

Oszlopos adszorpció eljárás kidolgozása a Cu^{2+} ionok megkötésére

The Development of new Adsorption Column Method for the Removal of Cu^{2+} Ions from Aqueous Solutions

Elaborarea unei metode pentru eliminarea ionilor de Cu^{2+} utilizând o coloană de adsorpție

NAGY Boldizsár, SILYE Anikó, MAJDIK Kornélia

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
400028-RO, Arany János u. 11, Kolozsvár, Románia

ABSTRACT

*The aim of the present study is to elaborate a new adsorption method for the removal of copper ions from aqueous solutions. The applied biosorbent was the immobilized fir tree (*Abies alba*) sawdust using Na-alginate. With the optimization of the adsorption parameters allowed to develop a new technological process.*

ÖSSZEFOGLALÓ

*A jelen kutatás fő célja egy adszorpción alapuló módszer kidolgozása a réz ionokkal szennyezett víz tisztítására. Az alkalmazott biosorbens Na-algináttal immobilizált fenyőfűrészpor (*Abies alba*) volt. A paraméterek optimalizálása lehetővé tette egy technológiai eljárás kidolgozását.*

Kulcsszavak: réz ion, adszorpció oszlop, fenyőfűrészpor (*Abies alba*)

1. BEVEZETŐ

A fémek fontos szerepet töltenek be életünkben. A mikrotápanyagok, vagy nyomelemek között is találunk fémeket, melyek nélkülözhetetlenek, mert hiányuk esetén a szervezet képtelenné válik az életfolyamatok zavartalan fenntartására, makromolekulák szintézisére (pl. Fe, Zn, Cu és Mn). A leggyakrabban előforduló, és veszélyességük miatt vizsgált toxikus fémek a következők: As, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn [1]. A víz minőségének kérdése a felhasználás szerint változik. A vízminőségi problémák egyik legfontosabb jellemzője a mérgező fémtartalom mennyisége és minősége. A szennyvíz, ha alacsony koncentrációban is tartalmazza a fémszennyezéseket, ezek a biológiai folyamatokban megkötődnek, és a termelődött biomasszában lényegesen nagyobb koncentrációban fordulnak elő. Ezzel magyarázható, hogy a tápláléklánc végén lévő élőlényekben a bioakkumuláció révén nagy dózisú fém halmozódhat fel.

A fémek meghatározhatatlan ideig megmaradnak egyik vagy másik formában, és a környezetbeli tartózkodási formák egymásba alakulása miatt bármikor megjelenhetnek a környezetre és az élőlényekre káros formában. Így végső soron a fémek a környezetre sokkal szennyezőbb hatással vannak, mint a tartósan fennálló, vagy nehezen lebomló szerves anyagok, és gyakran bioakkumulációhoz vezetnek. A fémek környezeti rendszerekben való mozgását főként az oldhatóság, ionerősség, a kémhatás és az oxidációs-redukációs viszonyok határozzák meg [2].

A réz a természetben főleg szulfidjainak formáiban fordul elő, de jelen van oxidos, arzenides, kloridos ércekben is. Az ipari rézszennyezés különböző iparágakból származhat. A rézszennyezés leggyakrabban a galvanizálással foglalkozó üzemek által történik, de fontos szerepe van a különböző védőrétegek felvitelének technológiáját alkalmazó iparágaknak is. Réz kerül környezetbe bányászati okokból valamint a réztartalmú permetező- és fertőtlenítőszeres használatával, papír- és kőolaj-feldolgozó ipar közreműködésével [3].

A réz számos fiziológiai hatással rendelkezik. Egy felnőtt szervezet egészséges működésének fenntartásához napi 2–3 mg rézre van szükség. A réz a szuperoxid-dizmutáz kofaktora a vörös vörösvérsejtekben, így jelentős szerepet játszik a vérvégzésben, valamint a szabályozás, a sejtlégzés és az enzimháztartás folyamatában is. A megemelkedett rézkoncentráció veszélyes lehet az egészségre. A rézmérgezés hemolitikus anémiát, hányást

és hasmenést okozhat. A Wilson-betegség a rézmérgezés specifikus tünetei mellett együtt jár a máj, a vese és a központi idegrendszer rendellenességeivel [4].

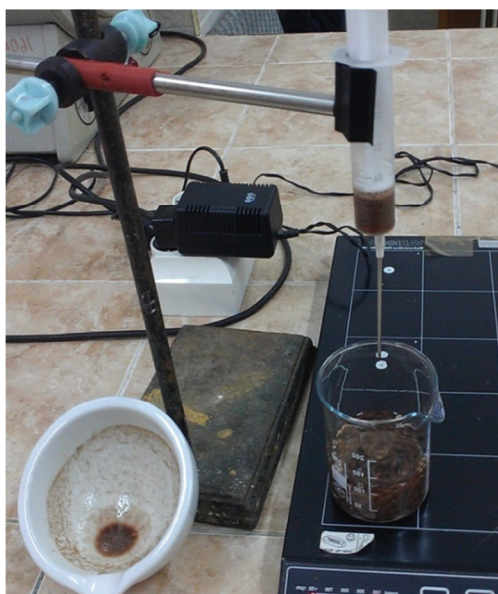
Romániában a nehézfémek felszíni és felszín alatti vizekben megengedett határértékeit a STAS 7795-80 szabályozza. Ez szerint a megengedett réztartalom a szennyvizekben 0.2 g/L és az ivóvízben 0.05 g/L [5].

Jelen kutatás célja egy új, alternatív adszorpción alapuló módszer kidolgozása, mely alkalmazható Cu ionok megkötésére vizes oldatokból. A javasolt technológiai eljárás az adszorpciós oszlop alkalmazásán alapul, az adsorbens az immobilizált fenyőfűrészpor.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. Alkalmazott bioszorbens

A bioszorbens az ezüstfenyő (*Albies alba*) fűrészpor, mely a bánffyhunyadi fafeldolgozó üzemből származik. A desztillált vízzel történő mosás után a fűrészport 24 órán át 105°C-on szárítottuk. A megfelelő szemcseméret kiválasztása örléssel és szitálással történt (400-600 nm). Az adszorbens rögzítése gélbezárásos technikával történt, Na-alginát segítségével gélyöngyöket formálva. A fűrészpor, Na-alginát és desztillált víz (1 g bioszorbens, 0,5 g nátrium-alginát, 30 mL desztillált víz) elegyéből gélt készítettünk, majd a gélt egy fecskendő segítségével 0,2 M-os CaCl_2 -oldatba csepegtetve folytonos kevertetés (300 rpm) közben, 2,5 mm átmérőjű gyöngyöket kaptunk. A megszilárdult gyöngyök 24 órás pihentetés után alkalmasak a felhasználásra. Kutatásaink igazolták a fenyőfűrészpor alkalmazhatóságát Cd^{2+} ionok megkötésére is, vizes oldatokból [6].



(a)



(b)

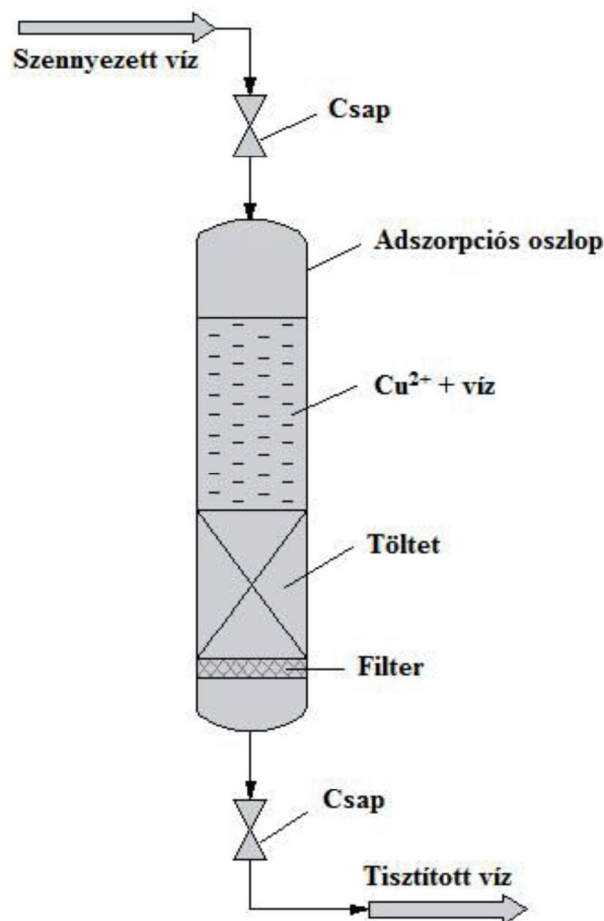
1. ábra

Fenyőfűrészporból előállított bioszorbens immobilizálás előtt (a) és után (b)

2.2. Adszorpciós oszlop

Az alkalmazott adszorpciós oszlop méretei: magasság 60 cm, belső átmérő 3,5 cm, töltet magasság 5 cm.

Az oszlop töltete a Na-algináttal immobilizált bioszorbenssel történt. A kísérletek során különböző hozammal és különböző kezdeti koncentrációjú szintetikus Cu^{2+} oldatokat használtunk. A távozó, tisztított víz hozamának megfelelően a szennyezett víz veszteségét pótoltuk úgy, hogy a töltet 200 mL térfogata azonos maradjon az állandó nyomás megtartásához. A szennyezett valamint a tisztított víz Cu ionok koncentrációját atomabszorpciós spektrofotométer (GBC, SensAA, Dual Ausztrália) segítségével mértük.



2. ábra
Az adszorpciós oszlop felépítése

3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELES

3.1. A szennyezett víz hozamának hatása az adszorpcióra

Három különböző hozam hatását vizsgáltuk 2,5 mL/perc-es, 3,33 ml/perc és 5 ml/perc, ugyanazt a Cu^{2+} koncentrációt felhasználva. A Cu ionok koncentráció csökkenését hat órán keresztül követtük, a kapott eredményeket az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat A hozamok által kapott értékek összehasonlítása

Q_v (mL/perc)	$h_{\text{töltet}}$ (cm)	C_o (mg/L)	q_e (mg/g)
2,5	5	56	15,75
3,33	5	56	18,23
5	5	56	21,94

Ahol:

Q_v – az oszlopba bevezetett, rézzel szennyezett víz hozama (mL/perc)

$h_{\text{töltet}}$ – az oszlopban levő töltet magassága (cm)

C_o – az oszlopba bevezetett, rézzel szennyezett víz kezdeti koncentrációja (mg/L)

q_e - az egyensúlyi, abszorbeált mennyiség (mg/g)

E – az adszorpciós hatásfok (%)

$$q_e = \frac{q_{össz}}{m} (\text{mg} / \text{g}) \quad (1)$$

Ahol:

$$q_{össz} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{össz}} C_{ad} dt (\text{mg}) \quad (2)$$

$q_{össz}$ – az összes adszorbeált réz ion mennyisége (mg)
 m – a használt adszorbens anyagmennyisége (g)

A hozam növekedésével nő az áttörési görbe meredeksége. Kisebb térfogatáram esetében elegendő idő volt a Cu^{2+} ionok részecskén belüli diffúziójára a bioszorbens pórusain belül. A táblázat jól szemlélteti, hogy korai áttörés magasabb hozam esetében fordul elő.

3.2. Kezdeti Cu ion koncentráció hatása az adszorpcióra

A kezdeti nehézfém koncentráció az egyik legfontosabb paraméter az adszorpciót befolyásoló tényezők közül. Különböző koncentrációkon vizsgáltuk a Cu^{2+} ionok megkötését ugyanazon hozam, azonos bioszorbens mennyiség, azonos hőmérséklet és idő függvényében.

2. táblázat A rögzített ágyas adszorpció oszlop áttörési görbéinek paramétereit

C_0 (mg/L)	t_r (min)	E_{max} (%)	Q_e mg/g	Q_v (mL/min)	$h_{töltelék}$ (cm)
150	150	48	15,01	5	5
200	135	45,14	23,11	5	5
290	95	40,54	41,18	5	5
325	74	38,75	41,4	5	5
360	60	33,75	50,52	5	5

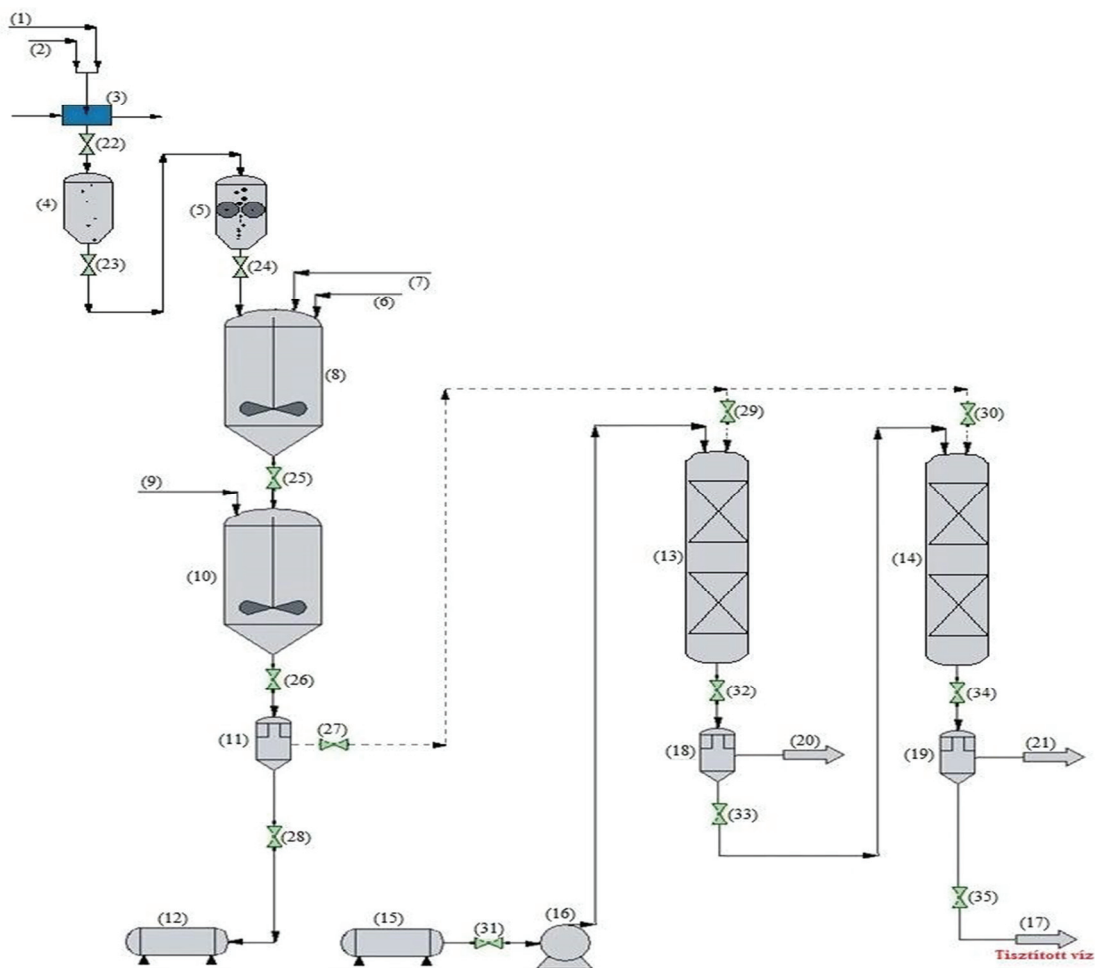
Az táblázatból megfigyelhető, hogy a kimerültségi idő csökken a kezdeti koncentráció növekedésével. Az oszlop egyensúlyi kapacitása (Q_e) lecsökken, a beáramló koncentráció csökkenésével. Ez azzal magyarázható, hogy hosszabb idő szükséges az adszorpció egyensúly eléréséig. A bejövő magas koncentráció sokkal hamarabb telíti a rostokat, így az áttörés megtörténik, még mielőtt az adszorbens minden kötőhelye telítődne.

3.3. A technológiai eljárás folyamatábrája

A fenyőfűrészport (1) és a mosóvizet (2) bevezetjük a mosóedénybe (3), majd szárítjuk (4), és megőröljük (5). Az őrleményt a (8)-as keverő reaktorba vezetjük, ami a gél előállítására szolgál. Ebbe adagoljuk a nátrium-alginátot (6) és a vizet (7). A (10)-es reaktor az immobilizált bioszorbens előállítására szolgál. A reaktorba bevezetjük a 0,2 M-os CaCl_2 vizes oldatot, amihez keverés közben adagoljuk az előállított gél a (15)-ös csapon keresztül.

A (10)-es reaktor tartalmát leszűrjük a (11)-es szűrőn. A szűrletet a (28)-as csapon keresztül a (12)-es tartályba engedjük, ahonnan visszavezetjük az oszlopra. Az előállított bioszorbenssel töltött két adszorpció oszlop a (13)-as és (14)-es. Az első (13) adszorpció oszlopba vezetjük be a rézzel szennyezett vizes oldatot a (16)-os pumpával a (15)-ös tartályból. Az adszorpció oszlopokon áthaladó víz réztartalmát a bioszorbens fokozatosan megkötöti.

A tisztító reaktorokon átáramló víz réztartalmát a bioszorbens fokozatosan megkötöti, így a (18)-as szűrőn áthaladva a vizes oldatot átvezetjük a második adszorpció oszlopra. A (19)-es szűrőn keresztül kivezetjük a tisztított vizet, majd a rézzel telített oszlopokból, savas oldattal lemossuk a Cu ionokat és egy új ciklus-hoz előkészítjük az oszlopokat.



3. ábra
Technológiai folyamatára az adszorpciós módszerre

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A kutatás igazolja, hogy a fenyőfűrészporból immobilizált bioszorbens alkalmas a rézionok megkötésére. Az eredményeink bizonyítják az adszorpciós oszlopos technológiai módszer alkalmazhatóságát. A technológia kidolgozásához megtörtént a paraméterek optimalizálása.

IRODALOMI HIVATKOZÁSOK

- [1]. Fonyó, A., *Principles of medical physiology*, Medicina Publishing House Co., Budapest, 2002, ISBN: 963 242 726 2.
- [2]. Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., Sengupta, B., *Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater*. Journal of Environmental Management, 2011, 92, 2355-2388.
- [3]. Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals*. Science of the Total Environment, 2006, 366, 409-426.
- [4]. ***Romanian Government decision, HG 188/2002 modified with HG 352/2005.
- [5]. Nagy, B., Maicaneanu, A., Indolean, C., Burca, S., Silaghi-Dumitrescu, Luminita, Majdik, C., *Cadmium (II) ions removal from aqueous solutions using Romanian untreated fir tree sawdust – A green biosorbent*, Acta Chimica Slovenica, 2013, 60, 263-273.