

Od čistenia odpadových vôd po funkčné sorbenty na báze železa

¹Michal Hegedus, ¹Katarína Harčárová, ¹Petr Lacina, ²Simona Matejová, ³Zuzana Danková, ³Erika Tóthová

¹GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika

²Ústav chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemicko-potravinárska, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

³Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 040 01 Košice, Slovenská republika

Abstrakt

Zlúčeniny železa, menovite jeho oxidy/hydroxo-oxidy, vykazujú vzhľadom na ich nízku cenu excelentnú sorpčnú schopnosť voči ťažkým kovom. Uvedené zlúčeniny možno získať tepelným spracovaním odvodnených amorfných kalov vznikajúcich pri čistení odpadových vôd železnatými/železitými soľami. Táto štúdia, ako krok ku cirkulárnemu hospodárstvu, demonštruje ukázkový prípad jednoduchého tepelného spracovania železného kalu pre jeho ďalšie využitie v podobe sorbentu. Použitý kal bol získaný ako vedľajší produkt pri čistení odpadových vôd obsahujúcich nadlimitné množstvá AOX.

Kľúčové slová: železité kaly, recyklácia materiálov, oxidy železa, sorpcia ťažkých kovov

Úvod

Oxidy/hydroxo-oxidy železa (α -Fe₂O₃ – hematit, β -Fe₂O₃ – maghemit, Fe₃O₄ – magnetit, FeO(OH) – goethit), najmä ich nanočastice, vykazujú vďaka vysokému aktívnemu povrchu excelentné sorpčné vlastnosti voči ťažkým kovom [1]. Ich vysoká efektivita a netoxický charakter by v budúcnosti mohli viesť ku ich širokospektrálnej aplikácii v praxi. Za posledných 20 rokov bolo publikovaných niekoľko desiatok štúdií zameraných na odstraňovanie arzénu z kontaminovaných vôd pomocou nanočastíc oxidov železa. V konkrétnych prípadoch dosahovala kapacita sorpcie rádovo desiatky/stovky mg As/g sorbentu [2,3]. Hlavným problémom využitia nanočastíc je stále nákladnosť ich produkcie, tendencia ku aglomerácii, a taktiež dodnes nepreskúmaný vplyv na živé organizmy [4]. Naproti tomu, mikrometrové častice týchto oxidov predstavujú stabilné materiály, ktoré je možné zo suspenzií jednoducho filtračne/magneticky odseparovať. Príprava takýchto materiálov je v porovnaní s nanočasticami časovo a ekonomicky nenáročná. Pre ich výrobu je možné použiť aj odpadové materiály, ako sú napríklad železité kaly, čo výrazne znižuje celkové náklady. Napriek tejto znalosti je počet štúdií zaoberajúcimi sa spracovaním železitých kalov pre ich ďalšie využitie v podobe sorbentov nízky [5]. Práve preto je cieľom tejto štúdie demonštrovať na konkrétnom prípade jednoduchú recykláciu železitého kalu a jeho následnú aplikáciu pre odstránenie arzénu z banskej vody.

Metodika

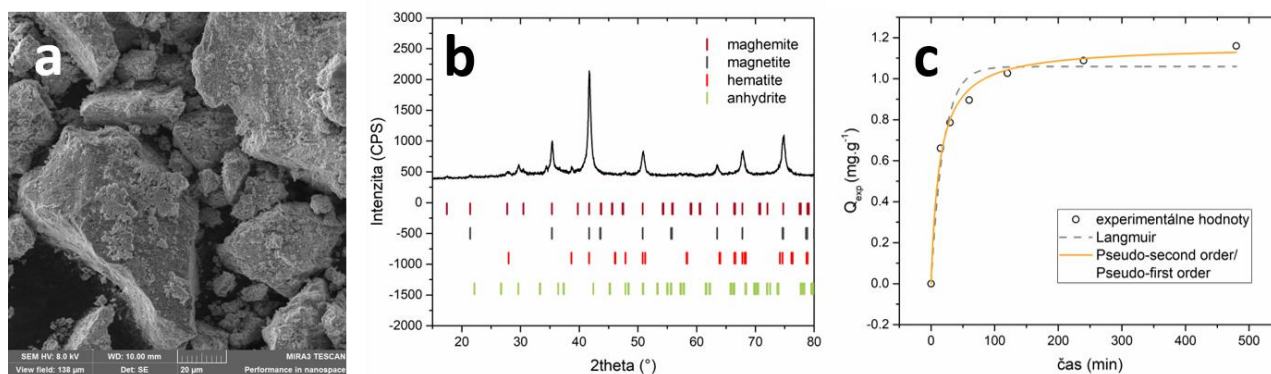
Odpadový železitý kal sa získal ako vedľajší produkt čistenia textilných odpadových vôd neutralizáciou okysleného 40 % roztoku síranu železitého (PREFLOC) pomocou vápenného mlieka. Pre rýchlejšiu sedimentáciu vzniknutých vločiek amorfných hydroxokomplexov železa sa ku suspenzii dávkoval 0.1 % roztok koagulantu (SOKOFLOK). Usadený kal sa odvodnil pomocou kalolisu.

Odvodnený kal v podobe tuhých peliet o hrúbke cca 4-5 cm sa manuálne rozdrvil na menšie častice a frakcia <1 mm sa žihala po dobu 3 hodín pri teplote 500 °C v korundovom kelímku. Veľkosť častíc bola ďalej upravená pomocou guľového vibračného mlynu. Celková doba prípravy materiálu predstavovala 4 hodiny. Prípravu je možné ľubovoľne škálovať.

Sorpčné testy boli uskutočnené na reálnej vzorke banskej vody z lokality Pezinok, obsahujúcej nadlimitné množstvá antimónu a arzenu (380 a 982 $\mu\text{g/l}$). Pôvodná hodnota pH vody $\approx 7,2$ nebola ďalej upravovaná. Počas experimentov sa sledoval vplyv navážky sorbentu na účinnosť sorpcie arzenu a antimónu, ako aj kinetika sorpcie arzenu pri navážke 500 mg/l .

Výsledky

Výsledný materiál bol charakterizovaný pomocou RTG difrakčnej analýzy, elektrónovej mikroskopie a analýzy špecifického povrchu. Z výsledkov RTG analýzy vyplýva, že sa jedná o multi-komponentný systém, kde dominantnou fázou je $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit). Popri ďalších fázach z Fe-O systému (magnetit, hematit) je v materiáli prítomný aj CaSO_4 (anhydrit) a to približne 13 hm.%; vznikajúci pri neutralizácii reakčnej zmesi. Na základe vysokých hodnôt polšírky difrakčných línií (FWHM) možno konštatovať, že pripravený materiál je nanokryštalického charakteru. Toto pozorovanie je ďalej potvrdené prítomnosťou amorfných štruktúr na SEM snímkach. Materiál je tvorený polydisperzným systémom nanokryštalitov prepojených do aglomerátov veľkosti jednotiek až desiatok mikrometrov. Pre zabezpečenie vyššej homogenity materiálu je do budúcnosti možné zapojiť vysokoenergetické mletie za prítomnosti nenákladných surfaktantov. Stanovená hodnota špecifického povrchu ($66 \text{ m}^2/\text{g}$) z merania nízkoteplotnej adsorpcie dusíka je v súlade s hodnotami publikovanými v literatúre a je porovnateľne nižšia ako povrch príslušných nanooxidov. Malé rozdiely medzi literárnymi dátami a pripraveným materiálom súvisia najskôr s industriálnym spôsobom prípravy a nečistotami (CaSO_4). Nakoľko oxidy železa sú nepórovité materiály, prítomnosť mezopórov (2-50 nm) je spojená so sekundárnou štruktúrou tvorenou aglomerovanými časticami.



Obrázok 1 SEM snímka pripraveného sorpčného materiálu (a), RTG difrakčný záznam (a), kinetika sorpcie arzenu pri navážke 500 mg/L (c)

Pri testoch sorpcie As a Sb na reálnej banskej vode sa sledoval vplyv navážky a kinetika sorpcie. Vplyv koncentrácie sorbentu na účinnosť sorpcie bol sledovaný v rozsahu 0-1 g/l . Lineárna závislosť bola pozorovaná po hodnotu 0,5 g/L , pri ktorej účinnosť odstránenia arzenu dosiahla 52% a antimónu 17% behom ôsmich hodín. Nízka účinnosť odstránenia antimónu je v rozpore s literárnymi dátami a je pravdepodobne spôsobená komplexnosťou systému. Kinetika sorpcie bola študovaná pre navážku 500 mg/L v rozsahu 0-480 minút. Maximálna sorpčná kapacita sa pohybovala v intervale 1-1,1 mg/g . Nízka sorpčná kapacita materiálu mohla byť spojená s viacerými faktormi:

1. prítomnosť veľkého množstva kationov iných kovov (najmä Mg, Ca, Cu, Ni, Sb)
2. nevhodne zvolené pH pre sorpciu prítomných oxoaniónov As
3. sedimentácia a aglomerácia sa častíc sorbentu počas sorpcie

Záver

Štúdia poukázala na možnosť recyklácie železitých kalov vznikajúcich pri čistení odpadových vôd so zvýšeným parametrom AOX. Sorpčný materiál, pripravený tepelným spracovaním týchto kalov

obsahujúcich v surovom stave > 20 hm% železa, bol charakterizovaný viacerými fyzikálno-chemickými analýzami. Z výsledkov vyplýva, že sa jedná o multi-komponentný systém tvorený prevažne nanokryštalickým maghemitom s mezopórovitou štruktúrou a špecifickým povrchom 66 m²/g. Sorpčné testy uskutočnené za účelom demonštrácie efektivity pripraveného materiálu upozorňujú na všeobecne nízku sorpčnú kapacitu voči As spôsobenú kombináciou viacerých faktorov. Ďalšia optimalizácia sorpčných testov prebehne na modelových roztokoch As(V) za rôznych podmienok a výsledky budú porovnané s literatúrou.

Použitá literatúra

- [1] P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, Z.F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Sci. Total Environ.* 424 (2012) 1–10. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.02.023.
- [2] C.Y. Cao, J. Qu, W.S. Yan, J.F. Zhu, Z.Y. Wu, W.G. Song, Low-cost synthesis of flowerlike α -Fe₂O₃ nanostructures for heavy metal ion removal: Adsorption property and mechanism, *Langmuir*. 28 (2012) 4573–4579. doi:10.1021/la300097y.
- [3] B. An, Q. Liang, D. Zhao, Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles, *Water Res.* 45 (2011) 1961–1972. doi:10.1016/j.watres.2011.01.004.
- [4] B.I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. Manuel Jiménez-Pérez, B. Olvera Pérez, B. Muñoz Flores, Iron-containing nanomaterials: Synthesis, properties, and environmental applications, *RSC Adv.* 2 (2012) 9325–9358. doi:10.1039/c2ra20812a.
- [5] G. V. Varma, R.K. Singh, V. Sahu, A comparative study on the removal of heavy metals by adsorption using fly ash and sludge : A review, *Int. J. Appl. or Innov. Eng. Manag.* 2 (2013) 45–56.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantu VEGA 2/0029/19.