

ODSTRAŇOVANIE Cu A Zn IÓNOV Z ROZTOKOV POUŽITÍM KALU Z ÚPRAVY PITNÝCH VÔD

TOMÁŠ BAKALÁR, HENRIETA PAVOLOVÁ
a MÁRIA KAŇUCHOVÁ

Ústav zemských zdrojov, Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
Tomas.Bakalar@tuke.sk

Došlo 22.8.16, prepracované 5.12.16, prijaté 20.1.17.

Kľúčové slová: kal z úpravy pitných vôd, Cu, Zn, sorpcia

Úvod

Ťažké kovy sú perzistentné, nerozložiteľné a toxické prvky. Termín ťažké kovy je všeobecne používaný na označovanie 37 kovových prvkov periodickej sústavy s hustotou väčšou ako 5 g cm^{-3} . Medzi najškodlivejšie ťažké kovy v priemyselných vodách patria Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd a Hg. Zvýšená koncentrácia ťažkých kovov vo vodách so sebou nesie riziká pre ľudské zdravie a takisto pre celé ekosystémy^{1,2}. Ťažké kovy pochádzajú buď z prírodných zdrojov (erózia hornín a sedimentov v zemskej kôre, lúhovanie z minerálnych zdrojov) alebo antropogénnych zdrojov (baníctvo a extrakcia kovov, rôznych priemysel, medicína a veterinárstvo, poľnohospodárstvo a iné ľudské aktivity). Hoci sú to často esenciálne prvky potrebné v malých množstvách k životu, vo väčšom množstve sú toxické³. Ak sa ťažké kovy dostanú do prírodného ekosystému, dochádza k ich bioakumulácii či už prostredníctvom priameho príjmu alebo prostredníctvom potravinového reťazca. Z tohto dôvodu je dôležité zabránenie vstupu týchto kovov do prírodného prostredia. Pre účel odstránenia toxických kovov z vôd sa používajú konvenčné metódy ako chemické zrážanie, koagulácia, iónová výmena, extrakcia a filtrácia, odparovanie (evaporation) a membránové metódy⁴.

Meď je červený, relatívne mäkký odolný ťažký kov. Vo vodách sa vyskytuje v organickej aj anorganickej forme. Medzi stabilné zlúčeniny medi patria sulfidy, fosforečnany, oxidy a šľaveľany. Najčastejšie zlúčeniny medi sú oxid meďný, sulfid meďnatý a oxid meďnatý. Väčšia časť medi sa viaže na organické látky a vytvára rôzne formy – vo vode rozpustné, sorbované na organickú hmotu alebo anorganické materiály, hlavne oxidy Mn a Fe (cit.^{5,6}).

Zinok je biogénny prvok, ktorý je rozšírený v mnohých prírodných mineráloch, napr. sfalerit, willemit, zinkit, hemimorfit atď. Do podzemných vôd sa môže dostať vylúhovaním sulfidických minerálov a do povrcho-

vých vôd modifikáciou minerálneho povrchu. V pôde sa zvyčajne nachádza vo forme Zn^{2+} kationov^{5,6}. V toxickej forme sa v prírode vyskytuje málo. Vo vode sa vyskytuje v časticach menších ako 450 nm. V povrchových vodách sa zinok vyskytuje v koncentráciách pod $0,5 \text{ nmol l}^{-1}$, v podzemných vodách v rozmedzí 2 až 10 nmol l^{-1} a v oceánoch vo forme nutrientu⁷.

V súčasnej dobe sa ťažké kovy z vôd odstraňujú pomocou širokého spektra fyzikálno-chemických postupov. Medzi tieto procesy patria: reverzná osmóza, sedimentácia, iónová výmena a ďalšie. Jedným z problémov je ekonomická náročnosť takýchto procesov. Jednou z ekonomicky menej náročných metód odstránenia kovov z vôd je použitie sorpcie a biosorpcie^{8–10}.

V súčasnosti sú prírodné materiály predmetom výskumu odstraňovania ťažkých kovov. Medzi niektoré aplikované materiály patria napr. odpady z priemyslu a poľnohospodárstva, ktoré môžu predstavovať cenovo prístupné tzv. „low-cost“ sorbenty¹⁰.

V tomto texte sa zaoberáme možnosťami adsorpcie iónov medi a zinku z modelových roztokov na vodárenský kal, t.j. kal z úpravy povrchových vôd pre pitné účely.

Experimentálna časť

Kal

Kal je suspenzia tuhých látok anorganického a organického pôvodu vo vode, pričom vodárenský kal je kal vzniknutý pri procese úpravy pitnej vody. Vo vodárenskom kale sa nachádzajú látky anorganického pôvodu a je zaradený ku kalom minerálnym¹¹.

Zloženie a vlastnosti vodárenského kalu závisia predovšetkým od kvality čistenej vody, v akej sa nachádza v prírode, ale aj zvolenej technológii na úpravu vody. Kvapalnú fázu kalu predstavuje kalová voda a tuhú fázu častice rôzneho tvaru a veľkosti. Voda je prítomná vo forme voľnej (neviazanej), chemicky viazanej a koloidne viazanej. Pri úprave podzemnej vody, ktorá ma stabilné zloženie, bude kvantita a kvalita kalu vždy rovnaká. Pokiaľ sa upravuje povrchová voda, kvalita a kvantita kalu sa niekedy môže meniť. Vodárenský kal väčšinou obsahuje organické a minerálne suspenzie. V povrchových vodách sa vyskytujú ílové minerály, organické zvyšky odumretých rastlín a živočíchov, častice hliny, piesku a pod. Podľa zloženia surovej vody sa dávkuje príslušné množstvo chemikálií¹².

Pri dvojstupňových procesoch úpravy pitných vôd sa v prvom stupni úpravy v usadzovacích nádržkách, prípadne v číričoch odstráni 70 až 90 % suspenzie, zvyšné množstvo sa odstráni na filtračnom zariadení pri ich praní. Koncentrácia kalov vypustených z kalových priestorov separačného zariadenia závisí od konštrukcii zariadenia. Môžeme počítať s priemernou celoročnou koncentráciou sušiny pri kyslom čírení vo výške 1,5 až 2,5 %. Pri alkalickej čírení je to 2 až 4 %. Koagulačné kaly obsahujú prevažne oxidy železa, hliníka, rôzne množstvo organických

a anorganických látok odstránených z upravovanej vody, ale aj vysokomolekulárne látky ako humínové látky, riasy a baktérie¹².

Kal použitý pri adsorpcii pochádza z dvojstupňovej úpravy vody a bol podrobený fyzikálnemu a chemickému rozboru:

1. Sitová analýza kalu za sucha, použitím sady síť okatosti 0,800, 0,710, 0,630, 0,500, 0,315, 0,180 a 0,100 mm.
2. Chemická analýza kalu bola stanovená podľa presne definovaných postupov, kde sa suchý (práškový) materiál rozpúšťa a prevedie do roztoku. Takto pripravený roztok bol, okrem iného, analyzovaný na obsah kovov metódou AAS použitím prístroja iCE3300 (ThermoScientific, USA).
3. Chemická analýza vodného výluhu z kalu sa uskutočnila podľa nasledujúceho postupu, nakoľko v legislatíve Slovenskej republiky nie je daná presná metodika na chemickú analýzu výluhu z vodárenského kalu. Kal o hmotnosti 1 g bol naváženy do PET fliaš a doplnený destilovanou vodou s objemom 100 ml. Vzorky sa trepali 2,5 hodiny v horizontálnej trepačke značky BIOSAN Incubator ES-20/60 pri otáčkach 200 min⁻¹, pri stálej teplote 25 °C. Po dokonalom zhomogenizovaní a usadení kalu boli stanovené jednotlivé obsahy kovov metódou AAS použitím prístroja iCE3300 (ThermoScientific, USA).
4. Analýzy metódou XPS (Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia). Samotné meranie sa uskutočnilo použitím prístroja XPS (SPECS, USA). Metóda poskytuje údaje o prvkovom zložení povrchu kalu.
5. Analýzy metódou XRF (Röntgen-fluorescenčná spektroskopia). Samotné meranie sa uskutočnilo použitím prístroja SPECTRO iQ II (Ametek, Nemecko). Metóda poskytuje údaje o prvkovom zložení kalu.

Rovnováha sorpcie

Adsorpcia je zvyšovanie koncentrácie kvapalín, plynov alebo tuhých látok a iónov na aktívnom povrchu tuhej fázy v porovnaní s koncentráciou látky v objeme fázy. Pri posúdení vhodnosti adsorbentov poskytujú dôležité informácie adsorpčné izotermy. Pri vyhodnocovaní experimentov sme používali dve dvojparametrové (Langmuir a Freundlich) izotermy a jednu trojparametrovú (Redlich-Peterson) izotermy.

Langmuirova izoterma¹³ je platná pre jednovrstvovú adsorpciu na povrchu. Vytvorí sa len jedna vrstva molekúl, ktoré sa navzájom neovplyvňujú. Langmuirovu izotermy je možné vyjadriť ako

$$q_e = \frac{q_m a_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

kde q_e je množstvo naadsorbovanej látky (mg g⁻¹), q_m maximálna adsorpčná kapacita (mg g⁻¹), a_L Langmuirova rovnovážna konštanta (l mg⁻¹) a C_e rovnovážna koncentrá-

cia adsorbovanej látky (mg l⁻¹).

Freundlichova izoterma¹⁴ predpokladá, že koncentrácia adsorbátu na povrchu adsorbenta rastie s nárastom koncentrácie adsorbátu. Táto izoterma je založená na sorpcii na heterogénnom povrchu, pričom ide o exponenciálnu rovnicu. Freundlichovu rovnicu je možné vyjadriť rovnicou:

$$q_e = K_f C_e^{n_f}$$

kde K_f (mg g⁻¹) a n_f sú Freundlichove adsorpčné konštanty súvisiace so sorpčnou kapacitou a sorpčnou intenzitou. Hodnota n_f predpokladá priaznivú adsorpciu v rozmedzí 1 až 10. Freundlichova izoterma je pôvodne empirická rovnica, postupne bola interpretovaná pre sorpciu na heterogénnom povrchu a na povrchu s rôznou afinitou na aktívnych miestach¹⁵.

Redlich a Peterson¹⁶ začlenili vlastnosti izotermy do jednej rovnice a prezentovali hlavnú rovnicu izotermy:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$$

kde K_R je Redlich-Petersonova modelová konštanta izotermy (l g⁻¹), a_R Redlich-Petersonova modelová konštanta (l mg⁻¹) a β Redlich-Petersonov exponent v rozsahu 0 až 1. Ak je $\beta=1$, redukuje sa izoterma na Langmuirovu izotermy, ak $\beta=0$, ide o Henryho zákon^{15,16}.

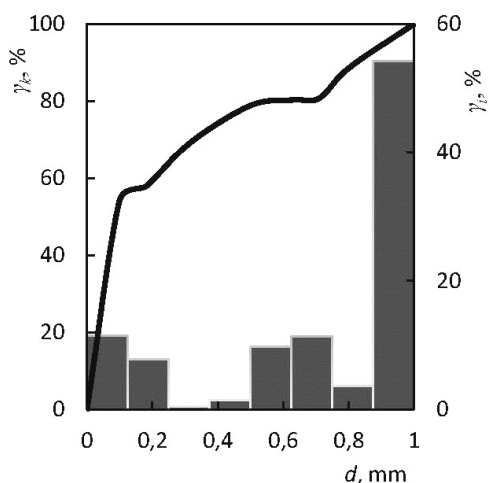
Experimenty boli vykonávané na modelových roztokoch z týchto chemikálií – CuSO₄·5H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, ZnSO₄·7H₂O a Zn(NO₃)₂·6H₂O. Ako adsorbent bol použitý vodárenský kal. Koncentrácie Cu a Zn sa stanovovali pred experimentmi, aj po nich metódou AAS na prístroji iCE 3300 (ThermoScientific, USA).

Sorpčné experimenty sa uskutočnili vsádzkovo použitím roztokov Cu a Zn v jednozložkovom systéme s rôznou počiatočnou koncentráciou v rozsahu 10–5000 mg l⁻¹. Adsorpčné experimenty sa uskutočnili zmiešaním 1 g kalu so 100 ml roztoku o presnej koncentrácii v 100 ml PET fľaštičkách. Následne sa zostavili adsorpčné izotermy metódou najmenších štvorcov. Všetky sorpčné experimenty sa uskutočnili v trepačke značky BIOSAN Incubator ES-20/60 pri otáčkach 220 min⁻¹, pri stálej teplote 25 °C po dobu 24 hodín na dosiahnutie rovnováhy a počiatočnom pH upravenom na 5,5. Po ustálení roztokov, eventuálnom prefiltrovaní a riedení sa stanovilo množstvo Cu, resp. Zn v roztoku.

Výsledky a diskusia

Výsledky analýzy vlastností vodárenského kalu

Distribúcia veľkostí častíc kalu je znázornená na obr. 1. Výsledky chemickej analýzy kalu sú nasledovné: Fe₂O₃ – 43,9, SiO₂ – 20,14, CaO – 2,24, MgO – 1,61, K₂O – 0,46 a Na₂O – 0,09 %. Strata žiňaním bola 21,56 %.



Obr. 1. Graf výsledkov sitovej analýzy kalu; d – veľkosť častíc, γ_k – kumulatívny hmotnostný výnos, γ_i – absolútny hmotnostný výnos

Obsah kovov nachádzajúcich sa v kale je nasledovný: Cu – 0,057, Zn – 0,037, Ni – 0,021, Ag – 0,010, Fe – 18,01, Cr – 0,011, Sb – 0,210 a Pb – 0,014 %. As a Cd sa v kale nenachádzali. Obsah týchto kovov vo vodnom výluhu z kalu bol nasledovný: Cu – 0,00082, Zn – 0,00019, Ni – 0,00025, Ag – 0,00003 a Fe – 0,00059 %. Cr, Sb, As a Cd sa nenachádzali vo vodnom výluhu z kalu.

Použitím metódy XPS bola vykonaná povrchová analýza kalu s cieľom charakterizovať jednotlivé prvky nachádzajúce sa v povrchovej vrstve kalu. Na obr. 2 sú viditeľné jednotlivé prvky, ktoré vzorka obsahuje: C, O, Si, Al, Ag,

Fe, Cd, Sb, Ca a Cu. Najviac zastúpený prvok je železo. Naopak najmenší obsah má hliník.

Zloženie kalu vyhodnotené pomocou metódy XRF korešponduje s vyššie uvedenými údajmi najmä o obsahu kovov v kale.

Z jednotlivých analýz na stanovenie zloženia kalu sa potvrdil výskyt prvkov ako Fe, Cu, Sb, Cd, Ni, Zn, atď. Aj napriek obsahu týchto kovov v samotnom kale (ktoré potvrdila chemická analýza, ako aj metóda XPS a XRF), tieto sa nevytlúhajú do vody vo významnejšej miere.

Výsledky sorpčných experimentov a diskusia

V grafoch na obr. 3 sú znázornené jednotlivé koncentrácie roztokov medi a jednotlivé čiary znázorňujú izotermy podľa Freundlicha, Langmuira a Redlich-Petersona získané metódou najmenších štvorcov (nelineárnou regresnou analýzou).

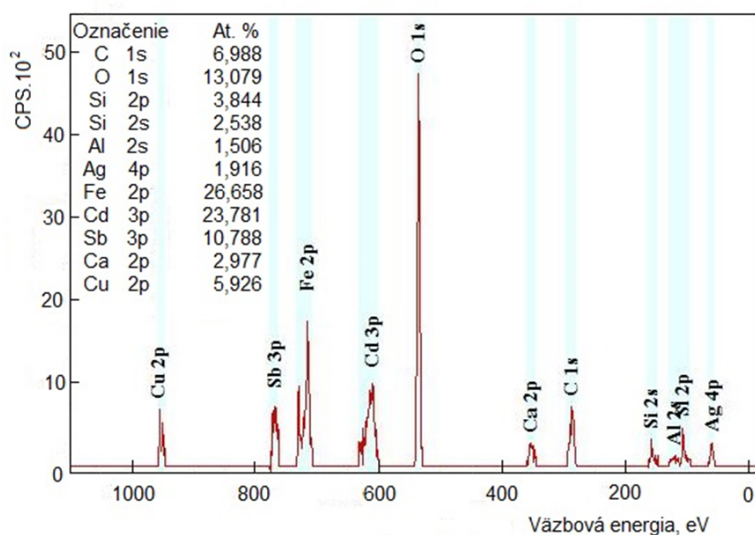
Z tabuľky I vyplýva, že najväčšia adsorpčná kapacita kalu sa prejavila pri medi zo síranu meďnatého a to 5,5310 mg g⁻¹. Naopak najnižšiu kapacitu mal dusičnan meďnatý, ktorého hodnota predstavuje 2,3912 mg g⁻¹.

Z porovnania síranov vyplýva, že väčšiu adsorpčnú schopnosť mal síran meďnatý a pri porovnávaní dusičnanov to bol dusičnan.

Na základe vyššie uvedených hodnôt sa potvrdila adsorpčná schopnosť kalu z úpravne vôd.

Pri porovnávaní sorpčnej schopnosti vodárenského kalu s inými odpadovými a „low-cost“ materiálmi (tab. II) používanými na sorpciu/biosorpciu medi a zinku je schopnosť skúmaného vodárenského kalu nižšia.

Príčinou nižšej sorpčnej kapacity je podľa nášho názoru najmä chemické zloženie kalu. V prípade odpadových materiálov organického pôvodu (šupky, škrupiny,



Obr. 2. Energetické spektrum kovov na povrchu kalu; CPS – počet elektrónov za sekundu (z angl. Counts per Second), At. % – atómové percento

Tabuľka I

Maximálne sorpčné kapacity (q_m)

Ion	q_m [mg g ⁻¹]	
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Cu ²⁺	5,531	2,3912
Zn ²⁺	3,251	3,3990

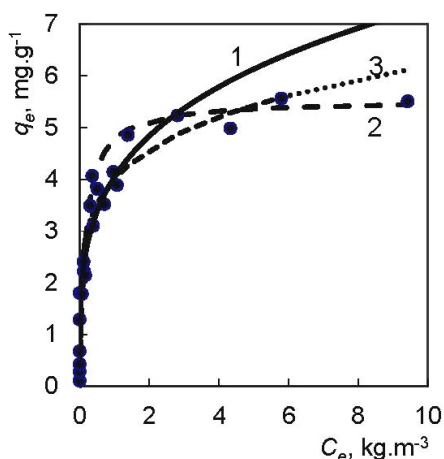
lusky, rôzne organické zvyšky, chitosan a jeho deriváty a i.) sa jedná o materiál s obsahom uhľikých látok, v prípade rôznych ílov zase o látky s rôznym záporne nabitým nábojom (montmorillonit, klinoptilolit, a i.).

Na základe výskumu²⁷ bolo preukázané, že množstvo naadsorbovaného kovu výrazne závisí od elektronegativity a konštanty stability adsorbovaného kovu. Elektronegativita medi je 1,90 a zinku 1,65 a konštanta stability príslušných hydroxidov je 6,3 pre meď a 6,2 pre zinok, čo pouka-

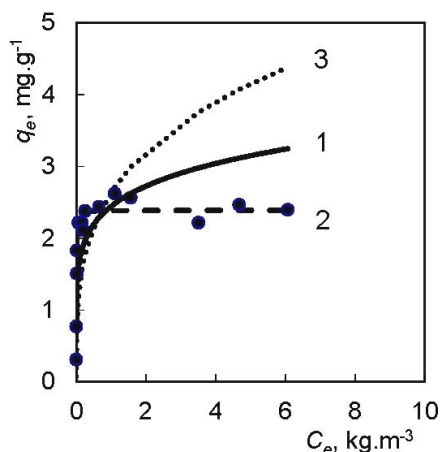
zuje na priamu úmeru medzi týmito konštantami a sorpčnou schopnosťou tuhej fázy. Ako bolo preukázané našim výskumom, výrazný vplyv má aj iónová sila roztoku, ktorú predstavuje prítomný anión (SO₄²⁻, NO₃⁻) v roztoku, čo spôsobilo, že v prípade dusičnanov je sorpčná kapacita kalu pre zinok vyššia ako pre meď.

Nakoľko sa jedná o odpadový materiál z úpravy pitných vôd a jeho produkcia je nepretržitá, aj napriek nižšej sorpčnej kapacity je možné jeho využitie na odstraňovanie medi a zinku z vôd. V ďalšom výskume by sa mohli doplniť údaje o sorpčnej schopnosti vodárenského kalu pre iné ťažké, resp. toxické kovy prípadne iné xenobiotiká vo vodách.

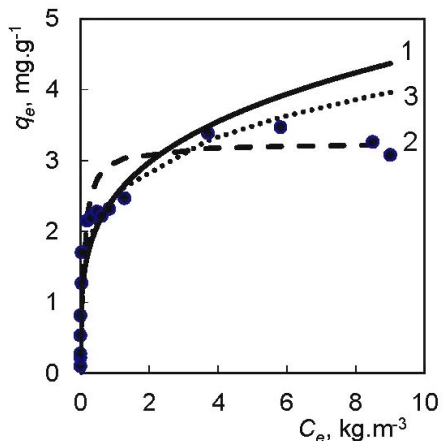
a



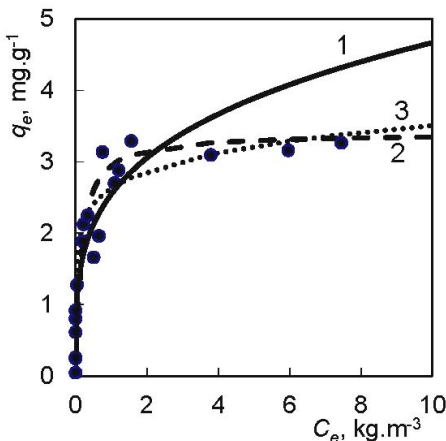
b



c



d



Obr. 3. Adsorpčné izotermy medi a) zo síranu meďnatého, b) z dusičnanu meďnatého a zinku c) zo síranu zinočnatého, d) z dusičnanu zinočnatého na vodárenskom kale; 1 –Freundlichova, 2 – Langmuirova, 3 – Redlich-Petersonova izoterma

Tabuľka II
Porovnanie s inými sorbentmi

Sorbent	Teplota [°C]	pH	q_m [mg g ⁻¹] ^{a, b}		Lit.
			Cu	Zn	
Šupka z pšenice	25	5,0-6,0	9,5	*	17
Arašidové škrupiny	20	5,0	19,9	*	18
Arašidové škrupiny	25	5,6	72,4	53,1	19
Vaječné škrupiny	25	5,8	80,5	55,7	19
Pomarančový zvyšok	28	4,5	22,9	*	20
Šupky sladkej limetky	20	5,0	37,5	*	21
Zeolit	22	5,5	26,3	13,3	22, 23
Bentonit	22	5,5	37,9	31,2	22, 23
Slovakit	22	5,5	93,5	42,2	22, 23
Elektronický odpad	20	4,0	184,5	117,0	24
Sójové lusky	20	5,0	154,9	20,0	25
Vysokopečná troska	20	5,0	133,4	103,3	25
Íl upravený HCl	20	5,0	83,3	63,2	25
Kávová usadenina a íl	20	5,0	31,5	*	25
Chitosan aktivovaný Ca	25	5,5	44,4	*	26

^a q_m – maximálna adsorpčná kapacita, ^b * – neuvedené

LITERATÚRA

- Sarkar M., Majumdar P.: Chem. Eng. J. 175, 376 (2011).
- Wang Q., Gao W., Liu Y., Yuan J., Xu Z., Li Y., Schröder M.: Chem. Eng. J. 250, 55 (2014).
- Martins A., Mata T. M., Gallios G. P., Václavíková M., Stefusova K., v knihe: *Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxity Pollutants* (Václavíková M., Vitale K., Gallios G. P., Ivaničová L., ed.), kap. 6. Springer, Amsterdam 2010.
- Salam O. E. A., Reiad N. A., ElShafei M. M.: J. Adv. Res. 2, 297 (2011).
- Bencko V., Cikrt M., Lener J.: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada, Praha 1995.
- Richmond A. (ed.): *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*. Blackwell Science Ltd., Oxford 2004.
- Nordberg G. F., Fowler B. A., Nordberg M., Friberg L. T. (ed.): *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier, Amsterdam 2007.
- Müller G., Janošková K., Bakalár T., Cakl J., Jiránková H.: Desalin. Water Treat. 37, 146 (2012).
- Bakalár T., Búgel M., Gajdošová L.: Acta Montan. Slovaca 14, 250 (2009).
- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian D. D.: Water Res. 33, 2469 (1999).
- Grünwald A.: *Hydrochemie*. ČVUT v Prahe, Praha 1993.
- Kyncl M.: GeoSci. Eng. 54, 11 (2008).
- Langmuir I.: J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916).
- Freundlich H. M. F.: Z. Phys. Chem., A 57, 385 (1906).
- Vijayaraghavan K., Padmesh T. V. N., Palavnivelu K., Velan M.: J. Hazard. Mater. B133, 304 (2006).
- Redlich O., Peterson D. L.: J. Phys. Chem. 63, 1024 (1959).
- Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B.: Desalination 164, 135 (2004).
- Witek-Krowiak A., Szafran R. G., Modelski S.: Desalination 265, 126 (2011).
- Zimáni M.: *Diplomová práca*. Technická univerzita v Košiciach, Košice 2013.
- Khormaeia M., Nasernejada B., Edrisia M., Eslamzadeh T.: J. Hazard. Mater. 149, 269 (2007).
- Panadare D. C., Lade V. G., Rathod V. K.: Desalin. Water Treat. 52, 7822 (2014).
- Bakalár T., Búgel M., Vereš J.: *Elektronický sborník příspěvků 60. konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2007* (Halfar R., ed.), str. 1. Česká společnost chemického inženýrství, Praha 2007.
- Vereš J., Bakalár T., Búgel M., Sisol M.: Chem. Listy 102, s503 (2008).
- Hadi P., Barford J., McKay G.: SIJ Trans. Ind. Financ. Bus. Manage. 1, 128 (2013).

25. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W., Babel S.: *Sci. Total Environ.* 366, 409 (2006).
 26. He J., Lu Y., Luo G.: *Chem. Eng. J.* 244, 202 (2014).
 27. Dastgheib S., Rockstraw D.: *Carbon* 40, 1843 (2002).

T. Bakalár, H. Pavolová, and M. Kaňuchová
(Faculty of Mining, Ecology, Process Control and Geotechnologies, Technical University of Košice): **Removal of Cu and Zn Ions from Solutions Using Sludge from Drinking Water Treatment**

Nowadays heavy metals are removed from water by various methods where many of these methods are economically demanding. In this article we deal with the problem of copper and zinc removal by sorption onto water-treatment sludge. Based on the results of the experiments, the main components of the sludge are Fe_2O_3 and SiO_2 . No heavy metals are released from the sludge into water. The adsorption capacity of the water sludge is 5.53, 2.39, 3.25, and 3.40 mg g^{-1} for CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, respectively. In spite of the fact that the sorption capacity is low, the use of the sludge is economically advantageous as the sludge is a waste material.

Odborná skupina termické analýzy České společnosti chemické

pořádá



TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

10. říjen 2017

TAS 2017

TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

**10. ŘÍJEN 2017
OSTRAVA**

Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita

Další informace: <http://www.thermal-analysis.cz>

Kontakt na organizátory: Václav Slovák, vaclav.slovak@osu.cz, tel. 597 092 197