

Odstraňovanie ťažkých kovov z vodných roztokov

Tomáš Bakalár¹, Milan Búgel¹, Štefan Schlosser² a Barbora Onderková¹

Heavy metal removal from water solutions

Equilibrium and kinetic data for copper adsorption on chitosan and Lewatit S100 in batch systems have been obtained. For chitosan particles the best fit isotherm in the concentration range $0 - 8 \text{ g.m}^{-3}$ is the R-P isotherm and for Lewatit S100-G the best fit isotherm in the concentration range $0 - 8 \text{ g.m}^{-3}$ is the Langmuir isotherm. The maximum capacity of chitosan is slightly higher than that of Lewatit; however at aqueous concentrations below about 150 g.m^{-3} the amount of metal adsorbed on Lewatit is higher.

Key words: heavy metal, copper, adsorption, adsorption isotherm, chitosan, Lewatit S100

Úvod

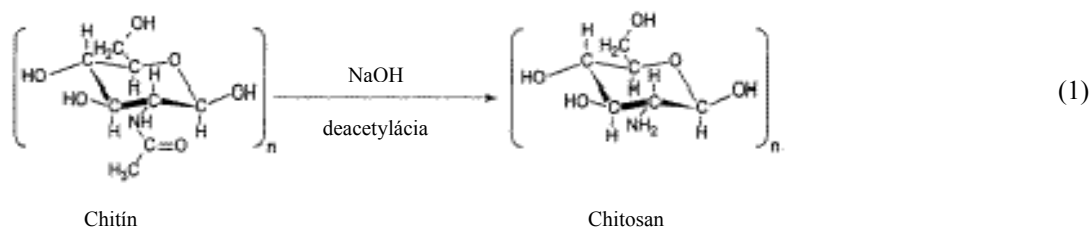
Separácia iónov kovov z vodných roztokov sa intenzívne skúma aplikovaním rôznych metód. Ako jedny z najslubnejších metód z pomedzi nich sú metódy, v ktorých sa využívajú sorbenty (Salih et al. 1995). Zvyšujúci sa záujem o nové procesy na odstraňovanie kovových iónov z priemyselných vôd, ktoré by boli aj ekonomicky efektívne, viedol k výskumu možnosti použitia odpadového biomateriálu na adsorpciu kovov (Bailey et al. 1995). Biosorpcia spočíva vo využití materiálov biologického pôvodu, živých alebo mŕtvych organizmov, na akumuláciu rozpustenej látky na povrchu sorbentu. Biomateriály boli úspešne použité na adsorpciu rôznych kovových iónov (Volesky 2001).

Experimentálna časť

Materiály a chemikálie

Na adsorpciu kovov z vodných roztokov boli skúmané dva materiály, chitosan a Lewatit.

Chitosan sa vyrába z chitínu deacetyláciou silne alkalickým roztokom, ako je to uvedené v rovnici (1) (Chu 2002).



Najdôležitejšími parametrami, ktoré sa môžu použiť na charakterizáciu chitosanu, sú: stupeň deacetylácie, hmotnosť polyméru a kryštalickosť. Tieto parametre značne ovplyvňujú jeho fyzikálno-chemické vlastnosti. Stupeň deacetylácie pre komerčne dostupný chitosan je obvyčajne pod 95 %.

Lewatit S100 je silne kyslý, gelovitý kationový ionovymieňач s guľôčkami rovnakej veľkosti založenej na styren-divinylbenzénovom kopolymére (Kraaijeveld et al., 1993; Brodda et al., 1993). Monodisperzné guľôčky sú chemicky a osmoticky vysoko stabilné (Lewatit, 1999).

Obidva adsorbenty napučávajú vo vode (Bakalár et al., 2003).

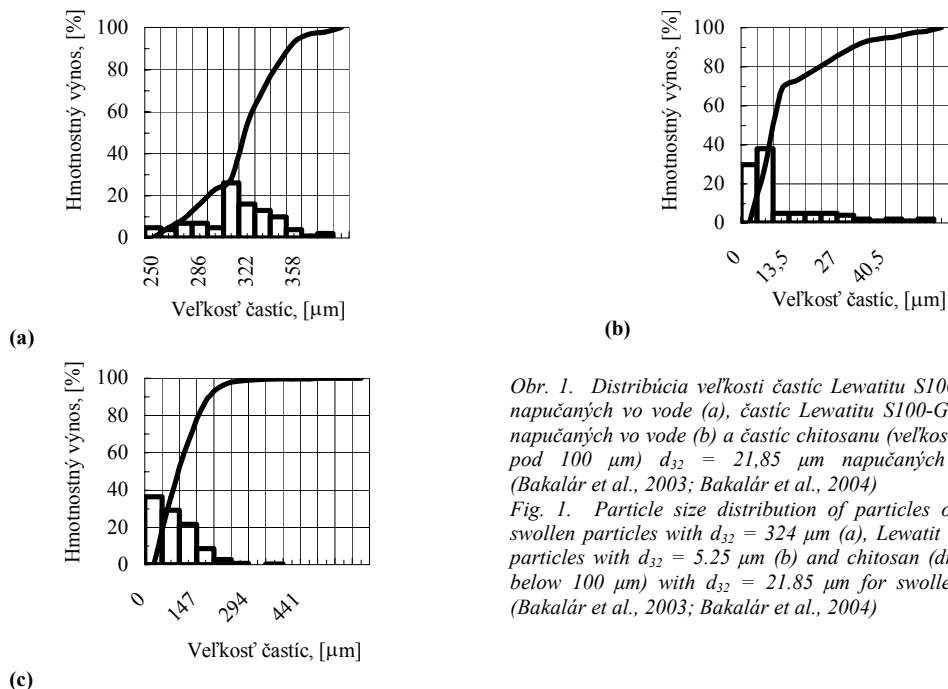
Stupeň napučania Chitosanu vo vode pri pH = 6,0 bol 194,6 hmotn. %. Stupeň napučania vo vode bol stanovený z tabliet stlačených pri tlaku 30 a 60 kN a bol 197,75 % pri 30 kN a 194,6 % pri 60 kN. Tablety po vysušení do konštantnej hmotnosti a následnom napučaní boli odvážené.

¹ Ing. Tomáš Bakalár, doc. Ing. Milan Búgel, CSc., Ing. Barbora Onderková, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií, F BERG TU v Košiciach, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Tomas.Bakalar@tuke.sk, Milan.Bugel@tuke.sk, Barbora.Onderkova@tuke.sk

² Dr. Ing. Štefan Schlosser, CSc., Katedra chemického a biochemického inžinierstva, FChPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Stefan.Schlosser@stuba.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 13. 9. 2005)

Stupeň napučania Lewatitu S100, $d_{32} = 324 \mu\text{m}$ vo vode pri $\text{pH} = 6,0$ bol 133,3 hmotn. %. Hodnota bola stanovená z hmotnostného rozdielu určitého množstva častíc vysušených na konštantnú hmotnosť a hmotnosti po napučaní pri trojnásobnom opakovaní, s hodnotami 133,3312; 133,3318; 133,3316 %.

Distribúcia veľkosti častíc adsorbentov napučaných vo vode bola stanovená prístrojom Analysette 22 (Fritsch, Nemecko). Distribúcia veľkosti častíc Lewatitu S100, Lewatitu S100-G a chitosanu je uvedená na obr. 1. Priemery častíc sú uvedené v tab. 1.



Obr. 1. Distribúcia veľkosti častíc Lewatitu S100 $d_{32} = 324 \mu\text{m}$ napučaných vo vode (a), častíc Lewatitu S100-G $d_{32} = 5,25 \mu\text{m}$ napučaných vo vode (b) a častíc chitosanu (veľkosť suchých častíc pod $100 \mu\text{m}$) $d_{32} = 21,85 \mu\text{m}$ napučaných vo vode (c). (Bakalár et al., 2003; Bakalár et al., 2004)

Fig. 1. Particle size distribution of particles of Lewatit S100 swollen particles with $d_{32} = 324 \mu\text{m}$ (a), Lewatit S100-G swollen particles with $d_{32} = 5.25 \mu\text{m}$ (b) and chitosan (dry particles size below $100 \mu\text{m}$) with $d_{32} = 21.85 \mu\text{m}$ for swollen particles (c). (Bakalár et al., 2003; Bakalár et al., 2004)

Tab. 1. Sauterove priemery častíc Lewatitu a chitosanu napučaných vo vode pri $\text{pH} = 6,0$ a 25°C . (Bakalár et al., 2003)

Tab. 1. Sauter mean diameters of Lewatit and chitosan particles swollen in water at $\text{pH} = 6.0$ and 25°C . (Bakalár et al., 2003)

Frakcia (suché častice) [μm]	Chitosan		Lewatit	
	<100	100 - 180	S100	S100-G
d_{32} [μm]	21.85	061.04	324	05.25
d pri 50 %, [μm]	69.24	223.10	319	12.67

Rovnováha adsorpcie

Adsorpčná izoterma je závislosť adsorbovaného množstva na rovnovážnej koncentrácii adsorptívu. Charakterizuje rovnováhu pri danej konštantnej teplote (Pietriková et al., 2005). Matematické modely izotermy sú rôzne. Využívajú sa najmä nasledovné modely:

Freundlichova adsorpčná izoterma

$$q_{eq} = k_F c_{eq}^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

kde q_{eq} je množstvo adsorbátu na jednotkové množstvo adsorbentu, c_{eq} je rovnovážna koncentrácia adsorptívu, k_F , n sú konštanty charakterizujúce danú závislosť (Zheng et al., 2004; Ozer et al., 2005; Gérente et al., 2000; Aksu, 2001).

Langmuirova adsorpčná izoterma

$$q_{eq} = q_{\max} \frac{b_L c_{eq}}{1 + b_L c_{eq}}, \quad (3)$$

kde $q_{\max}$ je rovnovážny relatívny hmotnostný zlomok adsorbátu na adsorbente pri pokrytí jeho celého povrchu jednovrstvovým adsorbátom, b_L je konštanta izotermy (Zheng et al., 2004; Wu et al., 2001; Ozer et al., 2005; Gérente et al., 2000; Aksu, 2001; Kaewsarn, 2002).

Obidva modely adsorpčných izoterm sú značne zjednodušené a idealizované (napr.: predpokladajú tvorbu monovrstvy molekúl adsorbátu na povrchu adsorbenta bez ich vzájomnej interakcie, homogénny povrch adsorbentu, ideálny roztok resp. plyn). Napriek tomu adsorpciu iónov ťažkých kovov z vodných roztokov opisujú pomerne presne.

Redlich-Petersonova izoterma

$$q_{eq} = \frac{k_R c_{eq}}{1 + b_R c_{eq}^\beta}, \quad (4)$$

kde b_R , k_R a β sú konštanty izotermy. Redlich-Petersonova izoterma (R-P) obsahuje tri parametre na rozdiel od Langmuirovej a Freundlichovej izotermy, ktoré obsahujú dva parametre. Konštanty izotermy je možné stanoviť minimalizáciou chýb medzi experimentálnymi údajmi a vypočítanými hodnotami q_{eq} . Pribeh izotermy je možné nájsť aj pomocou programu Microsoft Excel (Ng et al. 2002).

Rozšírená Langmuir-Freundlichova izoterma

$$q_{eq} = \frac{q_{max} c_{eq}}{b_L + c_{eq}^n + \frac{b_L}{b_{L,H}} c_{eq}^{\frac{n_H}{n}}}, \quad (5)$$

kde n , b_L , $b_{L,H}$ a n_H sú konštanty izotermy (Chu 2002).

Experimenty s frakciami chitosanu a Lewatitu S100 rôznych veľkostí boli uskutočnené vsádzkovo. Sada baniek obsahujúcich 200 ml roztoku medi rôznej koncentrácie, pripraveného zo síranu mednatého a konštantná dávka chitosanu, resp. Lewatitu S100 (1 alebo 2 kg.m⁻³) sa miešali 3 hodiny na trepačke pri otáčkach 200 min⁻¹, pri stálej teplote 25 °C, čo bolo postačujúce pre dosiahnutie rovnovážneho stavu adsorpcie medi. Po dosiahnutí rovnováhy a usadení suspenzie sa analyzovalo množstvo medi v roztokoch metódou AAS na spektrometri Perkin Elmer 3100. Množstvo adsorbovanej medi q v každej banke sa určilo z rozdielu medzi počiatočnou koncentráciou c_0 a koncentráciou v rovnovážnom stave c_{eq} v roztoku.

Rovnovážne údaje pre adsorpciu chitosanu a Lewatitu S100-G sú znázornené na obr. 2. Medzi odstraňovaním medi chitosanom s rôznou veľkosťou častíc nie je významný rozdiel (Bakalár et al., 2003). Maximálna kapacita chitosanu je mierne vyššia ako je kapacita Lewatitu. Avšak pri roztokoch s koncentráciou pod asi 150 g.m⁻³ je množstvo kovu adsorbovaného na Lewatite vyššie, vid' obr. 2. Z experimentálnych rovnovážnych údajov boli vypočítané pomocou metódy najmenších štvorcov (MNS) adsorpčné izotermy Freundlichova, rovnica (2), Langmuirova, rovnica (3), Redlich-Petersonova, rovnica (4) a rozšírená Langmuir-Freundlichova, rovnica (5).

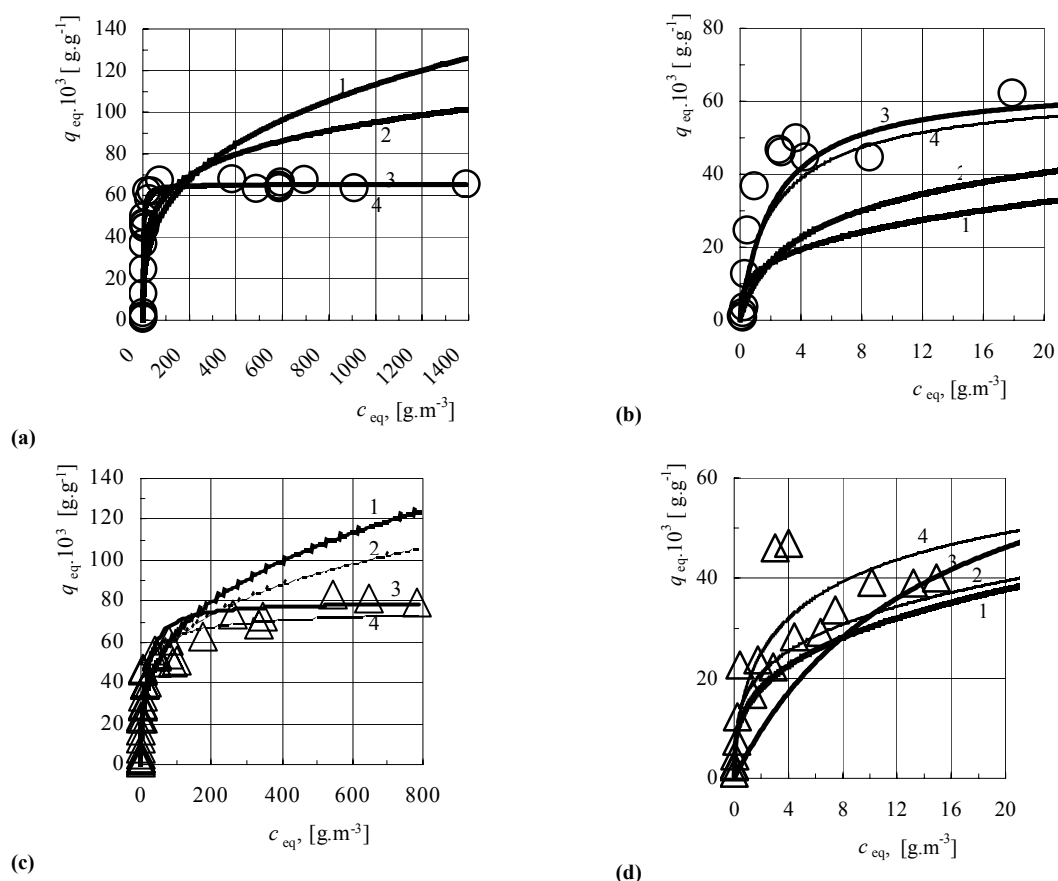
Tab. 2. Parametre Langmuirovej (3) a rozšírenej Langmuir-Freundlichovej (5) izotermy pre adsorpciu medi na časticiach chitosanu a Lewatitu S100-G pri pH = 6.

Tab. 2. Parameters of Langmuir (3) and extended Langmuir-Freundlich (5) isotherms for copper adsorption on particles of chitosan and Lewatit S100-G at pH = 6.

Izoterma	Parameter		Chitosan		Lewatit S100-G
	d_{32}	[μm]	021,85000	61,04000	05,25000
Langmuir	q_{max}	[10 ⁻³ g.g ⁻¹]	080,00000	78,74000	65,36000
	b_L	[g ⁻¹ m ³]	00,0618	00,0634	0,4384
	Koeficient determinácie r^2		00,9912	00,9965	0,9994
Rozšírená Langmuir-Freundlich	n		01,4925	01,8463	1,1761
	$b_{L,H}$	[10 ⁻⁵ g ⁻¹ m ³]	07,2685	06,8569	11,77510
	n_H		01,8000	01,8000	1,0000
	Koeficient determinácie r^2		00,9626	00,9864	0,9672

V tab. 2 sú uvedené hodnoty parametrov Langmuirovej a rozšírenej Langmuir-Freundlichovej izotermy.

Pribeh adsorpcie môže byť pripísaný efektu konkurenčného viazania medzi iónmi medi, ktoré existujú vo forme Cu²⁺ pri podmienkach experimentu a protónmi kvôli konečnému množstvu amínových skupín v chitosane (Chu et al., 2000). Štúdie potvrdili, že amínové skupiny sú vo veľkej miere zodpovedné za viazanie iónov medi z roztoku (Dambies et al., 2001).



Obr. 2. Adsorpčné izotermy medi na časticiach Lewatitu S100-G ($d_{32} = 5,25 \mu\text{m}$) (a), (b) a časticiach chitosanu ($d_{32} = 21,85 \mu\text{m}$) (c), (d) pri pH = 6. Čiary sú regresné modely 1 – Freundlichovej (2), 2 – Redlich-Petersonovej (4), 3 – Langmuirovej (3), a 4 – rozšírenej Langmuir-Freundlichovej (5) izotermy.

Fig. 2. Adsorption isotherm of copper on Lewatit S100-G particles ($d_{32} = 5,25 \mu\text{m}$) (a), (b) and chitosan particles ($d_{32} = 21,85 \mu\text{m}$) (c), (d) at pH = 6. Lines are regression models of 1 – Freundlich (2), 2 – Redlich-Peterson (4), 3 – Langmuir (3) and 4 – Extended Langmuir-Freundlich (5) isotherms.

Záver

Z experimentálnych údajov boli získané údaje o adsorpcii medi na dva rozdielne adsorbenty, konkrétne na chitosan a Lewatit S100 vo vsádzkovom systéme. Adsorpciu medi na častice chitosanu s rovnovážnou koncentráciou medi 0 – 8 g.m⁻³ najvhodnejšie popisuje Redlich-Petersonova izoterma a na častice Lewatitu S100-G s rovnovážnou koncentráciou medi 0 – 8 g.m⁻³ Langmuirova izoterma. Na základe vyhodnotenia experimentálnych údajov adsorbovaného množstva medi je adsorpčná kapacita chitosanu o 18,3 % vyššia ako adsorpčná kapacita Lewatitu S100-G.

Experimenty ukázali vhodnosť použitia jednotlivých adsorbentov na odstraňovanie ťažkých kovov z vodných roztokov, pričom limitujúcim faktorom ich použitia je ich počiatočná koncentrácia v danom vodnom roztoku.

Podakovanie: Autori d'akujú za finančnú podporu projektov APVT-20-014502 a VEGA č. 2468/05.

Literatúra - References

- Aksu Z.: Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, 21 (3) 2001, pp. 285-294.
 Bailey S., E., Olin T., J., Bricka R., M., Adrian D., D.: A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33 (11) 1999, pp. 2469-2479.

- Bakalár T., Schlosser Š., Búgel M.: Hybrid process for removal of copper from aqueous solutions by adsorption on microparticles combined with microfiltration. *PERMEA, Tatranské Matliare*, 2003.
- Bakalár T., Schlosser Š., Búgel M.: Development of hybrid adsorption and microfiltration process for removal of copper from aqueous solutions. *31st Confernce of SSCHI, Tatranské Matliare*, 2004.
- Brodda B., G., Dix S., Fachinger J.: Investigation of the Pyrolytic Degradation of Ion-Exchange Resins By Means of Foil Pulse Pyrolysis Coupled With Gas- Chromatography Mass-Spectrometry. *Separation Science and Technology*, 28 (1-3) 1993, pp. 653-673.
- Chu K., H., Hashim M., A.: Adsorption of copper(II) and EDTA-chelated copper(II) onto granular activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75 (11) 2000, pp. 1054-1060.
- Chu K., H.: Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 90 (1) 2002, pp. 77-95.
- Dambies L., Guimon C., Yiacoumi S., Guibal E.: Characterization of metal ion interactions with chitosan by X- ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 177 (2-3) 2001, pp. 203-214.
- Gérente C., du Mesnil P. C., Andres Y., Thibault J. F., Le Cloirec P.: Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides - Sorption mechanism approach. *Reactive & Functional Polymers*, 46 (2) 2000, pp. 135-144.
- Kaewsarn P.: Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere*, 47 (10) 2002, pp. 1081-1085.
- Kraaijeveld G., Wesselingh J., A.: The Kinetics of Film-Diffusion-Limited Ion-Exchange. *Chemical Engineering Science*, 48 (3) 1993, pp. 467-473.
- LEWATIT® MonoPlus S100. *Materiál firmy Bayer AG, BG Specialty Products, BU Ion Exchange Resins and Water Chemicals, D-51368 Leverkusen*, 1999.
- Ng J., C., Y., Cheung W., H., and McKay G.: Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255 (1) 2002, pp. 64-74.
- Ozer A., Ozer D., Ekiz H., I.: Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochemistry*, 34 (9) 1999, pp. 919-927.
- Pietriková A., Banský J.: *Základy inžinierstva materiálov. VŠ učebnica, Vydavateľstvo Elfa, s.r.o., Košice* 2005.
- Salih B., Denizli A., Engin B., Piskin E.: Removal of cadmium (II) ions by using Alkali Blue 6B attached poly(EGDMA-HEMA) microspheres. *Reactive & Functional Polymers*, 27 (3) 1995, pp. 199-208.
- Volesky B.: Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59 (2-3) 2001, pp. 203-216.
- Wu F., C., Tseng R., L., and Juang R., S.: Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 81 (1-2) 2001, pp. 167-177.
- Zheng S., Yang Z., Jo D., H., Park, Y., H.: Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Research*, 38 (9) 2004, pp. 2315-2322.