

Adsorpcia ťažkých kovov na biologicky aktivovaný hnedouhoľný kal

Mária Praščáková¹

Adsorption of Heavy Metals on Biologically Activated Brown Coal Sludge

Adsorption of copper (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions on a biologically activated brown coal sludge was investigated. Four families of adsorbents were prepared from the brown coal sludge by microorganism's activity. There were used microscopic fungi such as Aspergillus niger, Aspergillus clavatus, Penicillium glabrum and Trichoderma viride. Prepared sorbents were capable of removing Cu (II) and Zn (II). The sorption isotherm has been constructed and the specific metal uptake and the maximum capacity of the adsorbent have been determined.

Key words: heavy metals, coal sludge, microfungi, sorption

Úvod

Odpadové vody kontaminované ťažkými kovmi sú neželateľnou zložkou životného prostredia a značne zhoršujú jeho kvalitu. Toxicita ťažkých kovov súvisí s ich rozpustnosťou, priechodnosťou bunkovými membránami, lipidmi, proteínmi, ďalej so schopnosťou viazať sa na bielkoviny, s čím je spojená ich kumulácia v niektorých tkanivách (Pitter, 1990). Na minimalizáciu environmentálneho vplyvu vôd znečistených ťažkými kovmi je využívaných mnoho procesov, ako precipitácia, iónová výmena, adsorpcia či elektrochemická alebo membránová filtrácia (Lakatos, et al., 2002). Súčasný výskum smeruje k aplikácii prírodných sorbentov, priemyselných a poľnohospodárskych odpadov alebo vedľajších produktov (Dursun, et al., 2003).

Na výrobu uhlíkatých sorbentov môže byť prakticky použitá každá východisková látka s vysokým obsahom uhlíka. Tieto sorbenty sú vyrábané z dreva, rašeliny, všetkých druhov uhlia a antracitu a z bioproduktov (napr. zo škrupiniek orechov, kôstok jadrovín). Väčšina uhoľných sorbentov je doposiaľ získavaná jednoduchými, ekonomickými a vysoko účinnými postupmi. Vzhľadom k odlišným fyzikálnym vlastnostiam použitých uhlí (tvrdosti, oteru, štruktúrnej pevnosti) sú nutnou súčasťou zvoleného postupu prípravy sorbentov triedenie, mletie, opakované rozštievanie a skusovanie (Roubíček a Buchtele, 2002).

V súčasnej dobe rastie záujem o rozvoj biotechnológií. Podľa Európskej federácie biotechnológií (EFB) je *biotechnológia* v užšom slova zmysle definovaná ako „integrované použitie biochémie, mikrobiológie a inžinierskych disciplín na dosiahnutie technologických (priemyselných) aplikácií využitia schopností mikroorganizmov, buniek tkanivových kultúr a ich častí“ (Vodrážka, 1992).

Mikroskopické huby (mikromycéty) sa vyskytujú vo všetkých biotopoch a na rôznom rozkladajúcom sa materiále. Sú schopné atakovať aj plast, sklo, vonkajšie a vnútorné steny bytov, archivované a v depozitoch uložené predmety. Mikroskopické huby žijú saprofyticky, paraziticky a symbioticky. Aktívne sa podieľajú na rozklade odumretej organickej hmoty rastlinného a živočíšneho pôvodu v prírode (Šimonovičová a Pavlíčková, 2002).

V príspevku sú zhrnuté výsledky sledovania vplyvu mikromycét, ako sú *Aspergillus niger*, *Aspergillus clavatus*, *Penicillium glabrum* a *Trichoderma viride* na sorpčnú kapacitu hnedouhoľného kalu z bane Cígeľ, (Hornonitrianske bane a.s. Prievidza) vyprodukovaného pri úprave a čistení uhlia. Následne bol takto aktivovaný uhoľný kal, ktorý je v banských závodoch odpadom, aplikovaný ako sorbent pri odstraňovaní Cu(II) a Zn(II) z vôd.

Materiál a metódy

Pre prípravu sorbentov bola zvolená vzorka hnedouhoľného kalu z bane Cígeľ (Hornonitrianske bane, a.s., Prievidza). Chemická analýza vzorky uhoľného kalu je nasledovná: popol 61,76 %, voda 1,84 %, S_{cel.} 1,32 %, Fe 4,46 %, Ca 1,20 %, Mg 0,61 %, Al 6,10 %, As 480 ppm, SiO₂ 34,34 %, humínové kyseliny 22,37 %.

Kultúry mikromycét (*Aspergillus niger*, *Aspergillus clavatus*, *Penicillium glabrum*, *Trichoderma viride*) boli vykultivované na šikmom agare zo Sabouraudovej živnej pôde (SAB) pri laboratórnej teplote. Vzorka uhoľného kalu (10 g) bola naočkovaná spórmi príslušnej 14-dňovej kultúry 5 ml tekutej SAB živnej pôdy

¹ Ing. Mária Praščáková, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, prascak@saske.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 14. 9. 2005)

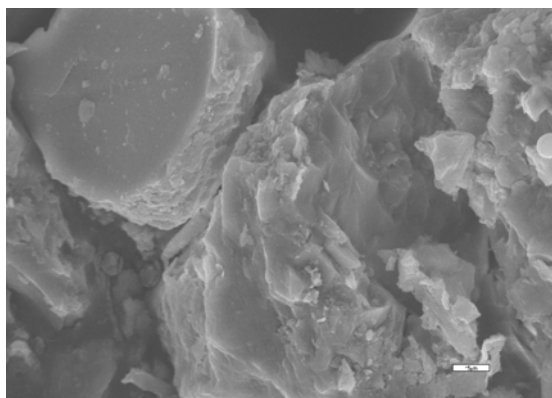
za prídavku 10 ml tekutej SAB živnej pôdy. Po aktivácii, ktorá trvala 7 týždňov, bola vzorka sfiltrovaná, premytá destilovanou vodou, vysušená a pripravená na adsorpčné experimenty.

Adsorbáty boli pripravené rozpúšťaním $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. a $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. v destilovanej vode, pričom koncentrácia Cu(II) a Zn(II) v roztoku bola v rozmedzí $30\text{--}300 \text{ mg.l}^{-1}$. Adsorpčné experimenty boli uskutočnené pri laboratórnej teplote na laboratórnej trepačke. V Erlenmeyerovej banke sa po dobu jednej hodiny miešalo 25 ml vodného roztoku kovu s 10 g.l^{-1} adsorbentu. Potom bol adsorbent odfiltrovaný. Rovnovážne koncentrácie Cu(II) a Zn(II) boli stanovené atómovou adsorpčnou spektroskopiou (Varian Spectr AA-30). Tým istým spôsobom bola uskutočnená aj kontrola koncentrácie príslušného kovu v základných vzorkách. Boli zostrojené Langmuirove adsorpčné izotermy a stanovená maximálna adsorpčná kapacita jednotlivých sorbentov. Nakoľko pri vyšších hodnotách pH roztoku Cu(II) a Zn(II) podlieha hydrolytickým reakciám a dochádza k vzniku vo vode nerozpustných komplexov, bolo počas sorpčných experimentov pH roztokov Cu(II) a Zn(II) udržiavané pod hodnotu pH 5 pre Cu(II) a hodnotu pH 7 pre Zn(II) pomocou laboratórneho pH metra GPRT 1400 A-GL.

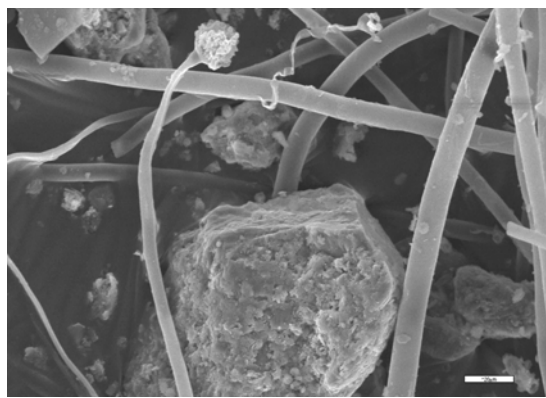
Morfológia povrchu uhoľného kalu ako aj pripravených adsorbentov bola sledovaná riadkovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) TESLA BS 300 Scanning Microscope.

Výsledky a diskusia

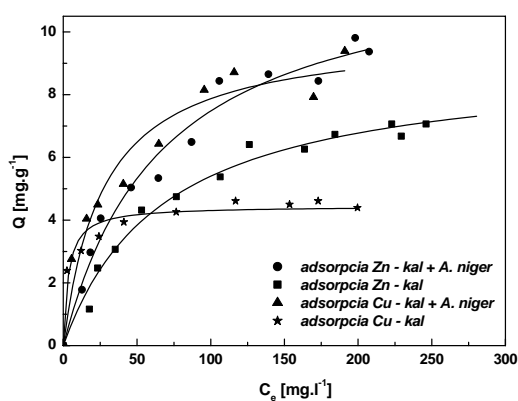
Morfológiu povrchu uhoľného kalu a kalu aktivovaného mikromycétami *Aspergillus niger* znázorňujú obr. 1. a obr. 2. Zrná uhoľného kalu sú poprerastané mycéliom a vytvárajú stmelené zhluky (obr. 2.), v dôsledku čoho došlo ku zmenšeniu špecifického povrchu všetkých aktivovaných vzoriek.



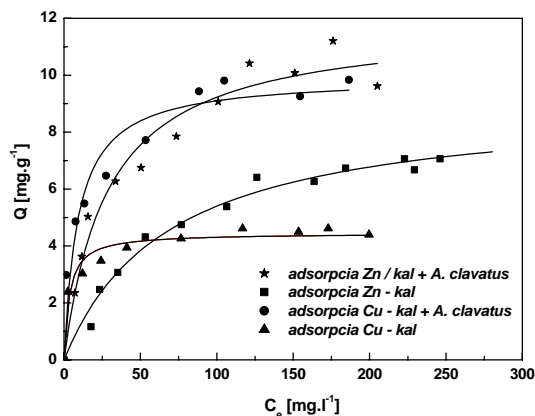
Obr. 1. SEM snímka uhoľného kalu
Fig. 1. SEM micrograph of coal sludge



Obr. 2. SEM snímka uhoľného kalu aktivovaného *Aspergillom niger*
Fig. 2. SEM micrograph of coal sludge treated by *Aspergillus niger*



Obr. 3. Langmuirove adsorpčné izotermy adsorpcie Zn a Cu na uhoľný kal a kal aktivovaný mikromycétami *Aspergillus niger*
Fig. 3. Langmuir adsorption isotherms of Zn and Cu adsorption on the coal sludge and the coal sludge treated by *Aspergillus niger*

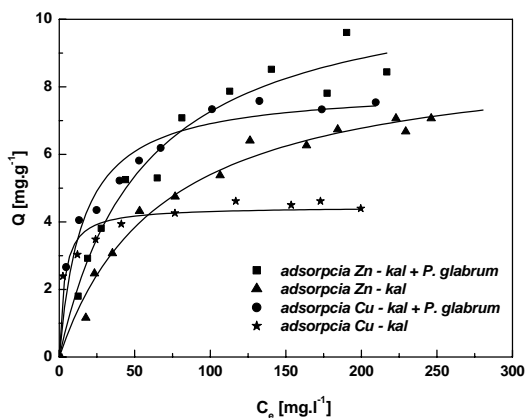


Obr. 4. Langmuirove adsorpčné izotermy adsorpcie Zn a Cu na uhoľný kal a kal aktivovaný mikromycétami *Aspergillus clavatus*
Fig. 4. Langmuir adsorption isotherms of Zn and Cu adsorption on the coal sludge and the coal sludge treated by *Aspergillus clavatus*

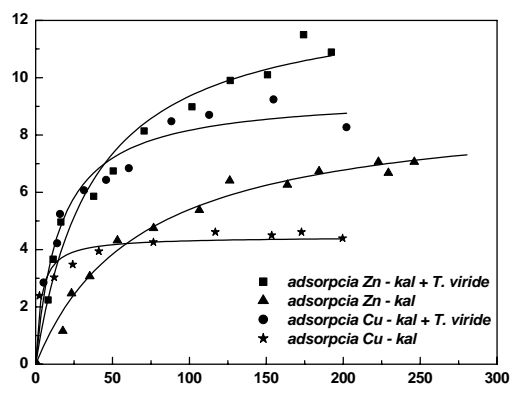
Adsorpčné experimenty boli vyhodnotené Langmuirovými rovnovážnymi izotermami, kde Q_e [mg.g^{-1}] je množstvo naadsorbovaného kovu, c_e [mg.l^{-1}] rovnovážna koncentrácia adsorbátu. Zostrojené adsorpčné izotermy vyjadrujú funkčnú závislosť množstva naadsorbovaného kovu Cu(II) a Zn(II) a rovnovážnej

koncentrácie adsorbátu. Určujú maximálnu adsorpčnú kapacitu sorbentov, to je pôvodného uhoľného kalu a kalu aktivovaného mikromycétami *Aspergillus niger* (obr. 3.), *Aspergillus clavatus* (obr. 4.), *Penicillium glabrum* (obr. 5.) a *Trichoderma viride* (obr. 6.).

Zo závislosti na obr. 3-6 je vidieť, že aktiváciou uhoľného kalu mikromycétami dochádza k zvyšovaniu adsorpčnej kapacity u pripravených sorbentov. Maximálna adsorpčná kapacita pre Cu bola 10,1 mg.g⁻¹ u vzorky kalu aktivovanej *Aspergillum niger*. Maximálna adsorpčná kapacita pre Zn bola 12,8 mg.g⁻¹ pre vzorku kalu aktivovaného *Trichodermou viride*. Porovnaním hodnôt dosiahnutých z modelov teda vyplýva, že aktivovaný uhoľný kal vykazuje o niečo vyššiu sorpčnú kapacitu ako pôvodný neupravený kal.



Obr. 5. Langmuirove adsorpčné izotermy adsorpcie Zn a Cu na uhoľný kal a kal aktivovaný mikromycétami *Penicillium glabrum*
Fig. 5. Langmuir adsorption isotherms of Zn and Cu adsorption on the coal sludge and the coal sludge treated by *Penicillium glabrum*



Obr. 6. Langmuirove adsorpčné izotermy adsorpcie Zn a Cu na uhoľný kal a kal aktivovaný mikromycétami *Trichoderma viride*
Fig. 6. Langmuir adsorption isotherms of Zn and Cu adsorption on the coal sludge and the coal sludge treated by *Trichoderma viride*

Záver

Pripravené adsorbenty boli vhodné a efektívne pri odstraňovaní Cu a Zn z modelových odpadových vôd. Maximálna adsorpčná kapacita pre Cu klesala pri aktivácii mikromycétami v tomto poradí *Aspergillus niger* > *Aspergillus clavatus* > *Trichoderma viride* > *Penicillium glabrum*. Pre sorpciu Zn bolo poradie nasledovné: *Trichoderma viride* > *Aspergillus niger* > *Penicillium glabrum* > *Aspergillus clavatus*.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky na základe Zmluvy 4. APVT-51-017104.

Literatúra - References

- Dursun, A., Y., Uslu, G., Tepe, O., Cuci, Y., Ekiz, H.,I.: A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal*, 15, 2003, s. 87 - 92.
- Lakatos, J., Brown, S., D., Snape, C., E.: Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams, *Fuel*, 81, 2002, p. 691-698.
- Pitter, P.: Hydrochemie, 2. vydanie, SNTL, Praha, 1990.
- Roubíček, V., Buchtele, J.: UHLÍ zdroje – procesy – užití, *Montanex*, 2002.
- Šimonovičová, A., Pavličková, K. et al.: Základy mikrobiológie pre environmentalistov. Bratislava, 2002, Vodrážka, Z.: *Biotechnologie*. ČSAV, Praha, 1992.