

## Sylwia KWIATKOWSKA-MARKS, Justyna MILEK

e-mail: sylwia.kwiatkowska@utp.edu.pl

Zakład Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

## Współczynnik spowolnienia dyfuzji soli metali ciężkich w granulach alginianowych

## Wstęp

Najbardziej obiecującą metodą usuwania metali ciężkich ze ścieków jest biosorpcja na materiałach pochodzenia naturalnego, szczególnie, że pozwala ona na odzyskiwanie metali cennych ekonomicznie. Gok i Aytas [2009], Chojnacka [2010], Kwiatkowska-Marks i Wójcik [2014], Wang i in. [2016] oraz inni wykazali, że alginiany są biosorbentami tanimi i charakteryzują się dużą pojemnością sorpcyjną. Biosorbent alginianowy produkuje się w postaci granulki, które łatwo oddziela się od roztworu i można je używać wielokrotnie [He i Chen, 2014].

Proces sorpcji jonów metali na alginianach ograniczać mogą zjawiska dyfuzyjne. W przypadku żeli alginianowych wygodnie jest posługiwać się współczynnikiem spowolnienia dyfuzji  $\phi$ , który związany jest z efektywnym współczynnikiem dyfuzji  $D_e$  oraz współczynnikiem dyfuzji danej substancji w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym  $D_{aq}$  następująca zależnością:

$$\phi = \frac{D_e}{D_{aq}} \quad (1)$$

Ponieważ współczynnik spowolnienia dyfuzji uwzględnia współczynnik dyfuzji danej substancji w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym, dlatego lepiej niż  $D_e$  opisuje zdolność sorpcyjną biosorbentu. Znajomość  $\phi$  pozwala dobrać odpowiedni dla danego procesu technologicznego rodzaj biosorbentu i jest potrzebna do projektowania aparatury.

Wartość współczynnika spowolnienia dyfuzji nie powinna przekraczać 1, przy czym  $\phi = 1$  oznacza, że  $D_e = D_{aq}$  natomiast  $\phi > 1$  oznacza  $D_e > D_{aq}$ .

Do wyznaczenia  $D_e$  w granulach alginianowych zastosowano metodę konduktometryczną [Kwiatkowska-Marks, 2011]. Natomiast współczynnik dyfuzji w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym dla danej soli można wyznaczyć doświadczalnie [Chen, 1993] lub obliczyć z równania Nernsta [Yang i Volesky, 1996; Volesky, 2003; Freitas i in., 2008]:

$$D_{aq} = \frac{XRT}{[(1/l_k) + (1/l_a)]F^2} \quad (2)$$

Przeprowadzone badania miały na celu wyznaczenie współczynników spowolnienia dyfuzji dla 5 różnych soli metali ciężkich: Cu, Cd, Zn, Cr, Pb w granulach alginianowych oraz ocenę wpływu anionu soli metalu i zawartości alginianu w granulach na wartość współczynnika spowolnienia dyfuzji.

## Badania doświadczalne

## Materiały

W produkcji granulki alginianowych wykorzystany został alginian sodowy firmy KELCO. Do badań użyto następujących soli metali ciężkich: CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Granulki alginianu wapnia otrzymano poprzez mechaniczne wytłaczanie za pomocą pompy infuzyjnej, wodnego roztworu alginianu sodowego do roztworu sieciującego zawierającego jony wapnia (0,05M CaCl<sub>2</sub>). Uzyskane granulki różniły się zawartością alginianu w żelu (1,5%, 3,7% i 5,7% mas.). Zawartość alginianu w granulach obliczano na podstawie znajomości suchej masy granulki. Przed badaniem żelowe granulki nasycano zanurzając je na 24 godziny w 0,1M roztworze wybranej soli metalu ciężkiego. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono w stałej temp. 25<sup>0</sup>C ± 0.5<sup>0</sup>C.

## Metodyka

Najpierw metodą konduktometryczną wyznaczano  $D_e$  dla badanej soli metalu. Aparaturę oraz metodę konduktometrycznego wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji w granulach alginianowych przedstawiono w publikacji Kwiatkowska i in., 2011. Następnie z równ. (2) obliczano współczynnik dyfuzji każdej soli w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym w temperaturze 25<sup>0</sup>C. Po podstawieniu uzyskanych danych do równ. (1) otrzymano wartość współczynnika spowolnienia dyfuzji.

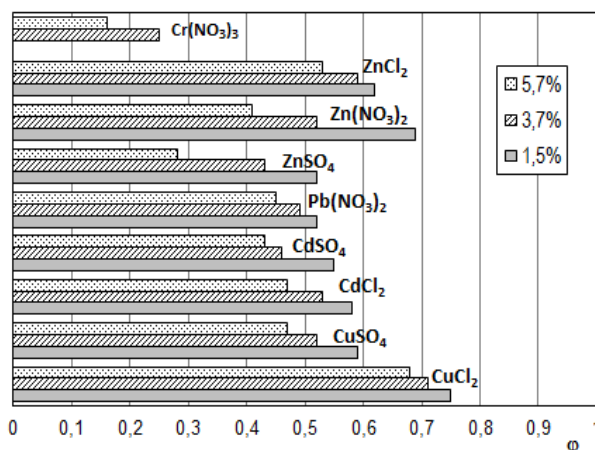
## Wyniki i dyskusja

W tab. 1 przedstawiono obliczone współczynniki spowolnienia ( $\phi$ ), współczynniki dyfuzji w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym ( $D_{aq}$ ) oraz efektywne współczynniki dyfuzji ( $D_e$ ) uzyskane dla wszystkich 9 soli metali ciężkich.

Tab. 1. Współczynniki dyfuzji w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym oraz współczynniki spowolnienia dyfuzji w zależności od zawartości alginianu w granulach i rodzaju soli

Rodzaj soli metalu	$D_{aq} \cdot 10^{-9}$ [m <sup>2</sup> /s]	Zawartość alginianu w granulach, [%]					
		1,5%		3,7%		5,7%	
		$D_e \cdot 10^{-9}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\phi$	$D_e \cdot 10^{-9}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\phi$	$D_e \cdot 10^{-9}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\phi$
CuCl <sub>2</sub>	1,29	0,97	0,75	0,92	0,71	0,88	0,68
CuSO <sub>4</sub>	0,87	0,52	0,59	0,45	0,52	0,41	0,47
CdCl <sub>2</sub>	1,26	0,73	0,58	0,67	0,53	0,59	0,47
CdSO <sub>4</sub>	0,86	0,47	0,55	0,40	0,46	0,37	0,43
ZnCl <sub>2</sub>	1,25	0,77	0,62	0,73	0,59	0,66	0,53
ZnSO <sub>4</sub>	0,85	0,44	0,52	0,37	0,43	0,24	0,28
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,22	0,84	0,69	0,63	0,52	0,50	0,41
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,23	-	-	0,31	0,25	0,19	0,16
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,41	0,74	0,52	0,70	0,49	0,64	0,45

Wszystkie wartości  $D_e$  otrzymane metodą konduktometryczną są mniejsze od wartości  $D_{aq}$  danej soli. Niestety warunek ten często nie jest spełniony w badaniach opisanych w literaturze [Chen i in., 1993; Lewandowski i Roe, 1994; Papageorgiou i in., 2006; 2008]



Rys.1. Wpływ zawartości alginianu w granulach biosorbentu na współczynnik spowolnienia dyfuzji

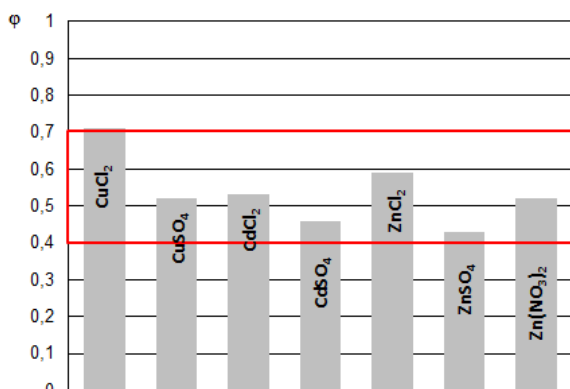
Współczynnik spowolnienia  $\phi$  zależał od zawartości alginianu w granulках (Rys.1). Jest to zależność odwrotnie proporcjonalna, czyli ze wzrostem zawartości alginianu w biosorbencie – maleje wartość współczynnika spowolnienia dyfuzji. Zależność ta była spełniona dla chlorków, siarczanów i azotanów wszystkich metali.

Dla 1,5% granulček alginianu wapnia wartość  $\phi$  mieściła się między 0,75 a 0,52 (w zależności od rodzaju soli), dla 3,7% alginianu  $\phi$  oscylowało między 0,71 a 0,25. Najniższe  $\phi$  miał 5,7% alginian: od 0,68 do 0,16.

Ponad czterokrotny wzrost zawartości alginianu w granulках spowodował dla danej soli spadek wartości współczynnika spowolnienia aż o 40% w przypadku azotanu cynku, natomiast tylko o 9% w przypadku chlorku miedzi.

Ponieważ im wyższa wartość współczynnika  $\phi$ , tym lepsza dyfuzja w granulках biosorbentu, stąd wniosek, że wzrost zawartości alginianu w granulках przyczynia się do ograniczenia dyfuzji soli metali wewnątrz tego biosorbentu.

Odnotowano także wpływ anionu z soli metalu na współczynnik spowolnienia. Na rys. 2 zobrazowano wpływ anionów chlorkowych, siarczanowych oraz azotowych z soli miedzi, kadmu i cynku na wartość współczynnika spowolnienia dla przykładowo wybranych 3,7% granulček alginianowych.



Rys.2. Wpływ anionu z soli metalu na współczynnik spowolnienia dyfuzji dla 3,7% alginianu

Dla 3,7% granulček biosorbentu alginianowego i soli danego metalu wartości  $\phi$  dla chlorków były największe a dla siarczanów najmniejsze.

Podobnie było dla granulček 1,5% oraz 5,7%. W prawie wszystkich przypadkach (oprócz 1,5% alginianu, gdzie wśród soli cynku największe  $\phi$  miał azotan), największym  $\phi$  charakteryzowały się chlorki.

Ponieważ zawsze najniższe wartości współczynnika spowolnienia odnotowywano dla soli siarczanowej, to można wnioskować, że anion siarczanowy znacznie utrudnia dyfuzję w granulках biosorbentu alginianowego. Przyczyną są prawdopodobnie różnice w wielkości anionów. Większy jon siarczanowy utrudnia dyfuzję w porach biosorbentu alginianowego.

Największy wpływ anionu siarczanowego na współczynnik spowolnienia widoczny jest dla soli cynku, gdzie wartość  $\phi$  spadła aż o 47% w porównaniu do chlorku (5,7% alginian). Najmniejsze różnice (5%) w wielkościach  $\phi$  odnotowano dla soli kadmu (1,5% granulki).

Zauważono jeszcze jedną prawidłowość: im większa zawartość alginianu w granulках biosorbentu, tym większy spadek wartości współczynnika spowolnienia porównując wartości  $\phi$  chlorków i siarczanów danego metalu. Jon siarczanowy wywoływał większe trudności w dyfuzji wewnątrz granulček zawierających więcej alginianu. Przykładowo dla soli cynku: wielkość  $\phi$  dla siarczanu cynku w 1,5% granulках spadła o 16% w porównaniu do chlorku cynku. Gdy sorbentem był 3,7% alginian, to różnica między siarczanem i chlorkiem cynku wynosiła 27%, natomiast w 5,7% alginianie - aż 47%. Potwierdza to teorię, że wielkość anionu i zawartość alginianu

w granulках mają wpływ na dyfuzję soli w granulках alginianowych. Siarczany mają utrudnioną dyfuzję nie tylko ze względu na swoją wielkość, ale również z powodu większego *upakowania* alginianu w granulkach.

## Wnioski

Na wartość współczynnika spowolnienia dyfuzji wpływa nie tylko rodzaj metalu (najniższe  $\phi$  i najgorsza dyfuzja w przypadku soli chromu, a najlepsza dla soli miedzi), ale również anion z soli metalu.

Najmniejsze  $\phi$ , a tym samym najgorszą dyfuzję, odnotowano dla siarczanów danego metalu. Natomiast najlepsza dyfuzja w większości przypadków charakteryzowała chlorki danego metalu.

Na wartość współczynnika spowolnienia dyfuzji wpływa zawartość alginianu w granulках. Wzrost zawartości alginianu w granulках ograniczał dyfuzję soli metali wewnątrz tego biosorbentu. Jest to zgodne z mechanizmem procesu dyfuzji w porowatych nośnikach.

## OZNACZENIA

- $\phi$  – współczynnik spowolnienia dyfuzji, [-]
- $D_e$  – efektywny współczynnik dyfuzji, [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $D_{aq}$  – współczynnik dyfuzji w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym, [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $F$  – stała Faradaya,
- $I_k$  – graniczne przewodnictwo równoważnikowe kationu, [-]
- $I_a$  – graniczne przewodnictwo równoważnikowe anionu, [-]
- $R$  – stała gazowa, [ $\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}$ ]
- $T$  – temperatura, [K]
- $X$  – stała zależna od wartościowości kationu i anionu soli, [-]

## LITERATURA

- Chen D., Lewandowski Z., Roe F., Surapaneni P., (1993). Diffusivity of Cu(II) in Calcium alginate gel beads. *Biotechnol. Bioeng.*, 41, 755-760. DOI: 10.1002/bit.260410710
- Chojnacka K. (2010). Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Env. Int.*, 36, 299-307. DOI: 10.1016/j.envint.2009.12.001
- Freitas O.M., Martins R.J., Delerue-Matos C.M., Boaventura R.A. (2008). Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: kinetic modelling. *J. Hazard. Mat.*, 153, 493-501. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.081
- Gok C., Aytas S., (2009). Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *J. Hazard. Mat.*, 168, 369-375. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.063
- He, J.; Chen, J.P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Biores. Technol.* 160, 67-78. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.068
- Kwiatkowska-Marks S, Kopyński L., Wójcik M. (2011). Konduktometryczne wyznaczanie efektywnego współczynnika dyfuzji jonów miedzi w granulках alginianowych. *Inż. Ap. Chem.*, 50(6), 9-11
- Kwiatkowska-Marks S., Wójcik M., (2014). Removal of Cadmium(II) from aqueous solutions by Calcium alginate beads. *Sep. Sci. Technol.*, 49, 2204-2211. DOI:10.1080/01496395.2014.912223
- Lewandowski Z., Roe F. (1994). Communication to the Editor. Diffusivity of  $\text{Cu}^{2+}$  in Calcium alginate gel beads: Recalculation. *Biotechnol. Bioeng.* 43, 186-187. DOI: 10.1002/bit.260430213
- Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P., Katsaros F.K., Nolan J.W., Le Deit H., Kanellopoulos N.K., (2006). Heavy metal sorption by Calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *J. Hazard. Mat.*, B137, 1765-1772. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.017
- Papageorgiou S.K., Kouvelos E.P., Katsaros F.K., (2008). Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  from dilute aqueous metal solutions. *Desalination* 224, 293-306. DOI: 10.1016/j.desal.2007.06.011
- Wang S., Vincent T., Faur C., Guibal E., (2016). Alginate and algal-based beads for the sorption of metal cations: Cu(II) and Pb(II). *Int. J. Mol. Sci.*, 17, 1453-1477. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.068
- Volesky B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71, 179-190. DOI: 10.1016/S0304-386X(03)00155-5
- Yang J., Volesky B. (1996). Intraparticle diffusivity of Cd ions in a new biosorbent material. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66(4), 355-364. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199608)66:4<355::AID-JCTB519>3.0.CO;2-F