

EWA MAKOSZ*

ZASTOSOWANIE SYNTETYCZNEGO ANALCYMU DO USUWANIA METALI CIĘŻKICH Z ROZTWORÓW WOD- NYCH

Streszczenie

W pracy omówiono wyniki badań dotyczące możliwości sorpcji metali ciężkich – Pb i Ni na syntetycznym analcymie, uzyskanym na bazie popiołów lotnych. Analcym uzyskany w wyniku syntezy metodą hydrotermiczną z aktywacją alkaliczną. Sorpcję prowadzono w roztworze o stężeniu 4,70 mgPb/dm³ i 4,60 mgNi/dm³, w objętości 50 ml; środowisku dynamicznym (mieszanie analcymu w roztworze), czasie: 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, i 24 h; temperaturze pokojowej; przy ciśnieniu atmosferycznym. Stężenia metalu w roztworze oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP- AES). Sorpcja zarówno ołowiu, jak i niklu na syntetycznym analcymie, była bardzo wysoka i niezależnie od czasu, w którym prowadzono badania. Usuwanie ołowiu z roztworu wynosiło powyżej 98%, zaś niklu powyżej 97%. Syntetyczny analcym może być stosowany do obniżenia stężeń takich metali ciężkich jak ołów i nikiel. Efektywność procesu sorpcji niklu i ołowiu na analcymie jest wyższa w porównaniu z sorpcją tych związków na syntetycznym zeolicie typu NaP1.

Słowa kluczowe: analcym, NaP1, metale ciężkie, sorpcja, roztwory wodne

WSTĘP

Działalność człowieka prowadzi do powstawania znacznych ilości odpadów, które są jednym z największych zagrożeń środowiska naturalnego, w tym wód naturalnych. Są to przede wszystkim ścieki przemysłowe, rolnicze oraz powstające w gospodarstwach domowych. Wśród zanieczyszczeń przedostających się do środowiska wodnego, szczególnie niebezpieczną grupą substancji są metale ciężkie, takie jak: ołów, cynk, nikiel, mangan, kadm, rtęć i inne. Stanowią one

* Politechnika Śląska, Gliwice

duże zagrożenie dla zdrowia oraz życia organizmów, ze względu na dużą toksyczność i zdolność do bioakumulacji [Seńczuk 1999].

Ołów należy do pierwiastków grupy 14, czyli węglowców, a jego gęstość wynosi $11,3 \text{ g/cm}^3$. Ołów w skorupie ziemskiej występuje głównie w postaci minerałów, takich jak np. galena (PbS), cerusyt (PbCO_3), kroit (PbCrO_4) i anglezyt (PbSO_4).

W czystych wodach podziemnych ołów występuje powszechnie, najczęściej w stężeniach rzędu $1\text{-}10 \mu\text{g/l}$. Może on migrować w wodach podziemnych w formie jonów prostych i złożonych, koloidów oraz w formie zaadsorbowanej na cząsteczkach zawieszin w wodach mętnych [Witczak i in. 2013].

Do głównych źródeł skażenia środowiska ołowiem należą: pyły w gazach spalinowych (spalanie paliw kopalnych), farby ołowiowe, lakiery stosowane w naczyniach kuchennych, składniki materiałów lutowniczych, rury wodociągowe (dawniej), pestycydy, śrut ołowiany, wydobywanie rud ołowiu i ich wytop [Allo-way i Ayres 1999; Klevay 1987; Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Nikiel należy do pierwiastków grupy 10, czyli do *niklowców*. Ulega on sorpcji na minerałach ilastych, wodorotlenkach żelaza i manganu oraz substancjach organicznych. Wysokie stężenia niklu w wodach podziemnych mogą być związane z zanieczyszczeniami antropogenicznymi. Bogate w nikiel są ścieki kopalniane, ścieki przemysłu metalurgicznego, ceramicznego i szklarskiego. Wysoką zawartością niklu charakteryzują się również ścieki komunalne i osady ściekowe, co stwarza niebezpieczeństwo przy ich wykorzystaniu rolniczym. Nikiel może przenikać do wód podziemnych ze ścieków. Aktualnie ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego nie mogą zawierać więcej niż 100 lub $500 \mu\text{gNi/L}$, zależnie od rodzaju ścieków [RMS 2014].

Najczęściej spotykane stężenia niklu w wodach podziemnych, nie będących w kontakcie ze skałami zasadowymi i złożami metali kolorowych, mieszczą się w przedziale $1\text{-}5 \mu\text{g/L}$. Stężenia niklu w roztworach glebowych są zazwyczaj rzędu kilku do kilkudziesięciu $\mu\text{g/L}$ [Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Według Perelmana, nikiel, podobnie jak szereg innych metali, dobrze migruje w środowisku wód kwaśnych i słabo kwaśnych. Wyraźnie słabsze są jego zdolności migracyjne w wodach obojętnych i zasadowych zwłaszcza środowiska redukcyjnego [Perelman 1982].

Nadmiar niklu w organizmie człowieka uszkadza błony śluzowe oraz szpik kostny i wywołuje choroby nowotworowe [Kabata-Pendias i Pendias 1999; Seńczuk 2005]. Niedobór niklu jest również szkodliwy, gdyż obniża poziom hemoglobiny, upośledza funkcje wątroby oraz wywołuje zmiany skórne.

Sorpcja metali ciężkich na zeolitach syntetycznych może być zbliżona do sorpcji na zeolitach naturalnych.

Celem pracy jest określenie możliwości sorpcji metali ciężkich, takich jak Pb i Ni, na syntetycznym zeolicie, uzyskanym w wyniku hydrotermicznej syntezy z alkaliczną aktywacją.

METODYKA

Próbka syntetycznego analcyumu pochodziła z syntezy hydrotermalnej przeprowadzonej na popiele lotnym, pochodzącym z elektrowni, gdzie wykorzystywane są kotły pyłowe opalane węglem kamiennym. Syntezę przeprowadzono stosując naważkę 100g popiołu lotnego, roztworem aktywującym o stężeniu 1M NaOH.

Do badań sorpcji ołowiu i niklu każdorazowo pobrano uzyskaną podczas hydrotermicznej syntezy próbkę analcyumu w ilości 1 g/50ml roztworu metalu. Roztwory metali sporządzono: dla Pb – z azotanu (V) ołowiu $Pb(NO_3)_2$, a dla Ni – z sześciowodnego chlorku niklu $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Stężenia metali w roztworach ustalono tak, aby były kilkukrotnie większe od dopuszczalnych zawartości w wodach powierzchniowych oraz wprowadzanych do wód i do ziemi [Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r.].

Sorpcję prowadzono w roztworach o stężeniu adsorbentu $4,70 \text{ mgPb/dm}^3$ i $4,60 \text{ mgNi/dm}^3$ w objętości 50 ml, w środowisku dynamicznym (mieszanie analcyumu w czasie). Czas mieszania wynosił: 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, i 24 h, w temperaturze pokojowej oraz przy ciśnieniu atmosferycznym.

Stężenie metalu w roztworze przed sorpcją i po sorpcji oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES). Procentowy stopień usuwania metalu z roztworu obliczono na podstawie wzoru:

$$R_s = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%$$

gdzie: C_o – początkowe stężenie metalu w roztworze (w mg/dm^3), C_e – końcowe stężenie metalu w roztworze po sorpcji (w mg/dm^3).

WYNIKI BADAŃ

Początkowe stężenie ołowiu w roztworze ($4,70 \text{ mg/dm}^3$) było około dziesięciokrotnie większe od dopuszczalnego stężenia tego metalu w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi. Na podstawie wyników badań procesu sorpcji metalu na syntetycznym analcyumie prowadzonej w czasie od 0,5 do 24 h (tab. 1), stwierdzono, że najmniejsze stężenie metalu w roztworze uzyskano w wyniku sorpcji prowadzonej w czasie 0,5 h i wyniosło ono poniżej 0,01 ppm (rys. 1), co daje skuteczność usuwania tego metalu z roztworu.

Stężenie Pb po 1 h procesu sorpcji wzrosło w roztworze, podobnie po czasie 2 i 4 h. Po 8 h sorpcji stwierdzono powtórne obniżenie stężenia z 98,8% efektywnością usuwania metalu z roztworu. Można sądzić, że zmiany stężeń metalu w miarę upływu czasu sorpcji spowodowane były ustalaniem się równowagi

tego procesu. Proces sorpcji zachodzi bardzo dynamicznie, stąd istnieją trudności w prognozowaniu zjawiska sorpcja/desorpcja zachodzącego między mobilnością metalu z roztworu do zeolitu i z zeolitu do roztworu.

Początkowe stężenie niklu w roztworze ($4,60 \text{ mg/dm}^3$), podobnie jak ołowiu było około dziesięciokrotnie większe od dopuszczalnego stężenia tego metalu w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi.

Wyniki badań procesu sorpcji metalu na analcymie prowadzonej w czasie od 0,5 do 24 h (tab. 1) wykazują, że najmniejsze stężenie metalu w roztworze uzyskano po sorpcji prowadzonej w czasie 24 h. Wyniosło ono poniżej 0,01 ppm (rys. 1), co daje efektywność usuwania metalu z roztworu powyżej 99,8%.

Stężenie Ni po 2 h procesu sorpcji wzrosło, a po 8 h powtórnie obniżyło się osiągając 97,8% efektywność usuwania metalu z roztworu. Można sądzić, podobnie jak w przypadku ołowiu, że zmiany stężeń w miarę upływu czasu sorpcji spowodowane były ustalaniem się równowagi tego procesu.

Sorpcja ołowiu i niklu na syntetycznym analcymie, po różnym czasie sorpcji, była bardzo wysoka i niezależnie od czasu, w którym prowadzono badania, usunięcie ołowiu z roztworu wyniosło $> 98\%$, natomiast niklu $> 97\%$.

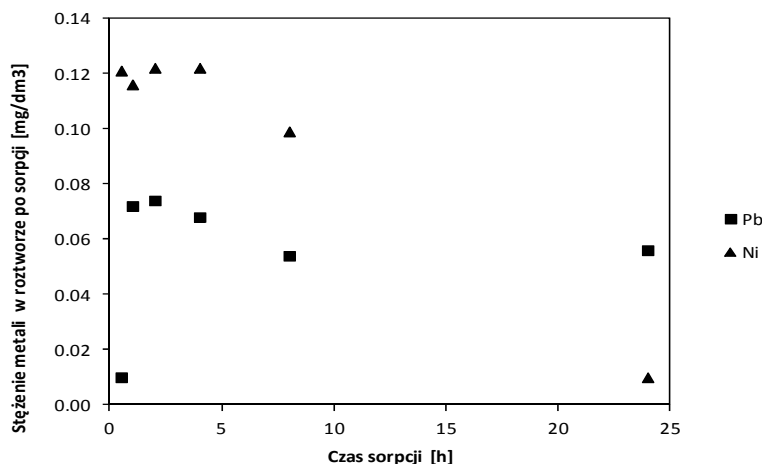
Tab. 1. Stężenia i efektywność usuwania Pb i Ni z roztworu w czasie procesu sorpcji na syntetycznym analcymie

Tab. 1. Concentration of Pb and Ni in solution after sorption (during time) on synthetic analcime and percentage reduction of metal concentration in solution

Czas sorpcji [h]	Stężenie Pb w roztworze po sorpcji [mg/dm^3]	Efektywność usuwania Pb z roztworu [%]	Stężenie Ni w roztworze po sorpcji [mg/dm^3]	Efektywność usuwania Ni z roztworu [%]
0,5	<0,01	99,8	0,121	97,4
1,0	0,072	98,5	0,116	97,5
2,0	0,074	98,4	0,122	97,3
4,0	0,068	98,5	0,122	97,3
8,0	0,054	98,8	0,099	97,8
24,0	0,056	98,8	< 0,01	99,8

Porównanie uzyskanych wyników sorpcji ołowiu na syntetycznym analcymie z wynikami badań uzyskanymi dla syntetycznego zeolitu typu NaP1 [Adamczyk i in. 2011], (tab. 2) wykazuje że:

- najwyższe procentowe redukcję obniżenie stężenia Pb w roztworze rzędu 99,8% uzyskano już po 0,5 godzinnej sorpcji na syntetycznym analcymie,
- największą procentową efektywność (99,2%) obniżenia stężenia ołowiu w procesie sorpcji na syntetycznym NaP1 uzyskano po czasie 4 godzin.



Rys. 1. Usuwanie Pb i Ni w czasie sorpcji na syntetycznym analcymie
 Fig. 1. The sorption Pb and Ni on synthetic analcime during time

Tab. 2. Procentowe obniżenie stężenia Pb i Ni z roztworu w wyniku sorpcji (w czasie) na syntetycznym zeolicie NaP1 oraz syntetyczny analcymie

Tab. 2. The percentage reduction of Pb and Ni concentration in the solution after sorption (during time) on the synthetic zeolite and the synthetic NaP1 and the synthetic analcime

Czas sorpcji [h]	Syntetyczny NaP1 (Adamczyk i in. 2011)		Syntetyczny analcym	
	Pb [%]	Ni [%]	Pb [%]	Ni [%]
0,5	99,0	90,1	99,8	97,4
1,0	98,8	92,9	98,4	97,5
2,0	98,7	90,5	98,4	97,3
4,0	99,2	95,2	98,5	97,3
8,0	99,1	95,1	98,8	97,8
24,0	97,9	71,4	98,8	99,8

Sorpcja ołowiu na syntetycznym zeolicie typu NaP1, podobnie jak w przypadku syntetycznego analcymu, była bardzo wysoka i wynosiła powyżej 97%. Skuteczność usuwania ołowiu z roztworów w procesie sorpcji na syntetycznych zeolitach jest więc porównywalna.

Porównanie wyników badań sorpcji niklu na syntetycznym analcymie z wynikami sorpcji tego metalu na syntetycznym zeolicie typu NaP1 [Adamczyk i in. 2011] pozwala na stwierdzenie stwierdzić, że (tab. 2):

- najwyższe 99,8% obniżenie stężenia niklu w roztworze na analcymie uzyskano po 24 godzinach,
- największe 95,2% obniżenie stężenia metalu w roztworze uzyskano po zastosowaniu syntetycznego NaP1 w czasie 4 godzin.

Sorpcja niklu na syntetycznym analcymie była bardzo wysoka i wynosiła powyżej 97% niezależnie od czasu sorpcji. Sorpcja niklu na syntetycznym zeolicie typu NaP1 była bardziej zróżnicowana w czasie:

- sorpcja prowadzona w czasie 0,5-8 h powodowała usuwanie tego metalu z roztworu w zakresie od 90 do 95%,
- wydłużenie czasu sorpcji do 24 h spowodowało usuwanie niklu na poziomie 71%.

Różnice te mogły być spowodowane desorpcją niklu z zeolitu do roztworu. Do usuwania niklu z roztworów w procesie sorpcji bardziej stabilnym zeolitem jest syntetyczny analcym a nie syntetyczny zeolit typu NaP1.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski.

- Zastosowanie syntetycznego analcymu do usuwania ołowiu i niklu z roztworów wskazuje na wysoką skuteczność procesu sorpcji. Stężenie tych metali ciężkich obniżyło się o ponad 98% w przypadku Pb i o ponad 97% dla Ni.
- Najwyższe 99,8% obniżenie stężenia ołowiu uzyskano już po 0,5 h prowadzenia sorpcji na syntetycznym analcymie. Podobną wysoką skuteczność sorpcji ołowiu wykazywano dla syntetycznego zeolitu typu NaP1.
- Najwyższe 99,8% obniżenie stężenia niklu w roztworze na syntetycznym analcymie uzyskano po 24 h sorpcji. Niezależnie od czasu sorpcji, skuteczność usuwania niklu była bardzo wysoka. Sorpcja niklu na syntetycznym zeolicie typu NaP1 była bardziej zróżnicowana w porównaniu do sorpcji przeprowadzonej na syntetycznym analcymie.
- Wyniki badań wskazują, że sorpcja niklu z roztworów, prowadzona na syntetycznym analcymie, jest bardziej skuteczna w porównaniu do syntetycznego zeolitu typu NaP1.
- Syntetyczny analcym może być skutecznym sorbentem do usuwania ołowiu i niklu z roztworów.

LITERATURA

1. ADAMCZYK, Z.; GRUCHOCIAK, E., LOSKA; NOWIŃSKA, K.; 2011. Sorpcja metali ciężkich na syntetycznym zeolicie typu NaP1, *Górnictwo i Geologia*, Tom 6, z.3.
2. ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C.; 1999. *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, Wyd. PWN, Warszawa.
3. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS H.; 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. PWN, Warszawa.
4. KLEVAY, L.M.; 1987. Metals as nutritional factors, w: Brown S.S., Kodama Y. (red.), *Toxicology of metals. Clinical and experimental research*, Wyd. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. 2014 poz. 1800.
6. SEŃCZUK, W.; 1999. *Toksykologia*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
7. WITCZAK, S.; KANIA, J.; KMIĘCIK, E.; 2013. *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod i oznaczania*, Copyright by Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.

APPLICATIONS OF SYNTHETIC ANALCIME FOR REDUCTION OF HEAVY METALS IN WATER SOLUTIONS

S u m m a r y

The paper presents the possibility of sorption of heavy metals – Pb and Ni on synthetic analcime, obtained on the basis of fly ash. The analcime was synthesized by hydrothermal method with alkaline activation. The sorption was carried out in solution with concentration 4,70 mgPb/dm³ and 4,60 mgNi/dm³, volume of a solution of 50 ml in dynamic environment (mixing suspension of the product of hydrothermal synthesis in solution), time: 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, and 24 h; room temperature; at atmospheric pressure. The concentration of metal in the solution was determined using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES). Sorption for both Pb and Ni synthetic analcime at different sorption time was very high, and regardless of the time of the study, the reduction of Pb from the solution was higher than 98%, and the reduction of Ni above 97%.

Key words: analcime, NaP1, heavy metals, sorption, water solutions