

Jadwiga KALETA
Dorota PAPCIAK
Alicja PUSZKAREWICZ
Politechnika Rzeszowska

WYMYWANIE ZANIECZYSZCZEŃ Z IŁOŁUPKÓW KLINOPTYLOLITOWO-MONTMORYLONITOWYCH

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości zastosowania iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych w procesach oczyszczania wody. Badania miały na celu jakościowe i ilościowe oznaczenie substancji, które mogą być wymywane z badanych minerałów do czystej wody w procesie desorpcji. Znajomość formy oddziaływania minerału na czystą wodę jest istotnym kryterium decydującym o jego przydatności w oczyszczaniu wody. Umożliwia też określenie właściwej lokalizacji obiektów w procesach technologicznych. Jest to konieczne ze względu na wymagania sanitarno-higieniczne, decydujące o dopuszczeniu minerału do uzdatniania wody przeznaczonej do picia i celów gospodarczych. Stwierdzono, że zanieczyszczenia wymywane z modyfikowanych iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych mają niewielki wpływ na jakość czystej wody i mogą być stosowane w procesach uzdatniania wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze.

1. Wprowadzenie

Naturalne glinokrzemiany (m.in. klinoptylolit i montmorylonit), ze względu na ich dostępność i niską cenę, stanowią wyjątkowo korzystną ofertę dla wielu gałęzi przemysłu rolnictwa i ochrony środowiska [1]. Wysoki stopień odporności na działanie wody większości materiałów naturalnych pozwala na ich zastosowanie jako wypełnienie kolumn filtracyjnych, wykorzystywanych do oczyszczania wód i ścieków [2, 3]. Obecny poziom wiedzy technicznej pozwala na wykorzystanie i oczyszczanie wód nawet najbardziej zasolonych i zanieczyszczonych. Jednym z podstawowych etapów oczyszczania jest filtracja, dlatego tak ważne jest poszukiwanie skutecznych i tanich materiałów filtracyjnych.

Niewątpliwie istotną zaletą minerałów zeolitonośnych, w porównaniu z innymi materiałami filtracyjnymi, jest ich duża porowatość, która zapewnia dobre właściwości hydrodynamiczne kolumn filtracyjnych [4]. Duży obszar ich zastosowania to usuwanie azotu amonowego, metali ciężkich i pierwiastków promieniotwórczych z roztworów wodnych [5÷7]. W Polsce pokłady tego minerału znajdują się głównie w skałach osadowych w okolicach Rzeszowa na Pogórzu Dynowskim – zawartość czystego klinoptylolitu w iłowcu waha się od 4÷30%.

Iłolupki z Pogórza Dynowskiego zawierają montmorylonit z domieszką illitu (z grupy minerałów ilastych) i klinoptylolit (z grupy zeolitów). Najbardziej znaczące właściwości tych glinokrzemianów to: skład chemiczny, struktura, zachowanie podczas ogrzewania, odporność chemiczna, właściwości molekularno-sitowe, jonowymienne i sorpcyjne [8].

Aby polepszyć wytrzymałość mechaniczną i zdolność jonowymienną iłolupków, można je poddawać modyfikacjom termicznej i chemicznej, ale procesy te mogłyby negatywnie wpływać na jakość wody czystej. Znajomość formy oddziaływania minerału na czystą wodę jest istotnym kryterium, decydującym o jego przydatności w oczyszczaniu wody. Umożliwia też określenie właściwej lokalizacji obiektów w procesach technologicznych, co jest niezgodne ze względu na wymagania sanitarno-higieniczne decydujące o dopuszczeniu minerału do uzdatniania wody przeznaczonej do picia i celów gospodarczych. Skład wody jest ściśle ustalony w zależności od sposobu użytkowania. Badania miały na celu jakościowe i ilościowe oznaczenie substancji, które mogą przenikać z badanych minerałów w środowisko wody w wyniku desorpcji.

2. Metodyka badań

Do badań wybrano próbki iłolupków różniące się procentową zawartością klinoptylolitu. Wszystkie próbki wyprażano w temperaturze 500°C. Niektóre z nich przed wyprażaniem poddawano aktywacji za pomocą węglanu sodu, 20% kwasu siarkowego lub 20% kwasu solnego. Wszystkie badane próbki posiadały uziarnienie 0,315÷1,4 mm. Szczegółową charakterystykę minerałów zestawiono w tab. 1. i 2.

Badania laboratoryjne będące realizacją tematu niniejszej pracy przeprowadzono za pomocą testu naczyniowego. Do butli wsypano po 0,5 kg minerału i zalano wodą redestylowaną w ilości 1,5 dm³. Tak przygotowane próby pozostawiono na 24 h, od czasu do czasu wstrząsając. Po upływie 24 h wodę nadosadową zlewarowano, przesączono i poddano analizie fizykochemicznej. Do

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanych próbek minerałów

Numer próbki	Zawartość klinoptylolitu, %	Zawartość montmorylonitu, %	Rodzaj aktywacji
I	0	75	naturalny
II	0	75	aktywacja węglanem sodu
III	7	65	naturalny
IV	7	65	aktywacja węglanem sodu
V	7	65	aktywacja kwasem solnym
VI	7	65	aktywacja kwasem siarkowym

Tabela 2. Skład chemiczny iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych

Składnik	Minerał z zawartością klinoptylolitu, %	Składnik	Minerał bez udziału klinoptylolitu, %
SiO ₂	69,68	SiO ₂	60,64
Al ₂ O ₃	13,55	Al ₂ O ₃	17,58
Fe ₂ O ₃	4,83	Fe ₂ O ₃	6,97
MgO	1,88	MgO	2,38
CaO	2,59	CaO	1,34
Straty prażenia	5,09	Straty prażenia	6,31
Inne domieszki	2,38	Inne domieszki	4,78

badan użyto wody redestylowanej o parametrach zamieszczonych w tab. 3. Próbkę wody analizowano pod kątem wybranych wskaźników, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do picia i celów gospodarczych (pH, barwa, mętność, przewodnictwo, twardość, żelazo, mangan, sól), oraz wybranych zanieczyszczeń, które wytypowano ze względu na możliwość ich obecności, związaną z właściwościami sorpcyjnymi minerałów (ołów, kadm, miedź, nikiel, chrom, stront). Wszystkie analizy wykonano według standartowych procedur, zgodnie z obowiązującymi normami.

Tabela 3. Parametry wody używanej do badań

Oznaczenia	Jednostka	Zawartość w próbce
PH	–	7,2
Temperatura	°C	19,0
Przewodnictwo	μS · cm ⁻¹	4,0
Utlenialność	mg O ₂ /dm ³	0,3
Barwa	Hazen	0
Mętność	NTU	0

3. Wyniki badań i ich omówienie

W wodzie po kontakcie z próbkami minerałów nastąpiły znaczne przekroczenia dopuszczalnych norm jakości wody przeznaczonej do picia w zakresie mętności barwy i odczynu (tab. 4.). Wzrost mętności związany był z wymywaniem najdrobniejszych frakcji minerałów w trakcie wytrząsania. Największy wzrost zanotowano dla próbek II i IV, które były modyfikowane węglanem sodu. Różnorodność pochodzenia, charakteru i wielkości cząstek zawieszonych w wodzie przyczyniających się do mętności powoduje, że pomiar tego parametru daje tylko ogólną informację o stopniu zanieczyszczenia wody. Niemniej jest to informacja bardzo pożyteczna z punktu widzenia procesów zachodzących w wodzie. Mętność uzależniona jest od wielkości frakcji minerału stopnia przeszlamowania oraz staranności zdjęcia lewarem zdekantowanej wody. Woda po

kontakcie z próbkami wykazywała mętność od 39 do 66 NTU (tab. 4.). Należało więc rozważyć konieczność wstępnego płukania minerałów używanych w procesach oczyszczania wody przeznaczonej do picia i celów gospodarczych (dopuszczalna wartość mętności 1 NTU).

Tabela 4. Parametry fizykochemiczne wody po kontakcie z minerałami

Parametr	Jednostka	Numer próbki						Dopuszczalna zawartość w wodzie do picia
		I	II	III	IV	V	VI	
pH	–	6,7	9,6	6,67	8,98	6,01	5,96	6,5÷9,5
Barwa	Hazen	26(14)*	44(21)*	27(13)*	39(18)*	36(12)*	32(11)*	15,0
Mętność	NTU	39	66	45	59	57	54	1,0
Przewodność	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	950	1650	970	1620	1370	1260	2500
Twardość	$\text{mgCaCO}_3/\text{dm}^3$	2,0	6,0	2,0	4,0	2,0	2,0	60-500
SiO ₂	mg/dm^3	23,5	21,5	26,5	20,2	5,84	21,5	-
PO ₄ ³⁻	mg/dm^3	3,18	3,26	0,24	0,18	11,33	0,14	-
Sód	mgNa/dm^3	3,5	44,0	11,0	46,0	14,0	11,0	200,0
Ołów	mgPb/dm^3	0,00	0,021	0,034	0,030	0,035	0,021	0,05
Kadm	mgCd/dm^3	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003
Żelazo	mgFe/dm^3	0,07	0,07	0,030	0,05	0,00	0,004	0,2
Mangan	mgMn/dm^3	0,05	0,038	0,053	0,041	0,039	0,044	0,05
Miedź	mgCu/dm^3	0,004	0,004	0,004	0,01	0,01	0,01	2,0
Nikiel	mgNi/dm^3	0,001	0,001	0,0	0,001	0,002	0,0	0,02
Stront	mgSr/dm^3	0,00	0,00	0,70	0,0	0,0	0,0	-
Chrom	mgCr/dm^3	0,008	0,014	0,021	0,022	0,026	0,021	0,05

* wartość po przesączeniu wody

Barwa wody do picia, podobnie jak mętność, jest również limitowana. Według ustawodawstwa w Polsce nie może ona przekraczać 15 Hazenów [9]. Mętność pojawiająca się przy pomiarze barwy stwarzała trudność jej oznaczenia. W związku z tym oznaczenia barwy dokonano dopiero po przesączeniu próbek. W badanej wodzie po kontakcie z minerałami wynosiła ona odpowiednio od 26 do 44 Hazenów, a po przesączeniu jej wartość zawierała się w przedziale od 11 do 21 Hazenów (tab. 4.) i przekraczała dopuszczalną wartość 15 Hazenów tylko w próbkach II i IV (modyfikowanych węglanem sodu). Do niedawna uważano, że barwa wody nie ma znaczenia higienicznego, jednak ostatnio stwierdzono zależność między tym parametrem a zdolnością tworzenia haloformów w procesie chlorowania wody [10].

Zmiany odczynu pH były w korelacji ze sposobem modyfikacji próbek. Próbki traktowane węglanem sodu powodowały wzrost odczynu do górnej wartości dopuszczalnej wynoszącej 9,5, natomiast modyfikowane kwasem obniżały pH poniżej dolnej granicy 6,5. Najkorzystniejsze ze względu na wpływ na wodę czystą były próbki I i III (minerały wyprażane w temperaturze 500°C). Odczyn wody nie ma znaczenia pod względem sanitarnym, jest jednak istotnym parametrem

trem decydującym o przebiegu procesu jej uzdatniania oraz o właściwościach korozyjnych wody. Jego stałość ma duże znaczenie dla większości procesów biologicznych i fizykochemicznych stosowanych w oczyszczaniu wody [11]. W przypadku filtracji kolumnowej jego wzrost nie powinien być jednak zbyt duży, ze względu na krótki czas kontaktu wody z minerałem.

Twardość, czyli sumaryczna zawartość wapnia i magnezu, w największym stopniu wzrosła tylko w próbkach II, IV i była niższa od dolnej granicy wartości dopuszczalnej $60 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$. Świadczy to o tym, że wymywanie wapnia i magnezu z badanych minerałów jest znikome. Z gospodarczego punktu widzenia wody twarde są niepożądane, ze względu na duże zużycie mydła, łatwość tworzenia się osadów, podrażnienia skóry itp. Różne gałęzie przemysłu wymagają stosowania wody miękkiej. Szczególne wymagania co do twardości stawia się wodzie przeznaczonej do kotłów parowych. Bierze się tu pod uwagę nie tylko samą twardość wody, lecz także rodzaje poszczególnych związków wapnia i magnezu. Najmniej pożądanym jest tutaj siarczan wapniowy CaSO_4 , gdyż tworzy bardzo twardy kamień kotłowy, oraz chlorek magnezowy MgCl_2 , sprzyjający procesom korozji.

Metale ciężkie, mogące działać rakotwórczo i teratogennie (Ni, Cd, Pb, Sr, Cr), wystąpiły w ilościach śladowych i ich stężenia nie powinny budzić obaw. Stężenia jonów metali, mogących wpływać na walory smakowe i użytkowe wody (Cu, Fe, Mn), również nie przekroczyły wartości normatywnych (tab. 4.).

Zawartość żelaza zmieniała się od $0,04$ do $0,07 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i była niższa od wartości dopuszczalnej wynoszącej $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Żelazo jest pierwiastkiem, który powszechnie występuje w wodach naturalnych i jest niezbędny do normalnego rozwoju organizmów żywych. Dopuszczalne stężenie w wodzie do picia wynosi $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ Fe [9]. Należy przestrzegać tej wartości, gdyż duże stężenia tego pierwiastka w wodzie mogą powodować zaburzenia wzrostu roślin, są toksyczne dla ryb w ilościach $1\div 2 \text{ mg}/\text{dm}^3$, powodują powstawanie plam przy praniu bielizny oraz nadają gorzko-słodki smak wodzie, który jest wyczuwalny przy zawartości $1\div 2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ [12].

Mangan jest pierwiastkiem pospolitym występującym w skorupie ziemskiej i często tworzy minerały własne. O jego zawartości w skale macierzystej decydują warunki klimatyczne, ukształtowanie terenu i szata roślinna [12]. Mangan bierze udział w różnych procesach fizjologicznych jako aktywator enzymów regulujących metabolizm glukozy i innych węglowodanów, lipidów i białek. Toksyczność manganu jest mała i w warunkach naturalnych na ogół nie występuje. Jednak jego nadmiar może powodować zaburzenia w metabolizmie innych pierwiastków i ograniczać ich przyswajanie. Jego obecność w wodzie sprzyja rozwojowi bakterii, które zmieniają jej smak i zapach oraz mogą powodować zatykanie urządzeń wodociągowych. Woda wykorzystywana w przemyśle papierniczym, włókienniczym i fotochemicznym nie powinna zawierać manganu. Dopuszczalne stężenie manganu w wodzie przeznaczonej do picia nie powinno

przekraczać $0,05 \text{ mg/dm}^3$ [9]. Jego zawartość w wodzie po kontakcie z badanymi minerałami wzrosła od $0,038$ do $0,053 \text{ mg/dm}^3$ (tab. 4.). Minimalne przekroczenie wartości dopuszczalnej wystąpiło w wodzie w wyniku kontaktu z minerałami poddawany tylko prażeniu, bez obróbki chemicznej (próbki I i III, tab. 4.).

Miedź jest uważana za pierwiastek ważny dla organizmu człowieka, przy czym nadmierne jego dawki mogą powodować objawy chorobowe. Brak jest jednak informacji o rakotwórczym i mutagennym działaniu miedzi. Przy stężeniach powyżej $0,01 \text{ mg/dm}^3$ miedź nadaje wodzie gorzki smak, ale jej dopuszczalna zawartość w wodzie przeznaczonej do picia może wynosić $2,0 \text{ mg/dm}^3$ [9]. W wodach naturalnych jej obecność uwarunkowana jest głównie rozpuszczalnością $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ w środowisku kwaśnym i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w środowisku zasadowym. W przypadku stosowania iłolupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych w procesach uzdatniania wody nie ma obawy, że przedostaną się do niej ilości miedzi, które mogą ujemnie wpłynąć na jej jakość.

4. Podsumowanie

Podsumowując wyniki przeprowadzonych badań, można zauważyć, że zanieczyszczenia wmywane z modyfikowanych iłolupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych mają niewielki wpływ na jakość wody czystej i mogą być stosowane w procesach uzdatniania wody przeznaczonej do picia i do celów gospodarczych. Minerały poddawane tylko obróbce termicznej (wyprażane w temperaturze 500°C) wykazały największe korzyści pod względem desorpcji zanieczyszczeń i domieszek w nich zawartych do **środowiska wody czystej**.

W odróżnieniu od iłolupków modyfikowanych węglanem sodu wzrost mętności i barwy wody był najniższy, a wartość odczynu wody obniżyła się w nieznacznym stopniu, w porównaniu z minerałami modyfikowanymi kwasami. Wszystkie badane parametry spełniały wymagania zawarte w rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do picia [9].

Minerały modyfikowane węglanem sodu powodowały wzrost wartości pH powyżej 9,5, natomiast traktowane kwasami – obniżenie wartości tego parametru poniżej 6,5. Barwa i mętność znacznie przekroczyły wartości dopuszczalne. Ponieważ badania prowadzono pod kątem możliwości zastosowania iłolupków w procesach usuwania zanieczyszczeń z wody, a te realizowane są w procesie filtracji, przypuszcza się, że dobre przygotowanie wypełnienia filtrów poprzez skuteczne płukanie oraz dobranie parametrów procesowych (prędkości i czasu kontaktu) może zapobiec wzrostowi tych parametrów.

Literatura

- [1] Podstolski R.: Zeolity – inteligentne materiały, *Eko-Styl*, nr 5, 1993, s. 12.
- [2] Kaleta J.: Application of modified clinoptylolite for purification of underground waters, 7th International Conference „Water supply and water quality”, t. I, Poznań–Zakopane 2006, s. 517÷527.
- [3] Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A.: Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 23, z. 3, 2007, s. 21÷34.
- [4] Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A.: Naturalne i modyfikowane minerały w uzdatnianiu wód podziemnych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 25, z. 1, 2009, s. 51÷63.
- [5] Papciak D.: Removal of ammonia nitrogen from ground water in biofiltration process, 18th International Conference „Water supply and water quality”, Poznań, t. I, 2004, s. 721÷728.
- [6] Papciak D.: Effect of nitrification-filter parking material on the time to reach its operation capacity, *Environmental Engineering*, Taylor&Francis Group, London 2007, s. 125÷132.
- [7] Warchoń J.: Usuwanie jonów metali ciężkich z zastosowaniem zeolitów naturalnych, 6th International Scientific Conference, Lwów 2008, s. 90÷95.
- [8] Ciciszewski G.W., Andronikaszewski T.G.: Zeolity naturalne, WNT, Warszawa 1990.
- [9] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, *Dz.U. z 2007 r.*, Nr 61, poz. 417.
- [10] Zbieć E., Dojlido J.: Uboczne produkty dezynfekcji wody, *Ochrona Środowiska*, nr 3(74), s. 37÷45.
- [11] Kiedrzyńska L., Papciak D., Granops M.: *Chemia Sanitarna*, Wydawn. SGGW, Rzeszów 2006.
- [12] Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1993.

LEACHING CONTAMINANTS FROM CLINOPTILOLITE-MONTMORILLONITE SHALES

Summary

The aim of investigations was to define a possibilities of using the clinoptilolite-montmorillonite shales in processes of water purification and to ascertain its influence on water environment. Results can be used to qualify the proper location of clinoptylolite in purification of drinkable water. The qualitative and quantitative determination of substances, which can penetrate to water from clinoptylolite by desorption process was carried out.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2010 r.