

Adsorpcia arzénu z vôd na granulovaný oxid železitý: účinnosť, rovnováha a kinetika procesu

Ronald Zakhar, Ivana Zembjaková, František Čacho, Ján Derco

Abstract

Arsenic (As) is toxic and carcinogenic and nowadays the arsenic occurrence is responsible for many diseases, where it occurs in drinking water. Its exposure to low or high concentrations can be fatal to human health. Arsenic occurs naturally in water usually in the forms of the soluble arsenic species As(III) (arsenite) and As(V) (arsenate). Strong epidemiological evidence of arsenic carcinogenicity and genotoxicity has forced the World Health Organization (WHO) to lower the Maximum Contaminant Level (MCL) in drinking water to $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Adsorption is a process in which a soluble chemical (the adsorbate) is removed from a fluid (liquid or gas) by contact with a solid surface (the adsorbent). In this paper, the possibility of using granular ferric oxide (FeO) to remove arsenic As(V) was investigated using batch adsorption studies. The equilibrium data were analyzed so that we can understand the adsorption mechanism and different equilibrium and kinetic models were applied to fit the experimental data. In addition, the reversibility of As(V) sorption onto granular FeO was studied by different desorbing agents.

As(V) stock solution was prepared by dissolving an accurately weighed amount of sodium arsenate hydrate ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in distilled water to achieve a concentration of $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and subsequently diluted to the required concentrations. 0.1 M acetic acid (CH_3COOH), sodium hydroxide (NaOH), sodium chloride (NaCl) solutions and distilled water were used as a desorbing agents.

The six commercial adsorbents were used without further purification. It was just rinsed with distilled water to remove dirties and then oven-dried at 105°C for 24h. The granular activated carbon (GAC) was obtained from Eurowater s.r.o. (Slovakia), the granular zeolite (ZEO) and iron coated zeolite (FeZEO) were obtained from Zeocem a.s. (Slovakia), the granular ferric oxide (FeO) was obtained from Severn Trent (United Kingdom), granular ferric hydroxide (FeOH) was obtained from GEH-Wasserchemie GmbH (Germany) and ferric oxide-hydroxide (FEOOH) from Kemira (Finland).

Adsorption experiments were carried out by batch method at room temperature ($20\pm 2^\circ\text{C}$). The time dependent behavior of arsenic adsorption was studied by varying the contact time between the adsorbate and adsorbent in the range 0 – 180 min. The 0.1 L solution of As(V) was taken in each Erlenmeyer flask of volume 0.20 L separately. The initial concentration of arsenic was kept at $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, while the dose of each six adsorbents was 0.2 g. When the most efficient adsorption material was found, so the equilibrium sorption of arsenic ions unto this material was carried out by contacting 0.2g of this material with 0.1 L of different As(V) concentrations from 100–1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in 0.20 L Erlenmeyer flask on orbital shaker. Then the adsorption data were analyzed to see whether the isotherm obeyed the nonlinear Langmuir (LI), Freundlich (FI), Dubinin–Radushkevich (D–RI), Redlich–Peterson (R–PI) or Sips (SI) isotherm models equations. Kinetic parameters were evaluated by nonlinear pseudo–first and pseudo–second order kinetic model.

In desorption experiments the obtained As(V)-loaded adsorbent was then brought in contact with 0.1 L of 0.1 M CH_3COOH , 0.1 M NaOH, 0.1 M NaCl and distilled water for 2 h in orbital shaker at 150 rpm. Then, the adsorbent with desorbing agent was placed in a water bath at $70\text{--}80^\circ\text{C}$ for 2 h. In the end, the adsorbent was filtered and As(V) content in the filtrate was determined.

From the achieved results, it is observed that the granular ferric oxide (FeO) reached the highest adsorption capacity. The granular FeO adsorption capacity and adsorption efficiency at the end of the experiment (180 min) was $493.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 98.6 %. For this sorption material the equilibrium adsorption time was determined to be 120 min. From the results of the adsorption studies (Table 1) it follows, that correlation coefficient (R_{xy}) of R–PI and SI models were the highest ($R_{xy} = 0.96$). The maximum monolayer coverage (a_{max}) from LI model was determined to be $1900 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and the separation factor (R_L) indicating a favorable sorption experiment. The calculated maximum monolayer coverage is in good agreement with the experimentally determined maximum monolayer coverage of granular FeO, which was determined to be $2007 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Also from FI model, the sorption intensity (n) indicates favorable sorption process. The mean free energy of D–RI (E_V) was estimated to be $0.052 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ which vividly proved that As(V) adsorption experiment followed a physical process. The kinetic data (Table 2) was the best described using the pseudo–first order kinetic model ($R_{xy} = 0.99$). The basic NaOH desorbing solution showed superior desorption efficiency (95.17 %). For the acid and neutral desorbing agent and distilled water the desorption efficiency was not significant. This study demonstrates the potential of using granular ferric oxide as an adsorbent to remove As(V) from water.

Table 1: Isotherm data for adsorption of As(V) by granular FeO

Adsorption isotherm	Parameter (unit)	Value	R_{xy}
Langmuir (LI)	$a_{\text{max}} (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	1900.0	0.9400
	$K_L (l\cdot\mu\text{g}^{-1})$	$6.18\cdot 10^{-3}$	
	$R_L (-)$	0.14 – 1	
Freundlich (FI)	$K_F (\mu\text{g}^{(1-1/n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot l^{1/n})$	20.80	0.9300
	$n (-)$	1.27	
Dubinin-Radushkevich (D-RI)	$a_{\text{max}} (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	794.0	0.8576
	$\beta (\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^2)$	$1.83\cdot 10^{-4}$	
	$E_V (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.052	
Redlich-Peterson (R-PI)	$K_{RP} (l\cdot\text{g}^{-1})$	40.96	0.9556
	$a (l\cdot\mu\text{g}^{-1})^b$	3.27	
	$b (-)$	$5.10\cdot 10^{-14}$	
Sips (SI)	$K_S (\mu\text{g}^{(1-\beta_S)}\cdot l^{\beta_S}\cdot\text{g}^{-1})$	6.997	0.9602
	$a_S (l\cdot\mu\text{g}^{-1})^{\beta_S}$	1.13	
	$\beta_S (-)$	$9.09\cdot 10^{-16}$	

Table 2: Comparison of kinetic models

Kinetic model	Parameter (unit)	Value	R_{xy}
Pseudo–first	$a_r (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	500.5	0.9901
	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$1.65\cdot 10^{-2}$	
Pseudo–second	$a_r (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	520.0	0.9261
	$k_2 (\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$5.16\cdot 10^{-5}$	

Anotácia

Predkladaný príspevok je zameraný na opis adsorpcie päťmocného arzénu As(V) na granulovaný oxid železitý (FeO) pomocou piatich rovnovážnych adsorpčných izoteriem a dvoch kinetických modelov. Experimentálne údaje boli opísané nasledujúcimi nelineárnymi adsorpčnými rovnovážnymi modelmi: Langmuirova (LI), Freundlichova (FI), Dubinin–Radushkevichova (D–RI), Redlich–Petersonova (R–PI) a Sipsova (SI) izoterma. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že najlepšie experimentálne údaje opisuje R–PI a SI izoterma, nakoľko koeficient korelácie (R_{xy}) v oboch prípadoch dosiahol najvyššiu hodnotu, t.j. 0,96. Z LI izotermy sa určila teoretická hodnota maximálnej adsorpčnej kapacity (a_{max}) na $1\,900\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ktorá je v dobrej zhode s experimentálne stanovenou maximálnou adsorpčnou kapacitou rovnou $2\,007\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Z hodnôt rovnovážneho parametra (R_L) určeného na základe LI modelu a z empirickej konštanty (n) z FI modelu vyplýva, že daná adsorpcia je priaznivá. Z hodnoty priemernej voľnej energie (E_V) vypočítanej na základe D–RI vyplýva, že sa jedná o fyzikálnu adsorpciu. Kinetické dáta adsorpcie As(V) na granulovaný FeO boli najlepšie opísané kinetickým modelom pseudo-prvého poriadku ($R_{xy} = 0,99$). Ako vhodné desorpčné medium sa preukázal 0,1 M roztok NaOH, ktorý bol schopný uvoľniť 95,17 % naadsorbovaného As(V). V konečnom dôsledku je možné konštatovať, že granulovaný oxid železitý je účinný pri odstraňovaní As(V) z vôd.

Kľúčové slová

adsorpcia, arzén, granulovaný oxid železitý, adsorpčné izotermy, kinetické modely

Annotation

The present study is focused on the isotherms and kinetic studies of pentavalent arsenic As(V) adsorption onto granular ferric oxide (FeO). For As(V) the equilibrium adsorption time was investigated. Nonlinear regression of Langmuir (LI), Freundlich (FI), Dubinin–Radushkevich (D–RI), Redlich–Peterson (R–PI) and Sips (SI) isotherms were applied to portray the data obtained from the adsorption studies. From the results of the work it follows, that correlation coefficient (R_{xy}) of R–PI and SI models were the highest ($R_{xy} = 0.96$). The maximum monolayer coverage (a_{max}) from LI model was determined to be $1\,900\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and the separation factor (R_L) indicating a favorable sorption experiment. The calculated maximum monolayer coverage is in good agreement with the experimentally determined maximum monolayer coverage of granular FeO, which was determined to be $2\,007\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Also from FI model, the sorption intensity (n) indicates favorable sorption process. The mean free energy of D–RI (E_V) was estimated to be $0.052\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ which vividly proved that As(V) adsorption experiment followed a physical process. The kinetic data was the best described using the pseudo-first order kinetic model ($R_{xy} = 0.99$). As(V) was efficiently recovered from adsorbent by basic NaOH desorbing solution during one cycle with desorption efficiency 95.17 %. This study demonstrates the potential of using granular ferric oxide as an adsorbent to remove As(V) from water.

Key words

adsorption, arsenic, granular ferric oxide, isotherm models, kinetic models

1 Úvod

K základným potrebám ľudstva patrí bezpochyby prístup ku kvalitnej a bezpečnej pitnej vode, ktorá predstavuje strategickú surovinu limitujúcu rozvoj jednotlivých regiónov i celých geografických oblastí. Na svete je ešte stále mnoho miest, ktoré trpia nielen nedostatkom vody, ale aj jej kontamináciou zdraviu škodlivými látkami. V súčasnosti sa do popredia dostáva kontaminácia vôd arzénom, ktorý sa vyznačuje silnými karcinogénnymi a teratogénnymi účinkami s preukázateľne

negatívnym vplyvom na ľudské zdravie. Jeho príjem už pri nízkych koncentráciách môže byť pre človeka smrteľný.

Arzén (As) s atómovým číslom 33 (umiestnený v 15. skupine PSP) je polokov, prirodzene sa vyskytujúci v životnom prostredí. Je to strieborno šedá krehká kryštalická látka s atómovou hmotnosťou $74,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; špecifickou hmotnosťou $5,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; teplotou topenia $817 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplotou varu $614 \text{ }^\circ\text{C}$. Zaraduje sa medzi dvadsiaty najčastejšie sa vyskytujúci stopový prvok v zemskej kôre, štrnásty v morskej vode a dvanásty v ľudskom tele (Mohan et al., 2007; Van Halem et al., 2009; Singh et al., 2017). Jedným z hlavných spôsobov transportu arzénu v životnom prostredí je voda. Arzén sa prirodzene vo vode vyskytuje zvyčajne v dvoch rozpustných formách, a to ako As(III) (arzenitan) a As(V) (arzeničan). Distribúcia týchto foriem v prírodnej vode závisí hlavne od oxidačno-redukčného potenciálu (ORP) a pH vody. Všeobecne sa uvádza, že forma As(III) je toxickejšia ako As(V). Toxicita As(III) formy je takmer 70–krát vyššia ako organickej As formy a 10–krát vyššia ako As(V) formy. Tieto aspekty prinútili Svetovú zdravotnícku organizáciu (WHO) v roku 1993 znížiť najvyššiu medznú hodnotu koncentrácie arzénu v pitnej vode na $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ktorá je platná aj v Slovenskej republike (Welch et al., 2000; Smedley et al., 2001; Mascher et al., 2002).

Mnohé štúdie dokazujú, že odstránenie arzénu z vôd môže byť jedinou účinnou možnosťou na minimalizáciu ohrozenia ľudského zdravia. Na dosiahnutie tohto cieľa sa používajú rôzne procesy a technológie. Medzi celosvetovo využívaný proces vo vodárenskom sektore patrí adsorpcia, pri ktorej sa niektoré zložky z plynnej alebo kvapalnej fázy selektívne hromadia na povrchu tuhej fázy. Na opis procesu adsorpcie bolo vyvinutých niekoľko rovnovážnych a kinetických modelov. Adsorpčné materiály musia spĺňať požiadavky, ako veľký merný povrch pórov, vhodná distribúcia veľkosti pórov, vhodné mechanické a fyzikálnochemické vlastnosti. Ďalší vývoj v adsorpčných technológiách sa zameriava najmä na modifikáciu rôznych sorpčných materiálov vhodnými funkčnými skupinami za účelom zvýšenia ich adsorpčnej kapacity (Squibb et al., 1983; Karim et al., 2000).

2 Metodika práce a metódy skúmania

Príprava roztokov

Na prípravu 100 ml zásobného arzeničanového roztoku s koncentráciou As(V) $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ sa navážilo $0,4165 \text{ g Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa následne rozpustil v destilovanej vode a doplnil na požadovaný objem. Následne sa z tohto zásobného roztoku jeho nariadením pripravili príslušné pracovné roztoky As(V). Na prípravu 250 ml 0,1 M roztoku NaOH sa rozpustil 1 g tuhého NaOH a odmerná banka sa doplnila po rysku destilovanou vodou. Na prípravu 250 ml 0,1 M roztoku HCl sa 2,2 ml koncentrovanej HCl (35% , $\rho = 1,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pridalo do 250 ml odmernej banky, ktorá sa doplnila destilovanou vodou po rysku. Na prípravu 500 ml 0,1 M roztoku CH_3COOH sa 2,9 ml kyseliny octovej (99% , $\rho = 1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pridalo do 500 ml odmernej banky, ktorá sa doplnila destilovanou vodou po rysku. Na prípravu 500 ml 0,1 M roztoku NaCl sa rozpustilo 2,92 g tuhého NaCl a odmerná banka sa doplnila po rysku destilovanou vodou.

Analytické metódy a stanovenia

Koncentrácia As(V) vo vzorkách bola stanovená pomocou metódy prietokovej chronopotenciometrie. Na stanovenie sa použila trojelektrodová prietoková meracia cela typu 353c s pracovnou elektrodou typu E–T/Au, platinovou pomocnou a argentochloridovou referenčnou elektrodou (Beinrohr et al., 2010).

Použité prístroje

Hodnoty pH boli merané pH-metrom Jenway 3510 s presnosťou $\pm 0,003$ od firmy Cole-Parmer (Veľká Británia). Na váženie sa používali analytické elektrické váhy ABS 220–4 od spoločnosti Kern & Sohn GmbH (Nemecko). Miešanie prebiehalo v orbitálnej trepačke RSLAB–7PRO od spoločnosti

Kvant s.r.o. (Slovensko) s možnosťou nastavenia rýchlosti miešania v jednotkách rpm a tiež s nastavením času miešania. Chronopotenciometrické merania sa uskutočnili na počítačom riadenom elektrochemickom analyzátore EcaFlow 150 od spoločnosti Istran s.r.o (Slovensko).

Použité sorpčné materiály

V predkladanej práci sa celkovo použilo šesť komerčných sorpčných materiálov, ktoré boli pred použitím vypierané v destilovanej vode a následne vysušené v sušiarňi pri teplote 105 °C. Potom sa nechali vychladnúť v exsíkátore na laboratórnu teplotu. Granulované aktívne uhlie (GAU) bolo získané od spoločnosti Eurowater s.r.o. (Slovensko), granulovaný prírodný zeolit (ZEO) a železom modifikovaný zeolit (FeZEO) boli získané od spoločnosti Zeocem a.s. (Slovensko), granulovaný oxid železitý (FeO) od spoločnosti Severn Trent (Veľká Británia), granulovaný hydroxid železitý (FeOH) od spoločnosti GEH–Wasserchemie GmbH (Nemecko) a granulovaný oxihydroxid železitý (FeOOH) od spoločnosti Kemira (Fínsko). Základné fyzikálno–chemické vlastnosti týchto materiálov sú uvedené v Tabuľke 1.

Tabuľka 1: Fyzikálno–chemické vlastnosti adsorbentov

	GAU	ZEO	FeZEO	FeO	FeOH	FeOOH
Chemické zloženie	90 % uhlík	hydratovaný aluminosilikát (HAS)	HAS 0,68 % Fe	> 70 % Fe ₂ O ₃	> 57 % Fe(OH) ₃	> 50 % FeOOH
Farba	čierna	sivo zelená	slabo hnedá	jantárová hnedá	tmavo hnedá	hnedo červená
Veľkosť zŕn (mm)	0,8–1,0	1,6–2,0	1,0–2,5	0,5–2,0	0,2–2,0	0,85–2,0
Objemová hmotnosť (g·cm⁻³)	0,46	0,9	–	0,4–0,6	1,15–1,29	1,2
Špecifický povrch (m²·g⁻¹)	950	30–60	30,9	200	250–300	120
Aplikovateľný rozsah pH	5–8	6,8–7,2	6,8–7,2	6–10	5,5–9,0	6,5–7,5

3 Experimentálna časť

Určenie adsorpčnej kapacity a rovnovážneho času adsorpcie

Testovanie adsorpčnej kapacity vyššie uvedených sorpčných materiálov sa realizovalo vsádzkovým spôsobom v deviatich Erlenmeyerových bankách o objeme 200 ml. Do každej z nich sa navážilo po 0,2 g sorpčného materiálu a pridalo 100 ml roztoku As(V) o koncentrácii 1000 µg·l⁻¹. Banky boli umiestnené na orbitálnej trepačke (150 rpm) a celý experiment prebiehal pri laboratórnej teplote (20 ± 2 °C) po dobu 180 minút. V určených časoch (3, 6, 15, 30, 60, 90, 120, 150 a 180 minút) sa odobralo po jednej Erlenmeyerovej banke. Roztok od tuhého adsorbentu bol oddelený filtráciou cez filtračný papier. Následne sa v daných roztokoch stanovili zvyškové koncentrácie As(V), z ktorých sa v danom čase určili adsorpčné kapacity a účinnosti adsorpcie vzhľadom na počiatočnú koncentráciu As(V) nasledovne:

$$a_{t(r)} = \frac{(c_0 - c_{t(r)})V}{m}$$

$$E = \frac{(c_0 - c_{t(r)})}{c_0} \cdot 100$$

kde $a_{t(t)}$ je adsorpčná kapacita v čase t resp. rovnovážna adsorpčná kapacita ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), V je objem roztoku (l), m je hmotnosť adsorbentu (g), c_0 je počiatočná koncentrácia adsorbátu ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), $c_{t(t)}$ je koncentrácia adsorbátu v čase t resp. rovnovážna koncentrácia adsorbátu ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a E je účinnosť adsorpcie (%). Pre najúčinnější adsorbent bola uskutočnená niekoľkokrát opakovaná adsorpcia s cieľom experimentálne získať maximálnu adsorpčnú kapacitu tohto adsorbentu.

Priebeh rovnovážnej adsorpčnej izotermy s opisom kinetiky adsorpcie

Experiment prebiehal v šiestich Erlenmayerových bankách o objeme 200 ml. Pripravili sa pracovné roztoky As(V) o objeme 100 ml v odstupňovaných koncentráciách: 100, 200, 400, 600, 800 a 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Na modelovanie priebehu adsorpcie bol použitý adsorbent, ktorý podľa predchádzajúceho testovania vyšiel ako najefektívnejší a opäť sa navážil do každej Erlenmayerovej banky po 0,2 g z tohto adsorbentu. Následne sa pridal do baniek roztok s danou koncentráciou As(V) a zmes sa miešala na trepačke po dobu určeného rovnovážneho času. Zo získaných výsledkov sa určil priebeh adsorpčnej rovnovážnej izotermy graficky a následne sa adsorpcia As(V) opísala vybranými matematickými modelmi adsorpčných izoteriem. Následne sa tieto experimentálne hodnoty závislosti adsorpčnej kapacity od koncentrácie As(V) popísali kinetickými modelmi pseudoprvého a pseudodruhého poriadku.

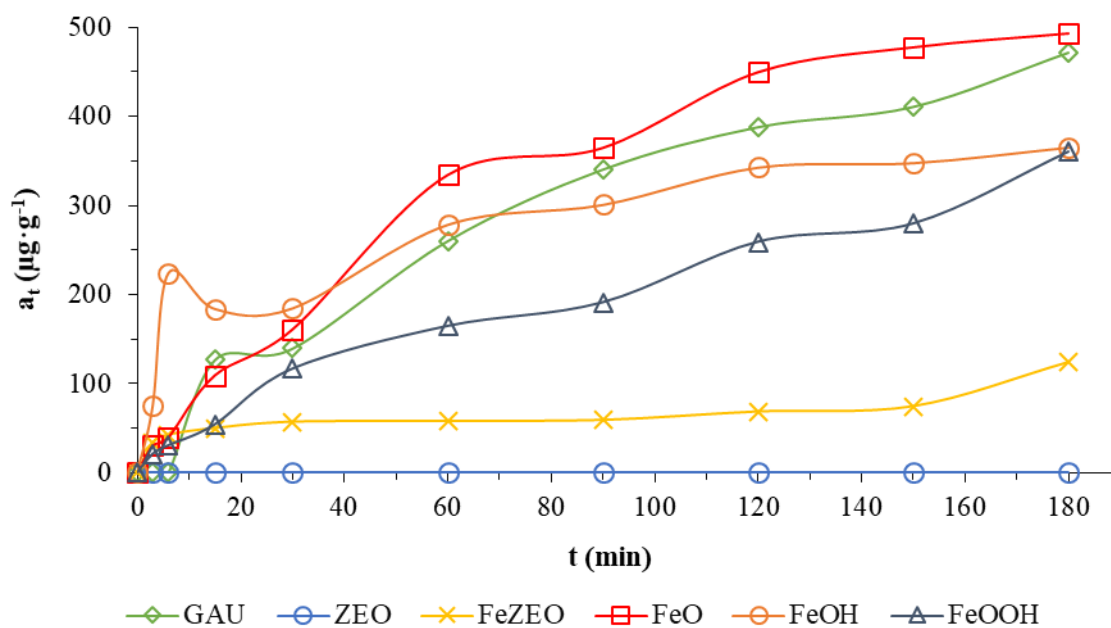
Regenerácia adsorbentu

Najúčinnější sorpčný materiál sa podrobil aj desorpčnému testu prostredníctvom nasledujúcich roztokov: 0,1 M CH_3COOH , 0,1 M NaOH, 0,1 M NaCl a destilovaná voda. Na desorpciu sa použilo 0,2 g najúčinnšieho sorpčného materiálu a 100 ml desorpčného roztoku, pričom desorpcia prebiehala po dobu 2 hodín na orbitálnej trepačke (150 rpm). Následne adsorbent s desorpčným roztokom bol umiestnený do vodného kúpeľa (70–80 °C) po dobu 2 hodín. Po ochladení na laboratórnu teplotu sa roztoky prefiltrovali, vo filtráte sa stanovila koncentrácia As(V) a adsorbent sa nechal vysušiť do konštantnej hmotnosti.

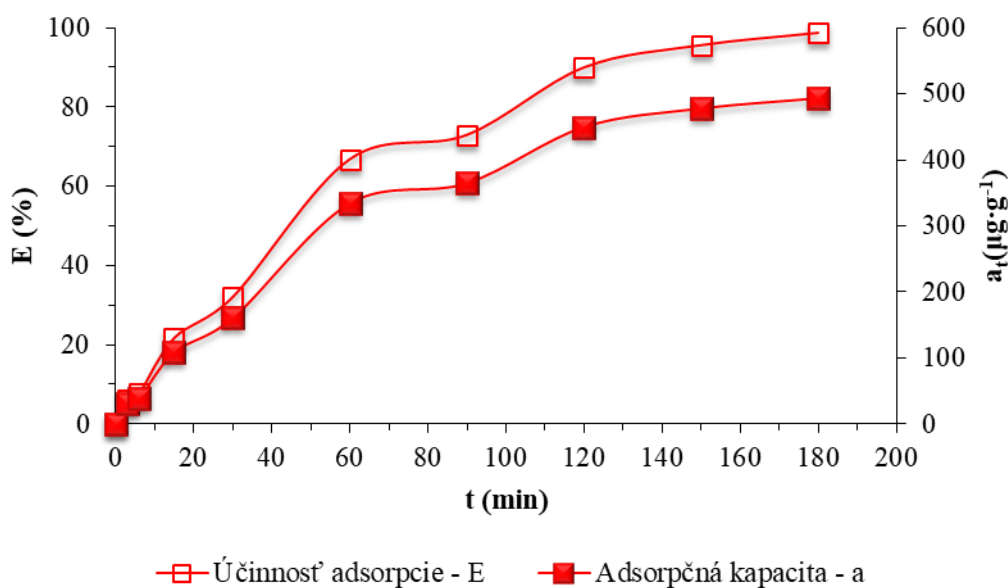
4 Výsledky práce a diskusia

Na obrázku 1 je zobrazený časový priebeh adsorpcie arzénu v oxidačnom stave päť na komerčne dostupné sorpčné materiály diskutované vyššie. Z tohto obrázka je zrejmé, že z časového hľadiska najvyššiu adsorpčnú kapacitu vykázal sorpčný materiál granulovaný oxid železitý (FeO). Hodnota adsorpčnej kapacity pre tento materiál bola na konci testu 493 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a účinnosť adsorpcie 98,6 %. Z tohto dôvodu bol granulovaný oxid železitý označený za najefektívnejší sorpčný materiál, ktorý bol následne podrobený ďalšími sorpčnými testami (kinetické testy, testy adsorpčnej rovnováhy a regenerácie). Prekvapivo GAU vykázalo trochu nižšiu, ale stále porovnateľne vynikajúcu adsorpčnú kapacitu, t.j. 472 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a účinnosť adsorpcie 94,4 %. Ďalšie dva adsorbenty na báze železa (FeOH a FeOOH), v konečnom dôsledku preukázali na konci experimentu podobnú adsorpčnú kapacitu na úrovni 365,5 a 360,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (účinnosť cca 70 %), i napriek tomu, že mali rozdielny časový priebeh adsorpcie. FeOH bol schopný nasorbovať cca o 20 % viac As(V) v čase od 30–tej do 150–tej minúty, čo je pre prax dôležitý poznatok. Posledné dva typy adsorbentov sú na báze zeolitu. Komerčný železom modifikovaný zeolit (FeZEO) vykazoval počas celej doby adsorpcie zhruba 12 % účinnosť odstraňovania As(V), na konci s miernym nárastom na 25 %, čo predstavuje adsorpčnú kapacitu len 124 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Čistý prírodný zeolit (ZEO) podľa testov nebol schopný vôbec sorbovať arzeničnan z vodného roztoku.

Z obrázka 2 je evidentné, že s nárastom reakčného času narastá aj hodnota adsorpčnej kapacity a pri určitej hodnote sa ustáľuje, t. j. nastáva rovnováha medzi adsorbentom a adsorbátom. Z obrázka 2 sa stanovil rovnovážny čas adsorpcie As(V) na granulovaný oxid železitý rovný 120 min., kedy došlo k 90 % odstráneniu As(V) pri adsorpčnej kapacite 449,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.



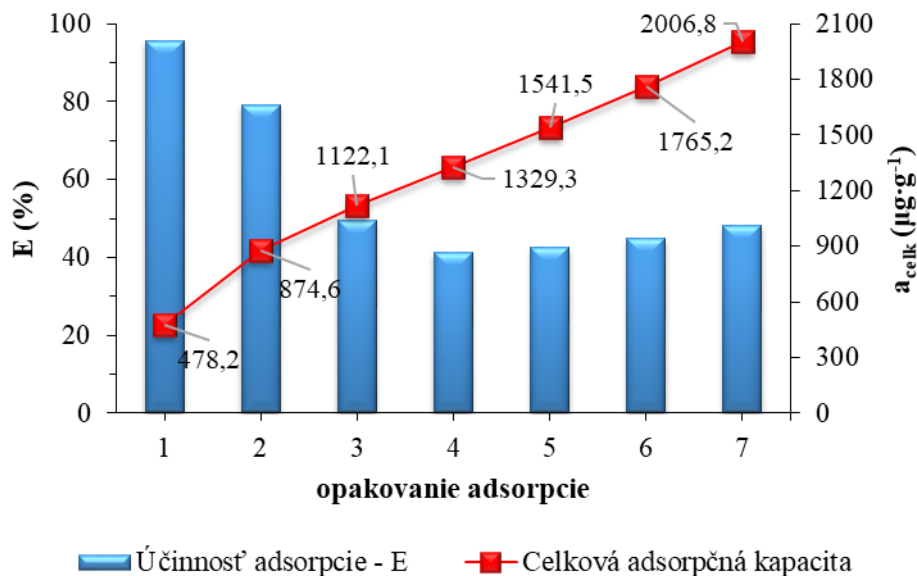
Obrázok 1: Závislosť adsorpčných kapacít jednotlivých sorpčných materiálov od času (počiatočná $c[\text{As}(\text{V})]$ $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 180 min; objem roztoku 0,1 l; množstvo adsorbentu 0,2 g; neutrálne pH; teplota $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)



Obrázok 2: Časová závislosť adsorpčnej kapacity a účinnosti adsorpcie pre granulovaný FeO (počiatočná $c[\text{As}(\text{V})]$ $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 180 min; objem roztoku 0,1 l; množstvo adsorbentu 0,2 g; neutrálne pH; teplota $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)

Maximálna adsorpčná kapacita granulovaného oxidu železitého (FeO) sa stanovila po siedmich postupne opakovaných adsorpciách s arzeničnanovým roztokom. Celkové naadsorbované množstvo As(V) bolo experimentálne stanovené na $2006,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Jednotlivé hodnoty adsorpčnej kapacity a percentá účinnosti priebehu jednotlivých adsorpcií sú graficky zobrazené na obrázku 3. Na grafe je

možné pozorovať stúpajúci trend adsorpčnej kapacity. Zároveň sa účinnosť naviazania As(V) znižovala s počtom opakovaní, čo bol očakávaný jav vzhľadom na znižujúci sa počet voľných miest na adsorpčnom povrchu.



Obrázok 3: Opakovaná adsorpcia As(V) na granulovaný FeO (počiatočná $c[\text{As}(V)]$ $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 120 min; objem roztoku 0,1 l; množstvo adsorbentu 0,2 g, neutrálne pH; teplota $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)

Adsorpcia As(V) na granulovaný oxid železitý (FeO) pre rovnovážny čas 120 minút bola popísaná vybranými matematickými modelmi adsorpčných izoteriem. Vypočítané hodnoty sú uvedené v tabuľke 2 a graficky sú zobrazené na obrázku 4. Pre každý model je uvedená aj hodnota korelačného koeficienta (R_{xy}). Na základe tejto hodnoty je možné posúdiť vhodnosť daného modelu pre opis adsorpcie. Experimentálne hodnoty najlepšie opisuje Sips a Redlich-Petersonova izoterma, ktoré sú určitou kombináciou Freundlichovej a Langmuirovej izotermy. Na základe Langmuirovej izotermy sa určila teoretická hodnota maximálnej adsorpčnej kapacity na $1900,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Je možné konštatovať, že vypočítaná maximálna adsorpčná kapacita je v dobrej zhode s experimentálne stanovenou adsorpčnou kapacitou. Z hodnôt rovnovážneho parametra (R_L) určeného na základe Langmuirinho modelu vyplýva, že ide o priaznivú adsorpciu, keďže jeho hodnoty ležia v intervale (0 – 1). O priaznivosti adsorpcie hovorí aj hodnota empirickej konštanty (n) z Freundlichovej izotermy, ktorého hodnota leží v intervale (0 – 1). Z hodnoty priemernej voľnej energie na molekulu adsorbátu (E_v) pri jej prechode z kvapalnej fázy na povrch tuhého adsorbentu vypočítaná na základe Dubinin-Raduskevichovej izotermy vyplýva, že sa jedná o fyzikálnu adsorpciu, keďže jej hodnota je nižšia ako $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

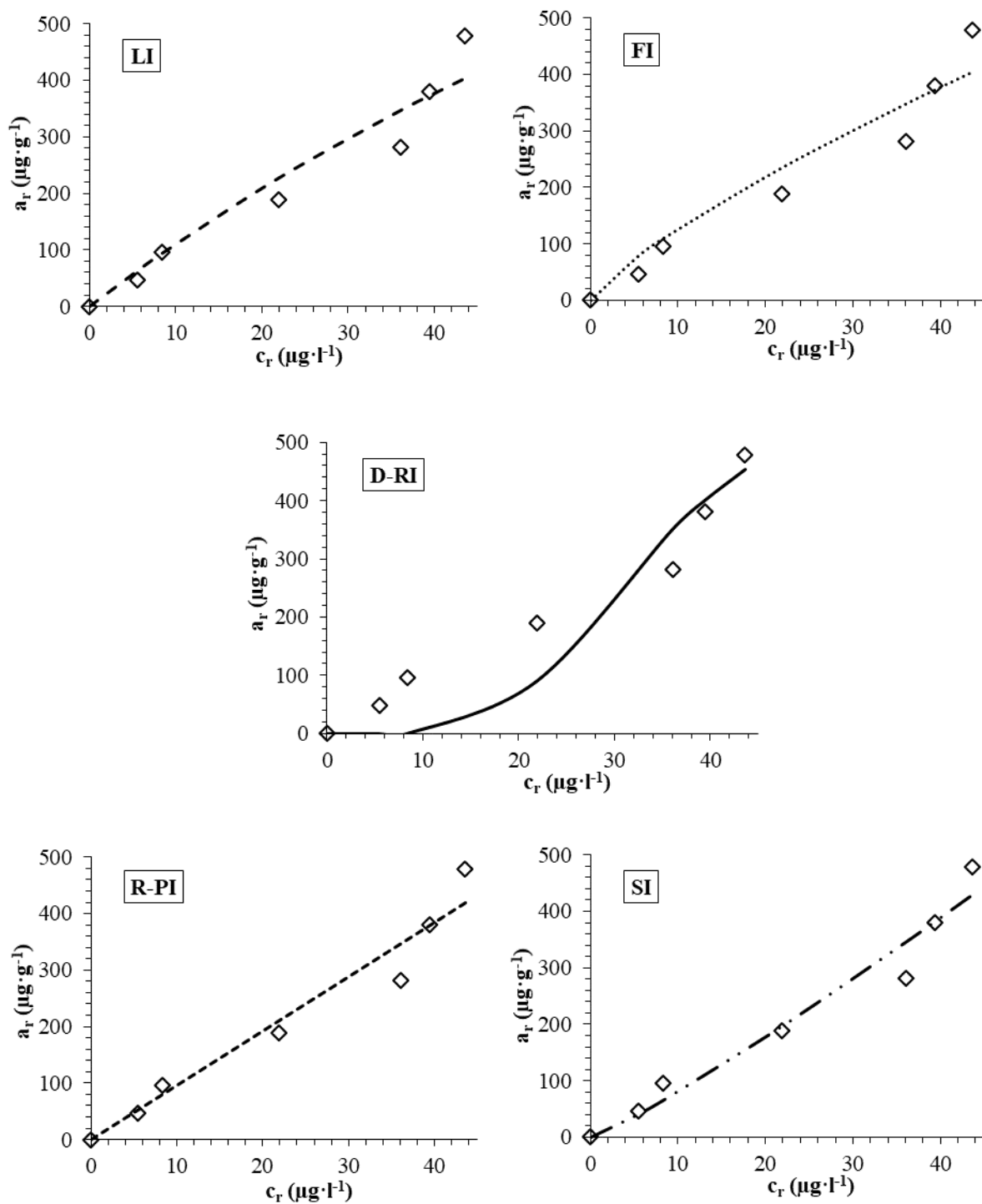
Nelineárnou regresiou sa popísala kinetika adsorpcie As(V) na granulovaný oxid železitý (FeO) dvoma kinetickými modelmi. Vypočítané hodnoty jednotlivých parametrov sú uvedené v tabuľke 3 a graficky sú tieto závislosti na obrázku 5. Na základe hodnôt korelačných koeficientov (R_{xy}) je možné potvrdiť vhodnosť oboch modelov, pričom model pseudo-prvého poriadku sa ukazuje ako vhodnejší na opis priebehu adsorpcie.

Tabuľka 2: Parametre adsorpčných izoteriem

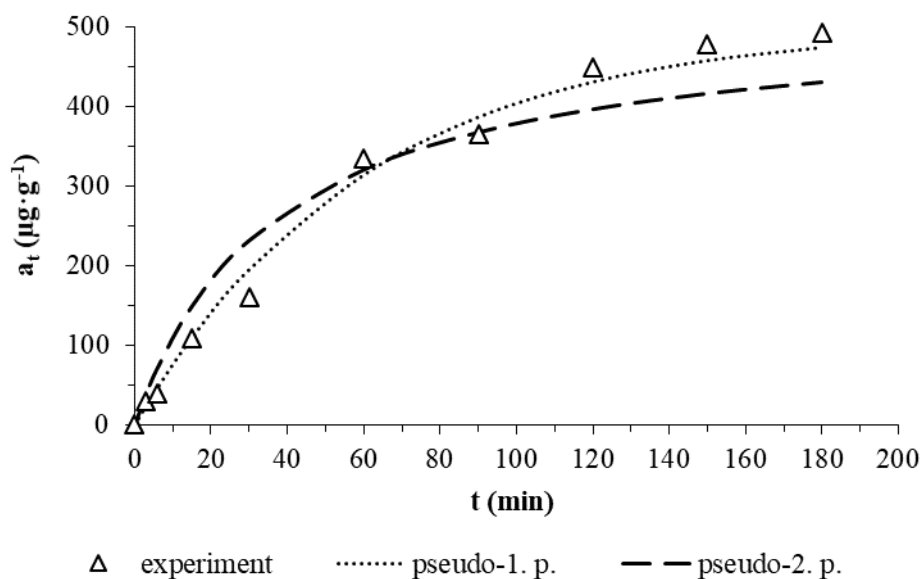
Model adsorpčnej izotermy	Parameter (jednotka)	Hodnota	R_{xy}
Langmuir (LI)	a_{max} ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1900,0	0,9400
	K_L ($\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$)	$6,18\cdot 10^{-3}$	
	R_L (–)	0,14 – 1	
Freundlich (FI)	K_F ($\mu\text{g}^{(1-1/n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{l}^{1/n}$)	20,80	0,9300
	n (–)	1,27	
Dubinin–Radushkevich (D–RI)	a_{max} ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	794,0	0,8576
	β ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^2$)	$1,83\cdot 10^{-4}$	
	E_V ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,052	
Redlich–Peterson (R–PI)	K_{RP} ($\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$)	40,96	0,9556
	a ($\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$) ^b	3,27	
	b (–)	$5,10\cdot 10^{-14}$	
Sips (SI)	K_S ($\mu\text{g}^{(1-\beta_S)}\cdot\text{l}^{\beta_S}\cdot\text{g}^{-1}$)	6,997	0,9602
	a_S ($\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$) ^{β_S}	1,13	
	β_S (–)	$9,09\cdot 10^{-16}$	

Tabuľka 3: Parametre kinetických modelov

Kinetický model	Parameter (jednotka)	Hodnota	R_{xy}
Pseudo–prvý poriadok	a_r ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	500,5	0,9901
	k_1 (min^{-1})	$1,65\cdot 10^{-2}$	
Pseudo–druhý poriadok	a_r ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	520,0	0,9261
	k_2 ($\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$5,16\cdot 10^{-5}$	

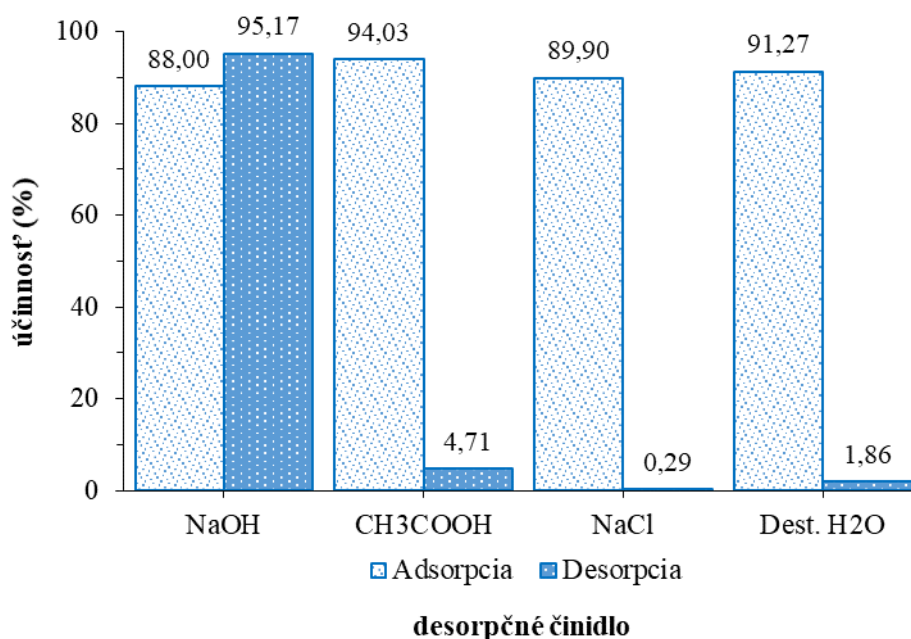


Obrázok 4: Modely adsorpčných izoteriem pre adsorpciu As(V) na granulovaný FeO; body označujú experimentálne hodnoty a čiary vypočítané hodnoty (počiatočná $c[\text{As(V)}]$ $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 120 min; objem roztoku 0,1 l; množstvo adsorbentu 0,2 g; neutrálne pH; teplota $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)



Obrázok 5: Kinetické modely pre adsorpciu As(V) na granulovaný FeO (počiatočná $c[\text{As(V)}]$ $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 180 min; objem roztoku 0,1 l; množstvo adsorbentu 0,2 g; neutrálne pH; teplota $20 \pm 2^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)

Po vykonaní série adsorpcie a desorpcie je možné posúdiť vplyv vybraných desorpčných roztokov na možnosť regenerácie granulovaného oxidu železitého (FeO). Vzhľadom k tomu, že 0,1 M roztok HCl mal deštruktívny vplyv na skúmaný adsorpčný materiál, tak nebolo možné stanoviť koncentráciu As(V) v tomto roztoku po desorpcii. Trošku menší deštruktívny vplyv na adsorbent sa preukázal pri 0,1 M roztoku CH_3COOH , kde bolo možné stanoviť koncentráciu As(V) po desorpcii, ale hodnoty účinnosti sú nevýznamné, do 5 %. Naproti tomu 0,1 M roztok NaOH sa javí ako vhodný na regeneráciu testovaného adsorbentu. Dosiahnuté účinnosti desorpcie sú považované za priaznivé a v priebehu procesu nedošlo voľným okom viditeľným zmenám v štruktúre sorbentu. Ďalšími dvoma použitými roztokmi (destilovaná voda a 0,1 M NaCl) sa preukázalo, že neutrálne prostredie má menej negatívny vplyv na štruktúru sorpčného materiálu. V prípade testov s destilovanou vodou bol ale v prvom rade cieľ sledovať mieru vylúhovateľnosti As(V) zo sorpčnej náplne späť do vodného roztoku. Bolo zistené, že As(V) je po adsorpcii silno naviazaný na adsorbent a prípade nepriaznivej situácie by nedochádzalo k jeho výraznému spätnému uvoľňovaniu. Jednotlivé účinnosti adsorpcie a desorpcie za použitia rôznych desorpčných činidiel sú znázornené na obrázku 6.



Obrázok 6: Zobrazenie účinnosti jednotlivých adsorpcií a desorpcií s použitím rôznych desorpčných roztokov (počiatočná $c[As(V)]$ $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 120 min; objem roztoku 0,1 l; množstvo adsorbentu 0,2 g; teplota $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)

5 Záver

Z experimentov vyplynulo, že najúčinnjším komerčným adsorbentom je syntetický granulovaný oxid železitý, pre ktorý sa proces adsorpcie opísal piatimi rovnovážnymi a dvomi kinetickými modelmi. Rovnovážne a kinetické experimentálne údaje najlepšie boli opísané Redlich-Petersonovou a Sipsovou izotermou a kinetickým modelom pseudo-prvého poriadku. Zároveň sa preukázalo, že daná adsorpcia bola priaznivá a fyzikálneho charakteru. Ako vhodné regeneračné médium sa ukázal 0,1 M roztok NaOH, ktorý bol schopný po desorpcii uvoľniť až 95,17 % naadsorbovaného množstva As(V).

6 Pod'akovanie

Článok vznikol s podporou projektu: Program na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave.

7 Zoznam použitej literatúry

- Beinrohr, E. et al., 2010: *Stanovenie arzénu vo vodách rozpúšťacou chronopotenciometriou*. Chemagazín, Číslo 2, Ročník XX, 2010, 8–10.
- Karim M.D.M. et al., 2000: *Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh*. Water Res., vol. 34, no. 1, 304–310.
- Mascher, R. et al., 2002: *Arsenic toxicity: effects on oxidative stress response molecules and enzymes in red clover plants*. Plant Science, vol. 163, no. 5, 961–969.

Mohan D., Pittman C.U., 2007: *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review*. Journal of Hazardous Materials, vol. 142, no. 1 – 2, 1 – 53.

Singh R. et al., 2015: *Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 112, 247 – 270.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G, 2001: *A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters*. Appl. Geochem., vol. 17, no. 5, 517 – 568.

Squibb K.S., Fowler B.A., 1983: *Biological and environmental effects of arsenic: The toxicity of arsenic and its compounds*. Amsterdam: Elsevier, 1983. 292.

van Halem, D. et al., 2009: *Arsenic in drinking water: a worldwide water quality concern for water supply companies*. Drink. Water Eng. Sci., vol. 2, no. 1, 29 – 34.

Welch A.H. et al., 1988: *Arsenic in ground water of the western united states*. Ground Water, vol. 26, no. 3, 333 – 347.