

Zdzisław ADAMCZYK, Emilia GRUCHOCIAK, Krzysztof LOSKA,
Katarzyna NOWIŃSKA
Politechnika Śląska, Gliwice

SORPCJA METALI CIĘŻKICH NA SYNTETYCZNYM ZEOLICIE TYPU NaP1

Streszczenie. W artykule przedstawiono możliwości sorbowania w czasie jonów Zn, Ni, Pb i Mn, na syntetycznym zeolicie typu NaP1, wyprodukowanym na bazie popiołów z PGE Elektrowni Opole SA. Badania sorpcji tych metali ujawniły, że równowaga procesu ustalała się w bardzo krótkim czasie – około 2 godzin. Procentowy stopień redukcji stężenia Zn, Pb i Mn w roztworze z zastosowaniem zeolitu NaP1 był bardzo wysoki i wynosił zwykle powyżej 97%. Procentowy stopień redukcji stężenia Ni wynosił od 71,41 do 95,22% w różnych odcinkach czasowych sorpcji, co świadczy o bardzo wysokiej dynamice procesu sorpcji lub też dużej ruchliwości kationów tego metalu w układzie roztwór-sorbent.

SORPTION OF HEAVY METALS IN SYNTHETIC ZEOLITE TYPE NaP1

Summary. The paper presents possibilities of Zn, Ni, Pb and Mn ions sorption during time on the synthetic zeolite type NaP1, made on the basis of „Opole” Power Plant ashes. The sorption studies showed that equilibrium of process had been established during very short period of time- about 2 hours. Percentage sorption degree of Zn, Pb and Mn concentration in solution with using zeolite NaP1 was very high – averaged above 97%.

Percentage sorption degree of Ni concentration – averaged from 71,41 to 95,22% in different length of sorption time. It proves about very high dynamics of sorption process or high mobility of metal's cations in solution-zeolite system.

Zeolite NaP1 used to studies is probably able to absorb much larger amounts of heavy metals ions from waste water than solutions prepared for studies.

1. Wprowadzenie

Zeolity naturalne mogą z powodzeniem zastąpić piasek kwarcowy i znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu wody i ścieków jako materiał filtracyjny, wykazują bowiem powinowactwo

do jonów amonowych, metali ciężkich oraz alkalicznych, np. klinoptylolit łatwo adsorbuje jony Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} i inne [10, 14].

Wyznaczone w badaniach izotermi sorpcji jonów na zeolitach pozwalają stwierdzić, że we wszystkich przypadkach równowaga procesu sorpcji ustala się już po czasie $t = 2\text{h}$ [3, 6, 8, 15, 16,]. Jednocześnie wyniki badań wykazały, że największa skuteczność usuwania jonów metali przy zastosowaniu zeolitów występuje dla jonów kobaltu, cynku, kadmu i manganu. W badaniach stwierdzono przekroczenia wartości równowagowej dla układu zeolit-roztwór, co może oznaczać, że z dużą skutecznością można usuwać jony tych metali z roztworów o wysokich stężeniach [2, 5, 7, 9, 11, 17, 18, 19, 20, 21, 22].

Sorpcja metali na zeolitach syntetycznych może być zbliżona do sorpcji na zeolitach naturalnych, jednakże na ten temat istnieje niewiele prac. Wyniki niektórych badań [4] wskazują na dziesięciokrotnie większą wydajność zeolitów syntetycznych w stosunku do naturalnych (klinoptylolitu). Na przykład wydajność zeolitu NaP1 w stosunku do jonów chromu, niklu, cynku i miedzi wynosiła 0,838 mmolCr/g, 0,342 mmolNi/g, 0,499 mmolZn/g, 0,795 mmolCu/g, podczas gdy wydajność klinoptylolitu wynosiła odpowiednio 0,079 mmolCr/g, 0,034 mmolNi/g, 0,053 mmolZn/g oraz 0,093 mmolCu/g. Wydaje się zatem celowe prowadzenie badań dotyczących sorpcji metali na zeolitach syntetycznych w aspekcie ich szerszego wykorzystania.

Celem pracy jest określenie możliwości sorbowania jonów Zn, Ni, Pb i Mn na syntetycznym zeolicie typu NaP1, wyprodukowanym z popiołów PGE Elektrowni Opole SA.

2. Metodyka badań

Próbka materiału – zeolitu typu NaP1 – pochodziła z syntezy hydrotermalnej przeprowadzonej na popiele elektrownianym z PGE Elektrowni Opole SA, który został uzyskany w następujących warunkach: temperatura syntezy – 170°C , czas syntezy – 4 godziny, roztwór hydrotermalny o stężeniu 1,16 M NaOH, warunki dynamiczne (zastosowano mieszadło elektryczne w trakcie syntezy) [1].

Do badań sorpcji metali ciężkich każdorazowo pobrano uzyskaną podczas syntezy próbkę materiału w ilości 1 g. Roztwory metali sporządzono z następujących soli: siarczan cynku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, chlorek niklu $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, azotan ołowiu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, siarczan manganu $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Stężenia jonów metali dobrano tak, aby były kilkukrotnie większe od

dopuszczalnych ilości w wodach powierzchniowych oraz wprowadzanych do wód i do ziemi [12].

Sorpcję prowadzono w roztworach o stężeniach adsorbentu: 3,87 mgZn/dm³; 4,60 mgNi/dm³; 5,61 mgPb/dm³; 5,09 mgMn/dm³, przy objętości próbki 50 cm³, w środowisku dynamicznym (mieszanie zawiesiny zeolitu w roztworze). Czas mieszania zeolitu z roztworem wynosił: 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h i 24 h, w temperaturze pokojowej oraz przy ciśnieniu atmosferycznym.

Stężenia metali w roztworze oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, na spektrofotometrze spectrAA 880 firmy VARIAN. Procentowy stopień usunięcia metalu z roztworu obliczono ze wzoru:

$$R_s = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100, \quad (1)$$

gdzie C_o – wyjściowe stężenie metalu w roztworze (w mg/dm³), C_e – końcowe stężenie metalu w roztworze po sorpcji (w mg/dm³).

3. Wyniki badań i ich omówienie

Początkowe stężenie cynku w roztworze (3,87 mg/dm³) było około dwukrotnie większe od dopuszczalnej wartości tego metalu w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi [12]. W tabelicy 1 przedstawiono stężenia Zn w roztworach po sorpcji prowadzonej w różnym czasie – od 0,5 do 24 godzin. Z tego zestawienia wynika, iż najmniejsze stężenia metalu w roztworze uzyskano po sorpcji prowadzonej w czasie 2 godzin. Stężenie to wynosiło 0,067 mgZn/dm³, co odpowiadało usunięciu cynku z roztworu rzędu 98%.

Tablica 1

Stężenia Zn w roztworze po sorpcji (w czasie) na zeolitach syntetycznych oraz procentowa redukcja stężenia metalu w roztworze

Czas sorpcji [h]	Stężenie Zn w roztworze po sorpcji [mg/dm ³]	Procentowy stopień redukcji stężenia metalu w roztworze [%]
0,5	0,114	97,05
1	0,117	96,98
2	0,067	98,27
4	0,088	97,72
8	0,091	97,65
24	0,082	97,88

Na uwagę zasługuje jednak fakt, iż wysoką procentową redukcję cynku uzyskano dla sorpcji prowadzonej już w czasie 0,5 godziny (97%), a wydłużenie czasu sorpcji powyżej 2 godzin nie powodowało drastycznych zmian stężenia tego metalu w roztworze. Można zatem wnioskować, że dobre efekty sorpcji cynku na syntetycznym zeolicie typu NaP1 uzyskuje się w krótkim czasie.

Podsumowując, sorpcja cynku na syntetycznym zeolicie typu NaP1 była bardzo wysoka i niezależnie od czasu, w którym zachodziła, redukcja metalu z roztworu nie spadła poniżej 96 %.

Początkowe stężenie niklu w roztworze wynosiło $4,60 \text{ mg/dm}^3$. Koncentracja tego metalu była zatem prawie dziesięciokrotnie większa od dopuszczalnej jego zawartości w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi [12]. W tablicy 2 przedstawiono stężenia niklu w roztworach po sorpcji prowadzonej w różnym czasie – od 0,5 do 24 godzin.

Tablica 2

Stężenia Ni w roztworze po sorpcji (w czasie) na zeolitach syntetycznych oraz procentowa redukcja stężenia metalu w roztworze

Czas sorpcji [h]	Stężenie Ni w roztworze po sorpcji [mg/dm^3]	Procentowy stopień redukcji stężenia metalu w roztworze [%]
0,5	0,456	90,09
1	0,328	92,86
2	0,436	90,52
4	0,220	95,22
8	0,224	95,13
24	1,315	71,41

Z tych danych wynika, iż najmniejsze stężenie niklu uzyskano w roztworze po sorpcji prowadzonej przez 4 i 8 godzin. Stężenie równowagowe było równe $0,220 \text{ mg/dm}^3$, a procentowy stopień usunięcia metalu z roztworu wynosił ok. 95%. Sorpcja na zeolicie, prowadzona w czasie od 0,5 do 2 godzin, prowadziła do 90 – 92% usunięcia jonów niklu. Zmiany stężenia niklu w roztworze mogą świadczyć o zachodzących na przemian procesach sorpcji metalu z roztworu oraz ługowania go z zeolitu do roztworu, czyli dynamicznym procesie sorpcji i desorpcji niklu na syntetycznym zeolicie typu NaP1. Na uwagę zasługuje fakt, iż po 24 godzinach sorpcji usunięcie metalu z roztworu było najmniejsze i wynosiło ok. 71%.

Podsumowując, należy stwierdzić, że sorpcja niklu na syntetycznym zeolicie typu NaP1 zachodziła bardzo dynamicznie. Skuteczność usunięcia tego metalu na zeolicie NaP1 powinna

być dodatkowo przebadana – być może sorpcja niklu prowadzona na większej masie zeolitu dałaby znacznie lepsze rezultaty.

Stężenie ołowiu w roztworze przed sorpcją ($5,61 \text{ mg/dm}^3$) było około jedenastokrotnie większe od dopuszczalnego stężenia tego metalu w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi [12]. Z tablicy 3 wynika (sorpcja metalu prowadzona w czasie od 0,5 do 24 godzin), że najmniejsze stężenie metalu w roztworze uzyskano po sorpcji prowadzonej w czasie 4 godzin – wyniosło ono $0,046 \text{ mgPb/dm}^3$, co daje 99,18% stopień usunięcia metalu z roztworu.

Tablica 3

Stężenia Pb w roztworze po sorpcji (w czasie) na zeolitach syntetycznych oraz procentowa redukcja stężenia metalu w roztworze

Czas sorpcji [h]	Stężenie Pb w roztworze po sorpcji [mg/dm^3]	Procentowy stopień redukcji stężenia metalu w roztworze [%]
0,5	0,054	99,04
1	0,065	98,84
2	0,074	98,68
4	0,046	99,18
8	0,051	99,09
24	0,068	97,88

Podobnie jak w przypadku sorpcji Ni, również stężenie Pb po 30 min. trwania procesu znacznie spadało, a następnie, po czasie 1 i 2 godzin, nieco wzrastało, a po 4 godzinach spadło powtórnie, osiągając 99,18% stopień redukcji stężenia metalu w roztworze. Można sądzić, że zmiany stężeń w miarę upływu czasu sorpcji spowodowane były ustalaniem się równowagi tego procesu. Jak wiadomo, zachodzi on bardzo dynamicznie, stąd istnieją trudności w przewidywaniu reakcji zachodzących między migracją metalu z roztworu do zeolitu i z zeolitu do roztworu.

Można stwierdzić, że chociaż najlepsze rezultaty redukcji procentowej stężenia ołowiu w roztworze uzyskuje się po 4 godzinach sorpcji, to czas wynoszący jedynie 0,5 godziny może w niektórych przypadkach, w procesie oczyszczania ścieków, być korzystniejszy w zastosowaniu.

Podsumowując, sorpcja ołowiu na syntetycznym zeolicie typu NaP1, pomimo nieznaczących różnic stężeń tego metalu, w roztworze w różnym czasie sorpcji, była bardzo wysoka i niezależnie od czasu, w którym prowadzono badania, usunięcie metalu z roztworu nie wynosiło poniżej 97%.

Stężenie manganu w roztworze przed sorpcją ($5,09 \text{ mg/dm}^3$) było około stukrotnie większe od dopuszczalnego stężenia manganu w wodach powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [13] (mangan nie jest normowany dla ścieków i wód wprowadzanych do wód i do ziemi). W tabelicy 4 zestawiono stężenia Mn w roztworach po sorpcji prowadzonej w czasie od 0,5 do 24 godzin. Wyniki te wskazują, iż najmniejsze stężenia metalu w roztworze uzyskano po sorpcji prowadzonej w czasie 1 godziny. Stężenie wynosiło $0,047 \text{ mgMn/dm}^3$, co daje 99,08% stopień redukcji stężenia metalu w roztworze. W miarę upływu czasu prowadzonej sorpcji stężenie manganu w roztworze wzrastało, czego powodem mogły być reakcje oddawania jonów metalu przez zeolit z powrotem do roztworu.

Podsumowując, sorpcja manganu na syntetycznym zeolicie typu NaP1, pomimo nieznaczących różnic w stężeniu tego metalu w różnym czasie, była bardzo wysoka i niezależnie od czasu, w którym prowadzono badania, redukcja metalu z roztworu nie spadała poniżej 97%.

Tabela 4

Stężenia Mn w roztworze po sorpcji (w czasie) na zeolitach syntetycznych oraz procentowa redukcja stężenia metalu w roztworze

Czas sorpcji [h]	Stężenie Mn w roztworze po sorpcji [mg/dm^3]	Procentowy stopień redukcji stężenia metalu w roztworze [%]
0,5	0,054	98,94
1	0,047	99,08
2	0,051	98,99
4	0,072	98,58
8	0,063	98,76
24	0,050	97,88

4. Podsumowanie wyników badań

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:

1. Syntetyczne zeolity typu NaP1, wyprodukowane na bazie popiołów lotnych z PGE Elektrowni Opole SA, posiadają zdolności do sorbowania metali ciężkich.
2. W przypadku sorpcji Zn, Ni, Pb i Mn równowaga procesu ustalała się w bardzo krótkim czasie – około 2 godzin.

3. Procentowy stopień redukcji stężenia Zn, Pb i Mn w roztworze z zastosowaniem zeolitu NaP1 był bardzo wysoki i wynosił zwykle powyżej 97%.
4. Procentowy stopień redukcji stężenia Ni wynosił od 71,41 do 95,22% w różnych odcinkach czasowych sorpcji, co świadczy o bardzo wysokiej dynamice tego procesu lub też dużej ruchliwości kationów tego metalu w układzie roztwór-sorbent.

BILIOGRAFIA

1. Adamczyk Z., Białecka B.: Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash. „Polish Journal of Environmental Studies”, No. 6, 2005, p. 713-719.
2. Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X.: Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. „Water Research”, No. 37, 2003, p. 4855-4862.
3. Breck D.W.: Zeolite molecular sieves – structure, chemistry and use. J. Wiley & Sons, New York 1974.
4. Cicişwili G.W., Andronikaszwili T.G., Kirow G.N., Flizowa L.D.: Zeolity naturalne. WNT, Warszawa 1990.
5. Garcia-Sanchez A., Alastuey A., Querol X.: Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. „The Science of the Total Environment”, No. 242, 1999, p. 179-188.
6. Hertenberg E.P.: Use of zeolite NaN for removal of trace metals from metal plating wastewater. „Sixth International Zeolite Conference”, Reno, Nevada (USA) 1983.
7. Hollman G.G., Steenburggen G., Janssen-Jurkoviciva M.: A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. „Fuel”, No. 78, 1999, p. 1225-1230.
8. Ościk J.: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1973.
9. Ouki S.K., Kavannah M.: Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. „Wat. Sci. Tech.”, No. 39, 1999, p. 115-122.
10. Piastowski K., Anielak A.M.: Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody oraz ścieków. „Ekologia i Technika”, nr 2, 2000, s. 31-41.
11. Querol X., Moreno N., Uman˘A J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F.: Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. „International Journal of Coal Geology”, No. 50, 2002, p. 413-423.
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 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. z dnia 31 lipca 2006 r., nr 137, poz. 984).
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz.U. z dnia 24 listopada 2002 r., nr 204, poz. 1728).
14. Różycka D., Stechman M.: Zeolity naturalne – możliwości zastosowań i sytuacja rynkowa. Cz. 1. Występowanie, właściwości i zastosowania. „Chemik”, nr 1, 1997, s. 24-36.
15. Rutkowski M.: Sorbenty mineralne Polski. Wyd. AGH, Kraków 1991.
16. Shibada W., Steff K.: Pb² Exchange Isotherms for Zeolite -X at pH 5, 6, and 7. „Zeolites”, No. 19, 1997, p. 87-89.

17. Steenbruggen G., Hollman G.G.: The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. „Journal of Geochemical Exploration”, No. 62, 1998, p. 305-309.
18. Suchecki T.: Zeolity z popiołów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska. Wyd. Ossolineum, Wrocław 2005.
19. Tanaka H., Furusawa S., Hino R.: Synthesis, characterization and formation process of Na-X zeolite from coal fly ash. „Journal of Materials Synthesis and Processing”, No. 3, 2002, p. 143-148.
20. Tanaka H., Matsumura S., Hino R.: Formation process of Na-X zeolite from fly ash. „Journal of Materials Science”, No. 39, 2004, p. 1677-1682.
21. Tanaka H., Matsumura S., Furusawa S., Hino R.: Conversion of coal fly ash. „Journal of Materials Science Letters”, No. 22, 2003, p. 323-325.
22. Winczaszek B., Adamski W.: Możliwości zastosowania kationów wybranych metali w procesie wymiany jonowej na syntetycznych zeolitach. „Ochrona środowiska”, nr 2, 2006, s. 33-37.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Barbara Białecka

Abstract

Natural zeolites may relieve quartz sand and could be used as a filter material in water and sewage treatment. Zeolites are characterized by affinity to ammonium ions, heavy and alkalines. Sorption on the synthetic zeolite may be similar to sorption on natural zeolites. Results of some studies show that synthetic zeolites have tenfold higher efficiency in comparison to natural zeolites.

The paper shows possibilities of Zn, Ni, Pb and Mn ions sorption during time on the synthetic zeolite type NaP1, made on the basis of „Opole” Power Plant ashes. The sorption studies showed that equilibrium of process had been established during very short period of time- about 2 hours. Percentage sorption degree of Zn, Pb and Mn concentration in solution with using zeolite NaP1 was very high – averaged above 97%.

Percentage sorption degree of Ni concentration – averaged from 71,41 to 95,22% in different length of sorption time. It proves about very high dynamics of sorption process or high mobility of metal's cations in solution-zeolite system.

Zeolite NaP1 used to studies is probably able to absorb much larger amounts of heavy metals ions from waste water than solutions prepared for studies.