

Úprava odpadových vôd obsahujúcich ťažké kovy použitím magnetických nanočastíc

Miroslava Václavíková¹, George Gallios², Panagiotis Misaelides²,
Slavomír Hredzák¹, Marek Matík a Dana Gešperová¹

The Treatment of Waste Waters Containing Heavy Metals by Magnetic Nanoparticles

This study presents the synthesis and the characterization of the structural and sorption properties of magnetic nanoscale particles, which play a significant role in wastewater treatment technologies.

Aqueous suspensions of magnetic particles were prepared by co-precipitation of Fe(III) and Fe(II) in the presence of NH₄OH. Adsorption of heavy metal ions adsorption from single metal aqueous solutions was investigated in batch adsorption–equilibrium experiments. Magnetic particles were used in the adsorption of selected bivalent heavy metal ions, i.e. Cd(II), Cu(II) and Pb(II) from aqueous media containing different amounts of these ions (20–400 mg.l⁻¹) and at different pH values of 2.0–8.0 at the sorbent concentration of 2 g.l⁻¹. The model solutions of Cu(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ were used to realize the adsorption tests. The pH of the solutions was adjusted with a suitable concentration of NaOH and HNO₃.

Based on the experimental results it was observed that heavy metal ions could be adsorbed by nanoscale magnetic particles with the significant adsorption capacity.

Key words: heavy metal ions, waste water, magnetic nanoparticles, adsorption, iron oxides.

Úvod

Odpadové vody s obsahom ťažkých kovov a iných škodlivín predstavujú vážny ekologický problém. V súčasnosti je v oblasti čistenia vôd venovaná zvýšená pozornosť odstraňovaniu ťažkých kovov použitím magnetických častíc na báze oxidov železa. Oxidy železa sú zlúčeniny, bežne sa vyskytujúce v životnom prostredí a to buď prírodné, alebo ako výsledok antropogénnej činnosti. Vo vodnom prostredí môže mať Fe dva oxidačné stupne: Fe³⁺, ktoré je stabilné v prítomnosti kyslíka a Fe²⁺, ktoré je stabilné v neprítomnosti kyslíka a má pomerne slabú schopnosť vytvárať komplexy a hydrolyzovať (Škvarla, 2000). Tvorba častíc Fe–oxihydroxidov začína oxidáciou Fe²⁺ na Fe³⁺. Rýchlosť oxidácie závisí hlavne od koncentrácie Fe²⁺, rozpustného kyslíka a od pH prostredia. Následne po oxidácii, podlieha Fe³⁺ pomerne rýchlo hydrolyze. Vtedy v dôsledku čiastočnej alebo úplnej straty vody vznikajú rôzne metakoloidné amorfné alebo kryštalické formy tuhých častíc Fe hydrátovaných oxidov a Fe–oxihydroxidov (lepidokrokit, goethit, akaganeit, ferrihydrit). Možný je aj vznik časticových foriem vyšších produktov oxidácie a následnej hydrolyzy Fe (hematit, maghemit, magnetit) (Škvarla, 2000, Schwertmann et al., 1991).

Najviac rozšírené Fe–oxidy a oxihydroxidy sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1. Najvýznamnejšie Fe–oxihydroxidy a oxidy (Schwertmann et al., 1991)
Tab. 1. The major Fe–oxyhydroxides and oxides (Schwertmann et al., 1991)

Oxihydroxidy		Oxidy	
Vzorec	Minerál	Vzorec	Minerál
α-FeOOH	goethit	Fe ₅ H ₈ O ₄ ·4H ₂ O	ferrihydrit
β-FeOOH	akaganeit	α-Fe ₂ O ₃	hematit
γ-FeOOH	lepidokrokit	γ-Fe ₂ O ₃	maghemit
δ'-FeOOH	feroxyhyt	Fe ₃ O ₄	magnetit

Fe–oxihydroxidy predstavujú perspektívnu surovinu so schopnosťou sorbovať niektoré ťažké kovy. Veľké množstvo experimentov, ako aj modelových štúdií adsorpcie katiónov ťažkých kovov na uvedené materiály, je popísané v publikáciách (Trivedi et al., 2000, Katz et al., 1995, Peacock et al., 2000). Tieto štúdie popisujú sorpčné procesy pri rôznom pH, počiatočnej koncentrácii iónov ťažkých kovov v roztokoch, koncentrácii sorbentu a teploty procesu. Čisteniu vôd použitím magnetických častíc na báze oxidov železa sa venoval aj Jakabský et. al., 2004.

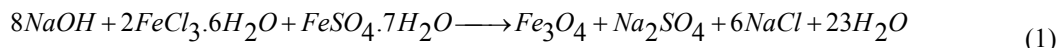
¹ Ing. Miroslava Václavíková, PhD., Ing. Slavomír Hredzák, PhD, RNDr. Marek Matík a RNDr. Dana Gešperová, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, vaclavik@saske.sk

² Dr. George Gallios, Prof. Panagiotis Misaelides, School of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, GR–540 06 Thessaloniki, Greece., gallios@chem.auth.gr

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 29. 11. 2004)

Experimentálna časť

Pre uskutočnenie adsorpčných experimentov bol použitý čistý syntetický magnetit, pripravený vyzrážaním podľa reakcie:



Reakčný pomer $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2$. Reakcia prebehla pri pH 11,5. Takto pripravená zrazenina bola premývaná deionizovanou vodou na pH 6,5. Tuhá fáza bola od kvapalnej následne odseparovaná v odstredivom poli. Takto pripravený magnetit obsahoval 31 % FeO a 69 % Fe₂O₃. Po vysušení vzorky boli následne študované jeho fyzikálno-chemické vlastnosti. Rastrovacía elektrónová mikroskopia (SEM) bola použitá pre stanovenie vonkajšej morfológie materiálu. SEM snímky boli vyhotovené prístrojom TESLA BS 300 Scanning Microscope, Micron Analyzer ISIS 300. Špecifický povrch bol stanovený metódou B.E.T., založenej na nízкотеплотnej adsorpcii molekúl plynu (dusíka) na tuhých látkach. Meranie bolo uskutočnené na zariadení Gemini 2360, Micromeritics Instruments Corporation, USA.

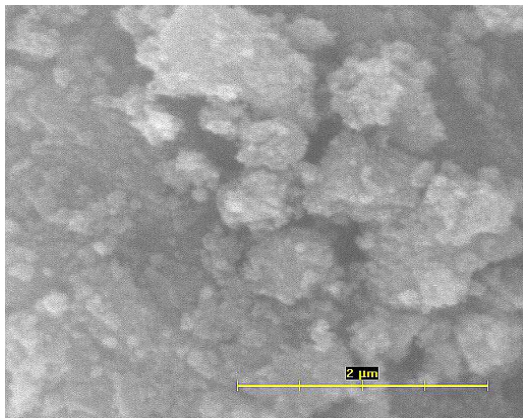
Na realizáciu modelových pokusov boli použité roztoky obsahujúce Cd²⁺, Cu²⁺ a Pb²⁺ ióny pripravené rozpustením Cd(NO₃)₂·4H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O a Pb(NO₃)₂·3H₂O v 0,01 M roztoku NaNO₃, čím bola zabezpečená konštantná iónová sila elektrolytov po celú dobu experimentov.

Adsorpčné experimenty boli uskutočnené pri konštantnej teplote 25°C. Čas adsorpcie bol 24 hodín. Koncentrácia sorbentu bola 2 g.l⁻¹. Počiatočná koncentrácia dvojmocných iónov kovov bola v rozsahu 20–400 mg.l⁻¹. Pred začatím adsorpcie bolo pH suspenzií upravované pridaním ekvivalentného množstva HNO₃ a NaOH s primeranou koncentráciou.

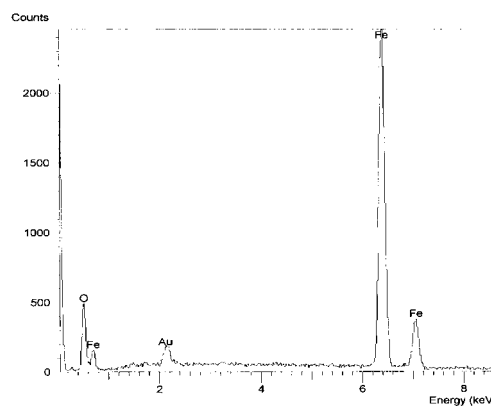
Po uplynutí adsorpčného času bola filtráciou oddelená tuhá fáza od kvapalnej. Rovnovážne koncentrácie kovov vo filtrátoch boli stanovené plameňovou AAS použitím zariadenia Varian Spectr AA–30. Z rovnovážnych koncentrácií boli následne vypočítané jednotlivé množstvá naadsorbovaných ťažkých kovov. Pre kvantitatívne vyhodnotenie adsorpčných procesov bola použitá Langmuirova adsorpčná izoterma.

Výsledky a diskusia

Vonkajšiu morfológiu (SEM snímka) syntetického magnetitu je zobrazuje obr. 1. Pôvodne bola veľkosť častíc 10–40 nm, avšak zo SEM snímky je viditeľné, že ich reálna veľkosť je 20–900 nm, čo je výsledkom aglomerácie častíc v procese sušenia. Kvalitatívna energodisperzná mikroanalýza je zobrazená na obr. 2. RTG difrakčný záznam (obr. 3) potvrdzuje, že hlavnou a jedinou minerálnou fázou v skúmanej vzorke je magnetit FeO·Fe₂O₃. Špecifický povrch uvedeného materiálu je 84,01 m²·g⁻¹.



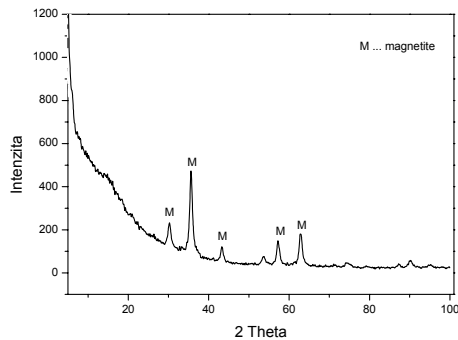
Obr. 1. SEM snímka syntetického magnetitu (SEM, TESLA BS 300)
Fig. 1. SEM micrograph of synthetic magnetite (SEM, TESLA BS 300)



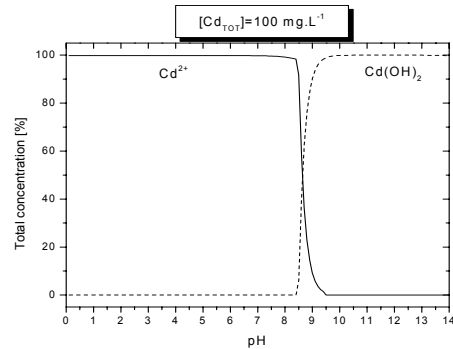
Obr. 2. Energodisperzná mikroanalýza syntetického magnetitu
Fig. 2. The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectrum of synthetic magnetite

Je veľmi dobre známe, že ťažké kovy sa vo vodách vyskytujú vo forme iónov a pri určitom pH sa zrážajú vo forme nerozpustných hydroxidov. V prípade odstraňovania ťažkých kovov adsorpciou, je nutné poznať hodnoty pH, kedy sa ťažké kovy vyskytujú v iónovej forme. V opačnom prípade je veľmi obtiažne stanoviť, aké množstvo kovov bolo odstránené adsorpciou a aké množstvo bolo odstránené účinkom precipitácie. Termodynamické rovnovážne diagramy boli pre jednotlivé ťažké kovy s celkovou koncentráciou 100 mg.l⁻¹ v roztoku s konštantnou iónovou silou 0,01 M NaNO₃ zostrojené pomocou počítačového programu MINEQL Plus, zahŕňajúceho termodynamické výpočty. Uvedenými výpočtami boli stanovené formy výskytu jednotlivých ťažkých kovov v celom rozsahu pH, čo je graficky znázornené na obr. 4–6. Taktiež boli stanovené hodnoty pH

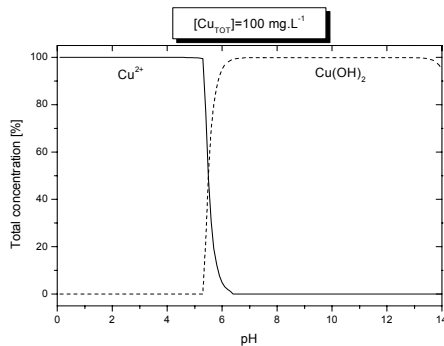
(pH_{prec}), pri ktorých sa ťažké kovy už nevyskytovali vo forme dvojmocných iónov, ale vo forme nerozpustných precipitátov.



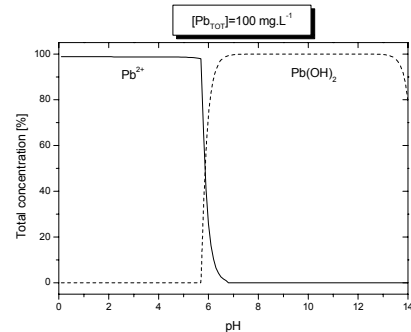
Obr. 3. RTG difrakčný záznam syntetického magnetitu
Fig. 3. XRD pattern of synthetic magnetite



Obr. 4. Termodynamický rovnovážny diagram Cd
Fig. 4. Thermodynamic equilibrium diagram of Cd

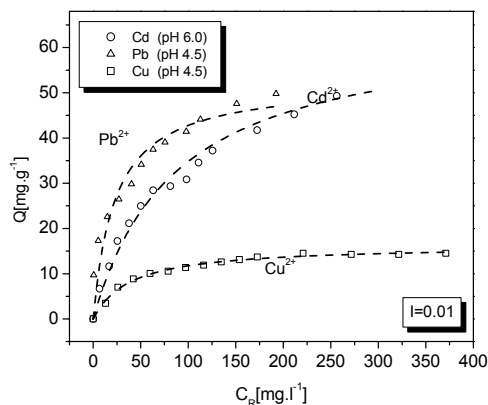


Obr. 5 Termodynamický rovnovážny diagram Cu
Fig. 5 Thermodynamic equilibrium diagram of Cu



Obr. 6 Termodynamický rovnovážny diagram Pb
Fig. 6 Thermodynamic equilibrium diagram of Pb

Z obr. 4 je zrejmé, že kadmium sa vo vodách vyskytuje v rozpustnej forme do pH 8,4 kedy začína precipitovať na nerozpustný Cd(OH)₂. Pri pH 9,1 bolo vyzrážaných viac ako 90% kadmia. Obr. 5 potvrdzuje, že olovo sa vo vodách vyskytuje v rozpustnej forme do pH 5,8. Pri pH_{prec} 5,9 začína precipitovať na nerozpustný Pb(OH)₂. Pri pH 6,3 bolo vyzrážaných viac ako 90% olova. Podobne, na obr. 6 je znázornené, že meď sa vo vodách vyskytuje v rozpustnej forme do pH 5,4. Pri pH_{prec} 5,5 začína precipitovať na nerozpustný Cu(OH)₂. Pri pH 5,9 bolo vyzrážaných 90% medi.



Obr. 7. Langmuirove adsorpčné izotermy
Fig. 7. Langmuir adsorption isotherms

Obr. 7 prezentuje Langmuirove adsorpčné izotermy (naadsorbované množstvo sledovanej zložky ako funkcia rovnovážnej koncentrácie). Z obrázku je zrejmé, že syntetický magnetit je vhodným sorbentom pre odstraňovanie dvojmocných iónov kadmia, medi a olova. Maximálna adsorpčná kapacita sorbentu bola 51 mg.g⁻¹ pre Cd pri pH 6; 53 mg.g⁻¹ pre Pb pri pH 4,5. Naopak, v prípade sorpcie medi bola maximálna adsorpčná kapacita len 16 mg.g⁻¹ pri pH 4,5.

Záver

Syntetický magnetit pripravený v laboratórnych podmienkach bol použitý ako prostriedok čistenia modelových odpadových vôd obsahujúcich ióny ťažkých kovov. Z vyššie uvedených výsledkov je zrejmé, že materiál je vhodným sorbentom na odstraňovanie dvojmocných iónov kadmia, medi a olova. Hodnoty sorpčnej kapacity preukazujú klesajúcu afinitu syntetického magnetitu k jednotlivým ťažkým kovom v rade: Pb > Cd > Cu.

Príspevok vznikol v rámci riešenia úloh projektu NATO Collaborative Linkage Grant EST.EAP.CLG 981103.

Literatúra - References

- Jakabský, Š., Lovás, M., Blaško, F.: Použitie feromagnetických kvapalín v úpravníctve, *Košice, VLA gen. M. R. Štefánika, 2004, s. 188–193.*
- Katz, L.E., Hayes, K.F.: Surface complexation modeling, *Journal of Colloid and Interface Science* 170, 1995, s. 477–490.
- Peacock, C. L., Sherman, D. M., Todd, E., Heasman, D. M.: Mechanism of Cu sorption onto iron oxides: Results from Sorption Isotherms and Spectroscopy, *Journal of Conference Abstract* 5(2) Cambridge Publications, 2000, p. 774.
- Swertmann, U., Cornell R.M.: Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, *Weinheim, WCH Publisher, 1991.*
- Škvarla, J.: Environmentálne častice, *Košice, Vyd. Štroffek, 2000.*
- Trivedi, P., Axe, L.: Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, *Environmental Science and Technology* 34, 2000, p. 2215–2223.