

# STANOVENIE ŠILOVOVEJ ROVNICE A ADSORPČNEJ IZOTERMY PRE ADSORPCIU ANTIMÓNU NA GEH-u

**Ing. Karol Munka, PhD.<sup>1)</sup>, doc. Ing. Ján Ilavský, PhD.<sup>2)</sup>,  
Ing. Monika Vicenová<sup>1)</sup>, doc. Ing. Danka Barloková, PhD.<sup>2)</sup>,  
Ing. Monika Karácsonyová, PhD.<sup>1)</sup>, Dpt. Stanislav Varga<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup> Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5,  
812 49 Bratislava, Slovenská republika

munka@vuvh.sk, vicenova@vuvh.sk, karacsonyova@vuvh.sk, varga@vuvh.sk

<sup>2)</sup> Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU,  
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, Slovenská republika  
jan.ilavsky@stuba.sk, danka.barlokova@stuba.sk

## ÚVOD

V technológii vody a hydrochémií má najväčší význam adsorpcia na hydratovaných oxidoch kovov. Adsorpcia z vodného prostredia môže byť buď molekulová alebo iónová. Pri iónovej adsorpcii sa sorbujú prevažne buď katióny alebo anióny, v závislosti od náboja povrchu adsorbentu. Pri nízkych hodnotách pH vodného prostredia prevláda kladný náboj povrchu hydratovaného oxidu, a preto sa na povrchu prednostne vymieňajú anióny, pričom anióny sa vymieňajú za OH<sup>-</sup>. Pri vyšších hodnotách pH vodného prostredia prevláda záporný náboj povrchu hydratovaného oxidu a prednostne dochádza k výmene katiónov, pričom katióny sa vymieňajú za H<sup>+</sup>. Špecifická adsorpcia iónov H<sup>+</sup> a katiónov zväčšuje náboj na povrchu častice, zatiaľčo pri adsorpcii OH<sup>-</sup> a aniónov je to opačne. Nemožno tvrdiť, že v určitom rozmedzí hodnôt pH by prebiehala iba adsorpcia katiónov alebo aniónov, pretože ide o protolytickú rovnováhu a nie všetky hydroxidové skupiny hydratovaných oxidov sú rovnocenné. Preto môže v určitom rozmedzí hodnôt pH prebiehať ako adsorpcia katiónov, tak aj adsorpcia aniónov [1, 2, 3].

Najčastejším spôsobom kontinuálneho prevádzkovania procesu adsorpcie je prietok vody nehybnou vrstvou adsorbentu. Parametre potrebné pre navrhovanie takéhoto usporiadania procesu sa zisťujú experimentálne stanovením konštánt Šilovovej rovnice, a to buď určením dôb prieniku kontaminujúcej látky pre rôzne výšky náplne adsorbentu alebo stanovením konštánt z jednej prienikovej krivky pre zvolenú výšku náplne adsorbentu.

## METODIKA PRÁCE

### Stanovenie konštánt Šilovovej rovnice z výsledkov meraní na troch kolónach s rôznou výškou náplne GEH-u

V období od 23.5.2011 do 9.6.2011 boli na VZ Dúbrava vykonané modelové skúšky odstraňovania antimónu na GEH-u zamerané na stanovenie konštánt Šilovovej rovnice na základe výsledkov získaných z adsorpcie antimónu v troch kolónach (C, D, E) s rôznou výškou náplní. Na modelové skúšky boli použité tri sklenené kolóny s vnútorným priemerom 50 mm s výškami náplne GEH-u 50 (C), 70 (D) a 90 (E) cm. GEH je granulovaný hydroxid železitý, vyvinutý na Berlínskej univerzite na odbore Kontroly kvality vody, za účelom odstraňovania arzenu a antimónu z vody [7]. Technológia úpravy vody spočívala na adsorpcii antimónu na granulovanom hydroxide železitom uloženom v kolóne, ktorou pretekala upravovaná voda. Počas modelových skúšok sa filtračná rýchlosť v kolóne C pohybovala v rozmedzí 5,3-5,6 m/h, v kolóne D

5,1-5,5 m/h a v kolóne E 5,0-5,5 m/h. Koncentrácie antimónu v surovej vode boli v intervale 90-108  $\mu\text{g/l}$ . VZ Dúbrava sa nachádza v západnej časti masívu Vysokých Tatier. Za hlavnú príčinu zvýšených koncentrácií antimónu v prameňoch Močidlo a Brdáre sa považuje existencia ložiska Dúbrava a zvýšený obsah antimónu v granitoidoch tejto časti Nízkyh Tatier.

Konštanty Šilovovej rovnice boli stanovené z dôb prienikov koncentrácií antimónu 1  $\mu\text{g/l}$  pre výšky náplne adsorbentu GEH 50, 70 a 90 cm pri filtračných rýchlostiach 5,0-5,6 m/h. Tvar prienikovej krivky pre daný systém adsorbent-adsorbát závisí predovšetkým od povrchového zaťaženia adsorbentu upravovanou vodou, udávajúceho objem pritekajúcej vody na jednotku plochy kolóny za jednotku času t.j. od filtračnej rýchlosti. Medzi výškou náplne adsorbenta  $L > L_0$  a dobou prieniku  $\vartheta$  platí lineárna závislosť (1) [4, 5, 6]:

$$\vartheta = \vartheta_0 + k(L - L_0) \quad (1)$$

kde  $\vartheta_0$  je doba prieniku výškou náplne  $L_0$ , čo odpovedá výške náplne potrebnej na rozvinutie celej adsorpčnej vlny. Vzťah (1) formuloval Šilov [6] a možno ho upraviť aj do tvaru (2) [4, 5, 6]:

$$\vartheta = kL - \tau \quad (2)$$

kde  $\tau$  je tzv. strata ochranného času.

Používa sa aj vzťah (3) [4, 5, 6]:

$$\vartheta = k(L - h) \quad (3)$$

$$\text{kde } h = \tau/k \quad (4)$$

je efektívna výška náplne, ktorá je pre adsorpciu nevyužitá (tzv. mŕtva výška náplne). Konštanty Šilovovej rovnice sa určujú zo závislosti dôb prieniku od výšky náplne pre danú filtračnú rýchlosť t.j.  $\vartheta = f(L)$ , ktorá je lineárnou závislosťou. Smernica priamky udáva hodnotu konštanty  $k$  a jej priesečik s osou  $L$  udáva hodnotu efektívnej výšky náplne  $h$  a priesečik s osou  $\vartheta$  odpovedá strate ochranného času  $\tau$ .

### Stanovenie konštant Šilovovej rovnice z prienikovej krivky

Stanovenie konštant Šilovovej rovnice z prienikovej krivky je založené na sledovaní koncentrácie látky na odtoku z kolóny v rôznych časových intervaloch až do hodnoty koncentrácie odpovedajúcej koncentrácii látky v surovej vode. Na základe takto získaných výsledkov je možné zostrojiť tzv. prienikovou krivku ako  $c/c_0 = f(t)$ , kde  $c$  je koncentrácia látky v čase  $t$  na odtoku z kolóny a  $c_0$  koncentrácia v surovej vode. Cez prienikovou krivku sa vedie bodom  $t=t_D$  deliaca čiara kolmo na časovú os tak, aby plocha vymedzená prienikovou krivkou, priamkou  $t=t_d$  a osou  $t$  bola rovnaká ako plocha vymedzená prienikovou priamkou, priamkou  $t=t_d$  a priamkou  $c/c_0 = 1$ .

Ak je v rýchlosť paralelného prenosu koncentračnej vlny, tak pre kolónu o výške  $L$  platia rovnice (5) až (8) [4, 5]:

$$v = L/t_D = 1/k \quad (5)$$

$$L_0 = (t_0 - \vartheta) v \quad (6)$$

$$h = (t_D - \vartheta) v \quad (7)$$

Strata ochranného času  $\tau$  sa vypočíta zo vzťahu (8):

$$\vartheta_0 = k L_0 - \tau \quad (8)$$

Ďalší postup výpočtov je podľa rovníc (1) až (3).

### **Stanovenie adsorpčnej izotermy pre adsorpciu antimónu na GEH-u**

Do 5-ich sklenených vzorkovníc o objeme 500 ml sa postupne navážilo po 1,0 g adsorbentu GEH (séria K1), do ďalších 5-ich vzorkovníc po 2,5 g (séria K2), do ďalších 5-ich vzorkovníc po 5,0 g (séria K3), do ďalších 5-ich vzorkovníc po 10,0 g (séria K4) a napokon do posledných 5-ich vzorkovníc po 20,0 g GEH-u (séria K5). Vzorkovnice s naváženým adsorbentom boli v každej sérii postupne zalievané surovou vodou s koncentráciou antimónu 90,2  $\mu\text{g/l}$ . Doba kontaktu surovej vody s adsorbentom bola 10, 20, 40, 120 a 240 minút. Počas doby kontaktu bol obsah vzorkovníc pravidelne premiešavaný ich postupným obracaním. Po uplynutí uvedených dôb kontaktov boli odobraté vzorky vôd na stanovenie zvyškovej koncentrácie antimónu vo vode. Teplota vody počas stanovenia adsorpčnej izotermy sa pohybovala v rozmedzí 5-6°C.

Na základe získaných výsledkov boli stanovené pre jednotlivé série K1-K5 rovnovážne koncentrácie antimónu  $c_R$  a boli vypočítané množstvá adsorbovaného antimónu  $a$  vyjadrené ako hmotnosť adsorbovaného antimónu na hmotnostnú jednotku adsorbentu. Zo závislosti  $a = f(c_R)$  bola zostrojená adsorpčná izoterma pre adsorpciu antimónu na GEH-u. Následne bol porovnávaný priebeh experimentálne stanovenej adsorpčnej izotermy s priebehom Langmuirovej a Freundlichovej izotermy.

### **VÝSLEDKY**

#### **Stanovenie konštant Šilovovej rovnice z výsledkov meraní na troch kolónach s rôznou výškou náplne GEH-u**

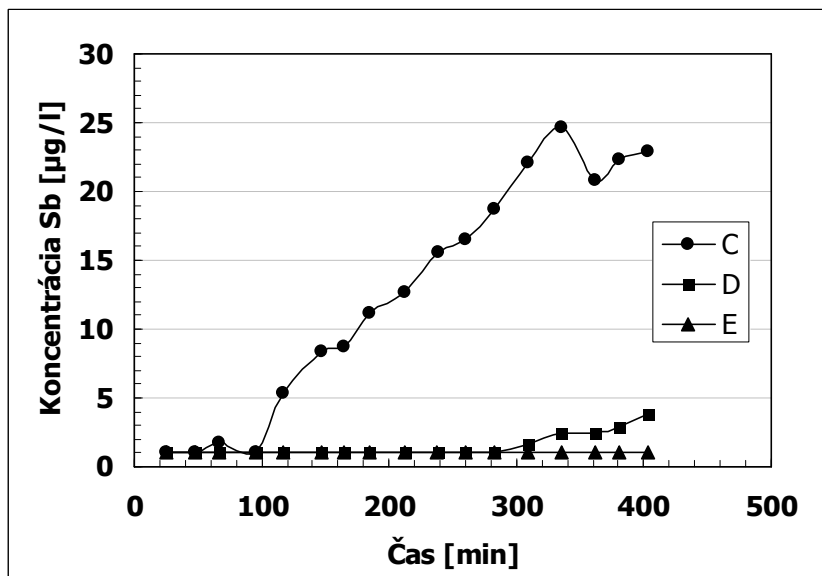
Na obr.1 je znázornený priebeh koncentrácií antimónu na odtokoch z jednotlivých kolón. Pri výške náplne GEH-u 50 cm, filtračnej rýchlosti 5,3-5,6 m/h a priemernej koncentrácií antimónu v surovej vode 99  $\mu\text{g/l}$  bol zistený prienik antimónu v upravenej vode na úrovni 1,0  $\mu\text{g/l}$  po 95,5 hodinách, pre výšku náplne 70 cm, filtračnú rýchlosť 5,1-5,5 m/h a rovnakú koncentráciu antimónu v surovej vode bol zaznamenaný prienik antimónu v upravenej vode na úrovni 1,0  $\mu\text{g/l}$  po 309 hodinách. Pre výšku náplne GEH-u 90 cm, filtračnú rýchlosť 5,0-5,5 m/h a priemernú koncentráciu antimónu v surovej vode 99  $\mu\text{g/l}$ , prienik antimónu na úrovni 1,0  $\mu\text{g/l}$  bol zistený po 522,5 hodinách. Vzhľadom na skutočnosť, že počas trvania modelových skúšok nebol prienik antimónu v upravenej vode pre výšku náplne 90 cm detegovaný, bol vypočítaný extrapoláciou zo získaných výsledkov z predchádzajúcich modelových skúšok.

Na obr.2 je znázornená Šilovova rovnica v tvare (9):

$$\vartheta = 1067,4 L - 438,08 \quad (9)$$

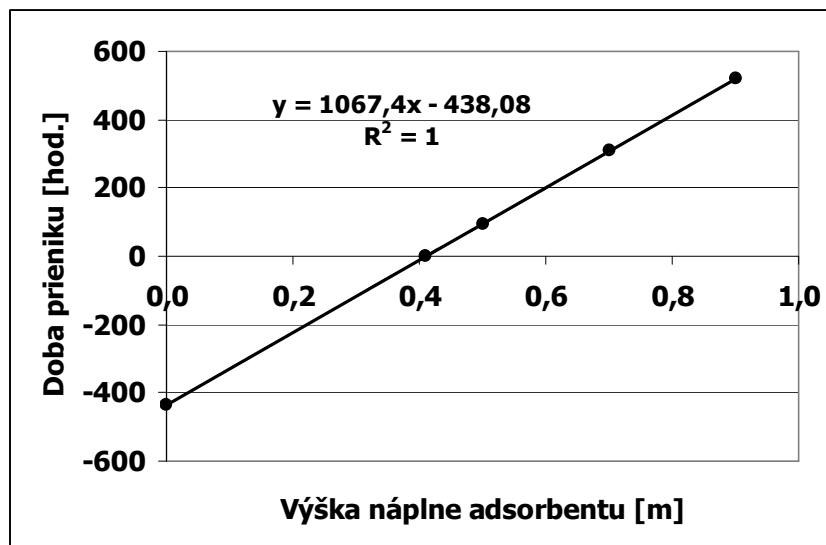
Rovnicu (9) možno upraviť na tvar (10):

$$\vartheta = 1067,4 (L - 0,41) \quad (10)$$



Obr. 1. Priebeh koncentrácií Sb na odtokoch z kolón C, D, E

Smernica tejto priamky udáva hodnotu konštanty  $k = 1067,4$  hod./m a priesečík s osou L zase udáva hodnotu efektívnej výšky náplne GEH-u, ktorá je pre adsorpciu antimónu nevyužitá. Z rovnice (10) vyplýva, že pre dané experimentálne podmienky bola táto výška náplne GEH-u  $h = 41$  cm. Priesečík s osou  $\vartheta$  udáva stratu ochranného času, ktorá bola  $\tau = 438$  hodín.



Obr. 2. Závislosť doby prieniku antimónu od výšky náplne GEH

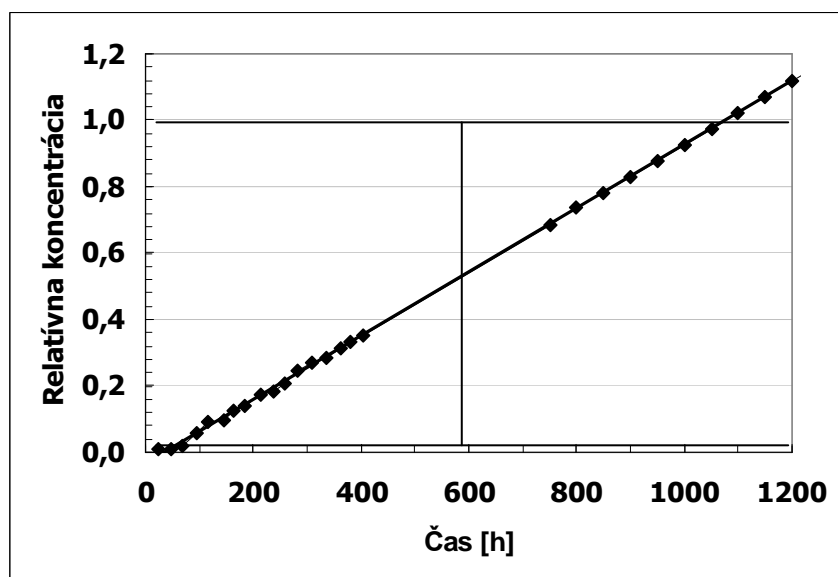
Z experimentálne stanovenej Šilovovej rovnice vyplýva, že pri výške náplne GEH-u  $h = 1,0$  m by k prieniku antimónu do upravenej vody pri filtračnej rýchlosti  $5,0$  m/h a koncentrácii antimónu v surovej vode  $100$  µg/l prišlo za  $630$  hodín a pre výšku náplne  $h = 1,5$  m za  $1164$  hodín. Zvýšením náplne GEH-u o  $50$  cm sa predĺži doba prieniku antimónu do upravenej vody za rovnakých podmienok takmer na dvojnásobok.

### Stanovenie konštant Šilovovej rovnice z prienikovej krivky

Na obr.3 je znázornená závislosť relatívnej koncentrácie antimónu  $c/c_0$  od času, z ktorej bola pre podmienky v kolóne C vypočítaná Šilovova rovnica. Pretože počas trvania modelových skúšok dosiahla koncentrácia antimónu v upravenej vode pre

výšku náplne GEH-u 50 cm iba 23 µg/l, bola prieniková krivka antimónu dopočítaná na koncentráciu v surovej vode extrapoláciou. Vypočítaná Šilovova rovnica má tvar (11):

$$\vartheta = 1200 (L - 0,42) \quad (11)$$



**Obr. 3. Prieniková krivka adsorpcie antimónu pre 50 cm výšku náplne GEH**

Z porovnania konštánt Šilovovej rovnice stanovenej z dôb prieniku antimónu na troch kolónach s rôznou výškou GEH-u a z prienikovej krivky vyplynulo, že obidvomi postupmi bola stanovená takmer rovnaká efektívna výška náplne, ktorá je pre adsorpciu nevyužitá t.j. 41 cm resp. 42 cm. Rozdiel bol zaznamenaný pre konštantu  $k$ , keď boli stanovené hodnoty 1067,4 resp. 1200. Pre hodnotu  $k = 1200$  hod./m by doba prieniku antimónu výškou náplne GEH-u 1,0 m dosahovala 696 hodín, zatiaľčo pre hodnotu  $k = 1067,4$  hod./m bola 630 hodín.

### Stanovenie adsorpčnej izotermy pre adsorpciu antimónu na GEH-u

Na obr.4 je znázornené porovnanie experimentálne stanovenej adsorpčnej izotermy antimónu na GEH-u s Freundlichovou a Langmuirovou adsorpčnou izotermou, ktoré boli vypočítané z experimentálnych údajov.

Adsorpciu antimónu na GEH-u lepšie vystihuje Freundlichova izoterma, ktorej rovnica má tvar (12):

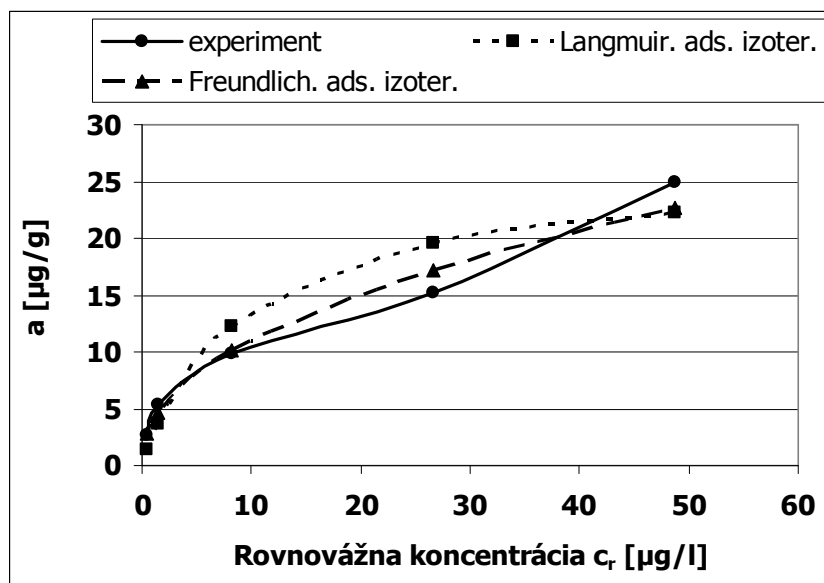
$$a = 3,927 c_r^{0,451} \quad (12)$$

čo znamená, že  $K = 3,927$  a  $n = 2,217$ .

Langmuirovu izotermu vyjadruje rovnica (13):

$$a = 26,596 \cdot 0,1058 \cdot c_r / (1 + 0,1058 \cdot c_r) \quad (13)$$

čo znamená, že  $a_m = 26,596$  a  $b = 0,1058$ .



Obr. 4. Porovnanie adsorpčných izoterm pre adsorpciu Sb na GEH-u

## ZÁVER

Na VZ Dúbrava boli počas modelových skúšok stanovené konštanty Šilovovej rovnice pre adsorpciu antimónu na GEH-u na základe výsledkov meraní pre tri kolóny s výškou náplní 50, 70 a 90 cm, pre filtračnú rýchlosť 5,0-5,6 m/h, koncentráciu antimónu v surovej vode 90-108  $\mu\text{g/l}$  a teplotu vody 5-6°C. Súčasne bola stanovená aj adsorpčná izoterma antimónu na GEH-u. Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že pri výške náplne 1,0 m a pri vyššie uvedených podmienkach by k prieniku antimónu do upravenej vody došlo pri  $V/V_0 = 3150$  a pri zvýšení výšky náplne na 1,5 m pri  $V/V_0 = 3880$ , čo poukazuje na technologické obmedzenia pri využití tohto postupu úpravy vody pri odstraňovaní takto kontaminovanej podzemnej vody. Priebeh adsorpcie antimónu na GEH-u lepšie popisuje Freundlichova izoterma.

## Pod'akovanie

Experimenty boli uskutočnené za finančnej podpory projektu APVV-0379-07.

## LITERATÚRA

1. Pitter, P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999. ISBN 80-7080-340-1
2. Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic Chemistry. 3.vyd., Wiley, New York 1996
3. Kepák, F.: Chem. Listy 71, 1121, 1978
4. Pitter, P., Tuček, F., Chudoba, J., Žáček, L.: Laboratorní metody v technologii vody. SNTL Praha 1983
5. Tuček, F., Chudoba, J., Koníček, Z.: Základní procesy a výpočty v technologii vody, SNTL/ALFA Praha 1988
6. Šilov N. A. v knihe: Adsorpce na tuhých látkách (Ponec V., Knor Z., Černý S.), SNTL Praha 1968
7. Ilavský, J., Barloková D., Munka, K., Karácsonyová, M., Brtko, J., Varga, S. (2011): Vlastnosti adsorpčných materiálov používaných na odstraňovanie ťažkých kovov z vody. In: Zborník odborných prác z konferencie Modernizácia a optimalizácia úpravnej vôd - 2.ročník, Stará Lesná