

Aplikácia magnetického sorbentu pri odstraňovaní kadmia z pôdy

Michal Lovás a Milota Kováčová¹

Application of magnetic sorbent in the removal of cadmium from soils

A contamination of soil by heavy metals is a common problem at many metalliferous mining sites. There are various treatment processes for the cleanup of soil contaminated with heavy metals. A method designed for the decontamination of soil polluted by Cd is described. The method utilizes a magnetic sorbent – sludges from the hydrometallurgic processing of nickel mineral, activated by milling.

The influence of sorbent concentration, pH and microwave energy on the sorption capacity and content of Cd ions in a soil was studied. The effectiveness of Cd desorption from the soil was 75 %, the maximal sorption capacity of sorbent was 9,8 mg/g. The content of Cd in water is function of pH and the concentration of sorbent. The influence of microwave energy (90 W) was negligible.

Key words: magnetický sorbent, kadmium, pôda

Úvod

Medzi najvýznamnejšie environmentálne problémy súčasnosti patrí kontaminácia životného prostredia ťažkými kovmi. Zdrojom kontaminácie pôd ťažkými kovmi sú hutnícke závody, automobilizmus, umelé hnojivá, odpady po banskej a priemyselnej činnosti. Pôdy znečistené polutantami anorganického a organického charakteru predstavujú možné riziko kontaminácie podzemných vôd, ako aj potravinového reťazca. Typickými príkladmi toxických kovov sú: Cd, As, Co, Cr, Pb, Hg, atď. Medzi ťažké kovy, ktoré nepriaznivo pôsobia na ľudský organizmus, patrí aj kadmium – Cd. Negatívny dopad vysokej koncentrácie Cd na rastliny sa prejavuje zníženou fotosyntetickou aktivitou, poškodením membránových systémov, nektrózou listov a celkovým poklesom biomasy (Makovníková, 2006).

Remediálne techniky je možné rozdeliť na priame (in situ), uskutočňujúce sa na mieste znečistenia a nepriame (ex situ), ktoré vyžadujú vyčistenie pôdy a jej následnú úpravu.

Z hľadiska spôsobu úpravy existujú remediálne techniky fyzikálne (termické metódy, vyplavovanie, extrakcia parou, elektrokinetické metódy, spevňovanie a stabilizácia, vitrifikácia), chemické a biologické.

Technológie dekontaminácie pôd je možné rozdeliť do troch skupín:

- rozklad alebo premena polutantov,
- extrakcia alebo separácia polutantov z pôdy,
- imobilizácia polutantov.

Pri vitrikácii je pôda ošetrovaná tepelne pri teplotách okolo 1200 °C. Pri týchto teplotách dochádza k taveniu kremičitanov v pôde a k zataveniu rizikových prvkov do týchto materiálov.

Predmetom intenzívneho výskumu je využitie rastlín pri odstraňovaní kontaminantov z pôdy, teda fyto-remediácia.

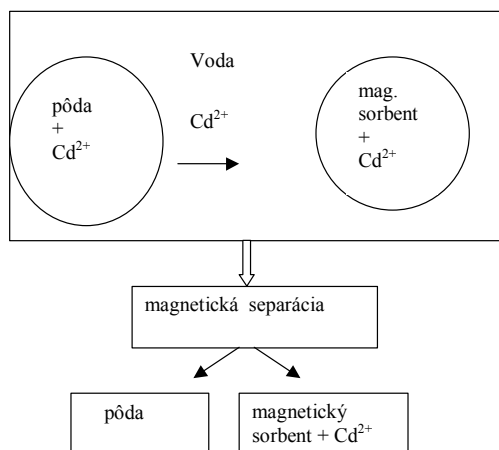
Pri separácii sa vychádza s predpokladu, že ťažké kovy sú prednostne viazané na určité častice, ktoré sú následne odseparované.

Macášek a Bartoš (1999) popisujú magnetickú separáciu rádiocézia z pôdných suspenzií. Použili magnetický sorbent na báze zmesi magnetických oxidov so špeciálnou aktiváciou povrchu.

Nové technológie dekontaminácie nesmú poškodiť biologickú funkciu pôdy a musia byť technologicky a ekonomicky únosné pre spracovanie mnohotonážnych množstiev. Ukazuje sa, že jednou z možných technológií je aplikácia prírodných, či modifikovaných magnetických sorbentov a to kontaktovaním pôdy kontaminovanej Cd iónmi s magnetickým sorbentom vo vodnom prostredí, kde dochádza najskôr k desorpcii kationov týchto prvkov z pôdnej fázy do vodnej a následnej sorpcii na magnetickom sorbente. Po ustálení rovnováhy sa obidve zložky tuhej fázy vzájomne oddeľia magnetickou filtráciou, čím sa dosiahne určitý stupeň dekontaminácie pôdy od toxického kovu bez podstatného narušenia fyzikálne – chemického zloženia pôdy. Schématické znázornenie procesu je na obr. 1. Efektívnou metódou sú chemické extrakcie iónov ťažkých kovov, napr. HCl, tie však výrazne deštruuju pôdu. V kontraste s tým lúhovanie ťažkých kovov chloridom vápenatým (CaCl₂) nedeštruuje pôdu.

¹ RNDr. Michal Lovás, PhD., Ing. Milota Kováčová, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, lovasm@saske.sk, kovacova@saske.sk

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 29. 11.2006)



Obr. 1. Dekontaminácia pôdy magnetickým sorbentom.
Fig. 1. Decontamination of soil with the magnetic sorbent.

Účinnosť desorpcie iónov z pôdy E_d (%) sa vypočíta podľa vzťahu:

$$E_d = \frac{C_p - C_r}{C_p} \cdot 100, \quad (1)$$

kde C_p je počiatočná koncentrácia iónov kovu v pôde, C_r je rovnovážna koncentrácia kovu v pôde po desorpcii.

Percentuálne odstránenie kovu z vodného roztoku vo vzťahu k počiatočnej koncentrácii vyjadruje účinnosť adsorpcie, vyjadrená vzťahom:

$$E_a = \frac{C_o - C_r'}{C_o} \cdot 100, \quad (2)$$

kde C_o je počiatočná koncentrácia iónov kovu vo vodnom roztoku, C_r' je rovnovážna koncentrácia kovu v roztoku (mg.l^{-1}) po adsorpcii.

Adsorpčná kapacita a (mg.g^{-1}) vyjadruje množstvo kovu, ktoré sa naadsorbuje v priebehu experimentu na gram adsorbentu. Všeobecne sa vypočíta podľa vzťahu:

$$a = \frac{V}{m} (C_o - C_r'), \quad (3)$$

kde V je objem aplikovaného roztoku (l), m je hmotnosť adsorbentu (g).

Materiál a metodika experimentov

K experimentom boli použité vzorky pôdy, ktorých chemické zloženie je uvedené v tab. 1:

Tab. 1. Chemické zloženie pôdy.

Tab. 1. Chemical composition of the soil.

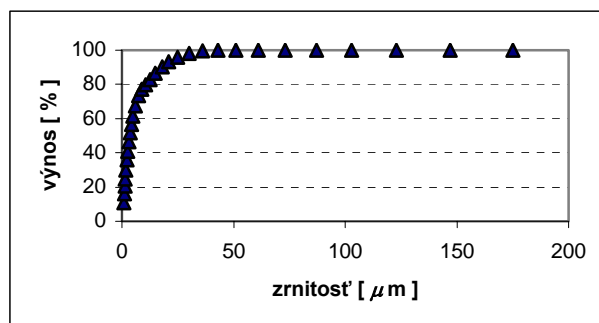
Vzorka	Strata žiháním [%]	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	K ₂ O [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	CaO [%]
Pôda	6,3	66,46	9,81	1,56	-	0,47

Pôda bola kontaminovaná v laboratórnych podmienkach. Tenká vrstva pôdy bola zaliata 0,15 M roztokom $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kontaminovaná pôda bola potom vysušená na vzduchu. Obsah Cd v základnej vzorke pôdy bol 0,58 %. K desorpcii Cd iónov z pôdy bol použitý 0,15 M roztok CaCl_2 . Mikrovlnný ohrev bol realizovaný v mikrovlnnej peci Panasonic pri frekvencii 2,45 GHz a výkone 90 W. Ako sorbent bol použitý magnetický materiál na báze magnetitu a zmesných oxidov (kal z hydrometalurgického spracovania niklovej rudy) aktivovaný mletím vo vibračnom mlyne, ktorého zrnitosťné zloženie je uvedené na obr. 2. Výnos frakcie – 50 μm je 99 %.

Sorbent obsahuje 54,09 % magnetitu, 13,15 % kremeňa, 8,02 % wustitu, 6,32 % kalcitu a 5,51 % ferochrompikotitu. Celkový obsah Fe je 45,89 % a SiO₂ 15,03 % (Vaclavíková a kol., 2003). Prítomnosť kremeňa a kalcitu negatívne ovplyvňuje proces magnetickej separácie.

K experimentom bola pripravená vodná suspenzia CaCl_2 + pôda, resp. CaCl_2 + pôda + magnetický sorbent. Proces bol realizovaný pri izbovej teplote a v mikrovlnnej peci počas neustáleho intenzívneho miešania.

Suspenzia (CaCl_2 + pôda + magnetický sorbent) bola separovaná na laboratórnom magnetickom separátore. Separčný priestor bol vytvorený ryhovanými rovnobežnými feromagnetickými doskami. Maximálna indukcia magnetického poľa v separačnej zóne bola 0,4 T.



Obr. 2. Zrnostná charakteristika sorbentu.
Fig. 2. Grain size of the distribution sorbent.

Výsledky a diskusia

Výťažnosť magnetického produktu v procese magnetickej separácie bola v intervale 90 - 95 %. Prítomnosť mikrónových zrn, ktoré boli unášané prúdom vody znižujú účinnosť magnetickej separácie. Ako vyplýva z mineralogického rozboru sorbent obsahuje aj slabomagnetické zložky, ktoré negatívne ovplyvňujú proces separácie. Po magnetickej separácii bol sledovaný obsah Cd v pôde a vode. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2. Výsledky dekontaminácie pôdy bez mikrovlnného ohrevu.
Tab. 2. The results of decontamination of the soil without microwave heating.

Čas miešania [min]	Hmot. sorbentu [g]	pH	Cd - kvapalná fáza [mg/l]	E_a [%]	a [mg/g]	E_d [%]
15	-	6,8	414	-	-	74,14
15	10	6,8	175	57,73	8,35	74,14
15	20	6,8	105	74,64	5,4	77,58
15	-	8	339	-	-	77,58
15	10	8	92	72,86	8,65	72,41
15	20	8	73	78,47	4,66	74,14
15	30	8	45	86,73	3,43	79,31
30	20	8	58	82,89	4,92	74,14

V prípade uvedených podmienok účinnosť desorpcie Cd z pôdy je v intervale 74 - 80 %. Obsah zvyškového Cd vo vode je funkciou pH a hmotnosti sorbentu. Maximálna účinnosť sorpcie magnetickým sorbentom je 86,7 %. Sorpčná kapacita použitého sorbentu je pomerne nízka a pohybuje sa v intervale 3 - 8,65 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

V ďalších experimentoch bol sledovaný vplyv mikrovlnnej energie na desorpciu Cd z pôdy a následnú sorpciu Cd z vody.

Výsledky v prípade, ak proces dekontaminácie bol realizovaný v mikrovlnnej peci pri nízkom výkone 90 W, sú uvedené v tab. 3. Čas miešania bol 15 min.

Tab. 3. Výsledky dekontaminácie pôdy v mikrovlnnej peci pri výkone 90 W.
Tab. 3. The results of decontamination of the soil in the microwave oven at the power 90 W.

Hmotnosť sorbentu [g]	pH	Cd - kvapalná fáza [mg/l]	E_a [%]	a [mg/g]	E_d [%]
-	6,8	445	-	-	60,34
10	6,8	134	69,88	8,88	72,41
20	6,8	102	77,08	9,8	72,41
-	8	370	-	-	77,59
10	8	90	75,67	8	74,14
20	8	41	88,92	9,4	77,59

Maximálne množstvo naadsorbovaného Cd na 1 g magnetického sorbentu je v prípade, ak proces dekontaminácie pôdy bol realizovaný v mikrovlnnej peci, bolo 9,8 mg. Účinnosť sorpcie magnetickým

sorbentom v mikrovlnnej peci je o 3 až 10 % vyššia v porovnaní s klasickou sorpciou. Vplyv mikrovlnnej energie na zníženie Cd iónov v pôde nebol pri daných podmienkach výrazný.

Záver

Magnetické sorbenty sú úspešne využívané pri čistení vôd od iónov ťažkých kovov (Vaclavíková a kol., 2003, Karapinar, 2003). Predbežné výsledky poukazujú na možnosť aplikácie uvedenej metodiky odstraňovania Cd iónov z pôdy magnetickou separáciou za pri súčasnom použití magnetických sorbentov. Magnetický sorbent, ktorý vznikol ako odpad hydrometalurgického procesu je polykomponentný materiál, ktorý má sorpčnú schopnosť do $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a jeho výťažnosť do magnetického produktu nedosahuje 100 %. Preto v ďalšom výskume je nutné optimalizovať podmienky procesu dekontaminácie pôdy magnetickým sorbentami a predovšetkým hľadať nové magnetické sorbenty s vyššou sorpčnou schopnosťou a magnetickými vlastnosťami dostatočnými pre ich odseparovanie z pôdy magnetickým spôsobom.

Príspevok vznikol v rámci riešenia úlohy Štátneho programu výskumu a vývoja „High Tech a nové technológie pre oblasť získavania a spracovania nerudných surovín“ Ev. č. úlohy: 2004 SP26/028OC00/028OC01.

Literatúra - References

- Makovníková, J., Barančíková, G., Dlapa, P., Dercová, K.: Anorganické kontaminanty v pôdnom systéme. *Chem. Listy* 100, 2006, 424 – 432.
- Macášek, F., Bartoš, P.: A Magnetic Sorbent for Radiocesium Removal from Suspension. *Abstracts of the 8th Int. conf. SIS 99, Stará Lesná, 1999*, 76
- Václavíková, M., Hredzák, S., Jakabský, Š.: Slovakian Industry By-products in Intensification of Wastewater Treatment Processes. In: *Abstract Booklet of the 1st meeting of the NATO CCMS Pilot Study on CPP-Phase II, Italy, 2003*, 45.
- Karapinar, N: Magnetic separation of ferrihydrite from wastewater by magnetic seeding and high-gradient magnetic separation, *International Journal of Mineral Processing, Volume 71, Issues 1-4, 22 September 2003*, 45-54.