

# SORPCE KATIONTŮ KOVŮ RŮZNÝMI TYPY STRUSKY

**Bláhová Lenka**

*Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta, KCH, 30. dubna 22, 775 426 166,  
lenka.blahova23@gmail.com*

## **Abstrakt**

Práce se zabývá odstraněním kationtů mědi a zinku z vodného roztoku kovu za použitím dvou typů strusek v závislosti na úpravě pH roztoku kovu a úpravě samotné strusky. Sorpční data pro  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  byla popsána Langmuirovou a Freudlichovou izotermou. Pro odstranění mědi byl nejvhodnější systém struska granulovaná pálená s počáteční úpravou pH, pak maximální naadsorbované množství bylo 0,39 mmol/g. Pro odstranění kationtů zinku byl nejvhodnější systém struska pemzová nepálená bez úpravy pH, maximální naadsorbované množství bylo 0,31 mmol/g.

***Klíčová slova:*** měď; zinek; sorpce; struska

## **Úvod**

Struska je anorganický vícesložkový materiál, který se získává v hutním průmyslu při metalurgických procesech. Tento odpadní materiál je tvořen převážně oxidem vápenatým, oxidem hořečnatým a oxidem křemičitým. Přesné chemické složení strusky záleží na vsádce a metodě metalurgického procesu. Dříve se považovala za odpadní materiál, dnes se hojně využívá ve stavebnictví a nynější výzkum se zabývá možností využití tohoto materiálu pro čištění odpadních vod např. od těžkých kovů, fosfátů a jiných látek ze životního prostředí [1,2,3].

Vysokopecní granulovaná struska se vyrábí prudkým zchlazením odpichu, čímž se zabrání krystalizačním procesům a vzniká tak materiál, který má vyšší podíl skelné (amorfní) fáze a má hydraulické vlastnosti. Využívá se hlavně ve stavebnictví pro tvorbu struskoalkalických betonů. Struska pemzová vzniká naplyněním tekuté strusky. Takto vzniklý porézní materiál je vhodný jako stavební hmota nebo výplňový materiál [3, 4].

Využití negranulované strusky jako sorbentu pro odstranění kationtů kovů ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ ) bylo zkoumáno v práci [5]. Sorpce kationtů kovů byla zkoumána v závislosti na době kontaktu, koncentraci, pH a teplotě roztoku. V práci dochází k závěru, že struska díky vlastní alkalizační činnosti může sorbovat v širokém rozmezí pH a se zvyšující se teplotou se sorpční schopnost zvyšuje a to v důsledku zesílení hydrolyzy sorpční matrice. V této práci se dochází k závěru, že se kationty kovů sorbují převážně v podobě hydroxokomplexů (silikátů) na povrchu strusky.

V článku [6] se pojednává o kinetice sorpce, jednotlivých sorpčních izotermách a o mechanismu odstranění kationtů mědi použitím ocelárenské strusky, přičemž se zkoumala hlavně adsorpce a přisrážení na povrch strusky. Výsledky práce ukazují, že bez ohledu na typ strusky se jednotlivé modely řídí Langmuirovou izotermou a kinetikou reakce pseudo-druhého řádu. Přisrážené množství mědi bylo závislé na počátečním pH roztoku a strusky. Relativní podíl adsorpce se dramaticky snížil a podíl přisrážení se prudce zvýšil se vzrůstajícím počátečním pH roztoku. V závěrech práce je zaznamenáno, že při odstraňování měďnatých kationtů z roztoku není hlavním mechanismem adsorpce, ale přisrážení kationtů mědi ve formě hydroxidu měďnatého na povrch strusky.

## Materiál a metody

Byly použity dva typy strusek: struska granulovaná (Sg), pemzová (Sp), které byly dodány Ústavem chemie, FAST VUT, Brno. Jejich vypálené ekvivalenty ( $S_{g_p}$  a  $S_{p_p}$ ) byly připraveny v muflové peci při 1000°C po dobu 3 h. Následné chlazení probíhalo v exsikátoru při laboratorní teplotě. Pro sorpci kationtů kovů byly využity chemikálie s čistotou p.a.  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$  (Lach-Ner) a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  (Lachema). Pro úpravu pH byly naředěny roztoky  $HNO_3$  a  $NaOH$  (MACH CHEMIKÁLIE s.r.o) o koncentraci 0,1 M. Pro přípravu všech sorpčních roztoků byla použita demineralizovaná voda.

Sorpce byly prováděny v poměru 1g strusky ku 100 ml sorpčního roztoku po dobu 6 h vsádkovým provedením při laboratorní teplotě (25°C) pro koncentrační řadu 0,1 - 10 M. Roztoky kovů s upraveným pH byly připraveny přikapáváním 0,1 M roztoků kyseliny dusičné a hydroxidu sodného k roztoku, dokud hodnota pH nedosáhlo 4. Takto upravené roztoky byly následně přidány k jednotlivým typům strusky. Suspenze byly filtrovány a koncentrace kationtů kovů byly stanoveny pomocí atomové adsorpční spektrometrie přístrojem AAS 240 FS firmy Varian. Na základě výsledků analýzy bylo vypočítáno naadsorbované množství kationtu kovu na strusku. Byla porovnáвана sorpce kationtů kovů na jednotlivých struskách nepálených a pálených za upraveného a neupraveného pH roztoku kovů. Výsledná data byla vyhodnocena dle linearizovaných forem Langmuirovy a Freundlichovy izotermy a model byl určen dle korelačních koeficientů. Během sorpce byla sledována změna pH prostředí.

## Výsledky a diskuse

Velký podíl na ovlivnění sorpčních schopností má typ strusky, který je k sorpci použit. Struska granulovaná má z hlediska struktury vyšší podíl amorfni fáze než struska pemzová. Výpalem a následným chlazením se mění zastoupení krystalické fáze ve struskách. U strusky granulované vlivem výpalu dochází k podstatným změnám struktury a složení, zatímco struska pemzová má již téměř konečnou strukturu a vlivem výpalu se jen mírně zvýší podíl krystalické fáze.

Pro sorpci mědi i zinku bylo zjištěno, že se v průběhu sorpce zvyšuje hodnota pH sorpčního prostředí a to pro všechny typy strusek. Se snižující se koncentrací kovu v sorpčním roztoku bylo zvýšení pH výraznější (např. pro koncentraci 0,1 mM až o 3 jednotky). Podobný trend změny pH nastal jak v sorpčním prostředí s neupraveným tak i upraveným pH. Za zvyšování pH je pravděpodobně zodpovědná vlastní alkalizační činnost strusky, což dokazuje to, že po přidání roztoku kovu s pH 4 ke strusce, jak v případě  $Cu^{2+}$  tak i  $Zn^{2+}$ , se hodnota pH okamžitě zvýšila přibližně na hodnotu 5,5

**Tabulka č. 1** Porovnání dat získaných ze sorpcí na studovaných typech strusky z výpočtu linearizovaných forem sorpčních izoterem pro  $Cu^{2+}$

Systém	Struska	Počáteční pH roztoku kovu	$R^2$ Langmuir	$R^2$ Freundlich	$a_m$ [mmol/g]
Cu	Granulovaná	neupraveno	0,89	0,94	0,18
	Granulovaná pálená	neupraveno	0,99	0,93	0,14
	Granulovaná	4	0,99	0,96	0,14
	Granulovaná pálená	4	0,93	0,96	0,35

Cu	Pemzová	neupraveno	0,98	0,82	0,22
	Pemzová pálená	neupraveno	0,97	0,77	0,19
	Pemzová	4	0,99	0,75	0,23
	Pemzová pálená	4	0,97	0,98	0,16

Pro sorpci kationtů mědi z roztoku má struska granulovaná nepálená při neupraveném pH roztoku kovů lepší sorpční vlastnosti než její vypálený ekvivalent. Vlivem vypálení se zvyšuje podíl krystalické fáze ve strusce a sorpční schopnost strusky klesá. Vlivem úpravy pH roztoku kovu se tato skutečnost mění a lepší sorpční schopnost má struska granulovaná pálená. Struska pemzová nepálená také sorbuje lépe než její vypálený ekvivalent a to v případě upraveného i neupraveného pH roztoku kovu. Systém, ve kterém je nejefektivnější odstranění kationtů mědi z roztoku, je struska granulovaná pálená s úpravou pH roztoku kovu. Maximální naadsorbované množství činí 0,39 mmol/g. Na základě korelačních koeficientů nelze jednoznačně určit, o jaký druh izotermy se jedná, ale na základě literatury [6] se sorpce  $\text{Cu}^{2+}$  blíží spíše Langmuirově izotermě.

**Tabulka č. 2** Porovnání dat získaných ze sorpcí na studovaných typech strusky z výpočtu linearizovaných forem sorpčních izoterm pro  $\text{Zn}^{2+}$

Systém	Struska	Počáteční pH roztoku kovu	$R^2$ Langmuir	$R^2$ Freundlich	$a_m$ [mmol/g]
Zn	Granulovaná	neupraveno	0,95	0,74	0,23
	Granulovaná pálená	neupraveno	0,96	0,00	0,04
	Granulovaná	4	0,95	0,08	0,22
	Granulovaná pálená	4	0,91	0,35	0,07
Zn	Pemzová	neupraveno	0,95	0,12	0,31
	Pemzová pálená	neupraveno	0,97	0,03	0,07
	Pemzová	4	0,91	0,13	0,29
	Pemzová pálená	4	0,86	0,27	0,04

Pro sorpci kationtů zinku není výpal strusek vhodnou úpravou pro zlepšení jejich sorpčních vlastností, maximální naadsorbovaná množství jsou téměř nulová. Porovnáme-li sorpce kationtů zinku na studovaných typech strusky, vypálené ekvivalenty strusek s úpravou a bez úpravy pH jsou pro případné odstranění kationtů zinku zcela nevhodné. Výsledná efektivnost sorpce se nepatrně snižuje po úpravě pH roztoku kovů pro obě nepálené strusky. Nejlepším systémem pro případné odstranění kationtů zinku z roztoku je struska pemzová nepálená s neupraveným pH roztoku kovu, jejíž maximální naadsorbované množství kationtů zinku činí 0,31 mmol/g. Na rozdíl od sorpce kationtů mědi, lze jednoznačně určit, že se sorpce zinečnatých kationtů řídí podle Langmuirovy izotermy.

## Závěr

Porovnáním sorpčních vlastností strusek za různých podmínek na dodaných typech strusky a jejich vypálených ekvivalentech, lze říci, že na ovlivnění sorpčních vlastností strusky má především vliv její typ, výpal a pH roztoku kovu.

Pro případné odstranění měďnatých kationtů nejlepší volbou systém struska granulovaná pálená s úpravou pH na 4, kdy maximální naadsorbované množství je 0,40 mmol/g. Sorpce probíhá po přiklonění se poznatkům z literatury [6] v tomto systému dle Langmuirovy izotermy, jelikož na základě korelačních koeficientů nelze jednoznačně určit druh sorpční izotermy.

Pro sorpci zinku se vypálené strusky ukázaly jako nevhodné sorbenty, naadsorbovaná množství byla téměř nulová. Nejlepším systémem pro případné odstranění zinečnatých kationtů je struska pemzová nepálená bez úpravy pH, kdy maximální naadsorbované množství je 0,31 mmol/g. Sorpce jednoznačně probíhá dle Langmuirovy izotermy.

Porovnáme-li, který kation kovu se na strusky sorboval lépe, tak na nepálené strusky s upraveným i neupraveným počátečním pH roztoku kovu se lépe sorboval zinečnatý kation a naopak na strusky pálené za stejných podmínek kationt měďnatý.

## Poděkování

Ráda bych poděkovala Mgr. Martinu Muchovi, Ph.D. a doc. Ing. Zuzaně Navrátilové, Csc. za neocenitelné rady, neochvějnou trpělivost a podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

## Literatura

- [1.] DAS, B., PRAKASH, S., REDDZ P.S.R., MIRSRA V.N.. *An overview of utilization of slag and sludge from steel industries*. ELSEVIER, 2007, Vol. 50, No. 1, p. 40 – 57.
- [2.] PLÁČEK, V., *Požadavky na vysokopecní a ocelářskou strusku z hlediska využití ve stavebnictví*. Ostrava: Vysoká škola báňská: Možnosti zpracování odpadů po důlní a metalurgické činnosti: 1.12 – 2.12. 2005, s. 113-119. ISBN 80-248-0949-4.
- [3.] HÜBNER, A., CHVÁTAL, V.. *Možnosti vyššího využívání vysokopecních a ocelářských strusek*. Hutnické aktuality, 1988, Roč. 29, čís. 3.
- [4.] SCHINDLEROVÁ, J. *Lehčené struskoalkalické materiály. Diplomová práce FMML, VŠB-TU, Ostrava, 2001*.
- [5.] DIMITROVNA, S.V.. *Metal sorption on blast-furnance slag*. Wat.Res., 1996, Vol. 30, No 1, p. 228-232.
- [6.] DO-HYUNG, K., MIN-CHUL, S., HYUN-DOC, C., CHANG-IL, S., KITAE, B.. *Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation*. Desalination, 2008, Vol. 223, p. 283-289.

## Abstract

The paper deals with removal of copper and zinc cations from water solution by using two types of slag in the dependence on pH value of metals solutions and on slag itself. The sorption data for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption have been described using Langmuir's and Freundlich's isotherms. The most suitable system for copper removal was burned-out granulated slag with initial adjustment of pH value, the maximum adsorbed amount was 0,39 mmol/g. The most suitable system for zinc removal was pumice slag without initial pH adjustment, the maximum adsorbed amount was 0,31 mmol/g.