

Usuwanie kadmu przez ziarna alginianowe w reaktorze typu *air-lift*

Irena Wojnowska-Baryła¹

Andrzej Babuchowski²

¹Katedra Chemii i Technologii Wody i Ścieków

²Instytut Biotechnologii Żywności

Akademia Rolniczo-Techniczna

Olsztyn-Kortowo

1. Wstęp

Polisacharydy są rzadko wykorzystane do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych, pomimo zdolności do tworzenia połączeń z metalami. Metale łączą się z polisacharydami w wyniku elektrostatycznej interakcji z grupami jonogennymi, kompleksowania lub wymiany jonowej (1). Selektywne wiązanie metalu występuje, gdy grupy jonogenne polisacharydu wykazują powinowactwo do określonego jonu metalu. Reakcja kompleksowania pomiędzy metalem a grupami jonogennymi polisacharydu jest odwracalna, co ma znaczenie przy wielokrotnym wykorzystaniu sorbenta.

Różnorodność grup funkcyjnych alginianu, a także różnorodność sposobów tworzenia połączeń z metalami przez polisacharyd powoduje, że alginian może być wykorzystany do usuwania metali z roztworów wodnych. W badaniach przeprowadzonych przez Klimiuk i in. (2) wykazano, że alginian zarówno w formie żelowanej w postaci ziaren, jak i w formie zolu, wykazywał zdolność do usuwania kadmu z roztworów wodnych. Wyznaczone ze wzoru Langmuira wartości stałej K_c oraz pojemności sorpcyjnej alginianu q_{max} wynosiły dla ziaren: $0,02 \text{ (mg} \cdot \text{dm}^3)^{-1}$ i $140 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, a dla zolu: $0,14 \text{ (mg} \cdot \text{dm}^3)^{-1}$ i $176 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

W pracy tej podjęto badania nad usuwaniem kadmu przez ziarna alginianowe z roztworów wodnych w warunkach przepływowych. Badania prowadzono w reaktorze typu *air-lift*. W pracy określono wpływ natężenia przepływu roztworu przez reaktor oraz stężenia metalu w roztworze dopływającym na sprawność sorpcji kadmu przez ziarna alginianowe. Badano również sprawność desorpcji kadmu z ziaren alginianowych w warunkach reaktora typu *air-lift*.

2. Metodyka badań

2.1. Przygotowanie biosorbenta alginianowego

W badaniach wykorzystano alginian sodu firmy Sigma uzyskany z *Macrocystis pyrifera*, którego 2% roztwór w temperaturze 25°C charakteryzuje się lepkością wynoszącą 14 000 cps. Alginian sodu w ilości 1 g rozpuszczano w 99 g H₂O. Ziarna alginianowe otrzymano w wyniku żelowania zolu alginianowego. Jednorodną mieszaninę żelowano w 0,05 M roztworze CaCl₂. Utworzone ziarna o średnicy 3 mm utwardzono przez 24 h w tym samym roztworze. Oddzielone od roztworu chlorku wapniowego ziarna przemywano wodą dejonizowaną.

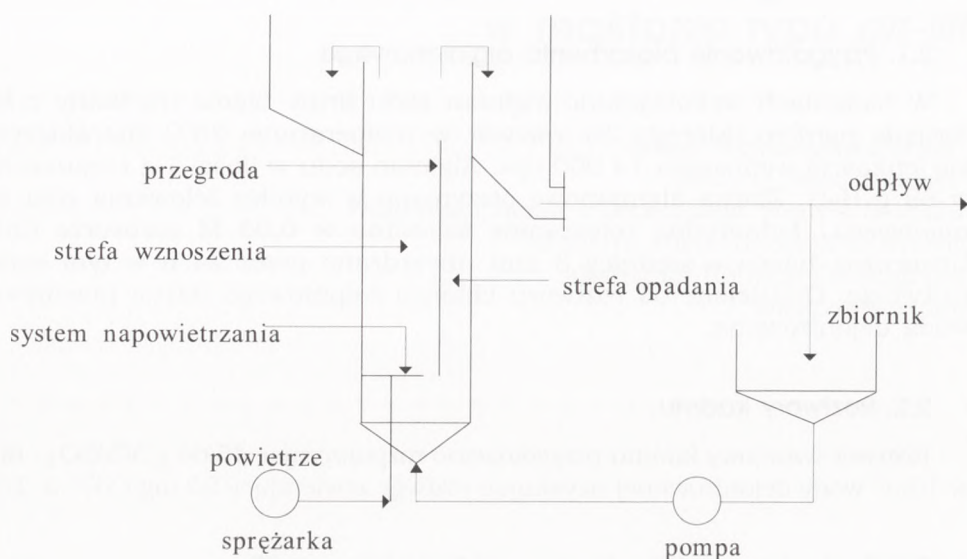
2.2. Roztwory kadmu

Roztwór wzorcowy kadmu przygotowano rozpuszczając 45,64 g 3CdSO₄ · 8H₂O w 1dm³ wody dejonizowanej uzyskując roztwór zawierający 20 mg Cd²⁺ w 1cm³.

2.3. Badania sorpcji kadmu w reaktorze typu *air-lift*

Badania sorpcji kadmu prowadzono w reaktorze typu *air-lift* o objętości użytkowej 60 dm³. Reaktor składał się z części cylindrycznej oraz dennicy w kształcie stożka (rys. 1). Część cylindryczną stanowiła rura pleksiglasowa o średnicy 0,229 m i wysokości 2,27 m podzielona przegrodą o szerokości 0,229 m i wysokości 1,6 m. Stosunek powierzchni strefy opadania do wznoszenia wynosił 0,411. W dennicy zamontowano dyfuzor doprowadzający powietrze, umieszczony na wysokości 25 cm w środkowej części strefy wznoszenia. Roztwory kadmu doprowadzano króćcem zamontowanym u dołu reaktora, a po reakcji odprowadzano do przelewu umieszczonego w górnej części reaktora. Konstrukcja reaktora umożliwiała swobodną cyrkulację, zapobiegała zarówno sedymentacji, jak i wynoszeniu wypełnienia z układu.

Badania prowadzono w trzech seriach, w których stężenie kadmu w roztworze dopływającym do reaktora wynosiło 5, 10, 50 mg Cd²⁺ · dm⁻³. Natężenie przepływu w każdej serii wynosiło 2 i 4 dm³ · min⁻¹. Ilość kadmu doprowadzona do reaktora w każdej serii badań wynosiła około 2700 mg Cd²⁺. Czas, w którym kadm został doprowadzony do reaktora wynosił w serii 1 — 250 i 150 min, w serii 2 — 150 i 75 min, w serii 3 — 30 i 15 min. Ilość biosorbenta w reaktorze we wszystkich seriach była stała i wynosiła 3 kg. W założonych seriach badawczych jako biosorbent wykorzystywano te same ziarna alginianowe. W tabeli 1 przedstawiono założenia technologiczne przeprowadzonych badań.



Rys. 1. Schemat układu technologicznego do badań sorpcji w reaktorze *air-lift*.

TABELA 1
PARAMETRY SORPCJI KADMU W REAKTORZE *AIR-LIFT*

Seria	Stężenie kadmu w dopływie [S ₀] (mg Cd ⁺² · dm ⁻³)		Natężenie przepływu [Q] (dm ³ · min ⁻¹)		Całkowity czas sorpcji w cyklu [t _c] (min)	
	1	2	1	2	1	2
1	5	5	2	4	250	150
2	10	10	2	4	150	75
3	50	50	2	4	30	15

Usuwanie kadmu z roztworów wodnych przez ziarna alginianowe w reaktorze *air-lift* prowadzono jako proces cykliczny składający się z trzech faz, tj. sorpcji, desorpcji oraz płukania. W pierwszej fazie procesu następowała sorpcja kadmu z roztworu wodnego doprowadzanego do reaktora. Po zakończeniu fazy sorpcji, tj. gdy ilość kadmu doprowadzonego do reaktora wyniosła około 2700 mg Cd²⁺, następowała faza desorpcji.

W fazie desorpcji do reaktora doprowadzano 0,5 M kwas azotowy w ilości zapewniającej spadek pH roztworu w reaktorze do 1,8. Następnie, roztwór cyrkulowano w obiegu zamkniętym przez 15 min z szybkością równą prze-

plywowi podczas sorpcji. Po tym czasie roztwór z kadmem uwolnionym z ziaren alginianowych odprowadzono poza reaktor. Pozostające w reaktorze ziarna alginianowe przemywano do uzyskania pH około 7.

Przebieg sorpcji kadmu przez ziarna alginianowe w reaktorze *air-lift* kontrolowano, oznaczając stężenie metalu w dopływie i odpływie z reaktora oraz pH roztworu odpływającego z reaktora. Stężenie kadmu oznaczano metodą adsorpcji atomowej w aparacie Spektrometru AA-20+Warian.

3. Omówienie wyników badań

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem czasu sorpcji na szybkość usuwania kadmu przez ziarna alginianowe w reaktorze *air-lift*. Uzyskane na podstawie wyników doświadczalnych krzywe usuwania kadmu przez ziarna alginianowe dla stężenia początkowego 5, 10 i 50 $\text{mg} \cdot \text{Cd}^{+2} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz natężenia przepływu równego 2 i 4 $\text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ przedstawiono na rysunku 2. Z przebiegu krzywych wynika, że zwiększenie w serii 3 stężenia początkowego kadmu do 50 $\text{mg} \cdot \text{Cd}^{+2} \cdot \text{dm}^{-3}$ i skrócenie czasu doprowadzenia kadmu do reaktora do 15 min spowodowało spadek sprawności usuwania kadmu przez ziarna alginianowe.

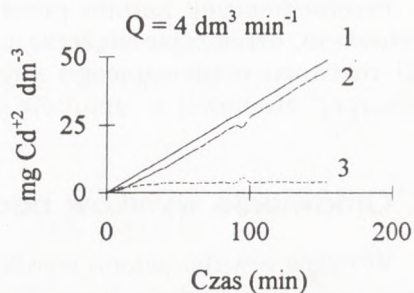
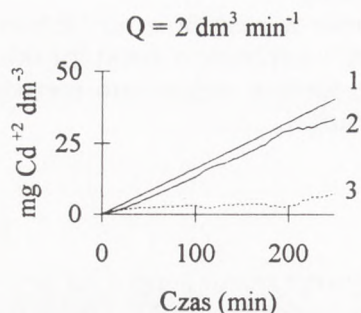
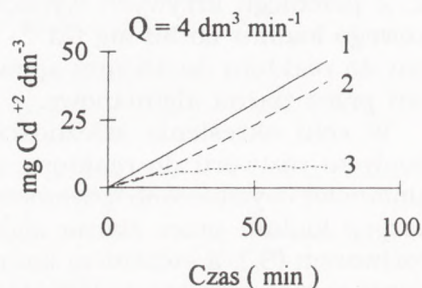
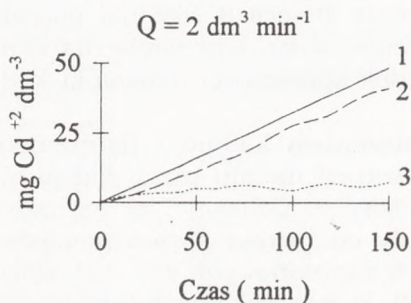
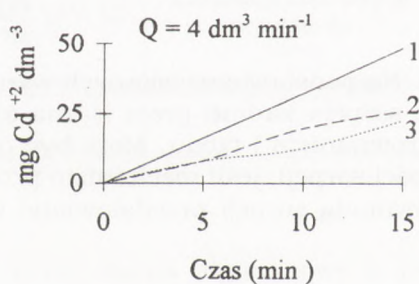
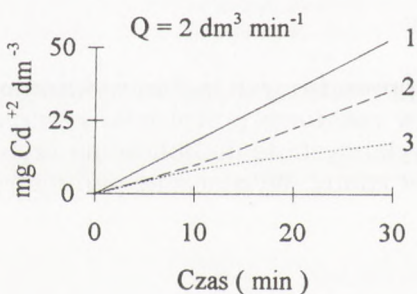
W celu określenia zależności pomiędzy stężeniem kadmu i natężeniem dopływu roztworu do reaktora a szybkością sorpcji metalu przez ziarna alginianowe wyznaczono parametry równania sorpcji. Założono, że szybkość sorpcji kadmu przez ziarna alginianowe zależy od różnicy stężeń pomiędzy roztworem (S_0), a stężeniem kadmu w ziarnach alginianowych ($S_0 - S_e$). Równanie sorpcji przyjęto za Volesky i Prasetyo (3), którzy wykorzystali równanie reakcji odwracalnej n-rzędu do opisu przebiegu sorpcji metalu przez biosorbent w postaci ziarna:

$$\frac{dq}{dt} = k(S_0 - S_e)^n$$

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych badań wykazano, że sorpcja kadmu przez ziarna alginianowe w reaktorze przebiegała zgodnie z równaniem I-rzędu. Może być ono zatem wykorzystane do obliczenia szybkości sorpcji, jeśli mechanizm procesu nie jest znany. Wyznaczone parametry równania sorpcji przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2
Szybkość usuwania kadmu przez ziarna alginianowe w reaktorze *AIR-LIFT*

Obciążenie ładunkiem kadmu ziaren alginianowych ($\text{mg} \cdot \text{Cd}^{+2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)			Współczynnik szybkości sorpcji ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{Cd}^{+2} \cdot \text{min}^{-1}$)			Szybkość sorpcji kadmu przez ziarna alginianowe ($\text{mg} \cdot \text{Cd}^{+2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)		
Seria 1	Seria 2	Seria 3	Seria 1	Seria 2	Seria 3	Seria 1	Seria 2	Seria 3
0,32	0,66	3,32	0,12	0,20	1,02	0,27	0,55	1,62
0,66	1,32	6,64	0,21	0,42	1,25	0,62	1,11	3,53

Seria 1Seria 2Seria 3

Rys. 2. Porównanie efektywności usuwania kadmu przez ziarna alginianowe w reaktorze typu *air-lift* dla trzech serii badawczych. (1 — stężenie Cd^{+2} w reaktorze, 2 — stężenie Cd^{+2} usuniętego, 3 — stężenie Cd^{+2} w odpływie).

Obciążenie ziaren alginianowych ładunkiem kadmu w badanych seriach zależało od czasu doprowadzenia kadmu do reaktora. Skrócenie czasu doprowadzenia kadmu do reaktora z 250 min w serii 1 do 15 min w serii 3,

spowodowało wzrost obciążenia ziaren alginianowych ładunkiem kadmu z 0,33 do 6,64 mg Cd²⁺ · g⁻¹ · min⁻¹. Z przedstawionych danych wynika, że szybkość sorpcji kadmu przez ziarna alginianowe zależała od czasu doprowadzenia kadmu do reaktora. Skrócenie czasu w kolejnych seriach spowodowało wzrost szybkości sorpcji kadmu przez ziarna alginianowe z 0,27 do 3,53 mg Cd²⁺ · g⁻¹ · min⁻¹. Najwyższą szybkość sorpcji uzyskano dla czasu równego 15 min (tab. 2). Ilość kadmu zmagazynowana w ziarnach alginianowych dla szybkości sorpcji — 3,35 mg Cd²⁺ · g · min⁻¹ — wyniosła 55 mg · g⁻¹. W serii 1 i 2 czas reakcji wynosił w przedziale od 270 do 75 min i nie powodował znaczącego obniżenia ilości kadmu zmagazynowanego w ziarnach alginianowych (tab. 3).

TABELA 3
SPRAWNOŚĆ USUWANIA KADMU PRZEZ ZIARNA ALGINIANOWE W REAKTORZE AIR-LIFT

Ilość kadmu usunięta przez ziarna alginianowe (mg Cd ²⁺ · g ⁻¹)			Sprawność sorpcji kadmu przez ziarna alginianowe (%)		
Seria 1	Seria 2	Seria 3	Seria 1	Seria 2	Seria 3
76,5	83,6	48,6	92,7	84,5	48,5
92,3	83,3	52,9	91,9	83,9	55,5

Wyniki wskazują, że sprawność usuwania kadmu przez ziarna alginianowe nie była niższa niż 82%, przy obciążeniu biosorbenta ładunkiem kadmu do wartości 1,32 mg Cd²⁺ · g⁻¹ · min⁻¹. Skracając czas doprowadzenia kadmu do reaktora do 30 min oraz 15 min w serii 3, spowodowano wzrost obciążenia ziaren alginianowych ładunkiem kadmu o 10 i 20 razy w stosunku do obciążenia w serii 1. Sprawność usuwania kadmu przez ziarna alginianowe w serii 3 była równa 48,5 i 52,3%.

Odzyskanie właściwości sorpcyjnych ziaren alginianowych następowało podczas desorpcji. W tabeli 4 przedstawiono ilości kadmu usuniętego przez ziarna alginianowe podczas sorpcji oraz ilości kadmu uwolnione w wyniku desorpcji.

TABELA 4
SPRAWNOŚĆ DESORPCJI I ILOŚCI KADMU SORBOWANE I UWOLNIONE PRZEZ ZIARNA ALGINIANOWE W REAKTORZE AIR-LIFT

Ilość kadmu usunięta w wyniku sorpcji (mg Cd ²⁺)			Ilość kadmu uwolniona podczas desorpcji (mg Cd ²⁺)			Sprawność desorpcji (%)		
Seria 1	Seria 2	Seria 3	Seria 1	Seria 2	Seria 3	Seria 1	Seria 2	Seria 3
2047,5	2506,5	1458,0	1673,8	1500	1400	81,7	59,8	96,0
2767,5	2508,6	1588,5	1432,4	1750	1476,5	51,5	69,7	92,0

Sprawność desorpcji wynosiła od 59,8 do 96% i zależała nie tylko od pH (1,8) i czasu sorpcji (15 min), ale również od pojemności sorpcyjnej ziaren alginianowych. Te same ziarna alginianowe stanowiły wypełnienie reaktora we wszystkich seriach. Sprawność sorpcji mogła zależeć od rzeczywistej ilości kadmu znajdującego się w ziarnach alginianowych, tj. ilości kadmu sorbowanego i pozostałego po desorpcji.

4. Dyskusja wyników

Ziarna alginianowe wykazały zdolności do usuwania kadmu z roztworów wodnych w warunkach przepływowych reaktora *air-lift*. Wyniki badań Janga i in. (4,5), Deansa i Dixona (1) wskazywały na zdolność polisacharydów, w tym alginianu, do usuwania metali z roztworów wodnych.

Sprawność usuwania kadmu w reaktorze *air-lift* przez ziarna alginianowe zależała od czasu doprowadzenia ładunku kadmu do reaktora oraz od stężenia kadmu w roztworze dopływającym. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że jedynie w serii 1 przy obciążeniu ładunkiem kadmu biosorbenta w przedziale od 0,3 do 0,66 mg $\text{Cd}^{+2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ uzyskano sprawność usuwania kadmu wynoszącą około 92%. Stąd wynika, że uzyskanie wysokiej sprawności usuwania kadmu przez ziarna alginianowe w warunkach reaktora *air-lift* wymaga zapewnienia obciążenia biosorbenta ładunkiem kadmu nie wyższym niż 0,6 mg $\text{Cd}^{+2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zmniejszenie obciążenia ziaren alginianowych ładunkiem kadmu dopływającego można uzyskać zwiększając stężenie wypełnienia w reaktorze. Heijnen i in. (6) utrzymywali w kolumnie fluidalnej stężenie wypełnienia na poziomie 250 g $\cdot \text{dm}^{-3}$ i nie obserwowali obniżenia szybkości cyrkulacji, a tym samym pogorszenia się warunków transportu masy do wypełnienia. W omawianym doświadczeniu zastosowano stężenie ziaren alginianowych w reaktorze na poziomie 4 g $\cdot \text{dm}^{-3}$, tak by nie wystąpił spadek sprawności usuwania kadmu przez biosorbent na skutek ograniczenia procesami przenoszenia masy.

Transport masy w reaktorze jest jednym z czynników ograniczających wykorzystanie żelowanych ziaren polisacharydów jako wypełnienia reaktorów (7). W przypadku sorpcji biernej dyfuzja zewnętrzna i wewnętrzna rozważane są jako główne czynniki obniżające sprawność sorpcji. W reaktorze typu *air-lift* uzyskuje się swobodną cyrkulację wypełnienia wymuszoną strumieniem powietrza oraz szybkością przepływającej cieczy przez reaktor, co zapewnia równomierną dostępność całej powierzchni biosorbenta do sorpcji (8). Dyfuzja zewnętrzna jest zatem związana z szybkością przepływu roztworu oraz powietrza przez reaktor. Oznacza to, że w warunkach reaktora *air-lift* czynnikiem ograniczającym szybkość sorpcji jest dyfuzja wewnętrzna. Współczynnik efektywności definiowany jest jako stosunek szybkości sorpcji nie ograniczonej dyfuzją wewnętrzną do szybkości sorpcji ograniczonej dyfuzją wewnętrzną. W warunkach reaktora *air-lift* wpływ dyfuzji zewnętrznej na szybkość reakcji może być pominięty. Dla sorpcji biernej współczynnik efektywności może być wyrażony stosunkiem szybkości doprowadzenia kadmu do reaktora do szybkości sorpcji

metal przez wypełnienie. W omawianym doświadczeniu współczynnik efektywności równy był sprawności usuwania kadmu przez ziarna alginianowe, obliczonej jako:

$$\eta = \frac{S_o - S_e}{S_o} \cdot 100$$

Wpływ dyfuzji wewnętrznej na szybkość sorpcji był istotny w serii 3, w której czas doprowadzenia kadmu do reaktora był krótszy w stosunku do serii 1 i 2, i wynosił 30 oraz 15 min.

Przebieg sorpcji i desorpcji w reaktorze *air-lift* pod względem technologicznym może być porównywany do procesów wymiany jonowej, ze względu na występującą cykliczność procesów. Jednakże alginian jest nieporównywalnie tańszym sorbentem, niż żywice jonowymienne. Alginian jest również trwałym biosorbentem (9) nie ulegającym upłynnieniu w warunkach desorpcji 0,5 M kwasem azotowym. Zaletą prowadzenia sorpcji metali przez ziarna alginianowe w reaktorze *air-lift* są warunki hydrauliczne, które nie ograniczają transportu masy do wypełnienia, a tym samym nie powodują obniżenia szybkości sorpcji.

Literatura

1. Deans J. R., Dixon B. G., (1992), *Wat. Res.*, 26, 469-472.
2. Klimiuk E., Wojnowska-Baryła I., Stachowiak D., (1995), *Substancje toksyczne w środowisku*, 4-5, 57-62.
3. Volesky B., Prasetyo I., (1994), *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 1010-1015.
4. Jang L. K., Geesey G. G., Lopez S. L., Eastman S. L., Wichlacz P. L., (1990), *Wat. Res.*, 24, 889-897.
5. Jang L. K., Nguyen D., Geesey G. G., (1995), *Wat. Res.*, 29, 315-321.
6. Heijnen J. J., van Loosdrecht M. C. M., Mulder R., Weltevrede R., Mulder A., (1993), *Wat. Sci. Tech.*, 27, 253-261.
7. Moser A., (1988), *Bioprocess Technology. Kinetics and Reactors*, Springer-Verlag, New York Inc., 138-196.
8. Chisti M. Y., (1989), *Air-lift bioreactors*, Elsevier Applied Science, Amsterdam.
9. Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrozna M., Krzysik R., Stachowiak D., Maciejewska A., Bulińska M., Raport z realizacji projektu badawczego KBN nr 660319102 „Zastosowanie immobilizowanych komórek bakterii do usuwania metali ciężkich”.

Cadmium removal by alginate beads in an air-lift reactor

Summary

This paper presents the results of a research on cadmium removal by alginate beads from an aqueous solution in an air-lift reactor. The research focused on the ability of alginate to establish an unstable coupling between cadmium and ionogenic groups of this polysaccharide.

Cadmium removal by the alginate beads took place in the air-lift reactor in two phases: sorption and desorption. The efficiency of cadmium uptake by the alginate beads in the air-lift

reactor was investigated in relation to the influent concentration of cadmium amounting to 5, 10, 50 mg Cd⁺² · dm⁻³ at flow rates of 2 and 4 L · min⁻¹. The efficiency varied from 48.5% to 91.9% depending on the sorption duration.

Cadmium recovery from the alginate beads was achieved by reducing pH up to 1.8 by 0.5 M nitric acid. The efficiency of cadmium recovery amounted to 59.8 – 96.0%.

Key words:

cadmium sorption, alginate, air-lift reactor, desorption.

Adres do korespondencji:

Irena Wojnowska-Baryła, Katedra Chemii i Technologii Wody i Ścieków,
Akademia Rolniczo-Techniczna bl. 47, 10-957 Olsztyn-Kortowo.