

# Sorbenty w oczyszczaniu ścieków

Rynek oczyszczania wody w Polsce Frost & Sullivan oszacował w 2013 r. na kwotę 640 mln dolarów. Co więcej, największą popularnością w tym zakresie cieszą się metody chemiczne.

Przychody w 2011 r. na poziomie 346,8 mln euro przy wolumenie 680,7 tys. ton wygenerował rynek dla substancji chemicznych, takich jak koagulanty, flokulanty, substancje hamujące powstawanie kamienia czy korozji, substancje odpinające i przeciwwapienne, regulatory pH, substancje dezynfekujące, produkty biobójcze oraz chemikalia usuwające śladowe ilości metali szlachetnych i ciężkich.

Z kolei światowy rynek remediacji wody z metali ciężkich w 2014 r. został oszacowany na kwotę 9 mld dolarów przez Bluefield Research.

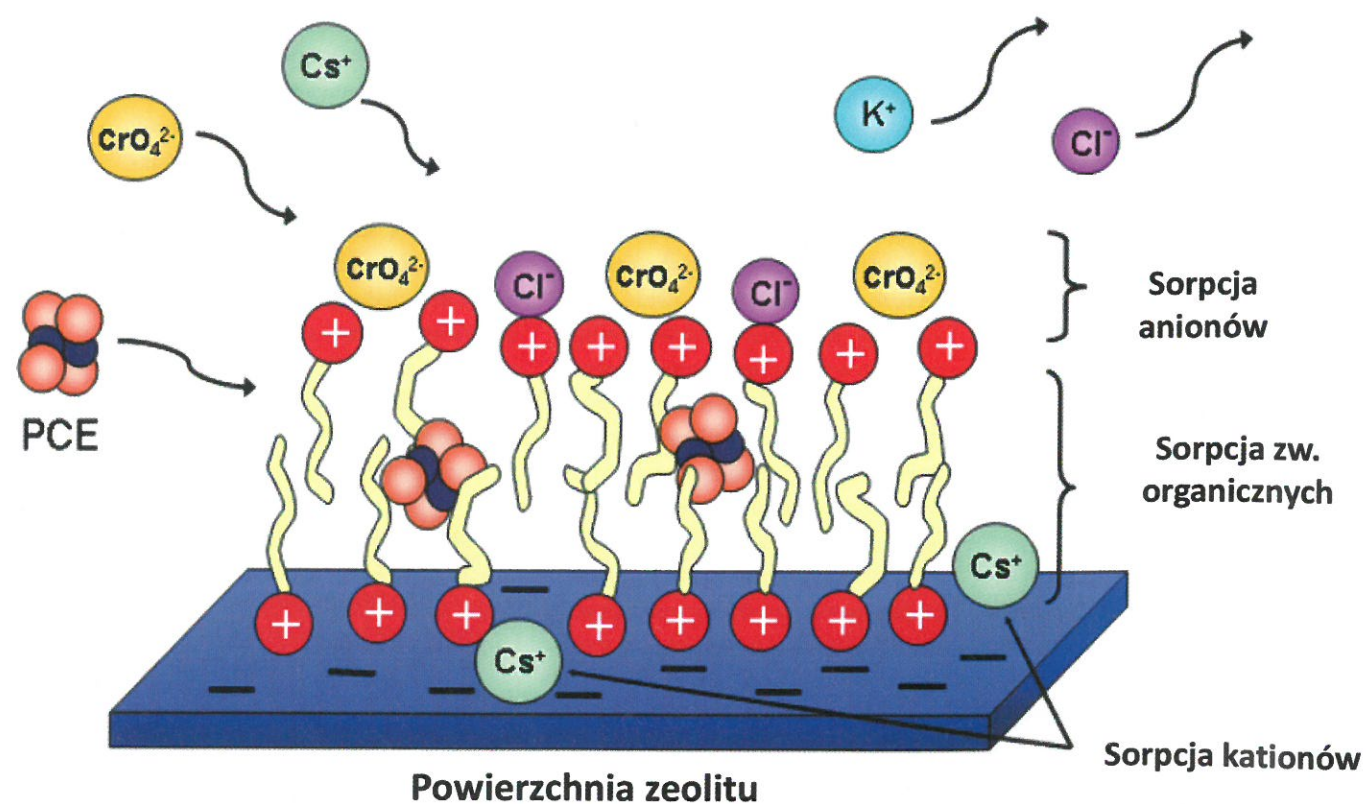
W perspektywie pięciu lat oczekiwany jest jego wzrost do 17 mld dolarów. Głównymi czynnikami rozwoju rynku jest światowy niedobór wody, rozwój gospodarczy oraz zaostrzenie norm środowiskowych.

Metody służące oczyszczaniu wód zawierających toksyczne dla środowiska związki nieorganiczne podzielić można na systemy pasywne i systemy aktywne. W grupie metod pasywnych wyróżnia się: systemy alkalizujące z wykorzystaniem złóż wapiennych, systemy hydrofitowe wzorowane na naturalnych ekosystemach podmokłych, reaktory biochemiczne i prze-

puszczalne bariery aktywne. W ramach systemów aktywnych usuwanie zanieczyszczeń z wody i ścieków dokonywane jest w oparciu o: zaawansowane utlenianie, wymianę jonową, strącanie chemiczne czy elektrochemiczne depozytowanie, techniki membranowe, odwróconą osmozę, system oparty na obracających się cylindrach, a także elektrokoagulację i koagulacja-flokulację.

## Zalety i wady

Zróznicowanie wynika z ich dedykowania do usuwania konkretnych za-



Organozeolit jako hybrydowy sorbent anionów, kationów i związków organicznych

nieczyszczeń. Względnie wysoki koszt tych technologii stanowi istotną barierę ekonomiczną szczególnie w krajach rozwijających się. Także przemysł stosujący istniejące technologie może być zainteresowany innowacyjnymi propozycjami, zwłaszcza tymi, które minimalizują koszty operacyjne działających zakładów przemysłowych. Dlatego też podejmowanych jest wiele badań w zakresie zastosowania różnego rodzaju materiałów sorpcyjnych, zwłaszcza tych, które są tanie w produkcji, eksploatacji podczas oczyszczania ścieków, a następnie regeneracji lub składowaniu. Definicje tego typu materiałów spełniają na ogół twory pochodzenia naturalnego, takie jak: skały ilaste, krzemionkowe, żelaziste i węglanowe czy naturalne zeolity. Można też w adsorpcji wykorzystywać przemysłowe materiały odpadowe: popioły, szlasy i osady. Kolejną, szeroką grupą są bioadsorbenty, głównie chitozan i biomasa, którą zwykle stanowią łuski różnego rodzaju ziaren, liście drzew i krzewów, wodorosty morskie i włókna naturalne. Główne kierunki badań dotyczące sorbentów obejmują poszukiwanie i testowanie materiałów przeznaczonych do sorpcji zanieczyszczeń wody, takich jak: jony pierwiastków chemicznych (głównie metali), związki ropopochodne czy też związki organiczne: węglowodany, kwasy organiczne, białka i tłuszcze.

## Związki nieorganiczne w wodzie

W środowisku wodnym pierwiastki chemiczne występują w formie kationowej i anionowej, przy czym mogą to być formy zarówno rozpuszczalne, jak i nierozpuszczalne. Najniebezpieczniejsze dla środowiska oraz zdrowia i życia człowieka są mobilne formy pierwiastków występujące w postaci rozpuszczalnej i tym samym biodostępnej. Wśród nich występują pierwiastki silnie toksyczne, takie jak chrom, arsen, selen, molibden, wanad i antymon, czy mniej toksyczne aniony, takie jak azotany, siarczany czy fosforany. Obecnie stosowane rozwiązania świetnie sprawdzają się w usuwaniu kationowych form metali. Występowa-

nie pierwiastków w formie kationów sprzyja zastosowaniu metod, w których zmiana pH lub wykorzystanie jonitów jest wystarczające do skutecznego oczyszczenia wody.

Immobilizacja metali ciężkich w ściekach może być przeprowadzona także przy użyciu naturalnych minerałów glinokrzemianowych, do których zalicza się m.in. zeolity, montmorillonity, kaolinity, ility, atapulgity, wermikulity czy chloryty. W roli sorbentów kationów dobrze sprawdzają się też minerały z grupy tlenków i wodorotlenków żelaza, glinu i manganu. Minerały glinokrzemianowe posiadają bardzo dobre zdolności do wymiany kationów. Są one bardzo aktywne dzięki dużej powierzchni właściwej, która w zależności od minerału wynosi od kilkunastu do nawet 700-800 m<sup>2</sup>/g.

## Oczyszczanie wody z metali ciężkich

Innym parametrem charakteryzującym pojemność sorpcyjną sorbentów jest pojemność kationowymienna (CEC – ang. cation exchange capacity). CEC dla minerałów ilastych i zeolitów zmienia się w zakresie od kilkunastu do około 150 mval/100 g. Najefektywniejsze w tym względzie są minerały z grupy montmorillonit i wermikulit. Montmorillonity charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą i pojemnością jonowymienną, stąd skały, w których minerały te stanowią główny składnik, najlepiej nadają się do wykorzystania w charakterze sorbentów kationowych form metali. Skały bogate w smektyty, czyli m.in. montmorillonit, to bentonity. Wiązanie metali ciężkich przez minerały ilaste zachodzi w trzech następujących po sobie etapach: transporcie kationu z roztworu ku powierzchni adsorbentu w procesie dyfuzji wynikającej z gradientu stężeń, dyfuzji sorbatu w porach adsorbentu oraz sorpcji właściwej na powierzchni cząstek. Proces ten odbywa się stosunkowo szybko. Zwykle po kilkunastu minutach sorbuje się blisko 90% początkowej ilości metalu. Fakt ten jest wykorzystywany w układach technologicznych do oczyszczania ścieków zawierających kationowe formy metali ciężkich. Za-

nieczyszczona woda przepływa przez kolumny wypełnione sorbentami. Przy czasie retencji wynoszącym kilkadziesiąt minut osiągnięta jest efektywność oczyszczania na poziomie blisko 100%. Zastosowanie zestawu kolumn pozwala osiągnąć stuprocentową skuteczność oczyszczania wody przy bardzo długim czasie pracy sorbentu, bez konieczności jego wymiany lub regeneracji. Metale ciężkie zaadsorbowane przez bentonity tworzą wyjątkowo trwałe połączenia. Metale stają się wtedy niedostępne dla organizmów żywych i tym samym na trwałe wyłączone są z obiegu w środowisku.

## Cenne darniowe rudy żelaza

Wymienione grupy sorbentów cechuje natomiast bardzo niska skuteczność w przypadku usuwania z wody anionowych form metali. W takim przypadku niemożliwe jest zastosowanie którejkolwiek z metod chemicznych bazujących na zmianie pH, wprowadzeniu koagulantów bądź flokulantów czy zastosowaniu minerałów ilastych lub zeolitów. Wyjątkiem jest usuwanie fosforanów przy użyciu montmorillonitów lub zeolitów zawierających wapń na pozycjach jonowymiennych. Anion fosforanowy PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> reaguje z jonami wapnia Ca<sup>2+</sup>, co prowadzi do wytrącania się fosforanów wapnia. Trudno tu jednak mówić o procesie sorpcji. Jest to precypitacyjna metoda usuwania fosforanów. W przypadku pozostałych anionów odpowiedni i umiejętny dobór sorbentu pozwala na efektywne usuwanie z roztworów wodnych pierwiastków występujących w formach anionowych. Najskuteczniejsze w tym względzie są minerały i substancje mineralne o składzie tlenków, tlenowodorotlenków lub uwodnionych tlenowodorotlenków żelaza i glinu. Do najbardziej rozpowszechnionych i jednocześnie charakteryzujących się najlepszymi zdolnościami sorpcyjnymi względem anionowych form metali należą formy żelazowe (goethyt, lepidokrokit, ferrihydrit, schwertmanit) oraz glinowe (boehmit, diaspor, hydrargilit). Nagromadzenia tych minerałów występują w naturalnych



utworach znanych pod nazwą darniowe rudy żelaza. Także osady żelaziste powstające w stacjach uzdatniania wody mogą pełnić funkcję sorbentów anionów. Osobną grupę sorbentów w tej kategorii stanowią minerały modyfikowane. Są to naturalne minerały z grupy glinokrzemianów, takie jak montmorillonity, wermikulity, kaolinity, haloizyty, atapulgity i zeolity, które są poddawane reakcji z różnego rodzaju związkami organicznymi, np. z grupy amin czwartorzędowych. W efekcie reakcji powstają tak zwane organokrzemiany, które posiadają bardzo dobre właściwości anionowymiennie. Tak zmodyfikowane minerały należą do grupy materiałów hybrydowych, mogą bowiem sorbować jednocześnie nieorganiczne formy anionowe i kationowe oraz związki organiczne (rys.).

#### Efektywność procesu sorpcji

Zdolność sorbowania jonów metali z roztworów uzależniona jest od szeregu czynników, takich jak: rodzaj sorbowanego metalu, jego stężenie początkowe, odczyn i temperatura roztworu, skład matrycy jonowej, czas kontaktu, proporcja ciała stałego do roztworu, skład mineralny sorbentu i wielkości jego ziaren oraz mechanizm reakcji. Jest to duża ilość zmiennych, która będzie determinować efektywność procesu sorpcji i możliwość zastosowania sorbentu w konkretnych warunkach. Miarą trwałości zaadsorbowanych jonów jest tak zwany stopień desorpcji, który z kolei określa możliwość skutecznej regeneracji sorbentu. Polega ona na kontrolowanej desorpcji jonów i zawróceniu sorbentu do układu technologicznego. Im mniej trwale zaadsorbowane jest zanieczyszczenie, tym łatwiej je zdesorbować, a więc tańsza jest regeneracja sorbentu i niższe sumaryczne koszty jego eksploatacji.

Istnieją sorbenty należące do grupy tak zwanych „low cost sorbents”, których zastosowanie wiąże się z niskimi kosztami ich wykorzystania przy utrzymaniu względnie wysokiej efektywności sorpcji. Przykładowo do tej grupy należą: kora, materiały bogate w tianiny, ligniny, chityna i chitozan,

martwa biomasa, wodorosty, algi, alginian, ksantogenian, popiół lotny, torf, kości, kulki żelowe, liście, mech, piasek powlekany tlenkiem żelaza oraz modyfikowane wełna i bawełna. Na ogół koszty ich pozyskania i produkcji są tak niskie, że nie opłaca się ich regenerować. Zużyty sorbent jest składowany lub unieszkodliwiony. W doborze „low cost sorbents” bierze się pod uwagę dostępność materiału na danym terenie, wstępną obróbkę materiału naturalnego z uwzględnieniem

**Stosowanie sorbentów zaliczanych do grupy tzw. low cost sorbents wiąże się z niskimi kosztami ich wykorzystania przy względnie wysokiej efektywności sorpcji. Ich koszty pozyskania są tak niskie, że nie opłaca się ich regenerować.**

ekonomiki tego procesu, prawdopodobny mechanizm sorpcji, pojemność sorpcyjną oraz sposób utylizacji lub zagospodarowania sorbentu po jego nasyceniu. Z procesowego punktu widzenia przeprowadza się doświadczenia obejmujące określenie kinetyki, równowagi i dynamiki sorpcji.

#### Kolumna z sorbentem

Zastosowanie procesu adsorpcji w rzeczywistych układach może być realizowane w kolumnie wypełnionej sorbentem albo przez dodawanie rozdrobnionego materiału do oczyszczanego roztworu i po odpowiednim czasie, determinowanym procesem adsorpcji, odfiltrowanie zawiesiny. Częściej spotykanym wariantem realizacji procesu sorpcji dynamicznej jest przepływ roztworu przez kolumnę wypełnioną sorbentem ze względu na procesowe walory tej technologii. To z kolei wymaga zastosowania odpowiednio zgranulowanego sorbentu.

Na ogół ziarna sorbentu mają rozmiary rzędu mikrometrów, co oznacza, że jako surowiec sorbent występuje w formie pylistej. Sprzyja to procesowi modyfikacji właściwości sorpcyjnych materiałów, ale wyklucza z praktycznego wykorzystania, na przykład do budowy bariery aktywnej. Zastosowanie jako wypełnienia kolumny przepływowej wymaga zgranulowania zmodyfikowanego materiału. W roli lepiszcza stosuje się inne minerały ilaste, uwodnione sole pierwiastków pospolitych, organiczne związki krzemu, polimery i inne związki organiczne czy cementy wieloskładnikowe. Konieczność zgranulowania generuje jednak problemy związane z obniżaniem powierzchni właściwej i pojemności jonowymiennych sorbentów. Z kolei dzięki zgranulowaniu zyskuje się trwałą w czasie strukturę sorbentu, co jest warunkiem koniecznym przy zastosowaniu zgranulowanych sorbentów w kolumnach przepływowych.

Powstawanie znacznych ilości ścieków przemysłowych, zawierających szkodliwe dla środowiska pierwiastki, jest związane z realizacją licznych procesów technologicznych w zakładach przemysłowych. Ścieki te pochodzą przede wszystkim z przemysłu chemicznego, motoryzacyjnego, papierniczego, rafinerii ropy naftowej, zakładów hutniczych, kopalń oraz galwanizerni, firm farbiarskich, garbarstwa i oczyszczalni ścieków komunalnych. Konkurencja na rynku jest bardzo duża, praktycznie każda firma związana z górnictwem lub oczyszczaniem wody opracowała swój produkt pozwalający na oczyszczenie wody z metali ciężkich. Jednakże każda z tych technologii ma jakiś mankament lub nie znajduje zastosowania w każdym przypadku. Dlatego też nie ma uniwersalnych technologii oczyszczania ścieków przy użyciu sorbentów mineralnych. W każdym przypadku technologia jest dobierana do specyficznych właściwości ścieków, które mają zostać oczyszczone.

**dr hab. inż. Tomasz Bajda**

prof. Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie