

Władysław KAMIŃSKI<sup>1</sup> i Elwira TOMCZAK<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE TANICH ADSORBENTÓW DO UZDATNIANIA WODY

### LOW-COST SORBENTS APPLICATIONS FOR WATER TREATMENT

**Abstrakt:** W ciągu ostatnich kilku lat poszukiwanie nowych tanich sorbentów stało się ważnym, szeroko analizowanym zagadnieniem przez wiodące światowe ośrodki badawcze. Tematyka obejmuje adsorpcję: jonów metali ciężkich, barwników, fenoli i ich pochodnych, węglowodorów itp. Istotą problemu jest zastąpienie drogich tradycyjnych sorbentów tanimi, które często są produkowane z materiałów odpadowych. Ocena skuteczności naturalnych sorbentów wymaga przeprowadzania eksperymentów na konkretnej grupie związków i na wybranym sorbencie. Tanie naturalne sorbenty nie wymagają regeneracji, na przykład mogą być po procesie adsorpcji spalane, zeszkliwione, kompostowane etc. W artykule przedstawiono przegląd wykorzystania tanich sorbentów w zastosowaniu do usuwania zanieczyszczeń z wody. Zaprezentowano usuwanie jonów metali ciężkich, barwników oraz węglowodorów przy wykorzystaniu naturalnych sorbentów. W pracy omówiono równowagę, kinetykę oraz dynamikę sorpcji na podstawie danych literaturowych i wyników badań własnych.

**Słowa kluczowe:** naturalne sorbenty, oczyszczanie wody, równowaga, kinetyka i dynamika sorpcji

#### Wstęp

Tradycyjne usuwanie zanieczyszczeń z wody i ścieków dokonywane jest za pomocą technologii najnowszej generacji, takich jak: zaawansowane utlenianie, wymiana jonowa, strącanie chemiczne czy elektrochemiczne depozytowanie, techniki membranowe [1]. Wysoki koszt tych technologii stanowi istotną barierę ekonomiczną szczególnie w krajach rozwijających się. Również przemysł stosujący istniejące technologie może być zainteresowany innowacyjnymi propozycjami obniżającymi koszty związane z ochroną środowiska. Dlatego też w obszarze badań obserwuje się zainteresowanie tzw. „low-cost” materiałami czy szerzej metodami, które są efektywne i ekonomiczne. Generalnie można powiedzieć, że są to materiały pochodzenia naturalnego. Dlatego w tej grupie rozpatruje się również glinki, materiały krzemionkowe czy naturalne zeolity [2]. Można też w procesie adsorpcji wykorzystywać przemysłowe materiały odpadowe, takie jak: popioły, szlamy i osady. Bardzo szeroką grupę stanowią bioadsorbenty - na czele z chitozanem i biomasą. Szczególnie ta ostatnia cieszy się szerokim zainteresowaniem, gdyż praktycznie w niektórych krajach o gorącym klimacie dostępna jest na każdym kroku. Zwykle są to: łuski różnego rodzaju ziaren, liście drzew i krzewów, wodorosty morskie i włókna naturalne typu kokosowe, sizal, rafia. Główne kierunki badań dotyczące „low cost” obejmują poszukiwanie i testowanie materiałów przeznaczonych do sorpcji zanieczyszczeń wody, takich jak: jony metali ciężkich, węglowodory alifatyczne i aromatyczne. W literaturze tematu przedstawiono artykuły przeglądowe dotyczące różnego rodzaju zanieczyszczeń wody. W pracy [3] dokonano przeglądu materiałów przydatnych do sorpcji jonów metali ciężkich. Podano listę następujących produktów: kora, materiały bogate w tianiny, ligniny, chityna i chitozan, martwa biomasa, wodorosty, algi, alginian,

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 08, email: kaminski@wipos.p.lodz.pl

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnółtówek, 23-26.10.2013

ksantogenian, zeolity, glina, popiół lotny, torf, kości, kulki żelowe, liście, mech, piasek powlekany tlenkiem żelaza, modyfikowane wełna i bawełna, oraz omówiono ich zastosowanie oraz pojemności sorpcyjne. Obszerne omówienie materiałów pochodzenia rolniczego i z przemysłu drzewnego stosowanych do sorpcji metali ciężkich przedstawiono w pracy [4]. Przegląd materiałów pochodzenia rolniczego wykorzystywanych do oczyszczania wody z barwników zaprezentowano w pracach [5, 6]. Zgodnie z danymi zawartymi w tych pracach, pojemność sorpcyjna zależy od rodzaju barwnika, sorbentu oraz obróbki, jakiej poddano materiał pochodzenia naturalnego. Pojemność sorpcji barwnika wahała się od kilku do kilkuset mg/g.

Uniwersalnym materiałem sorpcyjnym z punktu widzenia wielu zastosowań jest chityna oraz chitozan i jego pochodne. Omówienie możliwości zastosowań tego naturalnego polimeru do sorpcji barwników szeroko przedstawiono w pracy [7], a innych zanieczyszczeń wody w pracy [8], uwzględniającej sorpcję metali ciężkich, wybranych barwników oraz innych aromatycznych związków chemicznych.

Naturalne zeolity stanowią znaczącą grupę sorbentów klasy „low cost”. Są to naturalne minerały w postaci materiałów kopalnych. W pracy [9] omówiono zastosowanie naturalnych zeolitów do oczyszczania wody i ścieków z różnych chemicznych zanieczyszczeń.

W celu dokonania analizy przydatności wybranego sorbentu klasy „low cost” należy przeprowadzić eksperymenty umożliwiające ocenę przydatności danego sorbentu do usuwania przyjętego rodzaju zanieczyszczeń. W doborze „low cost” adsorbentu należy wziąć pod uwagę: dostępność materiału na danym terenie, wstępną obróbkę materiału naturalnego z uwzględnieniem ekonomiki tego procesu, ustalić prawdopodobny mechanizm sorpcji, wyznaczyć pojemność sorpcyjną oraz sposób utylizacji lub zagospodarowania sorbentu po jego nasyceniu. Z procesowego punktu widzenia należy przeprowadzić doświadczenia obejmujące określenie kinetyki, równowagi i dynamiki sorpcji. W dalszej kolejności po badaniach w skali laboratoryjnej należy opracować model opisujący proces. Pomyślna weryfikacja opracowanego modelu opisującego proces dynamiki w kolumnie laboratoryjnej pozwala w dalszym etapie rozważań przejść do problematyki powiększania skali i zastosowań technologiczno-przemysłowych.

## **Ocena przydatności sorbentu i opis matematyczny procesu sorpcji**

### *Równowaga sorpcji*

Podstawowym elementem badań jest określenie równowagi sorpcyjnej w środowisku wodnym, w stałej temperaturze, czyli wygenerowanie tzw. izotermy sorpcji. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymujemy zależność równowagi pomiędzy stężeniem analizowanej substancji w sorbencie  $q_e$  [mg/g] i odpowiadającym mu stężeniem substancji w roztworze  $c_e$  [mg/dm<sup>3</sup>]. Wyniki badań w zakresie równowagi sorpcji pozwalają wyznaczyć pojemność sorpcyjną, czyli określić, jaki maksymalny stopień usunięcia zanieczyszczenia można przewidywać dla danego stężenia w roztworze. Wyniki z tych badań potrzebne są również w dalszych etapach badań i opisu procesu adsorpcji. Aby określić matematyczną zależność między stężeniem w roztworze a stężeniem w sorbencie w warunkach równowagi, dla roztworów wodnych, stosuje się takie zależności, jak: równania Langmuira, Freundlicha, Brunauera-Emmeta-Tellera, Temkina,

Redlicha-Petersona, Radke-Prausnitzza czy Dubinina-Astakhowa, zwane izotermami sorpcji. Najczęściej w opracowaniach, choć powstałe w XIX i XX wieku, wykorzystuje się dwa pierwsze równania nazywane często modelami. Model Langmuira z powodzeniem stosowany jest do opisu adsorpcji wielu barwników i jonów metali ciężkich na chitozanie [10-13]. Należy jednak stwierdzić, iż nie we wszystkich przypadkach daje dobre dopasowanie. Wprowadzone w latach późniejszych trójparametrowe modele oparte m.in. na modyfikacji równania Langmuira wykorzystywano, aby zapewnić lepsze dopasowanie danych doświadczalnych i obliczonych. Przykładowo mogą to być równania opracowane przez: Redlicha-Petersona, Sipsa, Radke-Prausnitzza. Obecnie, w dobie szybkich obliczeń komputerowych dla analizowanego układu adsorptyw-adsorbent można prowadzić obliczenia on-line z wykorzystaniem dostępnych równań izoterm sorpcji i na podstawie analizy oceny statystycznej dokonać wyboru najlepszego opisu danych eksperymentalnych.

Ocena błędu aproksymacji może być określona za pomocą kwadratu współczynnika determinacji, sumy kwadratów odchyłeń wartości obliczonych i eksperymentalnych czy średniego błędu kwadratowego.

W przypadku wielu składników zawartych w ściekach istnieją modele matematyczne umożliwiające uzyskanie opisu równowagi na podstawie równowagi określonej eksperymentalnie dla pojedynczego składnika, jonu metalu, barwnika etc. Należy jednakże stwierdzić, że takie podejście nie daje zadowalających wyników, gdyż dla każdego przypadku składu i liczby składników sorbowanych z roztworu należy opracować model nie tylko konkurencji składników względem siebie do miejsc aktywnych w sorbencie, ale również zależny od tego opisu model matematyczny. Należy się spodziewać, iż przy liczbie składników większych od 3 taki opis będzie mało przydatny w dalszych procedurach eksperymentalnych i obliczeniowych. Dla sorbentów pochodzenia naturalnego sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana, gdyż tego typu materiały cechuje złożona struktura, a tym samym na mechanizmy sorpcji składa się kilka niezależnych procesów.

W badaniach własnych opracowano izotermy sorpcji dla metali ciężkich oraz barwników sorbowanych na sorbentach pochodzenia roślinnego, takich jak: słoma żytnia, otręby pszenne, łuska gryki, wióry brzożowe, włókna lnu i konopi, oraz mineralnego, jak np. klinoptylolit [15]. W przypadku sorpcji z roztworów wieloskładnikowych zaproponowano opis izoterm z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych. Taki opis pozwala uwzględnić skład i liczbę analizowanych składników w roztworze [16].

### *Kinetyka sorpcji*

Kolejny etap badań nad adsorpcją dotyczy kinetyki sorpcji. Eksperymenty oraz model matematyczny umożliwiają określenie szybkości procesu, a więc czasu, i określenie ilości sorbentu potrzebnego dla uzyskania założonego efektu oczyszczania wody czy ścieków.

Wymiana masy, na której generalnie oparty jest proces adsorpcji wynika z dyfuzji w masie cieczy, dyfuzji cienkowarstwowej, dyfuzji wewnątrz ziarnowej, fizycznej, chemicznej lub mieszanej adsorpcji. O kinetyce procesu decyduje etap najwolniejszy, w większości przypadków jest to dyfuzja wewnątrz ziarna adsorbentu. W adsorbentach naturalnych pochodzenia roślinnego, ze względu na ich budowę, dominującą rolę odgrywa kompleks celulozowo-ligninowy. Prowadzone zwykle modyfikacje chemiczne mają na celu

rozerwanie łańcuchów polimerowych, udostępnienie większej liczby miejsc, do których może przyłączyć się molekula adsorbentu oraz zwiększenie porowatości materiału przez wymywanie substancji balastowych typu pektyny. W przypadku zeolitów można zwiększyć zdolność jonowymienną, np. przez wyparcie ruchliwych kationów obecnych w kanałach sieci krystalicznej minerału. Tak więc istotnym czynnikiem sprzyjającym intensyfikacji wymiany masy jest porowatość i zwiększenie ilości reaktywnych grup funkcyjnych.

Kinetykę sorpcji można opisać równaniami: pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu, Elovicha, Avramiego etc. Jest to najczęściej stosowane podejście w literaturze tematu. Ze względu na złożoną budowę naturalnych sorbentów tak stosowane opisy kinetyczne nie zawsze są wystarczające.

W pracach własnych zaproponowano wykorzystanie pochodnych ułamkowych do opisu kinetyki sorpcji. W obliczeniach wykonywanych w oparciu o dane doświadczalne oraz uogólnioną postać równania kinetyki, a także koncepcje pochodnych ułamkowych uzyskuje się odwzorowanie danych doświadczalnych zarówno dla niskich, jak i wysokich stężeń w roztworze. Obliczenia zrealizowane w oparciu o tę koncepcję przeprowadzono dla metali ciężkich i barwników sorbowanych na sorbentach naturalnych [17].

### *Dynamika adsorpcji*

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, wymaganym procesem adsorpcji, odfiltrowanie zawiesiny. Częściej spotykanym wariantem realizacji jest kolumna wypełniona ze względu na procesowe walory tej technologii. To z kolei wymaga badań w skali laboratoryjnej, projektowania i powiększania skali, a następnie eksperymentów w większej skali. Opis matematyczny sorpcji z wykorzystaniem kolumn wypełnionych jest przedmiotem wielu prac badawczych.

W badaniach własnych zaproponowano podejście do tego zagadnienia poprzez metodę poruszającego się obserwatora ze stałą prędkością liniową. Daje to możliwość przekształcenia równań różniczkowych cząstkowych, będących bilansami masy adsorpcji prowadzonej w kolumnie. Równania te po odpowiednich przekształceniach sprowadza się do układu równań różniczkowych zwyczajnych, których analityczne rozwiązanie jest możliwe. Podstawowym założeniem, oprócz typowych dla tego rodzaju zagadnień, jest to, że przemieszczanie się frontu adsorpcji jest wolniejsze w stosunku do przepływu płynu przez kolumnę oraz że główny opór wnikania masy jest po stronie adsorbentu. Materiały typu „low cost sorbents” spełniają te postulaty i szczególnie nadają się do takich zastosowań w kolumnie. Stosowne przekształcenia i końcowe postacie równań przedstawiono w pracy [18].

### **Podsumowanie i wnioski**

1. Adsorbenty preparowane z naturalnych materiałów i odpadów rolno-przemysłowych są alternatywą dla tradycyjnych, drogich sorbentów.
2. Ocena przydatności stosowania tanich adsorbentów wymaga odpowiedniego programu badań, która obejmuje eksperymenty dotyczące równowagi sorpcji, kinetyki i dynamiki.

3. Matematyczny opis równowagi i kinetyki sorpcji może być oparty na równaniach publikowanych w literaturze. Jednakże wiele możliwości matematycznego opisu w tej dziedzinie wciąż jest analizowanych. Jedną z nich jest opis kinetyki procesu adsorpcji z wykorzystaniem pochodnych ułamkowych.
4. Matematyczny opis adsorpcji dynamiki wymaga szczególnego podejścia, które wykorzystywałoby badania w zakresie równowagi i kinetyki sorpcji. Najczęściej jest to rozwiązywanie różniczkowego cząstkowego bilansu masowego za pomocą metod numerycznych. Proponowane przez autorów podejście umożliwia uzyskanie rozwiązania analitycznego.

### Podziękowania

Projekt został finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST8/07167.

### Literatura

- [1] Jiang Y, Pang H, Liao B. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *J Hazard Mater.* 2009;164(1):1-9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.107.
- [2] Malamis S, Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J Hazard Mater.* 2013;252:428-461.
- [3] Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 1999;33(11):2469-2479. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00475-8.
- [4] Saka C, Sahin O, Kucuk MM. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead(II) from contaminated waters. *Int J Environ Sci Technol.* 2012;9:379-394. DOI: 10.1007/s13762-012-0041-y.
- [5] Wang XS, Zhou Y, Jiang Y, Suna C. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *J Hazard Mat.* 2008;157:374-385. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.004.
- [6] Witek-Krakiwiak A. Biosorption of dyes onto materials of plant origin. *Przem Chem.* 2012;91(4):613-619.
- [7] Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog in Polymer Sci.* 2008;33:399-447.
- [8] Bhatnagar A, Sillanpaa M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review. *Advances in Colloid and Interf Sci.* 2009;152:26-38. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.
- [9] Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem Eng J.* 2010;156:11-24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
- [10] Guibal E, Touraud E, Roussy J. Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state vs. solid-state application. *World J Microbiol Biotechnol.* 2005;21(6-7):913-920. DOI: 10.1007/s11274-004-6559-5.
- [11] Gibbs G, Tobin JM, Guibal E. Adsorption of Acid Green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and adsorption isotherms. *Journal of Applied Polymer Science.* 2003;90(4):1073-1080. DOI: 10.1002/app.12761.
- [12] Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee BP, Das AR, Guha AK. Adsorption of a model anionic dye from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *J Colloid and Interface Sci.* 2005;288(1):30-35. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.055.
- [13] Hu ZG, Zhang J, Chan WL, Szeto YS. The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer.* 2006;47(16):5838-5842. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.071.
- [14] Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krmissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochem.* 2007;22(2):249-275. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [15] Tomczak E, Szczerkowska D. Równowaga sorpcyjna metali ciężkich na sorbentach pochodzenia roślinnego. *Inż i Aparat Chem.* 2010;1:115-116.

- [16] Tomczak E, Kaminski W. Application of ANN to sorption equilibrium modelling of heavy metal ions on clinoptilolite. *Ecol Chem Eng S.* 2012;19(2):227-237. DOI: 10.2478/v10216-011-0017-8.
- [17] Tomczak E, Kaminski W, Szczerkowska D. Application of fractional derivatives for mathematical description of sorption kinetics in the plant sorbent - heavy metal ions system. *Ecol Chem Eng S.* 2013;20(3):499-506. DOI: 10.2478/eces-2013-0037.
- [18] Tomczak E, Kaminski W. Application of genetic algorithms to determination heavy metal ions sorption dynamics on clinoptilolite bed. *Chem and Process Eng.* 2012;33(1):103-116. DOI: 10.2478/v10176-012-0010-5.

## LOW-COST SORBENTS APPLICATIONS FOR WATER TREATMENT

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

**Abstract:** The search for new low-cost sorbents for sorption is an important issue extensively analyzed by the world leading research centers in the last few years. This includes heavy metal ions, dyes, phenols and their derivatives, hydrocarbons, etc. The essence of the problem is to replace expensive traditional sorbents by means of low-cost ones which are often produced from waste materials. Evaluation of the effectiveness of these natural sorbents requires carrying out experiments on specific group of compounds and a selected sorbent. Low-cost sorbents do not require regeneration of sorbents as it may be, for example burnt in incinerators where exhaust gases must be treated at appropriate level. This paper presents an overview of the application of low cost sorbents to remove contaminants from water. The manuscript includes the removal of heavy metal ions, dyes, hydrocarbons, etc using low cost adsorbents. In the paper equilibrium, kinetics and dynamics of sorption are evaluated based on literature data and our own research.

**Keywords:** natural sorbents, water treatment, equilibrium, kinetics and dynamics sorption