

Sposób sorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób sorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych, zwłaszcza ołowiu, kadmu oraz kobaltu.

5 Rosnąca obecnie świadomość zagrożeń wynikających z zanieczyszczenia środowiska naturalnego sprawia, że koniecznością stało się regularne kontrolowanie zawartości pierwiastków i substancji toksycznych w powietrzu, glebie i żywności co wynika też z publikacji autorów Kocjan R., Kot A. i Ptasieński H. pt. „Zawartość chromu, cynku, miedzi, niklu, kadmu i ołowiu w warzywach i owocach z terenów Stalowej Woli”, Bromatol. Chem. Toksykol. 2002, (1), s. 31-38. W obecnych czasach działalność człowieka prowadzi do powstawania 10 znacznych ilości odpadów, które są jednym z największym zagrożeń środowiska naturalnego, w tym wód naturalnych. Są to przede wszystkim ścieki przemysłowe, rolnicze oraz powstające w gospodarstwach domowych. Wśród zanieczyszczeń dostających się do wód szczególnie niebezpieczną grupą substancji są metale ciężkie, takie jak: ołów, kadm, rtęć i inne. Stanowią one duże zagrożenie dla 15 zdrowia oraz życia organizmów, ze względu na dużą toksyczność i zdolność do bioakumulacji jak to potwierdza w swej publikacji pt. „Toksykologia” W. Seńczuk, Warszawa, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 1999.

20 Do konwencjonalnych technik usuwania metali ciężkich z wody i ścieków zalicza się między innymi chemiczne wytrącanie, odwróconą osmozę, odparowanie i wymianę jonową co przedstawiono w publikacjach autorstwa Al-Qodah Z. pt. „Biosorption of heavy metals ions from aqueous solutions by activated sludge” Desalination, 196, 2006, 164–176.1, jak również Uluozlu O.D., Sari A., Tuzen M., Soylak M. pt. “Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen

- 25 (Parmelina tiliaceae) biomass”, Bioresource Technology, 99, 2008, 2972–2980.
 Metody te posiadają wiele zalet, jednak często okazują się mało efektywne przy
 niskich stężeniach, generują toksyczne osady i są kosztowne, co wynika z kolei
 z publikacji Gupta S., Kumar D., Gaur J.P. pt. „Kinetic and isotherm modeling of
 lead(II) sorption onto some waste plant materials”, Chemical Engineering Journal,
 30 148, 2009, 226–233.

W wystąpieniu dotyczącym eliminacji jonów ołowiu za pomocą sorbentów naturalnych na międzynarodowej konferencji na temat zarządzania środowiskiem w aspekcie zrównoważonego rozwoju terenów uprzemysłowionych Sanak-Rydlewska dokonała oceny wybranych, dotychczas stosowanych metod
 35 wydzielania metali z roztworów wodnych, z którego wynika, że:

- chemiczne strącanie i filtracja cechuje się niskimi kosztami i prostotą ale do wad tego sposobu należy zaliczyć możliwość stosowania dla dużych stężeń, mała efektywność, trudny rozdział i to że w końcowym rezultacie powstaje osad;
- 40 • metody elektrochemiczne pozwalają odzyskać metal ale mogą być stosowane dla dużych stężeń i są bardzo kosztowne;
- odwrócona osmoza pozwala uzyskać czystą wodę do ponownego użycia ale wymaga stosowania wysokich ciśnień jak również istnieje trudność w uzyskaniu ciągłości procesu z uwagi na zatykanie się membran;
- 45 • wymiana jonowa należy do metod efektywnych, również istnieje możliwość odzysku metali ale jest wrażliwa na zawiesiny. Poza tym występuje duży koszt z uwagi na stosowanie odpowiednich żywic;
- odparowanie pozwala na uzyskanie czystej wody do ponownego użycia, ale wiąże się z dużym zużyciem energii i wysokimi kosztami, poza tym
 50 pozostaje osad.

Z kolei z polskiego opisu patentowego zgłoszenia nr P.327273 pt. „Preparat do oczyszczania ścieków zawierających metale ciężkie oraz sposób wytwarzania preparatu do oczyszczania ścieków zawierających metale ciężkie” wynika, że preparat do oczyszczania ścieków zawierających metale ciężkie powstaje w wyniku
 55 reakcji zachodzących w reaktorze na skutek mieszania zmielonego węgla kamiennego i/lub węgla brunatnego ze zmielonym kamieniem wapiennym w strefie temperatur 527 K do 1327 K. Dodatkowo preparat może zawierać modyfikatory w postaci wapna palonego lub hydratyzowanego, węglanu sodu lub węglanu

potasu. Sposób otrzymywania preparatu polega na tym, że przez jedne dysze
60 w ścianie reaktora doprowadza się pył z węgla kamiennego i/lub brunatnego, zaś
przez drugie dysze równocześnie doprowadza się zmielony kamień wapienny
o wielkości ziarna od 0 - 30 mm i zawartości CaCO₃ w strefę temperatur 527 K do
1327 K i doprowadza się do wymieszania i przereagowania mieszaniny.

Również w polskim opisie patentowym zgłoszenia nr P.336188 pt. „Sorbenty
65 krzemionkowe wiążące efektywnie metale ciężkie” przedstawiono nowe sorbenty
krzemionkowe, wiążące efektywnie metale ciężkie z wody. Sorbenty
charakteryzują się tym, że zawierają aminoalkohol, korzystnie etanoloaminę lub 3-
amino-1-propanol, związany powierzchniowo z silikażelem w ilości 3,5 - 4,5%
wagowych aminoalkoholu albo zawierają kompleks etanoloaminy z octanem lub
70 chlorkiem magnezu związany powierzchniowo z silikażelem w ilości 4,5 - 5%
wagowych kompleksu etanoloaminy z solą magnezu albo zawierają kompleks
etanoloaminy z chlorkiem glinu związany powierzchniowo z silikażelem w ilości
4,7 - 5% wagowych kompleksu etanoloaminy z chlorkiem glinu. Nowe sorbenty
krzemionkowe charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami
75 sedymentacyjnymi. Są proste w wykonaniu i stosowaniu. Można je stosować jako
wypełnienie kolumn, a opakowane tkaniną o odpowiedniej gęstości i zanurzone w
cieczy skutecznie ją oczyszczają. Mogą być stosowane do oczyszczania ścieków
przemysłowych z metali ciężkich, a także odpadów radioaktywnych.

Alternatywę dla istniejących rozwiązań może stanowić zastosowanie procesu
80 biosorpcji. Rolę sorbentów naturalnych mogą pełnić różnorodne materiały
organiczne. Mogą to być odpady pochodzące z przemysłu spożywczego,
drzewnego i pozostałości z przemysłu rolniczego. Do tej grupy odpadów można
zaliczyć m.in. obierki z owoców i warzyw, łuski orzechów, pestki, słomę oraz korę
drzewną itp.

85 Z publikacji autorstwa Agnieszki Goli i Stanisławy Sanak-Rydlowskiej pt.
„Sorpcja jonów metali toksycznych z roztworów wodnych na odpadach
naturalnych”, *Górnictwo i Geoinżynieria*, 34, 4/1, 2010 wynika, że funkcje
sorbentów naturalnych z powodzeniem mogą spełniać także odpady pochodzące
z innych gałęzi przemysłu. Potwierdzeniem tego są badania wykonane na
90 odpadowym pyłe tytoniowym. Materiał ten wykorzystano do wydzielania z
roztworów wodnych jonów metali ciężkich, takich jak: Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺
i Ni²⁺. Dodatkowo, wykonano doświadczenia dla układów jedno-

i wieloskładnikowych. W tym przypadku wykorzystano pył o uziarnieniu $1 \div 2$ mm, badania wykonano przy pH $6,5 \div 7,2$ dla stężenia sorbentu 1 g/dm^3 . Maksymalna pojemność sorpcyjna pyłu tytoniowego w stosunku do jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} w układach jednoskładnikowych wyniosła odpowiednio: 39,6; 36,0; 29,6, 25,1 i 24,5 mg/g. Wykazano również, że obecność innych jonów metali ciężkich w roztworze istotnie wpływa na proces adsorpcji. Izotermi uzyskane dla jedno- i wieloskładnikowych układów są różne. Ilość składników w roztworze zmienia selektywność sorbentu. Stwierdzono, że dla układów wieloskładnikowych selektywność maleje w szeregu, $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, podczas gdy dla roztworów jednoskładnikowych zachowana jest następująca kolejność: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$.

Okazało się, że można uzyskać bardzo wysoki stopień oczyszczenia roztworu wodnego zanieczyszczonego metalami ciężkimi takimi jak ołów, kadm i kobalt stosując sposób sorpcji zgodny z wynalazkiem, który charakteryzuje się tym, że sorbent naturalny stanowią szyszki modrzewiowe, które po wysuszeniu do stanu powietrzno-suchego rozdrabnia się do ziaren o średnicy, korzystnie poniżej 0,5 mm. Tak przygotowany sorbent wprowadza się do skażonego roztworu wodnego podlegającego oczyszczaniu w ilości co najmniej $2,5 \text{ g na } 1 \text{ dm}^3$ roztworu i po wymieszaniu korzystnie po 30 minutach dokonuje się odfiltrowania mieszaniny, uzyskując wodę zdatną do ponownego użycia.

Sposób sorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych zgodny z wynalazkiem charakteryzuje się niskimi kosztami, jak również jest w pełni ekologiczny. Szyszki modrzewiowe są łatwe do pozyskania a nieskomplikowana procedura ich zastosowania do oczyszczania wody umożliwia stosowanie tego sposobu w indywidualnych gospodarstwach domowych, co było niemożliwe przy sposobach wcześniej opisanych w przytoczonych publikacjach, jak również opisach patentowych P.327273 i P.336188. Poza tym, zasługująca na szczególne podkreślenie, jest duża jego efektywność.

Sposób ten przedstawiono w przykładowych wykonaniach.

Przykład 1

Pobrano 1 kg szyszek modrzewiowych, które suszono w warunkach laboratoryjnych do stanu powietrzno – suchego, a następnie poddano je homogenizacji przy użyciu młynka laboratoryjnego. Otrzymano jednorodny produkt o średnicy ziaren poniżej 0,5 mm.

Spreparowano roztwór wodny o skażeniu metalami ciężkimi – ołów, kadm, kobalt na poziomie $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ co odpowiada skrajnie wysokiemu skażeniu cieczy występującemu w przyrodzie. Tak przygotowany roztwór z symulowanym zanieczyszczeniem metalami ciężkimi podzielono na 3 próbki w ilości 20 ml każda i dodano do nich po 0,05 g sproszkowanej szyszki modrzewiowej. Następnie po upływie kolejnych czasów dla odpowiednich próbek to jest 10, 20, 30 minut dokonano przesącza mieszaniny przez filtr bibułowy i zmierzono pozostałą zawartość metali ciężkich w roztworze. Całość procedury przeprowadzona była w warunkach laboratoryjnych w temperaturze pokojowej.

Otrzymano wyniki jak w tabeli poniżej:

Czas sorpcji [min]	Ilość pozostałych metali w roztworze [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]	Procent zaabsorbowanego metalu [%]
140	Pb - 0,1	Pb - 90
	Cd - 0,15	Cd - 85
	Co - 0,30	Co - 70
145	Pb - 0,07	Pb - 93
	Cd - 0,14	Cd - 86
	Co - 0,28	Co - 72
150	Pb - 0,05	Pb - 95
	Cd - 0,1	Cd - 90
	Co - 0,2	Co - 80

150 Przykład 2.

Pobrano 1 kg szyszek modrzewiowych, które suszono w warunkach laboratoryjnych do stanu powietrzno – suchego, a następnie poddano je homogenizacji przy użyciu młynka laboratoryjnego. Otrzymano jednorodny produkt o średnicy ziaren poniżej 0,5 mm.

155 Spreparowano roztwór wodny o skażeniu metalami ciężkimi – ołów, kadm, kobalt na poziomie $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ co odpowiada skrajnie wysokiemu skażeniu cieczy występującemu w przyrodzie. Tak przygotowany roztwór z symulowanym zanieczyszczeniem metalami ciężkimi podzielono na 2 próbki w ilości 20 ml każda i dodano do nich po 0,05 g sproszkowanej szyszki modrzewiowej. Następnie po upływie kolejnych czasów dla odpowiednich próbek tj. 60, 120 minut dokonano

przesącza mieszaniny przez filtr bibułowy i zmierzono pozostałą zawartość metali ciężkich w roztworze. Całość procedury przeprowadzona była w warunkach laboratoryjnych w temperaturze pokojowej.

Otrzymano wyniki jak w tabeli poniżej:

165

170

Czas sorpcji [min]	Ilość pozostałych metali w roztworze [mg*L ⁻¹]	Procent zaabsorbowanego metalu [%]
60	Pb – 0,03	Pb - 97
	Cd – 0,05	Cd - 95
	Co – 0,15	Co - 85
120	Pb – 0,015	Pb – 98,5
	Cd – 0,05	Cd - 95
	Co – 0,015	Co - 85

Biuro Patentowe
nr ewidencyjny 793
ul. Złota 11, 01-224 Warszawa

691560040
UNIwersytet Rzeszowski
ul. Rejtana 16 C, 35-959 Rzeszów
tel. 017 872 10 00

P.O. REKTOR
Uniwersytetu Rzeszowskiego
prof. dr hab. Sylwester Czopek