžencom o hmotnosti 1 g



Obr. 3. Kinetický priebeh adsorpcie Cr^{VI} červeným kalom o hmotnosti 0,1 g



Obr. 4. Kinetický priebeh adsorpcie Cr^{VI} červeným kalom o hmotnosti 1 g

Pre správne prebiehajúcu adsorpciu je dôležitý pomer adsorpčnej plochy k objemu, pretože celý dej prebieha na povrchu adsorbujúcej látky a vytvára na nej jemnú vrstvičku. V kyslom prostredí je povrch adsorbentu aktivovaný iónmi H^+ , ktoré zvyšujú jeho adsorpčnú schopnosť. Pomerne vysoké hodnoty adsorpčnej účinnosti poukazujú na to, že proces odstraňovania iónov chrómu je z energetického hľadiska dostatočný na prekonanie síl elektrostatickej repulzie.

Porovnaním adsorpčnej účinnosti chemicky upraveného a chemicky neupraveného lúženca a červeného kalu nie sú pozorovateľné výrazne rozdiely v priebehu adsorpcie. Z tohto dôvodu odporúčame používať adsorbenty neupravené chemickými látkami, keďže tento spôsob je výhodnejší z ekonomického aj environmentálneho hľadiska.

Adsorpcia červeným kalom v porovnaní s lúžencom mala pomalší priebeh, hlavne v čase od 0–15 minút. Priebeh závislosti účinnosti adsorpcie od času bol pozvoľný a indikoval tvorbu monomolekulovej vrstvy adsorbovaných iónov na povrchu adsorbentu. Nižšie hodnoty adsorpčnej účinnosti červeného kalu môžu byť ovplyvnené zvýšenou nehomogenitou jeho povrchu. So zvyšujúcim sa množstvom adsorbentu súvisel vzrast účinnosti adsorpcie, ktorá závisí od dostupnosti aktívnych centier na jeho povrchu. Tento fakt sa výraznejšie prejavil pri použití lúženca ako adsorbentu.

Záver

Na základe získaných výsledkov sme dospeli k záveru, že oba adsorbenty je možné využiť pri odstraňovaní iónov Cr^{VI} z vodných roztokov, pričom je vhodnejšie použiť kal chemicky neupravený. Vyššiu hodnotu adsorpčnej účinnosti sme pozorovali pri lúženci. V budúcich experimentoch je potrebné venovať pozornosť vplyvu pH a teploty na priebeh adsorpcie

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] PRADHAN, J., DAS, S. N., THAKUR, R. S. *J. Colloid Interface Sci.* 1999, **217**, s. 137-141.
- [2] LÓPEZ E., SOTO B., ARIAS, A., NUNEZ, A., RUBINOS, D., BARRAL, M. T. *Wat. Res.* 1998, **32**, s. 1314-1322.
- [3] GUPTA, V. K., ALI, I. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, **271**, s. 270-276.
- [4] GUPTA, V. K., GUPTA, M., SHARMA, S. *Wat. Res.* 2001, **35**, s. 1125-1134.