



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Sorpce těžkých kovů na ocelářenských struskách

Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály
a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů“

CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426

Šárka Langová, VŠB TUO, Katedra chemie

Odstraňování těžkých kovů z odpadních vod

- **Srážení** – pH 9-11. Vápno, vápenec. $C(M) > 100$ mg/l. výhody – levné. Nevýhody – pomalé usazování, velké množství materiálu vyžadujícího další zpracování, dlouhodobý dopad skládkování na životní prostředí
- **Flotace** – obvykle v kombinaci s dalšími procesy (300 mg/g)
- **Adsorpce**
- **Iontová výměna**. Pryskyřice – nelze použít koncentrované roztoky – matrice se brzy zanáší organickými nečistotami. Nízká selektivita, citlivé na pH
- **Elektrochemická depozice** – limitující faktor – koroze
- **Membránová filtrace** – ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza – obvykle zvýšený tlak

Sorbenty

- **Modifikovaný uhlík** anorganického nebo organického původu – sorpční kapacita až 1000 mg/g
- **Jílové minerály**, modifikované (200 mg/g)
- **Kalcinované fosfáty, sorbenty na bázi Fe**
- **Struska** – mechanicky, tepelně nebo chemicky aktivovaná (50 mg/g)
- **Jiné průmyslové odpady** – popílek, hydratovaný TiO_2
- **Biopolymery** - chitin, chitosan
- **Zemědělské a biologické odpady** – kukuřičné slupky, lusky – 500 mg/g
- **Fotokatalytická redukce** – Cr(VI). Současné odstranění kovů a organických polutantů

Složení ocelářenské strusky – hm. %

XRF, AAS

Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Si	Zn	Cr	Pb	Cd
21.8	4.1	28.3	4.4	1.4	6.7	0.10	0.28	0.028	0.0014

Analýza povrchu

- Mletí, sítování pod 0,1 mm
- Fyzisorpce dusíku, Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan, Italy.
- Struska je téměř neporézní

Měrný povrch	Objem mezopórů	Objem mikropórů
6 m ² /g	0,074 cm ³ /g	0,003 cm ³

Mineralogické složení

wüstit FeO

magnetit Fe_3O_4

mayenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$

vápno CaO

periklas – MgO , monticellit $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, larnit Ca_2SiO_4

Adsorpční izotermy

- $\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln c_e$

Freundlichova izoterma

- $\frac{c_e}{q} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot c_e$

Langmuirova izoterma

- $\ln q_e = \ln q_m - \varepsilon^2 K_D$

Dubinin-Radushkevich (D_R) izoterma

- $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)$

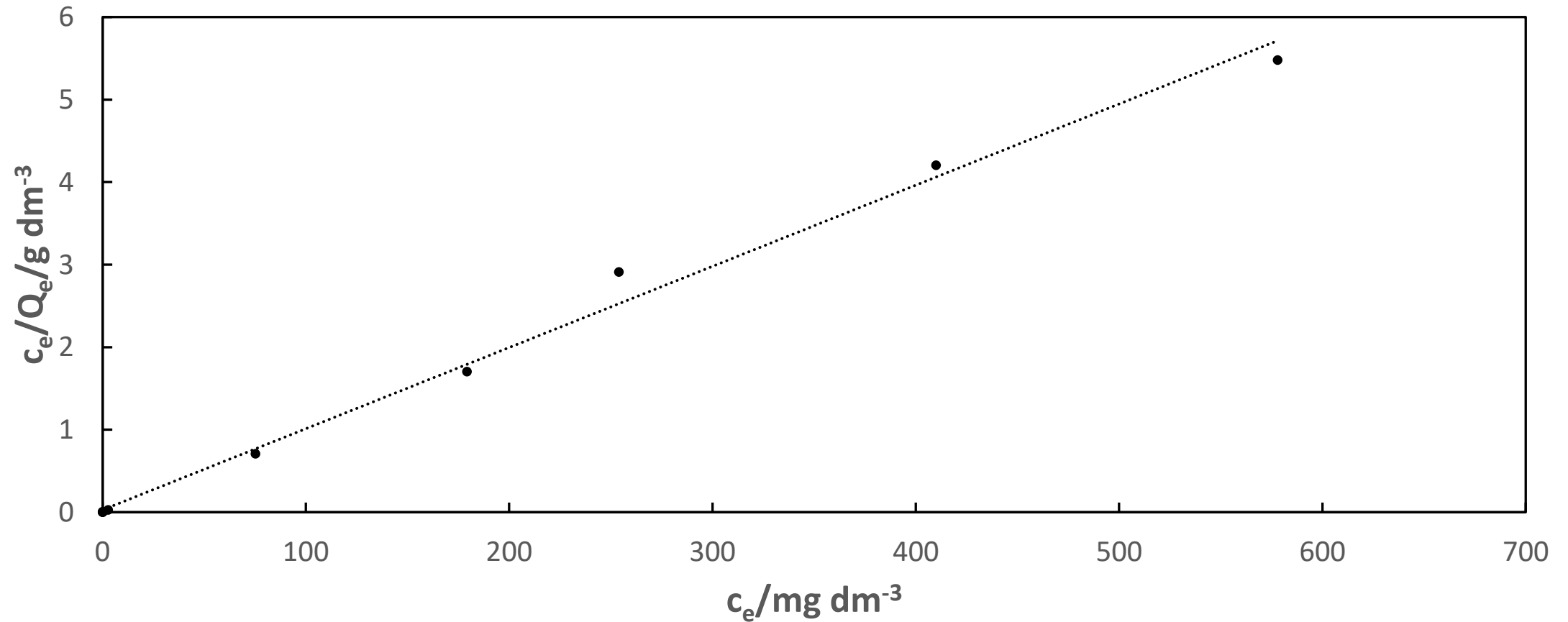
q_m maximální množství adsorbovaného kovu (mg g^{-1}),

- $E = \frac{1}{2K_D^{0.5}}$

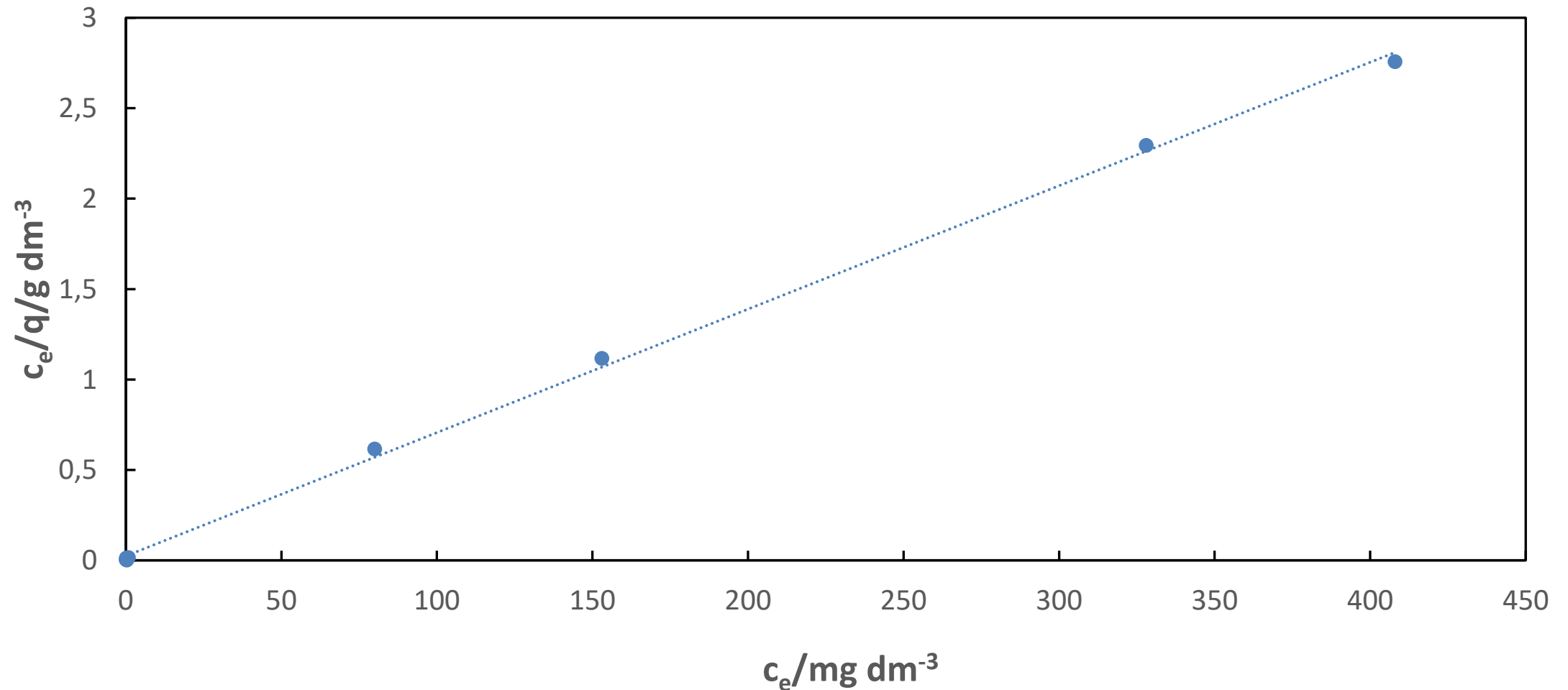
c_e rovnovážná koncentrace kovu v roztoku (mg dm^{-3}),

K_F a n Freundlichovy rovnovážné konstanty vztahující se k energii adsorpce, b Langmuirova adsorpční konstanta ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), ε (kJ/mol) Polanyi potenciál, K_D konstanta DR modelu vztahující se k energii adsorpce ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), E sorpční energie

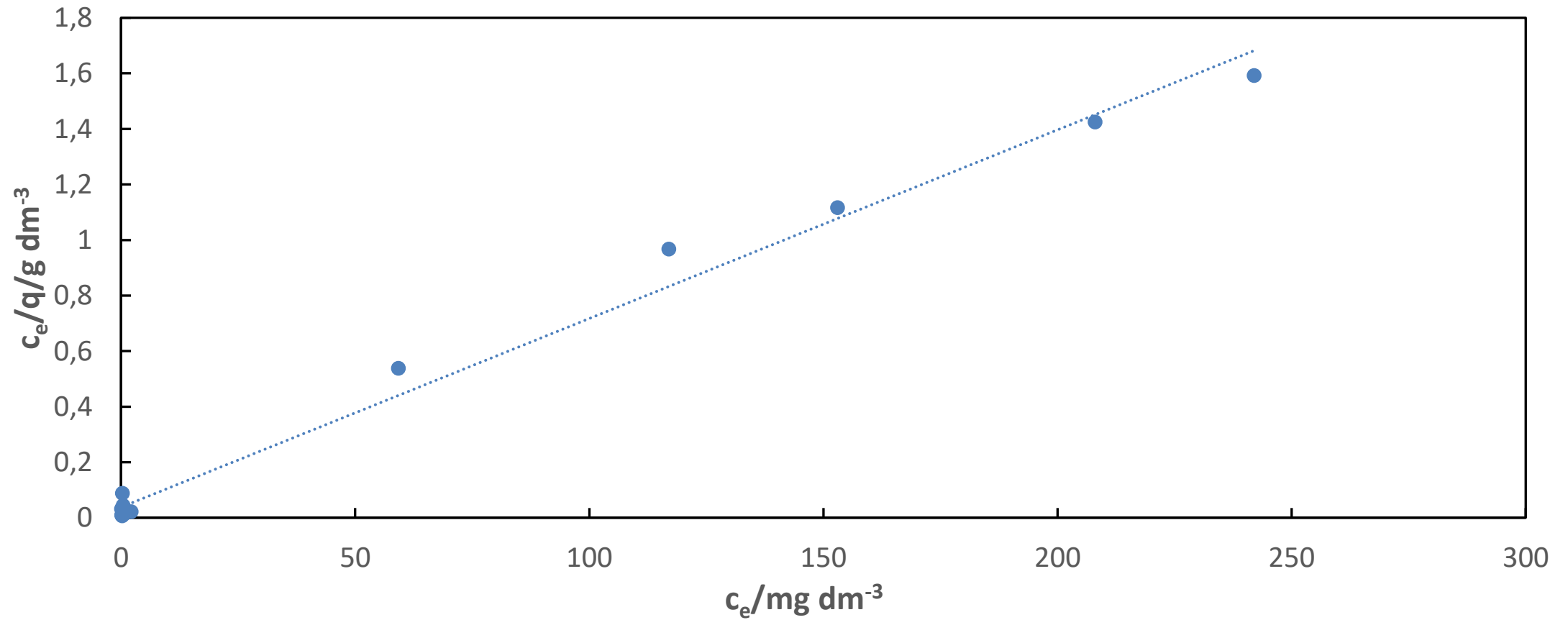
Langmuirova izoterma – Cd. 24h, 50 ml, 10-2000 mg/l; 0,2-1g



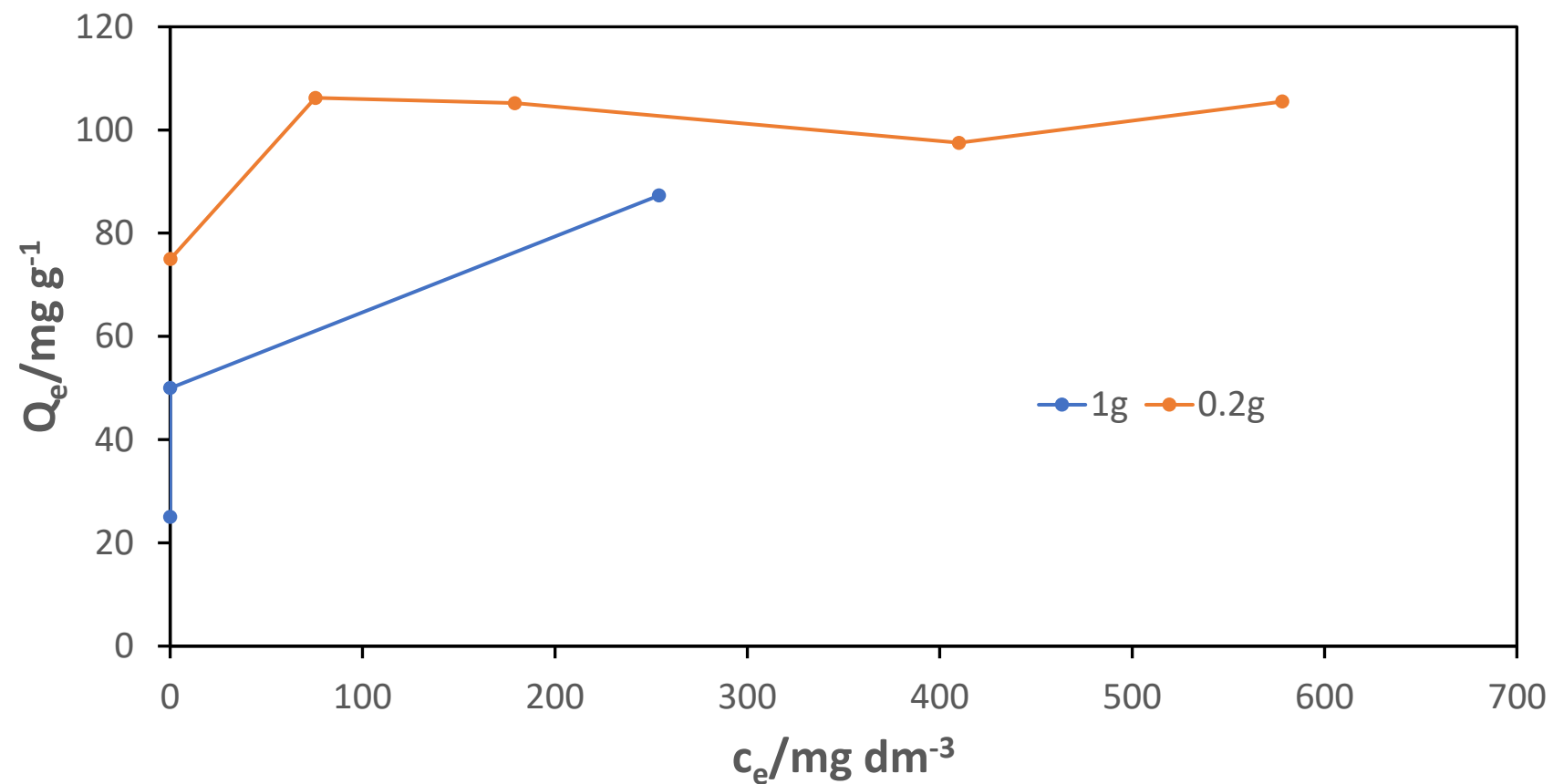
Langmuirova izoterma – Ni, 48 h, 0,2g; 200-1000 mg/l, 50 ml



Langmuirova izoterma – Cu, 48 h; 0,1-1 g; 50ml, 50-850 mg/l



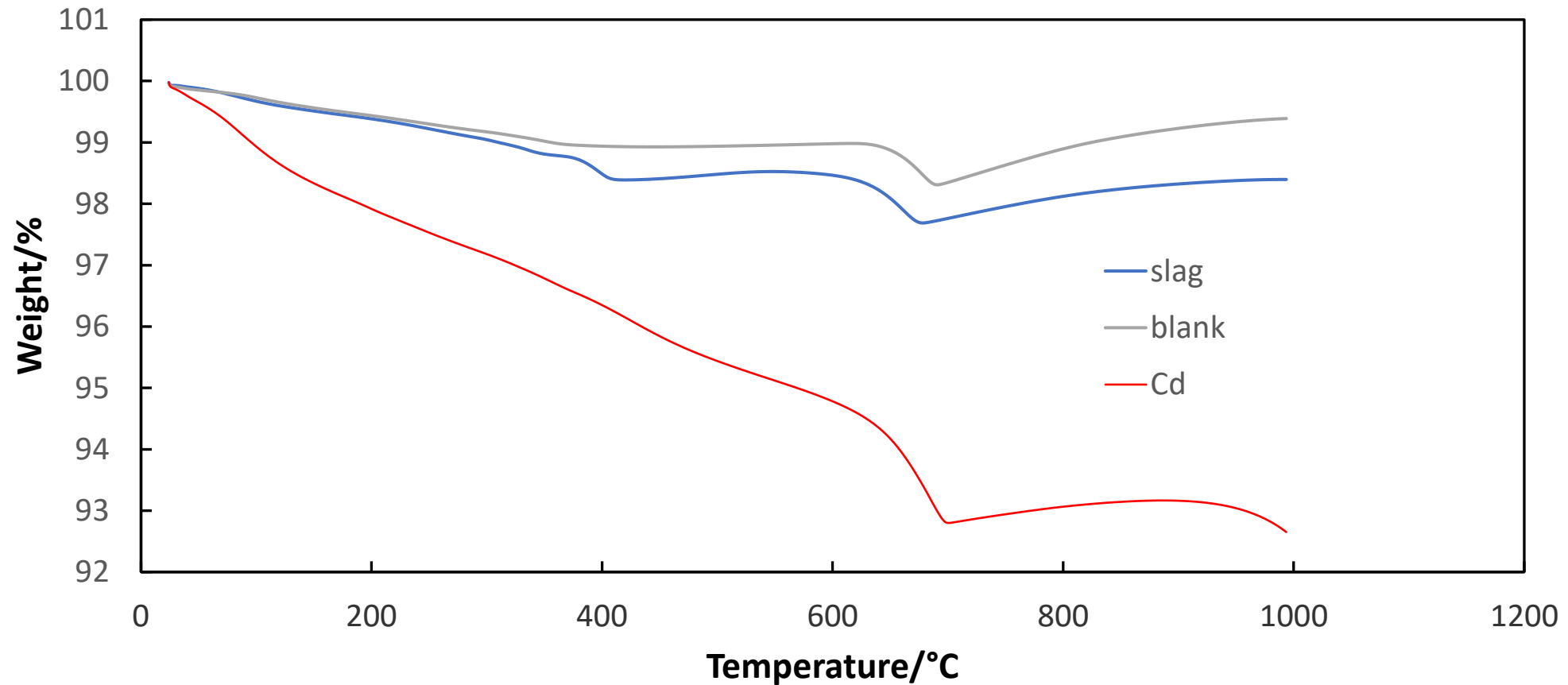
Adsorpce Cd(II) po 24 h (c^0 300-2000 mg dm⁻³)



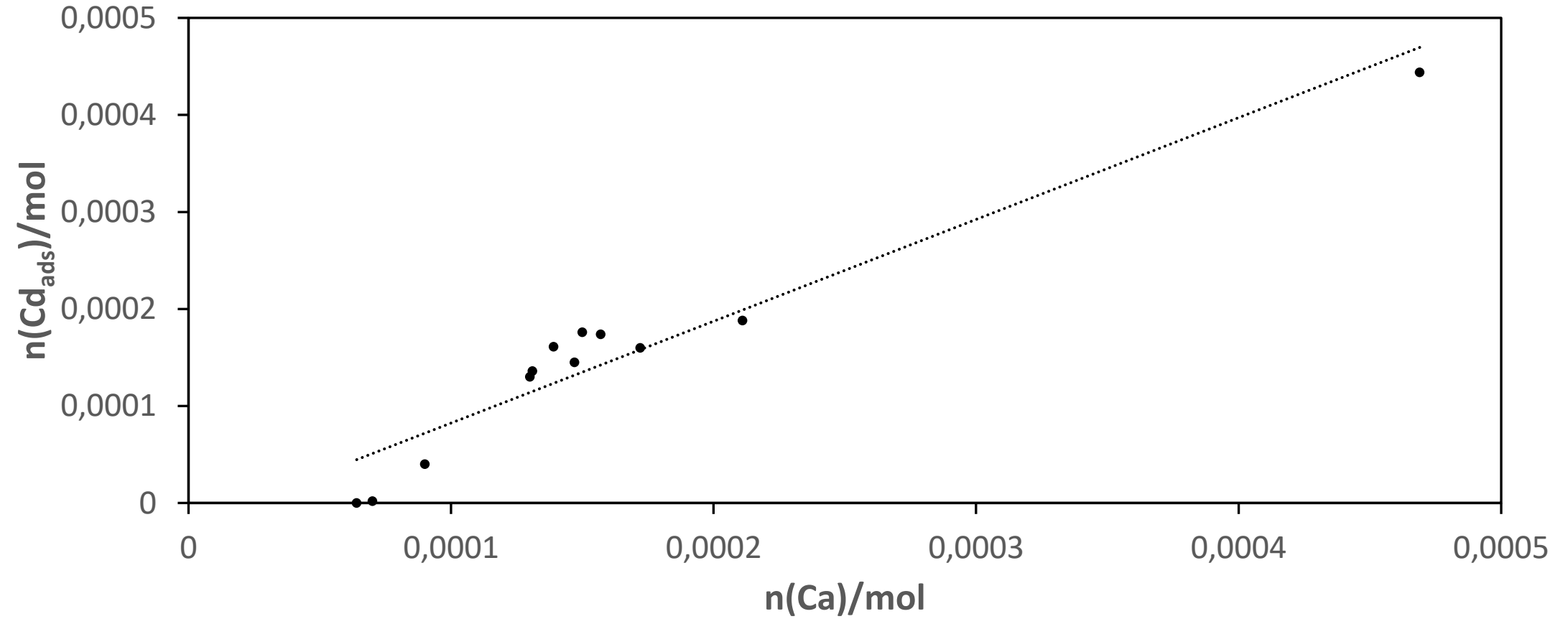
Sorpční kapacity a konstanty Langmuirovy izotermy

	q_{\max} (mg g ⁻¹)	b (dm ³ mg ⁻¹)	R ²
Cd	102	0,33	0,9936
Cu	147	0,18	0,9903
Ni	147	0,27	0,9989

Termická analýza strusky před a po sorpci Cd, 5°C/min, vzduch 100 ml/min



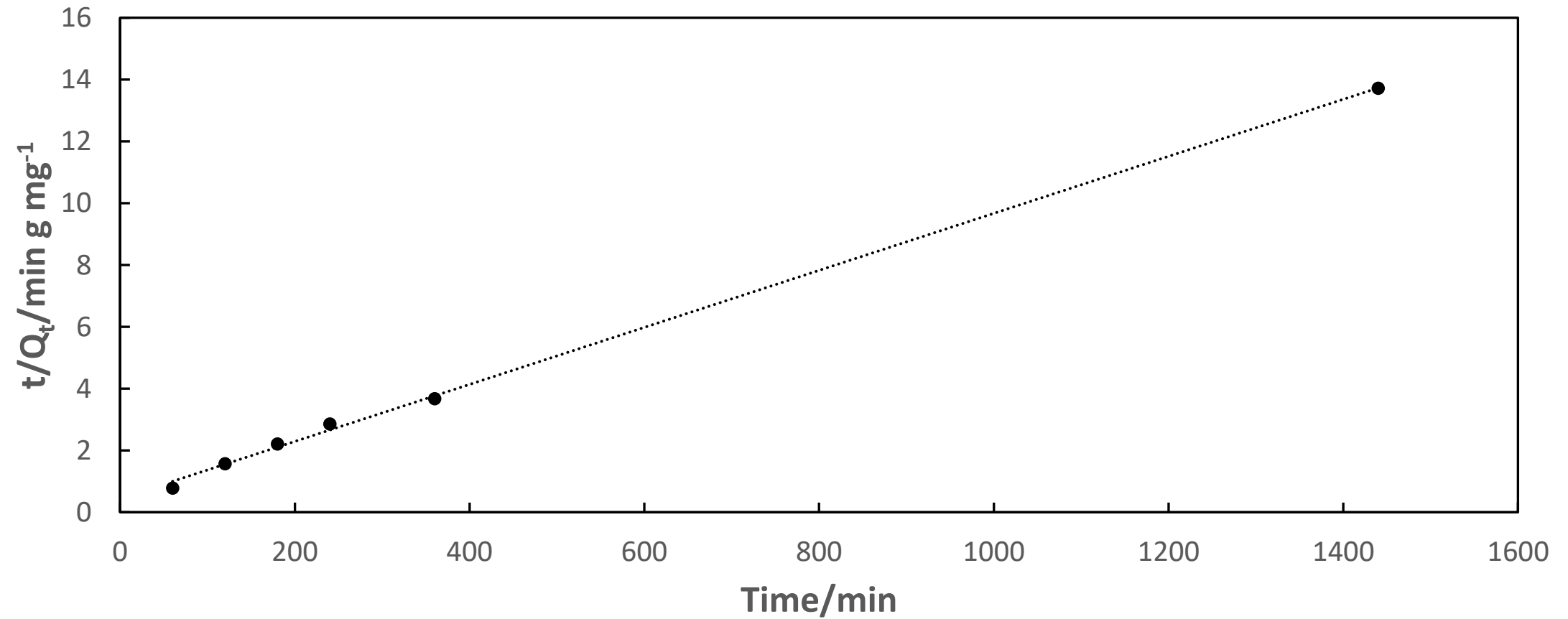
Výměna Ca(II)-Cd(II)



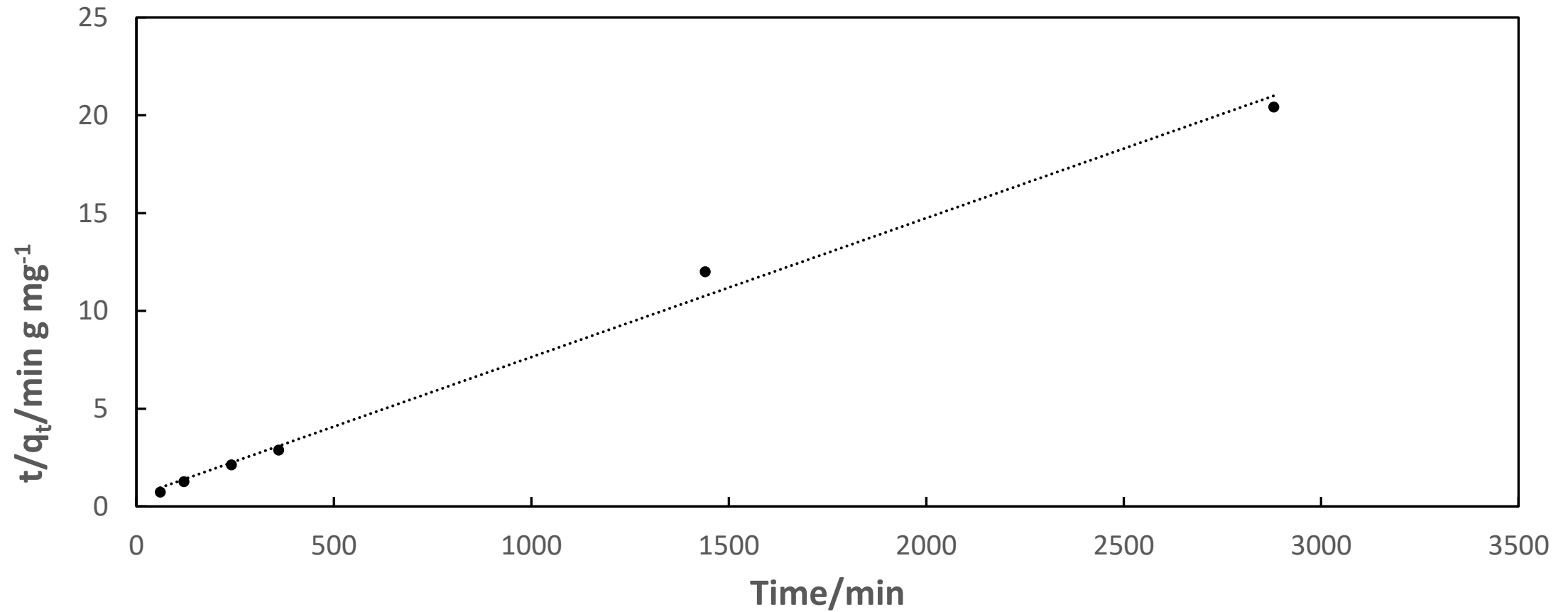
Kinetické modely pseudo-prvního, pseudo-druhého řádu a mezičásticové difuze

- $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
- $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$
- $q_t = k_i t^{0.5} + C$
- k_1 (min^{-1}) rychlostní konstanta – pseudo-první řád
- k_2 rychlostní konstanta pseudo - druhý řád
- k_{id} rychlostní konstanta - mezičásticová difuze
- C konstanta úměrná tloušťce hraniční vrstvy

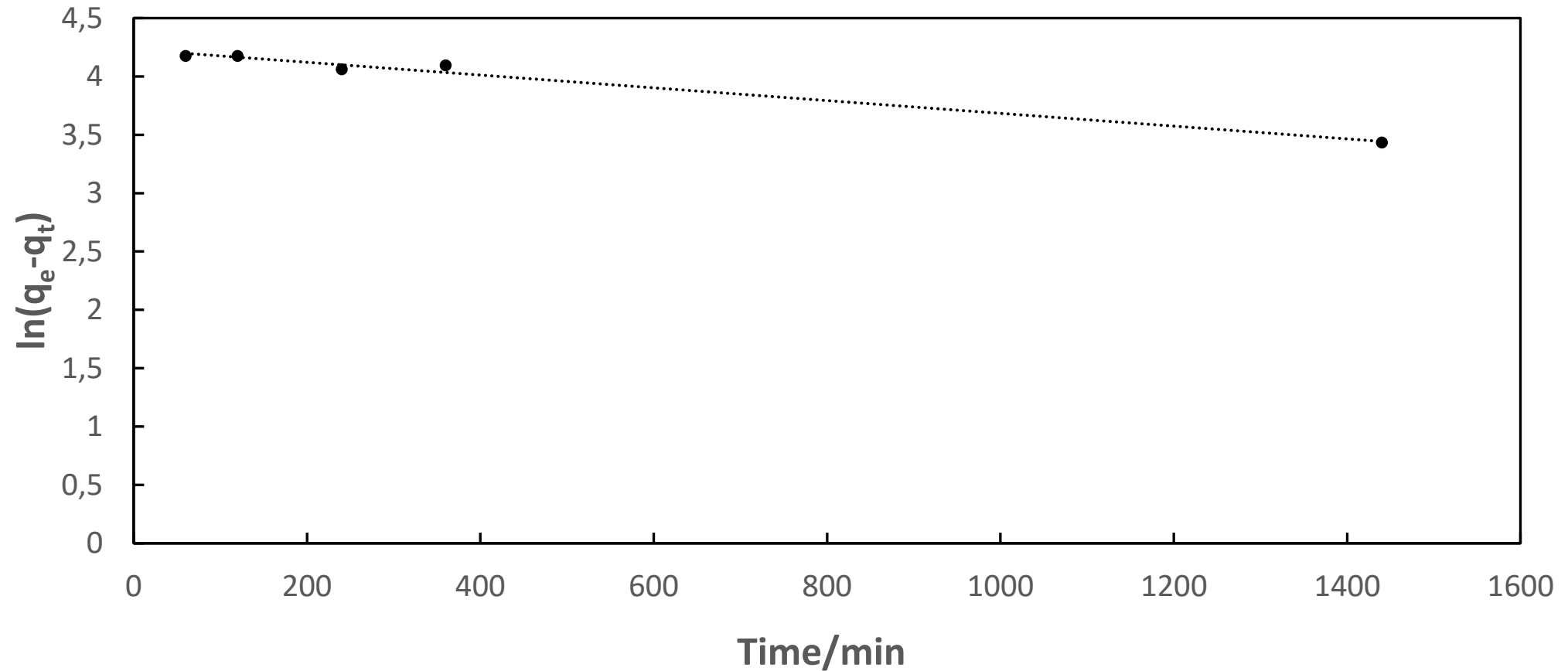
Aplikace modelu pseudo-druhého řádu na kinetická data – 0,2g strusky, 50 dm⁻³ roztoku Cd(II), 600 mg dm⁻³.



Aplikace modelu pseudo-druhého řádu na kinetická data – 0,1g strusky, 50 dm⁻³ roztoku Ni(II), 500 mg dm⁻³.



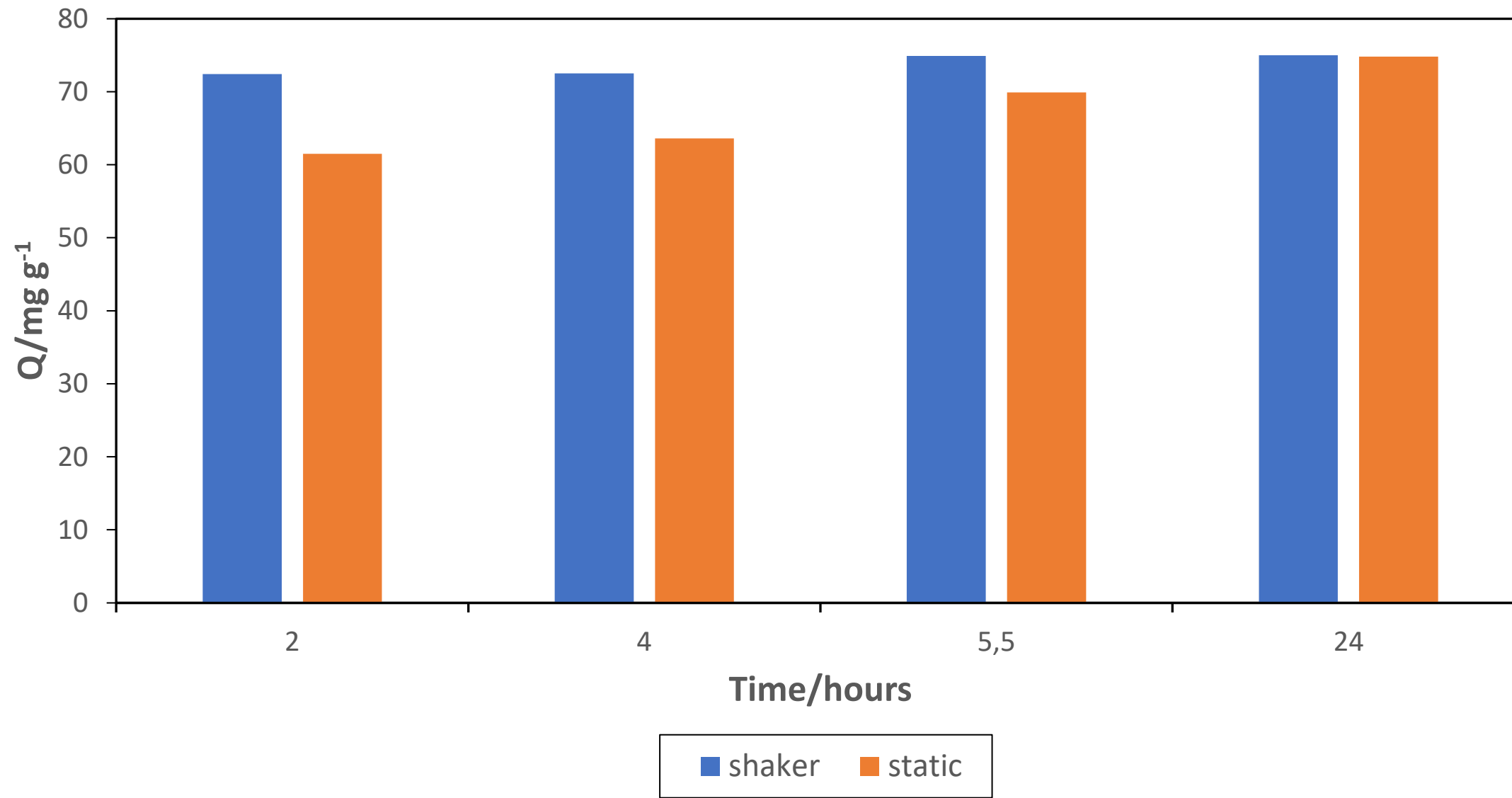
Aplikace modelu pseudo-prvního řádu na kinetická data – 0,1g strusky, 50 dm⁻³ roztoku Cu(II), 500 mg dm⁻³



Rychlostní konstanty při aplikaci kinetického modelu pseudo-druhého řádu (Ni, Cd) a pseudo-prvního řádu (Cu)

	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹); min ⁻¹	R ²
Cd	0,00019	0,9991
Cu	0,0005	0,9850
Ni	0,000095	0,9938

Vliv míchání na sorpční kapacitu - Cd



Závěr

- Ocelárenská struska s vysokým obsahem vápníku se ukazuje jako dobrý sorbent Cd, Cu a Ni s maximální sorpční kapacitou 100 – 150 mg/g
- Mohla by být využita k předúpravě odpadních vod s vysokým obsahem těžkých kovů
- Adsorpce může být charakterizována Langmuirovou izotermou a kinetickými modely pseudo – prvního a pseudo – druhého řádu
- V rámci dalšího výzkumu se zaměříme na recyklaci adsorbovaných kovů - desorpci