

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

FAKULTA TECHNOLOGIE OCHRANY PROSTŘEDÍ

Ústav energetiky

Selektivní odstraňování oxoaniontů z vod

Habilitační práce

Praha 2017

Helena Parschová

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Praze dne 23. 6. 2017

.....

Helena Parschová

Poděkování

Děkuji své rodině.

Děkuji všem spolupracovníkům za rady, pomoc a přátelství, kterých se mi od nich po celou dobu mého působení na Ústavu energetiky dostalo. Jmenovitě bych chtěla poděkovat doc. Ing. Ludku Jelínkovi, Ph.D. a Ing. Evě Mištové, Ph.D. i za jejich podporu a týmovou spolupráci.

Mé poděkování patří i panu prof. Ing. Zdeňku Matějkovi, CSc., který byl velkou osobností v oblasti ionexových technologií, a já měla štěstí, že jsem mohla být jeho studentkou.

Za spolupráci při řešení výzkumných úkolů patří mé poděkování kolegům a všem zúčastněným studentům.

Děkuji všem autorům a spoluautorům publikací, bez kterých by tato práce nevznikla.

Souhrn

Tato práce se zabývá odstraňováním oxoaniontů z vodných roztoků pomocí vybraných sorbentů. Z oxoaniontů se jedná o dusičnany, arseničnany, vanadičnany, boritany, chromany, molybdenany, a také oxoanionty germania, wolframu, antimonu a selenu.

Odstraňování dusičnanů pomocí ionexů je zaměřeno na výběr vhodného anexu, výchozí formy a v neposlední řadě na výskyt možných komplikací při využití kombinovaného procesu iontová výměna-elektrochemická redukce regeneračního činidla.

V rámci odstraňování kovů nebo polokovů ve formě oxoaniontů jsou sledovány nejen standardní typy ionexů, ale i sorbenty selektivní, polymerní, anorganické a kompozitní. Zkoumány jsou nejen sorbenty ve formě perliček, ale i ve formě vláken a netkaných textílií.

Na základě zjištěných sorpčních účinností jednotlivých oxoaniontů na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou jsou zkoumány sorpce oxoaniontů z bimetalických roztoků, za účelem jejich separace nebo společné sorpce.

Seznam zkratk a symbolů

C_u	užitková kapacita	mol/l, eq/l
s	specifické zatížení	$\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$
V	objem roztoku	m^3
V_0	objem ionexu či sorbentu	m^3
V/V_0	kolonový objem	m^3/m^3
ρ	hmotnostní koncentrace	mg/l
q	sorpční účinnost	mmol/g
CMA	<i>p</i> -chlormethylstyren	
DEA	diethanolaminová funkční skupina	
DMAG	1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolová funkční skupina	
DS 247 pp	matrice: poly(styren- <i>co</i> -DVB) vlákna: polypropylen	
DS 278 pp	matrice: glycidylmethakrylát vlákna: polypropylen	
DS 248 v	matrice: glycidylmethakrylát vlákna: viskóza	
Et-Pzn	kvaternizovaný N-ethylpiperazin	
MEDRC	Middle East Desalination Research Center	
NMH	nejvyšší mezní hodnota	
PE	polyethylen	
RIGP	radiation induced graft polymerization	
TEDA	kvaternizovaný triethylendiamin	
TMA	trimethylamoniová skupina	
WBA	slabě bazický anex	
WHO	Světová zdravotnická organizace (World Health Organization)	

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Dusičnany.....	2
2.1. VLIV PŘÍTOMNOSTI SÍRANŮ NA ÚČINNOST ODSTRANĚNÍ DUSIČNANŮ.....	3
2.2. VOLBA VÝCHOZÍ FORMY ANEXU	8
2.3. KOMBINOVANÉ PROCESY	12
3. Kovy a polokovy ve formě oxoaniontů.....	14
3.1. ARSENIČNANY	19
3.2. BORITANY	25
3.3. OXOANIONTY VANADU	33
3.4. OXOANIONTY WOLFRAMU	39
3.5. OXOANIONTY MOLYBDENU	43
3.6. OXOANIONTY GERMANIA	46
3.7. OXOANIONTY ANTIMONU	48
3.8. OXOANIONTY SELENU	50
3.9. CHROMANY	51
4. Sorpce oxoaniontů z bimetalických roztoků.....	55
4.1. SEPARACE OXOANIONTŮ Z BIMETALICKÝCH ROZTOKŮ	56
4.1.1. <i>Separace oxoaniontů molybdenu a boru.....</i>	<i>56</i>
4.1.2. <i>Separace oxoaniontů molybdenu a germania.....</i>	<i>57</i>
4.1.3. <i>Separace oxoaniontů molybdenu a wolframu.....</i>	<i>59</i>
4.1.4. <i>Separace oxoaniontů molybdenu a vanadu</i>	<i>60</i>
4.1.5. <i>Separace oxoaniontů germania a vanadu.....</i>	<i>61</i>
4.1.6. <i>Separace oxoaniontů wolframu a arsenu.....</i>	<i>62</i>
4.2. SPOLEČNÁ SORPCE OXOANIONTŮ Z BIMETALICKÝCH ROZTOKŮ	63
4.2.1. <i>Sorpce oxoaniontů molybdenu a vanadu</i>	<i>63</i>
4.2.2. <i>Sorpce oxoaniontů wolframu a molybdenu</i>	<i>64</i>
5. Závěr	65
6. Literatura.....	66
7. Seznam příloh.....	69

1. Úvod

Jedním z diskutovaných problémů dneška je znečištění podzemních a povrchových vod, zvláště pak těch, které slouží jako zdroje pitné vody. Z hlediska zdravotního, ekologického i ekonomického je výzkum zabývající se úpravou těchto vod velmi důležitý. S neustále se zvyšujícími požadavky na kvalitu pitné vody je třeba hledat další možnosti a metody úpravy vody umožňující splnění těchto parametrů.

Další sledovanou oblastí výzkumu je zkvalitnění úpravy znečištěných odpadních vod z průmyslových technologií směřující k selektivnímu odstranění nežádoucích oxoaniontů s možností jejich opětovného použití a návratnosti do dané technologie.

Z vybraných oxoaniontů se jedná o dusičnany, arseničnany, vanadičnany, boritany, chromany, molybdenany, a také oxoanionty germania, wolframu, antimonu a selenu.

Studium selektivního odstraňování nežádoucích oxoaniontů je zaměřeno nejen na možnost nalezení vhodné funkční skupiny ionexu či sorbentu, ale taktéž na sledování vlivu vstupní koncentrace oxoaniontu, doprovodných iontů, specifického zatížení nebo vstupní hodnoty pH na sorpční účinnost ionexu nebo sorbentu. Z hlediska opětovného použití těchto ionexů a sorbentů je důležitým parametrem účinnost desorpce adsorbovaných látek.

Kromě použití komerčně dostupných sorbentů a ionexů se tato práce zabývá i možností laboratorní přípravy kompozitních sorbentů, které lze použít k odstranění již zmíněných oxoaniontů.

V kapitole 2 je zpracována problematika související s odstraňováním dusičnanů z vod sloužících jako zdroje pro přípravu pitné vody s ohledem na nejvyšší mezní hodnotu dusičnanů danou vyhláškou č. 252/2004 Sb. [1].

V následující kapitole 3 je sledováno odstraňování kovů a polokovů, které se vyskytují ve vodách ve formě oxoaniontů.

V neposlední řadě je práce zaměřena na možnost sorpce oxoaniontů z bimetalických roztoků s možností jejich společné sorpce nebo vzájemné separace (kapitola 4).

2. Dusičnany

Dusičnany jsou samy o sobě pro člověka málo škodlivé, ale mohou škodit nepřímo tím, že se v zažívacím traktu redukuje bakteriální činnost na toxičtější dusitany, které reagují s hemoglobinem na methemoglobin, jehož vysoké koncentrace se projevují cyanózou, křečemi, průjmem a tachykardií. Taktéž mohou dusitany reagovat v gastrointestinálním traktu s aminy za vzniku N-nitrosoaminů, z nichž některé se považují za potenciální karcinogeny [2].

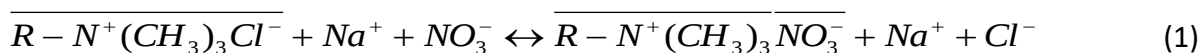
Při průměrné spotřebě pitné vody 2 litry na obyvatele za jeden den by neměla být koncentrace dusičnanů vyšší než 50 mg/l [1, 2]. Tato koncentrace dusičnanů odpovídá nejvyšší mezní hodnotě dusičnanů dané vyhláškou č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody [1].

Dusičnany se vyskytují téměř ve všech vodách. Jejich odstraňování z vod zahrnuje technologie, které jsou ověřené a spolehlivé. Možností, jak účinně snížit koncentrace dusičnanů ve znečištěných vodách je několik. Lze využít ionexových [3 – 12] či membránových technologií, biologickou denitrifikaci nebo elektrochemickou redukci. Pro přípravu pitné vody je reverzní osmóza nevhodná, jelikož produkuje vodu podobnou svými vlastnostmi, obsahem iontově rozpuštěných látek, vodě destilované. Další možností denitrifikace je využití kombinovaných procesů [13 – 17, **příloha 1**], (iontová výměna-biologická denitrifikace, iontová výměna-elektrochemická redukce dusičnanů v regeneračním roztoku), kterými docílíme snížení spotřeby regeneračního činidla.

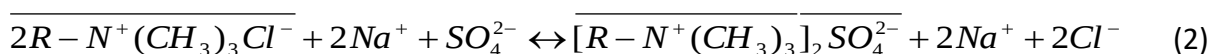
Iontová výměna patří mezi metody používané pro odstraňování dusičnanů i síranů ze znečištěných vod (povrchových či podzemních vod). Navržení nových či modifikace stávajících ionexových technologií denitrifikace vod jsou vhodné z hlediska různého zastoupení dusičnanů a síranů ve vodách.

Jelikož se jedná o výměnu iontů, v tomto případě aniontů, dochází během pracovní fáze sice ke snížení koncentrace dusičnanů v upravované vodě, ale podle zvolené výchozí formy ionexu (hydrogenuhličitanová, chloridová, síranová) dochází k uvolnění ekvivalentního množství daného aniontu do upravené vody. To může způsobit překročení jeho limitní hodnoty pro pitné účely. Z tohoto důvodu je důležitá správná volba výchozí formy, aby nedošlo k tomuto nežádoucímu efektu.

Odstraňování dusičnanů iontovou výměnou standardními silně bazickými anexy je možno znázornit následující rovnicí 1 :

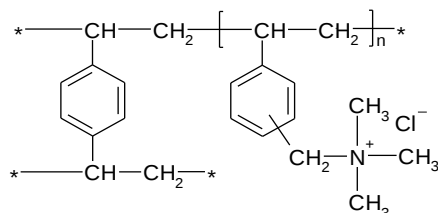


Obdobně odstraňování síranů iontovou výměnou, při kterém dochází k ekvivalentní výměně přítomných síranových iontů ve vstupním upravovaném roztoku za chloridové ionty uvolňované během pracovní fáze (iontové výměny) do roztoku, lze popsat takto:



Druhým důležitým kritériem, při volbě technologie iontové výměny k odstraňování dusičnanů, je správný výběr anexu s ohledem na vstupní koncentrace dusičnanů a síranů.

K odstraňování dusičnanů (případně síranů) se standardně používají silně bazické anexy typu I s trimethylamoniovou funkční skupinou, které mají následující strukturu (Obr. 1).



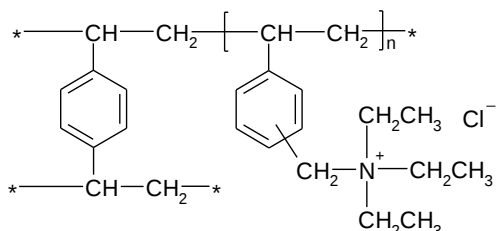
Obr. 1: Struktura silně bazického anexu s trimethylamoniovou funkční skupinou [18]

Obecně platí, že preference odstranění nežádoucích iontů se zvyšuje s jejich nábojovým číslem. Pro anionty odstraňované z povrchových vod silně bazickým anexem je selektivní řada následující:



Z toho vyplývá, že anionty nejpevněji poutanými silně bazickým anexem jsou sírany, které snižují užitečnou kapacitu anexu vůči dusičnanům.

Možnou variantou, vedoucí ke zvýšení účinnosti odstranění dusičnanů v přítomnosti vyšších koncentrací síranů, je užití selektivních anexů. Selektivní anex s kvartérní triethylamoniovou funkční skupinou (Obr. 2) je komerčně dodáváný a jeho užití pro potravinářské účely je doloženo hygienickým atestem, který zaručuje, že nedochází k vyluhování organických látek z anexu.



Obr. 2: Struktura selektivního anexu s triethylamoniovou funkční skupinou [18]

2.1. Vliv přítomnosti síranů na účinnost odstranění dusičnanů

Při sledování vhodnosti použití standardního či selektivního anexu k odstraňování dusičnanů v přítomnosti síranů [4], byla ve vstupním modelovém roztoku, obsahujícím dusičnany (2 meq/l), chloridy (1 meq/l) a hydrogenuhličitany (1 meq/l), proměnnou hodnotou koncentrace síranů (1; 2; 4 a 6 meq/l). Kolonové dynamické pokusy byly provozovány s 15 ml anexu odměřeného ve výchozí chloridové formě při specifickém zatížení 20 m³/(m³·h). K regeneraci bylo použito 10 až 15 kolonových objemů (V/V₀) NaCl o koncentraci 1 mol/l při specifickém zatížení 4 m³/(m³·h). K porovnání účinnosti odstranění dusičnanů jednotlivými anexy byly vypočteny jejich užitečné kapacity, vztažené k limitní koncentraci dusičnanů 50 mg/l, která odpovídá nejvyšší mezní hodnotě dusičnanů v pitné vodě [1].

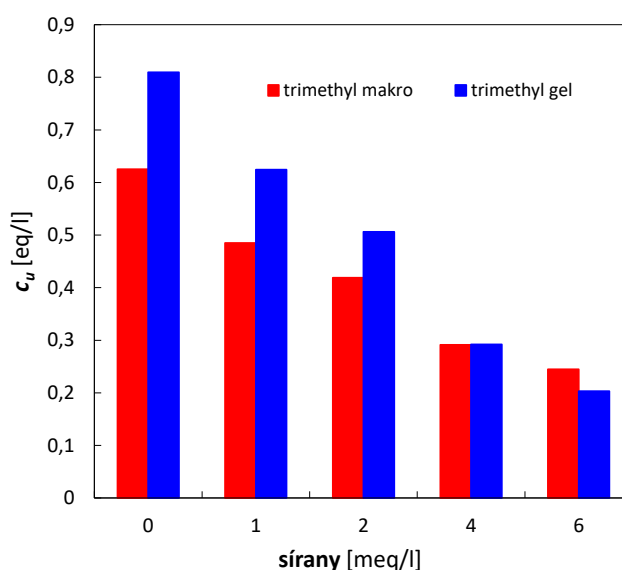
První volbou bylo použití standardního silně bazického anexu typu I s trimethylamoniovou funkční skupinou, který je dodáván jak ve formě makroporézní, tak i gelové. Stanovená celková kapacita anexu v makroporézní formě byla 1,17 eq/l ionexu a anexu v gelové formě 1,37 eq/l ionexu.

Při použití vstupního roztoku bez přítomnosti síranů, byla zjištěná užitková kapacita gelového typu anexu vyšší (0,81 eq/l) než makroporéznímu typu (0,63 eq/l). V přítomnosti síranů ve vstupních roztocích se snižovaly užitkové kapacity obou anexů vůči dusičnanům. Ke snižování užitkových kapacit dochází z důvodu, již zmíněné, vyšší afinity silně bazického anexu vůči síranům, a tudíž dochází k jejich přednostnímu poutání oproti dusičnanům.

Pokud byla ve vstupním roztoku přítomna poloviční ekvivalentní koncentrace síranů (1 meq/l) oproti dusičnanům (2 meq/l), pak docházelo u obou forem standardního anexu k poklesu užitkové kapacity vůči dusičnanům o necelých 23 %.

Při shodné ekvivalentní vstupní koncentraci dusičnanů a síranů (2 meq/l) došlo k poklesu užitkové kapacity vůči sorpci dusičnanů bez přítomnosti síranů o více než 32 % u makroporézního anexu a o 37 % u gelového typu anexu.

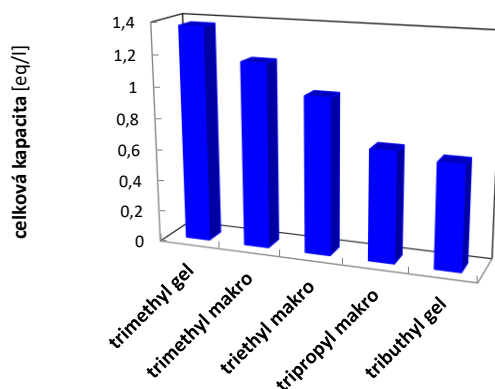
Při dvojnásobném ekvivalentním přebytku síranů (4 meq/l) oproti dusičnanům (2 meq/l) se užitková kapacita vůči dusičnanům snížila o více jak polovinu. Z hlediska výběru mezi formou anexu gelovou a makroporézní (Obr. 3), bylo docíleno vyšších užitkových kapacit u gelové formy anexu s trimethylamoniovou funkční skupinou, což koresponduje s jeho vyšší celkovou kapacitou (větším počtem funkčních skupin). Při zvyšujících se koncentracích síranů ve vstupních roztocích (4 a 6 meq/l) byly užitkové kapacity obou anexů vůči dusičnanům již srovnatelné, z důvodu přednostního odstranění síranů. Dosažené užitkové kapacity anexů vůči dusičnanům byly nízké (0,29 – 0,20 eq/l), a proto za těchto podmínek není vhodné používat standardní anexy, jelikož pro docílení úpravy těchto roztoků by bylo nutné anex častěji regenerovat, což by mělo i ekonomický dopad, z důvodu zvýšené spotřeby regeneračních činidel.



Obr. 3: Užitkové kapacity anexů s trimethylamoniovou funkční skupinou vůči dusičnanům

Vstupní modelové roztoky: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 0; 1; 2; 4 \text{ a } 6 \text{ meq/l}$

Z tohoto důvodu byly studovány další tři typy anexů, a to s triethylamoniovou, tripropylamoniovou a tributylamoniovou funkční skupinou. Stanovené celkové kapacity sledovaných anexů (Obr. 4) potvrzují, že s rostoucí délkou alkylové funkční skupiny dochází ke snižování celkových kapacit anexů [4, 9].

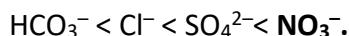


Obr. 4: Vliv alifatického substituentu na celkovou kapacitu anexu [eq/l]

Prodloužením alkylového řetězce funkční skupiny anexu dochází k obrácení selektivity funkční skupiny ve prospěch dusičnanů oproti síranům [5], což dokládají průběhy pracovních fází u jednotlivých anexů (Obr. 5), kde ve vstupním roztoku bylo shodné ekvivalentní zastoupení dusičnanů a síranů.

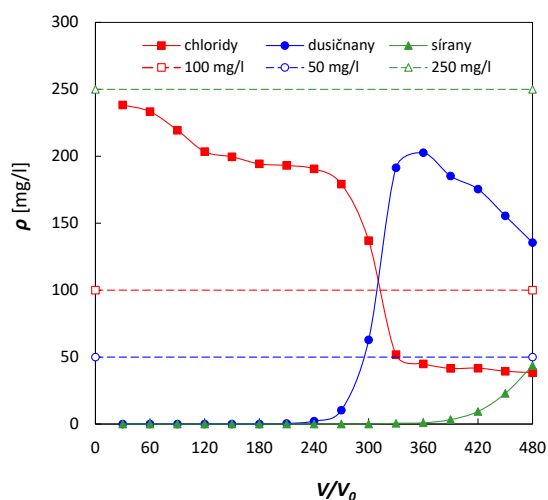
Obrácení selektivity síranů a dusičnanů u selektivních anexů [8 – 10] lze vysvětlit značným zpomalením výměny síranů na funkční skupině oproti dusičnanům, u kterých, při srovnání se standardními anexy, nebyly zjištěny změny v reakčních rychlostech. Vliv na příznivější účinnost výměny dusičnanů má i sterické uspořádání, kde rozsáhlé alkylové skupiny brání iontové výměně s velkým síranovým iontem (poloměr hydratovaného síranového iontu 0,379 nm) před menším dusičnanovým iontem (poloměr hydratovaného dusičnanového iontu 0,335 nm).

Ze studií [8 – 10] bylo zjištěno, že polystyrenový skelet anexu vykazuje menší afinitu k divalentním aniontům než anex s akrylátovým skeletem, a také, že afinita anexu vůči monovalentním iontům roste i s vyšším stupněm zesítění (vyšším zastoupením divinylbenzenu). Zatímco u anexu s triethylamoniovou funkční skupinou s obsahem 1,5 % divinylbenzenu není afinita vůči dusičnanům vyšší, tak s obsahem 7 % divinylbenzenu dochází ke změně selektivity funkční skupiny ve prospěch dusičnanů:

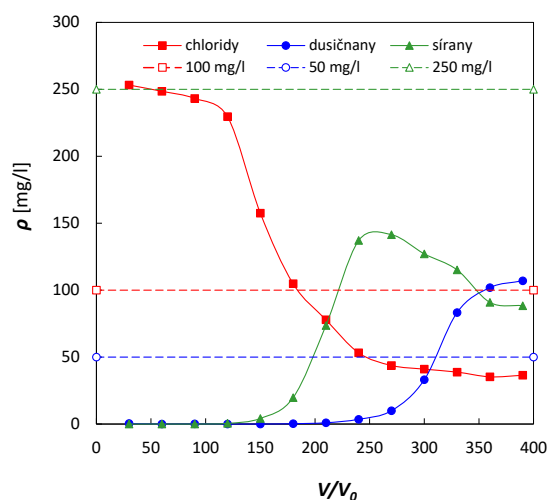


Tabulka 1: Vliv obsahu divinylbenzenu na selektivní řadu anexů [10]

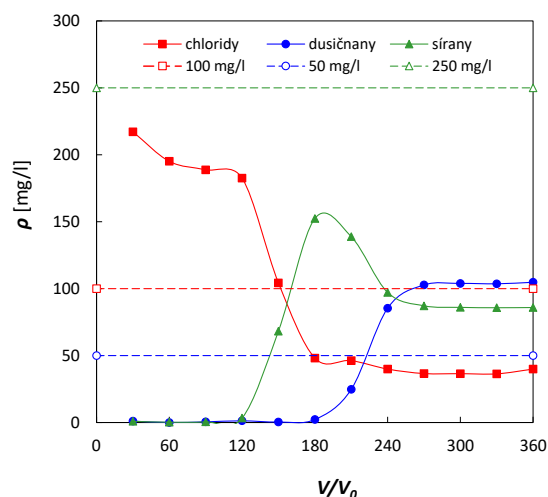
Funkční skupina	Obsah DVB	Selektivní řada
Trimethylamoniová a triethylamoniová	1,5 %	$\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$
Triethylamoniová a tributylamoniová	7 %	$\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$
Tributylamoniová	15 %	$\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$



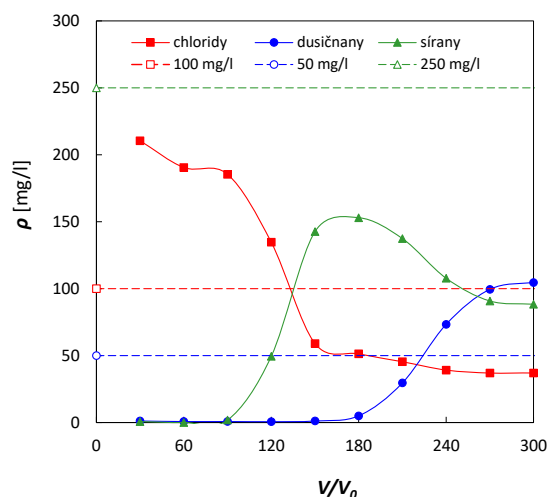
gelový anex s trimethylamoniovou skupinou



makroporézní anex s triethylamoniovou skupinou



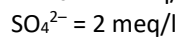
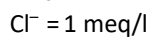
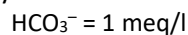
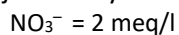
makroporézní anex s tripropylamoniovou skupinou



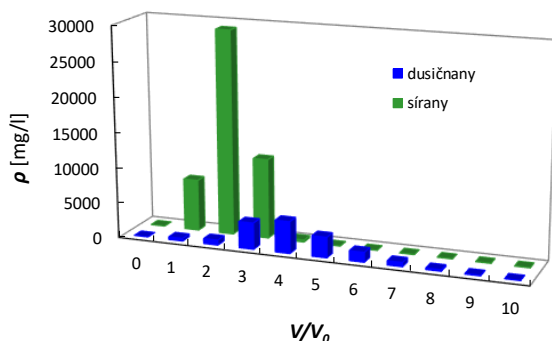
gelový anex s tributylamoniovou skupinou

Obr. 5: Průběh pracovní fáze u jednotlivých anexů ve výchozí chloridové formě

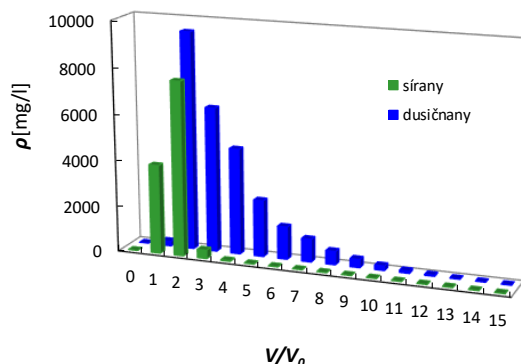
Vstupní modelové roztoky:



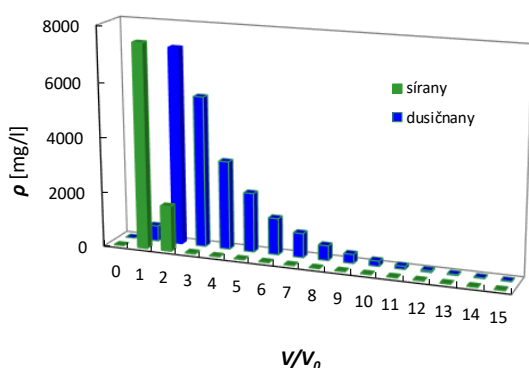
Při regeneracích anexů bylo zjištěno, že v případě standardního anexu je potřeba, k vytěsnění zachycených dusičnanů a síranů, použít 10 kolonových objemů chloridu sodného o koncentraci 1 mol/l. K desorpci dusičnanů a síranů ze selektivního anexu je nutné použít 15 kolonových objemů roztoku chloridu sodného (Obr. 6).



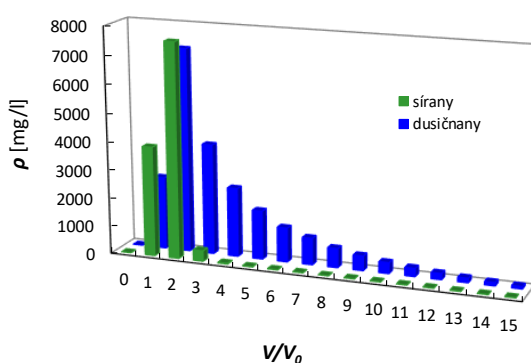
gelový anex s trimethylamoniovou skupinou



makroporézní anex s triethylamoniovou skupinou



makroporézní anex s tripropylamoniovou skupinou

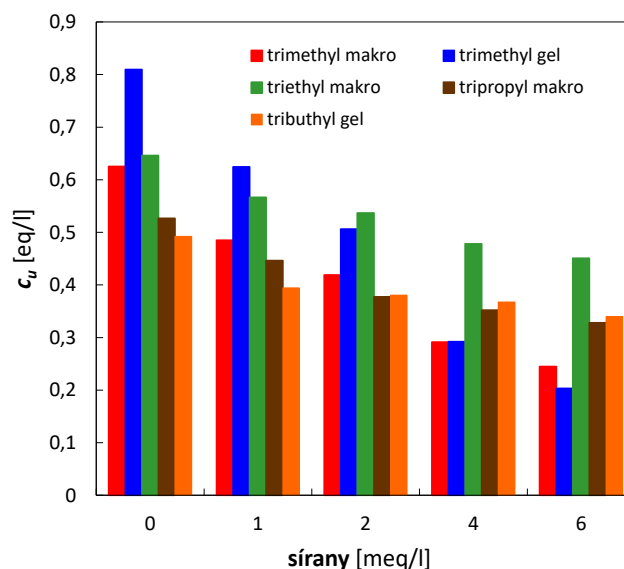


gelový anex s tributylamoniovou skupinou

Obr. 6: Průběh desorpce dusičnanů a síranů u jednotlivých anexů při regeneraci roztokem chloridu sodného (1 mol/l) při specifickém zatížení $4 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ po pracovních fázích zobrazených na Obr. 5
 Vstupní modelové roztoky pracovní fáze: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 2 \text{ meq/l}$

Sledováním vlivu přítomnosti síranů ve vstupních roztocích (Obr. 7) bylo zjištěno, že již při shodném ekvivalentním zastoupení síranů (2 meq/l) a dusičnanů (2 meq/l) je vhodnější použít selektivní anex s triethylamoniovou funkční skupinou oproti standardnímu anexu s trimethylamoniovou funkční skupinou. U anexu s triethylamoniovou funkční skupinou byl pokles užtkové kapacity, u roztoku se sírany o koncentraci 2 meq/l oproti roztoku bez přítomnosti síranů, okolo 17 %. Se zvyšující se koncentrací síranů ve vstupním roztoku docházelo k dalšímu poklesu užtkových kapacit.

Při nejvyšší vstupní koncentraci síranů (6 meq/l) se snížila užtková kapacita vůči dusičnanům, v porovnání se vstupním roztokem bez přítomnosti síranů, o 30 % u anexu s triethylamoniovou funkční skupinou, o 61 % u standardního makroporézního anexu s trimethylamoniovou funkční skupinou. Snížení užtkových kapacit bylo zjištěno i u ostatních selektivních anexů, a to o 31 % u anexu s tributylamoniovou funkční skupinou a o 37 % u anexu s tripropylamoniovou funkční skupinou.



Obr. 7: Užitkové kapacity anexů vůči dusičnanům při různých vstupních koncentracích síranů

Vstupní modelové roztoky:

$\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$

$\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$

$\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$

$\text{SO}_4^{2-} = 0; 1; 2; 4 \text{ a } 6 \text{ meq/l}$

2.2. Volba výchozí formy anexu

Vhodná výchozí forma anexu souvisí s výběrem regeneračního činidla, a také závisí na koncentraci aniontů ve vstupní vodě. Může nastat problém, kdy regeneračním činidlem sice snížíme koncentraci dusičnanů v upravené vodě, ale můžeme zvýšit nadlimitně koncentraci například chloridů, pokud bychom roztok chloridu sodného použili k regeneraci nasyceného anexu. Koncentrace přítomných aniontů v upravené vodě by neměly překročit limitní hodnoty dané vyhláškou č. 252/2004 Sb. (tabulka 2).

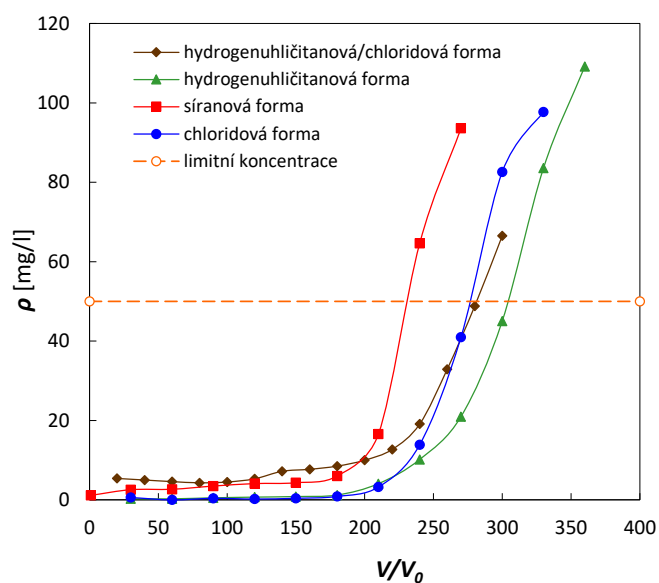
Tabulka 2: Přehled sledovaných aniontů dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. [1]

Ukazatel	Limit
dusičnany	50 mg/l
chloridy	100 mg/l
sírany	250 mg/l

K nalezení vhodné výchozí formy anexu s triethylamoniovou funkční skupinou byly provedeny kolonové dynamické pokusy s 15 ml anexu ve výchozí chloridové formě při specifickém zatížení $20 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Pokusy byly provedeny se vstupním modelovým roztokem, který obsahoval dusičnany (2 meq/l), chloridy (1 meq/l), hydrogenuhličitan (1 meq/l) a sírany (4 meq/l) [11].

Užitím daného regeneračního činidla dochází k převedení anexu do příslušné výchozí formy odpovídající danému regenerantu. Například při použití regeneračního roztoku chloridu

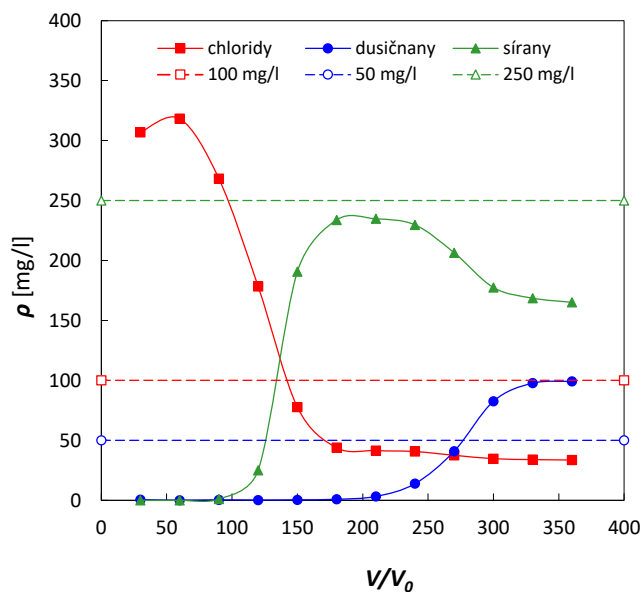
sodného dojde k vytěsnění veškerých zachycených aniontů na funkční skupině ionty chloridovými, tj. převedení do chloridové formy. V následující pracovní fázi jsou, podle selektivity vyměňovány ze vstupního roztoku přítomné anionty za chloridové ionty, navázané na funkční skupině, které se uvolňují do upravovaného roztoku, čímž může dojít k nežádoucímu zvýšení koncentrace chloridů nad limit pro pitné účely. Kromě regeneračního roztoku chloridu sodného, kterým byl anex převeden do výchozí chloridové formy, byla odzkoušena i výchozí forma síranová, hydrogenuhličitanová nebo jejich kombinace (Obr. 8). Při všech výchozích formách selektivního anexu s triethylamoniovou funkční skupinou docházelo k odstranění dusičnanů pod limitní hodnotu 50 mg/l. Nejvyšší účinnosti odstranění dusičnanů bylo dosaženo při výchozí hydrogenuhličitanové formě.



Obr. 8: Průběh pracovní fáze anexu s triethylamoniovou funkční skupinou při rozdílných výchozích formách

Vstupní modelové roztoky: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 4 \text{ meq/l}$

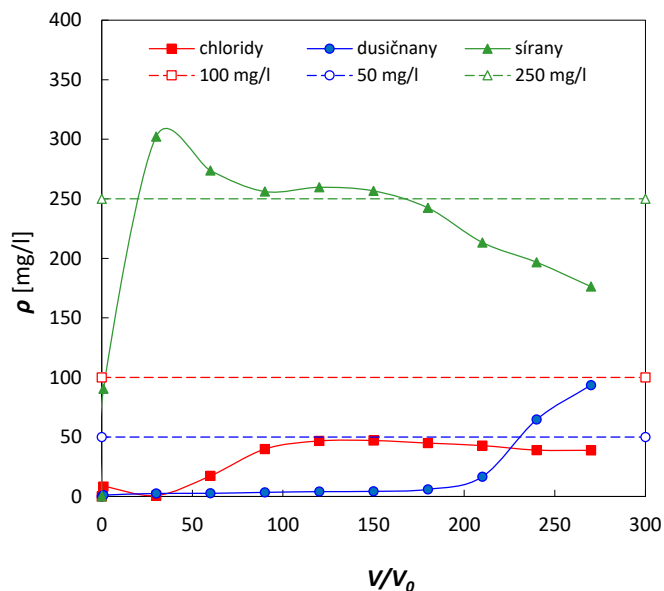
Pokud byl použit anex v chloridové formě (Obr. 9), docházelo na začátku pracovní fáze pronikáním chloridů do upravované vody až k trojnásobnému překročení limitní hodnoty 100 mg/l. K desorpci dusičnanů a převedení anexu do chloridové formy bylo nutno použít 15 V/V_0 roztoku NaCl (1 mol/l) při specifickém zatížení 4 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$.



Obr. 9: Průběh pracovní fáze aneksu s triethylamoniovou funkční skupinou ve výchozí chloridové formě

Vstupní modelové roztoky: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 4 \text{ meq/l}$

Stejné problémy nastaly při užití výchozí síranové formy, kde pronikání síranů během následující pracovní fáze přesahovalo zhruba 150 kolonových objemů limitní hodnotu 250 mg/l (Obr. 10).

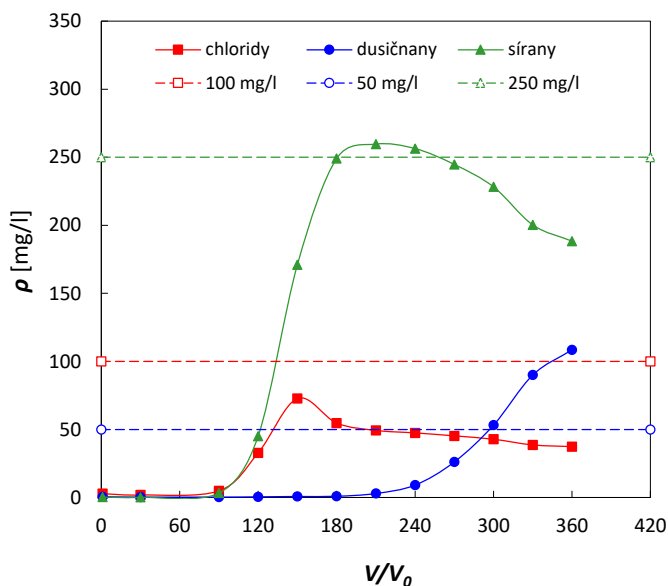


Obr. 10: Průběh pracovní fáze aneksu s triethylamoniovou funkční skupinou ve výchozí síranové formě

Vstupní modelové roztoky: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 4 \text{ meq/l}$

Při výchozí hydrogenuhličitanové formě docházelo k nepatrnému pronikání síranů (od 180. do 240. V/V_0) nad limitní hodnotu 250 mg/l během následující pracovní fáze (Obr. 11), i když byla ve vstupním roztoku koncentrace síranů okolo 200 mg/l. Vysvětlení zvýšeného pronikání

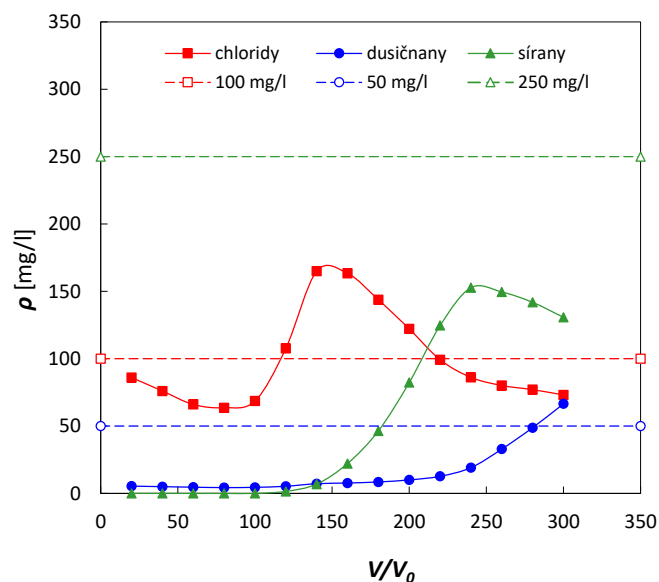
síranů, nad jejich vstupní koncentraci, je jejich vytěšňováním z anexu pevněji poutanými dusičnany. K vytěšnění dusičnanů a převedení anexu do hydrogenuhličitanové formy bylo potřeba 40 V/V_0 NaHCO_3 (1 mol/l).



Obr. 11: Průběh pracovní fáze anexu s triethylamoniovou funkční skupinou ve výchozí hydrogenuhličitanové formě

Vstupní modelové roztoky: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 4 \text{ meq/l}$

Další možností bylo použití dvoustupňové regenerace (NaCl a NaHCO_3), kde se v prvním stupni dusičnany vytěšňují 5 V/V_0 roztokem chloridu sodného (1 mol/l), a následně se ve druhém stupni anex částečně převede do hydrogenuhličitanové formy 2 V/V_0 hydrogenuhličitanu sodného o koncentraci 0,5 mol/l (Obr. 12).



Obr. 12: Průběh pracovní fáze anexu s triethylamoniovou funkční skupinou po dvoustupňové regeneraci (NaCl a NaHCO_3)

Vstupní modelové roztoky: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 4 \text{ meq/l}$

Na základě zjištěných výsledků je možno konstatovat, že dusičnany lze účinně odstraňovat z povrchových vod pomocí selektivního anexu s triethylamoniovou skupinou. Vhodnou variantou při využití anexu pro pitné účely je dvoustupňová regenerace, při které zachycené dusičnany vytěsníme z anexu roztokem chloridu sodného a následně anex převedeme částečně do hydrogenuhličitanové formy. Druhou možností je výchozí hydrogenuhličitanová forma.

V obou případech docházelo během pracovní fáze ke zvýšenému pronikání doprovodných aniontů (chloridů nebo síranů), nad jejich limitní hodnoty, do upraveného roztoku. Variantou, jak dodržet předepsané limity síranů a chloridů v upravené vodě, je jímání upravené vody během pracovní fáze a její následné smíchání. Další možností je zvýšit regenerační dávku hydrogenuhličitanu sodného při dvoustupňové regeneraci.

Samozřejmě musíme vždy vycházet z reálných hodnot koncentrací nežádoucích kontaminantů ve vodách pro pitné účely. V případě výzkumu zabývajícího se odstraňováním dusičnanů z vod byly odzkoušeny modelové roztoky. Pro reálné případy tento výzkum nastiňuje možnosti výběru anexů a jejich výchozích pracovních forem, pokud by ve vodě byla nejen nadlimitní koncentrace dusičnanů, ale i síranů.

2.3. Kombinované procesy

V rámci úpravy zdrojů vod pro pitné účely byla na Ústavu energetiky sledována možnost kombinovaných procesů, kterými byla iontová výměna-biologická denitrifikace a iontová výměna-elektrochemická redukce dusičnanů v regeneračním roztoku. Cílem kombinovaných procesů je snížení spotřeby regeneračního činidla, a z toho plynoucí snížení množství procesních odpadních vod.

V prvním případě byla odzkoušena možnost kombinovaného procesu, při kterém se dusičnany z vody odstraní selektivním anexem a regenerační roztok se podrobí biologické denitrifikaci [13]. Po doplnění regenerační soli, na požadovanou koncentraci regeneračního roztoku, se regenerační roztok znovu používá při další regeneraci selektivního anexu nasyceného dusičnany. Tento způsob je použitelný především pro čistírny průmyslových odpadních vod, ale nikoliv pro pitnou vodu.

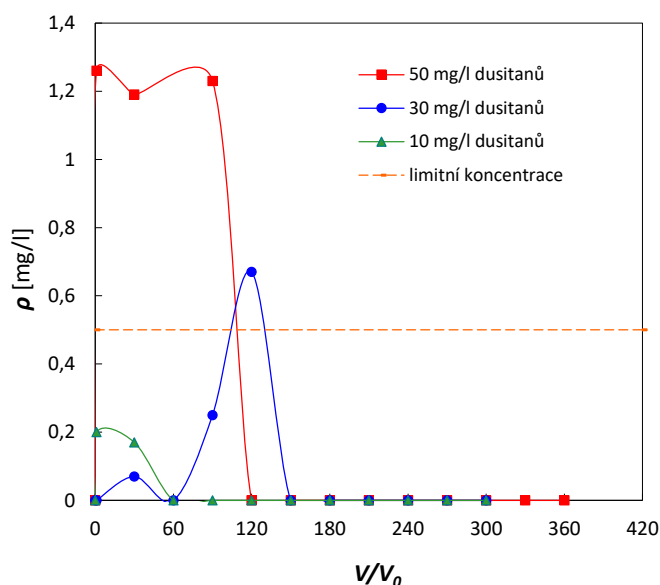
Druhou alternativou byla kombinace procesů iontová výměna-elektrochemická redukce [15 – 17], která byla mimo jiné studována na Ústavu energetiky ve spolupráci s Ústavem anorganické technologie (**příloha 1**). Dusičnany byly odstraňovány pomocí selektivního anexu a následná regenerace byla prováděna roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Použitý regenerační roztok byl podroben elektrochemické redukci dusičnanů a po doplnění na požadovanou koncentraci NaHCO_3 byl opět použit při další regeneraci ionexu.

Při elektrochemické redukci se dusičnany redukují na NO_2^- , N_2O , N_2 , NH_4^+ . Na základě provedených elektrochemických redukcí dusičnanů, přítomných v použitých regeneračních roztocích, bylo zjištěno, že v elektrolyzáru docházelo převážně k jejich redukci na dusík a amonné ionty, kterých, za daných podmínek, vznikalo příliš velké množství, což je důvodem nutnosti dalšího vývoje tohoto procesu. Taktéž byla v regeneračním roztoku zjištěna přítomnost dusitanů, které by mohly negativně ovlivnit kvalitu upravené vody.

Z tohoto důvodu byl sledován vliv přítomnosti dusitanů v regeneračním roztoku na kvalitu upravené vody. Byly připraveny regenerační roztoky hydrogenuhličitanu sodného obsahující různé koncentrace dusitanů. Regenerace probíhala při specifickém zatížení $4 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$.

Kolonové dynamické pokusy byly provedeny s 15 ml selektivního aneksu s triethylamoniovou funkční skupinou při specifickém zatížení $20 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ se vstupním modelovým roztokem, který obsahoval dusičnany (2 meq/l), chloridy (1 meq/l), hydrogenuhličitanu (1 meq/l) a sírany (4 meq/l).

Pronikání dusitanů do eluátu v průběhu pracovních fází, po regeneraci 40 V/V_0 hydrogenuhličitanu sodného (1 mol/l) v přítomnosti dusitanů, (Obr. 13) ukazuje, že limitní koncentrace dusitanů $0,5 \text{ mg/l}$ pro pitné účely [1] nebyla překročena pouze po regeneraci roztokem hydrogenuhličitanu sodného a koncentraci dusitanů 10 mg/l . V přítomnosti dusitanů o koncentraci 50 mg/l v regeneračním roztoku došlo na začátku následující pracovní fáze až k dvojnásobnému překročení limitní koncentrace dusitanů.



Obr. 13: Pronikání dusitanů do eluátu po regeneraci $40 \text{ V/V}_0 \text{ NaHCO}_3$ (1 mol/l) v přítomnosti různých koncentrací dusitanů

Vstupní modelové roztoky: $\text{NO}_3^- = 2 \text{ meq/l}$ $\text{HCO}_3^- = 1 \text{ meq/l}$
 $\text{Cl}^- = 1 \text{ meq/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 4 \text{ meq/l}$
 $\text{NO}_2^- = 10, 30 \text{ a } 50 \text{ mg/l} = 0,22, 0,65 \text{ a } 1,09 \text{ meq/l}$

Tyto výsledky potvrzují, že využití kombinovaných procesů sice snižuje množství procesních vod a spotřebu regeneračních činidel, ale kvalita upravené vody za současných podmínek je zaručena pouze v případě, kdy regenerační roztok hydrogenuhličitanu sodného obsahuje dusitany o maximální koncentraci 10 mg/l .

3. Kovy a polokovy ve formě oxoaniontů

Dlouhodobý výzkum, zabývající se odstraňováním kovů a polokovů ve formě oxoaniontů, je na Ústavu energetiky zaměřen na oxoanionty arsenu, antimonu, boru, vanadu, molybdenu, chromu, selenu a germania. Jejich přípustné limitní hodnoty závisí na tom, pro jaké účely je voda používána. Závazné limity, zabývající se kvalitou pitné vody, jsou specifikovány v pokynech pro kvalitu pitné vody dané světovou zdravotnickou organizací [19] a vyhláškou č. 252/2004 Sb. [1]. V případě těchto sledovaných iontů jsou požadované limity pro pitné účely velmi nízké, což souvisí i s toxicitou některých z nich (tabulka 3).

Tabulka 3: Limitní koncentrace kovů a polokovů vyskytujících se ve formě oxoaniontů pro pitné účely [1, 19]

Ukazatel	Limit	Typ limitu	WHO
antimon	5 µg/l	NMH	5 µg/l
arsen	10 µg/l	NMH	10 µg/l
bor	1 mg/l	NMH	0,5 mg/l
chrom	50 µg/l	NMH	50 µg/l
molybden			10 - 200 µg/l
selen	10 µg/l	NMH	40 µg/l

NMH – nejvyšší mezní hodnota

Z hlediska možné kontaminace zdrojů vod pro pitné účely, je nutné nejen sledovat, ale i dodržovat přípustné znečištění povrchových vod, které je limitováno nařízením vlády č. 401/2015 Sb., které stanovuje ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových a odpadních vod [20].

Pokud jsou používány pro vodárenské účely povrchové vody, jsou limitovány hodnoty přípustného znečištění v místě odběru vody pro úpravu na vodu pitnou, které jsou vyjádřeny normou environmentální kvality. Norma environmentální kvality je vyjádřena celoroční průměrnou hodnotou. Tím se rozumí, že aritmetický průměr koncentrací naměřených v různých časech průběhu roku v žádném reprezentativním monitorovacím místě ve vodním útvaru nepřekračuje dotýcnou normu (tabulka 4) [20].

Tabulka 4: Normy environmentální kvality pro specifické znečišťující látky (kovy a polokovy ve formě oxoaniontů) pro útvary povrchových vod a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod užívaných pro vodárenské účely, vztahující se k místu odběru vody pro úpravu na vodu pitnou [20].

Ukazatel	Norma environmentální kvality
	celoroční průměrná hodnota
antimon	250 µg/l
arsen	11 µg/l
bor	300 µg/l
chrom	18 µg/l
molybden	18 µg/l
selen	2 µg/l

Kromě limitů přípustného znečištění povrchových vod pro vodárenské účely, toto nařízení vlády [20] stanovuje i přípustné hodnoty znečištění pro průmyslové odpadní vody, ze kterých je také důležité odstraňovat nežádoucí oxoanionty. V tomto případě se jedná o oxoanionty antimonu, arsenu, boru, chromu, molybdenu a selenu. V povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových stanoví vodoprávní úřad emisními limity do výše emisních standardů uvedených v následující tabulce 5.

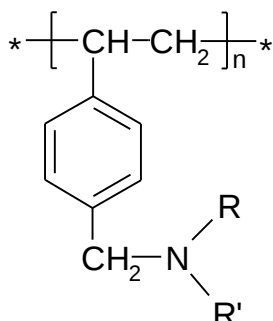
Tabulka 5: Průmyslové odpadní vody: emisní standardy: přípustné hodnoty znečištění pro odpadní vody vypouštěné z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví [20]

Ukazatel	Průmyslový obor	Přípustné hodnoty
antimon	Výroba skla a skleněných výrobků	0,5 mg/l
arsen	Těžba a úprava železných a ostatních neželezných rud	0,5 mg/l
	Výroba skla a skleněných výrobků	1,5 mg/l
	(pro závody o kapacitě tavení větší než 20 t za den)	0,3 mg/l
	Povrchová úprava kovů včetně plastů	0,5 mg/l
	Výroba elektrických strojů a zařízení (elektrotechnická výroba)	0,5 mg/l
	Spalování odpadů	0,15 mg/l
bor	Výroba skla a skleněných výrobků	3 mg/l
chrom	Úprava a spřádání textilních vláken a příze, tkaní, úprava a výroba textilií	0,5 mg/l Cr(VI) 0,3 mg/l
	Činění a úprava usní, zpracování a barvení kožešin	1 mg/l
	Koželužny s chromčiněním	
	Výroba skla a skleněných výrobků	0,3 mg/l
	Výroba surového železa, oceli a feroslitin, plochých výrobků (kromě pásky za studen), tváření výrobků za tepla	0,5 mg/l
	Výroba a hutní zpracování drahých a neželezných kovů	
	Spalování odpadů	
	Povrchová úprava kovů včetně plastů	0,5 mg/l
	Tepelná úprava kovů, smaltování, lakování	Cr(VI) 0,1 mg/l
	Výroba elektrických strojů a zařízení (elektrotechnická výroba)	
molybden	Povrchová úprava kovů včetně plastů	1 mg/l
	Smaltování	
	Výroba elektrických strojů a zařízení (elektrotechnická výroba)	
selen	Povrchová úprava kovů včetně plastů	0,1 mg/l
	Výroba elektrických strojů a zařízení (elektrotechnická výroba)	

Výzkum v oblasti odstraňování těchto kovů a polokovů ve formě oxoaniontů, při kterém jsou využívány ionexové a sorpční technologie, zahrnuje celou škálu sorbentů (**příloha 2**).

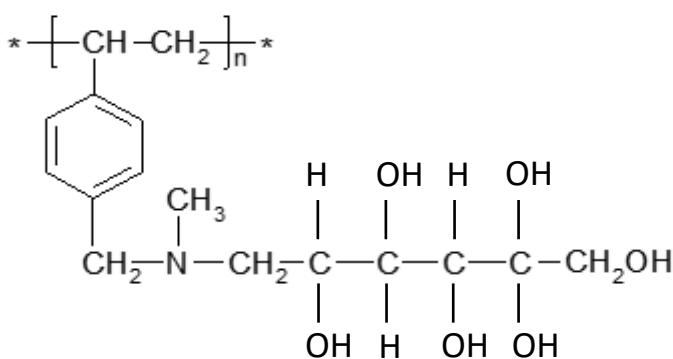
Prvotně k odstranění těchto oxoaniontů přicházelo v úvahu použití standardních typů anexů. V rámci výzkumu byly provedeny pokusy se silně bazickým anexem (Obr. 2), jehož použití není vhodné k odstraňování oxoaniontů v přítomnosti standardně vyskytujících se aniontů ve vodách, kterými jsou chloridy a sírany.

Další možností bylo použití slabě bazického anexu, který je vhodný k odstraňování oxoaniontů wolframu, vanadu či molybdenu i v přítomnosti chloridů a síranů. Jedná se o makroporézní slabě bazický anex s poly(styren-co-divinylbenzenovou) matricí obsahující terciární aminovou funkční skupinu (Obr. 14).



Obr. 14: Slabě bazický anex [18]

Ze selektivních sorbentů byl zkoumán sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou (Obr. 15), který je komerčně dostupný pro odstraňování boritanů z vod.

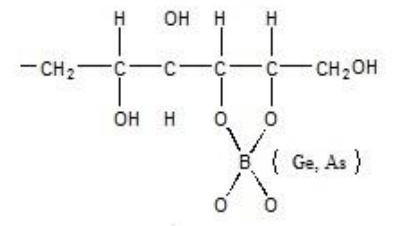
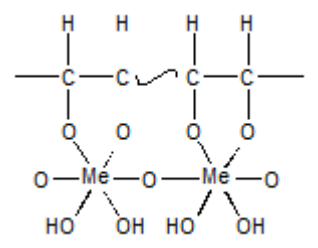


Obr. 15: Sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou [18]

Tento sorbent může oxoanionty z vod odstraňovat jak v protonizované (hydrochloridové) formě, tak i ve formě volné báze. Záleží na tom, v jaké oblasti pH dochází k tvorbě diolových (polyolových) komplexů mezi oxoaniontem kovu a hydroxylovými skupinami funkční skupiny, které se nachází v *cis* poloze. Mohou se vytvářet komplexy dvou druhů (**příloha 2**):

- a) mononukleární komplexy (Ge, B, As)
- b) bi - nebo polynukleární komplexy (V, Mo, W)

Tabulka 6: Monomolekulární a polynukleární komplexy (příloha 2)

 mononukleární komplexy	 bi - nebo polynukleární komplexy
---	--

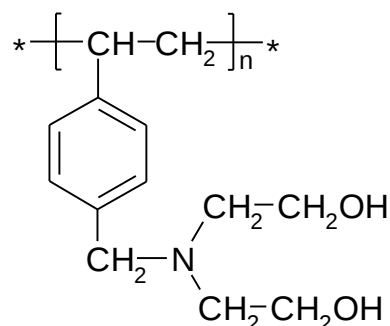
Mechanismus odstraňování oxoaniontů, které vytváří komplexy v kyselé oblasti pH, spočívá v použití sorbentu v protonizované (hydrochloridové) formě. V tomto případě se oxoanionty zachycují tvorbou komplexu s hydroxylovými skupinami sorbentu, a taktéž dochází k iontové výměně, protože dusík funkční skupiny sorbentu v protonizované (hydrochloridové) formě je protonizován. Pokud jsou odstraňovány oxoanionty tvořící komplexy v alkalické oblasti pH, je vhodné použít sorbent ve formě volné báze, u které mechanismus zachycení oxoaniontů spočívá pouze v tvorbě komplexu s hydroxylovými skupinami sorbentu.

Tabulka 7: Optimální oblast pH pro diolové komplexy oxoaniontů [21]

Kov/polokov	Oblast rozmezí pH
V (V)	2 – 7
W (VI)	1 – 6
Mo (VI)	1 – 6
Ge (IV)	6 – 12
B (III)	7 – 11
As (V)	1 – 6
As (III)	9 – 12
Se (VI)	4 – 8
Cr (VI)	4 – 6

Dalším sledovaným sorbentem byl sorbent s diethanolaminovou funkční skupinou (Obr. 16), u kterého dochází k tvorbě polyolových komplexů při různých hodnotách pH (tabulka 7) mezi hydroxylovými skupinami funkční skupiny a oxoanionty kovu. Sorbent také váže vodíkové

ionty z roztoku, čímž dochází k protonizaci dusíku funkční skupiny a oxoanionty kovů jsou odstraňovány iontovou výměnou.



Obr. 16: Sorbent s diethanolaminovou funkční skupinou [18]

Výzkum byl zaměřen nejen na polymerní sorbenty, ale i na anorganické sorbenty na bázi hydratovaných oxidů železa, hliníku, titanu a zirkonia. Další sledovanou skupinou sorbentů byly přírodní sorbenty, jako jsou například celulóza, chitosan, který vzniká deacetylací chitinu, hnědá mořská řasa *Ascophyllum Nodosum*, kůra z mandarinek a další. Při použití přírodních sorbentů byla odzkoušena i možnost jejich modifikace za účelem dosažení sorpčních kapacit srovnatelných s polymerními či anorganickými sorbenty.

Při hledání vhodných sorbentů k odstranění kovů a polokovů ve formě oxoaniontů byly optimalizovány i vstupní parametry roztoků obsahujících tyto kontaminanty. Vstupní koncentrace kovů či polokovů v rozmezí od 1 mg/l do 20 mg/l byly zvoleny s ohledem na předpokládanou délku trvání pokusů, protože pokud by se ve vstupním roztoku vyskytovaly koncentrace kovů nebo polokovů odpovídající reálným koncentracím, které jsou u znečištěných vod pro pitné účely v desítkách až stovkách mikrogramů v litru, byla by předpokládána délka trvání sorpčního cyklu v řádu měsíců (v případě účinného odstranění oxoaniontu).

Z důvodu použití těchto vysokých vstupních koncentrací kovů (polokovů) byla jako limitní koncentrace k výpočtu užtkové kapacity zvolena hodnota 0,1 mg/l, pokud není uváděna jiná. Tato hodnota odpovídá nejnižší přípustné hodnotě znečištění pro odpadní vody vypouštěné z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví (tabulka 5).

Samozřejmě, pokud se požadované limitní koncentrace kovů nebo polokovů (vyjma boru) pro pitné účely pohybují v rozmezí od 5 µg/l do 50 µg/l (tabulka 3), je tato zvolená limitní koncentrace sice vysoká, ale pro výběr vhodného sorbentu a zjištění jeho sorpční účinnosti, je jako predikce pro reálné aplikace zcela dostačující.

Sorpce oxoaniontů na různých typech vybraných sorbentů, pomocí kolonových dynamických pokusů, byly provozovány při specifickém zatížení 6 m³/(m³·h).

3.1. Arseničnany

Arsen je běžnou součástí podzemních i povrchových vod, obvykle se vyskytuje v koncentracích jednotek až desítek $\mu\text{g/l}$. Ve vodách se vyskytuje v oxidačním stupni (III) a (V). Sloučeniny As(III) jsou asi pětikrát až dvacetkrát toxičtější než sloučeniny As(V). V oxickém prostředí povrchových vod převažuje arsen v oxidačním stupni (V) [2].

Klasickým způsobem odstraňování arsenu z povrchových vod je čiření. Autoři [22] uvádějí cca 80% účinnost odstranění arsenu čiřením, a to jak v případě použitých železitých, tak i hlinitých koagulantů. Dalšími variantami odstraňování arsenu jsou oxidačními procesy [23], biologické procesy [24], použití reverzní osmózy [25] a nanofiltrace [26 a 27], při které byla zjištěna účinnost odstranění arsenitanů 40 % a arseničnanů 98 %.

Z anorganických sorbentů byl zkoušen sorbent na bázi oxidu hlinitého [28], kde bylo zjištěno, že odstranění As(V) je možné na obou formách γ -aluminu. As(V) se sorbuje velmi dobře na protonizované alumině, naopak As(III) se dobře sorbuje ve formě neprotonizované. Přítomnost síranů a chloridů má minimální vliv na celkové zachycení arsenu v obou formách. K odstraňování arseničnanů se osvědčily i anorganické sorbenty na bázi hydratovaných oxidů železa [29 a 30] a titanu [31].

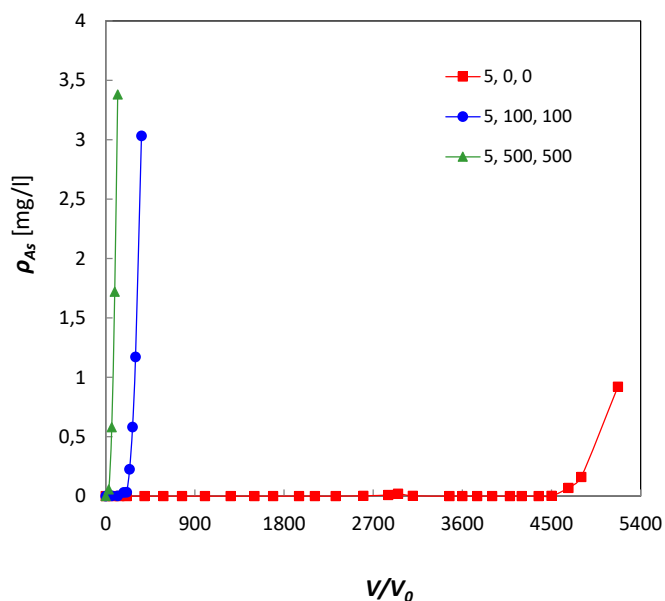
Problematika odstraňování oxoaniontů arsenu je stále aktuální, hledají se stále další možnosti, jak účinně snížit koncentraci oxoaniontů arsenu ve znečištěných vodách, jelikož některé používané metody nejsou tak účinné, aby zbytková koncentrace arsenu v upravené vodě byla pod požadovaným limitem daným vyhláškou [1].

V případě odstraňování arsenu z odpadních vod je nutná důkladná analýza vody a také znalost dané technologie. Mohou totiž nastat komplikace při použití zavedených technologií, protože je zde možnost, že například pokud se jedná o odpadní či procesní vody ze sklářského průmyslu, je pravděpodobné, že výskyt arsenu v těchto vodách není ve formě oxoaniontu, tedy arseničnanu, ale nejspíš ve formě fluoroarseničnanu [32 a 33]. Při úpravě těchto vod stávající metody pro odstraňování arseničnanů nejsou účinné.

V rámci výzkumu odstraňování oxoaniontů arsenu byla na Ústavu energetiky sledována celá škála anexů a sorbentů (**příloha 3**). Byly zkoumány nejen komerčně dostupné anorganické sorbenty, ale i možnosti laboratorní přípravy kompozitních sorbentů na bázi hydratovaných oxidů železa [34 a 35]. Taktéž byla provedena laboratorní příprava kompozitního sorbentu, kde matricí byl neionogenní sorbent, do kterého byl impregnován oxid zirkoničitý [36].

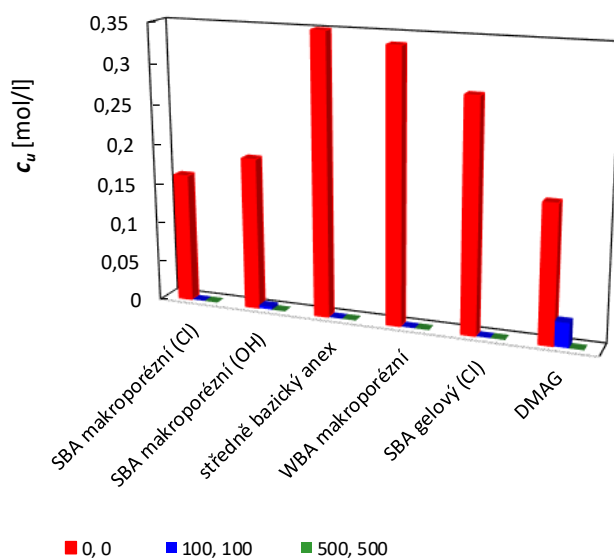
Kolonové dynamické pokusy byly provozovány s 30 ml anexu či 10 ml sorbentu odměřeného ve výchozí formě při specifickém zatížení $6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Pro výpočet užitečné kapacity byla zvolena limitní koncentrace arsenu $0,1 \text{ mg/l}$ s ohledem na vstupní koncentraci arsenu v modelových roztocích, která byla 5 mg/l [37].

Mezi zkoumanými sorbenty byly standardní anexy (silně bazické anexy v hydroxidové nebo chloridové formě a středně a slabě bazický anex v protonizované formě) i sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou (DMAG) v protonizované formě (Obr. 17).



Obr. 17: Průběh sorpce As(V) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě z roztoku obsahujícího arsen o koncentraci 5 mg/l a doprovodné anionty; koncentrace doprovodných aniontů (chloridy, sírany) ve vstupním roztoku jsou vyjádřené v legendě v mg/l

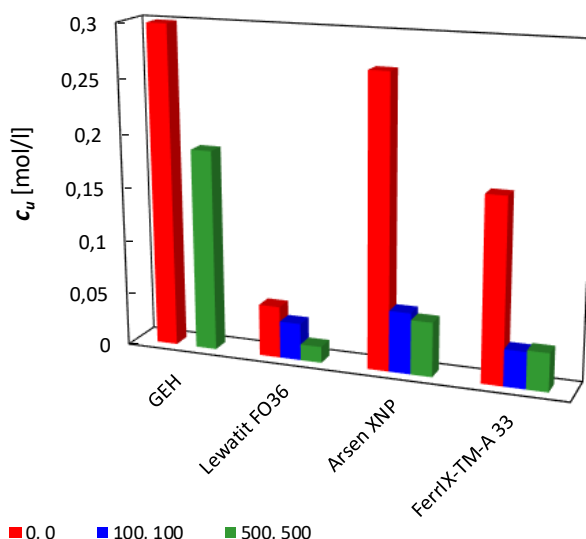
Vysokých sorpčních účinností anexů bylo docíleno pouze v případech, kdy byly ve vstupním roztoku ionty As(V) bez přítomnosti doprovodných iontů (chloridy a sírany), což pro reálné roztoky nepřichází v úvahu (Obr. 18).



Obr. 18: Vliv doprovodných aniontů při sorpci As(V) z roztoku obsahujícího arsen o koncentraci 5 mg/l na výši užitečné kapacity vybraných anexů; koncentrace doprovodných aniontů (chloridy, sírany) ve vstupním roztoku jsou vyjádřené v legendě v mg/l

Odstraňování oxoaniontů arsenu, v přítomnosti chloridů a síranů, bylo sledováno i pomocí anorganických a kompozitních sorbentů (Obr. 19). Ze sledovaných sorbentů byl

nejúčinnějším sorbent GEH [38]. Jedná se o syntetický hydratovaný oxid železitý s přibližně 75% porozitou a specifickým povrchem 250 – 300 m²/g. V přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 500 mg/l došlo sice ke snížení užtkové kapacity sorbentu GEH, ale i tak zachycení 187 mmol arsenu v litru sorbentu je velmi vysoké.



Obr. 19: Vliv doprovodných aniontů při sorpci As(V) na výši užtkové kapacity vybraných anorganických a kompozitních sorbentů z roztoku obsahujícího arsen o koncentraci 5 mg/l koncentrace doprovodných aniontů (chloridy, sírany) ve vstupním roztoku jsou vyjádřené v mg/l

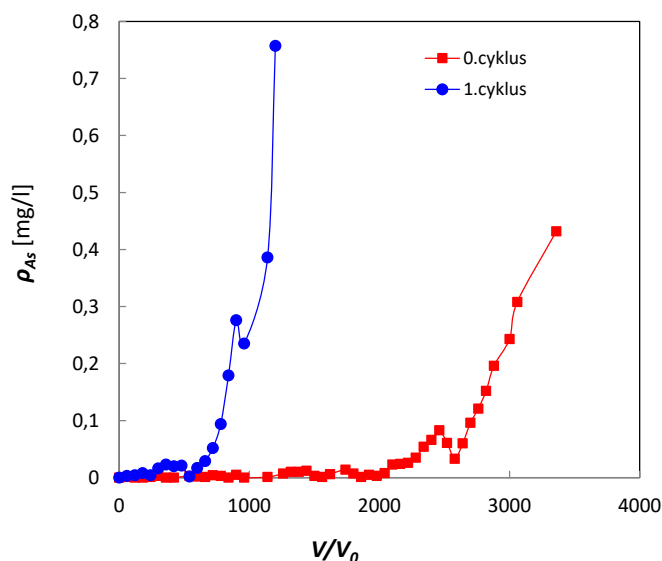
Sledovaným parametrem v upravované vodě byla, kromě koncentrace arsenu, i koncentrace železa, která byla při odstraňování arsenu z modelových roztoků pod mezí detekce (0,01 mg/l), což znamená, že během sorpční fáze nedocházelo k rozpouštění sledovaných sorbentů.

I přesto, že většina anorganických sorbentů je dodávána k jednorázovému použití, byla odzkoušena možnost opětovného použití sorbentu GEH [29]. Desorpce arsenu ze sorbentu byla provedena ve třech stupních:

- 1) 15 V/V₀ 2% NaOH + 2% NaCl při specifickém zatížení 4 m³/(m³·h)
- 2) 10 V/V₀ demineralizované vody při specifickém zatížení 45 m³/(m³·h)
- 3) syčení CO₂ 15 V/V₀ při specifickém zatížení 4 m³/(m³·h)

V prvním stupni probíhala desorpce arsenu ze sorbentu GEH, ve druhém stupni následovalo promývání sorbentu a ve třetím stupni probíhala kondicionace sorbentu oxidem uhličitým.

Opětovné použití sorbentu GEH bylo odzkoušeno se vstupním roztokem obsahujícím arsen o koncentraci 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l. Účinnost desorpce arsenu byla v prvním stupni (2% NaOH a 2% NaCl) 86 %. Při následující sorpční fázi se užtková kapacita sorbentu snížila ze 187 na 53 mmol/l sorbentu (Obr. 20).



Obr. 20: Průběh sorpce As(V) na sorbentu GEH z roztoku obsahujícího arsen o koncentraci 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l při vstupní hodnotě pH 5,5

Anorganické sorbenty (tabulka 8) se převážně vyrábějí ve formě granulátů, jejichž hlavní nevýhodou je jejich nízká mechanická stabilita, která při použití těchto sorbentů v kolonovém uspořádání vede v průběhu sorpční fáze k jejich rozpadu na prachové podíly způsobující zvyšování tlakových ztrát ve vrstvě sorbentu a snižování průtoku roztoku sorbentem. Z tohoto důvodu se při reálných aplikacích v daných časových intervalech protiproudě promývá sorbent demineralizovanou, případně deionizovanou nebo pitnou vodou, za účelem odplavení prachových podílů sorbentu.

Jedna z možných variant eliminace těchto nežádoucích vlastností anorganických sorbentů je použití kompozitních sorbentů. Jelikož komerčně dostupné kompozitní sorbenty jsou většinou vyráběny impregnací oxidu železitého do matrice ionexu, bylo sledováno porovnání těchto sorbentů s anorganickým sorbentem na bázi hydratovaného oxidu železitého. Kromě zjištění jejich sorpční účinnosti v přítomnosti chloridových a síranových iontů, byly u jednotlivých sorbentů stanoveny distribuce velikosti částic, procentuální zastoupení iontů železa v sorbentu a tlakové ztráty ve vrstvě sorbentu, které byly u anorganického sorbentu nejvyšší (**příloha 4**).

Dále byly zkoumány dvě varianty laboratorně připravených kompozitních sorbentů. Prvním byl kompozitní sorbent $CeO_2/XAD\ 7$ [39] na bázi oxidu ceričitého, který byl laboratorně připraven zabudováním oxidu ceričitého do neionogenního sorbentu Amberlite XAD 7. Druhý sorbent ZrO_2/PAN byl připraven z práškového oxidu zirkoničitého, na který byl nanesen polyakrylonitril [40 – 41]. Při použití experimentálních vzorků kompozitních sorbentů $CeO_2/XAD\ 7$ a ZrO_2/PAN bylo zjištěno, že vhodnou výchozí formou sorbentů je forma připravená kondicionací kyselinou chlorovodíkovou. Optimální vstupní hodnota pH roztoku pro oba sorbenty je 3,5 a při zvýšení vstupní koncentrace chloridů a síranů ze 100 na 500 mg/l dochází ke snížení užitkové kapacity o 19% u sorbentu $CeO_2/XAD\ 7$ a u sorbentu ZrO_2/PAN o 75,3 % (**příloha 3**).

Tabulka 8: Makrofotografie anorganických a kompozitních sorbentů se zvětšením 1x s rozlišovací schopností 4,66 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ (měřítko odpovídá 1 mm)

	
Hydratovaný oxid železitý	Anorganický sorbent na bázi oxidu titaničitého
	
Kompozitní sorbent na bázi hydratovaného oxidu železitého	Kompozitní sorbent ZrO_2/PAN
	
Kompozitní sorbent $\text{CeO}_2/\text{XAD 7}$	Laboratorně připravený kompozitní sorbent na bázi hydratovaného oxidu železitého

Byly zkoumány nejen komerčně dostupné kompozitní sorbenty, ale v rámci několikaletého výzkumu, který byl zaměřen na přípravu kompozitních sorbentů (**příloha 5**), byl vytvořen patent s názvem: „Způsob výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého“ (**příloha 6**), který se zabývá přípravou kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého, jehož využití bylo odzkoušeno pro účely odstraňování arseničnanů z vodných roztoků. Vynález taktéž uvádí možnost zvýšení sorpční účinnosti

anorganických i kompozitních sorbentů postupem kondicionace, která zajišťuje zvýšení jejich sorpčních účinností při odstraňování arseničnanů z vodných roztoků **(příloha 6)**.

Způsob přípravy kompozitního sorbentu podle vynálezu spočívá ve využití makroporézního slabě bazického anexu jako nosiče, do kterého je impregnován hydratovaný oxid železitý. Vysušený makroporézní slabě bazický anex převedený roztokem kyseliny chlorovodíkové do hydrochloridové formy se vloží do roztoku ethanolu obsahujícího chlorid železitý. Tato směs je míchána na třepačce po dobu jedné hodiny. Poté se nabotnalé perličky anexu tímto roztokem zfiltrují a usuší. Suché perličky se vloží do roztoku amoniaku, který je míchám pomocí hřídelové míchačky po dobu jedné hodiny. Po zfiltrování je vyrobený kompozitní sorbent promýván demineralizovanou vodou do úplného odstranění amoniaku **(příloha 6)**.

Možnost zvýšení sorpční účinnosti vyrobeného kompozitního sorbentu při odstraňování arseničnanů z vodných roztoků spočívá v postupu jeho kondicionace. Kondicionace sorbentu je prováděna roztokem kyseliny chlorovodíkové o pH 3, který je recirkulován sorbentem při specifickém kolonovém zatížení $4 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ do doby, kdy dojde k ustálení pH na výstupu z kolony na pH 3 **(příloha 6)**.

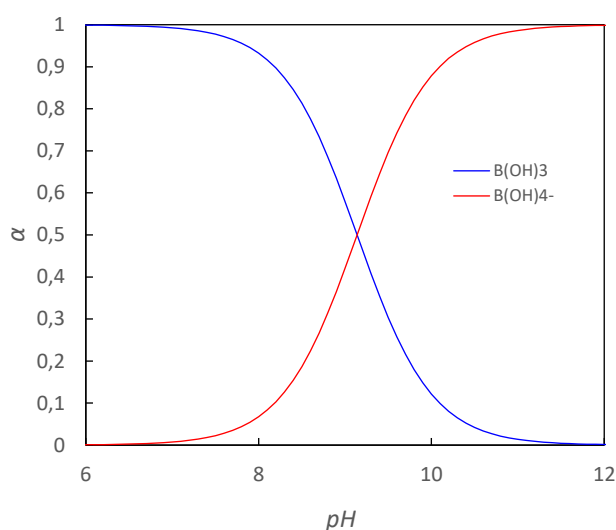
Závěrem lze říci, že sorbent GEH se osvědčil i při aplikacích odstraňování As(V) z reálných povrchových vod, kde se hodnoty arsenu pohybují v desítkách $\mu\text{g/l}$, přičemž délka trvání sorpční fáze byla několik měsíců. Provedená kondicionace sorbentu vedla k prodloužení délky provozu sorpční fáze. Výhodou použití sorbentů na bázi hydratovaného oxidu železitého je selektivní odstranění As(V) a splnění limitních požadavků, které jsou dány vyhláškou [1].

3.2. Boritany

Koncentrace boru přirozeného původu v povrchových vodách se pohybuje řádově v tisících až setinách miligramů na liter. Vyšší koncentrace boru jsou závadné u vod pro závlahy, protože inhibují růst rostlin. V těchto vodách se limituje nejvyšší přípustná hodnota 0,5 mg/l, při koncentracích nad 1 mg/l se již považuje voda za nevhodnou pro tyto účely [2].

Kyselina boritá je velmi slabou jednosytnou kyselinou, která reaguje jako Lewisova kyselina přijímající ionty OH^- . V koncentracích menších než 0,025 mol/l jsou přítomné pouze jednojadrné částice. Při větších koncentracích (asi nad 0,05 mol/l) se tvoří různé polymery (polyboritany), u kterých pravděpodobně převládá kruhová struktura, např. $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ nebo $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ [2].

K odstraňování boru ve formě boritanů byl vybrán sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou. Jelikož oxoanionty boru vytváří mononukleární komplexy s funkční skupinou sorbentu v alkalické oblasti pH (tabulka 7), je vhodné použít sorbent ve formě volné báze, u které mechanismus zachycení oxoaniontů spočívá v tvorbě komplexu s hydroxylovými skupinami sorbentu. Výskyt boru v alkalické oblasti je ve formě $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (Obr. 21).



Obr. 21: Formy výskytu boru (překresleno) [2]

Tento sorbent byl zkoumán v rámci projektů NATO a MEDRC (Middle East Desalination Research Center), za účelem přípravy pitné vody z mořské vody, ve které se koncentrace boru pohybují okolo 5 mg/l. Byla sledována možnost použití tohoto sorbentu nejen ve formě standardních perliček, ale i ve formě vláken, kde jsou funkční skupiny umístěny na povrchu vláken. V důsledku lepší přístupnosti funkčních skupin byla zjišťována možnost pracovat i při vyšším specifickém zatížení, což umožňuje zpracovat větší objemy vstupních roztoků v kratším čase.

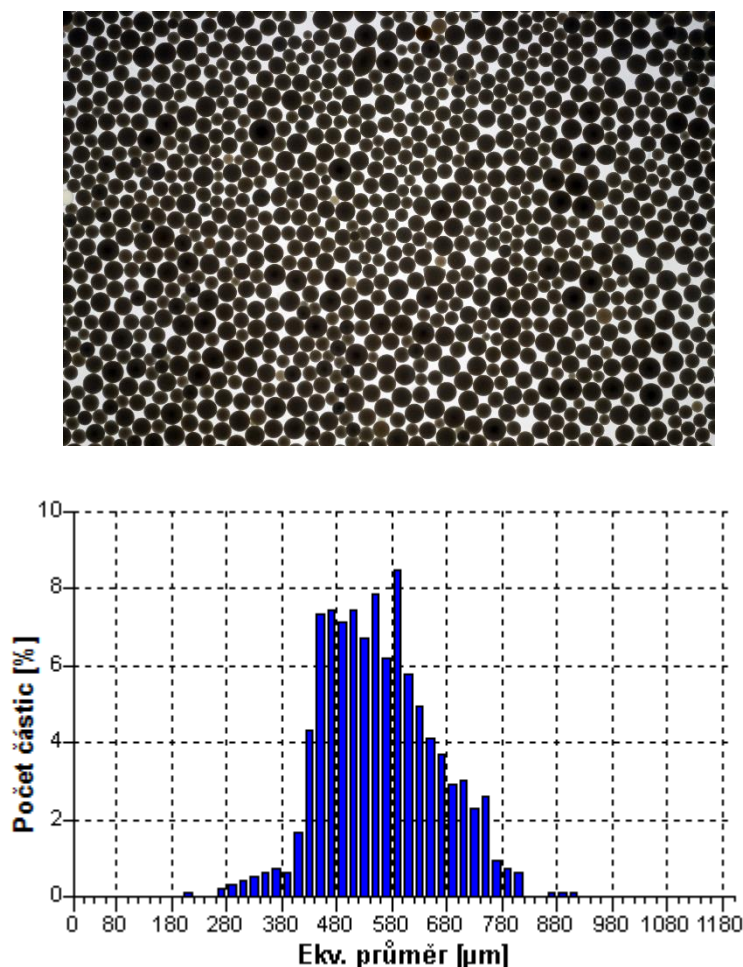
Limitní koncentrací boru pro výpočet užitkové kapacity byla zvolena hodnota 0,5 mg/l korespondující s požadavky na kvalitu pitné vody podle WHO (tabulka 3). K porovnání sorbentů, používaných ve výchozí formě volné báze, byly provedeny pokusy, které byly

zaměřeny na nalezení optimální vstupní hodnoty pH roztoku a na sledování vlivu specifického zatížení v rozsahu od 6 do 60 m³/(m³·h) na sorpční účinnost boritanů pro jednotlivé sorbenty.

Odstraňování boru ve formě boritanů bylo sledováno při vstupní koncentraci boru 5 mg/l, která odpovídá koncentraci boru v mořské vodě a 1,5 mg/l, která se nachází v permeátu z reverzní osmózy při desalinaci mořské vody (**příloha 7**). Ze sledovaného rozsahu vstupních hodnot pH 7 – 10 byly výsledky užitečných kapacit obdobné v rozsahu hodnot pH 7 – 9. Z tohoto důvodu byla zvolena hodnota pH 8 ke sledování vlivu specifického zatížení na výši užitečných kapacit [42].

Jelikož bylo sledováno možné použití těchto sorbentů pro odstraňování boru z upravené mořské vody, kde makrokomponentními anionty jsou chloridy, byl prvotně sledován jejich vliv na sorpční účinnost boritanů. Při sledování vlivu chloridů v rozmezí 100 – 500 mg/l docházelo se vzrůstající koncentrací chloridů v roztoku k nepatrnému poklesu užitečných kapacit.

Zvolený Purolite D 4123 je sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě perliček standardního zrnění (Obr. 15, 22 a 23), jehož matrice je tvořena poly(styren-co-divinylbenzenem) s velikostí perliček od 219 µm do 903 µm.

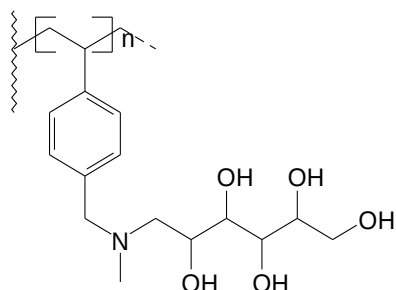


Obr. 22: Makrofotografie a histogram sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze se zvětšením 1x s rozlišovací schopností 4,66 µm/pixel



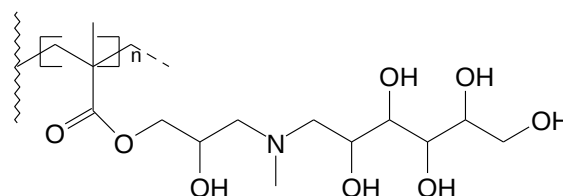
Obr. 23: Makrofotografie sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze se zvětšením 5x s rozlišovací schopností 0,93 μm/pixel (měřítko 500 μm)

Pro porovnání účinnosti odstranění boritanů byly vybrány sorbenty ve formě vláken *DS 247 pp*, *DS 248 pp* a *DS 248 v*. Jedná se o sorbenty [43] na bázi vláken polypropylenu a viskózy roubovaných polystyrenem nebo glycidylmethakrylátem (Obr. 24) s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovými funkčními skupinami, které jsou tak umístěny pouze na povrchu vláken, jejichž délka je okolo 1 mm.



Matrice: poly(styren-co-divinylbenzen)

Funkční skupina: 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolová

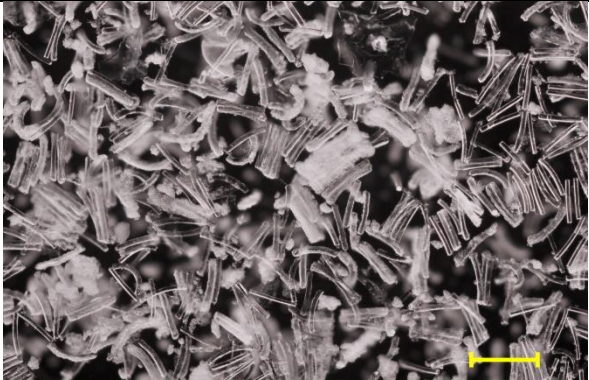
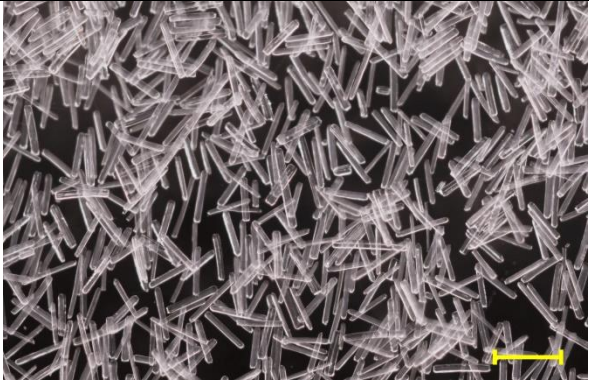


Matrice: glycidylmethakrylát

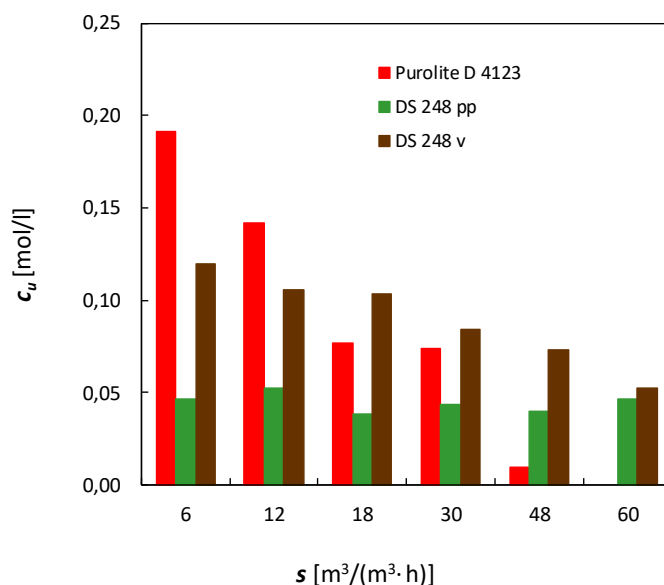
Obr. 24: Sorbenty ve formě vláken s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou (příloha 7)

Rozdílnost těchto sorbentů je v použití výchozích vláken (polypropylen a viskóza) a roubovaných polymerů (tabulka 9). Například v případě sorbentu *DS 247 pp* se jedná o polypropylenová vlákna roubovaná polystyrenem a funkcionalizovaná 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou.

Tabulka 9: Složení sorbentů ve formě vláken [43] a jejich makrofotografie se zvětšením 5x s rozlišovací schopností 0,93 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ (měřítko odpovídá 500 μm)

	<i>DS 247 pp</i> Matrice: poly(styren-co-DVB) Vlákna: polypropylen Celková kapacita: 0,30 mol/l
	<i>DS 248 pp</i> Matrice: glycidylmethakrylát Vlákna: polypropylen Celková kapacita: 0,36 mol/l
	<i>DS 248 v</i> Matrice: glycidylmethakrylát Vlákna: viskóza Celková kapacita: 0,36 mol/l

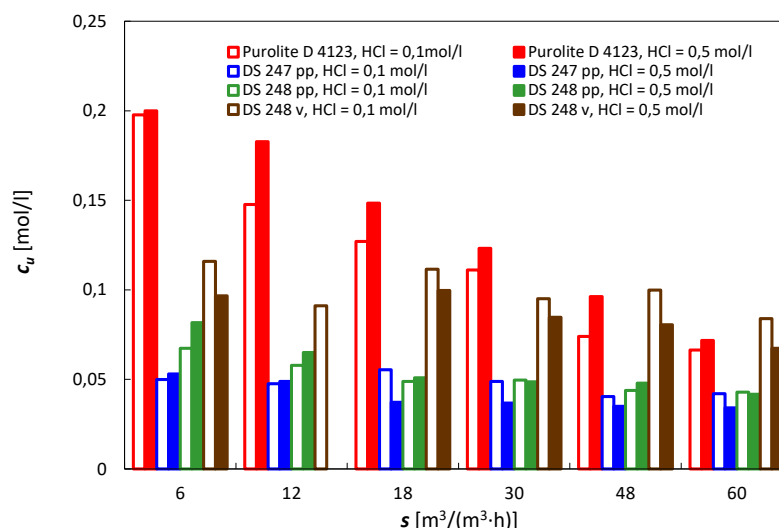
Při vstupní koncentraci boru 5 mg/l (Obr. 25) docházelo při zvýšení specifického zatížení z 6 na 48 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ k výraznému poklesu (95 %) sorpční účinnosti sorbentu Purolite D 4123. Při specifickém zatížení 60 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ bylo již na začátku sorpční fáze pronikání vyšší než limitní koncentrace 0,5 mg/l. V případě sorbentů *DS 248 pp* a *DS 248 v*, u kterých jsou jejich celkové kapacity srovnatelné, byla vhodnější vlákna viskózy, u kterých byly zjištěny nejvyšší užitékové kapacity ze sledovaných sorbentů pro specifická zatížení 18 až 60 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. U polypropylenových vláken, ve sledovaném rozsahu specifických zatížení, docházelo k minimálním změnám v sorpční účinnosti.



Obr. 25: Porovnání užitkových kapacit sorbentů při odstraňování B(III) z modelového roztoku o vstupní koncentraci boru 5 mg/l a chloridů 200 mg/l, při různých specifických zatíženích (s) a regeneraci sorbentů 10 V/V₀ HCl (0,5 mol/l)

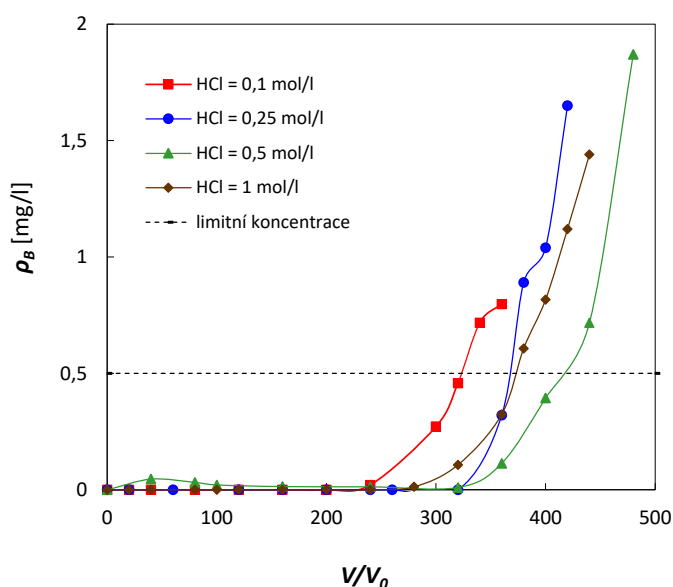
U vstupního roztoku obsahujícího bor o koncentraci 1,5 mg/l (Obr. 26) docházelo se zvyšujícím se specifickým zatížením k výraznějšímu poklesu sorpční účinnosti perličkového sorbentu. Ve sledovaném rozsahu specifického zatížení se sorpční účinnost u maximálního specifického zatížení snížila o 64 %. Z důvodu snížené vstupní koncentrace boru na 1,5 mg/l bylo docíleno odstranění boru i při nejvyšším specifickém zatížení 60 m³/(m³·h).

Nedílnou součástí výzkumu bylo nalezení optimálních podmínek regenerace sorbentů roztokem kyseliny chlorovodíkové (**příloha 7**). S účinností desorpce souvisí zvolená dávka a koncentrace regeneračního činidla, která v případě vláken může ovlivnit jak stabilitu sorbentu, tak i pronikání boritanů v následující sorpční fázi a výši užitkové kapacity. K desorpci boritanů bylo vždy použito deset kolonových objemů kyseliny chlorovodíkové o koncentracích 0,1 a 0,5 mol/l. Kondicionace sorbentů byla provedena šesti kolonovými objemy hydroxidu sodného o koncentraci 0,5 mol/l. Bylo zjištěno, že při vstupní koncentraci boru 1,5 mg/l je dostačující koncentrace 0,1 mol/l kyseliny chlorovodíkové (Obr. 26).



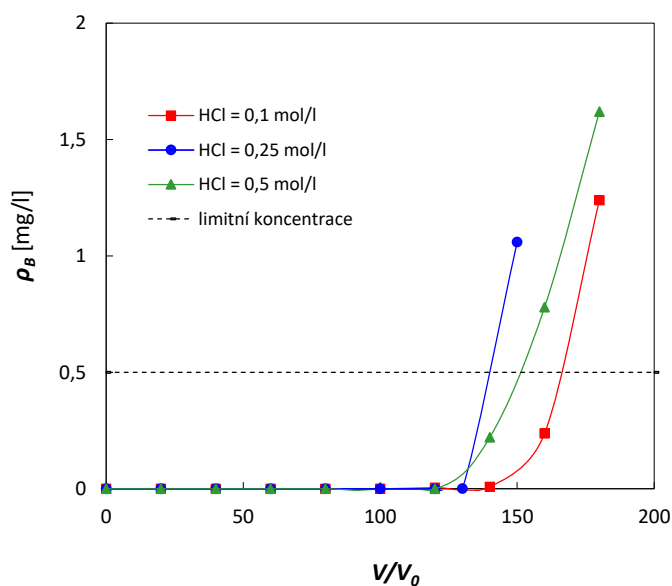
Obr. 26: Porovnání užitečných kapacit sorbentů při odstraňování B(III) z modelového roztoku o vstupní koncentraci boru 1,5 mg/l a chloridů 200 mg/l, při různých specifických zatíženích a koncentracích kyseliny chlorovodíkové při regeneraci

Při vstupní koncentraci boru 5 mg/l bylo k desorpcím boritanů použito deset kolonových objemů kyseliny chlorovodíkové o různých koncentracích (0,1; 0,25 a 0,5 mol/l), u perličkového sorbentu i 1 mol/l. Průběhy sorpčních fází, po provedených regeneracích, jsou znázorněny na následujících grafech (Obr. 27 až 29). Kondicionace sorbentů byla provedena šesti kolonovými objemy hydroxidu sodného o koncentraci 0,5 mol/l. Sorpční fáze byly provozovány s modelovým roztokem o vstupní koncentraci boru 5 mg/l a chloridů 200 mg/l při specifickém zatížení 6 m³/(m³·h). U všech sledovaných sorbentů bylo maximální pronikání boru do upraveného roztoku nižší než 0,05 mg/l. Perličkový sorbent je vhodné regenerovat kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,5 mol/l (Obr. 27).

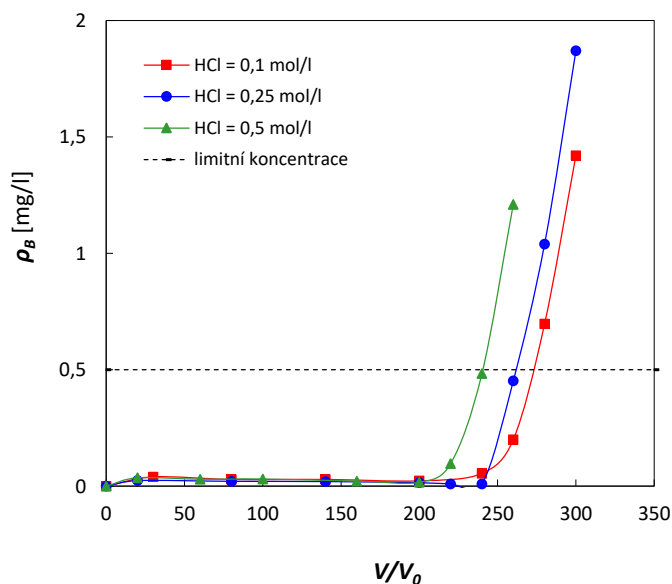


Obr. 27: Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové na průběh sorpční fáze sorbentu Purolite D 4123 při odstraňování B(III) z modelového roztoku o vstupní koncentraci boru 5 mg/l a chloridů 200 mg/l, při specifickém zatížení 6 m³/(m³·h)

U sorbentů ve formě vláken (Obr. 28 a 29) byla nejvyšší sorpční účinnost zjištěna po regeneraci kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,1 mol/l.

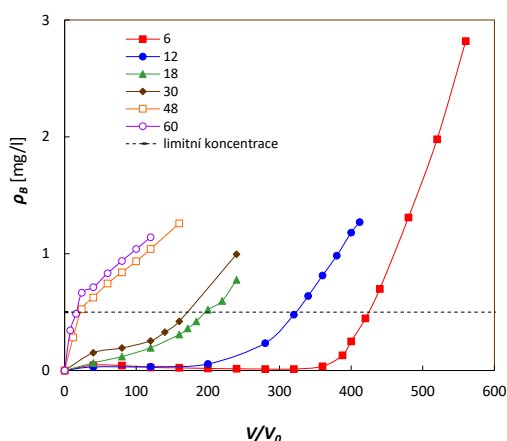


Obr. 28: Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové na průběh sorpční fáze sorbentu *DS 248 pp* při odstraňování B(III) z modelového roztoku o vstupní koncentraci boru 5 mg/l a chloridů 200 mg/l, při specifickém zatížení 6 m³/(m³·h)

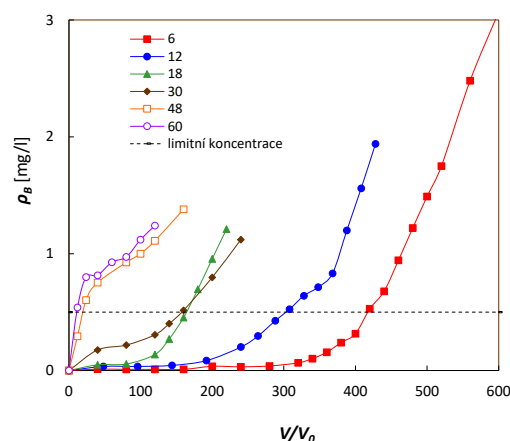


Obr. 29: Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové na průběh sorpční fáze sorbentu *DS 248 v* při odstraňování B(III) z modelového roztoku o vstupní koncentraci boru 5 mg/l a chloridů 200 mg/l, při specifickém zatížení 6 m³/(m³·h)

Na Obr. 30 jsou zobrazeny průběhy sorpčních fází u sorbentu Purolite D 4123, při rozdílných specifických zatíženích, regenerovaném roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentracích 0,1 nebo 0,5 mol/l.



HCl = 0,1 mol/l

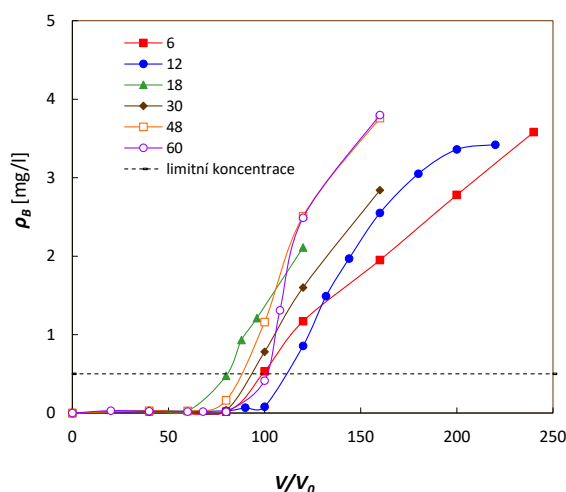


HCl = 0,5 mol/l

Obr. 30: Vliv specifického zatížení na průběh sorpční fáze sorbentu Purolite D 4123 při odstraňování B(III) z roztoku o vstupní koncentraci boru 5 mg/l a chloridů 200 mg/l, po regeneraci kyselinou chlorovodíkovou o koncentracích 0,1 a 0,5 mol/l

Hodnoty specifického zatížení [$\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$] jsou v legendě vyjádřeny číselnými hodnotami

Na Obr. 31 jsou zobrazeny průběhy sorpčních fází při rozdílných specifických zatíženích u sorbentu DS 248 pp regenerovaném roztokem kyseliny chlorovodíkové (0,1 mol/l).



Obr. 31: Vliv specifického zatížení na průběh sorpční fáze sorbentu DS 248 pp při odstraňování B(III) z roztoku o vstupní koncentraci boru 5 mg/l a chloridů 200 mg/l po regeneraci HCl (0,1 mol/l)

Hodnoty specifického zatížení [$\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$] jsou v legendě vyjádřeny číselnými hodnotami

Závěrem lze konstatovat, že použití vláknitých sorbentů je vhodnou alternativou při odstraňování boritanů z mořské vody. Je nutné mít na zřeteli, že přes výhody těchto sorbentů, kde je dostačující nižší dávka regeneračních činidel, možnost pracovat i při specifickém zatížení $60 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ se vstupní koncentrací boru 5 mg/l, což u perličkového sorbentu není možné, je na zvážení, zda při použití těchto vláknitých sorbentů v kolonovém uspořádání nebude docházet během provozu k nežádoucímu zvyšování tlakových ztrát ve vrstvě sorbentu. U sorbentů ve formě vláken je nutno zmínit jejich vyšší cenu oproti sorbentům ve formě perliček.

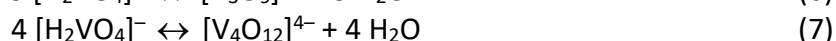
3.3. Oxoanionty vanadu

V přírodních vodách se vanad obvykle vyskytuje v koncentracích dosahujících jednotek až desítek $\mu\text{g/l}$. Patří mezi esenciální prvky nezbytné pro život, přičemž optimální koncentrace nejsou doposud známy. Ve vyšších koncentracích má naopak toxické účinky. Jelikož je vanad obsažen v ropě a uhlí, tak jeho vyšší koncentrace v povrchových vodách přicházejí v úvahu v okolí hutních a petrochemických závodů. Nejvyšší přípustná koncentrace vanadu 0,1 mg/l je limitována pro vody vhodné pro závlahu [2].

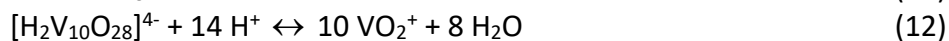
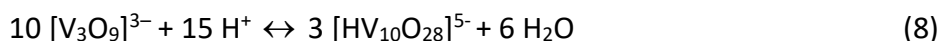
V závislosti na koncentraci a pH roztoku se vanad vyskytuje v různých iontových formách. Bylo zjištěno, že monomerní vanadičnanové anionty jsou přítomny pouze ve velmi zředěných roztocích. Při vyšších koncentracích kyselých roztoků dochází k jejich polymerizaci.

Výskyt různých forem vanadičnanů a polyvanadičnanů v závislosti na pH a celkové koncentraci vanadu vyjadřují následující protonizační a kondenzační rovnováhy [44]:

V alkalickém roztoku:



V kyselém roztoku:



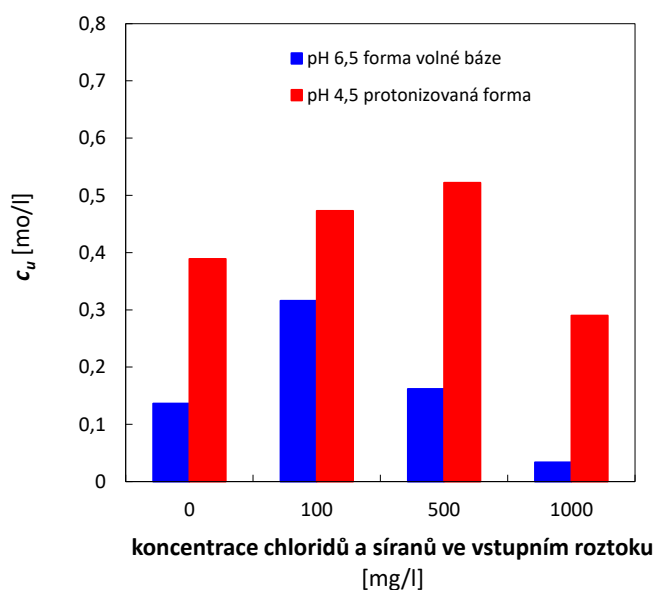
Výzkum v oblasti odstraňování oxoaniontů vanadu byl na Ústavu energetiky zaměřen nejen na sledování sorbentů ve formě perliček [45 – 47, **příloha 8**], ale i ve formě vláken [48]. V této práci jsou porovnány tři typy sorbentů (slabě bazický anex, sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou a sorbent s diethanolaminovou funkční skupinou). Odstraňování vanadu ve formě vanadičnanu bylo sledováno při specifickém zatížení $6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Z hlediska komplexního pohledu na účinnost odstranění oxoaniontů vanadu byla sledována účinnost desorpce vanadu ze sorbentů.

Sorpce V(V) na sorbentu s **1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou** byla sledována jak v protonizované formě, tak i ve formě volné báze. Možnost použití obou výchozích forem sorbentu vyplývá z rozsahu hodnot pH 2 až 7, při kterých dochází k tvorbě diolových komplexů mezi oxoaniontem kovu a hydroxylovými skupinami funkční skupiny, které se nachází v *cis* poloze (tabulka 7).

Kolonové dynamické pokusy byly provedeny s roztoky obsahujícími vanad o koncentraci 5 mg/l v přítomnosti chloridů a síranů (Obr. 32). Pokud byl použit sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při vstupní hodnotě pH 4,5; tak při sorpci V(V) z roztoku obsahujícího chloridy a sírany v rozmezí 0 až 500 mg/l se užitkové kapacity nepatrně zvyšovaly, ale se vzrůstající koncentrací doprovodných aniontů na 1000 mg/l se snížila užitková kapacita o 44 %.

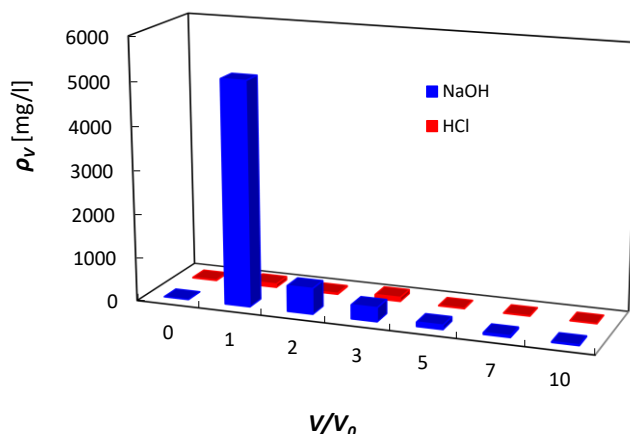
Při užití tohoto sorbentu ve formě volné báze, kde byla použita vstupní hodnota roztoku pH 6,5 (Obr. 32), docházelo s rostoucí koncentrací doprovodných aniontů (100 až 1000 mg/l) k výraznému poklesu užitečných kapacit až o 90 %. V tomto případě se jedná o obecný jev konkurenční sorpce doprovodných aniontů, kdy s rostoucí koncentrací doprovodných aniontů ve vstupním roztoku klesá počet zpracovaných kolonových objemů vstupního roztoku, a tím i sorpční účinnost sorbentu.

Porovnáním zjištěných užitečných kapacit sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou vyplývá, že pro sorpci V(V) je vhodnější použít protonizovanou formu sorbentu. Vysvětlení dosažených lepších výsledků v protonizované formě je ve dvojím mechanismu odstranění vanadu oproti formě volné báze (viz. kapitola 3).



Obr. 32: Porovnání vlivu použité formy sorbentu a vlivu doprovodných aniontů (chloridů a síranů) na výši užitečné kapacity sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou při sorpci V(V) z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 5 mg/l

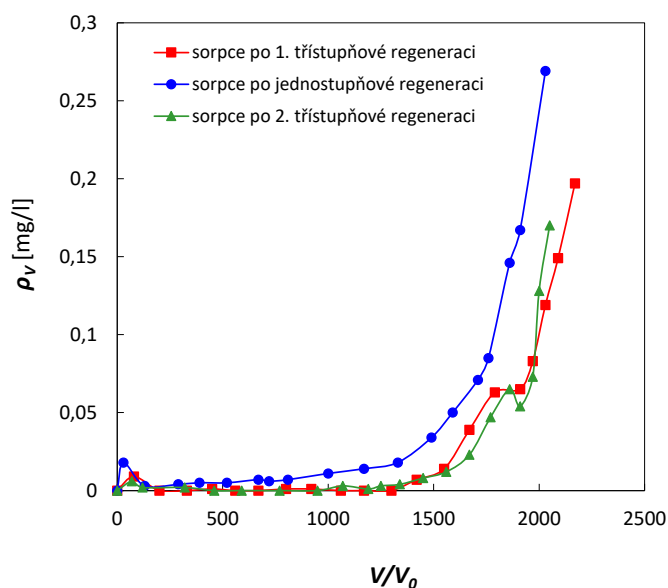
K desorpci V(V) ze sorbentu byl zvolen roztok hydroxidu sodného, jelikož komplex vanadu s funkční skupinou sorbentu je stabilní v kyselém prostředí a v alkalickém se rozkládá [49]. Desorpce vanadu (Obr. 33) byla provedena 10 V/V₀ roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/l. Během desorpce bylo vytěsněno 97 % veškerého zachyceného vanadu. Při následné kondicionaci sorbentu 10 V/V₀ HCl (1 mol/l), kterou byl sorbent převeden opět do výchozí formy, se vytěsnilo zbylé množství vanadu.



Obr. 33: Průběh desorpce vanadu při regeneraci sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou pomocí 10 V/V_0 1 NaOH (1 mol/l) a kondicionací 10 V/V_0 HCl (1 mol/l) po sorpci V(V) z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 5 mg/l a sírany o koncentraci 100 mg/l, při vstupní hodnotě pH 6,5

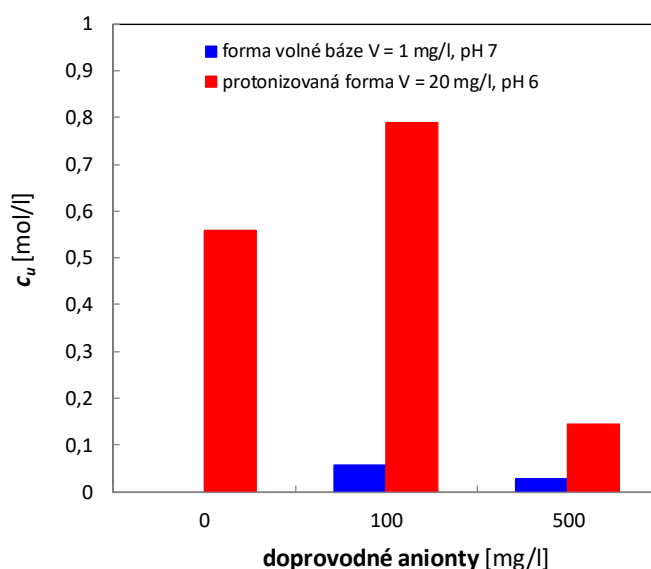
Jelikož během kondicionace sorbentu do protonizované formy docházelo k vytěsňování vanadu ze sorbentu (Obr. 33), je otázkou: „Jak správně provést regeneraci sorbentu při jeho použití ve formě volné báze?“ Byly provedeny pokusy, při kterých byla porovnána možnost sorpce vanadu ve formě volné báze pouze po jednostupňové regeneraci (Obr. 34) pomocí 10 V/V_0 NaOH (1 mol/l) oproti třístupňové regeneraci. Při sorpcích V(V), provedených po jednostupňové regeneraci, docházelo k poklesu užitečných kapacit zhruba o 10 %. Taktéž během sorpce docházelo ke zvýšenému pronikání vanadu do upravovaného roztoku. Během několika následných jednostupňových regenerací docházelo s každým pracovním cyklem ke snížení sorpční účinnosti sorbentu, až sorbent nebyl schopen odstranit vanad pod limitní koncentraci 0,1 mg/l.

Po opakovaném užití třístupňové regenerace, kdy bylo v každém stupni použito 10 kolonových objemů regeneračního roztoku, NaOH (1 mol/l) → HCl (1 mol/l) → NaOH (1 mol/l), byly dosažené užitečné kapacity sorbentu ve formě volné báze shodné (Obr. 34), a proto je vhodné k převádění sorbentu do formy volné báze použít třístupňovou regeneraci.



Obr. 34: Srovnání průběhu sorpce $V(V)$ z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 5 mg/l a sírany o koncentraci 100 mg/l, při vstupní hodnotě pH 6,5 po třístupňové nebo jednostupňové regeneraci sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou

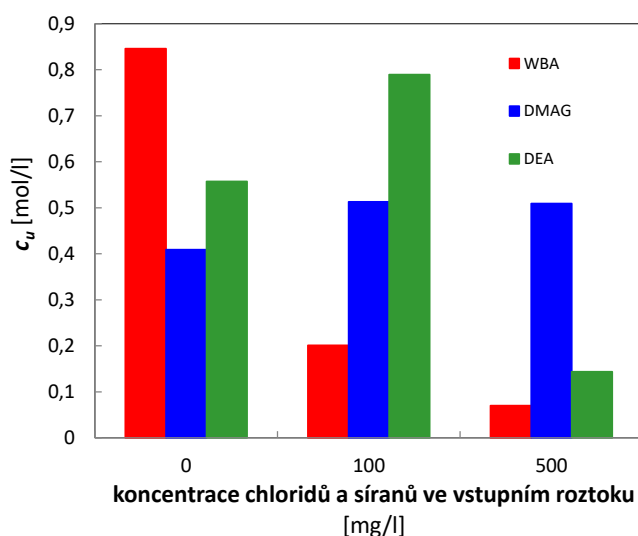
Při sorpci oxoaniontů vanadu na **sorbentu s diethanolaminovou funkční skupinou** (Obr. 15) dochází k tvorbě polyolových komplexů mezi hydroxylovými skupinami funkční skupiny a oxoanionty vanadu. Sorbent použitý v protonizované formě odstraňuje oxoanionty vanadu i iontovou výměnou. V rozmezí doprovodných aniontů 100 až 500 mg/l docházelo při pH 6 k výraznému poklesu užitečných kapacit z 0,79 na 0,15 mol/l (Obr. 35). Optimální použití tohoto sorbentu je v protonizované formě při sorpci $V(V)$ z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 20 mg/l, chloridy a sírany o maximálních koncentracích 100 mg/l. Odstraňování $V(V)$ pomocí tohoto sorbentu ve formě volné báze je nevhodné při pH 7, protože při vstupní koncentraci vanadu vyšší než 1 mg/l nedocházelo k odstranění vanadu pod limitní koncentraci 0,1 mg/l. Desorpce vanadu pomocí 10 V/V_0 NaOH (1 mol/l) byla účinná. Do čtvrtého kolonového objemu se desorbovalo více než 98,5 % zachyceného vanadu sorbentem.



Obr. 35: Porovnání vlivu použité formy sorbentu s diethanolaminovou funkční skupinou a vlivu doprovodných aniontů na výši užitečné kapacity při sorpci $V(V)$

Ke srovnání byl použit makroporézní **slabě bazický anex v protonizované** formě s poly(styren-co-divinylbenzenovou) matricí obsahující terciární aminovou funkční skupinu. Vliv přítomnosti chloridů a síranů, o koncentracích 100 a 500 mg/l, na výši užtkové kapacity slabě bazického anexu, byl sledován při sorpci V(V) z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 20 mg/l při vstupní hodnotě pH 6 (Obr. 36). Slabě bazický anex obecně není selektivní k oxoaniontům vanadu, a proto během pracovní fáze docházelo ke konkurenční sorpci chloridů a síranů, která výrazně snižovala sorpční účinnost anexu vůči oxoaniontům vanadu.

Desorpce vanadu byla účinná použitím 10 V/V₀ NaOH (1 mol/l). Při protonizaci anexu kyselinou chlorovodíkovou docházelo ke zbytkovému vytěšňování vanadu od 0,5 do 4,4 mg/l.



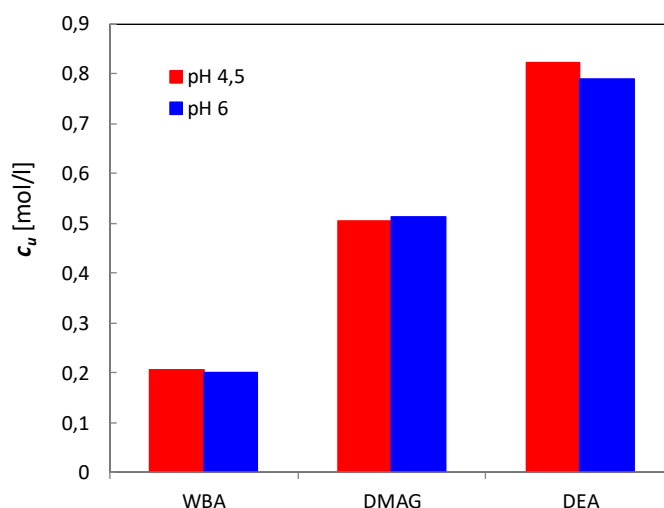
Obr. 36: Vliv přítomnosti doprovodných aniontů na výši užtkové kapacity sorbentů při sorpci V(V) z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 20 mg/l při vstupní hodnotě pH 6

Závěrem lze konstatovat, že všechny sledované sorbenty je možno použít k odstranění oxoaniontů vanadu z vodných roztoků. U všech tří sorbentů je desorpce V(V) pomocí 10 V/V₀ NaOH (1 mol/l) účinná, v případě užití sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze je vhodné provádět třístupňovou regeneraci.

Při sorpci V(V) se vstupní koncentrací vanadu 20 mg/l je vhodné volit užití sorbentů v tomto pořadí (Obr. 36):

- **bez přítomnosti chloridů a síranů:** WBA > DEA > DMAG
- **v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 100 mg/l:** DEA > DMAG > WBA
- **v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 500 mg/l:** DMAG > DEA > WBA.

Vliv pH vstupního roztoku na výši užtkové kapacity, při sorpci V(V) z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 20 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 100 mg/l, byl při hodnotách pH 4,5 a 6 pro jednotlivé sorbenty srovnatelný (Obr. 37).



Obr. 37: Vliv vstupní hodnoty pH na výši užitečných kapacit sorbentů v protonizované formě při sorpci V(V) z roztoku obsahujícího vanad o koncentraci 20 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 100 mg/l

Při pokusech se sorbentem s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou byla při sorpci V(V) sledována barevná změna sorbentu. Horní vrstva sorbentu se barvila žlutě a postupně se měnila na zelenou, která byla připisována redukci V(V) na V(IV) reakcí se sacharidickou funkční skupinou sorbentu (oxidací sorbentu) a vzniku smíšených polyaniontů vanadu. Na základě těchto úvah byla sledována možnost odstranění vanadu ve formě V(IV) po elektrochemické redukci. Redukce vanadičnanu probíhala v potenciostatickém módu. Potenciál pracovní elektrody byl udržován na hodnotě $-1,5$ V. Po elektrochemické redukci V(V) na V(IV) byla zkoumána na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou separace V(IV) a W(VI) (**příloha 8**).

3.4. Oxoanionty wolframu

Wolfram se může vyskytovat v odpadech z hutního průmyslu, jelikož je součástí ocelí, tak i z elektrotechnického průmyslu, kde je používaným materiálem pro vlákna žárovek. Používá se i ve sklářském a keramickém průmyslu. Wolfram nemá ve vodách zvláštní hydrochemický ani hygienický význam, obvykle se nestanovuje a jeho koncentrace není limitována v žádném druhu vod [2].

Odstraňování wolframu ve formě wolframů, je specifické tím, že některé formy wolframů nejsou stabilní. Z dostupných forem wolframů, kterými jsou wolfram, heptawolfram a dodekawolfram, byly sledovány wolfram a dodekawolfram. Přičemž stabilita heptawolframu je nízká a podle daného pH roztoku dochází k jeho přeměně na jednoduchý wolfram či dodekawolfram [50 – 52].

Sledování stability polymerních forem wolframu je možné díky schopnosti vazby W–O–W absorbovat záření o vlnové délce okolo 258 nm. Platí, že čím složitější je struktura polywolframu, tím intenzivněji pohlcuje záření [50]. Bylo zjištěno, že dodekawolfram je stabilní v rozmezí pH 2 – 7,5. Při hodnotě pH 8 dochází k jeho pozvolnému rozkladu na jednoduchý wolfram. V alkalické oblasti je stabilní jednoduchý wolfram. V kyselé oblasti jednoduchý wolfram velmi rychle polykondenzuje na heptawolfram, který následně pomalu přechází na dodekawolfram.

Abychom zabránili neustálým změnám složení roztoku wolframu, je vhodné pro jeho přípravu použít jednoduchý wolfram v alkalické oblasti pH a dodekawolfram v kyselé oblasti pH.

V přítomnosti chloridů a síranů v roztoku wolframu bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací těchto aniontů (od 100 do 1000 mg/l) v roztoku wolframu docházelo v kyselé oblasti pH k pomalejší polykondenzaci než v roztocích samotného wolframu [51].

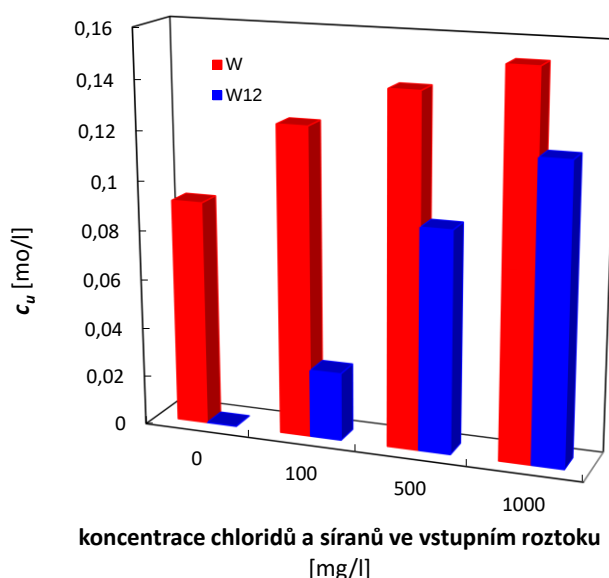
V přítomnosti chloridů a síranů v roztoku dodekawolframu v kyselé oblasti pH docházelo s jejich rostoucí koncentrací (100 až 1000 mg/l) během jednoho týdne k výraznějšímu snižování absorbance. Při rozpadu dodekawolframu se uvolňuje proton, pH roztoku se snižuje a zbývající polywolframy jsou opět stabilní. Pokud je ale ve velkém přebytku přítomen síran, může uvolněné protony zachytit a může dojít k dalšímu rozpadu molekul dodekawolframu [51].

Na základě těchto poznatků byly provedeny kolonové dynamické pokusy s jednoduchým wolframem Na_2WO_4 a dodekawolframem $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ v přítomnosti chloridů a síranů (Obr. 38). Byl sledován vliv pH vstupního roztoku na sorpční účinnost sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou. Při použití tohoto sorbentu musíme vycházet z optimálních podmínek tvorby polyolových komplexů s wolframem [53], které jsou v oblasti hodnot pH 1 až 6 (tabulka 7). Podle těchto podmínek je pro sorpci wolframů vhodné použít protonizovanou formu sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou, kde mechanismus jejich zachycení spočívá nejen v tvorbě komplexu s hydroxylovými skupinami, ale i na iontové výměně.

K porovnání účinnosti sorpce jednoduchého wolframu a dodekawolframu na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou byla zvolena pH hodnota vstupního roztoku 6. Z hlediska stability jednoduchého wolframu, který je stabilní od pH > 8 bylo předpokládáno, že při pH 6 polykondenzuje na heptawolfram. Sledování

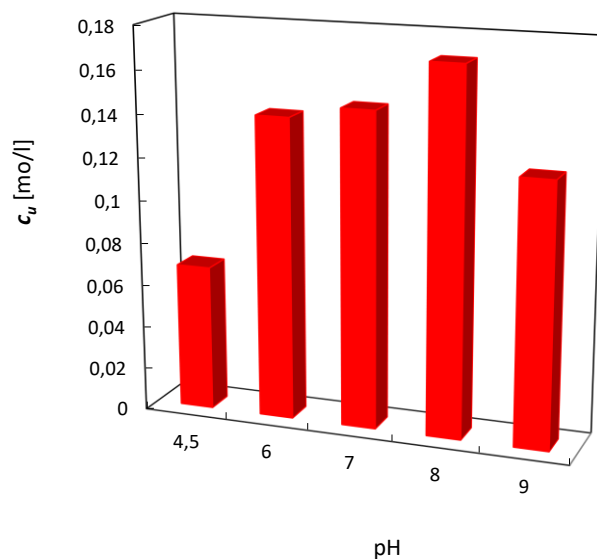
sorpce wolframanů bylo prováděno při specifickém zatížení $6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, přičemž 10 litrů vstupního roztoku bylo zpracováno za necelých 56 hodin. Dle Burdy [50] dochází k úplnému převedení heptawolframanu na dodekawolframan během týdne, a proto se předpokládá, že během 56 hodin nedošlo k převedení na dodekawolframan.

V případě dodekawolframanu byly zvoleny podmínky, za kterých by nemělo docházet k jeho rozpadu. Z naměřených výsledků vyplývá, že samotný dodekawolframan z hlediska své rozměrné struktury oproti jednoduchému wolframanu nebyl sorbentem zachycen. Pokud byly v roztoku dodekawolframanu přítomny chloridové a síranové ionty, docházelo ke zvyšování sorpce. Tento nezvyklý jev, kdy růstem iontové síly roztoku dochází k zvyšování stupně zachycení wolframanu, lze vysvětlit právě na základě pokusů [51], při kterých bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací síranů ve vstupním roztoku dochází k rozpadu dodekawolframanu, a tudíž vzniká vhodnější forma wolframanu k sorpci na tomto sorbentu.



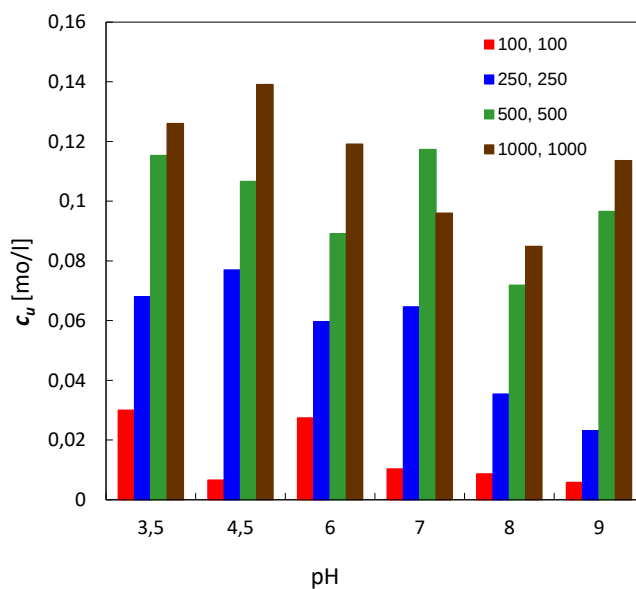
Obr. 38: Porovnání vlivu doprovodných aniontů na výši užité kapacity sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při sorpci W(VI) z roztoku obsahujícího wolfram o koncentraci 20 mg/l při pH 6 (W – wolframan, W12 – dodekawolframan)

Při sledování vlivu pH vstupního roztoku, v rozmezí pH 4,5 až 9, na účinnost sorpce wolframanů v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 500 mg/l (Obr. 39) bylo zjištěno, že wolframan v kyselé oblasti přechází na dodekawolframan, a proto byla účinnost sorpce nejnižší. Nejvyšší sorpční účinnosti bylo dosaženo při pH 8, kde je wolframan stabilní a sorbent, stále v protonizované formě, vytváří diolové komplexy s wolframanem. Při hodnotě pH 9 je ve vstupním roztoku sice přítomný wolframan, ale pokles užité kapacity sorbentu je způsoben převáděním sorbentu do formy volné báze, která není vhodná k odstranění wolframanů z roztoku.



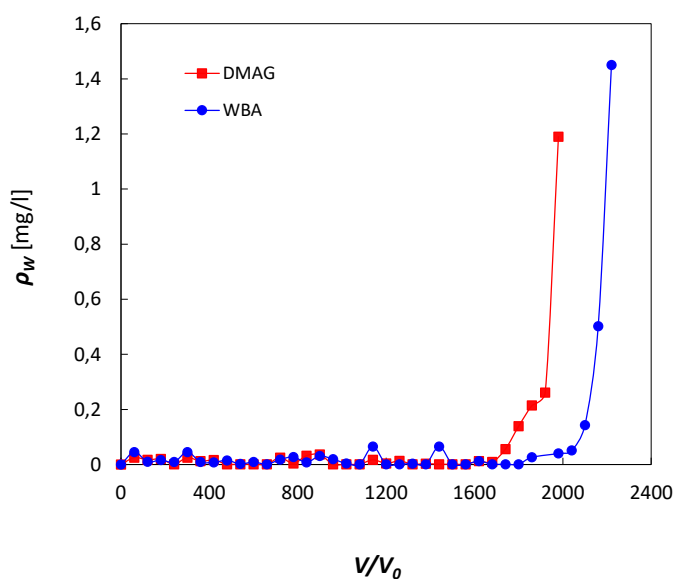
Obr. 39: Vliv pH vstupního roztoku na výši užité kapacity sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou při sorpci W(VI) z roztoku obsahujícího wolfram o koncentraci 20 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l

Při pokusech s roztokem dodekawolframanu (Obr. 40), který je stabilní v neutrálním a kyselém prostředí, byl sledován nejen vliv pH hodnoty vstupního roztoku, ale i vliv doprovodných iontů na výši užité kapacity. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací doprovodných iontů (chloridů a síranů) dochází k růstu užité kapacity, což také koresponduje s výsledky [51], potvrzujícími, že zvyšující se koncentrace síranů ve vstupním roztoku dodekawolframanu vede k jeho rychlejšímu rozpadu.

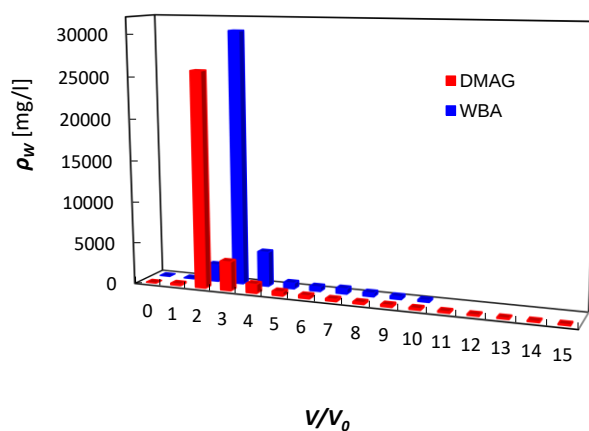


Obr. 40: Vliv pH vstupního roztoku na výši užité kapacity sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou při sorpci dodekawolframanu W(VI) z roztoku obsahujícího wolfram o koncentraci 20 mg/l a různé koncentrace doprovodných aniontů; koncentrace doprovodných aniontů (chloridy, sírany) ve vstupním roztoku jsou vyjádřené v legendě v mg/l

Ke srovnání sorpční účinnosti sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou byl použit slabě bazický anex v protonizované formě (Obr. 14). Kolonové dynamické pokusy byly provedeny se vstupním roztokem obsahujícím wolfram o koncentraci 20 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l při hodnotě pH roztoku 7. Z následujícího obrázku (Obr. 41) je znatelné, že účinnost odstranění oxoaniontů wolframu je u slabě bazického anexu nepatrně vyšší, s užitečnou kapacitou 0,22 mol/l anexu, oproti sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou, u kterého byla užitečná kapacita 0,19 mol/l sorbentu. U obou sorbentů byla provedena účinná desorpce oxoaniontů wolframu deseti až patnácti kolonovými objemy roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol/l (Obr. 42). Z těchto výsledků vyplývá, že oxoanionty wolframu v přítomnosti chloridů a síranů lze odstranit jak pomocí sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou, tak i slabě bazickým anexem v protonizované formě.



Obr. 41: Průběh sorpce W(VI) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě a slabě bazickém anexu v protonizované formě, při pH 7 z roztoku obsahujícího wolfram o koncentraci 20 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l

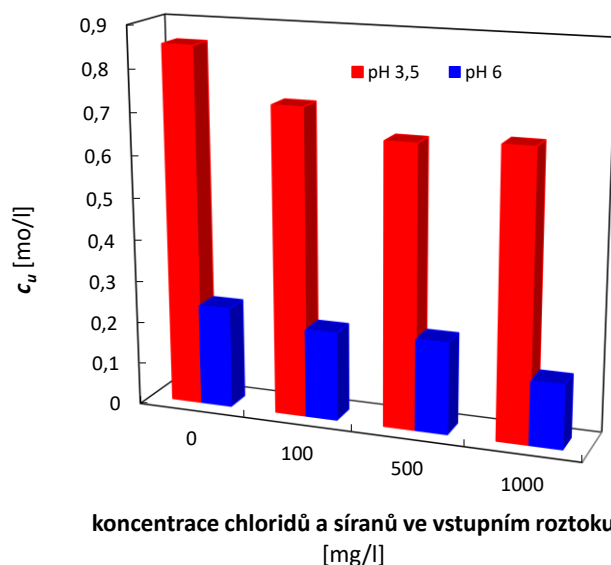


Obr. 42: Desorpce wolframu ze sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou a slabě bazického anexu po sorpci W(VI) na sorbentech v protonizovaných formách, při pH 7 z roztoku obsahujícího wolfram o koncentraci 20 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l

3.5. Oxoanionty molybdenu

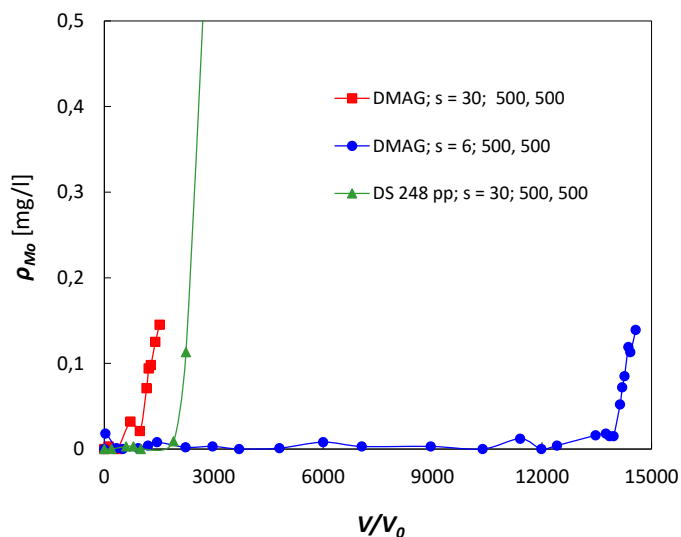
Molybden patří mezi esenciální mikroprvky nezbytné pro vývoj rostlin a živočichů. Je obsažen v odpadních vodách z povrchové úpravy kovů, může se také vyskytovat v odpadech z hutních závodů, ze sklářského, keramického a elektrotechnického průmyslu. Vyskytuje se v řadě oxidačních stupňů, z nichž jsou nejstálější molybdenany. Redukovat Mo(VI) je poměrně obtížné, vyskytuje se proto ve vodách ve slabě kyselém až alkalickém prostředí převážně v aniontové formě MoO_4^{2-} a HMoO_4^- , avšak při vyšších koncentracích a v závislosti na hodnotě pH se může polykondenzací tvořit řada polyaniontů (například trimolybdenan $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ nebo heptamolybdenan $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) [2].

Odstraňování molybdenu ve formě molybdenanu bylo sledováno na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě (**příloha 9**). Výchozí forma sorbentu vychází z možnosti tvorby diolových komplexů s molybdenany [55], které se tvoří v rozmezí hodnot pH 1 až 6 (tabulka 7). V rámci výzkumu byl sledován vliv vstupní pH hodnoty roztoku při pH 3,5 a 6. Na následujícím obrázku (Obr. 43) je patrné, že vstupní hodnota pH 3,5 je vhodnější. V případě sledování vlivu doprovodných aniontů (chloridů a síranů) v rozmezí 100 až 1000 mg/l docházelo k nepatrnému poklesu užtkové kapacity.



Obr. 43: Porovnání vlivu doprovodných aniontů na výši užtkové kapacity sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při sorpci Mo(VI) z roztoku obsahujícího molybden o koncentraci 20 mg/l, při pH 3,5 a 6

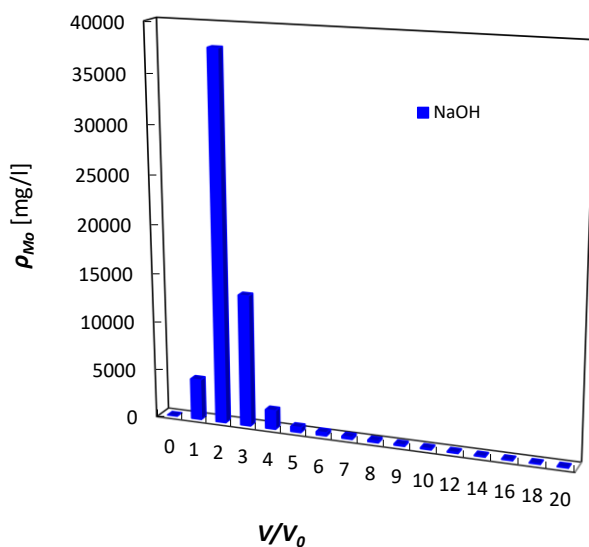
Pokud byl, jako v případě odstraňování boritanů, použit tento sorbent v protonizované formě ve formě vláken (*DS 248 pp*) k odstraňování molybdenanů z roztoku obsahujícího molybden o koncentraci 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l, při specifickém zatížení $30 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, pak zjištěná užtková kapacita byla 0,12 mol/l sorbentu. Při zvýšení specifického zatížení u perličkového sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou z 6 na $30 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ došlo k výraznému snížení užtkové kapacity z 0,78 mol/l na 0,07 mol/l (Obr. 44). Proto je vhodnou volbou, při odstraňování molybdenanů, užití perličkového sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou při specifickém zatížení $6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$.



Obr. 44: Průběh sorpce Mo(VI) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 3,5

Vstupní roztok: Mo = 5 mg/l, Cl⁻ = 500 mg/l, SO₄²⁻ = 500 mg/l

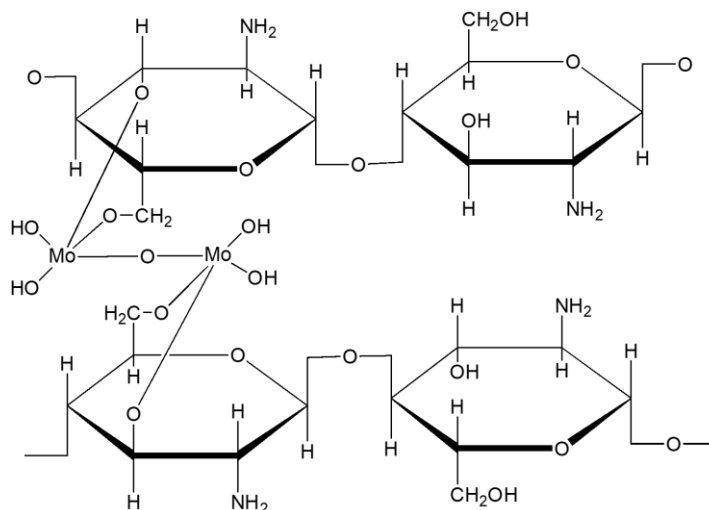
K desorpci molybdenanů ze sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou je nutno použít 20 kolonových objemů roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol/l (Obr. 45).



Obr. 45: Desorpční křivka molybdenu při regeneraci sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou 20 V/V₀ NaOH (1 mol/l) po sorpci Mo(VI) z roztoku obsahujícího molybden o koncentraci 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l při hodnotě pH 3,5

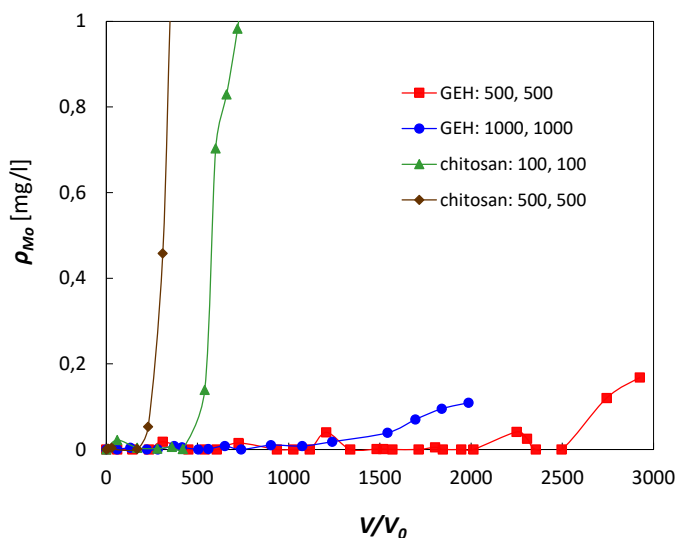
Jednou z dalších možností, odstraňování oxoaniontů molybdenu, je použití chitosanu ve formě perliček nebo vláken [54 a 55]. Jedná se o bazický polysacharid, který je hydrofóbní a nerozpustný ve většině organických rozpouštědel. Připravuje se deacetylací chitinu, který se získává z krabích krunýřů nebo z některých druhů hub.

I když monomerní jednotka chitosanu obsahuje pouze 2 OH-skupiny, které nestačí k vytvoření stabilního komplexu, byla zjištěna účinná sorpce molybdenanů na zesítěném chitosanu, který je schopen reagovat s oxoanionty molybdenu při tvorbě stabilních binukleárních nebo polynukleárních komplexů [55]. Požadovaný počet 4 OH-skupin ve vhodné konfiguraci binukleárního komplexu byl nejspíš využit ze dvou sousedních chitosanových řetězců (Obr. 46), které jsou zesíťováním fixovány těsně vedle sebe (**příloha 2**).



Obr. 46: Bi - nebo polynukleární komplexy Mo s chitosanem [55]

V této práci byl použit chitosan Chitoparl CR-CH [56] v protonizované formě, po kondicionaci roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol/l. Z anorganických sorbentů byl vybrán sorbent na bázi hydratovaného oxidu železitého (GEH) [38]. Kolonové dynamické pokusy byly provedeny s modelovými roztoky Mo(VI) při vstupní koncentraci molybdenu 5 mg/l v přítomnosti chloridů a síranů (Obr. 47). U obou sorbentů bylo docíleno zachycení oxoaniontů molybdenu. Vyšší účinnosti, v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 500 mg/l, bylo dosaženo při užití anorganického sorbentu GEH s užitečnou kapacitou 0,17 mol/l sorbentu, Za těchto podmínek byla u chitosanu zjištěná užitečná kapacita pouze 0,01 mol/l chitosanu.



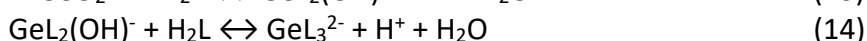
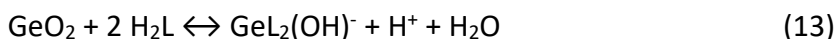
Obr. 47: Odstraňování Mo(VI) pomocí chitosanu a anorganického sorbentu GEH z roztoku obsahujícího molybden o koncentraci 5 mg/l v přítomnosti doprovodných aniontů při pH 4,5
koncentrace doprovodných aniontů (chloridy, sírany) ve vstupním roztoku jsou vyjádřeny v legendě v mg/l

3.6. Oxoanionty germania

Germanium je ve stopových koncentracích velmi rozšířené, jeho minerály jsou vzácné. Používá se pro výrobu polovodičů. Je řazeno mezi polokovy. Do tvorby vazeb může zapojit čtyři valenční elektrony a vykazovat tak oxidační stav IV. Tato forma je nejstabilnější a běžně tvoří komplexní sloučeniny s koordinačním číslem 6 [57].

Oxid a hydroxid germaničitý nejsou příliš stabilní. Germaničité soli hydrolyzují za vzniku hydroxokomplexu.

Vznik mononukleárních komplexů byl pozorován při reakci Ge(IV) s různými organickými ligandy. Reakce mezi kyselinou germaničitou a oligoalkoholy ve vodných roztocích probíhá ve dvou stupních podle následujících reakcí [58]:

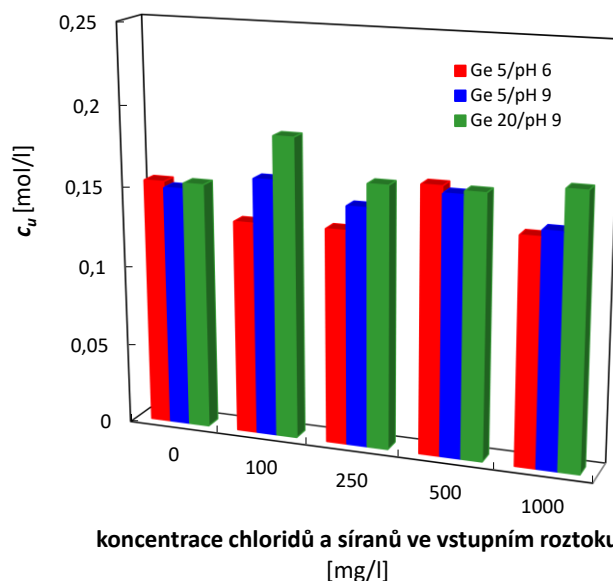


Reakce podle rovnice (14) probíhá v alkalickém prostředí při $\text{pH} > 10$, v kyselém prostředí se komplexy nevytvářejí.

Odstraňování oxoaniontů germania bylo sledováno pomocí sorbentu majícího 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinu. Během kolonových dynamických experimentů byla zjišťováno, zda je vhodnější použití sorbentu v protonizované formě nebo ve formě volné báze, jaké je optimální pH sorpčního roztoku, a také byl sledován vliv koncentrace germania a doprovodných aniontů na výši užitečné kapacity (**příloha 10**).

Oxoanionty germania vytváří komplexy s funkční skupinou sorbentu v alkalické oblasti v rozmezí hodnot pH 6 až 12 (tabulka 7), a proto je vhodné použít sorbent ve formě volné báze, kde mechanismus zachycení oxoaniontů germania spočívá v tvorbě komplexu s hydroxylovými skupinami sorbentu [58].

Při volbě výchozí formy sorbentu bylo potvrzeno, že k úspěšnému odstranění oxoaniontů germania musí být použit sorbent ve formě volné báze. Při sledovaných hodnotách pH 6 a 9 vstupního roztoku se zjištěné hodnoty užitečných kapacit výrazně nelišily. Přítomnost chloridů a síranů ve vstupních roztocích nesnižovala účinnost sorpce oxoaniontů germania. Efektivní desorpce oxoaniontů germania bylo dosaženo 7 kolonovými objemy kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol/l (Obr. 48).



Obr. 48: Porovnání vlivu doprovodných aniontů na výši užité kapacity sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při sorpci Ge(IV) z roztoků obsahujících germanium o koncentracích 5 nebo 20 mg/l při pH 6 a 9

Ke srovnání byl vybrán sorbent s diethanolaminovou funkční skupinou, který byl převeden také do formy volné báze. Byly odzkoušeny vstupní hodnoty roztoku pH 8,5 a 11. Účinného odstranění oxoaniontů germania nebylo docíleno při vstupní koncentraci germania 1 mg/l v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 100 mg/l, ani při následném snížení koncentrace germania na 0,5 mg/l. Ve všech případech docházelo od samého začátku sorpční fáze k pronikání vstupní koncentrace germania.

Z anorganických sorbentů byl, pro selektivní odstranění Ge (IV) oxoaniontů, úspěšně použit kompozitní sorbent CeO_2/XAD 7. Vstupní hodnota roztoku pH 9 byla zjištěna jako optimální pro odstranění oxoaniontů germania z vodných roztoků. Přítomnost chloridů a síranů v roztocích v rozmezí koncentrací od 100 mg/l do 1000 mg/l neměly vliv na výši užitečných kapacit. Při vstupní koncentraci germania 3 mg/l byla užitečná kapacita přibližně 1,1 g/l sorbentu. Pokud byl sledován vliv specifického zatížení v rozmezí 3 až 24 $m^3/(m^3 \cdot h)$ na výši užitečných kapacit, při vstupní koncentraci germania 3 mg/l a koncentracích chloridů a síranů 100 mg/l, bylo dosaženo obdobných užitečných kapacit (1,0 – 1,1 g/l) v rozmezí specifických zatížení 3 až 12 $m^3/(m^3 \cdot h)$ [59].

3.7. Oxoanionty antimonu

Antimon se obvykle vyskytuje společně s arsenem. Má i podobnou toxicitu jako arsen. Patří mezi potenciální karcinogeny. Koncentrace antimonu se v přírodních vodách pohybují v jednotkách až stovkách ng/l [2].

Antimon se používá v metalurgickém, polygrafickém, keramickém a sklářském průmyslu, je součástí ochranných povlaků na některých kovech, pájek, některých léčiv, může se používat jako přísada do přípravků zpomalujících hoření nebo katalyzátor při výrobě plastů, odkud se může dostat do odpadních vod a do výrobků z tohoto materiálu. Bylo zjištěno, že pitná voda uchovávaná několik měsíců při vyšší teplotě v PET lahvích může být významně obohacena antimonem, protože při jejich výrobě se používá oxid antimonitý jako katalyzátor [2].

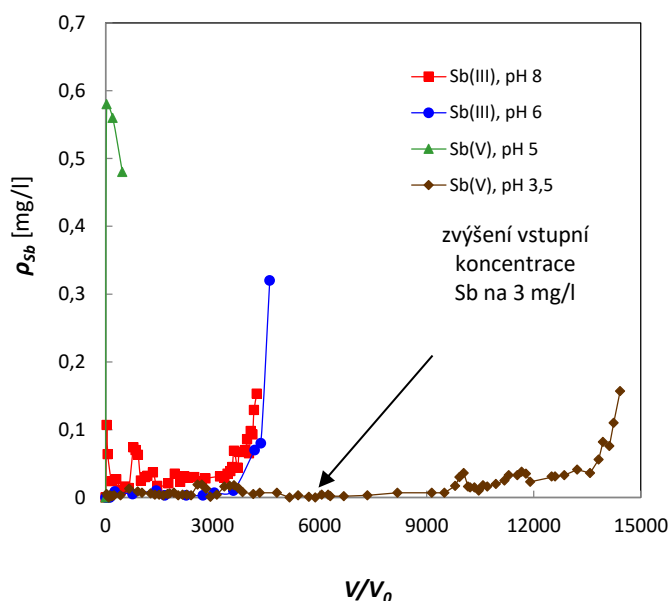
Chemie antimonu je poměrně složitá. Ve vodách se vyskytuje jako Sb(III) a Sb(V), přičemž sloučeniny Sb(III) jsou toxičtější než sloučeniny Sb(V). Přítomnost antimonu v tekoucích povrchových vodách je převážně ve formě Sb(V). V anoxickém a anaerobním prostředí převládá forma Sb(III) [2].

Odstraňování oxoaniontů antimonu bylo sledováno pomocí experimentálních vzorků kompozitních sorbentů *CeO/XAD 7* a *ZrO/PAN* [60], v této práci pomocí sorbentu majícího 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinu a sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého. Během kolonových dynamických experimentů byla zjišťována vhodná forma sorbentu při odstraňování Sb(III) a Sb(V).

Účinného odstranění oxoaniontů Sb(III) bylo dosaženo na sorbentu 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinu ve formě volné báze při vstupní koncentraci antimonu 1 mg/l v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 100 mg/l při pH 6 (0,036 mol/l sorbentu) a pH 8 (0,034 mol/l sorbentu).

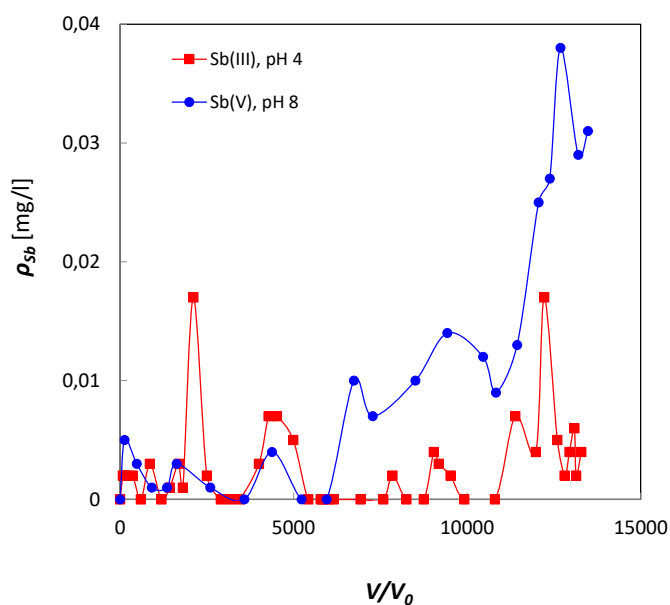
K odstranění oxoaniontů Sb(V) bylo vhodné použít protonizovanou formu sorbentu při pH 3,5. Z důvodu vysoké účinnosti sorpce oxoaniontů Sb(V) byla, při zpracování 6 000 kolonových objemů, zvýšena vstupní koncentrace antimonu na 3 mg/l. Při průniku limitní koncentrace 0,1 mg/l bylo zpracováno 14 120 kolonových objemů vstupního roztoku odpovídajících užitečné kapacitě 0,24 mol/l sorbentu (Obr. 49).

Na základě účinného zachycení oxoaniontů antimonu na sorbentu 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou byla sledována možnost opětovného použití sorbentu. Při hledání vhodného regeneračního činidla pro desorpci oxoaniontů antimonu ze sorbentu se nepodařilo najít vhodné regenerační činidlo, aby účinnost desorpce byla vyšší než 30 %.



Obr. 49: Průběh odstraňování Sb(III) a Sb(V) pomocí sorbentu 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou a z roztoku obsahujícího antimon o koncentraci 1 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 100 mg/l při různých hodnotách pH

Při použití sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého (GEH) bylo docíleno účinného odstranění u obou forem oxoaniontů antimonu ze vstupních roztoků Sb (III a V) (viz. Obr. 50) v přítomnosti síranů 500 mg/l. Z důvodu dlouhodobého provozu byly sorpční cykly ukončeny při zpracování 13 000 kolonových objemů, s užitkovými kapacitami pro Sb(III) 0,33 mol/l sorbentu, pro Sb(V) 0,11 mol/l sorbentu.



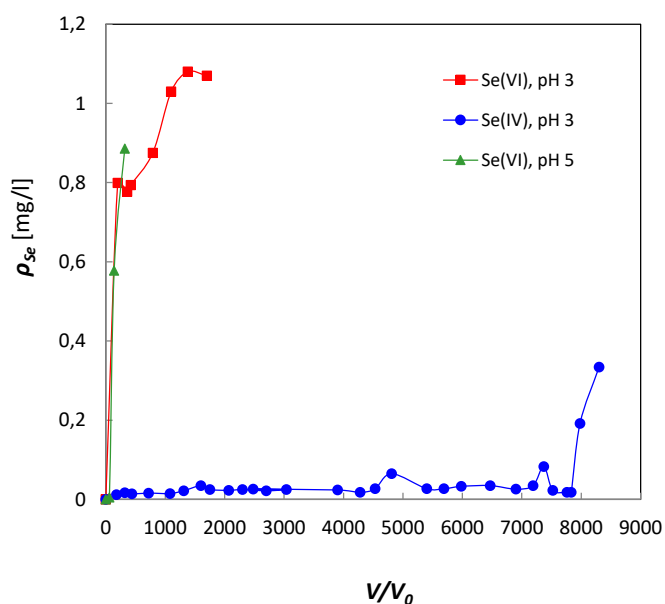
Obr. 50: Průběh odstraňování Sb(III) a Sb(V) na sorbentu GEH z roztoku
a) Sb(III) obsahujícího antimon (3 mg/l) a sírany (500 mg/l) při pH 4
b) Sb(V) obsahujícího antimon (1 mg/l) a sírany (500 mg/l) při pH 8

3.8. Oxoanionty selenu

Selen patří mezi esenciální mikroprvky nezbytné pro organismus. Podílí se na aktivitě některých antioxidačních enzymových systému, které chrání buňku před oxidačním poškozením. Ve vyšších koncentracích má škodlivé účinky, vyvolává selenotoxikózu [2].

Vyskytuje se ve vodách v oxidačním stupni IV nebo VI, v elementární formě a v oxidačním stupni –II jako selenidy. Z forem existence selenu v povrchových vodách přicházejí v úvahu selenany SeO_4^{2-} a hydrogenseleničitany HSeO_3^- . Selen má značnou schopnost kumulovat se v rostlinných a živočišných tkáních. Ve vodě pro závlahu by neměla koncentrace selenu překročit 20 $\mu\text{g/l}$ [2].

Možnost odstranění oxoaniontů selenu byla sledována na anorganickém sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého při vstupní koncentraci antimonu 1 mg/l v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 500 mg/l (Obr. 51). Pokud se ve vstupních roztocích vyskytovaly oxoanionty Se(IV), účinného odstranění bylo docíleno při vstupní hodnotě pH 3 (0,01 mol/l sorbentu). Problém nastal v případě, kdy ve vstupních roztocích byl selen ve formě oxoaniontu Se(VI). U použitých roztoků se vstupními hodnotami pH 3 a 5, docházelo od začátku sorpční fáze k pronikání selenu nad 0,5 mg/l .



Obr. 51: Průběh odstraňování Se(IV) a Se(VI) pomocí sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého z roztoků obsahujících selen o koncentraci 1 mg/l , chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l při různých vstupních hodnotách pH

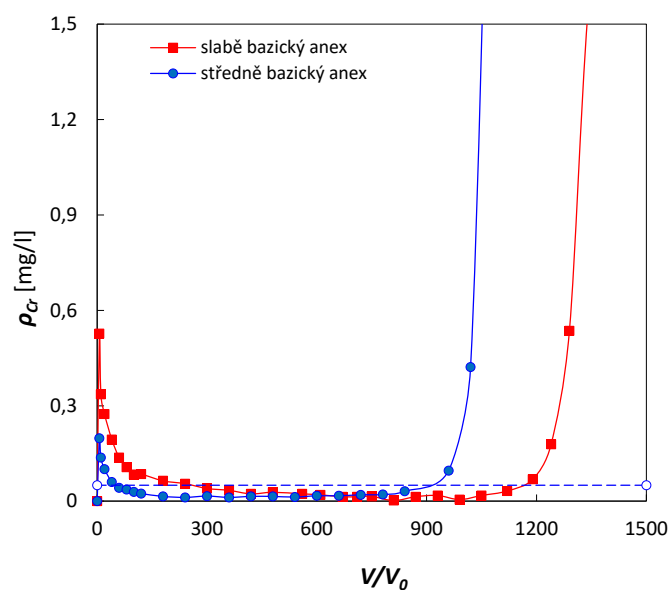
Při použití sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou by měly být optimální podmínky pro tvorbu polyolových komplexů s oxoanionty selenu Se(VI) v oblasti hodnot pH 4 až 8 (tabulka 7). Avšak ani za těchto podmínek nedošlo k odstranění Se(VI) tímto sorbentem.

3.9. Chromany

Chrom se ve vodách vyskytuje v oxidačním stupni Cr(III) a Cr(VI), může být i organicky vázán. Patří mezi esenciální mikroprvky, podílí se například na regulaci hladiny glukosy v krvi a na syntéze nukleových kyselin. Ve vyšších koncentracích je toxický. Cr(VI) má také účinky karcinogenní a genotoxické, ovlivňuje chuť a barvu vody. Antropogenním zdrojem chromu jsou odpadní vody z barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů, kožedělného nebo textilního průmyslu [2].

K odstraňování chromu ve formě chromanů byly prvotně vybrány standardní slabě a středně bazické anexy (Obr. 52). Vzhledem k vysoké afinitě chromanů k funkční skupině slabě bazického anexu v protonizované formě je vhodnou volbou použití monodisperzních typů anexů při dvoukolonovém uspořádání, kde druhá kolona slouží k zbytkovému zachycení chromanů pronikajících za první kolonou. Vhodné je provádět desorpci zachycených chromanů z nasycených anexů protiproudě, protože se docílí snížení pronikání chromanů na začátku následující pracovní fáze.

Na následujícím obrázku je znázorněn průběh odstraňování chromanů pomocí slabě a středně bazického anexu, ze vstupního roztoku obsahujícího chrom o koncentraci 10 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 100 mg/l při pH vstupního roztoku 7,5 a specifickém zatížení 20 m³/(m³·h). Je patrné, že i při použití dvoukolonového uspořádání, docházelo na začátku pracovní fáze ke zvýšenému pronikání chromanů nad limitní koncentraci u obou anexů. Další možností snížení pronikání chromanů do eluátu by mohlo být snížení specifického zatížení v pracovní fázi.

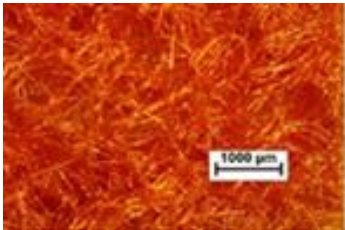
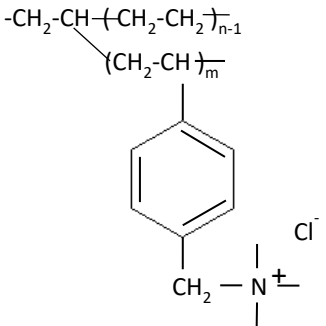
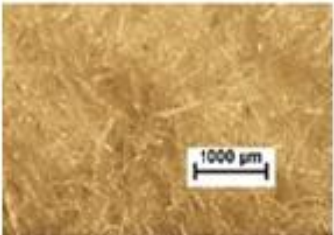
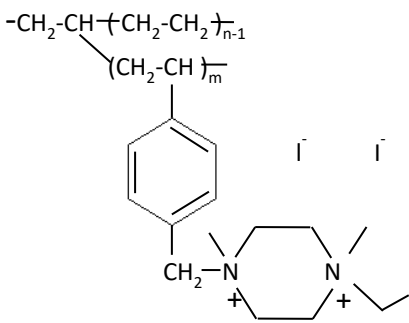
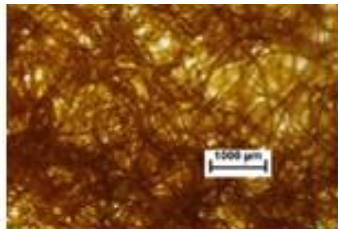
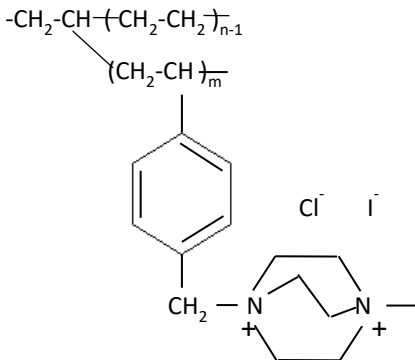


Obr. 52: Porovnání odstraňování Cr(VI) na slabě a středně bazických anexech při dvoukolonovém uspořádání ze vstupního roztoku obsahujícího chrom o koncentraci 10 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 100 mg/l při pH vstupního roztoku 7,5

Z tohoto důvodu byly sledovány selektivní sorbenty s oligoethylenaminovými funkčními skupinami a sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou [61 a 62, **příloha 11**]. Modelové roztoky byly připraveny nadávkování Cr(VI) do pitné vody o koncentraci chromu 0,15 mmol/l. K účinnému odstranění chromanů pod nejvyšší mezní hodnotou 0,05 mg/l [1] došlo při 8,5 – 9. Značně problematické bylo vytěsnění chromanů z nasyceného sorbentu, jelikož účinnost desorpce se pohybovala v rozmezí 43 – 63 %.

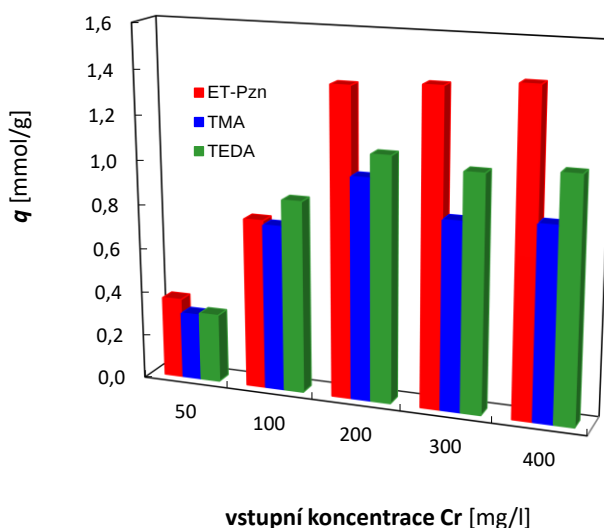
Jako možná alternativa k standardním typům anexů ve formě perliček byly při odstraňování chromanů z vodných roztoků odzkoušeny ionexy ve formě netkaných textilií [63], které byly vyrobeny na základě technologie RIGP (radiation induced graft polymerization), polymerací radiačním zářením. Práce byla zaměřena na testování anexů ve formě netkaných textilií pomocí vsádkových pokusů. Netkané textilie byly připraveny navázáním *p*-chlormethylstyrenu na polyethylenovou netkanou textílii a následným navázáním funkční skupiny. Byly testovány sorbenty mající tyto funkční skupiny: **TMA** (trimethylamoniová), **Et-Pzn** (kvaternizovaný N-ethylpiperazin) a **TEDA** (kvaternizovaný triethylendiamin). Anexy ve formě netkaných textilií byly dodány ve formě archů 20x30 cm o tloušťce 1 – 2 mm. Možnost použití těchto ionexů pro dynamické kolonové pokusy se jevila jako nevhodná, proto byly provedeny vsádkové pokusy se vzorky ve formě netkaných textilií o velikosti 1x1cm a neměnné tloušťce 1 – 2mm.

Tabulka 10: Struktury použitých ionexů ve formě netkaných textilií a aniontové výměnné kapacity [63]

TMA Trimethylamoniová skupina 		aniontová výměnná kapacita: 526 mmol/m² 2,82 mmol/g-R
Et-Pzn Kvaternizovaný N-ethylpiperazin 		aniontová výměnná kapacita: 410 mmol/m² 1,47 mmol/g-R
TEDA Kvaternizovaný triethylendiamin 		aniontová výměnná kapacita: 412 mmol/m² 1,60 mmol/g-R

Při vsádkových pokusech byl sledován vliv vstupní koncentrace chromu na sorpční účinnost (Obr. 52). Pokusy probíhaly následovně: zvážení vzorek ionexu o velikosti 1x1 cm byl vložen do 20 ml modelového roztoku a ponechán na třepačce při rychlosti třepání 250 kmitů za minutu. Po 24 hodinách třepání byl ionex vyjmut z roztoku, ve kterém byla změřena výstupní koncentrace chromu.

Při sledování vlivu vstupní koncentrace chromu (50, 100, 200, 300 a 400 mg/l) na účinnost zachycení chromanů na anexech, při vstupních hodnotách pH roztoků v rozmezí hodnot pH 8 až 9, bylo nejvyšší účinnosti dosaženo u anexu s kvaternizovanou N-ethylpiperazinovou funkční skupinou, u kterého již při vstupní koncentraci chromu 200 mg/l bylo nasyceno více než 93 % aniontové výměnné kapacity anexu. U anexu s triethylendiaminovou funkční skupinou, u kterého je deklarovaná aniontová výměnná kapacita 1,6 mmol/g anexu, bylo dosaženo maximálně výměnné kapacity 1,09 mmol/g. Nejnižší výměnná kapacita byla zjištěna u anexu s trimethylamoniovou funkční skupinou, při jehož aniontové výměnné kapacitě 2,82 mmol/g anexu bylo dosaženo méně než poloviční výměnné kapacity 0,99 mmol/g anexu.

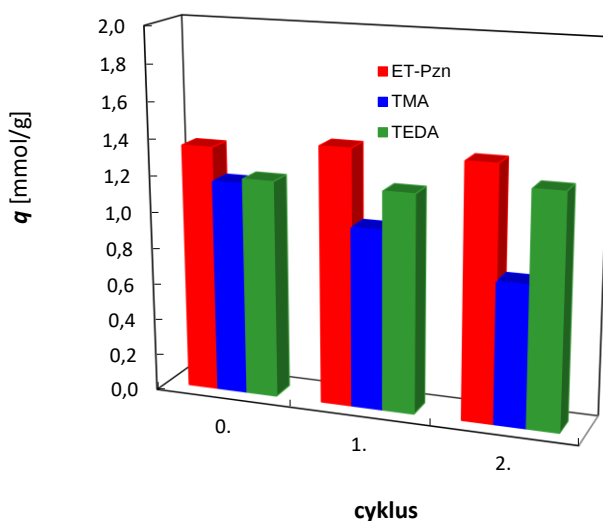


Obr. 53: Porovnání vlivu vstupní koncentrace chromu na sorpční účinnost ionexů ve formě netkaných textilií z roztoků obsahujících chrom od 50 do 400 mg/l
(*ET-Pzn* = kvaternizovaný N-ethylpiperazin, *TMA* = trimethylamoniová funkční skupina, *TEDA* = kvaternizovaný triethylendiamin)

Byla sledována i možnost opakovaného použití těchto anexů ve formě netkaných textilií provedením dvou následných pracovních cyklů odstraňování chromanů při vstupní koncentraci chromu 200 mg/l (Obr. 54). Vsádkové pokusy probíhaly shodně jako při předchozím pokusu po dobu 24 hodin třepání. Po změření výstupní koncentrace chromu v upravovaném roztoku byla provedena regenerace anexu, která byla taktéž prováděna vsádkově. K regeneraci byl použit roztok chloridu sodného o koncentraci 1 mol/l. Do vzorkovnice s anexem bylo nalito 20 ml roztoku chloridu sodného a třepáno rychlostí 250 kmitů za minutu po dobu 30 minut. Poté byl anex vyjmut ze vzorkovnice a vložen

do nového roztoku chloridu sodného. Tento postup regenerace byl opakován třikrát, poté byl anex promyt demineralizovanou vodou a připraven k opětovné iontové výměně.

Nejlepší opakovatelnosti aniontové výměny byly zjištěny u anexů s kvaternizovanou N-ethylpiperazinovou a kvaternizovanou triethylendiaminovou funkční skupinou, u kterých byly sorpční účinnosti při provedených pracovních cyklech téměř shodné. V případě anexu s kvaternizovanou triethylendiaminovou funkční skupinou byla sorpční účinnost ve druhém cyklu o necelých 7 % vyšší než v předchozích cyklech. Nejnižší účinnost regenerace byla u anexu s trimethylamoniovou, jelikož po každé regeneraci docházelo v pracovní fázi ke snižování účinnosti zachycení chromanů na anexu.



Obr. 54: Porovnání sorpční účinnosti ionexů ve formě netkaných textílií při opakované iontové výměně z roztoku obsahujícího chrom o koncentraci 200 mg/l (*ET-Pzn* = kvaternizovaný N-ethylpiperazin, *TMA* = trimethylamoniová funkční skupina, *TEDA* = kvaternizovaný triethylendiamin)

Alternativa ionexů ve formě netkaných textílií k standardně používaným anexům ve formě perliček může být právě v případě sorpce chromu efektivní, jelikož vysoká afinita chromanů k funkční skupině anexu je problematická při jejich desorpci.

Celkový přehled o možnostech odstraňování chromanů je shrnut v **příloze 12**.

4. Sorpce oxoaniontů z bimetalických roztoků

Sorpce oxoaniontů (molybden, boru, germania, wolframu, vanadu a arsenu) z bimetalických roztoků byla sledována z hlediska možností jejich vzájemné separace nebo společné sorpce na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou pomocí kolonových dynamických pokusů při specifickém zatížení $6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Ve všech sledovaných roztocích byly vstupní koncentrace chloridů a síranů 500 mg/l.

Tabulka 11: Užtkové kapacity sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou při odstraňování oxoaniontů kovů (polokovů) z bimetalických roztoků v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 500 mg/l

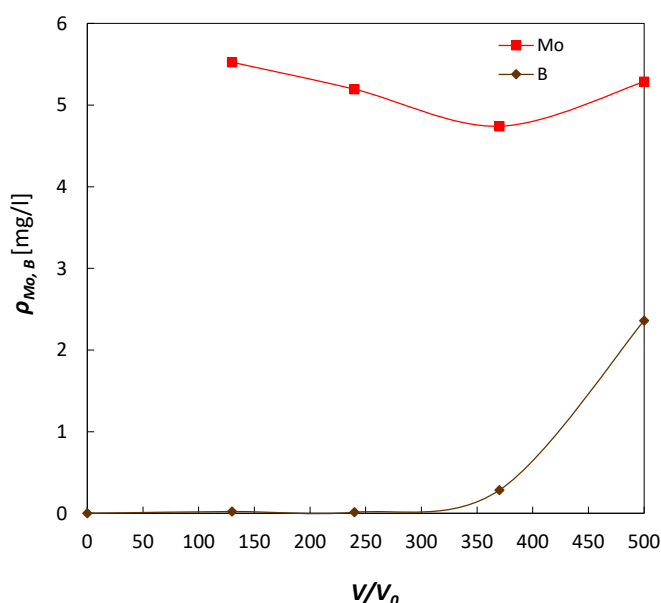
pH hodnota vstupního roztoku	výchozí forma sorbentu	oxoanion	vstupní koncentrace [mg/l]	C_U [mol/l sorbentu]
9	volná báze	Mo(VI)	5	0
		B(III)	5	0,14
3,5	protonizovaná	Mo(VI)	5	0,68
		B(III)	5	0
3,5	protonizovaná	Ge(IV)	5	0
		Mo (VI)	5	0,53
3,5	protonizovaná	Ge(IV)	20	0
		Mo (VI)	20	0,66
8	volná báze	Ge(IV)	5	0,14
		Mo(VI)	5	0
7	volná báze	Mo(VI)	5	0
		W(VI)	5	0,03
7	volná báze	Mo(VI)	5	0
		V(V)	5	0,19
4,5	protonizovaná	Ge(IV)	5	0
		V(V)	5	0,38
6	protonizovaná	Ge(IV)	5	0
		V(V)	5	0,35
10,5	volná báze	Ge(IV)	5	0,14
		V(V)	5	0
7	protonizovaná	As(V)	5	0
		W(VI)	20	0,14
6	protonizovaná	Mo(VI)	5	0,10
		W(VI)	5	0,08
4,5	protonizovaná	Mo(VI)	5	0,10
		V(V)	5	0,29

4.1. Separace oxoaniontů z bimetalických roztoků

Na základě provedených sorpčních pokusů, s vybranými oxoanionty na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou, byly navrženy a následně odzkoušeny separace oxoaniontů z bimetalických roztoků, ke kterým může dojít během pracovní fáze (příloha 13).

4.1.1. Separace oxoaniontů molybdenu a boru

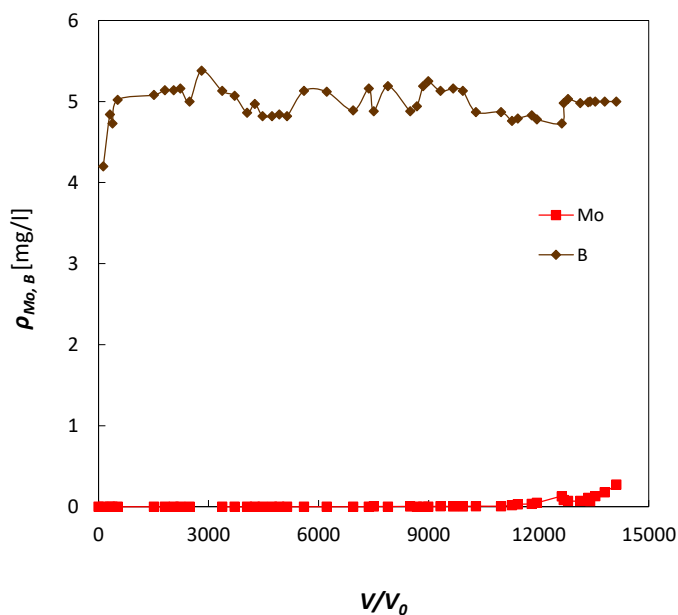
Separace oxoaniontů molybdenu a boru byla provedena se sorbentem s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou na základě optimálních podmínek pro tvorbu komplexů s oxoanionty molybdenu, které jsou v oblasti pH 1 – 6. Pro tvorbu komplexů s oxoanionty boru je optimální oblast pH v rozmezí 7 až 11 (tabulka 7). Sorpce oxoaniontů molybdenu a boru, z roztoku obsahujícího molybden a bor o koncentracích 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l, byla provedena při vstupní hodnotě pH 9 (Obr. 55). Užitím tohoto sorbentu ve formě volné báze byly oxoanionty boru sorbentem zachyceny s užitečnou kapacitou 0,14 mol/l sorbentu, oproti tomu oxoanionty molybdenu nebyly ze vstupního roztoku odstraněny (Obr. 55).



Obr. 55: Průběh separace Mo(VI) a B(III) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 9

Vstupní roztok: B = 5 mg/l, Mo = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

U sorbentu použitého v protonizované formě byl předpoklad, že během sorpční fáze dojde k účinnému zachycení molybdenanů, naproti tomu oxoanionty boru nebudou sorbovány. Při sorpci oxoaniontů molybdenu, z roztoku obsahujícího molybden o koncentraci 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l a při vstupní hodnotě pH 3,5 (Obr. 44), byla zjištěná užitečná kapacita 0,78 mol/l sorbentu. Za shodných podmínek byla provedena sorpce oxoaniontů z bimetalických roztoků molybdenu v přítomnosti boritanů o koncentraci boru 5 mg/l. V průběhu sorpční fáze byl zachycen pouze molybdenan s užitečnou kapacitou 0,68 mol/l sorbentu. V přítomnosti boritanů, ve vstupním roztoku, se snížila užitečná kapacita vůči molybdenu o necelých 13 % oproti sorpci samotného molybdenu v přítomnosti chloridů a síranů (Obr. 56).

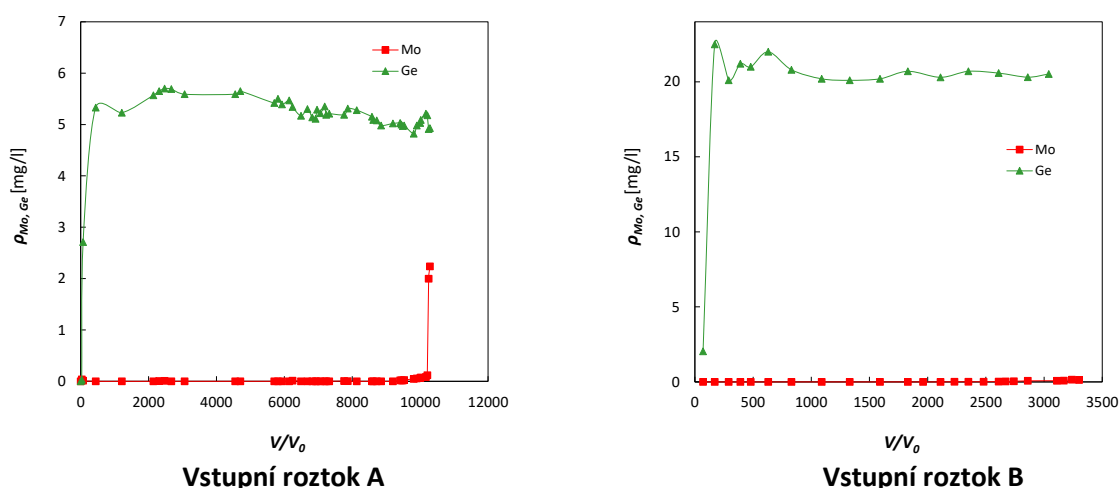


Obr. 56: Průběh separace oxoaniontů molybdenu a boru na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 3,5

Vstupní roztok: B = 5 mg/l, Mo = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

4.1.2. Separace oxoaniontů molybdenu a germania

K separaci oxoaniontů molybdenu a germania byl použit sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě se vstupním roztokem obsahujícím molybden i germanium o koncentracích 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l, při vstupní hodnotě pH 3,5. Za sledovaných podmínek byla, dle předpokladu, zjištěna vysoká sorpční účinnost oxoaniontů molybdenu (0,53 mol/l sorbentu). Za těchto podmínek k sorpci oxoaniontů germania na sorbentu nedocházelo. Úspěšné separace bylo docíleno i v případě, že ve vstupním roztoku byla koncentrace molybdenu i germania zvýšena na 20 mg/l s užitečnou kapacitou pro molybden 0,66 mol/l sorbentu (Obr. 57).

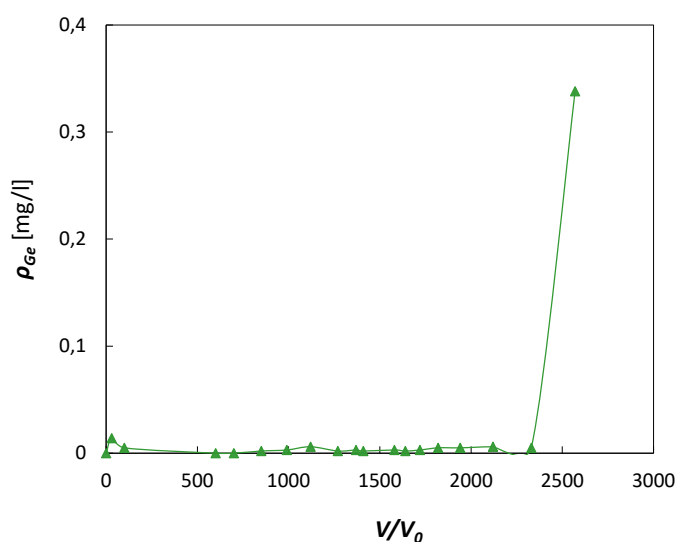


Obr. 57: Průběh separace Mo(VI) a Ge(VI) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 3,5

Vstupní roztok A: Mo = 5 mg/l, Ge = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

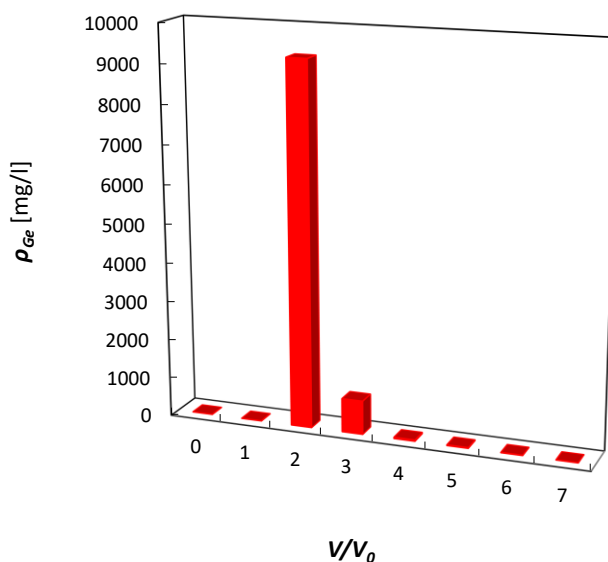
Vstupní roztok B: Mo = 5 mg/l, Ge = 20 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

Druhou možností separace oxoaniontů molybdenu a germania bylo použití sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze, při které byla prvotně odzkoušena sorpce oxoaniontů germania při vstupní hodnotě pH 8 na sorbentu ve formě volné báze (Obr. 58), s užitkovou kapacitou 0,16 mol/l sorbentu a následně desorpce oxoaniontů germania pomocí 7 kolonových objemů kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol/l (Obr. 59).



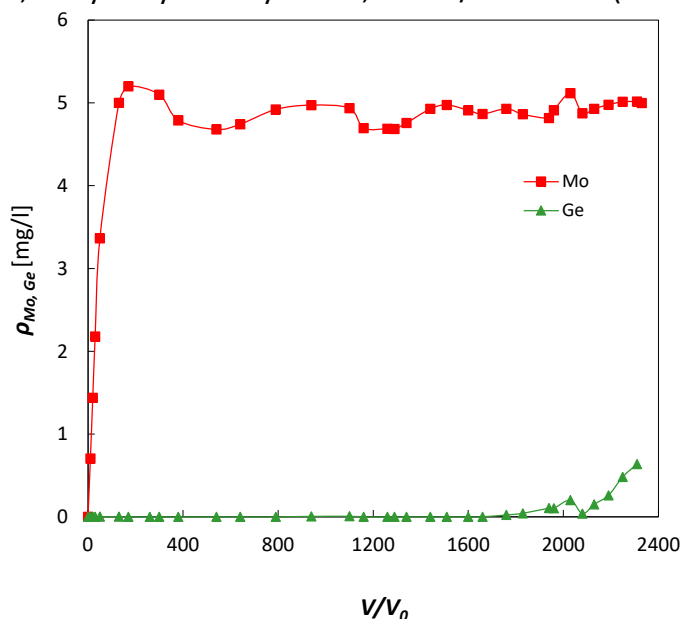
Obr. 58: Průběh sorpce Ge(IV) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 8

Vstupní roztok: Ge = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l



Obr. 59: Průběh desorpce germania při regeneraci sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou pomocí 7 V/V_0 HCl (1 mol/l) po sorpci Ge(IV) z roztoku obsahujícího germanium o koncentraci 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l při vstupní hodnotě pH 8

Na základě těchto pokusů byla provedena separace oxoaniontů molybdenu a germania na sorbentu ve formě volné báze, kde došlo, dle předpokladu, k úspěšné sorpci pouze oxoaniontů germania, kterých bylo zachyceno 0,14 mol/l sorbentu (Obr. 60).

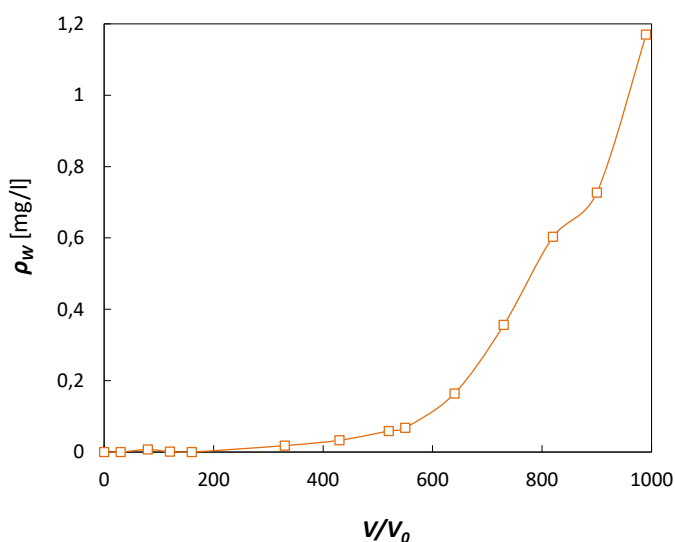


Obr. 60: Průběh separace Mo(VI) a Ge(IV) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 8

Vstupní roztok: Mo = 5 mg/l, Ge = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

4.1.3. Separace oxoaniontů molybdenu a wolframu

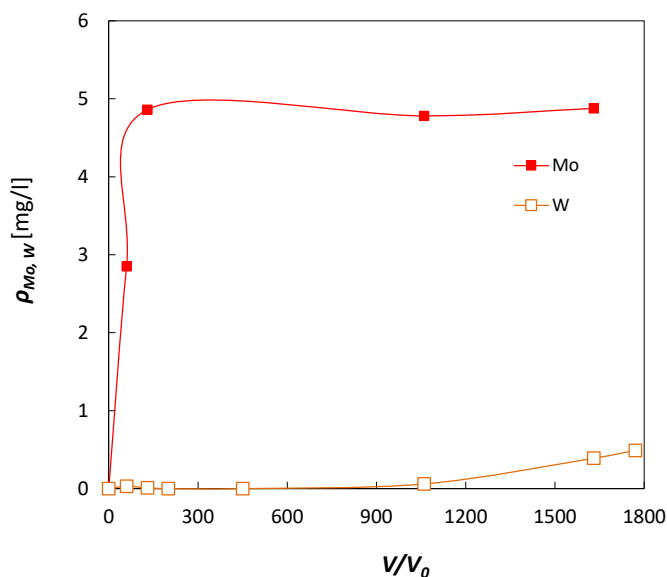
Separace oxoaniontů molybdenu a wolframu byla sledována na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 7. Jelikož na tomto sorbentu ve formě volné báze nedochází k odstraňování oxoaniontů molybdenu (Obr. 60), byla provedena sorpce wolframanu z roztoku obsahujícího wolfram o koncentraci 5 mg/l, v přítomnosti chloridů a síranů o koncentracích 500 mg/l (Obr. 61). Zjištěná užitková kapacita byla 0,02 mol/l sorbentu.



Obr. 61: Průběh sorpce W(VI) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 7

Vstupní roztok: W = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

Následně provedená separace oxoaniontů molybdenu a wolframu potvrdila účinnou sorpci oxoaniontů wolframu (0,03 mol/l sorbentu). Oxoanionty molybdenu nebyly za těchto podmínek ze vstupního roztoku odstraněny (Obr. 62).

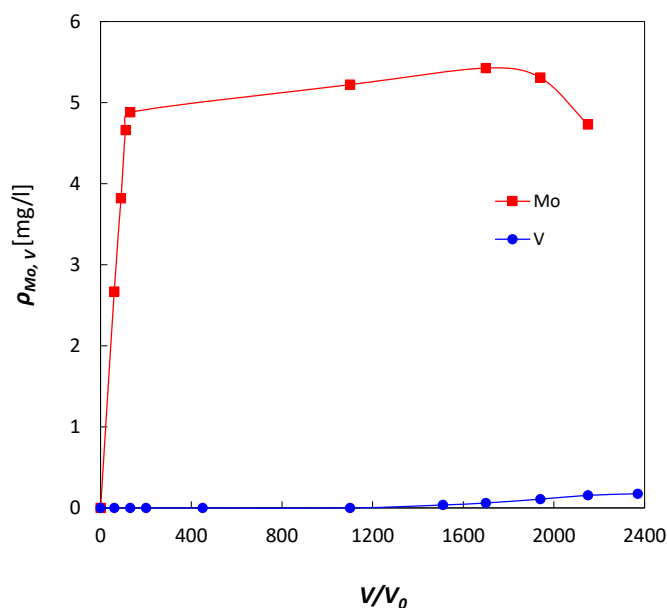


Obr. 62: Průběh separace Mo(VI) a W(VI) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 7

Vstupní roztok: Mo = 5 mg/l, W = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

4.1.4. Separace oxoaniontů molybdenu a vanadu

Separace oxoaniontů molybdenu a vanadu na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze byla odzkoušena při pH 7 (Obr. 63). Ve formě volné báze na tomto sorbentu nedochází k odstraňování oxoaniontů molybdenu, což bylo v přechodících pokusech potvrzeno (Obr. 60 a 62). Účinné odstranění oxoaniontů vanadu, vztažené k limitní koncentraci 0,1 mg/l, bylo dosaženo při zpracování 1940 kolonových objemů s užitkovou kapacitou 0,19 mol/l sorbentu.

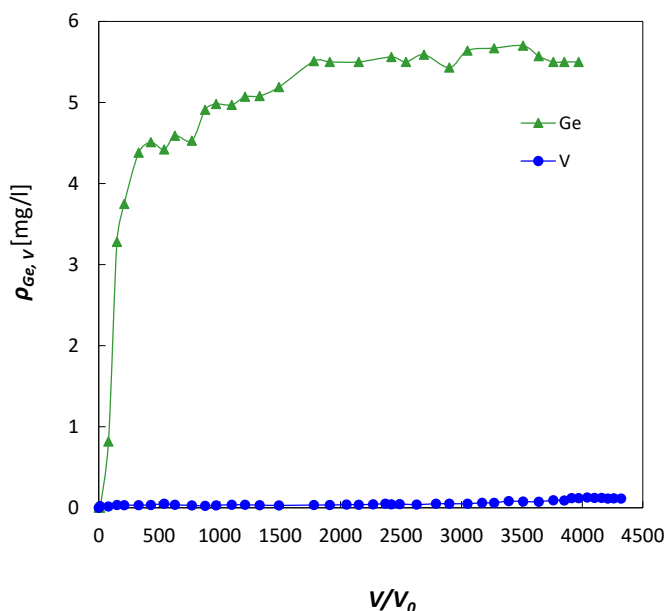


Obr. 63: Průběh separace Mo(VI) a V(V) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 7

Vstupní roztok: Mo = 5 mg/l, V = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

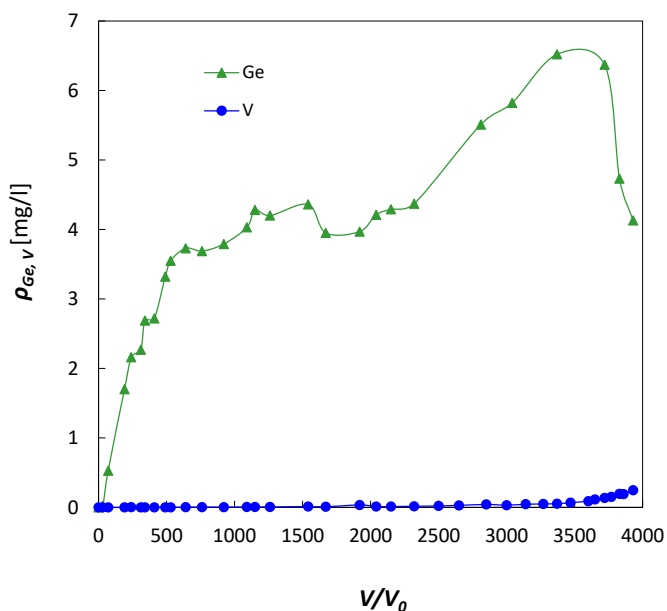
4.1.5. Separace oxoaniontů germania a vanadu

Nastavení podmínek sorpce, které by vedly k úspěšné separaci oxoaniontů germania a vanadu ze vstupního roztoku obsahujícího germanium i vanad o koncentracích 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l, bylo několik. V prvním případě byl použit sorbent v protonizované formě při pH 4,5 (Obr. 64), při kterém docházelo k úspěšné sorpci oxoaniontů vanadu (0,38 mol/l sorbentu), odstranění oxoaniontů germania nebylo úspěšné.



Obr. 64: Průběh separace Ge(IV) a V(V) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 4,5

Vstupní roztok: Ge = 5 mg/l, V = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

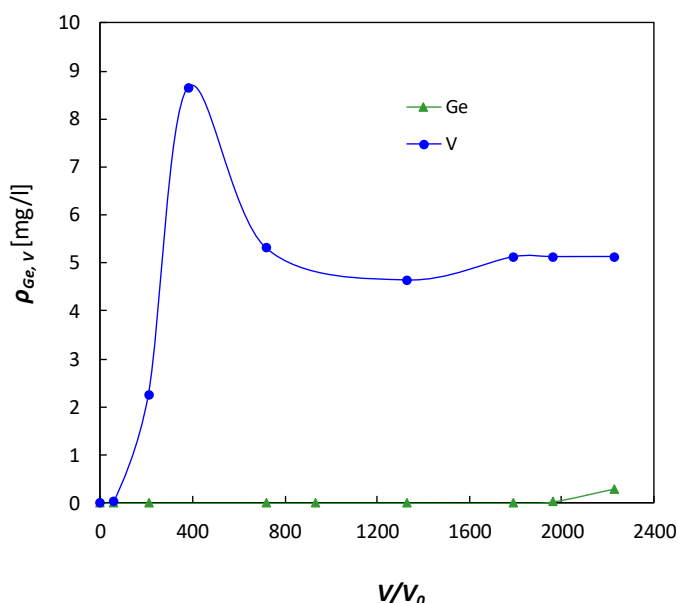


Obr. 65: Průběh sorpce Ge(IV) a V(V) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 6

Vstupní roztok: Ge = 5 mg/l, V = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

V druhém případě byla u sorbentu v protonizované formě zvolena hodnota pH 6 (Obr. 65). Za těchto podmínek docházelo k účinné sorpci oxoaniontů vanadu (0,35 mol/l sorbentu). I když se na začátku sorpční fáze částečně sorbovaly také oxoanionty germania, tak zhruba od 2500. do 3830. kolonového objemu byly ze sorbentu vytěšňovány. Při ukončení sorpční fáze bylo na sorbentu zachyceno germania 0,025 mol/l sorbentu.

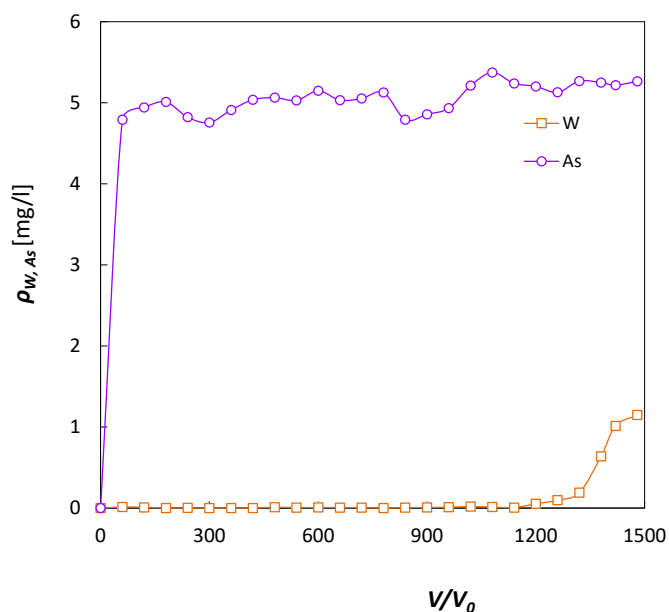
Poslední variantou bylo použití sorbentu ve formě volné báze při pH 10,5 (Obr. 66). Za těchto podmínek docházelo k účinné sorpci oxoaniontů germania (0,14 mol/l sorbentu). Oxoanionty vanadu byly na začátku sorpční fáze odstraňovány také, ale již od 390. kolonového objemu došlo k vytěsnění zachyceného množství oxoaniontů vanadu a v další části sorpční fáze již oxoanionty vanadu nebyly sorbentem zachycovány. Na konci sorpční fáze bylo na sorbentu zachyceno vanadu méně než 0,003 mol/l sorbentu.



Obr. 66: Průběh separace Ge(IV) a V(V) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou ve formě volné báze při pH 10,5 z roztoku obsahujícího germanium a vanad o koncentracích 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l

4.1.6. Separace oxoaniontů wolframu a arsenu

Účinné separace oxoaniontů wolframu a arsenu (Obr. 67) bylo docíleno na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 7. Vstupní roztok obsahoval wolfram o koncentraci 20 mg/l, arsen o koncentraci 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l. V tomto případě došlo k zachycení oxoaniontů wolframu 0,14 mol/l sorbentu, oxoanionty arsenu nebyly tímto sorbentem zachyceny.



Obr. 67: Průběh separace W(VI) a As(V) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 7

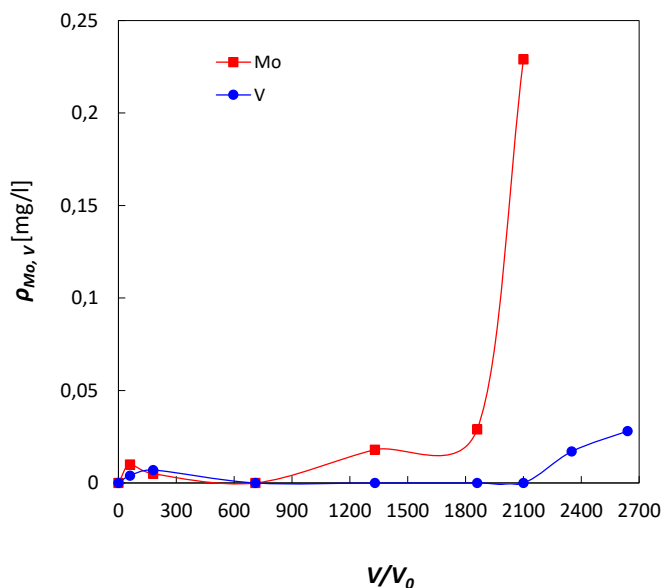
Vstupní roztok: W = 20 mg/l, As = 5 mg/l, Cl^- = 500 mg/l, SO_4^{2-} = 500 mg/l

4.2. Společná sorpce oxoaniontů z bimetalických roztoků

Možnost společné sorpce oxoaniontů z bimetalických roztoků byla provedena na základě výsledků sorpčních pokusů s jednotlivými oxoanionty na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou. Kolonové dynamické pokusy byly provozovány při specifickém zatížení $6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$.

4.2.1. Sorpce oxoaniontů molybdenu a vanadu

K sorpci oxoaniontů molybdenu a vanadu byl použit vstupní roztok obsahující molybden a vanad o koncentracích 5 mg/l, chloridy a sírany o koncentracích 500 mg/l. Při použití sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 4,5 (Obr. 68) docházelo ke společné sorpci obou oxoaniontů. Molybdenu bylo zachyceno 0,10 mol/l sorbentu a vanadu 0,29 mol/l sorbentu. K možné separaci oxoaniontů molybdenu a vanadu nedošlo ani v případě regenerace, protože roztokem hydroxidu sodného byly vytěsněny oxoanionty molybdenu i vanadu.

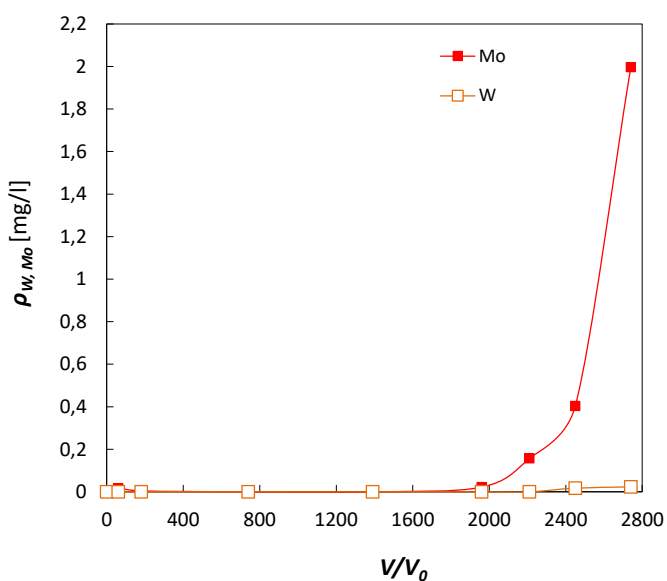


Obr. 68: Průběh sorpce Mo(VI) a V(V) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 4,5

Vstupní roztok: Mo = 5 mg/l, V = 5 mg/l, Cl⁻ = 500 mg/l, SO₄²⁻ = 500 mg/l

4.2.2. Sorpce oxoaniontů wolframu a molybdenu

Při sorpci oxoaniontů wolframu a molybdenu na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 6 (Obr. 69) docházelo ke společné sorpci obou oxoaniontů, wolframu bylo zachyceno 0,08 mol/l sorbentu a molybdenu 0,10 mol/l sorbentu. Separace oxoaniontů wolframu a molybdenu nebyla možná ani v případě regenerace, protože k vytěsnění obou oxoaniontů ze sorbentu se používá roztok hydroxidu sodného.



Obr. 69: Průběh sorpce W(VI) a Mo(VI) na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou v protonizované formě při pH 6

Vstupní roztok: W = 5 mg/l, Mo = 5 mg/l, Cl⁻ = 500 mg/l, SO₄²⁻ = 500 mg/l

5. Závěr

Tato práce je shrnutím mého dosavadního výzkumu v oblasti odstraňování oxoaniontů z vod. Samozřejmě bez spoluautorů publikací a spoluřešitelů výzkumných úkolů, by tato práce nevznikla. Práce je rozšířením publikací v oblasti ionexových technologií, které jsou uvedeny v následujících přílohách. Z vybraných oxoaniontů se jedná o dusičnany, arseničnany, vanadičnany, boritany, chromany, molybdenany, a také oxoanionty germania, wolframu, antimonu a selenu.

Výzkum zabývající se odstraňováním dusičnanů z vod nastiňuje, jaké jsou možnosti ve výběru anexů a jejich výchozích pracovních forem pro případné reálné aplikace, pokud by ve vodě byla nejen nadlimitní koncentrace dusičnanů, ale i síranů. Využití kombinovaných procesů iontová výměna-elektrochemická redukce sice snižuje množství procesních vod a spotřebu regeneračních činidel, ale je nutno tento proces dále optimalizovat, aby byla zaručena kvalita upravené vody.

Při odstraňování arseničnanů z vod se osvědčil sorbent na bázi hydratovaného oxidu železitého, který je selektivní k odstraňovaným arseničnanům, a jeho použití bylo ověřeno i při několika reálných aplikacích. Kondicionace sorbentu vedla ke zvýšení jeho sorpční účinnosti, a tím i prodloužení jeho doby provozu v kolonovém uspořádání.

Sorbent s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou se osvědčil k odstraňování kovů nebo polokovů ve formě oxoaniontů. Protonizovaná forma sorbentu je vhodná k odstraňování Mo(VI), V(V), W(VI) a Sb(V). Při použití výchozí formy volné báze je vhodné z vodných roztoků odstraňovat oxoanionty B(III), Ge(IV) a Sb(III). Desorpce zachycených oxoaniontů ze sorbentu byla účinná. Pouze u oxoaniontů antimonu je nutno najít vhodné regenerační činidlo, aby bylo docíleno opakovaného použití sorbentu.

Použití sorbentů ve formě vláken a netkaných textilií je vhodnou alternativou při odstraňování oxoaniontů z vod, z důvodu lepší přístupnosti funkčních skupin umístěných pouze na povrchu vláken, a tudíž možnosti práce při vyšším specifickém zatížení.

Odstraňování oxoaniontů wolframu není z důvodu výskytu více forem wolframanu jednoduché. Velmi záleží i na časové prodlevě zpracování roztoku, na vstupní pH hodnotě roztoku a koncentraci přítomných síranů. Přítomnost vyšších přebytků síranů v případě dodekawolframanu způsobuje jeho rozklad. Naopak v kyselých roztocích wolframanů dochází s rostoucí koncentrací síranů k poklesu polykondenzace oproti roztoku samotného wolframanu.

Na základě zjištěných sorpčních účinností jednotlivých oxoaniontů na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou byly provedeny sorpce sledovaných oxoaniontů z bimetalických roztoků, při kterých bylo dosaženo jejich:

- a) separace
 - Mo(VI) a B(III)
 - Ge(IV) a Mo(VI)
 - Mo(VI) a V(V)
 - Ge(IV) a V(V)
 - As(V) a W(VI)]
- b) společné sorpce
 - Mo(VI) a W(VI)
 - Mo(VI) a V(V)].

6. Literatura

- [1] Vyhláška MZ ČR Sbírka zákonů č.252/2004 Sb., ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody
- [2] Pitter P.: Hydrochemie, 5. aktualizované a doplněné vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2015, ISBN 978-80-7080-928-0
- [3] Parschová H., Matějka Z., Mištová E.: Odstraňování nežádoucích oxoaniontů (NO_3^- , Cr, As, Sb) z vodných roztoků, *Vodní hospodářství* 57(1), 23–26, 2007
- [4] Parschová H., Jelínek L., Mištová E.: Využití ionexových technologií k odstraňování dusičnanů z vody, *Bulletin Energochemie* 33 (CD), 8, Hradec Králové, 2008
- [5] Guter G. A.: Removal of Nitrate from Water Supplies using a Tributylamine Strong Base Anion Exchange Resin, *US Patent*, Washington D.C., 1983
- [6] Matošić M., Mijatović I., Hodžić E.: Nitrate Removal from Drinking Water Using Ion Exchange - Comparison of Chloride and Bicarbonate Form of the Resins, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 14(4) 141–146, 2000
- [7] Clifford D., Weber W.: Nitrate Removal from Water Supplies by Ion Exchange, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/2–78/052 (NTIS PB285275), 1978
- [8] Clifford D., Weber, W. J. Jr. The Determinants of Divalent/Monovalent Selectivity in Anion Exchangers, *Reactive Polymers* 1, 77–89, 1983
- [9] Barron, R. E.; Fritz, J. S. Effect of Functional Group Structure and Exchange Capacity on the Selectivity of Anion Exchangers for Divalent Anions, *Journal of Chromatography* 316, 201–210, 1984
- [10] Matějka Z., Koubíková J.: Selectivity Reversal on Anion Equilibrium, Kinetic and Dynamic Behavior, *Proc. Ion Exchange Post-Conference*, Kyushu Univ. Press, Fukuoka, Japan, 13–17, 1991
- [11] Parschová H., Jelínek L., Mištová E. Burda R., Matějka Z.: Odstraňování dusičnanů selektivním anexem; vliv výchozí formy, *Sborník přednášek konference CHEO 7*, VŠCHT Praha, 2008, 70–75, ISBN 978-80-7080-698-2.
- [12] Matějka Z., Parschová H., Jelínek L.: Postup na snížení koncentrace dusičnanů v pitné vodě pod 50 mg/l při současném udržení koncentrace chloridů v této vodě pod 100 mg/l, výzkumná zpráva, VŠCHT Praha, 2002
- [13] Strnadová N., Janda V., Matějka Z., Říhová, E.: Odstraňování dusičnanů z pitné vody kombinovanou metodou iontové výměny a biologické denitrifikace. I. část. Biologická denitrifikace regeneračních roztoků, *Vodní hospodářství* 41(6), 209, 1991
- [14] Van der Hoek J. P., Van der Ven P. L. M., Klapwijk A.: Combined ion exchange/biological denitrification for nitrate removal from ground water under different process conditions, *Water Research* 22, 679–684, 1988
- [15] Rejzlová O.: Účinnost odstraňování dusičnanů z vody selektivním anexem při recirkulaci regeneračního roztoku, *Diplomová práce*, VŠCHT Praha, 1997
- [16] Matějka Z., Nevečeřalová D., Rejzlová O., Gromanová Š.: Nitrate removal from drinking water by an anion exchanger in the HSO_4^- form with reuse of electrochemically denitrified regenerant solution, Special Publication - Royal Society of Chemistry, *Advances in Ion Exchange for Industry and Research*, (eds. P. A. Williams and A. Dyer), 26–34, 1999
- [17] Paidar M., Bouzek K., Jelínek L., Matějka Z.: A combination of Ion Exchange and Electrochemical Reduction for Nitrate Removal from Drinking Water. Part II: Electrochemical treatment of a spent regenerant solution, *Water Environment Research* 76(6), 2691–2698, 2004
- [18] Jelínek L., Parschová H., Paidar M., Mištová E.: Desalinační a separační metody v úpravě vody, 1. vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2008, ISBN 978-80-7080-705-7
- [19] Guidelines for Drinking-water Quality, fourth edition, World Health Organization, 2011
- [20] Sbírka zákonů č. 401/2015 – Nařízení vlády ze dne 14. prosince 2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech
- [21] Yasuda S., K. Kawazu K.: Preconcentration of germanium (IV) from natural water by chelating

- resin with 1-deoxy-1-(methylamino)sorbitol groups, *Bunseki Kagaku* 37 (6) 67–71, 1988
- [22] Wickramasinghe S.R., Han B., Zimbron J., Shen Z., Karim M.N.: Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwater from the United States and Bangladesh, *Desalination* 169 (3), 231–244, 2004
- [23] Zaw M., Emmett M.T.: Arsenic removal from water using advanced oxidation processes, *Toxicology Letters*, 133, (1) 113–118, 2002
- [24] Katsoyiannis I.A., Zouboulis A.I.: Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwater, *Water Research* 38, 17–26, 2004
- [25] Ning R. Y.: Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination* 143, 237–241, 2002
- [26] Oh J. I., Yamamoto K., Kitawaki H., Nakao S., Sugawara T., Rahman M. M., Rahman M. H.: Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic-contaminated groundwater, *Desalination* 132, 307–314, 2000
- [27] Krischková P.: Odstraňování těžkých kovů z roztoků nanofiltrací a kombinovaným procesem komplexace a nanofiltrace, *Doktorská disertační práce*, VŠCHT Praha, 2003
- [28] Jareš P.: Selektivní sorpce oxoaniontů vybraných kovů na anorganických sorbentech, *Doktorská disertační práce*, VŠCHT Praha, 2003
- [29] DeMarco M.J., SenGupta A. K.: Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Research* 37(1), 164–176, 2003
- [30] Uzlová A.: Studium sorpce oxoaniontů na hydratovaném oxidu železitém, *Bakalářská práce*, VŠCHT Praha, 2006
- [31] Stas M., Parschová H.: Selektivní odstraňování oxoaniontů arsenu na anorganickém sorbentu TiO_2 , *Sborník přednášek konference CHEO 8*, VŠCHT Praha, 2010, 57–64, ISBN 978-807080-766-8
- [32] Parschová H., Mištová E., Jelínek L.: Removal of hexafluoroarsenate from aqueous solution, *Separation science – Theory and practice*, Kudowa Zdroj, Polsko, 5. – 9. 6. 2011, poster
- [33] Daus B., Tümpling W., Wennrich R., Weiss H.: Removal of hexafluoroarsenate from waters, *Chemosphere* 68, 253–258, 2007
- [34] Uzlová A., Parschová H., Jelínek L.: Příprava a studium sorbentů na bázi hydratovaného oxidu železitého, *Sborník přednášek konference CHEO 8*, VŠCHT Praha, 2010, 47–56, ISBN 978-807080-766-8
- [35] Parschová H., Parschová H.: Příprava kompozitních sorbentů pro odstraňování nežádoucích látek z vodných roztoků, *Sborník přednášek konference CHEO 9*, VŠCHT Praha, 2012, 62–67, ISBN 978-80-7080-835-1
- [36] Janák M.: Ověření sorpční účinnosti laboratorně připravených kompozitních sorbentů, *Bakalářská práce*, VŠCHT Praha, 2011
- [37] Parschová H., Uzlová A., Šlapáková P., Mištová E., Jelínek L.: Odstraňování arsenu z vodných roztoků, *Sborník přednášek konference CHEO 8*, VŠCHT Praha, 2010, 38–46, ISBN 978-807080-766-8
- [38] GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, GEH 102, Product Datasheet, Edition 2012-10
- [39] Abe M., Kataoka T., Suzuki T.: New developments in ion exchange: Materials, *Fundamentals and Applications - Proceedings of the International Conference on Ion Exchange*, ICIE '91, Tokyo, Japan, 1991
- [40] Šebesta F.: Exchanger Composed from an Active Component and a Binding Organic Matrix and the Way of its Productions, Czech Patent A.O.273 369 1992
- [41] Šebesta F.: Composite Adsorbers Consisting of Inorganic Ion-Exchangers and Polyacrylonitrile Binding Matrix. I. Methods of Modification of Properties of Inorganic Ion-Exchangers for Application in Column Packed Beds, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 220(1), 77–88, 1997
- [42] Mištová E., Parschová H., Matějka Z.: Srovnání účinnosti sorpce boritanů na glucitolovém sorbentu ve formě vláken nebo perliček, *Sborník přednášek Chemie energetických oběhů 6*, VŠCHT Praha, 2006, 26–33, ISBN 80-7080-618-4
- [43] Informations about Smopex fibrous metal scavengers, Johnson and Matthey, product datasheet
- [44] Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků, Informatorium, 1993

- [45] Parschová H., Mištová E., Kůs P., Matějka Z.: Možnosti odstraňování oxoaniontů vanadu pomocí různých typů sorbentů, *Sborník přednášek Chemie energetických oběhů 6*, VŠCHT Praha, 2006, 38–48, ISBN 80-7080-618-4
- [46] Kůs P., Bártová Š., Parschová H., Kunešová K., Novotná M., Jelínek L.: Selektivní sorpce vanadu (V) a molybdenu (VI) na polymerním sorbentu s diolovými skupinami, *Sborník příspěvků mezinárodní konference CHEO 10*, VŠCHT Praha, 2014, 158–166, ISBN 978-80-7080-899-3
- [47] Jurečková K.: Selektivní sorpce oxoaniontů na ionexu s amino-methyl-glucitolovou skupinou, *Diplomová práce*, VŠCHT Praha, 2004
- [48] Peterková M., Gerbelová H., Parschová H., Jurečková K.: Odstraňování oxoaniontů vanadu z vodných roztoků, *Sborník přednášek konference CHEO 7*, VŠCHT Praha, 2008, 82–92, ISBN 978-80-7080-698-2
- [49] Bartušek M. Šustáček V.: Chelates of Vanadium (V) with Organic Hydroxy Compounds in Aqueous Solutions, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 48(10) 2785–2797, 1983
- [50] Burda R.: Polymerní sorbenty s hydroxylovými skupinami pro selektivní sorpci oxoaniontů kovů, *Dokterská disertační práce*, VŠCHT Praha, 2006
- [51] Kašpárková P.: Sorpce a desorpce oxoaniontů wolframu na sorbentu s 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitolovou funkční skupinou, *Disertační práce*, VŠCHT Praha, 2007
- [52] Krotká P., Jelínek L., Parschová H., Matějka Z.: Selektivní sorpce wolframanů z vodných roztoků, *Sborník přednášek Chemie energetických oběhů 6*, VŠCHT Praha, 2006, 55–59, ISBN 80-7080-618-4.
- [53] Mikešová M., Bartušek: Reaction of molybdate and tungstate with oxalate, manitol and sorbitol, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 43(7), 1867–1877, 1978
- [54] Majeti N.V. Ravi nK.: A review of chitin and chitosan applications; *Reactive and Functional polymers* 46, 1–27, 2000
- [55] Matějka Z., Ruzová P., Parschová H., Jelínek L., Kawamura Y.: Selective Uptake of (Mo, V, W, As)-Oxoanions by Crosslinked Chitosan; Beads vs. Fibers; *Advances in Chitin Science* 6 (Eds.K. Varum, O. Smidsrod), 213, NTNU Trondheim, Norsko, 2002, ISBN 82–471–5901-1
- [56] Chitopearl CR-CH: Fuji Spinning co. Ltd., Product Datasheet
- [57] Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie, SNTL Praha 1989
- [58] Mikan A., Bartušek M.: The reactions of oligoalcohols with arsenic, arsenous, boric and germanic acids, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 45(10), 2645–2655, 1980
- [59] Mištová E., Parschová H., Jelínek L.: Selective sorption of a Ge(IV) oxoanion by composite sorbent with hydrous oxide of cerium. *Separation Science and Technology*, 52 (5), 787–791, 2017
- [60] Mištová E., Telecká M., Parschová H., Jelínek L.: Selective Sorption of Sb(V) Oxoanion by Composite Sorbents Based on Cerium and Zirconium Hydrous Oxides, *Ion Exchange Letters*, 1(2), 4–6, 2008, ISSN 1803-4039
- [61] Němeček M., Parschová H., Šlapáková P.: Sorpce iontů chromu z vodných roztoků, *Sborník přednášek konference CHEO 9*, VŠCHT Praha, 2012, 83–89, ISBN 978-80-7080-835-1
- [62] Němeček M., Parschová H.: Sorpce a desorpce chromanů na sorbentech s amino-methylglucitolovou funkční skupinou, *Sborník přednášek mezinárodní konference CHEO 10*, VŠCHT Praha, 2014, 207–211, ISBN 978-80-7080-899-3
- [63] Anion-Exchange Non-woven Fabrics: Ebara Research Company, Product Datasheet

7. Seznam příloh

- Příloha 1** Jelínek L., Parschová H., Matejka Z., Paidar M., Bouzek K.: A combination of ion exchange and electrochemical reduction for nitrate removal from drinking water. Part I: Nitrate removal using a selective anion exchanger in the bicarbonate form with reuse of the regenerant solution, *Water Environment Research*, 76 (7): 2686—2690, 2004. IF 0,789.
- Příloha 2** Matějka Z., Parschová H., Ruzsová P., Jelínek L., Houserová P., Mištová E., Beneš M., Hrubý M.: Selective Uptake and Separation of (Mo, V, W, Ge)-Oxoanions by Synthetic Sorbents having Polyol-Moieties and by Polysaccharide-based Biosorbents, *Fundamentals and Applications of Anion Separations*, Editors R. Singh and B. Moyer, ACS, Kluwer Publ. House, Chapter 15, 249—261, 2004, ISBN 0-306-47911-7
- Příloha 3** Parschová H., Asresahegnova Z., Jelínek L., Pohorela A., Slapakova P., Sousa H., Mistova E.: The Effect of Accompanying Anions on Arsenate Sorption onto Selective Sorbents, *Separation Science and Technology*, 50 (1): 81—90, 2015. IF 1,083.
- Příloha 4** Parschová H., Šlapáková P., Uzlová A., Jelínek L., Mištová E.: Comparison of inorganic and composite ferric oxide sorbents for arsenic removal, *Environmental Geochemistry and Health*, 32 (4): 279—282, 2010. IF 1,667.
- Příloha 5** Parschová H., Parschová H.: Preparation and properties of iron oxide composite sorbents for removing arsenic, beryllium and uranium from aqueous solutions, *Ion Exchange Letters* 6(4): 5—7, 2013, DOI:[10.3260/iel.2013.11.002](https://doi.org/10.3260/iel.2013.11.002)
- Příloha 6** Pohořelá A., Parschová H., Jelínek L.: Způsob výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého, Patent CZ 305 682, 23. 12. 2015
- Příloha 7** Parschová H., Mištová E., Matějka Z., Jelínek L., Kabay N., Kauppinen P.: Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate, *Reactive & Functional Polymers*, 67 (12): 1622—1627, 2007. IF 1,720.
- Příloha 8** Ďurišová J., Jelínek L., Parschová H., Mištová E.: Mutual Separation of Vanadium and Tungsten from Aqueous Solution via Electrochemical Reduction and Sorption onto Chelating Resin, *Separation Science and Technology*, 44 (12): 2750—2760, 2009. IF 1,028.
- Příloha 9** Kůs P., Parschová H., Novotná M., Mištová E., Jelínek L.: Molybdate Sorption onto Ion Exchange Resin with Multiple Hydroxyl Groups, *Separation Science and Technology*, 48(4), 581—586, 2013. IF 1,200.
- Příloha 10** Parschová H., Jurečková K., Mištová E., Jelínek L.: Sorption of Germanium (IV) on Resin Having Methyl-amino-glucitol Moiety, *Ion Exchange Letters*, 2(4): 46—49, 2009
- Příloha 11** Němeček M., Parschová H., Šlapáková P.: Sorption of Cr^{VI} ions from aqueous solutions using anion exchange resins, *Ion Exchange Letters* 6(4): 8—11, 2013, DOI:[10.3260/iel.2013.11.003](https://doi.org/10.3260/iel.2013.11.003)
- Příloha 12** Jelínek L., Parschová H., Němeček M.: Polymeric sorbents for selective chromium removal, *Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for Arsenic and Chromium Removal*; Editors: Bryjak M., Kabay N., Rivas B. L., Bundschuh J., ISBN 978 113 802 7497-CAT#K 25552
- Příloha 13** Parschová H., Matějka Z., Mištová E.: Mutual Separation of (W, As, Mo, V, Ge, B) Oxoanions from Bi-metallic Solution by Resin Having Methyl-Amino-Glucitol Moiety, *Separation Science and Technology*, 43 (5): 1208—1220, 2008. IF 1,139.

Příloha 1

Jelinek L., Parschova H., Matejka Z., Paidar M., Bouzek K.:

A combination of ion exchange and electrochemical reduction for nitrate removal from drinking water. Part I: Nitrate removal using a selective anion exchanger in the bicarbonate form with reuse of the regenerant solution

Water Environment Research, 76 (7): 2686-2690, 2004 (IF 0,789)

A Combination of Ion Exchange and Electrochemical Reduction for Nitrate Removal from Drinking Water

Part I: Nitrate Removal Using a Selective Anion Exchanger in the Bicarbonate Form with Reuse of the Regenerant Solution

Luděk Jelínek, Helena Parschová, Zdeněk Matějka, Martin Paidar, Karel Bouzek

ABSTRACT: The process of selective nitrate removal from drinking water by means of ion exchange was studied. A commercial strong base anion exchanger with triethylammonium ($-N^+Et_3$) functional groups was used in the bicarbonate (HCO_3^-) and carbonate (CO_3^{2-}) form. The aim of this study was to optimize ion-exchanger regeneration in view of the subsequent electrochemical reduction of nitrates in the spent regenerant solution. The effects of ion-exchanger form, concentration of regenerant solution, and presence of nitrates, chlorides, and sulphates in the regenerant solution were studied. The strong base anion exchanger in HCO_3^- form that was investigated was able to treat 270 bed volumes of model water solution containing 124 mg dm^{-3} nitrates. To achieve adequate regeneration of the saturated anion exchanger, it is necessary to use approximately 30 bed volumes of fresh 1-M sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) regenerant solution. The presence of residual 50-mg dm^{-3} nitrates in the regenerant solution, treated by electrolysis, resulted in an increase in the dose of regenerant solution to 35 bed volumes and a decrease in the subsequent sorption run of approximately 13%. The volume of applied regenerant solution was high, but the consumption of $NaHCO_3$ for regeneration was low. *Water Environ. Res.*, **76**, 2686 (2004).

KEYWORDS: nitrate removal, drinking water, ion exchange, integrated process.

Introduction

The excessive content of nitrate (NO_3^-) in ground and surface water represents an important problem in most regions with intensive agricultural activity (Bogardi and Kuzelka, 1991; Roques, 1996; Strebel et al., 1989). Because of the high NO_3^- concentration, it is not possible to use water from different sources directly for drinking and some preliminary treatment is necessary to fulfill hygiene parameters. According to the European Union (EU, 1998) and the U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 2003), the maximum permissible level of NO_3^- concentration in drinking water is 50 mg dm^{-3} and 44.3 mg dm^{-3} , respectively.

Presently, various techniques exist to reduce the NO_3^- concentration in water to well below the limit required for drinking water. Unfortunately, all of them have serious disadvantages (e.g., low efficiency or selectivity, large amounts of waste, and violation of hygiene regulations), which widely preclude their use in drinking water treatment. The use of strongly basic anion exchangers with

triethylammonium ($-N^+Et_3$) functional groups is the most suitable method for the removal of NO_3^- (Matějka et al., 1999; Pintar et al., 1999; Pitter, 1990). Ion exchange is a physicochemical process in which ions are replaced by others with identical polarity. In anion-exchange resin, NO_3^- is exchanged for chlorine (Cl^-), hydrogen sulphate (HSO_4^-), or bicarbonate (HCO_3^-). Highly concentrated sodium chloride ($NaCl$) solutions (50 to 100 g dm^{-3}) are commonly used for ion-exchanger bed regeneration. Because the NO_3^- ion is strongly bonded in the ion-exchange resin, a high excess of regeneration agent must be used to regenerate it satisfactorily. Consequently, the large quantities of spent regenerant solution, containing high concentrations of regenerating anion and NO_3^- displaced from the anion exchanger, represent a serious environmental and economic problem. To improve this situation, the reuse of regenerant solution by reducing the eluted NO_3^- anions can be attained by an additional method. Presently, microbiological, catalytic, or electrochemical reductions are the most commonly proposed methods to fulfil this task.

Initially, primarily the microbiological reduction of NO_3^- in regenerant solution was studied (Hoek and Klapwijk, 1987; Pitter, 1990). The main problems connected with this method are the occurrence of nitrite (NO_2^-) in the regenerant solution and the difficulty of effectively protecting the anion-exchanger bed from contamination by microorganisms. A further drawback is the necessity of dosing methyl alcohol (as the carbon source for reduction). All these factors constitute a serious hindrance to the application of this process for NO_3^- removal from drinking water.

The catalytic reduction of NO_3^- by hydrogen in regenerant solution has also been studied intensively in recent years (Pintar et al., 1999, 2001). Despite the satisfactory efficiency of this process, there are significant complications. First, it requires high-purity hydrogen to prevent poisoning of the platinum, metal-based catalyst; second, it is sensitive to operating conditions; and third, it requires a relatively complex device.

An alternative method, which can eliminate most of the aforementioned drawbacks, is the reduction of NO_3^- by a selective electrochemical process (Matějka et al., 1999; Paidar et al., 1999; Waite et al., 2000). The electrochemical reduction of the NO_3^- anion proceeds fast enough and with reasonable efficiency in an

Table 1—Anionic constitution of artificial water used for ion-exchange column saturation. The solution was prepared from demineralized water and sodium salts of analytical grade.

Anion	Concentration (mequiv dm ⁻³)	Concentration (mg dm ⁻³)
NO ₃ ⁻	2	124
SO ₄ ²⁻	4	192
Cl ⁻	1	35
HCO ₃ ⁻	1	61

acidic solution containing an HSO₄⁻ anion. It has already been demonstrated that sodium hydrogen sulphate (NaHSO₄) solution exhibits adequate efficiency as a regenerant solution for a NO₃⁻ selective anion exchanger (Matějka et al., 1999). However, the operation of an anion exchanger in the HSO₄⁻ form increases the SO₄²⁻ concentration in the treated solution. In some cases, this may result in exceeding the limit permitted for drinking water. A similar disadvantage can be observed in the case of the most commonly used regenerant agent, NaCl (i.e., a high concentration of Cl⁻ in the NO₃⁻-free drinking water treated). Although the electrochemical reduction of NO₃⁻ from NaCl regenerant solution is efficient, highly elaborate and sophisticated measures must be adopted solely to prevent the contamination of the regenerant solution by Cl₂. The presence of Cl₂ in the regenerant solution would result in the destruction of the anion-exchanger resin.

On the other hand, the HCO₃⁻ ion is highly acceptable as a component in drinking water and its level is not restricted. From this viewpoint, the HCO₃⁻ form of selective anion exchanger would be suitable for NO₃⁻ removal from drinking water (Matějka et al., 1994). However, the regeneration efficiency of HCO₃⁻ is significantly lower when compared with Cl⁻ (Matošić et al., 2000). This problem can be solved by reusing the regenerant solution, as will be discussed later. The conditions for efficient electrochemical reduction of NO₃⁻ from an alkaline solution containing HCO₃⁻ and CO₃²⁻ anions were determined in the second part of this work (Paidar et al., 2004).

The aim of this work is to investigate the following:

- (1) Efficiency of NaHCO₃ solution as a primary regenerant agent to displace NO₃⁻ from a selective anion exchanger;
- (2) Influence of the NO₃⁻ concentration remaining in the reused, electrochemically treated regenerant solution on ion-exchanger regeneration and on the subsequent sorption run; and
- (3) Effect of other factors that can adversely affect the entire process; for example, (i) the presence of sulphate (SO₄²⁻) anions that have accumulated in the regenerant solution, (ii) the effect of the composition of the treated water on the possible formation of precipitate, and (iii) the presence of copper (Cu) ions in the regenerant solution.

Experimental Methods

Apparatus. For ion exchange, a glass column with an inner diameter of 1 cm, which contained 30 cm³ of settled anion exchanger (Amberlite IRA 996, Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania), was used in a co-flow mode. For treated water, the flowrate was maintained at 20 bed volumes per hour (BV h⁻¹), while, for the regenerant solution, it was 3 BV h⁻¹. After regeneration, the column was rinsed with 5 BV of distilled water

Table 2—Constituents of three electrochemically treated solutions, A, B, C, and D, used for ion-exchange column regeneration.

Ion	A (mg dm ⁻³)	B (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	D (mg dm ⁻³)
HCO ₃ ⁻	61 000	61 000	61 000	61 000
SO ₄ ²⁻	0	270	270	270
Cl ⁻	0	240	240	240
NO ₃ ⁻	0	150	50	30
Cu ²⁺	0	82	106	13

at a flowrate of 3 BV h⁻¹. The flowrate was maintained with a peristaltic pump. Samples of treated solution were taken for analysis from the outlet of the column using a fraction collector (Laboratorní Pístroje FCC 61, Prague, Czech Republic).

Experimental Procedure. The ion-exchange column was loaded using the model solution described in Table 1. The sorption run was terminated at the NO₃⁻ concentration breakthrough of 50 mg dm⁻³.

The regeneration of saturated ion exchanger was carried out using a freshly prepared 1-M NaHCO₃ solution or an artificial, spent regenerant solution after electrochemical treatment (see Table 2 for the composition). The collected fractions of spent regenerant solutions were analyzed for NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, and HCO₃⁻. In the case of the electrochemically treated regenerant solutions, the copper concentration from the dissolution of the cathode material was also determined.

Analysis. The concentration of anions (NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻) was determined by an ion chromatograph (DX 300 Dionex, Sunnyvale, California) equipped with IONPAC AG4A-SC and AS4A-SC (Dionex) columns using a conductivity detector. A NaHCO₃/Na₂CO₃ solution was used as a mobile phase for ion chromatography. The HCO₃⁻ and CO₃²⁻ concentrations were, therefore, determined by potentiometric titration with 0.1-M HCl using automatic titrator (Metrohm Titrino 716 DMS, Herisau, Switzerland). Fast determination of NO₃⁻ content during the sorption run was based on light absorption at a wavelength of 210 nm (Malát, 1973). Copper content was determined by an atomic absorption spectrophotometer (AAS) (Carl Zeiss AAS-1, Jena, Germany) with acetylene–air flame atomization at $\lambda = 324.75$ nm.

Results and Discussion

Nitrate Desorption. Figure 1 shows that approximately 30 BV of fresh 1-M NaHCO₃ regenerant solution is required to displace NO₃⁻ from the resin bed to a residual level, which subsequently produces acceptable NO₃⁻-free drinking water (Figure 2) at a good breakthrough capacity of 0.52 equivalent per liter (equiv dm⁻³). This is in good agreement with results presented by (Matošić et al. 2000). However, the anion exchanger is not exhausted by NO₃⁻ only. Other anions, namely SO₄²⁻ and Cl⁻, are still present in the exchanger phase. Consequently, the spent regenerant solution contains 1000 mg dm⁻³ NO₃⁻, up to 100 mg dm⁻³ Cl⁻, and a rather high concentration of SO₄²⁻ (up to 400 mg dm⁻³).

The efficiency of NO₃⁻ desorption is impaired by the presence of SO₄²⁻ anions in the NaHCO₃ regenerant solution (Figure 1). The reason is the volume contraction of the polymer matrix of the anion exchanger caused by partial conversion to the SO₄²⁻ form, making NO₃⁻ desorption more difficult. This corresponds to a decrease in

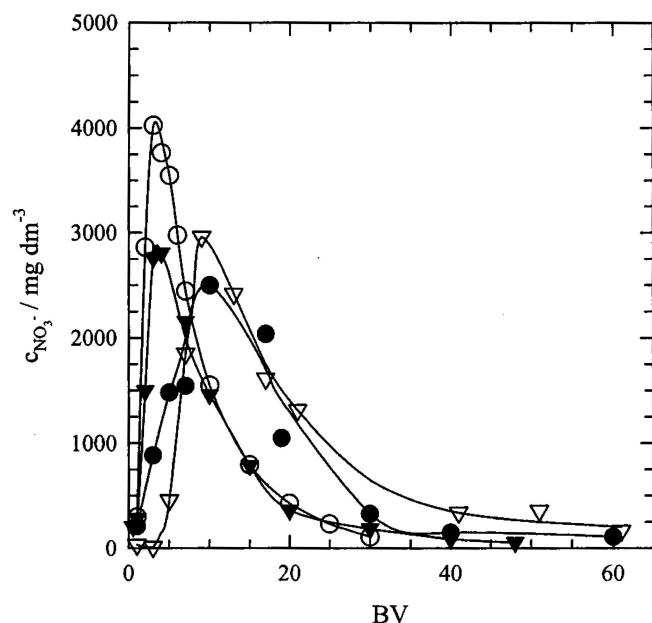


Figure 1—Ion exchanger regeneration: NO_3^- concentration vs bed volumes of regenerant solution. Regeneration by different solutions: $\circ$ – A, ∇ – B, $\bullet$ – C, and $\blacktriangledown$ – D; for composition see Table II.

the NO_3^- desorption peak level from 4200 mg dm^{-3} (for pure NaHCO_3 regenerant solution) to 3000 mg dm^{-3} (for regenerant solutions containing $270 \text{ mg dm}^{-3} \text{SO}_4^{2-}$).

It is possible to reduce the NO_3^- concentration in the spent regenerant solution from 1000 mg dm^{-3} to practically zero by electrochemical reduction under appropriate conditions (Paidar et al., 2004). However, electrochemical reduction is a heterogeneous process in which the rate of mass transfer of ions from the bulk of the electrolyte to the electrode surface plays an important role. It would be advantageous to terminate the electrochemical NO_3^- reduction process at a reasonably high concentration of NO_3^- , where the effect of mass-transfer limitation is not too pronounced and, therefore, current efficiency is still sufficiently high (Paidar et al., 2004).

At the same time, the increasing concentration of NO_3^- anions in the regenerant solution after electrochemical treatment will slightly slow down the NO_3^- desorption rate as the NO_3^- desorption peak shifts toward higher effluent volumes (Figure 1). Consequently, the volume of regenerant solution has to be increased to reach the point at which the NO_3^- concentration in the effluent again approaches its inlet level in the regenerant solution (B, C, and D). A residual concentration of NO_3^- 50 mg dm^{-3} has been chosen as the optimal concentration. At this concentration, 35 BV of regenerant solution are required for regeneration. Such a high volume would be unacceptable economically under a standard working mode; it is justified only on account of the reuse of spent solution.

Nitrate Uptake by Anion Exchanger in Bicarbonate Form. The course of a NO_3^- uptake run by selective resin regenerated with fresh 1-M NaHCO_3 is shown in Figure 2, curve A. The NO_3^- leakage level is low (approximately 1 mg dm^{-3}) and 275 BV of loading water were processed until the NO_3^- breakthrough concentration reached the limit of 50 mg dm^{-3} (which corresponds to a breakthrough capacity of $0.55 \text{ equiv dm}^{-3}$).

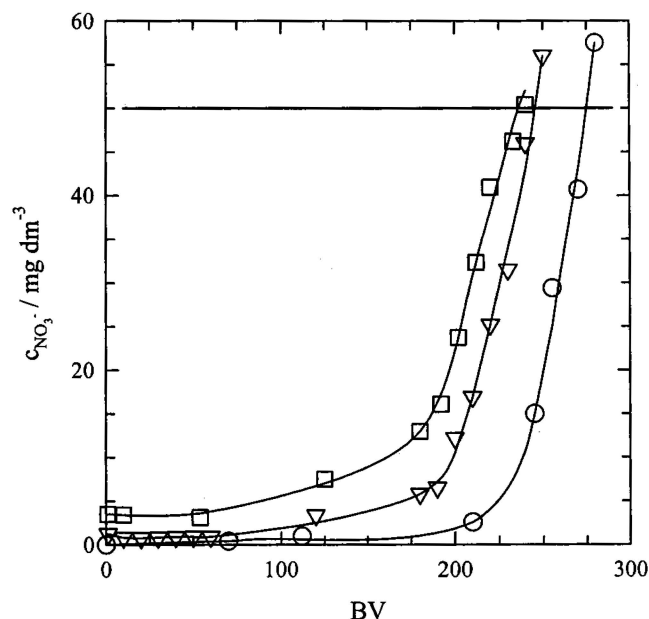


Figure 2—Contaminated water treatment by ion exchange (sorption course): NO_3^- concentration vs bed volumes of contaminated water. Ion exchanger after regeneration by different solutions: $\circ$ – A, $\square$ – B, and ∇ – C; for composition see Table II.

The Effect of Nitrate Contamination in the Bicarbonate Regenerant Solution on the Subsequent Sorption Run. The presence of the residual NO_3^- anion in the electrochemically treated NaHCO_3 regenerant solution results in slightly elevated NO_3^- leakage levels (2 to 5 mg dm^{-3}) and a lower breakthrough capacity ($0.45 \text{ equiv dm}^{-3}$ for regenerant solution containing $150 \text{ mg dm}^{-3} \text{NO}_3^-$), which causes a capacity decrease of 13% compared to NO_3^- -free NaHCO_3 regenerant solution (Figure 2, curves B and C).

During the electrochemical treatment of spent regenerant solution, the NO_3^- concentration has to be lowered to a level of at least 150 mg dm^{-3} ; this ensures that it can be reused for regeneration. In the subsequent sorption run, the NO_3^- leakage level is acceptable for industrial operation and, furthermore, the overall quality of the water produced meets the hygiene standards for drinking water. Nevertheless, a NO_3^- concentration of 50 mg dm^{-3} entails a lower NO_3^- leakage level and higher sorption capacity. At the same time, the efficiency of electrochemical NO_3^- reduction still remains sufficiently high. Therefore, this level was taken as the optimal one for further electrochemical study (Paidar et al., 2004).

The Effect of Sulphate Concentration in the Regenerant Solution on the Subsequent Sorption Run. At the end of the sorption run for the removal of NO_3^- , the bottom layers of the anion-exchanger bed are partially loaded with SO_4^{2-} anions. These anions will be displaced into the regenerant solution and their concentration will gradually increase if the reuse operation is adopted for the regenerant solution. The presence of SO_4^{2-} not only adversely affects the efficiency of NO_3^- displacement during regeneration (Figure 1), but an elevated concentration of SO_4^{2-} in HCO_3^- regenerant solution also causes the unwanted partial conversion of anion exchanger into the SO_4^{2-} form and, consequently, an increase

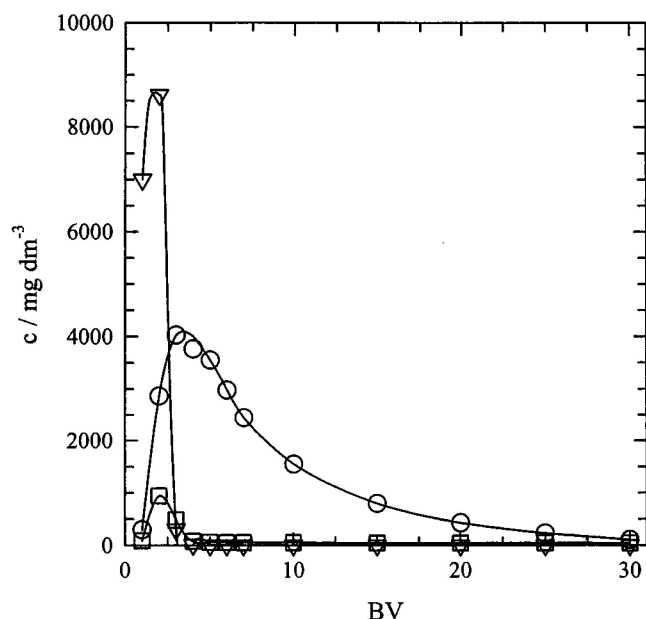


Figure 3—The course of anion desorption from a loaded anion exchanger by 1 M NaHCO_3 : $\circ$ – NO_3^- , $\square$ – Cl^- , and ∇ – SO_4^{2-} .

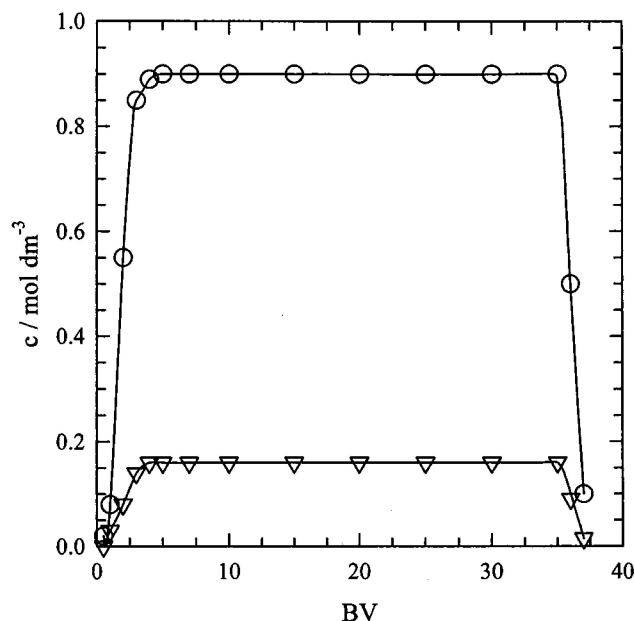


Figure 4—Concentration changes of HCO_3^- and CO_3^{2-} during regeneration (1–35 BV) and rinsing (36–37 BV) step: $\circ$ – HCO_3^- and ∇ – CO_3^{2-} .

in the SO_4^{2-} concentration in the treated water. This unwanted presence of SO_4^{2-} in the regenerant solution could be eliminated by discarding the first 2 BV of spent regenerant. The SO_4^{2-} ion, as illustrated in Figure 3, is quickly desorbed in one sharp peak within a few bed volumes at the beginning of the desorption run.

The Effect of Copper in Regenerant Solution. Ammonia is the main product of NO_3^- electrochemical reduction (Paidar et al., 2004). As is widely known, ammonia etches copper to form complexes. Therefore, in the case of electrolysis malfunction, the concentration of copper ions in the regenerant solution may exceed 100 mg dm^{-3} . This is induced by the dissolution of the copper cathode. For this reason, the influence of copper concentration in regenerant solution on the quality of treated water was studied. The sorption of copper ions on the anion exchanger was found to be negligible and did not affect the sorption of NO_3^- . The only drawback to the presence of copper would be its leakage into the treated water. In the case of regenerant solution C containing 106 mg dm^{-3} of copper ions, the copper leakage into the treated water was approximately 0.1 mg dm^{-3} . This is still far below the drinking water limits of 1.3 mg dm^{-3} and 2.0 mg dm^{-3} established by U.S. EPA (U.S. EPA, 2003) and the European Union (EU, 1998), respectively. In the case of solutions B and D (concentration of $\text{Cu} = 13.0 \text{ mg dm}^{-3}$ and 82.0 mg dm^{-3} , respectively), the leakage level of copper was below the detection limit of AAS ($<0.01 \text{ mg dm}^{-3}$).

The Effect of Hydrogen Carbonate to Carbonate Conversion during Electrolysis. During electrolytic NO_3^- reduction, one of the reaction products in the electrolysis step is NaOH (Paidar et al., 2004). The pH of the treated electrolyte gradually became more alkaline during electrolysis as NaOH was generated. Typically, its value changed from 8.3 to 9.5. This resulted in the conversion of part of the HCO_3^- ions (approximately 15%) to CO_3^{2-} during each electrolysis run. Therefore, a test was performed with 1-M CO_3^{2-} solution as a regenerant. The volume of solution needed for successful regeneration was close to that of HCO_3^- . Additionally,

the composition of the solution resulting after regeneration by 30 BV of 1-M CO_3^{2-} ($1034 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$, $329 \text{ mg dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$, and $96 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cl}^-$) corresponds well to regeneration by HCO_3^- . This confirms the fact that the influence of the changing $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ratio on the efficiency of the regeneration cycle is negligible.

Regenerant Loss During the Regeneration Cycle. There are three main reasons for loss of the regenerant agent (NaHCO_3) during the regeneration cycle: (i) replacement by other anions during regeneration of the ion exchanger, (ii) losses of regenerant solution by dilution at the beginning and end of the regeneration phase, and (iii) discarding of the first 2 BV of regenerant effluent.

The concentration of HCO_3^- and CO_3^{2-} in the first bed volume of regenerant effluent is approximately 0.1 M because the regenerant solution is diluted by water present in the bed at the end of the sorption period. This is documented in Figure 4. An essential portion of regenerant is also consumed for SO_4^{2-} displacement (Figure 3). In the second bed volume, the concentration of HCO_3^- and CO_3^{2-} is approximately 0.55 M. The loss of regenerant solution by first discarding 2 BV of regenerant effluent to reduce the SO_4^{2-} concentration in the solution collected for reuse represents just 0.65 BV of 1-M NaHCO_3 . To keep the volume of the regenerant solution constant, it is always necessary to collect 35 BV. Therefore, the first 2 BV are also collected during the rinsing step of the ion-exchange column to compensate for the volume loss induced during the regeneration process.

The consumption of the regenerant chemical for NO_3^- displacement and losses of regenerant chemical by dilution of regenerant solution should be compensated by the addition of NaHCO_3 . The decrease in regenerant solution concentration because of the aforementioned losses represents approximately 2% of regenerant agent used in each regeneration cycle. The remaining 98% of the regenerant agent can be reused. This documents the significance of the electrochemical NO_3^- reduction step for the economic balance of the process.

The Effect of Nitrate to Nitrite Conversion During Electrol-ysis. Nitrite, an intermediate of NO_3^- reduction, reaches its peak concentration during the first hours of electrolysis. At the end of electrolysis (i.e., when the NO_3^- concentration is reduced to 50 mg dm^{-3}), the NO_2^- concentration in the regenerant solution is always less than 4 mg dm^{-3} (Paidar et al., 2004). Because NO_2^- is a much more dangerous pollutant than NO_3^- , the possibility of its penetration from the regenerant solution into the treated water was verified.

To attain this objective, the ion exchanger was regenerated with the following 1-M NaHCO_3 solutions containing different levels of NO_2^- : solution E, 10 mg dm^{-3} ; solution F, 30 mg dm^{-3} ; and solution G, 50 mg dm^{-3} . In all three cases, NO_2^- leakage was observed only at the beginning of the sorption run; afterward, the NO_2^- concentration decreased to below the detection limit. The peak NO_2^- concentrations were 0.15 mg dm^{-3} for ion exchanger regenerated with solution E, 0.5 mg dm^{-3} for solution F, and 1.2 mg dm^{-3} for solution G. This corresponds to the average NO_2^- concentration in the total volume of treated water of 0.03 mg dm^{-3} , 0.18 mg dm^{-3} , and 0.32 mg dm^{-3} for solutions E, F, and G, respectively. These results show that NO_2^- leakage will stay well below the EU drinking water limit (0.1 mg dm^{-3}) if the electrolysis step is operated under optimal conditions (i.e., the NO_2^- concentration in the regenerant solution is $<4 \text{ mg dm}^{-3}$) (Paidar et al., 2004). Only an occasional malfunction of electrolysis can produce a higher concentration of NO_2^- , which can adversely affect the quality of the treated water.

The Problem of Possible Calcium Carbonate Precipitation on the Ion Exchanger. An anion exchanger in HCO_3^- form is suitable for treating drinking water. However, when hard water containing higher concentrations of calcium (Ca^{2+}) is in contact with concentrated HCO_3^- and partly with CO_3^{2-} solutions, a precipitation of CaCO_3 can occur.

This problem was tested on several real groundwaters with high levels of hardness and NO_3^- concentration. In the case of real groundwater, its pH stayed in the range of 7.6 to 8.2 after treatment. However, when an artificial solution prepared from demineralized water was treated, its pH rose to 9.3. This was probably caused by the absence of dissolved CO_2 in an artificial solution. In cases where the Ca^{2+} concentration was higher than 100 mg dm^{-3} , turbidity in the treated solution was visible at the column outlet. Nevertheless, no clogging of ion exchanger was observed. The composition of this example of hard natural water was: $134 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$, 23.2 mg dm^{-3} magnesium (Mg^{2+}), $318 \text{ mg dm}^{-3} \text{ HCO}_3^-$, $139 \text{ mg dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$, $37.4 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cl}^-$, $166 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$, and a pH of 6.95. It is difficult to set the exact level of Ca^{2+} that can cause problems because the overall water composition has to be taken into account. The best means of solving this problem is to place a water-softening unit (strong acid anion exchanger in Na^+ form) before the anion-exchanger column.

Conclusions

The combination of ion exchange with electrochemical treatment of spent NaHCO_3 regenerant solution provides a powerful tool for treating NO_3^- -contaminated water. Nitrate displaced from the anion exchanger during regeneration must be removed to permit reuse of the regenerant solution in a closed circuit.

Additionally, a residual concentration of NO_3^- in the regenerant solution lower than 150 mg dm^{-3} is acceptable to produce NO_3^- -free water that will meet hygiene regulations. With respect to electrochemical reduction and ion-exchange efficiency, $50 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$ was established as the optimum residual concentration.

Acknowledgments

Credits. This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (project numbers 104/99/0433 and 104/00/P016).

Authors. Luděk Jelínek and Helena Parschová are assistant professors and Zdeněk Matějka is a full professor in the Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology in Prague, Czech Republic. Martin Paidar is a research worker and Karel Bouzek is an associate professor in the Department of Inorganic Technology, Institute of Chemical Technology in Prague. All correspondence should be addressed to Karel Bouzek, Department of Inorganic Technology, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic; e-mail: Karel.Bouzek@vscht.cz.

Submitted for publication January 16, 2001; revised manuscript submitted November 12, 2003; accepted for publication November 20, 2003.

The deadline to submit Discussions of this paper is March 15, 2005.

References

- Bogardi, I.; Kuzelka, R. D., Eds. (1991) *Nitrate Contamination: Exposure, Consequence, and Control*; Springer-Verlag: Berlin, Germany.
- European Union (1998) *Drinking Water Directive*; Council Directive, 98/83/EC, March 11.
- Hoek, J. P.; Klapwijk, A. (1987) Nitrate Removal from Ground Water. *Water Res.*, **21**, 989.
- Malát, M. (1973) *Inorganic Absorption Spectrophotometry*; Academia: Prague, Czech Republic (in Czech).
- Matějka, Z.; Koubiková, J.; Dittel, R. H. (1994) Regeneration of Anion-Exchange Resin for Preparation of Potable Water; CZ 278468, CZ Patent Application.
- Matějka, Z.; Nevečeřalová, D.; Rejzlová, O.; Gromanová, Š. (1999) Nitrate Removal from Drinking Water by an Anion Exchanger in the HSO_4^- Form with Reuse of Electrochemically Denitrified Regenerant Solution. In *Advances in Ion Exchange for Industry and Research*; Williams, P. A., Dyer, A., Eds.; The Royal Society of Chemistry: London, United Kingdom; pp 26–34.
- Matošić, M.; Mijatović, I.; Hodžić, E. (2000) Nitrate Removal from Drinking Water Using Ion Exchange—Comparison of Chloride and Bicarbonate Form of the Resins. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **14**, 141.
- Paidar, M.; Roušar, I.; Bouzek, K. (1999) Electrochemical Removal of Nitrate Ions in Waste Solution after Regeneration of Ion Exchange Columns. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 611.
- Paidar, M.; Bouzek, K.; Jelínek, L.; Matějka, Z. (2004) A Combination of Ion Exchange and Electrochemical Reduction for Nitrate Removal from Drinking Water, Part II: Electrochemical Treatment of a Spent Regenerant Solution. *Water Environ. Res.*, **76**, 2690.
- Pintar, A.; Batista, J.; Bercic, G. (1999) A Novel Process for the Removal of Nitrates from Drinking Water. *Proceedings of the 2nd European Congress of Chemical Engineering (EFCA Event 606)*, Le Corum, Montpellier, France, October 5–7.
- Pintar, A.; Batista, J.; Levec, J. (2001) Catalytic Denitrification: Direct and Indirect Removal of Nitrates from Potable Water. *Catal. Today*, **66**, 503.
- Pitter, P. (1990) *Hydrochemistry*; Statni Nakladatelstvi Technicke Literatury (SNTL) (translation: National Publisher of Technical Literature); Prague, Czech Republic (in Czech).
- Roques, H. (1996) *Chemical Water Treatment Principles and Practice*; VCH Publishers: New York; p 541.
- Strebel, O.; Duynisveld, W. H. M.; Böettcher, J. (1989) Nitrate Pollution of Groundwater in Western Europe. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **26**, 189.
- Waite, M. J.; Tucker, P. M.; Wilson, D.; Foster, D. (2000) The Eliminate Project. *Proceedings of Ion Exchange at the Millennium*, Churchill College, University of Cambridge: United Kingdom, July 16–21.
- U.S. Environmental Protection Agency (2003) *Current Drinking Water Standards*, <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>.

Příloha 2

Matějka Z., Parschová H., Ruzzová P., Jelínek L., Houserová P., Mištová E., Beneš M., Hrubý M.

Selective Uptake and Separation of (Mo, V, W, Ge)-Oxoanions by Synthetic Sorbents having Polyol-Moieties and by Polysaccharide-based Biosorbents

Fundamentals and Applications of Anion Separations, Editors R. Singh and B. Moyer, ACS, Kluwer Publ. House, Chapter 15, 249-261, 2004, ISBN 0-306-47911-7

SELECTIVE UPTAKE AND SEPARATION OF OXOANIONS OF MOLYBDENUM, VANADIUM, TUNGSTEN AND GERMANIUM BY SYNTHETIC SORBENTS HAVING POLYOL-MOIETIES AND POLYSACCHARIDE-BASED BIOSORBENTS

Zdenek Matějka, Helena Parschová, Pavla Ruzsová, Luděk Jelínek, Pavla Houserová, Eva Mištová, Milan Beneš, and Martin Hrubý*

1. INTRODUCTION

The contamination of public drinking water resources by oxoanions of metals such as Mo, V, W, Ge, and As is caused either by industrial activity (i.e., industrial waste waters penetrating without sufficient and proper treatment into surface and/or ground waters) or by the contact of water with metal-bearing ores¹ or solid waste materials such as deposits of flying ash. These contaminated waters usually contain trace concentrations (low mg/L level) of metal oxoanions and a large concentration (200–1000 mg/L) of accompanying non-hazardous anions such as chloride, sulfate, and bicarbonate.

To meet the environmental and WHO-limits on drinking water, these oxoanions should be removed from water down to low µg/L level. This requirement calls for a very efficient treatment process for the separation of oxoanions. The whole metal-removal process should be highly selective toward contaminant oxoanions, for the following reasons: (i) no substantial change in ionic composition of drinking water is allowed during the treatment; that is, the accompanying anions such as chloride, sulfate, and bicarbonate should remain in water to keep mineral content of the drinking water intact and; (ii) the separated metals such as Ge, Mo, W, and V should be recovered as by-products.

However, the currently used conventional anion exchangers lack in sufficient selectivity and separation ability toward above-mentioned oxoanions.

* Zdeněk Matějka, Helena Parschová, Pavla Ruzsová, Luděk Jelínek, Pavla Houserová and Eva Mištová, Inst.Chem.Technol., 16628 Prague 6, Czech Republic. Milan Beneš and Martin Hrubý, Inst. Macromolec. Chemistry, 16000 Prague 6, Czech Rep

In this chapter, we have investigated several sorbents in the bead form, having different polyol moieties, for selective uptake of several metal-oxoanions from water by diol-complex formation mechanism. It was also investigated: (i) whether steric configurations of diol groups present in polymeric matrices, such as styrenic and polysaccharides, are appropriate enough to form stable coordination complexes with oxoanions; and (ii) whether these polymeric materials can be considered as selective sorbents for the removal/recovery of oxoanions.

2. MECHANISM OF SELECTIVE SORPTION OF OXOANIONS

It is well known²⁻⁵ that low molecular weight substances containing diol-groups such as hexitols and saccharides can form cyclic complexes with oxoanions in an appropriate steric conformation. These complexes can be categorized into two types: (a) mono-nuclear complexes formed by Ge, B, and, As and (b) bi-nuclear or poly-nuclear complexes formed by V, Mo, and W.

Table 1. Optimum pH-range for diol-complexes

Oxoanion	pH	Oxoanion	pH
V(V)	2–7	B(III)	7–11
Mo(VI)	1–6	Ge(IV)	6–12
W(VI)	1–6	As(III)	9–12
As(V)	1–6		

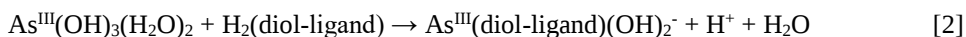
The complexation reactions between oxoanions and diol-compounds are rather pH-dependent. Table 1 presents⁶ the optimum pH range for the formation of various oxoanion-diol complexes. Typically, reactions are more pH-sensitive when a proton (H^+) is required for complexation.⁵

For example, protons are required and spontaneously consumed during the Mo-oxoanion and diol-complex formation (Eq. 1). Consequently, this reaction results in an increase in pH of the treated solution to neutral values, which slows down the kinetics of molybdate complexation. Therefore to keep the complexation reaction in progress, pH-value of the solution needs to be maintained within the acidic range.



Tungstate and vanadate, on the other hand, are not so sensitive to low pH-value, as they do not require protons for diol-complex formation. Consequently, the solution pH remains constant during complex formation. These complexes are stable and can be formed even in the neutral medium.

The optimum pH for the complexation of oxoanions of B^{III} , Ge^{IV} , and As^{III} has been found in the alkaline range. In these reactions, a proton (H^+) is released during the complexation of oxoanion with diol-ligand, and consequently the pH of the solution decreases (Eq. 2)

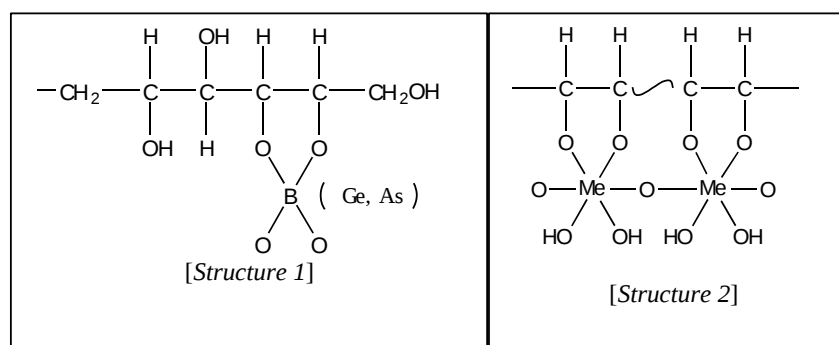


The spontaneous changes in solution pH are the reason, for slow complexation reaction between oxoanion and hydroxy ligand compound (i.e., diol ligand) during the formation of a low-stability diol-complex of Mo and As. The formation of these coordination diol or polyol complexes can be utilized for selective uptake of oxoanions from the water stream, provided that a solid matrix containing diol-ligands with appropriate sterical configuration of OH-groups is used as a selective sorbent. However, the complex formation between oxoanion and the low- molecular weight diol-compound, alone does not guarantee the efficient removal of oxoanion from contaminated stream down to $\mu\text{g/L}$ level by this selective solid sorbent.

3. REQUIRED CHARACTERISTICS OF A SOLID SORBENT CONTAINING DIOL-LIGANDS

The removal of oxoanion from contaminated water, containing high excess of accompanying anions, by a solid sorbent with immobilized diol-ligand is usually carried out under dynamic column operation. This is the most suitable working condition to achieve a very low concentration of oxoanion ($\mu\text{g/L}$ -level) in the treated water. There are two crucial factors, necessary to attain high sorption efficiency: (i) a highly stable complex of diol-ligand with oxoanion inside the sorbent matrix and (ii) fast overall kinetics of oxoanion-uptake. These factors will enable efficient uptake of oxoanions even at pH values outside the optimum pH range. Stable complex formation would also overcome the competition from accompanying anions. Fast kinetic rate will allow a decrease in the oxoanion concentration down to $\mu\text{g/L}$ -level within a short period of time available, when the solution is passed through the sorbent bed in the column.

To achieve highly stable diol-complex formation and the fast kinetics of oxoanion uptake, an appropriate steric configuration of immobilized $-\text{OH}$ groups inside the sorbent bead is required. The location of $-\text{OH}$ groups at the adjacent C-atoms in a *cis*- position is a key requirement for the formation of a stable *mono-nuclear* complex [Structure 1] .



The location of $-\text{OH}$ groups at more distant C atoms or in a *trans* position will result in a less stable complex. To form a stable binuclear complex [structure 2], which is the case for Mo, V, and W oxoanions, hydroxy compound should have at least 3 or more $-\text{OH}$ groups available. The more suitable steric configuration of $-\text{OH}$ groups in the diol-ligand will lead to the faster complexation reaction with oxoanions. A highly porous and hydrophilic sorbent matrix will provide an adequate space, necessary for the formation of a stable diol- complex, and, at the same time, it will provide high diffusion rate for the oxoanion inside the sorbent's particle.

4. SORBENTS

4.1. Synthetic Sorbents

These sorbents are based on poly (styrene-co-divinylbenzene) copolymer matrix, functionalized by (i) methyl-amine-glucitol moiety and (ii) di-ethanol-amine moiety. To produce such sorbents, the polymeric matrix has to be functionalized by a suitable diol-ligand.

4.2. Polysaccharide-Based Biopolymer Sorbents

The main sorbents in this category are: (i) chitosan (*poly-D-glucosamine*) beads, (ii) bead cellulose and (iii) sea-weed *Ascophyllum nodosum*, a marine brown alga biopolymer having alginic acid as a main active compound. The whole structure of the polymeric matrices of these biosorbents consists entirely of functional oligo-hydroxy-compound units (i.e. diol-ligands); no inert matrix is present in these sorbents. Consequently, there is no need for any matrix functionalization to create a selective sorbent. These sorbents contain a highly hydrophilic matrix enabling the fast internal diffusion-rate of oxoanions. These sorbents are available in abundant quantity, often as natural waste material from crabs, shrimps, insects, fruit-cores, etc.

5. EXPERIMENTAL METHODS

Dynamic sorption runs were carried out in glass columns (i.d. 12 mm) packed with 30 mL of sorbent with solutions containing 0.5–20 mg/L metals (Mo, V, W, Ge, and As) and 100–1000 mg/L accompanying anions (Cl^- and SO_4^{2-}). The sorption run was terminated at metal-breakthrough concentration of 0.05 mg/L in the effluent. Solution flow-rate through the sorbent bed was kept at 4–6 BVh⁻¹. The effect of pH and concentrations of metals and accompanying anions in the inlet solution on sorption capacity was determined. The sorption ability of particular diol-ligands with different structures was mutually compared.

6. UPTAKE OF OXOANIONS BY POLYOL-SORBENTS

6.1. Uptake on Sorbent with 1-deoxy-methyl-amino-glucitol Moiety Immobilized in Styrene/DVB Matrix (*Structure 3*)

The metal uptake ability of this sorbent in the protonated hydrogen chloride form, where primarily a standard anion exchange process takes place, was investigated previously.⁹⁻¹⁰ In the present work, experiments were carried out with commercial sorbents Purolite D-4123 (Purolite Int.) and Diaion CRB-02 (Mitsubishi Chem. Corp.) in the free base form, where a standard anion exchange process is completely excluded. Only complexation reactions took place under these experimental conditions.

This sorbent exhibits a suitable steric configuration of –OH groups to form very stable mono-nuclear complexes with germanium [*Structure 3*] and boron oxoanions. The uptake of Ge from alkaline solution is very efficient. Ge concentration is decreased from the initial value of 20 mg/L down to less than 0.01 mg/L in the effluent (Figure 1). The optimum pH range for Ge-uptake is 6–12; no sorption is observed at pH < 6.

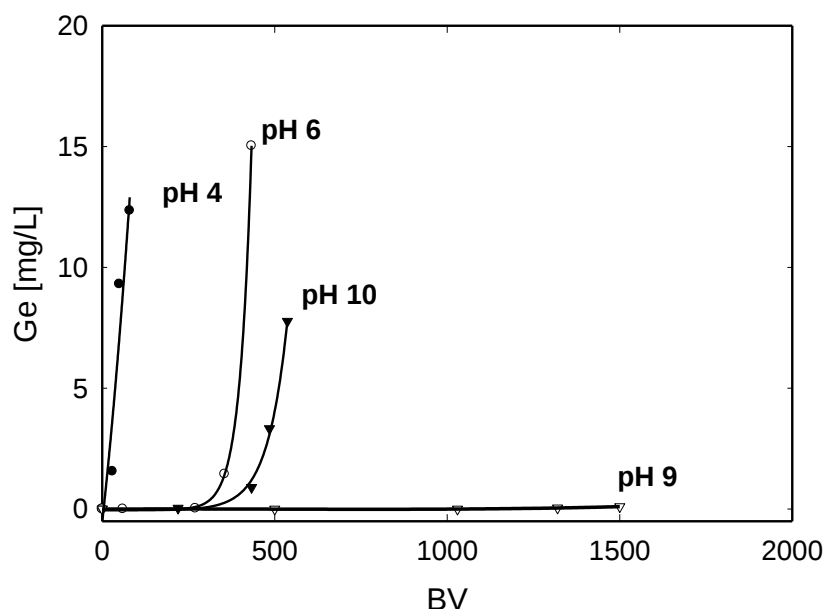
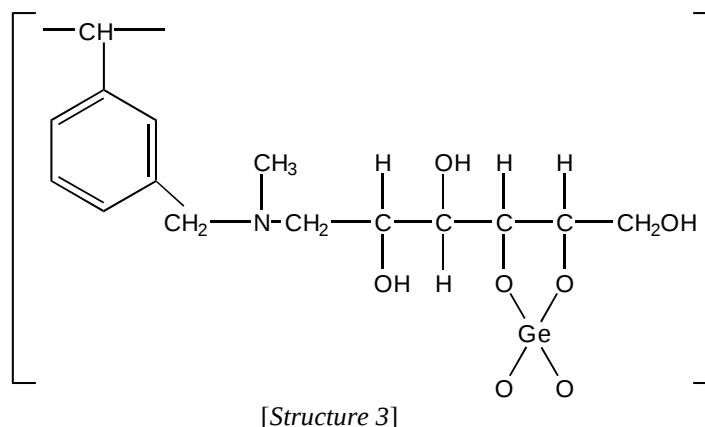


Figure 1. Breakthrough curves of Ge-oxoanion from water of different pH on glucitol sorbent columns. Initial solutions (feed) contained Ge at 20 mg/L and sulfate at 1000 mg/L (except for solution of pH 9 which contained 5 mg/L Ge and 500 mg/L sulfate).

Arsenic forms a low stability mononuclear complex, [As-glucitol] and the kinetics of this complexation reaction is slow.² That is why As-oxoanions (As^{V} and As^{III}) are not taken up efficiently via the mechanism of diol-complex formation.

The structure of methyl-amine-glucitol ligand (where 3 -OH groups are close together in an appropriate conformation) is able to form a stable *binuclear complex* with V, W, and Mo. These oxoanions prefer acidic pH-range during complexation. However, V and W are taken up efficiently from solution even at neutral and slightly alkaline pH (Figure 2), as these complexes are very stable and exhibit a low requirement of H^+ ions. The efficient sorption of Mo is restricted to solution of $\text{pH} < 4$ only, as protons are required in complexation reaction (Eq. 1).

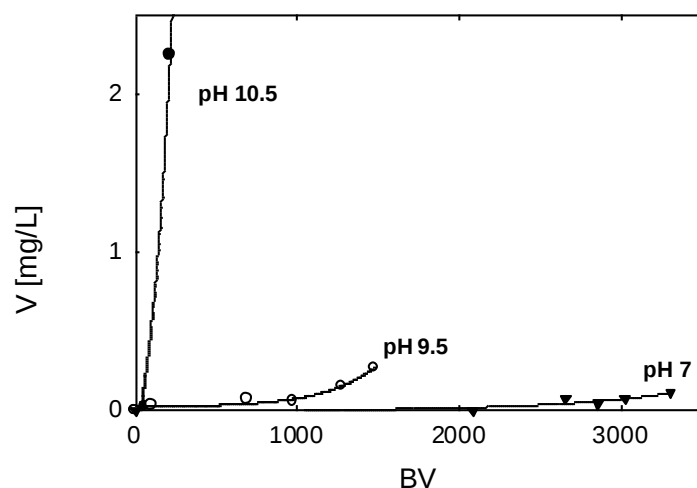
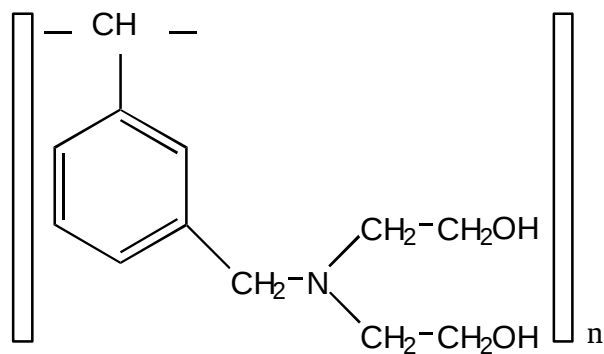


Figure 2. Breakthrough curves of V-oxoanion from water of different pH on glucitol sorbent columns. Feed solution: V = 5 mg/L, sulfate = 100 mg/L.

6.2. Uptake on Sorbent with diethanolamine (DEA) Moiety Immobilized in Styrene/DVB Matrix (Structure 4)

An experimental sample PUROLITE D-3441 in the free base form was used. The synthesis of sorbent with diethanolamine (DEA) ligand is rather simple and inexpensive as compared to glucitol sorbent. But the steric configuration of this ligand obviously does not fully meet the requirements for a stable *mononuclear complex* as the mutual distance between $-OH$ groups in the ligand is too large. Therefore, Ge-oxoanion is not taken up by this sorbent. However, sorption of V, W, and Mo-oxoanions was quite efficient (Figure 3) at neutral and acidic pH, as they form *binuclear-complexes*. The stable *binuclear complexes* are formed even though this ligand has only two $-OH$ groups available for complexation. This happens due to matrix-crosslinking effect, which puts two diethanolamine units from adjacent crosslinked polymer chains close together to create suitable steric position of $-OH$ groups for complexation.



[Structure 4]

6.3. Uptake on Crosslinked Chitosan (*poly-D-glucosamine*) Beads

Experiments were carried out with the commercial product Chitopearl CR-CH (Fuji Spinning Co., Ltd., Japan) in the free- base form, without any functionalization. To produce water insoluble chitosan beads or fibers, water-soluble chitosan unit [Structure 5] is crosslinked by ethylenediglycidylether.⁷ Inside this crosslinked chitosan structure positions of 4 -OH groups, from adjacent polymeric chains, are fixed close together in a *cis-position*, which enable oxoanions of V, W, and Mo to form *bi-nuclear-diol-complex* [Structure 6]. Experimental results have shown (Figure 4) that W-oxoanion is quantitatively removed from water by crosslinked chitosan in the free-base form.

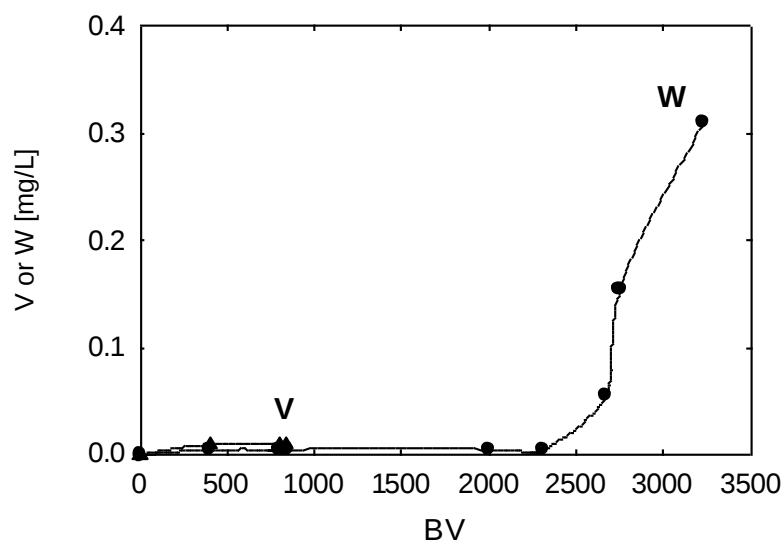
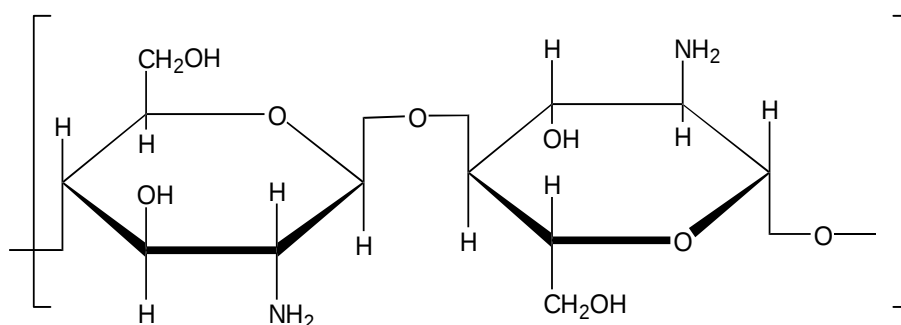
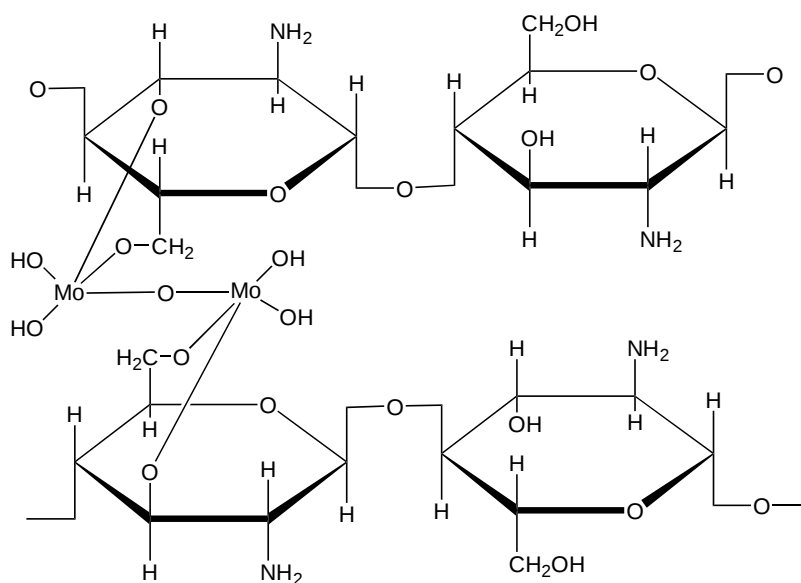


Figure 3. Breakthrough curves of V and W oxoanions from water of pH 6.5 on (diethanolamine) sorbent columns. Loading (feed) solution: V, W) = 1 mg/L; sulfate = 100 mg/L.



[Structure 5]



[Structure 6]

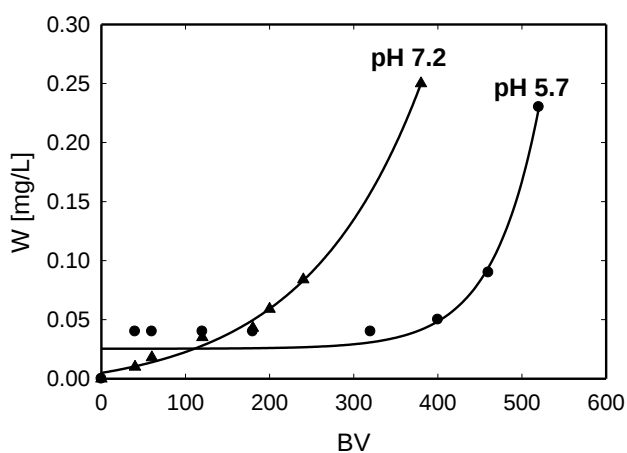


Figure 4. Breakthrough curves of W oxoanion from water of pH 5.7 and 7.2 on cross-linked chitosan (in free base form) columns. Loading solution: W = 5 mg/L; sulfate = 500 mg/L.

Ge-oxoanion is not quantitatively removed from water by a crosslinked chitosan. The steric requirements (the position of $-\text{OH}$ groups) for a stable *mono-nuclear*-complex of Ge-oxoanion-chitosan are not fulfilled inside the crosslinked-chitosan matrix.

Guibal et. al⁸ investigated the uptake of molybdate by crosslinked chitosan, preconditioned by mineral acid. Under these conditions, the $-\text{NH}_2$ group of the chitosan's structure gets protonated as $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ and the overall sorption process consists of two simultaneous reactions: (a) diol-complex formation (i.e., metal-oxoanion-chitosan) and (b) anion exchange of metal-oxoanion for Cl^- ions.

In the present work, the quantitative uptake of W-oxoanion by protonated chitosan was studied and a very high sorption capacity for W has been found (Figure 5). W-oxoanion prefers the acidic pH for complex formation (Table 1) and protonated chitosan is very efficient in keeping the loading-solution pH constantly at optimum low pH value of about 4, due to amine-group hydrolysis (Eq.3).

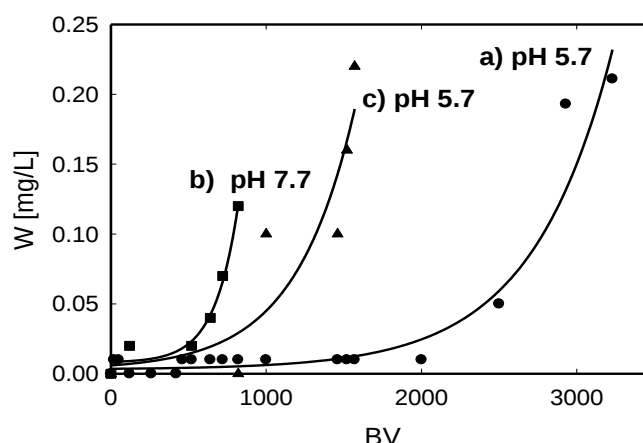
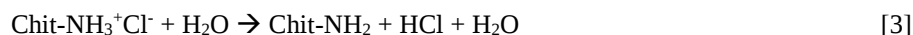


Figure 5. Breakthrough curves of W oxoanion from water of different pH on crosslinked chitosan (in NH_3^+Cl^- form) columns. Loading solution for a) and b): W = 5 mg/L; sulfate = 100 mg/L; Loading solution for c): W = 5 mg/L; sulfate = 500 mg/L.

6.4. Uptake on Crosslinked Bead Cellulose (without functionalization) [Structure 7]

The steric structure of cellulose is very similar to that of chitosan. Crosslinking process will bring -OH groups close together and *bi-nuclear complexes* with the oxoanions of V, W, and Mo can be formed. Figure 6 presents the uptake of oxoanions of V, W, and Mo. But the -OH groups in a *cis-position* are not located at the adjacent C-atoms and therefore they are not close enough even after crosslinking to form *mono-nuclear diol-complex* such as Ge-cellulose type.

Cellulose is known as a very porous material with a low total volume sorption capacity. For this reason, cellulose sorbents are more suitable for rather low concentration of metals (around 0.5 mg/L) in a loading solution.

6.5. Uptake on Brown Algae Sea-Weed (*Ascophyllum nodosum*)

Sea-weed contains a heterogeneous mixture of different polysaccharides (20% alginic acid, 8% mannitol, 20% other sugars), all of them are able to react with oxoanions. Typically, the ratio of different hydroxy-compounds in the structure changes with season, geographical locality and the maturity-level of sea-weed plants. Sea-weed is mostly available as a waste material from production (recovery) of alginate (called as “*partially de-alginated sea-weed*”) and as a raw harvested sea-weed material prior to the de-algination process.

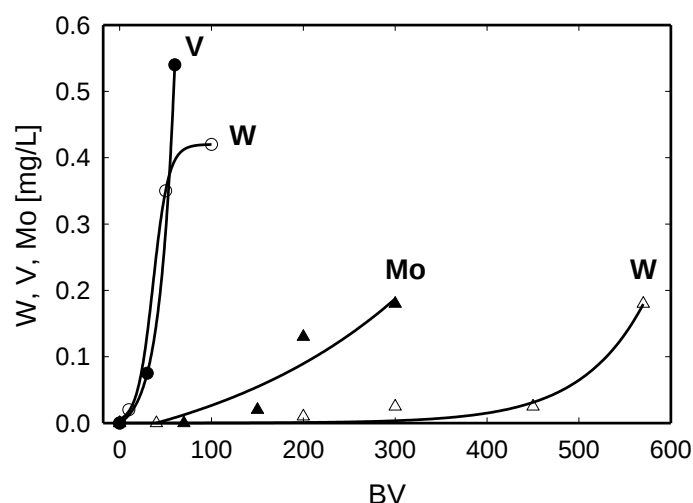
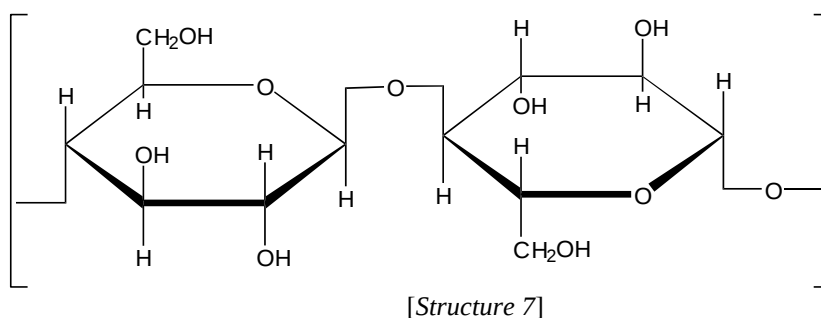
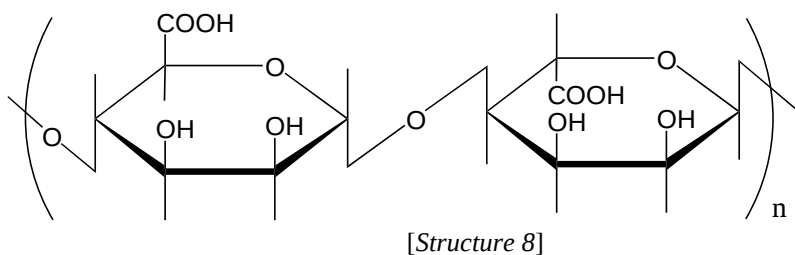


Figure 6. Breakthrough curves of Mo, V, W -oxoanions on crosslinked bead cellulose sorbent columns. Loading solution: Mo,V, W = 0.5 mg/L; sulfate = 100 mg/L; σ = pH 3.5; λ = pH 5.5

Alginic acid exhibits an optimal steric conformation of $-\text{OH}$ groups in the molecule [Structure 8] for diol-complex formation. However, due the dissociation of $-\text{COOH}$ groups to $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ in sorbent's free base form would create electrostatic repulsion of oxoanions. Consequently, better sorption ability of this sorbent is achieved with protonated sea-weed, where the carboxylic group remains in the non-dissociated free acid form, $-\text{COOH}$ (Figure 7). Chemical modification of $-\text{COOH}$ group (for instance by esterification) to eliminate the negatively charged repulsive forces may also make this sorbent more suitable for the uptake of oxoanions.



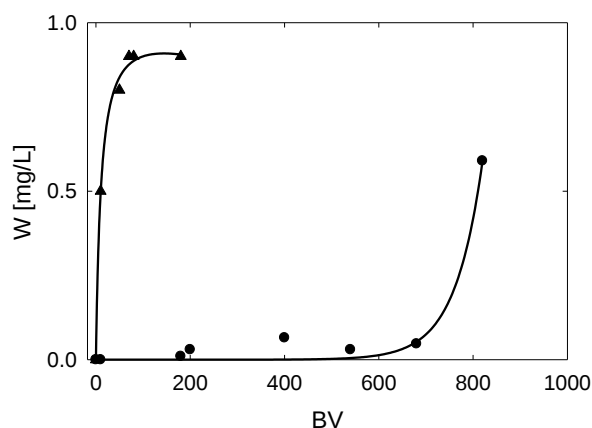


Figure 7. Breakthrough curves of W-uptake on dealginated sea-weed columns. Loading solution: W = 0.9 mg/L; sulfate = 100 mg/L; pH = 5.5; ● = protonated form; ▲ = free-base form.

7. DESORPTION OF OXOANIONS

The formation and a stability of coordination diol-complexes (oxoanion–hydroxycompound) is pH sensitive. The desorption of V-oxoanion, which prefers acidic solutions for sorption, can be easily achieved by NaOH solution (Figure 8)

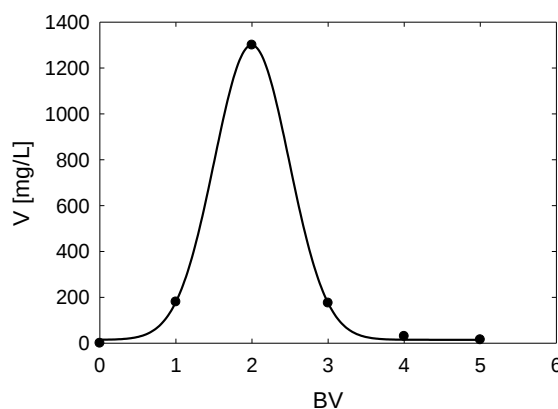


Figure 8. Desorption of oxoanion of V loaded on glucitol sorbent by 1M-NaOH.

9. MUTUAL SEPARATION OF OXOANIONS

Separation of oxoanions is based on the different requirements of particular oxoanions for H^+ to form stable diol-complexes. Mutual separation of the oxoanions of Mo and V for instance was achieved using glucitol sorbent in the free base form at a solution pH of 7.0 (Figure 9). Under these conditions, Mo-oxoanion is not taken up from solution at all, as it requires $pH < 4$ for efficient sorption. Sorption of V-oxoanion is quantitative at pH 7. NaOH as eluent, as shown in Figure 8, can desorb the loaded V-oxoanion from the column.

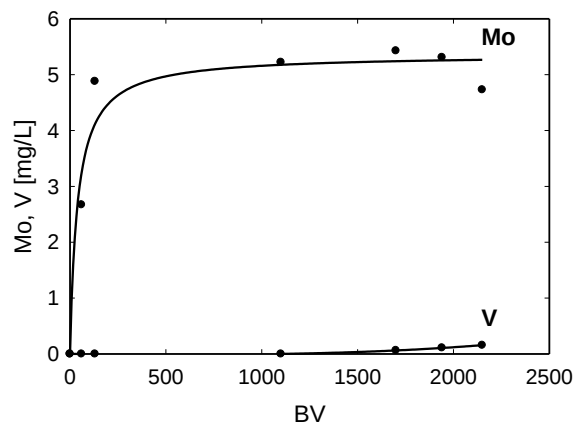


Figure 9. Mutual separation of Mo and V using glucitol sorbent in the free-base form. Loading solution: Mo, V = 5 mg/L; sulfate = 500 mg/L; pH = 7.

10. REFERENCES

1. B. N. Kabir, S. A. Ahmed, and I. Z. Zaman, Arsenic contamination of groundwater: quest for solutions, in: *Proceedings of 25th WEDC Conference on Integrated development for water supply and sanitation* (Addis Abeba, Ethiopia, 1999), pp. 192–193.
2. A. Mikan and M. Bartůšek, The reactions of oligoalcohols with arsenic, arsenous, boric and germanic acids, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **45**, 2645–2655 (1980).
3. M. Bartůšek and V. Šustáček, Chelates of Vanadium (V) with organic hydroxy compounds in aqueous solutions, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **48**, 2785–2797 (1983).
4. M. Mikešová and M. Bartůšek, Complexes of germanic acid with mannitol, sorbitol, maltol, and with chromotropic and kojic acids, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **44**, 3256–3263 (1979).
5. M. Mikešová and M. Bartůšek, Complexes of molybdenum and tungstate with organic hydroxy compounds, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **43**, 1867–1879 (1978).
6. S. Yasuda and K. Kawazu, *Bunseki Kagaku* **37**, 17–21 (1988).
7. Y. Kawamura, M. Mitsuhashi, H. Tanibe, and H. Yoshida, Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 386–391 (1993).
8. E. Guibal, C. Milot, and J. Roussy, *Water Environment Research* **71**, 10–17 (1999).
9. U. Schilde and E. Uhlemann, *Reactive Polymers* **20**, 181–188 (1993).
10. U. Schilde, H. Kraudelt and E. Uhlemann, *Reactive Polymers* **22**, 101–106 (1994).

Příloha 3

Parschova H., Asresahegnova Z., Jelinek L., Pohorela A., Slapakova P., Sousa H., Mistova E.

The Effect of Accompanying Anions on Arsenate Sorption onto Selective Sorbents

Separation Science and Technology, 50 (1): 81-90, 2015 (IF 1,083)

The Effect of Accompanying Anions on Arsenate Sorption onto Selective Sorbents

Helena Parschova, Zuzana Asresahegnova, Ludek Jelinek, Alena Pohorela, Petra Slapakova, Helena Sousa, and Eva Mistova

Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic

Arsenate sorption onto inorganic and composite inorganic/organic selective sorbents based on ferric oxide/oxohydroxide was tested under varying concentration of accompanying anions (chlorides, sulfates, phosphates, and silicates). Among the studied anions, phosphates showed the strongest influence on arsenic removal. Ferric oxide based sorbents were also compared to weak and strong base anion exchangers and other metal oxide (ceric oxide, zirconium oxide) based composites under the presence of accompanying anions (chlorides and sulfates). Their performance was comparable to ferric oxide composites. Ferric oxide/oxohydroxide based composites are able to take up arsenates (with capacity of tens of $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) even at the presence of $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of chlorides and sulfates where the breakthrough capacities of weak and strong base anion exchangers dropped to less than 2% (units of $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) of the values obtained in the absence of accompanying anions (hundreds of $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Keywords arsenate; competitive sorption; ferric oxide/oxohydroxide; anion exchanger; composite sorbent

INTRODUCTION

Arsenic contamination arising from different sources can be found in drinking water across the globe. The main natural sources of arsenic are arsenopyrite (FeAsS) and arsenic containing polymetallic ores. By weathering processes, arsenic is transformed to the form of oxoanions. Generally, prevailing species of arsenic in surface waters are pentavalent (arsenates) while under anoxic conditions, such as in acid mine drainage (1), trivalent arsenic species (arsenites) may prevail. Apart from the mining industry, the main anthropogenic source of contamination is arsenic-rich brown coal (2), which is utilized on a mass scale in power generation. Another specific source of arsenic contamination is the crystal glass industry. It produces wastewaters containing hexafluoro arsenate species (3).

The toxicity of arsenic is documented in many toxicological studies which are mainly focused on the well-known area of the Ganges delta in Bangladesh and India (4, 5). Arsenic causes skin defects (melanosis, keratosis, hyperkeratosis) (4) at the concentrations of tenths of $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Acute toxicity of trivalent arsenic is higher than that of its pentavalent species. However, in human body pentavalent arsenic is reduced to trivalent and subsequently methylated (6, 7). The exact mechanisms of arsenic toxicity are, however, still being investigated (8).

Arsenic concentration in drinking water is limited by national and international bodies to maximum permissible level of tens or units of $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with generally adopted value of $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (9). During the treatment of surface waters, arsenic is removed by adsorption onto flocks of iron or aluminum oxides during the clarification (coagulation) process (10, 11). Coagulation can be also used exclusively for the arsenic removal from ground waters (12). However, coagulation is a complicated process that requires precious control and spacious equipment. In a majority of cases a simple method with minimal control is required. It is especially true in distant areas without access to electricity where sorption on simple fixed bed columns containing ferric oxide based sorbent is preferred (13, 14).

While anion exchangers can be generally used to remove arsenates from drinking water (15), their sorption capacity is greatly suppressed by competitive sorption of accompanying anions such as sulfates (16). The only exception is the case of hexafluoroarsenates that can be removed efficiently with anion exchangers (3, 16). Selective resins containing N-methyl-D-glucamine show much higher selectivity towards arsenic (17) but their performance in column application is insufficient with respect to arsenic leakage (16). Thus polymeric ion exchangers and selective resins are not commonly utilized in arsenic removal.

Sorbents based on ferric oxide/oxohydroxide play a major role among other metal oxides that can be used for arsenic removal, such as alumina, titania, ceria, and zirconia. Commercialized sorbent based on ferric oxohydroxide ($\beta\text{-FeOOH}$) is available under trade name GEH (18, 19). It was

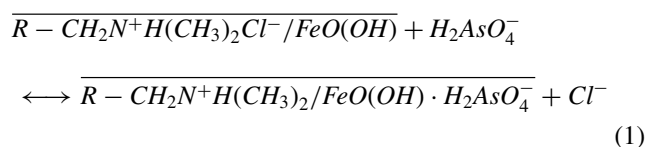
Received 16 October 2013; accepted 21 July 2014.

Address correspondence to Helena Parschova, Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic. E-mail: parschov@vscht.cz

thoroughly investigated for arsenic removal but it can also be used for Sb, Mo, Se, V, and Be (16).

Ferric oxide/oxohydroxide has great selectivity towards arsenates. Tetrahedral arsenates AsO_4^{3-} are adsorbed onto $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ polyhedra on the surface of ferric oxide/oxohydroxide materials forming inner sphere complexes with disputed structure (20). Favored structures can be bidentate complex sharing edge of $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ octahedron (21) or bidentate complex sharing apical oxygens of two adjacent $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ octahedra (22).

In the case of granulated inorganic sorbents their mechanical strength (particle disintegration and attrition) can be of disadvantage. This is especially important in the case of long-term column operation as the disintegration of particles can substantially increase the pressure drop across the column. Mechanical properties of inorganic sorbents can be greatly improved by incorporating them into the beads of polymer. Sorbents based on ferric oxide immobilized within the beads of ion exchangers were developed (23) and commercialized. Majority of these composites are based on anion exchangers because their positively charged functional groups facilitate the transfer of arsenates into the composite beads (24). The ion exchange reaction can be described by Eq. (1).



In our previous work (25), commercially available composite sorbents were compared with granulated iron oxide GEH sorbent with respect to particle size distribution, pressure drop across the column and effect of chlorides and sulfates onto sorption properties. Competitive sorption of accompanying anions is critical for removal of arsenates from real waters. Therefore, we focused on the effect of accompanying anions chlorides, sulfates, phosphates, and silicates on arsenate sorption onto anion exchangers, inorganic sorbents, and composites. In contrast to sulfates and chlorides, the effect of phosphates and silicates on arsenate removal is not mentioned in the majority of publications and is therefore the main objective of this study.

EXPERIMENTAL

Sorbents Used

Several commercial and experimental sorbents were used in this study (Table 1). Their abbreviations and trade names are listed below together with their basic characterizations.

GEH – granular ferric oxohydroxide ($\beta\text{-FeOOH}$) which was developed for arsenic removal from drinking water. Produced by Wasserchemie GmbH & Co (26).

Lewatit MP 500 – macroporous strong base anion exchanger type I having trimethyl benzyl ammonium functional group on poly(styrene-co-divinylbenzene) matrix. Produced by Lanxess AG (27).

Lewatit MonoPlus MP 64 – monodisperse macroporous weak base anion exchanger having tertiary amine (as well as small portion of trimethyl benzyl ammonium) functional group on poly(styrene-co-divinylbenzene) matrix. Produced by Lanxess AG (28).

Lewatit FO 36 – monodisperse weak base anion exchanger with particles of hydrated ferric oxide incorporated in its pores. Produced by Lanxess AG, it contains about 23 wt.% of ferric oxide (25, 29).

Arsen X^{np} – macroporous anion exchanger having poly(styrene-co-divinylbenzene) matrix with incorporated particles of hydrated ferric oxide. Produced by Purolite Co. it contains about 42 wt.% of ferric oxide (25, 30).

CeO/XAD 7 – composite sorbent based on Amberlite XAD 7, acrylate based non-ionogenic sorbent produced by Rohm and Haas Co., with incorporated particles of ceric oxide (CeO_2). Produced by Dr. T. Suzuki of Government Industrial Research Institute, Tohoku. The ceric oxide content is about 85 wt.% (31).

ZrO/PAN – composite sorbent based on particles of zirconium oxide (ZrO_2) covered with polyacrylonitrile (PAN). Produced by Dr. Ferdinand Šebesta of Prague Technical University. Zirconium oxide content is about 57 wt.% (32, 33, 34, 35).

Analytical Methods

Arsenic concentrations were measured on atomic (optical) emission spectrometer with inductively coupled plasma ICP-OES (Optima 2000-DV, Perkin-Elmer Instruments). Concentration of arsenic are given in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of As. Limit of detection for the determination of concentrations of arsenic are $3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentration of chlorides and sulfates was measured on ion chromatograph (ICS 1000, Dionex) and are given in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of Cl^- and SO_4^{2-} . Concentration of phosphates and silicates was measured with respective colorimetric methods using UV-VIS spectrophotometer (CE 2041, Cecil Instruments) and are given as $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of PO_4^{3-} and SiO_2 . Oxide content in the studied composite sorbents was measured via TGA (SDT Q600, TA Instruments). Iron content in treated and regenerant solutions was measured by atomic absorption spectroscopy (SpectraAA 220, Varian).

Experimental Conditions

All solutions were prepared from demineralized water of specific conductivity lower than $1\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Arsenic concentration was $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in all the cases except for *ZrO/PAN* and *CrO/XAD 7* sorbent where $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ were used. Arsenic(V) was added as $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Concentration of investigated accompanying anions (chlorides, sulfates, phosphates,

TABLE 1
Polymer and inorganic structure of sorbents

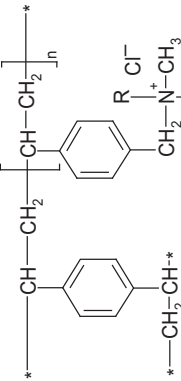
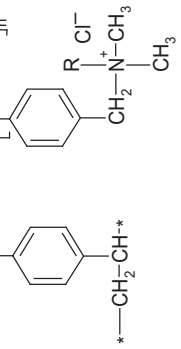
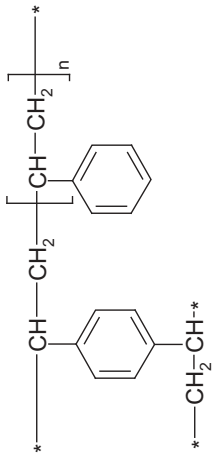
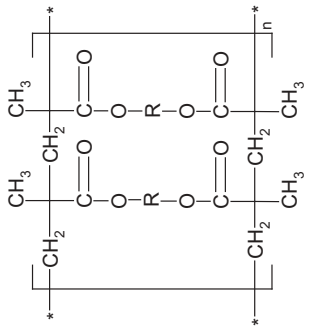
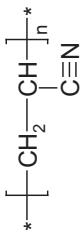
	Polymer part	Inorganic part	Information
<i>GEH</i>	none	β -FeOOH and $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Arsenic capacity = max. $45 \text{ g As} \cdot \text{kg}^{-1} = 28 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ adsorber bed Particle size = $0.2\text{--}2 \text{ mm}$ (26)
<i>Lewatit MP 500</i>		none	Total capacity = min. $1.1 \text{ eq} \cdot \text{L}^{-1}$ Particle size = $0.315\text{--}1.25 \text{ mm}$ (27)
<i>Lewatit MonoPlus MP 64</i>		none	Total capacity = min. $1.7 \text{ eq} \cdot \text{L}^{-1}$ Particle size = $0.54\text{--}0.64 \text{ mm}$ (28)
<i>Lewatit FO 36</i>		$\text{FeO}(\text{OH})$	Particle size = $0.34\text{--}0.38 \text{ mm}$ (29)
<i>Arsen X^{mp}</i>		Fe oxide nanoparticles (stated as "Fe nanoparticles" in product datasheet)	Arsenic capacity = $0.5\text{--}4 \text{ g As} \cdot \text{L}^{-1}$ (depending on raw water composition and operating conditions) Particle size = $0.3\text{--}1.2 \text{ mm}$ (30)
<i>CeO/XAD 7</i>		CeO_2	Particle size = $0.149\text{--}0.297 \text{ mm}$
<i>ZrO/PAN</i>		ZrO_2	Particle size = $0.6\text{--}1.0 \text{ mm}$

TABLE 2
The concentration of ions in the input solutions

Ions	Arsenates		Chlorides		Sulfates		Silicates		Phosphates	
Units	mg·L ⁻¹	mmol·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mmol·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mmol·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mmol·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mmol·L ⁻¹
Values	3	0.04	100	2.82	100	1.04	12.5	0.21	17	0.18
	5	0.07	500	14.1	500	5.20	47	0.78	29	0.31
			1000	28.2	1000	10.4	100	1.66	145	1.53
							110	1.83	160	1.68
							317	5.28	1370	14.4
							474	7.89		

and silicates) was ranging from about 12.5 to 1370 mg·L⁻¹ and is always stated in particular data set (Table 2). Accompanying ions were added as their sodium salts with the exception of phosphates that were added as KH₂PO₄.

Measured volume of sorbents (10 mL) was packed to glass column of inner diameter 10 mm which corresponded to bed height of 127 mm. In the case of phosphates and silicates 15 mL of sorbent was used which corresponds to bed height of 191 mm. The volume of sorbent packed in the column will be denoted hereafter as bed volume, abbreviated as BV, and used as a dimensionless measure of volume. Specific flow rate of 6 BV·h⁻¹ was used in all the sorption runs.

Strong base anion exchanger (*Lewatit MP 500*) was regenerated with 5 BV of 1 mol·L⁻¹ NaOH solution at specific flow rate of 4 BV·h⁻¹ and then washed with demineralized water. Other sorbents were also regenerated with alkaline solutions rinsed with demineralized water and subsequently conditioned with acidic solutions. Weak base anion exchanger (*Lewatit MonoPlus MP 64*) was regenerated with 5 BV of 1 mol·L⁻¹ NaOH solution and conditioned with 5 BV of 1 mol·L⁻¹ HCl solution. Same procedure was used for *CeO/XAD 7* and *ZrO/PAN* sorbents only with lower (0.5 M) sodium hydroxide concentration. In the case of ferric oxide based sorbents (*GEH*, *Lewatit FO 36*, *Arsen X^{sp}*) a greater volume (15 BV) of alkaline brine (2 wt.% NaCl + 2 wt.% NaOH) regenerant solution was used. Same regenerant solution is recommended for regeneration of *Lewatit FO 36* (29). The rinsing step was prolonged to 50 BV of demineralized water. Due to the high solubility of ferric oxide in HCl, conditioning was done under mild acidic conditions with 15 BV of demineralized water saturated with CO₂.

RESULTS AND DISCUSSION

Anion Exchangers

In the absence of other anions, it would be possible to use standard anion exchangers to remove arsenates from aqueous solutions with high anion exchange capacity. In the presence of accompanying anions such as chlorides and sulfates substantial decrease of sorption capacity takes place. Sorption of arsenate

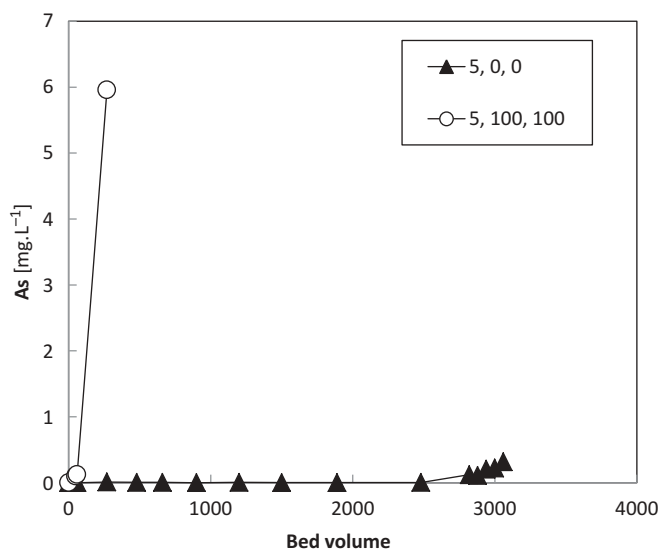


FIG. 1. Effect of chlorides and sulfates on arsenate sorption onto protonated form of *Lewatit MP 500* at pH 5. Numbers in legend represent inlet concentrations of As(V), Cl⁻ and SO₄²⁻ in mg·L⁻¹.

onto strong base anion exchanger *Lewatit MP 500* (Fig. 1) proceeds with breakthrough capacity of 189 mmol·L⁻¹ in the absence of other anions and drops to 3.47 mmol·L⁻¹ in the presence of 100 mg·L⁻¹ of sulfates and chlorides. It represents decrease to about 2% of the original capacity.

Similar results were reached with weak base anion exchanger *Lewatit MonoPlus MP 64*. In the presence of accompanying anions, arsenic broke through the column instantly as shown in Fig. 2. During the regeneration step, recovery of arsenic was higher than 99% for both strong and weak base anion exchangers.

Granulated Ferric Oxide – GEH

Effect of Chlorides and Sulfates on Arsenate Sorption

For higher arsenate selectivity, sorbent based hydrates ferric oxides were used. Maximum sorption capacity of the GEH sorbent was estimated to be 732 mmol·L⁻¹ from the linearized

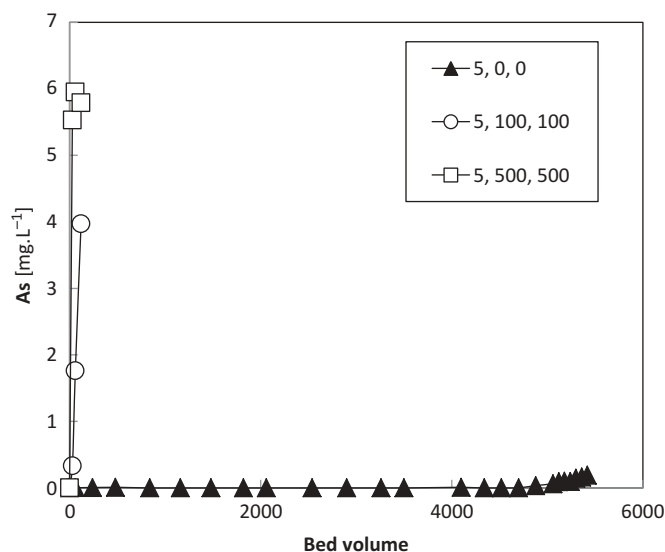


FIG. 2. Effect of chlorides and sulfates on arsenate sorption onto protonated form of *Lewatit MonoPlus MP 64* at pH 5. Numbers in legend represent inlet concentrations of As(V), Cl^- and SO_4^{2-} in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

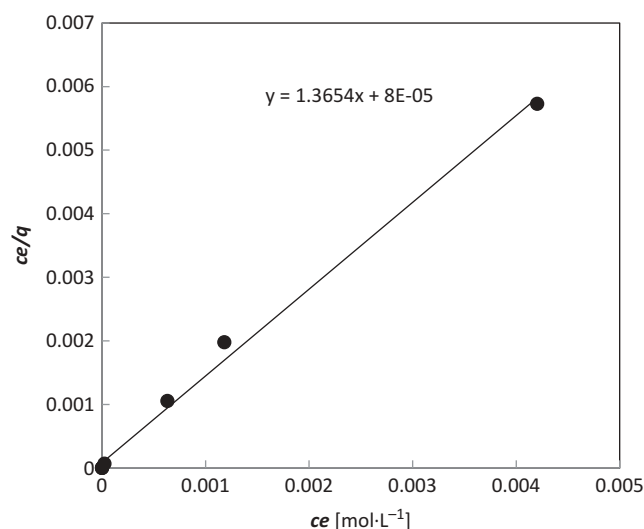


FIG. 3. The linearized Langmuir sorption isotherm depicting arsenate sorption onto *GEH* at pH 5.

Langmuir sorption isotherm which is depicted on Fig. 3, where c_e denotes the equilibrium arsenic concentration in solution [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] and q is the concentration of arsenic in ion exchange phase [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]. Sorption of arsenic from model solutions is shown in Fig. 4. When arsenates were adsorbed in the absence of accompanying anions breakthrough capacity of $299 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ was reached. It corresponds to about 41% of the maximum sorption capacity. Addition of $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ chlorides and sulfates caused a decrease of breakthrough capacity to about 34%. The decrease of breakthrough capacity is substantially lower than that in the case of anion exchangers. It is because the sorption mechanism is not a simple ion

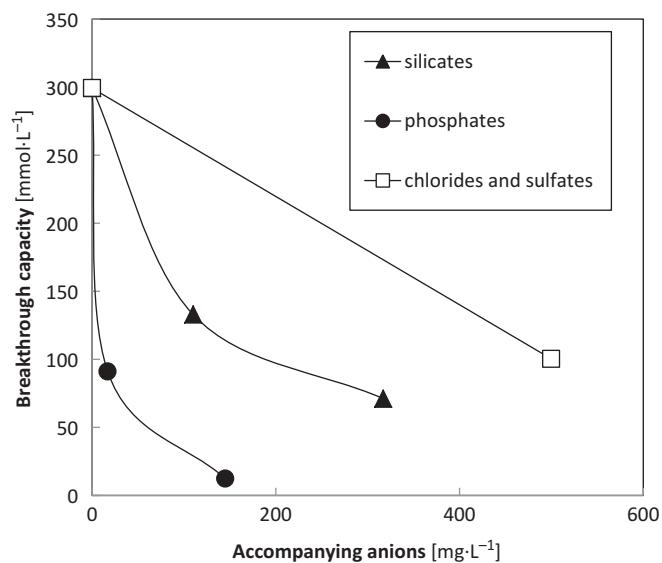


FIG. 4. Effect of accompanying anions on arsenic breakthrough capacity onto *GEH* at pH 5 and As inlet concentration of $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

exchange but formation of complexes between the surface of ferric oxhydroxide and arsenate anions.

During the arsenic sorption, iron concentration in treated solution was measured. In all the treated solutions iron concentration was lower than $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ showing that the *GEH* sorbent is stable at pH 5.0 which is suitable for arsenic removal.

Effect of Silicates on Arsenate Sorption

The effect of silicates (Fig. 4) that are common anions in natural waters was not as strong as in the case of phosphates. Rather high silicate concentration of $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1.83 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) caused decrease of sorption capacity to about 44%. Further increase of silicate concentration to $317 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($5.28 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) decreased the breakthrough capacity to about 24% of the original capacity (without accompanying anions). It should be noted here that the effect of silicates in short-term laboratory runs should be perceived with caution due to the time-dependent formation of polymeric (colloidal) silica species both in the real waters and onto the sorbent surface.

Effect of Phosphates on Arsenate Sorption

As may be seen in Fig. 4, the effect of phosphates on arsenates sorption is more pronounced than that of sulfates and chlorides. Concentration of phosphates as low as $17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) caused decrease of breakthrough capacity to about 30%. Further increase of phosphate concentration to $145 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1.53 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) caused a decrease of the breakthrough capacity to only 4.1% of its original value. The strong effect of phosphates can probably be ascribed to the interaction of phosphates with *GEH* surface that is somehow similar to arsenic. Phosphates form complexes with ferric hydroxide surface of which monoprotonated monodentate complexes are preferred (36).

GEH Regeneration

Regeneration and conditioning of the spent *GEH* sorbent was carried out in three consequent steps (elution, rinsing, and conditioning) as shown in Fig. 5. During the first step 99.5% of adsorbed arsenic was recovered with a mixture of 2% NaCl and 2% NaOH. During the rinsing and conditioning step the remaining 0.5% was eluted.

During arsenic removal, the sorbent was partly dissolved leading to iron release to the solution. Maximum iron concentration ($0.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was detected during elution in the fourth bed volume. During the next regeneration steps, rinsing and conditioning, iron leakage was below $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. During the regeneration, only a negligible amount of iron (0.04 mg) was dissolved from the 10 mL of sorbent.

Lewatit FO 36

Comparison of the effects of sulfates, chlorides, phosphates, and silicates is shown in Fig. 6. As can be seen, silicates exhibited the mildest effect, followed with sulfates and chlorides and finally phosphates that showed pronounced effect. As was already mentioned, the mild effect of silicates in short term runs might not be applicable to real cases of drinking water treatment. It should be also noted that concentrations in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ are compared.

Effect of Chlorides and Sulfates on Arsenate Sorption

As in the previous cases, the highest breakthrough capacity ($48 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) was reached in the absence of accompanying anions (Fig. 6). It is about a half of its maximum sorption capacity determined from Langmuir isotherm which is $97 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 7). The fact that these numbers are lower than in the case

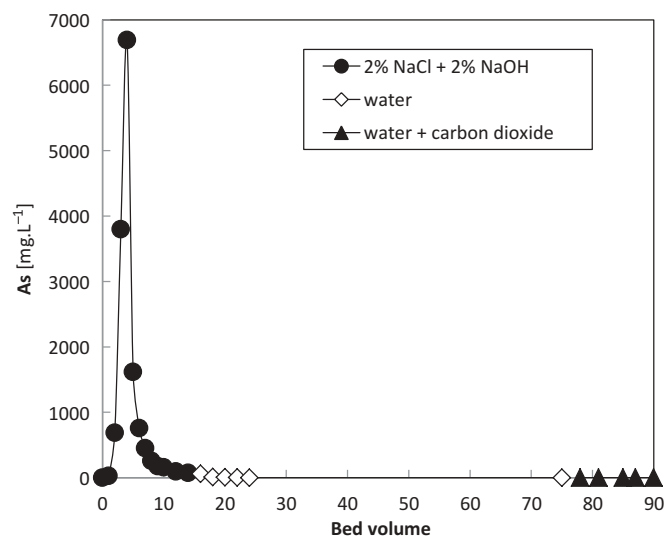


FIG. 5. Desorption of arsenate from *GEH* using NaCl/NaOH solution with consequent rinsing and conditioning (precedent sorption run at pH 5, As $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cl^- $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

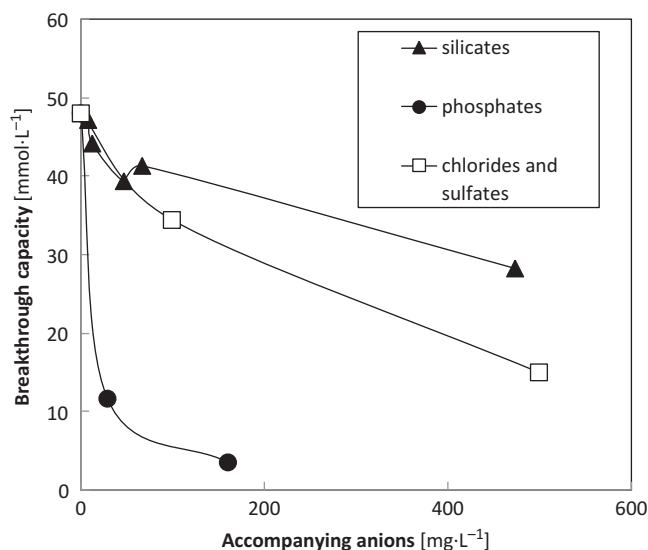


FIG. 6. Effect of accompanying anions on arsenic breakthrough capacity onto *Lewatit FO 36* at pH 5 and As inlet concentration of $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

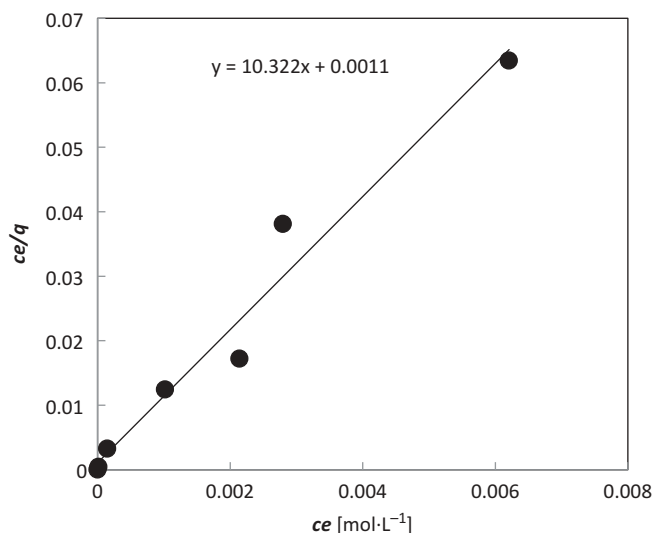


FIG. 7. The linearized Langmuir sorption isotherm depicting arsenate sorption onto *Lewatit FO 36* at pH 5.

of *GEH* is caused by rather low iron oxide content in the composite (23 wt.%). Addition of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of chlorides and sulfates caused a decrease of breakthrough capacity to about 72%. In the case of $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of accompanying anions it was further decreased to 31% of the original breakthrough capacity.

Effect of Silicates on Arsenate Sorption

During the arsenate sorption onto *Lewatit FO 36*, similar breakthrough capacities ranging from 40 to $48 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ were measured under the silicate concentrations up to $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1.66 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Fig. 6). Only when the inlet silicate concentration was increased to $474 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($7.89 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),

breakthrough capacity of arsenates dropped to about 59% of the initial value.

Effect of Phosphates on Arsenate Sorption

As in the case of *GEH*, phosphates showed intense effect (Fig. 8) onto arsenate sorption onto *Lewatit FO 36*. Presence of $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) of phosphates caused decrease of breakthrough capacity to 25%. In the case of this composite sorbent, phosphates compete with arsenates for both ferric oxide/oxohydroxide surface (as in the case of *GEH*) and for the functional groups of weak base anion exchange groups (as in the case of *Lewatit MonoPlus MP 64*) that facilitate the transport of anions to the composite particle. Further increase of phosphate concentration to $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1.68 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) resulted in decrease of breakthrough capacity to 7% of its original value. Under extremely high phosphate concentrations ($1370 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} = 14.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), that may be encountered in some industrial waste waters, arsenates broke through the column immediately.

The curve follows the typical sigmoid shape of the breakthrough curve. The sorption of arsenic from inlet solution containing $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of arsenic and $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of phosphates causes gradual penetration of arsenic in the filtrate. In other cases, the sorption run was terminated before approaching the plateau region.

Arsen X^{np}

Effect of Chlorides and Sulfates on Arsenate Sorption

During the arsenate sorption onto the composite sorbent *Arsen X^{np}* (Fig. 9), the highest breakthrough capacity ($269 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) was reached in the absence of accompanying anions. As in the case of *Lewatit FO 36*, lower breakthrough capacities of this sorbent compared to *GEH* are caused by lower

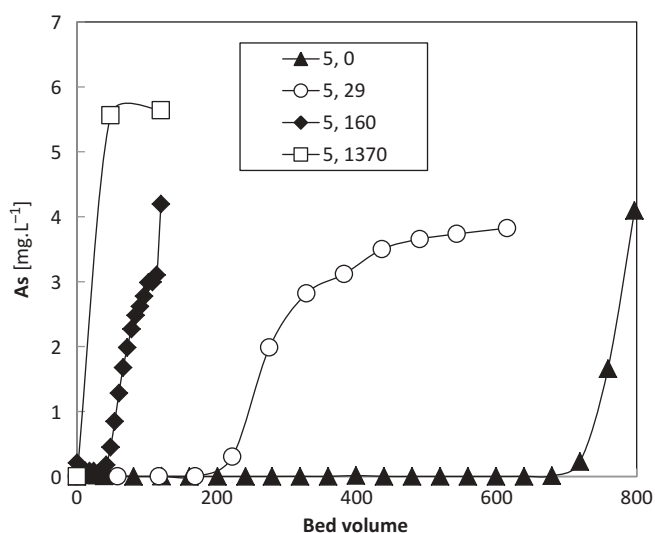


FIG. 8. Effect of phosphates on arsenate sorption onto *Lewatit FO 36* at pH 5. Numbers in legend represent inlet concentrations of As(V), PO_4^{3-} in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

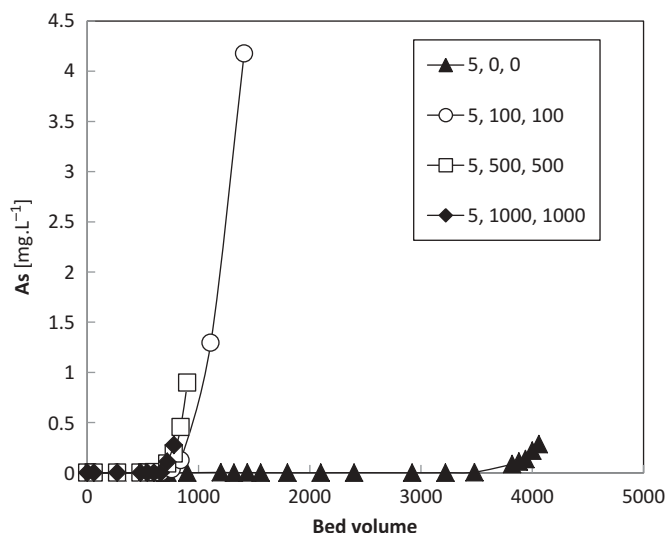


FIG. 9. Effect of chlorides and sulfates on arsenate sorption onto *Arsen X^{np}* at pH 5. Numbers in legend represent inlet concentrations of As(V), Cl^- and SO_4^{2-} in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

ferric oxide content in the composite (42 wt.%). Concentration of accompanying anions in the range of 100 to $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ showed similar effect on breakthrough capacities lowering them to about 20% of the original value.

Final Comparison of Commercial Sorbents

From Fig. 10, it can be seen that standard anion exchangers can reach reasonable breakthrough capacities only in the absence of accompanying anions. Among the sorbents based on hydrated ferric oxides that showed high selectivity to arsenates, *GEH* shows the highest capacity per volume of sorbent. Comparing the composite sorbents, *Arsen X^{np}* had higher breakthrough capacities per volume of sorbent than *Lewatit FO 36*. However, *Lewatit FO 36* showed lower variation of breakthrough capacity with the concentration of accompanying anions. As was already mentioned, the breakthrough capacities are proportional to the ferric oxide content.

Experimental Composite Sorbents

Testing of composite sorbents (*CeO/XAD 7* and *ZrO/PAN*) based on ceric oxide (Table 3, Fig. 11) and zirconium oxide (Table 4, Fig. 12) showed that a suitable conditioning procedure is equilibration with $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl solution. When the conditioning (protonization) step is omitted after sodium hydroxide regeneration, breakthrough capacities of *CeO/XAD 7* and *ZrO/PAN* drop considerably to 13% and 21%, respectively. Chemical stability of these oxides compared to ferric oxide, which allows conditioning and regeneration with strong mineral acids and bases, is of great advantage.

Arsenate removal from model solutions containing $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) onto *CeO/XAD 7* was tested in the

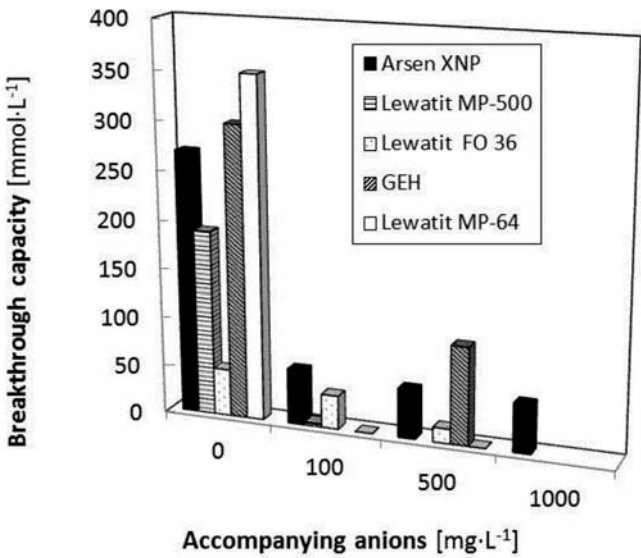


FIG. 10. Effect of chlorides and sulfates on arsenic breakthrough capacity onto various sorbents at pH 5 and As inlet concentration of 5 mg·L⁻¹.

TABLE 3
Arsenate sorption onto *CeO/XAD 7*

Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻ [mg·L ⁻¹]	pH	Conditioning	Breakthrough capacity [mmol·L ⁻¹]
100	3.5	HCl	14.47
	6.0	HCl	12.35
	6.0	NaOH	1.60
500	3.5	HCl	11.72

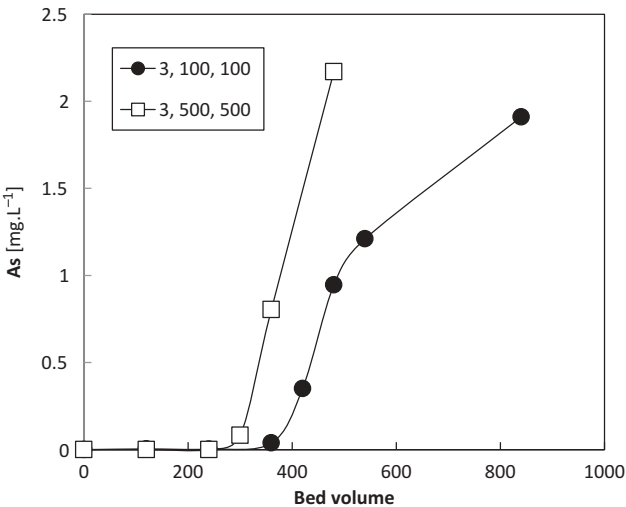


FIG. 11. Effect of chlorides and sulfates on arsenate sorption onto *CeO/XAD 7* at pH 3.5. Numbers in legend represent inlet concentrations of As(V), Cl⁻ and SO₄²⁻ in mg·L⁻¹.

TABLE 4
Arsenate sorption onto *ZrO/PAN*

Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻ [mg·L ⁻¹]	pH	Conditioning	Breakthrough capacity [mmol·L ⁻¹]
100	3.5	HCl	112.30
	6.0	HCl	106.80
	6.0	NaOH	22.06
500	3.5	HCl	27.70
	6.0	HCl	95.60
1000	6.0	HCl	95.00

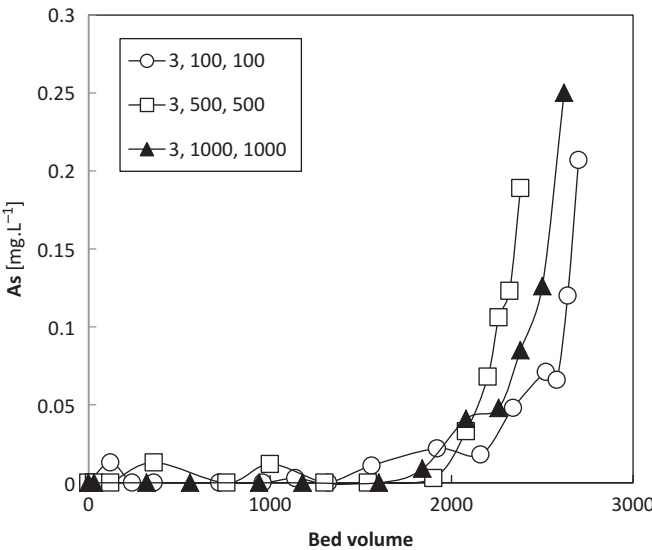


FIG. 12. Effect of chlorides and sulfates on arsenate sorption onto *ZrO/PAN* at pH 6. Numbers in legend represent inlet concentrations of As(V), Cl⁻ and SO₄²⁻ in mg·L⁻¹.

presence of sulfates and chlorides. In the pH range of 3.5–6, the presence of 100 mg·L⁻¹ of sulfates and chlorides had a positive effect on arsenate sorption increasing the breakthrough capacity by 17%. Further increase of concentration of accompanying anions to 500 mg·L⁻¹ however, caused a decrease of breakthrough capacity to 81%.

Similar results were achieved at *ZrO/PAN* sorbent. Increase of the pH from 3.5 to 6 caused only small decrease of breakthrough capacities by about 5%. At pH 3.5 the presence of 500 mg·L⁻¹ of sulfates and chlorides caused a decrease of sorption capacity to 25%. However, at pH 6, similarly to *CeO/XAD 7*, the breakthrough capacity of *ZrO/PAN* decreased only by about 11% in the presence of 100 to 1000 mg·L⁻¹ of sulfates and chlorides.

CONCLUSIONS

- Although the strong and weak base anion exchange resins exhibit high anion exchange capacity, their application for arsenate removal is hindered by competitive sorption of anions found in real water solutions. The functional groups have higher affinity towards anions with higher charge, such as sulfates, compared to univalent dihydrogen arsenates. The capacity of tested anion exchangers (*Lewatit MP 500* and *Lewatit MonoPlus MP 64*) dropped to less than 2% in the presence of 100 mg·L⁻¹ of sulfates and chlorides, compared to the solution of arsenate in demineralized water.
- Inorganic (*GEH*) and composite adsorbents (*Arsen X^{np}* and *Lewatit FO 36*) based on hydrated ferric oxide showed good selectivity towards arsenates in the presence of competing anions. The breakthrough capacities of these sorbents were more or less proportional to the ferric oxide content. Among the accompanying anions, phosphates showed the strongest effect on arsenate sorption. In the presence of 0.31 mmol·L⁻¹ of phosphates the breakthrough capacity of arsenates on *Lewatit FO 36* dropped to about 24% (11.7 mmol·L⁻¹) compared to arsenate solution in demineralized water (48 mmol·L⁻¹). Silicates showed only a mild effect on arsenate sorption during the short sorption runs comparable to sulfates and chlorides. Selectivity of these sorbents is satisfactory for application in real drinking waters.
- Synthetized composite sorbents based on ceric oxide and zirconium oxide (*CeO/XAD 7* and *ZrO/PAN*) showed high selectivity towards arsenates in excess of sulfates and chlorides. Due to their high chemical stability they can be conditioned with hydrochloric acid solution. They are promising sorbents for arsenic removal; however, their applicability can be hindered by their higher price.

FUNDING

Financial support from the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (MSM6046137304) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Bednar, A. J.; Garbarino, J. R.; Ranville, J. F.; Wildeman, T. R. (2005) Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *J. Geochem. Explor.*, 85(2): 55–62.
- Keegan, T. J.; Farago, M. E.; Thornton, I.; Hong, B.; Colville, R. N.; Pesch, B.; Jakubis, P.; Nieuwenhuijsen, M. J. (2006) Dispersion of As and selected heavy metals around a coal-burning power station in central Slovakia. *Sci. Total Environ.*, 358(1-3): 61–71.
- Daus, B.; von Tümpling, W.; Wennrich, R.; Weiss, H. (2007) Removal of hexafluoroarsenate from waters. *Chemosphere*, 68(2): 253–258.
- Karim, Md. M. (2000) Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, 34(1): 304–310.
- Chowdhury, U. K.; Biswas, B. K.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Basu, G.C.; Chanda, C. R.; Lodh, D.; Saha, K.C.; Mukherjee, S. K.; Roy, S.; Kabir, S.; Quamruzzaman, Q.; Chakraborti, D. (2000) Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environ. Health Perspect.*, 108(5): 393–397.
- Aposhian, A. H. (1997) Enzymatic methylation of arsenic of arsenic species and other approaches to arsenic toxicity. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 37: 397–419.
- Vahter, M. (2002) Mechanisms of arsenic biotransformation. *Toxicology*, 181–182: 211–217.
- M.F. Hughes, (2002) Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133(1): 1–16.
- WHO (2004) *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 3rd ed., Vol. 1; WHO Geneva.
- Han, B. (2002) Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, 145: 293–298.
- Gregor, J. (2001) Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Research*, 35(7): 1659–1664.
- Wickramasinghe, S. R.; B. Han, J. Zimbron, Z. Shen, M. N. Karim, (2004) Arsenic removal by coagulation and filtration: A comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination*, 169(3): 231–244.
- Sarkar, S.; Blaney, L. M.; Gupta, A.; Ghosh, D.; Sengupta, A. K. (2007) Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent. *React. Funct. Polym.*, 67(12): 1599–1611.
- Sarkar, S.; Blaney, L. M.; Gupta, A.; Ghosh, D.; Sengupta, A. K. (2008) Arsenic removal from groundwater and its safe containment in a rural environment: Validation of a sustainable approach. *Environ. Sci. Technol.* 42(12): 4268–4273.
- Korngold, E.; Belayev, N.; Aronov, L. (2001) Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination*, 141(1): 81–84.
- Matejka, Z.; Parschova, H.; Jelinek, L.; Mistova, E.; Houserova, P.; P. Ruzsova, P. (2003) Selective removal of As, Sb, Se and Be from water streams; Screening of uptake-mechanisms and sorbent-types. *J. Ion Exch.*, 14(S): 237–240.
- Dambies, L.; Salinaro, R.; Alexandratos, S. D. (2004) Immobilized N-Methyl-d-glucamine as an arsenate-selective resin. *Environ. Sci. Technol.*, 38(22): 6139–6146.
- Driehaus, W.; Jeckel, M. (1998) Granular ferric hydroxide: a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. *J. Water Supply Res. Technol.-Aqua*, 47(1): 30–35.
- Driehaus, W. (2000) Arsenic Removal from Drinking Water: The GEH® Process. AWWA Inorganic Contaminants Workshop, Albuquerque, NM, USA, February 28–29, 2000.
- Sherman, D. M.; Randall, S. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(22): 4223–4230.
- Manceau, A. (1995) The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe (O, OH)₆ edges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(17): 3647–3653.
- Waychunas, G. A.; Rea, B. A.; Fuller, C. A.; J. A. Davis, J. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 2251–2269.
- DeMarco, M. J.; Sengupta, A. K.; Greenleaf, J. E. (2003) Arsenic removal using polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research*, 37: 164–176.
- Cumbal, L.; Sengupta, A. K. (2005) Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: role of donnan membrane effect. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6508–6515.
- Parschova, H.; Slapakova, P.; Uzlova, A.; Jelinek, L.; Mistova, E. (2010) Comparison of inorganic and composite ferric oxide sorbents for arsenic removal. *Environ. Geochem. Health*, 32(4): 279–282.
- GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, GEH 102, product datasheet, Edition: 2012-10, http://www.geh-wasserchemie.de/files/geh_produktdatenblatt_102_2012_2013_en.pdf (29.5.2014)

27. Bayer AG, Lewatit MP-500, Product data-sheet, (German), Edition: 1991–2
28. Lanxess, Lewatit MonoPlus MP 64, product datasheet, Edition: 2011-10-13, <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-MP-64-L.pdf> (29.5.2014)
29. Lanxess, Lewatit FO 36, product datasheet, Edition: 2011-10-13 <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-FO-36-L.pdf> (29.5.2014)
30. The Purolite Company, Arsen X^{np}, Product datasheet, Arsenic removal media, http://www.radata.com/pdfs/water_treatment/brochures/ARSENIC_PUROLITE.pdf (23.8.2013)
31. Abe, M.; Kataoka, T.; Suzuki, T. (1991) New developments in ion exchange: Materials, Fundamentals and Applications - Proceedings of the International Conference on Ion Exchange, ICIE '91, Tokyo, Japan, 2-4 October, 1991.
32. Šebesta, F.; John, J.; Motl, A. (1997) Development of Composite Ion Exchangers and their Use in Treatment of Liquid Radioactive Wastes, Waste Treatment and Immobilization Technologies Involving Inorganic Sorbents, IAEA TECDOC 947, IAEA Vienna, pp 79–103.
33. Šebesta, F. (1992) Exchanger composed from an active component and a binding organic matrix and the way of its productions. Czech Patent A.O.273 369.
34. Šebesta, F. (1997) Composite adsorbers consisting of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix. I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds, J. Radioanal. Nucl. Chem., 220(1): 77–88.
35. John, J.; Šebesta, F.; Motl, A. (1999) *Application of New Inorganic-Organic Composite Adsorbers with Polyacrylonitrile Binding Matrix for Separation of Radionuclides from Liquid Radioactive Wastes, Chemical Sep. Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management*; Kluwert: Dordrecht; pp. 155–168.
36. Kwon, K. D.; Kubicki, J. D. (2004) Molecular orbital theory study on surface complex structures of phosphates to iron hydroxides: Calculation of vibrational frequencies and adsorption energies. Langmuir 20(21): 9249–9254.

Příloha 4

Parschová H., Šlapáková P., Uzlová A., Jelínek L., Mištová E.

Comparison of inorganic and composite ferric oxide sorbents for arsenic removal

Environmental Geochemistry and Health, 32 (4): 279-282, 2010 (IF 1,667)

Comparison of inorganic and composite ferric oxide sorbents for arsenic removal

Helena Parschová · Petra Šlapáková ·
Alena Uzlová · Luděk Jelínek · Eva Mištová

Received: 16 July 2009 / Accepted: 21 August 2009 / Published online: 16 April 2010
© Springer Science+Business Media B.V. 2010

Abstract Three different sorbents based on hydrated ferric oxide (GEH, ArsenX^{np} and Lewatit FO 36) were compared from the viewpoints of their column operation. Particle size distribution, pressure drop across the column and ferric oxide content were measured. Sorption capacities under the presence of accompanying ions were measured in batch wise and column experiments.

Keywords Granulated ferric oxide, GEH · Purolite ArsenX^{np} · Lewatit FO 36

Introduction

Contamination of drinking water with arsenic causes skin defects even at low concentrations of tenths of mg/L as was shown by survey in the Bangladesh and India (Chowdhury et al. 2000). Arsenic contamination may also be found in many regions with occurrence of arsenic containing polymetallic ores. Another source of contamination is utilization of arsenic-rich brown coal in power generation (Keegan

et al. 2006). The wide availability of trace analytical methods and routine screening of drinking water allows authorities to identify contaminated sources. Polluted sources then have to be treated to comply with standards which are being lowered steadily. Thus, the demand for technologies capable of selective arsenic removal is increasing.

Arsenic is partly removed during the clarification (coagulation) process using ferric and aluminum salts (Han 2002; Gregor 2001). However, clarification and its variant electro-coagulation are complicated processes that require precious control. Thus, simple column application of ferric oxide in granulated or composite form is preferred method. Such treatment is suitable even for distant areas without electricity (Sarkar et al. 2007; Sarkar 2008).

Granulated ferric oxide that is commercially available under the trademark GEH (Driehaus 2000) was thoroughly investigated. It can be used not only for arsenic but also for antimony, vanadium, molybdenum, selenium and beryllium (Matejka et al. 2003). The only disadvantage of this sorbent is its mechanical stability. In the column processes, integrity of the sorbent particles is crucial for the long-term application. Attrition and disintegration leads to an increase of pressure drop across the column.

To improve the properties of granulated sorbents, composite sorbents based on polymeric ion exchanger beads with immobilized ferric oxide were developed (DeMarco et al. 2003) and are now commercially available. They are mainly based on anion exchangers

H. Parschová · P. Šlapáková · A. Uzlová ·
L. Jelínek (✉) · E. Mištová
Department of Power Engineering, Institute of Chemical
Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague,
Czech Republic
e-mail: ludek.jelinek@vscht.cz

as their positively charged functional groups enhance the transfer of anionic arsenic species into the beads (Cumbal and Sengupta 2005).

In this work, several arsenic selective sorbents based on ferric oxide were evaluated. GEH was compared with two composite sorbents—Purolite Arsen X^{np} and Lewatit FO 36—based on anion exchangers.

Materials and methods

Granulometric analysis of the sorbents was carried out via sieving the wet sorbents through the set of sieves and macrophotography combined with image analysis using NIS-Elements software. Ferric oxide content in polymeric sorbents was measured via TGA (SDT Q600; TA Instruments).

Pressure drop across the column for the studied sorbents was measured in a glass column of inner diameter of 20 mm and the bed height of 200 mm. The column was equipped with two pressure transmitters working in the range 0–0.4 bar (CPT-6200; Wika Instrument) at the head and the bottom. Pressure transmitters were connected to digital hand held pressure indicator (CPH 6200-S2; Wika Instrument). Flow rate was measured with a precise rotameter (LB/89 La Tecnica-fluidi).

For the sorption tests, a solution containing 5 mg/L of As(V) (added as Na₂HAsO₄) and 0–1,000 mg/L of both sulfates and chlorides (added as sodium salts, SO₄²⁻: Cl⁻ molar ratio 1:2.8) as accompanying anions was prepared from demineralized water. The pH of the solution was set to 5.0. As the solution was in balance with air, As(V) was considered the stable and prevailing specie. As(V) and As(III) species were not distinguished because arsenic concentration was measured with ICP-OES (Optima 2000DV; Perkin Elmer Instruments).

About 0.5 mL of sorbent was mixed with 1 L of solution and stirred for 96 h. Samples were taken throughout the test to determine the sorption kinetics. The pH of solution was kept constant by setting it to 5.0 after every sampling.

Results and discussion

All the studied sorbents are suitable for column application, because they have granular (GEH) or

spherical (ArsenX^{np}, FO 36) form with particle size close to 1 mm. In Fig. 1, particle size distribution can be seen. Purolite ArsenX^{np} has classical particle size distribution with the majority of particles in the range of 0.63–0.80 mm. Lewatit FO 36 shows monodisperse profile with 98% of the particles lying in the range of 0.250–0.500 mm. GEH sorbent showed the widest range of particle sizes. 40% of particles were bigger than 1 mm.

Surprisingly, the pressure drop of GEH layer (after backwashing) was lower than that of Lewatit FO 36. Even if the GEH contains the highest portion of small particles <0.250 mm among the studied sorbents, its pressure drop at linear flow velocity of 30 m/h was only 34 kPa/m. In the case of Lewatit FO 36, it was 72 kPa/m. It can be ascribed to the rather small particle size of Lewatit FO 36. From image analysis, the mean particle size was determined to be ~300 µm. Generally, image analysis showed good correlation with sieve analysis. ArsenX^{np} with wider distribution of particle size showed the lowest pressure drop which was 22 kPa/m.

All studied sorbents were capable of selective removal of arsenic(V). As can be seen in Fig. 2, where arsenic concentration q_{As} in grams per liter of adsorbent is shown, GEH showed the highest equilibrium sorption capacity under given conditions. It can be ascribed to the fact that it is composed purely of the active substance β-FeO(OH). The effect of

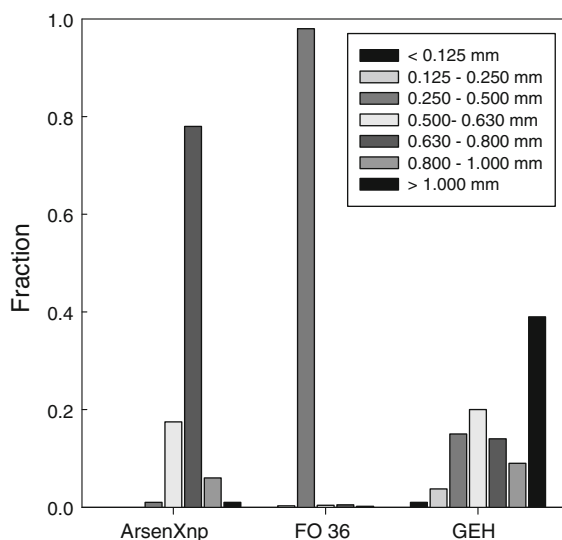


Fig. 1 Particle size distribution of studied sorbents from sieve analysis

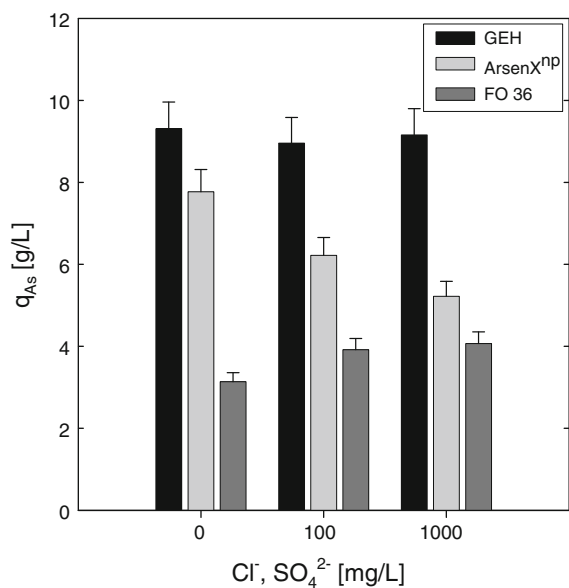


Fig. 2 Effect of accompanying anions on As sorption onto studied sorbents

increasing concentration of accompanying anions was negligible. In the case of ArsenX^{np}, As equilibrium concentration in the sorbent decreased with increasing concentration of accompanying ions. It should be noted here that the concentration of sulfates and chlorides (1 g/L) is well above the usual values of drinking water and was measured only for comparison. In the case of Lewatit FO 36, capacity slightly increased with increasing concentration of accompanying ions. It is known that other anions that can be present in surface waters such as silicates and phosphates have a much stronger impact on arsenic removal, especially during the long-term sorption runs.

To standardize the obtained data, As(V) breakthrough capacities of the sorbents were measured and calculated with respect of ferric oxide content which was measured by TGA analysis. The ferric oxide content of GEH was considered to be 100% and apparent density (d_a) was (1.15 kg/L). ArsenX^{np} contained about 42 wt% of ferric oxide (d_a 0.771 kg/L) while Lewatit FO36 contained only about 23 wt% (d_a 0.850 kg/L).

Composite sorbents based on anion exchangers showed an interesting synergistic effect and their breakthrough capacity with respect to ferric oxide content was in both cases higher than that of GEH

which was 0.10 mol/kg. In the case of ArsenX^{np} and FO36, it was 0.14 and 0.23 mol/kg, respectively. The better results of Lewatit FO36 can be ascribed to its higher anion exchange capacity 1.56 meq/L compared to ArsenX^{np} 0.92 meq/L.

Our preliminary results and literature data (e.g., Cumbal and Sengupta 2005) show that it is possible to regenerate these sorbents with a mixture of sodium hydroxide and sodium chloride.

Conclusions

Selective removal of arsenic from excess of accompanying anions is possible with all the studied sorbents. Composite sorbents showed a synergistic effect of anion exchanger polymeric backbone onto arsenic sorption onto ferric oxide. However, the selection of suitable sorbent cannot be based only on laboratory data. Other factors such as mechanical strength, column hydrodynamics and water composition should be taken into account together with the price.

Regeneration of the sorbents, which is not yet widespread, should be further studied and optimized, together with the ways to treat the spent regenerant solutions to allow cost-effective utilization of these sorbents.

Acknowledgments This work was financially supported by the Czech Ministry of Education Youth and Sports project MSN 604 613 7304.

References

- Chowdhury, U. K., Biswas, B. K., Chowdhury, T. R., Samanta, G., Badal, K., Mandal, B. K., et al. (2000). Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environmental Health Perspective*, 108, 393–397.
- Cumbal, L., & Sengupta, A. K. (2005). Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of donnan membrane effect. *Environmental Science and Technology*, 39(17), 6508–6515.
- DeMarco, M. J., SenGupta, A. K., & Greenleaf, J. E. (2003). Arsenic removal using polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research*, 37(1), 164–176.
- Driehaus, W. (2000). Arsenic removal from drinking water: The GEH[®] process, AWWA inorganic contaminants workshop, Albuquerque, NM, USA, 28–29. 2. 2000.
- Gregor, J. (2001). Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Research*, 35(7), 1659–1664.

- Han, B. (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, 145(1–3), 293–298.
- Keegan, T. J., Faragoa, M. E., Thorntona, I., Bing Honga, B., Colvilea, R. N., et al. (2006). Dispersion of As and selected heavy metals around a coal-burning power station in central Slovakia. *Science of the Total Environment*, 358(1–3), 61–71.
- Matejka, Z., Parschova, H., Jelinek, L., Mistova, E., Houserova, P., et al. (2003). Selective removal of As, Sb, Se and Be from water streams; Screening of uptake-mechanisms and sorbent-types. *Journal of Ion Exchange*, 14(S), 237–240.
- Sarkar, S. (2008). Arsenic removal from groundwater and its safe containment in a rural environment: Validation of a sustainable approach. *Environmental Science and Technology*, 42(12), 4268–4273.
- Sarkar, S., Blaney, L. M., Gupta, A., Ghosh, D., & Sengupta, A. K. (2007). Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian sub-continent. *Reactive and Functional Polymers*, 67(12), 1599–1611.

Příloha 5

Porschová H., Parschová H.

Preparation and properties of iron oxide composite sorbents for removing arsenic, beryllium and uranium from aqueous solutions

Ion Exchange Letters 6(4): 5-7, 2013, DOI:[10.3260/iel.2013.11.002](https://doi.org/10.3260/iel.2013.11.002)

Preparation and properties of iron oxide composite sorbents for removing arsenic, beryllium and uranium from aqueous solutions

Hana Porschová and Helena Parschová

Department of Power Engineering, ICT Prague, hana.porschova@vscht.cz, helena.parschova@vscht.cz

Received: 6.11.2012; Accepted 31.10.2013; Published 21.11.2013

ABSTRACT

The aim of this study was to prepare composite sorbents based on hydrated iron oxides. Prepared sorbents XAD4-A33 and XAD16-A33 contained iron oxides probably in the form of magnetite, goethite and maghemite. Sorbents showed good chemical stability (at pH 5–9), but not so good mechanical stability. It was found that prepared sorbents can be successfully used for removal of arsenic, beryllium and uranium from aqueous solutions. Removal of beryllium and uranium was less efficient than that of arsenic. Regeneration efficiency of arsenic and beryllium varied between 80 and 90 % and that of uranium was around 50 %.

Keywords: sorption; iron oxide; arsenic; uranium; beryllium

INTRODUCTION

Composite sorbents consist of two or more components, the matrix and the active component. The advantage of using composites can be higher mechanical and chemical stability than in case of separate usage.

Composite sorbents based on hydrated iron oxides can be used for a sorption of toxic substances, such as arsenic or heavy metals from water solutions¹. These substances are carcinogenic, mutagenic or reproductively toxic², and accumulate in organisms, consequently cause serious acute or chronic health problems.

As a matrix for composite sorbents can be used synthetic organic polymeric sorbents, ceramic or some other substances, such as chitosan³, bentonit⁴ or attapulgit⁵. Iron oxides can be impregnated into the matrix in different ways. Iron trichloride can be used followed by precipitation of iron oxides using some base (NaOH or NH₄OH). Iron oxides can also be applied straightly, by molding into tablets, etc⁶.

The aim of this study was to prepare composite sorbents for removing toxic substances from water solutions, to check up their characteristics (composition, chemical and mechanical stability, sorption and desorption characteristics) and to determine optimal conditions for preparation of composite sorbents.

EXPERIMENTAL

Nonionogenic sorbents Amberlite XAD 4 and Amberlite XAD 16 were used as a matrix for preparation of composite sorbents. At first nonionogenic sorbents were wetted in ethanol and after that they were rinsed by demineralized water. After drying, the matrix was impregnated by FeCl₃ solution and mingled on a shaft stirrer. There was used 10% or 33% solution of FeCl₃ in ethanol. After drying, impregnated sorbents were moved into a beaker and ammonia or NaOH solution was poured over them. Then they were shaken. Prepared composite sorbents were rinsed on a sifter (openings 315 μm) with demineralized water and afterwards dried on a Petri dish. If there were still included small pieces of hydrated iron oxides in the composite sorbent, they were disposed on the sifter. Prepared sorbents were stored in dry condition in polyethylene containers.

Iron content in composite sorbents was measured on atomic absorption spectrometer. Sorbents were transferred into a liquid state by the microwave apparatus before that. The type of iron oxides was determined using FTIR and Raman spectroscopy. Before determination it had to be homogenized by a grinder.

Sorbent stability was determined in demineralized water that was adjusted to the pHs of 3, 5, 7, 9 and 11. 1 mL of prepared sorbent

was placed into the sample container with 100 mL of the solution and was shaken. Some amount of iron oxide was dissolved into the solution after 24 h, 48 h and 144 h.

Measurement of particle size distribution was performed with fresh composite sorbents and also with sorbents after use on stirrers, shakers and columns. Macro photography was taken and analyzed by program NIS-Elements AR 3.0.

Batch and column sorption experiments were carried out using model solutions of arsenic, uranium and beryllium in demineralized water with various amounts of coexisting anions or in the tap water. The amount of arsenic, uranium and beryllium in model solutions was determined on ICP-OES.

Sorbents were regenerated in a multistage process: firstly it was rinsed by alkaline brine (2% NaOH and 2% NaCl), then by a demineralized water (firstly slow flow rate, then fast) and in the end it was conditioned by demineralized water saturated by CO₂.

RESULTS AND DISCUSSION

Eight types of composite sorbents were prepared in which the iron content was measured (see Table I).

Table I Prepared composite sorbents

Sorbent	Used chemicals	Iron content [wt. %]
XAD4-H10	10% FeCl ₃ 1 M NaOH	7.1
XAD4-A10	10% FeCl ₃ 25% NH ₃	9.4
XAD4-H33	33% FeCl ₃ 1 M NaOH	4.2
XAD4-A33	33% FeCl ₃ 25% NH ₃	22.9
XAD16-H10	10% FeCl ₃ 1 M NaOH	8.2
XAD16-A10	10% FeCl ₃ 25% NH ₃	10.7
XAD16-H33	33% FeCl ₃ 1 M NaOH	5.4
XAD16-A33	33% FeCl ₃ 25% NH ₃	26.1

Two sorbents with the highest amount of iron were chosen (XAD-A33 and XAD16-A33) and there were determined some of their other properties, e.g. the type of impregnated iron oxide, chemical stability, sorption and desorption properties or distribution of particles.

Prepared sorbents contained iron oxides in form of magnetite, goethite and maghemite and showed magnetic properties (Figure 1). Although iron oxides were measured by FTIR and Raman spectroscopy, reliable data were not obtained due to their high absorbance.

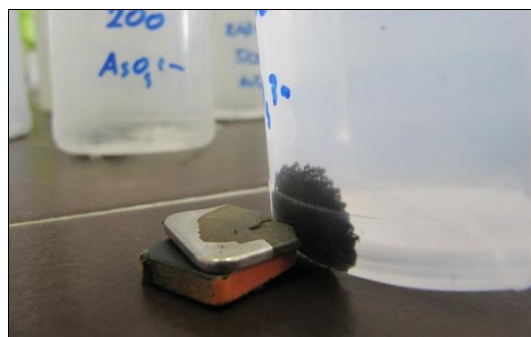


Figure 1 Magnetic properties of fresh prepared sorbents

Distribution diagrams of particles are shown in Figures 2 and 3. Diagrams are quite similar, only the sorbent XAD16-A33 has in general larger diameters of particles than XAD4-A33. For this analysis were used following sorbents:

1. Fresh sorbent
2. Sorbent after 72 h of sorption of beryllium at a value of pH 5 on a shaft stirrer
3. Sorbent after 72 h of sorption of beryllium at a value of pH 3 on a shaker machine
4. Sorbent after sorption of arsenic and beryllium in a column

After sorption there is an obvious increase of particles with diameters smaller than 300 µm. Degradation of sorbents is major after using shakers and columns, the least degradation is after using stirrers.

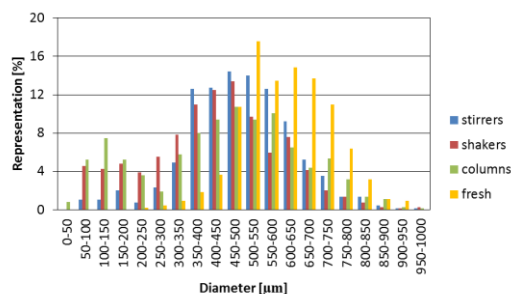


Figure 2 Distribution of particles of XAD4-A33 before and after sorption

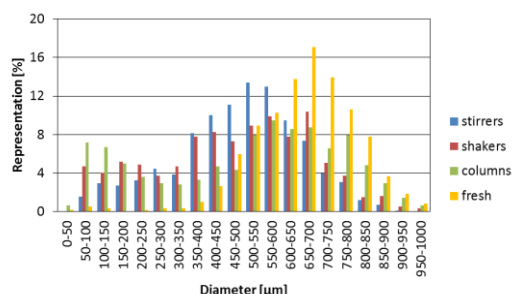


Figure 3 Distribution of particles of XAD16-A33 before and after sorption

Since chemical stability of both sorbents was almost identical, only a figure for XAD4-A32 is shown in Figure 4 as a typical result. The sorbents were stable at pH 5–9, while they were dissolved at pH below 3 and over 11.

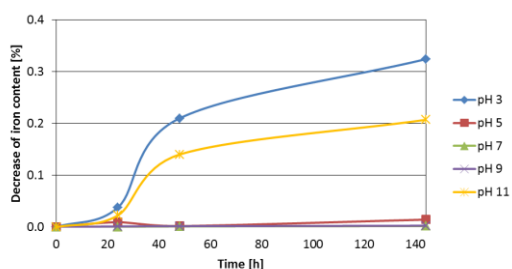


Figure 4 Chemical stability of XAD4-A33

Selected results are listed in table II. These experiments were carried out in columns with model solutions of toxic substances in drinking water. Initial concentration of arsenic in model solution was $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, beryllium $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and uranium $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Sorption capacity was calculated for a limit concentration $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of toxic element. As shown in Table II prepared sorbents had the highest sorption capacity of arsenic, while poor sorption capacities were observed for beryllium and uranium. Although the sorption efficiency of sorbent XAD4-A33 was higher than that of XAD16-A33, the difference is negligible taking account of insecurity of measurement.

Table II Sorption capacities

Toxic element	Capacity of XAD4-A33 [$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$]	Capacity of XAD16-A33 [$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$]
As	2.73	2.20
Be	0.12	0.07
U	0.24	0.19

It was found that sorbents can be quite well regenerated. The regeneration efficiency

after sorption of arsenic or beryllium is around 80–90 % as shown in table III. Regeneration efficiency of XAD16-A33 was round 5 % better than XAD4-A33. In case of sorption of uranium the regeneration efficiency was only about 50 %.

Table III Regeneration efficiency

Element	Efficiency of XAD4-A33 [%]	Efficiency of XAD16-A33 [%]
As	77	83
Be	84	91
U	43	55

CONCLUSIONS

1. The best conditions for preparation composite sorbents are (from these that were carried out in this study): using 33% solution of FeCl_3 in ethanol for impregnation with afterwards reaction with 25% ammonia solution. To dispose little particles it is necessary to rinse sorbents on a sifter (openings about $300 \mu\text{m}$).
2. Sorbents are stable on values of pH between 5 and 9. Using shaft stirrer had the least effect on mechanical stability.
3. Sorbents can be successfully used for sorption of arsenic, with lower sorption efficiency also for beryllium and uranium. Arsenic and beryllium can be desorbed from composite sorbents, the regeneration efficiency is 80–90 %. The bond with uranium is stronger, so the efficiency is only about 50 %.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to acknowledge people from the Department of power engineering, ICT Prague, for all assistance and measuring on ICP-OES OPTIMA 2000 DV. Thanks for the financial support from Specific University Research (MSMT No. 20/2013).

REFERENCES

- [1] Cumbal, L. et al., *Reactive & Functional Polymers* **2003**, 54, 167–180
- [2] Greenwood, N.; Earnshaw, A.: *Chemie prvků*, 1th ed.; Informatorium: Prague, 1993
- [3] Liu B.; Wang D.; Li, H.; Wang, L.; Zhang, L., *International Conference on Digital Manufacturing & Automation* **2010**, 289–292
- [4] Chen, L.; Huang, Y.; Huang, L. L.; Liu, B.; Wang, G.; Yu, S. M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, 290, 675–684
- [5] Fan, Q. H.; Li, P.; Chen, Y. F.; Wu, W. S., *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 192, 1851–1859.
- [6] Chen, R. Z.; Zhang, Z. Y.; Lei, Z. F.; Sugiura, N., *Desalination* **2012**, 286, 56–62.

Příloha 6

Pohořelá A., Parschová H., Jelínek L.

Způsob výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého

Patent CZ 305 682, 23. 12. 2015

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 682

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-182**
(22) Přihlášeno: **25.03.2014**
(40) Zveřejněno: **07.10.2015**
(Věstník č. 40/2015)
(47) Uděleno: **23.12.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **03.02.2016**
(Věstník č. 5/2016)

B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
Birgit Daus et al. Sorption materials for arsenic removal from water, Water Research 38 (2004), 2948-2954.
WO 2009127887 A; WO 2009021940 A; US 2005150835 A; CZ 13040 U.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6-Dejvice, CZ

(72) Původce:
Ing. Alena Pohořelá, Chýnice, CZ
Dr. Ing. Helena Parschová, Praha 9, CZ
doc. Ing. Luděk Jelínek, Ph.D., Praha 2, CZ

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého

(57) Anotace:
Při způsobu výroby kompozitního sorbentu se do nosiče na bázi makroporézního slabě bazického anexu impregnuje hydratovaný oxid železitý v následujících krocích: nejprve se vysušený makroporézní slabě bazický anex převede roztokem kyseliny chlorovodíkové do hydrochloridové formy, a poté se vloží do roztoku ethanolu obsahujícího chlorid železitý, vzniklá směs se míchá na třepačce po dobu jedné hodiny, poté se nabitá perličky anexu zfiltrují a usuší, suché perličky anexu se vloží do roztoku amoniaku, který se míchá pomocí hřídelové míchačky po dobu jedné hodiny, po zfiltrování se vyrobený sorbent promývá demineralizovanou vodou do úplného odstranění amoniaku, poté následuje kondicionace sorbentu roztokem kyseliny chlorovodíkové o pH 3, který se recirkuluje sorbentem při specifickém kolonovém zatížení $4 \text{ V/V}_0 \cdot \text{h}^{-1}$ do doby, kdy dojde k ustálení pH na výstupu z kolony na pH 3.

CZ 305682 B6

Způsob výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká způsobu výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého, jehož využití bylo odzkoušeno pro účely odstraňování arseničnanů z vodných roztoků.

10

Předkládaný vynález uvádí možnost zvýšení sorpční účinnosti anorganických i kompozitních sorbentů postupem kondicionace, která zajišťuje zvýšení jejich sorpčních účinností při odstraňování arseničnanů z vodných roztoků.

15

Dosavadní stav techniky

Arsen je v přírodě značně rozšířen, je běžnou součástí podzemních i povrchových vod. Podle vyhlášky, kterou se stanoví požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody (vyhláška č. 252/2004 Sb.), je dána nejvyšší mezní hodnota pro arsen 10 µg/l.

20

Možností, jak arsen ve formě oxoaniontu As(V) z povrchových vod odstraňovat, je hned několik. Klasickým způsobem užívaným v praxi je srážení (koprecipitace s oxidy železa při čiření), které však není vždy dostatečné a zbytkové koncentrace bývají vyšší než koncentrace, které jsou povoleny vyhláškou. Dalšími možnostmi jsou membránové technologie nebo použití selektivních

25

polymerních a anorganických sorbentů.

30

Hydratovaný oxid železitý patří mezi anorganické sorbenty. Tento sorbent, převážně používaný pro odstraňování oxoaniontů arsenu z vod pro pitné účely, se vyrábí ve formě granulátů, jejichž hlavní nevýhodou je jejich nízká mechanická stabilita. Tento problém řeší právě kompozitní sorbenty, kde je hydratovaný oxid železitý impregnován do porézní polymerní částice (perličky) ionexu, která slouží jako nosič.

35

Sorbenty vykazují vůči odstraňovaným iontům z vodných roztoků určitou sorpční užítkovou kapacitu, což je hodnota vyjadřující množství zachycených iontů na objem sorbentu do dosažení předem určené limitní koncentrace na výstupu z kolony.

$$C_u = \frac{(c_0 - c_x) \cdot V}{V_0}$$

c_u – užítková kapacita [mol/l]

40

c_0 – vstupní koncentrace odstraňovaného iontu [mol/l]

c_x – zbytková koncentrace odstraňovaného iontu [mol/l]

V – celkový objem upravené vody do okamžiku průniku [m³]

V_0 – objem ionexu [m³]

45

Anorganické sorbenty v důsledku špatné mechanické stability není vhodné používat v dynamickém kolonovém uspořádání, jelikož během sorpční fáze dochází k jejich rozpadu na prachové podíly způsobující zvyšování tlakových ztrát ve vrstvě sorbentu a snižování průtoku roztoku sorbentem.

50

Stávající regenerace a kondicionace anorganických a kompozitních sorbentů se skládá ze tří stupňů:

- 1) 15 V/V₀ 2% NaOH + 2% NaCl při specifickém zatížení 4 V/V₀·h⁻¹
- 2) 10V/V₀ demineralizovaná voda při specifickém zatížení 45 V/V₀·h⁻¹
- 3) syčení CO₂ 15 V/V₀ při specifickém zatížení 4 V/V₀·h⁻¹

5

Podstata vynálezu

Způsob výroby kompozitního sorbentu podle vynálezu řeší výše uvedené nedostatky.

- 10 Při způsobu výroby kompozitního sorbentu se do nosiče na bázi makroporézního slabě bazického anexu impregnuje hydratovaný oxid železitý v následujících krocích. Nejprve se vysušený makroporézní slabě bazický anex převede roztokem kyseliny chlorovodíkové do hydrochloridové formy, a poté se vloží do roztoku ethanolu obsahujícího chlorid železitý. Vzniklá směs se míchá na třepačce po dobu jedné hodiny, a poté se nabotnalé perličky anexu zfiltrují a usuší. Suché perličky anexu se vloží do roztoku amoniaku, který se míchá pomocí hřídelové míchačky po dobu
- 15 jedné hodiny. Po zfiltrování se vyrobený sorbent promývá demineralizovanou vodou do úplného odstranění amoniaku. Poté následuje kondicionace sorbentu roztokem kyseliny chlorovodíkové o pH 3, který se recirkuluje sorbentem při specifickém kolonovém zatížení 4 V/V₀·h⁻¹ do doby, kdy dojde k ustálení pH na výstupu z kolony na pH 3.

20

Výhodná koncentrace roztoku kyseliny chlorovodíkové, pro převedení slabě bazického anexu do hydrochloridové formy, je 1 mol/l.

Výhodně má roztok ethanolu koncentraci 99,5 %.

25

Výhodná koncentrace roztoku chloridu železitého je 20 % hmotn.

Roztok amoniaku má s výhodou koncentraci 25 % hmotn.

- 30 Výhodně se 150 g nosiče ve vysušeném stavu vloží do 1 litru roztoku obsahujícího chlorid železitý a ethanol.

Vyrobený kompozitní sorbent je vhodný k odstraňování arseničnanů z vodných roztoků. Výhodou tohoto sorbentu je jeho vysoká selektivita vůči arseničnanům, aniž by došlo v upravovaném

35 roztoku k ovlivnění koncentrace ostatních přítomných aniontů.

Způsob výroby kompozitního sorbentu podle vynálezu umožňuje až několikanásobné zvýšení užité kapacity při odstraňování oxoaniontů arsenu z vody.

- 40 Vyrobený kompozitní sorbent je vhodný k provozu v kolonovém dynamickém uspořádání, kdy vrstvou kompozitního sorbentu protéká znečištěný roztok obsahující arseničnan při specifickém kolonovém zatížení 6 V/V₀·h⁻¹. Stanovená sorpční účinnost kompozitního sorbentu bez kondicionace (závěrečného stupně výroby sorbentu) při odstraňování arseničnanů, vztažená k limitní koncentraci 0,1 mg/l arsenu, je 0,0358 mol As/l sorbentu (4,34 g As/l). Této sorpční účinnosti bylo
- 45 dosaženo s modelovým roztokem obsahujícím 5 mg/l arsenu ve formě arseničnanu. Jako doprovodné anionty byly vybrány chloridy a sírany, které se v povrchových vodách běžně vyskytují. Jejich koncentrace byla zvolena 500 mg/l. Takto vysoké hodnoty koncentrací byly zvoleny z důvodu sledování možnosti snížení sorpční účinnosti sorbentu. Vstupní pH roztoku bylo na základě optimalizačních experimentů nastaveno na hodnotu 5.

50

Během testování vyrobeného sorbentu bylo zjištěno, že za daných provozních podmínek nedochází k uvolňování iontů železa z kompozitního sorbentu do upraveného roztoku.

- 5 Hodnota pH roztoku kyseliny chlorovodíkové 3 byla na základě provedených experimentů zvolena jako optimální, z toho důvodu, aby během kondicionace nedocházelo k rozpouštění sorbentu. Pod tuto hodnotu by se pH během kondicionace nemělo snížit. Kondicionací sorbentu, která je závěrečným stupněm výroby kompozitního vyrobeného podle vynálezu, se zvýší sorpční účinnost na 0,138 mol As/l sorbentu (10,3 g As/l).

Objasnění výkresů

- 10 Na obrázku 1 je znázorněn průběh pH výstupního roztoku během kondicionace sorbentu.
- Na obrázku 2 je znázorněn vliv kondicionace *Sorbentu X73* na sorpci As(V) z modelového roztoku.
- 15 Na obrázku 3 je znázorněn vliv kondicionace *Sorbentu 1* na sorpci As(V) z modelového roztoku.
- Na obrázku 4 je znázorněn vliv kondicionace *Sorbentu 2* na sorpci As(V) z modelového roztoku.
- 20 Na obrázku 5 jsou znázorněny užitékové kapacity sorbentů při sorpci As(V) z modelového roztoku bez a po kondicionaci.

Příklad uskutečnění vynálezu

- 25 Příklad způsobu výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého

K výrobě kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého bylo použito 15 g vysušeného makroporézního slabě bazického anexu, který byl převedený do hydrochloridové formy pomocí kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol/l. Vysušený anex byl vložen do 100 ml roztoku obsahujícího 20 % hmotn. chloridu železitého a 99,5 % ethanol. Směs byla míchána na třepačce po dobu jedné hodiny, a poté se perličky anexu nabotnalé tímto roztokem zfiltrovaly a usušily. Suché perličky se následně vložily do 200 ml 25% hmotn. roztoku amoniaku a míchaly pomocí hřídelové míchačky po dobu jedné hodiny. Po zfiltrování byl vyrobený sorbent promýván demineralizovanou vodou do úplného zbavení amoniaku. Pro následnou kondicionaci sorbentu byl použit zásobník s roztokem kyseliny chlorovodíkové o pH 3, který byl recirkulován. 10 ml sorbentu vloženého do skleněné ionexové kolony bylo promýváno tímto roztokem při specifickém zatížení 4 kolonových objemů za hodinu. Během kondicionace bylo měřeno pH kondicionačního roztoku na výstupu z kolony a kontinuálně udržováno na pH 3. Kondicionace byla prováděna do doby, kdy se pH kondicionačního roztoku vystupujícího z kolony již neměnilo a ustálilo se na hodnotě 3 (obrázek 1).

30

35

40

Tab. 1 Množství kondicionačního roztoku během kondicionace sorbentů

sorbent	Počet zpracovaných kolonových objemů kondicionačního činidla během kondicionace
<i>Sorbent X73*</i>	1800
<i>Sorbent 1**</i>	330
<i>Sorbent 2**</i>	1000

**Sorbent X73* je sorbent laboratorně vyrobený podle tohoto vynálezu

5 ***Sorbent 1 a Sorbent 2* jsou sorbenty komerčně dodávané

Sorpce arseničnanů z modelového roztoku byla odzkoušena i na komerčně dodávaných sorbentech (*Sorbent 1* a *Sorbent 2*) s ohledem na možnost zvýšení jejich sorpční účinnosti kondicionací.

10 Vyrobený kompozitní sorbent je vhodný k provozu v kolonovém dynamickém uspořádání, kdy vrstvou kompozitního sorbentu protéká znečištěný roztok obsahující arseničnan při specifickém kolonovém zatížení $6 \text{ V/V}_0 \cdot \text{h}^{-1}$. Stanovená sorpční účinnost kompozitního sorbentu bez kondicionace (závěrečného stupně výroby sorbentu) při odstraňování arseničnanů, vztažená k limitní koncentraci $0,1 \text{ mg/l}$ arsenu, je $0,0358 \text{ mol As/l}$ sorbentu ($4,34 \text{ g As/l}$). Této sorpční účinnosti bylo
15 dosaženo s modelovým roztokem obsahujícím 5 mg/l arsenu ve formě arseničnanu. Jako doprovodné anionty byly vybrány chloridy a sírany, které se v povrchových vodách běžně vyskytují. Jejich koncentrace byla zvolena 500 mg/l . Takto vysoké hodnoty koncentrací byly zvoleny z důvodu sledování možnosti snížení sorpční účinnosti sorbentu. Vstupní pH roztoku bylo na základě optimalizačních experimentů nastaveno na hodnotu 5.

20 Parametry sorpce modelového roztoku arseničnanů v kolonovém dynamickém uspořádání:

Specifické kolonové zatížení $s = 6 \text{ V/V}_0 \cdot \text{h}^{-1}$ (počet zpracovaných kolonových objemů za hodinu).

25 Kolonový objem V/V_0 (objem vstupního roztoku V dělený objemem sorbentu $V_0 = 10 \text{ ml}$).

Limitní koncentrace pro výpočet užité kapacity = $0,1 \text{ mg/l}$ arsenu.

30 Vstupní roztok $\text{As} = 5 \text{ mg/l}$
 $\text{Cl}^- = 500 \text{ mg/l}$
 $\text{SO}_4^{2-} = 500 \text{ mg/l}$
 pH 5

Tab. 2. Parametry sorpce As na jednotlivých sorbentech

sorbent	závěrečný stupeň výroby sorbentu	rozsah pH upraveného roztoku během sorpce	počet kolonových objemů pro dosažení limitní koncentrace	užitková kapacita [mol/l]
<i>Sorbent X73</i>	bez kondicionace	6,54 až 7,76	598	0,0358
<i>Sorbent X73</i>	kondicionace	4,73 až 6,34	1955	0,1382
<i>Sorbent 1</i>	bez kondicionace	6,82 až 7,97	566	0,0456
<i>Sorbent 1</i>	kondicionace	4,49 až 5,94	773	0,0536
<i>Sorbent 2</i>	bez kondicionace	6,08 až 6,67	1620	0,1578
<i>Sorbent 2</i>	kondicionace	(4,01) 5,31 až 6,21	6780	0,4744

5

Na základě provedených pokusů bylo zjištěno, že kondicionací sorbentů (závěrečným stupněm výroby kompozitního sorbentu) dochází ke zvýšení jejich sorpční účinnosti při odstraňování arseničnanů z vodných roztoků (obrázek 2 – obrázek 4). Ke zvýšení sorpční účinnosti došlo u všech tří sledovaných sorbentů (obrázek 5). Oproti sorpci arseničnanů na sorbentech bez kondicionace se kondicionací zvýšila sorpční účinnost v případě *Sorbentu X73* na 386 %, u *Sorbentu 1* na 117 % a v případě *Sorbentu 2* na 300 %. Během testování vyrobeného sorbentu bylo zjištěno, že za daných provozních podmínek nedochází k uvolňování iontů železa z kompozitního sorbentu do upraveného roztoku.

10

Z těchto pokusů vyplývá, že závěrečným stupněm výroby kompozitního sorbentu je vhodná kondicionace, která až několikanásobně zvyšuje sorpční účinnost vyrobeného sorbentu.

15

Průmyslové využití

20

Vynález je zejména využitelný pro odstraňování arseničnanů z vodných roztoků.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

30

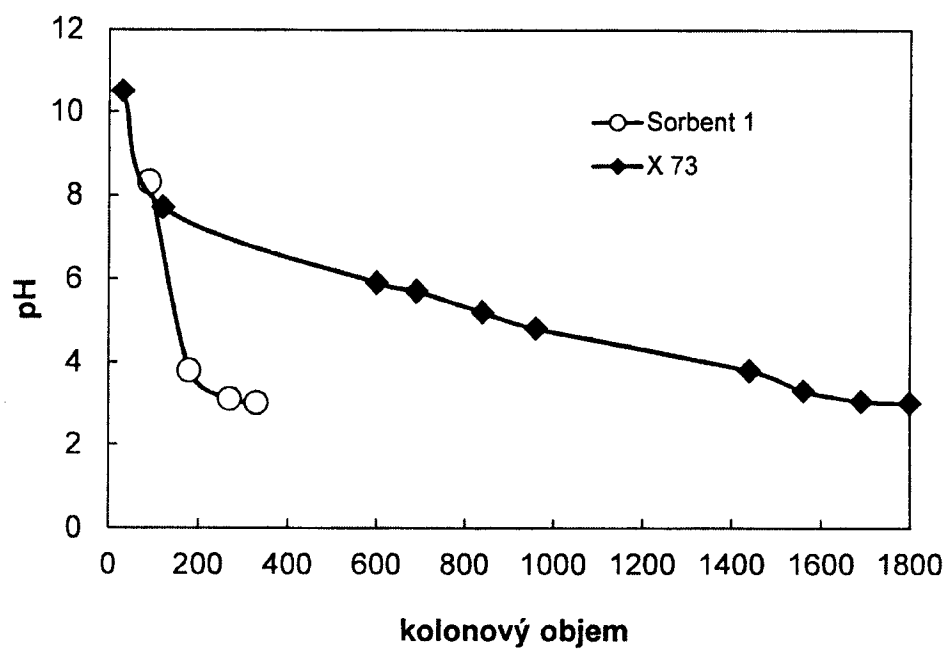
1. Způsob výroby kompozitního sorbentu na bázi hydratovaného oxidu železitého, **v y z n a -**
č u j í c í s e t í m, že se do nosiče na bázi makroporézního slabě bazického anexu impregnuje
hydratovaný oxid železitý v následujících krocích: nejprve se vysušený makroporézní slabě ba-
zický anex převede roztokem kyseliny chlorovodíkové do hydrochloridové formy, a poté se vloží
do roztoku ethanolu obsahujícího chlorid železitý, vzniklá směs se míchá na třepacíce po dobu

- jedné hodiny, poté se nabotnalé perličky anexu zfiltrují a usuší, suché perličky anexu se vloží do roztoku amoniaku, který se míchá pomocí hřídelové míchačky po dobu jedné hodiny, po zfiltrování se vyrobený sorbent promývá demineralizovanou vodou do úplného odstranění amoniaku, poté následuje kondicionace sorbentu roztokem kyseliny chlorovodíkové o pH 3, který se recirkuluje sorbentem při specifickém kolonovém zatížení $4 \text{ V/V}_0 \cdot \text{h}^{-1}$ do doby, kdy dojde k ustálení pH na výstupu z kolony na pH 3.
- 5
2. Způsob výroby kompozitního sorbentu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že koncentrace kyseliny chlorovodíkové, pro převedení anexu do hydrochloridové formy, je 1 mol/l.
- 10
3. Způsob výroby kompozitního sorbentu podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že ethanol je 99,5%.
- 15
4. Způsob výroby kompozitního sorbentu podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že koncentrace chloridu železitého je 20 % hmotn.
5. Způsob výroby kompozitního sorbentu podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že koncentrace amoniaku je 25 % hmotn.
- 20
6. Způsob výroby kompozitního sorbentu podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se na 150 g nosiče ve vysušeném stavu použije 1 litr roztoku obsahujícího chlorid železitý a ethanol.

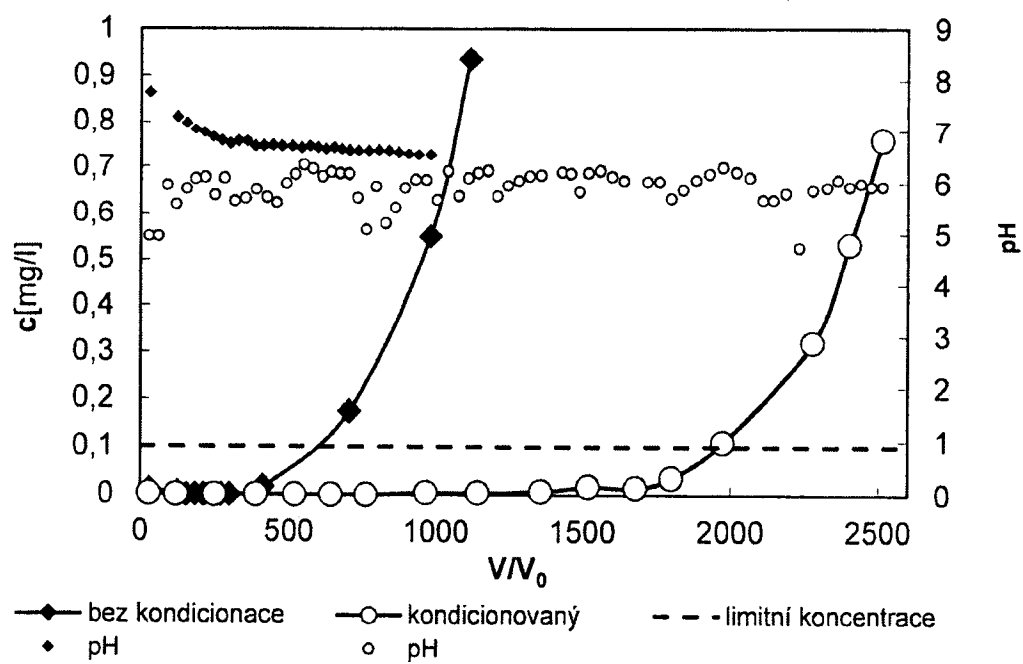
25

3 výkresy

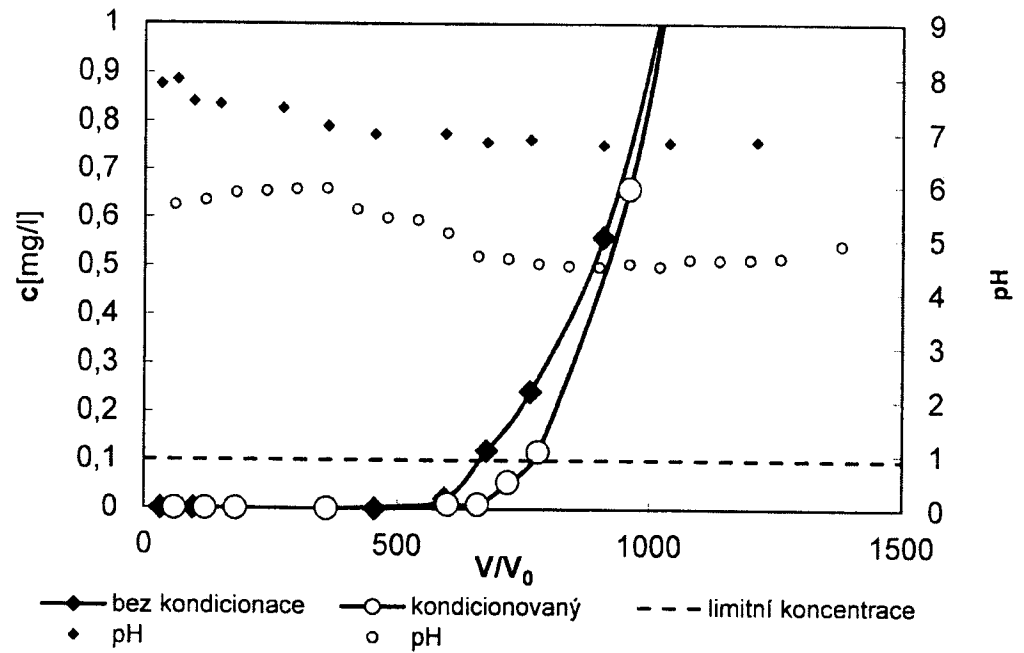
Obrázek 1



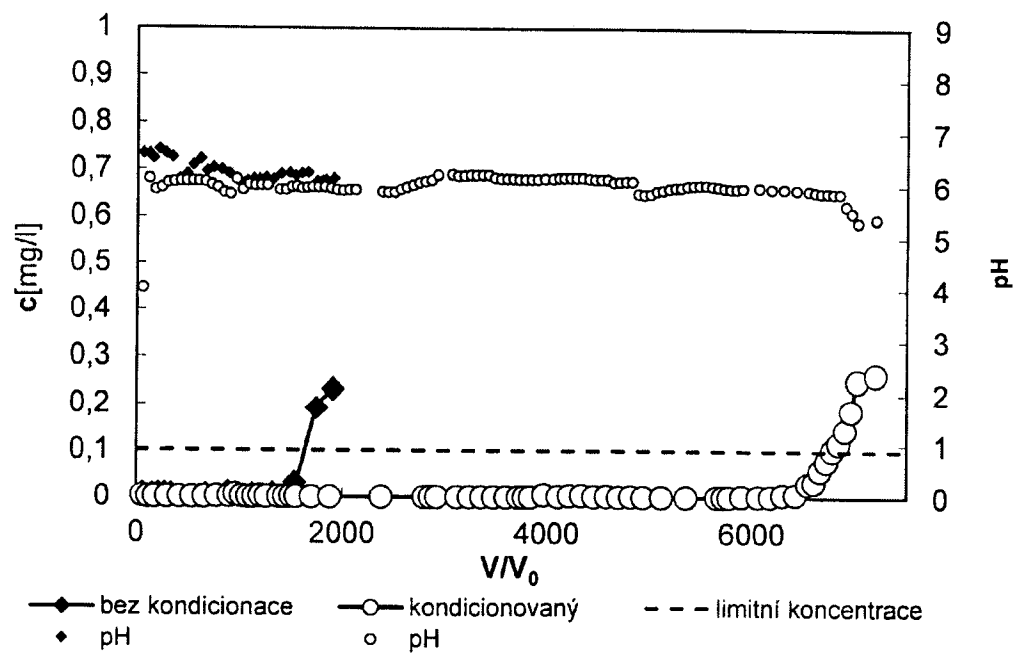
Obrázek 2



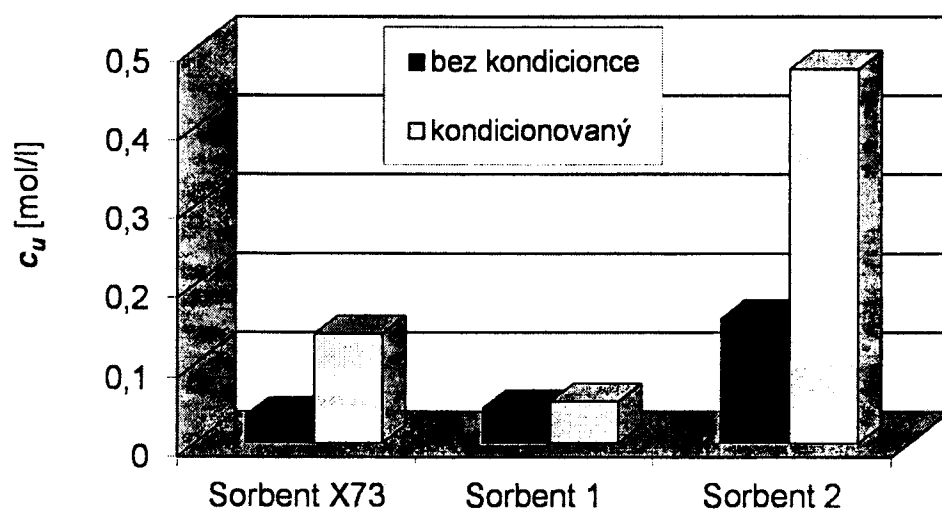
Obrázek 3



Obrázek 4



Obrázek 5



Konec dokumentu

Příloha 7

Parschová H., Mištová E., Matějka Z., Jelínek L., Kabay N., Kauppinen P.

Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate

Reactive & Functional Polymers, 67 (12): 1622-1627, 2007 (IF 1,720)

Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate

Helena Parschová^a, Eva Mištová^a, Zdeněk Matějka^{a,*}, Luděk Jelínek^{a,*},
Nalan Kabay^b, Pasi Kauppinen^c

^a Department of Power Engineering, ICT, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic

^b Department of Chemical Engineering, Ege University, 35100 Izmir, Turkey

^c Johnson Matthey Finland Oy, Virumäentie 65, FIN-20300 Turku, Finland

Available online 25 July 2007

Abstract

Fibrous sorbents based on polypropylene and viscose fibers grafted with styrene or glycidyl methacrylate and functionalized with *N*-methylglucamine were compared with classical polystyrene/DVB bead sorbent with *N*-methylglucamine functional group. Tests were carried out in dynamic column mode. Model solution of reverse osmosis permeate containing 1.5 mg/L of boron was pumped through 5 mL of sorbent packed in glass column. Fibrous sorbents showed much faster sorption kinetics than bead sorbent, tolerating high specific flow-rates. Compared to bead sorbent, boron regeneration profiles of fibrous sorbents were narrower and they could be successfully regenerated with more diluted hydrochloric acid. © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Boron; Reverse osmosis; Permeate; Selective removal

1. Introduction

Recently, there is growing number of water desalination projects using reverse osmosis to produce drinking water from seawater or brackish water. While the rejection of ions by reverse osmosis membrane is efficient, the rejection of poorly dissociated species, such as boric acid is poor. Boron concentration in seawater reported by different authors at dif-

ferent places is ranging from 3 to 5 mg/L [1–4]. Average boron concentration in seawater is agreed to be 4.45 mg/L [5,6].

The resulting boron concentration in one step reverse osmosis permeate is about 0.7–2.0 mg/L [7]. This value will be above the limit (0.5 mg/L) suggested by WHO [8], but would not pose any risk to human health [9]. Boron toxicity to humans is still subject of discussion and some countries have not established drinking waters levels yet. There is only evidence of reproductive (testicular) toxicity of high doses of boron [10,11]. Boron is essential element for plants but the adverse effect of high boron concentration is well documented. Some species such as mandarins [12] are sensitive to mg/L levels of boron in water used for irrigation.

* Corresponding author. Tel.: +420 22044 3130; fax: +420 22044 3898.

E-mail address: Ludek.Jelinek@vscht.cz (L. Jelínek).

* This study was originated by late Prof. Zdeněk Matějka who passed away in midst of the work on October 2nd 2006.

Thus, it is important to further purify the reverse osmosis permeate to down to boron concentration 0.3 mg/L. There are several ways how to achieve it. It is possible to use two steps [13] of reverse osmosis, preferably with membranes having high boron rejection [14]. It is however difficult to reduce boron concentration below the limit unless the pH in second step is increased [15].

Another approach is using boron selective ion exchangers for the purification of permeate. Boron is known to form stable complexes with polyol compounds. Complex formation with mannitol is used in analytical chemistry for boron determination via titration [16]. Formation of polyol complexes in solution can be used to enhance boron rejection in reverse osmosis process [17]. However, utilization of solid sorbent having polyol moieties is much simpler. As a functional group *N*-methylglucamine is commonly used in both commercial [18] and experimental [19] boron selective ion exchangers. These ion exchangers can be used in combination with reverse osmosis or directly [20,21] for purification of waste waters. Combination of reverse osmosis with selective ion exchange in the desalination of seawater and brackish water was studied recently [22,23].

In this work, novel fibrous sorbent based on polypropylene and viscose fibers grafted with polystyrene and glycidylmethacrylate and functionalized with *N*-methylglucamine were compared with commercial sorbent. Functional groups of fibrous sorbents are located at only at fiber's surface. High accessibility of functional groups should provide fast kinetics.

2. Experimental

Model solution of reverse osmosis permeate was prepared from sodium chloride and boric acid dissolved in demineralized water. Boron concentration in feed solution was 1.5 mg/L, pH was adjusted in the range of 7–10 and chloride concentration 100–500 mg/L. Polymeric bead sorbent Purolite D 4123, which is improved version of commercially available sorbent Purolite S 108, was used as a rep-

resentative of commercial sorbent. It has *N*-methylglucamine functional group on polystyrene/DVB copolymer macroporous matrix. Structure of this adsorbent is shown in Fig. 1.

Total capacity is 0.8 eq/L and particle size 18–50 mesh. Fibrous sorbents, developed by Johnson and Matthey [24], were based on polypropylene and viscose fibers grafted with styrene or glycidyl methacrylate and functionalized with *N*-methylglucamine. They were used in the form of short (0.3 mm) fibers that allowed their application for column sorption. These developmental samples are denoted as DS-247pp DS-248pp and DS-248v where “DS” stands for Developmental Smopex, “pp” for polypropylene and “v” for viscose. Properties of fibrous sorbents are listed in Table 1 and their structure is shown in Fig. 2.

Glass column of inner diameter 1 cm was packed with 5 mL of sorbent in slurry state. Feed solution was pumped through the column at a specific flow-rate ranging from 6–60 BV/h (0.5–5 mL/min). Effluent fractions were collected by fraction collector and respective boron concentrations were analyzed by ICP-OES (Perkin–Elmer Optima 2000).

3. Results and discussion

3.1. Effect of solution pH on boron breakthrough capacity

Boron uptake efficiency depends on the stability of complexes between borate oxoanion and *N*-methylglucamine functional group. Complex formation is greatly affected by pH. As all the sorbents had the same functional group, they behaved similarly. Highest breakthrough capacity was achieved at pH 8. Very small difference in boron uptake was observed within the pH range 7–9. Breakthrough capacity strongly decreased as the solution pH increased above the value of 9.

3.2. Effect of boron concentration on boron breakthrough capacity

As can be seen in Fig. 3, at pH 8.0 breakthrough capacities for polypropylene fibers DS 247pp and

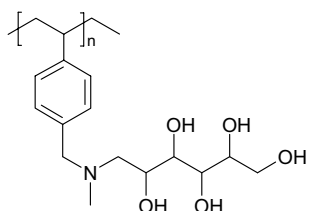


Fig. 1. Structure of Purolite D 4123.

Table 1
Properties of fibrous sorbents

Name	Fiber	Grafted	Capacity (mol/kg)
DS-247pp	Polypropylene	Styrene	1.0
DS-248pp	Polypropylene	GMA	1.2
DS-248v	Viscose	GMA	1.2

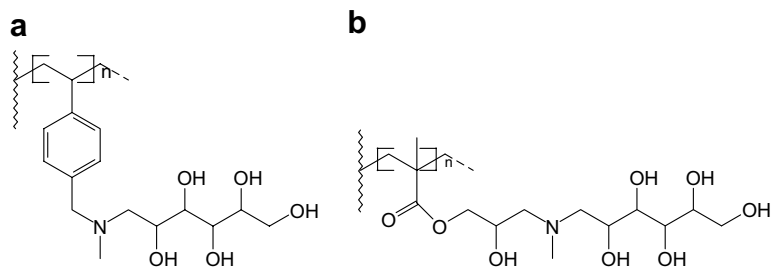


Fig. 2. Structure of Smopex sorbents: (a) DS-247pp (b) DS-248v and DS-248pp.

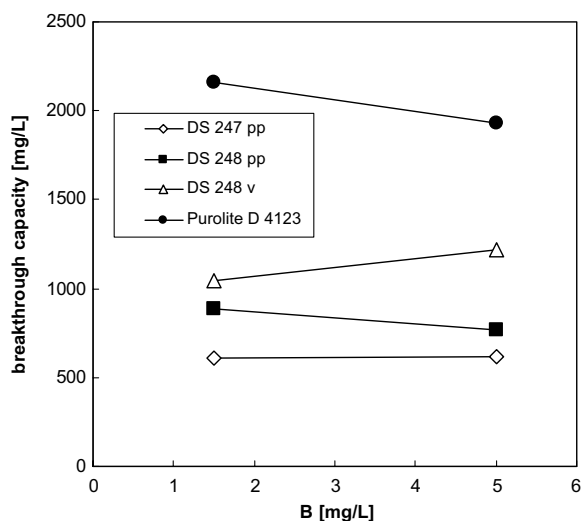


Fig. 3. Effect of boron concentration in the feed solution on boron breakthrough capacity, Loading solution: Cl^- 200 mg/L, pH 8.0.

248pp and Purolite D 4123 resin are higher for boron inlet concentrations corresponding to the seawater RO-permeate (B 1.5 mg/L) than for model seawater (B 5 mg/L). Different behaviour was observed for sorbent based on viscose fibers (DS-248v), where higher breakthrough capacity was found for boron concentration 5 mg/L.

Polypropylene (DS-248pp) and viscose (DS-248v) fibers, grafted with glycidyl methacrylate, showed different boron uptake efficiency. Though both these fibers have the same total N-capacity 1.2 mol/kg (~ 0.36 mol/L), viscose fibers (DS-248v) exhibited higher breakthrough capacity than polypropylene fiber (DS-248pp). The structure of grafted and functionalized viscose fibers probably enables better access of borate ions from solution to the functional groups compared to the polypropylene fiber.

3.3. Effect of chloride concentration on boron breakthrough capacity

As may be seen in Fig. 4, the effect of chloride concentration on boron breakthrough capacity is also rather unequal. As in the case of boron concentration, sorbents can be divided into two groups that behave differently. First group included DS-247pp, DS-248pp and Purolite D 4123, while the second group comprised only of DS248v.

Breakthrough capacity for the first and second group was decreasing and increasing, respectively. However, it can be said that there is no strong effect of chlorides, which were added as sodium chloride, onto boron sorption. It corroborates the high selectivity of the functional group.

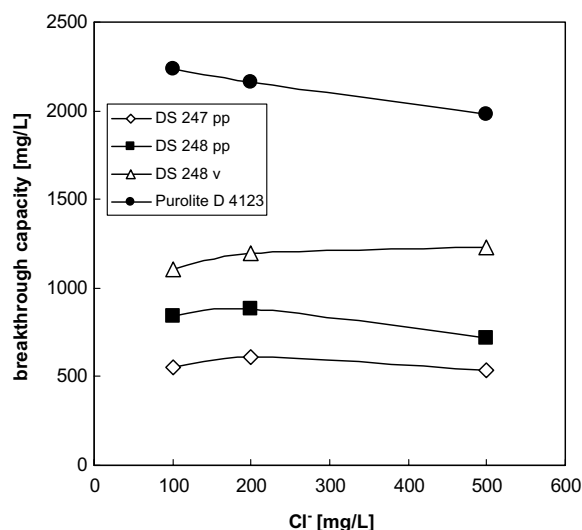


Fig. 4. Effect of chloride concentration on boron breakthrough capacity, Loading solution B 1.5 mg/L, pH 8.0, s 6 BV/h.

3.4. Effect of solution flow-rate on boron breakthrough capacity

Experimental results shown in Fig. 5 and Table 2 are pointing out, that the highest boron breakthrough capacities were obtained at moderately low specific flow-rate of 6 BV/h on all the studied sorbents.

Breakthrough capacity of Purolite D4123 decreases very rapidly and diminished by 64.2% within the specific flow-rate range 6–60 BV/h. Breakthrough capacity of DS-247pp diminished by 35.7%, DS-248pp by 48.9% and DS-248v by 30.3% within the specific flow-rate range 6–60 BV/h.

It can be seen that in all the cases fibrous sorbents are able to tolerate higher specific flow-rates than

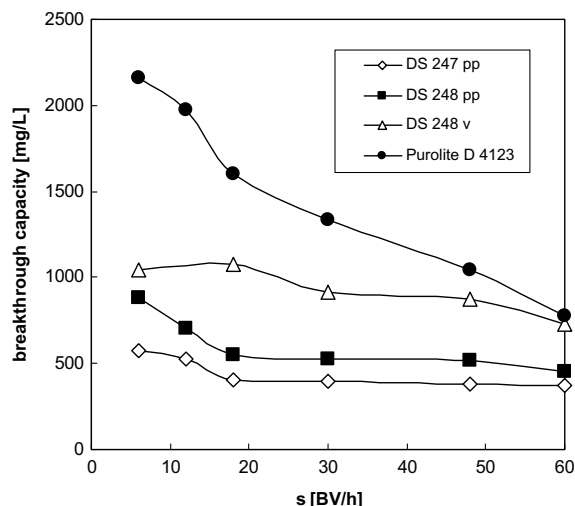


Fig. 5. Effect of solution flow-rate on B-breakthrough capacity for regeneration 0.5 M HCl, Loading solution B 1.5 mg/L, Cl^- 200 mg/L, pH 8.0, s 6–60 BV/h.

Table 2

Effect of solution flow-rate on B-breakthrough capacity for regeneration 10BV 0.5 M HCl, Loading solution: B 1.5 mg/L, Cl^- 200 mg/L, pH 8.0, s 6–60 BV/h

Specific flow-rate (BV/h)	B-breakthrough capacity (mg/L)			
	DS-247pp	DS-248pp	DS-248v	Purolite D 4123
6	573.1	883.1	1045.0	2161.3
12	527.9	703.1	—	1975.6
18	402.6	550.4	1078.0	1604.8
30	398.2	526.3	915.9	1332.0
48	378.2	518.4	870.0	1040.9
60	368.4	451.0	728.5	775.3

classical bead sorbent Purolite D 4123. It can be ascribed to the particle diffusion which is slowing down the sorption process onto D 4123 sorbent. Batch-wise sorption tests were carried out to further investigate this phenomenon. As can be seen in Fig. 6, where the concentration of boron in solution is plotted against contact time, the kinetic of fibrous sorbent DS 248v is much faster than that of bead sorbent D 4123.

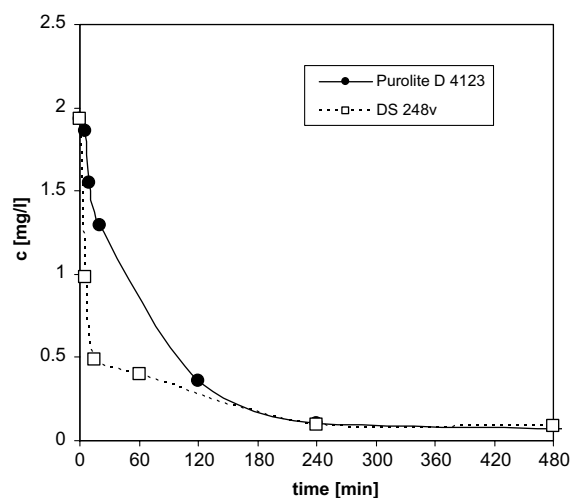


Fig. 6. Kinetics of boron uptake on bead and fibrous sorbents, 80 mg of sorbent, 20 mL of solution, initial B concentration 1.9 mg/L, pH 8, 200 mg/L Cl^- .

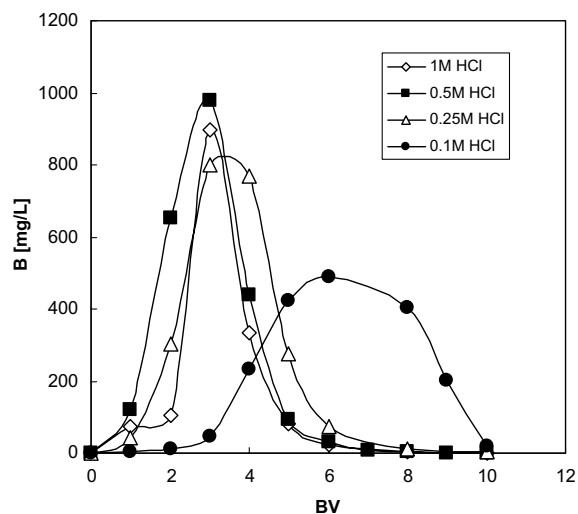


Fig. 7. Effect of HCl concentration on boron desorption efficiency for Purolite D 4123.

3.5. Effect of HCl concentration on boron desorption efficiency

Desorption curves of Purolite D 4123 (particles), shown in Fig. 7, are sharp and very similar for HCl concentrations 1.0 M, 0.5 and 0.25 mol/L, which means, that even HCl a rather low concentration of 0.25 mol/L can be used for boron desorption. The differences between these curves are within the analytical error. Desorption efficiency of 0.5 mol/L HCl is better than that of 1.0 mol/L HCl. Desorption curve of 0.1 M HCl is rather broad and shifted to right, indicating that this concentration is not satisfactory for boron desorption from resin particles (Purolite D 4123).

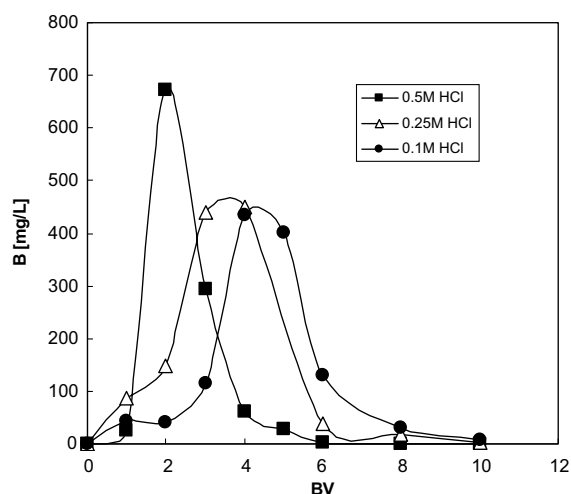


Fig. 8. Effect of HCl concentration on boron desorption efficiency for DS-248pp.

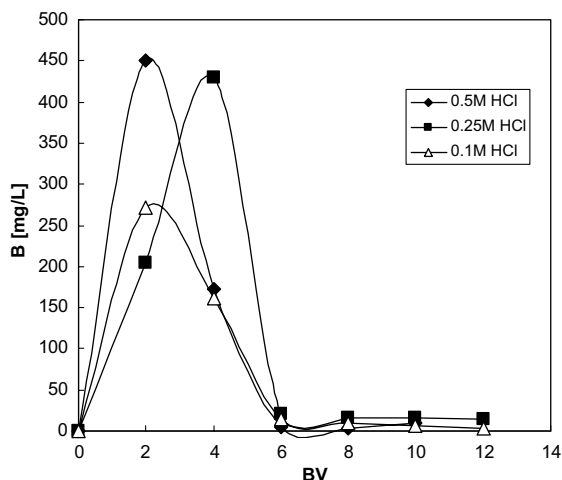


Fig. 9. Effect of HCl concentration on boron desorption efficiency for DS-248v.

Boron desorption curves of fiber-sorbents, polypropylene fibers DS 248pp (Fig. 8) and viscose fibers DS 248v (Fig. 9) are rather sharp also for 0.1 mol/L HCl which is the advantage in comparison with particle sorbent Purolite D 4123. It can also be seen that viscose based sorbent showed better desorption profiles than polypropylene based sorbent. It can be probably ascribed to the hydrophilic properties of viscose compared to polypropylene.

4. Conclusions

Fibrous sorbents showed much faster sorption kinetics compared to the traditional bead sorbent. They were able to tolerate very rapid specific flow-rates with only small drop in boron breakthrough capacity. Though, sorption capacity was lower than that of commercial bead sorbent. They were also much easier to regenerate. Especially viscose based sorbent was easy to regenerate even with diluted (0.1 mol/L) hydrochloric acid. Viscose based sorbent also exhibited highest boron breakthrough capacity among the studies fibrous sorbents.

The only problem linked with their industrial application would be their small particle size and profile. It would be necessary to evaluate the pressure drop across the column in pilot scale column or use the sorbent in other than classical column setup e.g. hybrid system ion exchange / membrane separation. However, the fast sorption kinetics will be a big advantage in the technology design allowing using small bed height or short contact time.

Acknowledgements

The authors thank Johnson and Matthey for kindly supplying samples of their sorbents for this work. This work was financially supported by Middle East Desalination Research Center (MEDRC) project 04-AS-004, NATO-CLG grant #981422 and Czech Ministry of Education Youth and Sports project MSN 604 613 7304.

References

- [1] P.V. Shirodakar, V.N. Sankaranarayan, *Indian J. Mar. Sci.* 13 (2000) 178–180.
- [2] K. Uesugi, Y. Ishihara, S. Yamaguchi, *Rep. Himeji Inst. Technol.* 33A (1980) 1–5.
- [3] M. Nomura, M. Okamoto, H. Kakihana, *Nippon Kaisui Gakkaishi* 38 (1984) 28–33.
- [4] N.W. Rakestraw, H.E. Mahncke, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 7 (1935) 425.

- [5] K. Turekian, Oceans, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1968.
- [6] G. Bearman (Ed.), Ocean Chemistry and Deep-sea Sediments, Pergamon, Sydney, 1989.
- [7] D. Prats, M.F. Chillon-Arias, M. Rodriguez-Pastor, Desalination 128 (2000) 269–273.
- [8] Guidelines for Drinking-water Quality, third edition, WHO, Geneva, 2006.
- [9] F.J. Murray, Regul. Toxicol. Pharm. 22 (1995) 221–230.
- [10] W. Ku, R. Chapin, R. Wine, B. Gladen, Reprod. Toxicol. 7 (1993) 305–319.
- [11] W. Ku, L. Shih, R. Chapin, Reprod. Toxicol. 7 (1993) 321–331.
- [12] I. Papadakis, K. Dimassi, A. Bosabalidis, I. Therios, A. Patakas, A. Giannakoula, Plant Sci. 166 (2004) 539–547.
- [13] V. Bonnélyea, M.A. Sanza, L. Franciscib, F. Beltranb, G. Cremerb, R. Colcuerab, J. Larraudogoitiab, Desalination 205 (2007) 200–205.
- [14] J. Redondo, M. Busch, J.-P. De Witte, Desalination 156 (2003) 229–238.
- [15] K. Fukunaga, M. Matsukata, K. Ueyama, S. Kimura, Maku 22 (1997) 211–216.
- [16] A. Dresche, R. Kucharowski, W. Kluge, T. Schwarz, Anal. Chim. Acta 219 (1989) 273–279.
- [17] N. Geffen, R. Semiat, M. Eisen, Y. Balasz, I. Katz, C. Dosoretz, J. Membrane Sci. 286 (2006) 45–51.
- [18] S-108, Boron Selective Anion Exchange Resin, Product Datasheet, Purolite International Ltd.
- [19] L. Wang, T. Qi, Z. Gao, Y. Zhang, J. Chu, React. Func. Polym. 67 (2007) 202–209.
- [20] N. Kabay, I. Yilmaz, S. Yamac, S. Samatya, M. Yuksel, U. Yuksel, M. Ardab, M. Saglama, T. Iwanaga, K. Hirowatari, React. Funct. Polym. 60 (2004) 163–170.
- [21] N. Kabay, I. Yilmaz, S. Yamac, M. Yuksel, U. Yuksel, N. Yildirim, O. Aydogdu, T. Iwanaga, K. Hirowatari, Desalination 167 (2004) 427–438.
- [22] P. Glueckstern, M. Priel, Desalination 205 (2007) 178–184.
- [23] C. Jacob, Desalination 205 (2007) 47–52.
- [24] Informations about Smopex fibrous metal scavengers, see. <http://www.smoex.com>.

Příloha 8

Đurišová J., Jelínek L., Parschová H., Mištová E.

Mutual Separation of Vanadium and Tungsten from Aqueous Solution via Electrochemical Reduction and Sorption onto Chelating Resin

Separation Science and Technology, 44 (12): 2750-2760, 2009, (IF 1,028)

Mutual Separation of Vanadium and Tungsten from Aqueous Solution via Electrochemical Reduction and Sorption onto Chelating Resin

Jana Ďurišová, Luděk Jelínek, Helena Parschová, and Eva Mištová

Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology,
Prague, Czech Republic

Abstract: The possibility of mutual separation of V and W oxoanions from aqueous solution was investigated by electro-reduction of V(V) to V(IV) in a flow-type electrolyzer combined with column sorption on a selective resin having 1-deoxy-1-(methylamino)-glucitol functional groups. At pH 3, V(V) oxoanion (VO_3^-) was reduced to V(IV) cation, which passed into the effluent, whereas W, existing as WO_4^{2-} , was quantitatively retained by the resin. In this way, complete separation of V and W was achieved. By elution with 1 M HCl, the V(IV) in a form of VO^{2+} was eluted. Tungsten was eluted quantitatively with 1 M NaOH. A co-removal and co-elution of V with W was observed, which is supposed to be due to V(IV)/W heteropolyanion formation during the electro-reduction.

Keywords: Chelating resin, electrolytical reduction, separation, tungsten, vanadium

INTRODUCTION

Vanadium is often contained in fossil fuels, and in consequence it comes into wastewaters from assorted branches of power engineering. Due to the similar chemical properties, vanadium may be accompanied by tungsten in ores and fossil fuels. Tungsten is ranked among nontoxic metals, and vanadium has only low toxicity (1). However, both vanadium and tungsten are valuable alloying compounds, therefore their recovery from

Received 9 February 2009; accepted 12 May 2009.

Address correspondence to Jana Ďurišová, Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, Prague 6, Prague 166 28, Czech Republic. E-mail: durisovj@seznam.cz

wastewaters is desirable. In environmental conditions, vanadium and tungsten are present in water in a form of oxoanions. That makes them easily separable from most of other metals by use of ion exchange. Nevertheless, separation of vanadium and tungsten from each other brings some difficulties. Ion exchange chromatography on strongly basic anion exchangers was performed by elution with concentrated hydrofluoric acid (2). Because vanadium(V) can be easily reduced to V(IV) cationic form, reductive vanadium elution from a loaded anion exchanger was developed, originally with a reducing agent (3) and later using electrochemical ion exchange (4).

Besides the ordinary anion exchange resins, selective chelating sorbents can be used with advantage for metallic oxoanion uptake, especially when high concentrations of accompanying anions are present in the treated solution. In this work selective sorbent containing 1-deoxy-1-(methylamino)-glucitol functional groups was used. This sorbent was originally developed for selective sorption of borates (5). It can take up borates even from high excess of common anions (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) in difficult matrices such as sea water (6). Apart from borates it has been shown to selectively adsorb vanadates and other metal oxoanions (7,8). Sacharide hydroxy groups in the cis positions are able to form diol complexes, which is useful for the selective separation of weak acid oxoanions (9). However, tungstate and vanadate oxoanions exhibited almost identical ability to complex formation with methylamino-glucitol sorbent and therefore their efficient separation was not achieved (8). With respect to different sorption properties of anionic V(V) and cationic V(IV), a study on the sorption of electrochemically generated V(IV) onto 1-deoxy-1-(methylamino)-glucitol sorbent was performed with the aim to find optimal pH for V(IV) sorption (10).

The present work focuses on vanadium and tungsten separation by use of electrochemical reduction combined with sorption onto the methylamino-glucitol sorbent. The combination of electrochemical treatment of the solution with subsequent column sorption has been formerly tested for the separation of Ce oxidized to Ce (IV) and Eu reduced to Eu (II) from trivalent rare earths (11,12).

EXPERIMENTAL

Reagents and Solution

The test solutions were prepared from NH_4VO_3 , Na_2SO_4 (Penta), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), all of analytical purity. The salts were dissolved in demineralized water. The pH was set up with H_2SO_4 .

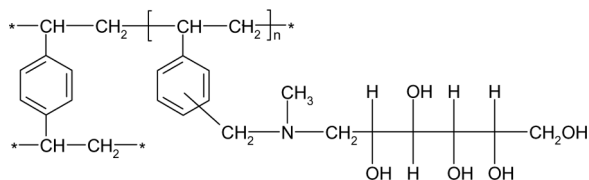


Figure 1. Structure of Purolite D 4123.

The accurate metal concentrations were determined by ICP-OES Optima 2000DV (Perkin-Elmer Instruments, USA). The pH was measured by pH meter InoLab Level 1 (WTW, Germany).

Sorbents. The chelating resin Purolite D 4123 (Purolite International, UK) with 1-deoxy-1-(methylamino)-glucitol functional groups on a styrene-divinylbenzene matrix was used as an experimental sorbent, see Fig. 1. The sorbent was converted into the protonated form by washing with 1 M HCl and rinsed thoroughly with deionized water.

Electrolysis. The reduction of V(V) was carried out in a two compartment flow type electrochemical cell. 1 L of the test solution circulated through a cathode compartment of a volume of 10 mL by a flow rate of 100 mL/min. The solution passed through a 3D carbon felt cathode of a 10 mm thickness. A perforated Pt plate was used as a current feeder for the cathode. The cathodic compartment was separated from the anodic compartment by a Nafion membrane. The anode was a Pt wire. 200 mL of 0.1 M H₂SO₄ was used as an anolyte, and it circulated through the anode compartment of a volume of 10 mL by identical flow rate as the catholyte. The reference Ag/AgCl electrode was situated in the cathode compartment. The experimental setup is shown in Fig. 2a. The reduction proceeded in potentiostatic mode, the potential at the cathode -1.50 V vs. Ag/AgCl was maintained by a potentiostat Solartron 1186 (Sycopel Scientific LTD, UK).

Sorption. The sorption tests were carried out in glass columns of an inner diameter of 10 mm, equipped with a sintered glass support on the bottom. Bed volume was 10 mL.

Breakthrough curves were measured before and after electro-reduction. The solution applied on the column contained in all cases V and W of approximate concentration 0.5 mmol/L and a fivefold excess of Na₂SO₄, in terms of molar concentration. After pH adjustment with sulphuric acid resulting SO₄²⁻ concentration was 3.7 mmol/L. Relatively high concentration of salts in solution provides an electric conductivity of the solution. The pH was adjusted to 3 with sulfuric acid.

The specific flow rate through the column was 6 BV/h in all cases.

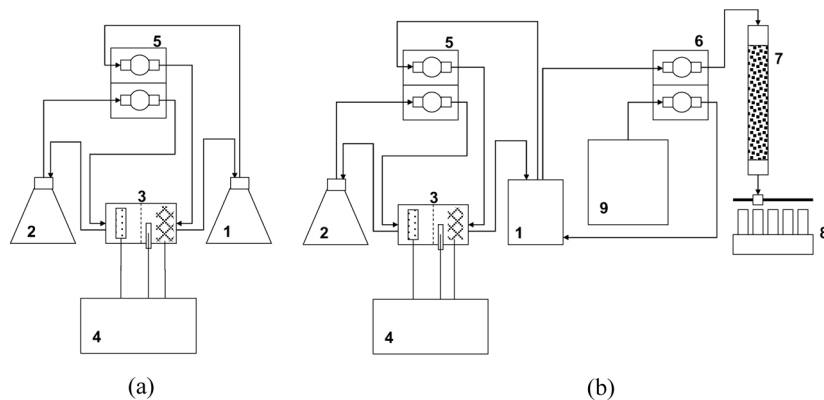


Figure 2. Experimental setup: (a) Electro-reduction (b) Continuous electro-reduction and column sorption. 1 catholyte storage; 2 anolyte storage; 3 electrochemical cell; 4 potentiostat; 5 circulating pump; 6 feeding pump; 7 column; 8 fraction collector 9; storage of the new solution.

Desorption. Desorption was carried out in two steps. In the first step, the sorbent was regenerated with 1 M HCl, then it was rinsed by demineralized water, and in the second step it was regenerated with 1 M NaOH. The desorption flow rate was 3 BV/h.

RESULTS AND DISCUSSION

Concurrent Sorption of V(V) and W(VI)

Figure 3 shows the breakthrough curves of V and W without the electrochemical reduction. Tungsten is taken up quantitatively up to 520 BV. Vanadium breaks through at 160 BV and further remains at low concentration of less than $0.1 c/c_0$ up until 520 BV, where its concentration increases along with W. Increase of the outlet concentrations is very slow, especially that of vanadium. During the sorption, the sorbent color changed from white to yellow, and from yellow to green gradually from the upper part. The latter change gives an evidence of the reduction of V(V) to V(IV), which was catalyzed by the saccharidic functional groups of the sorbent (13). Formation of mixed-valence oxoanions has probably a positive effect on the complex formation of vanadium with glucitol sorbent.

With 1 M HCl, the mixed-valence anions of vanadium were released, as was seen from the washing out of the sorbent, forming a green eluate. In the HCl fraction 66.7% of total vanadium was eluted. V(V) oxoanion

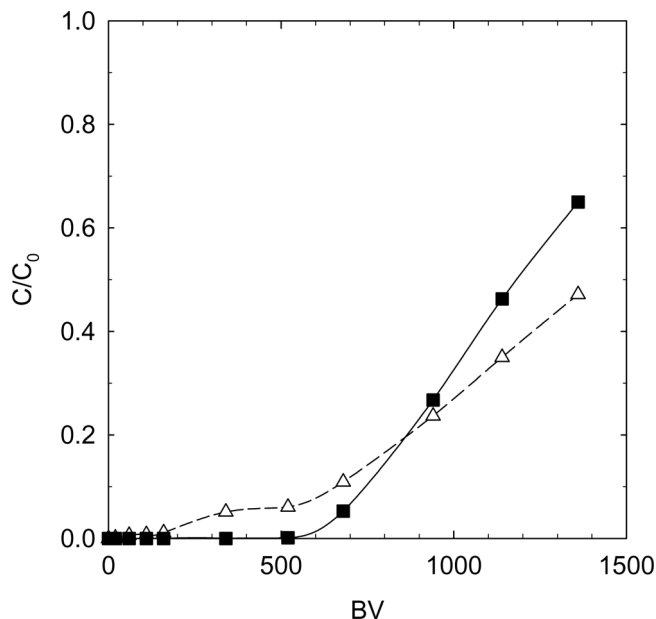


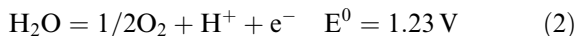
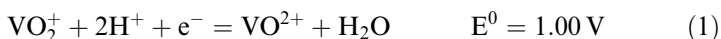
Figure 3. Breakthrough curves of V (Δ) and W (■) on selective sorbent.

was then eluted along with W by 1 M NaOH. The total recovery was 96.6% of vanadium and 100% of tungsten. The course of desorption is plotted in Fig. 4.

Electro-Reduction and Consecutive Sorption

A solution of 2.5 mmol/L of V and W and 12.5 mmol/L of sodium sulphate was treated by electrochemical reduction for 24 hours, afterwards it was diluted five times by demineralized water of pH 3 and applied to the column.

During the electrolysis, following reactions proceeded on cathode (1) and anode (2):



The redox reaction was accompanied by color change of the solution from yellow to light brown. The breakthrough curves are plotted in Fig. 5. The generated vanadium(IV), which is present in aqueous solution in a form of

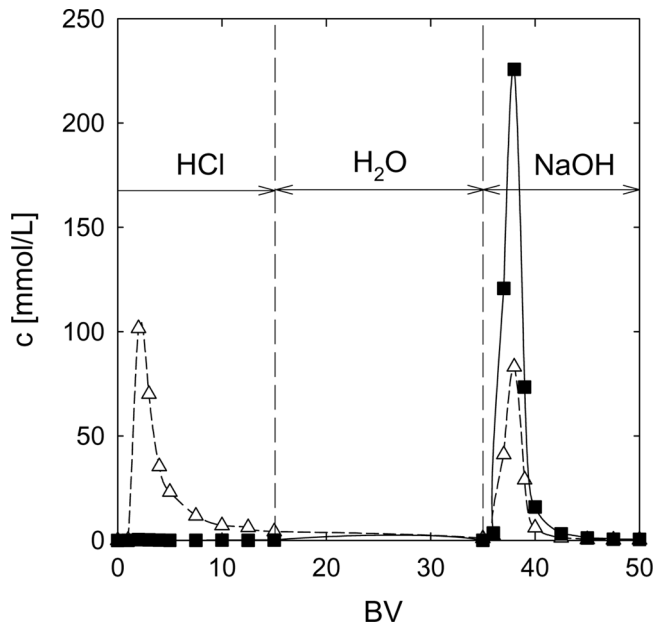


Figure 4. Desorption curve of V (Δ) and W ($\blacksquare$).

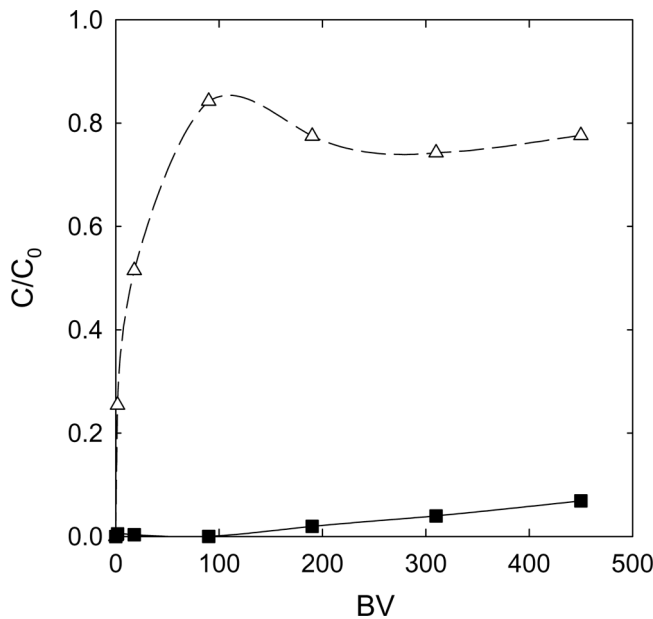


Figure 5. Breakthrough curves V (Δ) and W ($\blacksquare$) after electroreduction.

VO^{2+} cation, was not taken up by the sorbent. Vanadium(V) is present in neutral solutions in anionic form while in highly acidic solutions it can form cationic species (3). Tungsten was adsorbed up to 190 BV. Then the W outlet concentration increases very slowly, reflecting a remarkably slow kinetics of the complex formation with the sorbent. The sorbent colour changed from white to light brown during the sorption.

The elution by 1M HCl gave a blue eluent containing VO^{2+} . However, a remarkable amount of vanadium was still found in the NaOH eluate fraction along with tungsten, as can be seen in Fig. 6. The formation of a heteropolyanion of W and V(IV) was considered, which is in line with the brown color of the reduced solution, compared to blue vanadyl and the colorless tungstate. Another possible reason for the associated elution of V and W could be a back-oxidation (4) of V(IV) by dissolved oxygen in the feed solution after the reduction process was turned off (14). The oxidized form of vanadium(V) would then be taken up by the sorbent.

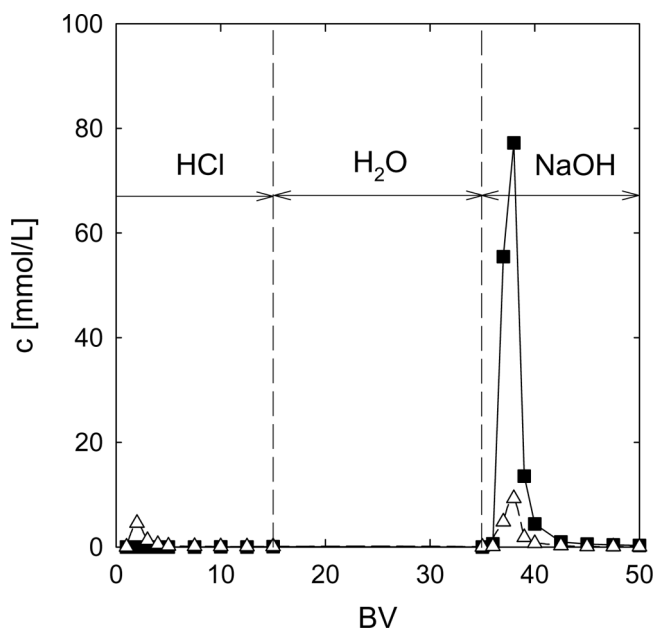
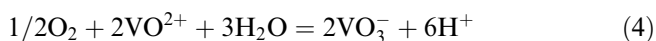


Figure 6. Desorption curve of V (Δ) and W (■) after electroreduction.

Continuous Electro-Reduction and Sorption

A solution of 0.5 mmol/L V and W was reduced for 24 hours, then it was pumped from the storage container to the column and a new solution was fed into the electrolysis circle at the same flow rate, during the continuous reduction process, see Fig. 2b. Using this new experimental setup, the separation of V and W was improved. The sorption is shown in Fig. 7. The vanadium outlet concentration reached the constant maximum value in 20 BV and within first 300 BV the complete separation from W was achieved. The peaks at the sorption curves at BV of 450 and 920 were caused by interception of sorption during weekends. As can be seen, the establishing of equilibrium resulted in the displacement of vanadium out of the sorbent by tungsten.

The results of desorption are plotted in Fig. 8. As in the previous case, vanadium in a form of VO^{2+} was released by 1 M HCl, and all tungsten and a part of vanadium was eluted by 1 M NaOH. Since the back-oxidation of V(IV) was suppressed by continuous electrolysis, the formation of a heteropolyanion of W and V(IV) is plausible. After longer reduction of the experimental solution (for 40 hours), a brown precipitate appeared in the catholyte storage container. Its IR spectrum was similar

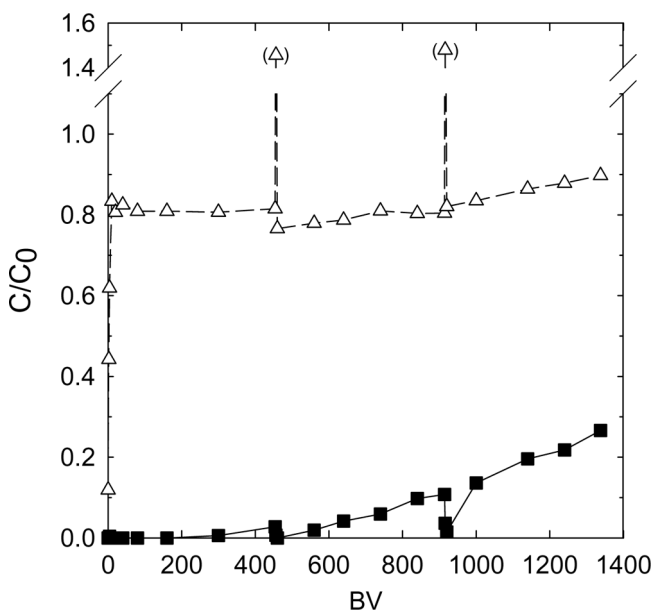


Figure 7. Breakthrough curves V (Δ) and W ($\blacksquare$) during continuous electroreduction.

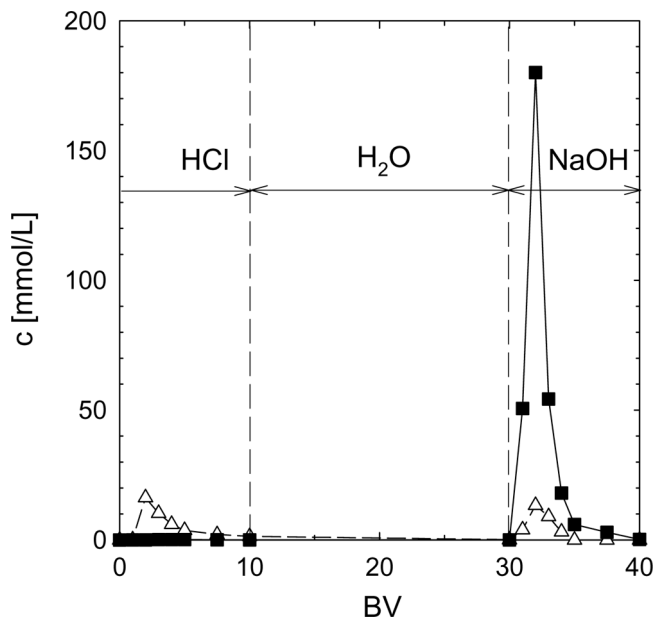


Figure 8. Desorption curves of V (Δ) and W (■) after continuous electroreduction.

to that of $V^{IV}W_5O_{19}^{4-}$ reported by Flynn and Pope (15). They also noted a formation of solid solution of $V^{IV}W_5O_{19}^{4-}$ and $V_2^IVW_4O_{19}^{4-}$, which may take place in this case during the electro-reduction.

CONCLUSIONS

Electro-reduction/oxidation is one of the possible ways to enhance mutual separation of metal oxoanions. During the electro-reduction in the experimental electrolyzer, vanadate(V) was reduced to vanadyl(IV) cation, which was not taken up by the chelating sorbent having 1-deoxy-1-(methylamino)-glucitol functional groups. Tungsten was strongly bound to the sorbent both before and after electro-reduction. In this manner, complete separation of vanadium from tungsten was achieved.

By elution with 1 M HCl, reduced vanadium was released out of the sorbent. Tungsten was eluted later with 1 M NaOH. However, in the hydroxide fraction was also found a remarkable amount of vanadium. This fact indicates a formation of mixed-compound of V and W during

the electro-reduction, that makes the two elements inseparable at given conditions. This finding will be followed to elucidate its mechanism.

The potential of this separation method can be further exploited with respect of tuning the construction and flow rate through of electrolyzer and column to achieve their in-line operation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out with financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, MSM 6046137304.

REFERENCES

1. Barceloux, D.G.; Barceloux, D. (1999) Vanadium. *Clinical Toxicology*, 37, 265.
2. Ferraro, T.A. (1969) Ion-exchange separation of vanadium, zirconium, titanium, molybdenum, tungsten and niobium. *Talanta*, 16, 669.
3. Ackermann, F.; Berrebi, G.; Dufresne, P.; van Lierde, A.; Foguene, M. (1993) Recovery of molybdenum and vanadium from spent catalysts. *Eur. Pat. Appl.* EP 93-400222, January 28.
4. Henry, P.; van Lierde, A. (1998) Selective separation of vanadium from molybdenum by electrochemical ion exchange. *Hydrometallurgy*, 48, 73.
5. Kunin, R.; Preuss, A.F. (1964) Characterization of a boron-specific ion exchange resin. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 3 (4), 304.
6. Parschova, H.; Mistova, E.; Matejka, Z.; Jelnek, L.; Kabay, N.; Kauppinen, P. (2007) Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *Reactive & Functional Polymers*, 67, 1622.
7. Schilde, U.; Uhlemann, E. (1993) Separation of several oxoanions with a special chelating resin containing methylamino-glucitol groups. *Reactive Polymers*, 20, 181.
8. Parschová, H.; Matějka, Z.; Mištová, E. (2008) Mutual separation of (W, As, Mo, V, Ge, B) oxoanions from bi-metallic solution by resin having methyl-amino-glucitol moiety. *Sep. Sci. Technol.*, 43, 1208.
9. Aruga, R. (1998) Structures of Borate-Aldohexose and Borate-Chetohexose complexes in aqueous solution. A thermodynamic study. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2971.
10. Ďurišová, J.; Jelnek, L.; Černoušek, T. (2008) Comparison of sorption of electrochemically generated V(IV) and V(V) onto selective sorbent. *Ion Exchange Letters*, 1, 4.
11. Jelnek, L.; Wei, Y.; Arai, T.; Kumagai, M. (2008) Study on separation of Eu(II) from trivalent rare earths via electro-reduction and ion exchange. *J. Alloys and Compounds*, 451, 341.

12. Jelinek, L.; Wei, Y.-Z.; Kumagai, M. (2006) Adsorption of Ce(IV) anionic nitrate complexes onto anion exchangers and its application for Ce(IV) separation from rare earths(III). *J. Rare Earths*, 24, 385.
13. Sreedhara, A.; Susa, N.; Rao, C.P. (1997) Vanadate and chromate reduction by saccharides and L-ascorbic acid: effect of the isolated V(IV) and Cr(III) products on DNA nicking, lipid peroxidation, cytotoxicity and on enzymatic and non-enzymatic antioxidants. *Inorg. Chim. Acta*, 263, 189.
14. Shimizu, T.; Nakano, M.; Uehara, N. (2001) Speciation of vanadium(IV) and vanadium(V) in water samples: Evaluation of oxidation of V(IV) to V(V) during sample handling and analysis. *Anal. Sci.*, 17, 365.
15. Flynn, C.M. Jr.; Pope, M.T. (1973) Tungstovanadate heteropoly complexes. IV. Vanadium(IV) complexes. *Inorg. Chem.*, 12, 1626.

Příloha 9

Kůs P., Parschová H., Novotná M., Mištová E., Jelínek L.

Molybdate Sorption onto Ion Exchange Resin with Multiple Hydroxyl Groups

Separation Science and Technology, 48(4), 581-586, 2013, (IF 1,200)

Molybdate Sorption onto Ion Exchange Resin with Multiple Hydroxyl Groups

Pavel Kůs,¹ Helena Parschová,² Miroslava Novotná,² Eva Mištová,² and
 Luděk Jelínek²

¹Research Centre Rez Ltd, Husinec-Řež, Czech Republic

²Department of Power Engineering, ICT, Prague, Praha, Czech Republic

Molybdate was adsorbed onto ion exchange resin based on poly (styrene-co-divinyl benzene) matrix with diethanolamine and 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional groups. The maximum sorption capacity was determined from Langmuir isotherms and breakthrough capacity from dynamic column sorption. The effects of pH, the initial form of the ion exchange resin, and of competitive sorption of sulphates and chlorides onto sorption capacities were determined. Ion exchange resin having 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional group showed higher breakthrough capacity and higher tolerance to competitive sorption of sulphates and chlorides than ion exchange resin having diethanolamine functional group. Molybdate was easily stripped from both ion exchange resins with 10 bed volumes of 1 mol/L NaOH solution.

Keywords 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol; diethanolamine; molybdate; sorption

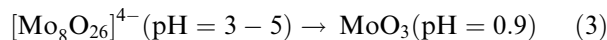
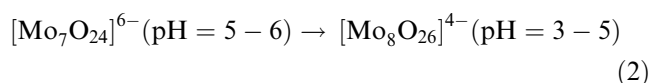
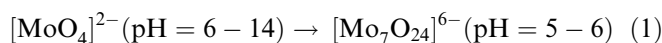
INTRODUCTION

Molybdenum is considered to be an essential trace element for both animals and humans with relatively low toxicity. Molybdenum is primarily important for its function in metalloenzymes (1,2).

In the Czech Republic, molybdenum concentration is monitored in surface water used for the production of drinking water and its concentration is limited to 35 µg/L (3). However, molybdenum is not limited to drinking water itself (3,4,5). According to the World Health Organization, the acceptable concentration of molybdenum in table water is 7 µg/L (6). Molybdenum in surface water usually originates from glass, metallurgical industry waste, pigments, and MoS₂ based lubricants (7).

Molybdates, which are prevailing species in surface waters, are weak oxidants and show a tendency to form complex oxo-anions such as [Mo₇O₂₄]⁶⁻ and [Mo₈O₂₆]⁴⁻, by condensation at lower pH values. The condensation degree is dependent on the concentration of molybdenum

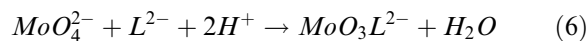
and the value of pH. At Mo concentration greater than 10⁻³ mol/L and pH = 5–6, the heptamolybdate form dominates, while at pH = 3–5, the octamolybdenate prevails. The further decreasing of pH value below 1 leads to precipitation of molybdenum oxide MoO₃ from solution, which dissolves to molybdenyl cation with decreasing pH, as given in the following simplified equations (Eqs. 1–4) (8).



Few experiments for the selective separation of metals and their oxoanions (including molybdenum) from special solutions were performed on sorbents or ion exchangers with different types of functional groups (9–12). An organic extractant–primary amine (13) and different types of zeolites (14,15) were also tested for the sorption of metals.

Special chelating resins with di-ol or poly-ol functional groups react with molybdenum oxo-anions and are able to form bi-nuclear or poly-nuclear cyclic complexes (16).

The complexation reactions between oxo-anions and diol-compounds (polyol-compounds) are highly pH-sensitive. Optimal pH for molybdenum oxo-anion formation is the acidic range (12). Protons are required and spontaneously consumed during the diol-complex formation (Eqs. 5 and 6), where *M* denotes oxo-anion and *L* ligand.



At lower pH, the nitrogen of the functional group is protonized and subsequently, ion exchange reaction with

Received 10 February 2012; accepted 29 June 2012.

Address correspondence to Pavel Kůs, Research Centre Rez Ltd, Hlavní 130, 250 68, Husinec-Řež, Czech Republic. E-mail: ksp@cvrez.cz

oxo-anion can take place. This ion exchange reaction lacks the selectivity of complex formation but has to be taken into account.

EXPERIMENTAL

Molybdenum sorption was carried out on two types of experimental ion exchange resins with poly(styrene-*co*-divinylbenzene) matrix. Ion exchange resin Purolite D3411 with diethanolamine functional group is shown on Fig. 1 and ion exchange resin Purolite D4123 with 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional group on Fig. 2. Purolite D4123 is the experimental version of Purolite S-108 which was designed for the removal of borates.

Because the suitable pH for complex formation with functional group is 2–6, both ion exchange resins were conditioned (protonated) with 10 bed volumes (BV) of hydrochloric acid solution at specific flow rate s of 3 BV/h.

Both dynamic column experiments and batch-wise tests were carried on.

Concentration of molybdenum in sorbent phase was calculated from mass balance (Eq. 7),

$$a = \frac{V}{V_0} \cdot (c_i - c_e) \quad (7)$$

where a is the adsorption capacity [mol/L], V is volume of the feed solution [L], V_0 denotes the volume of the sorbent [L], c_i is concentration of molybdenum in the feed solution [mol/L], and c_e is the equilibrium concentration [mol/L].

The maximal sorption capacity was extrapolated from the Langmuir isotherm (Eq. 8),

$$a = a_m \cdot \frac{b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad (8)$$

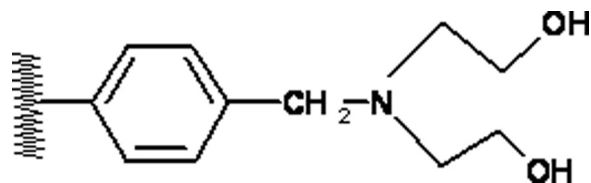


FIG. 1. Structure of PUROLITE D3441 ion exchange resin.

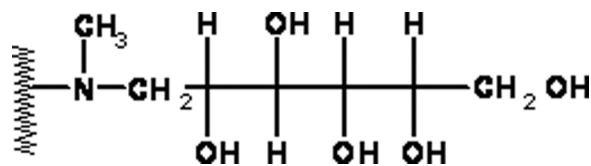


FIG. 2. Structure of PUROLITE D4123 ion exchange resin.

where a_m denotes the maximal adsorption capacity [mol/L] (absolutely saturated mono-layer) and b represents the Langmuir equilibrium constant [L/mol].

Maximum adsorption capacity was evaluated experimentally for Purolite D3441 ion exchange resin, a_m for Purolite D4123 ion exchange resin under the same conditions was adopted from Asresahegnova (17). Experimental evaluation was conducted by the batch technique with 0.5 L of feed solution. The batch contained 0–3500 mg/L of molybdenum (VI) in the form of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The used sorbent volume was 0.25 and 0.5 mL. The value pH was adjusted to pH = 4 with 1 mol/L HCl.

The sorption of molybdenum (VI) was evaluated by dynamic experiments using glass vertical columns. The column inner diameter was 12 mm, the bed volume was 30 mL (free base form), and the bed height 26.5 cm. The specific flow rate of solution s was 6 BV/h.

The breakthrough capacities were calculated according to the following equation,

$$c_q = \left(\frac{V_b}{V_0} \right) \cdot c_i [\text{mol/L}] \quad (9)$$

where V_b denotes volume of solution at the breakthrough point [L], V_0 is volume of resin [L], and c_i concentration of molybdenum in the feed solution [mol/L]. Limit breakthrough concentration for capacity evaluation was set to 0.1 mg/L for molybdenum in the eluate.

In all the experiments, the resin was placed for 24 hours in demineralized water beforehand. During this time it was able to swell.

As accompanying anions, such as chlorides and sulphates in concentration 0–1000 mg/L were used at column experiments to mimic competitive sorption in real solutions. The input solutions used were 100, 250, 500, or 1000 mg/L of the accompanying anions (chlorides as NaCl and sulphates as Na_2SO_4) and 20 mg/L of molybdenum ion $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. All employed reagents were of analytical purity.

ICP–OES method was used for the determination of molybdenum in the solution. Chlorides and sulphates were measured by ion chromatography technique called Dionex 3000.

The conditions during the experiment were 20°C and normal atmospheric pressure.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Maximum Sorption Capacity

The Langmuir isotherm for molybdenum (VI) sorption on the ion exchange resin with diethanolamine functional group (PUROLITE D3441) is depicted on Fig. 3.

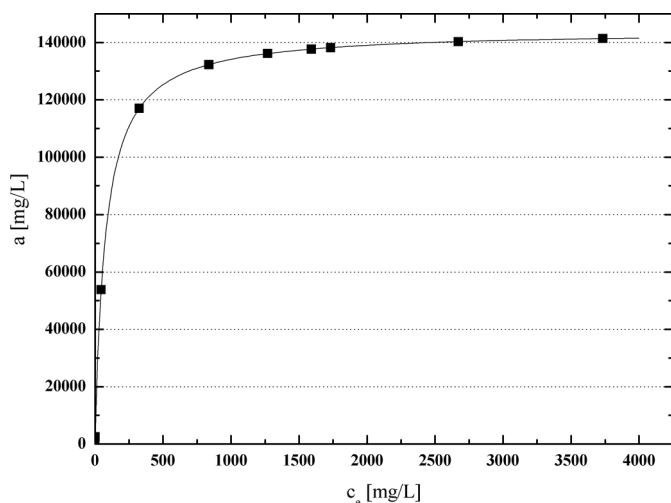


FIG. 3. Langmuir isotherm depicting Mo (VI) adsorption on PUROLITE D3441.

The Langmuir isotherm was measured at room temperature. The initial concentration of molybdenum (VI) was 50 to 4000 mg/L and the quantity of the swollen resins was 0.25 and 0.5 mL. The Langmuir equation (8) results in maximum adsorption capacity about 1.46 mol of molybdenum (VI) on 1 L of ion exchange resins. It is higher than maximum adsorption capacity for ion exchange resin with 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol group (Purolite D4123) cited in literature (17) as 1.22 mol of molybdenum (VI) on 1 L of ion exchange resins.

Breakthrough Capacity–Dynamic Column Experiments Purolite D3441

All presented results were obtained from dynamic column experiments that were carried out using model solution.

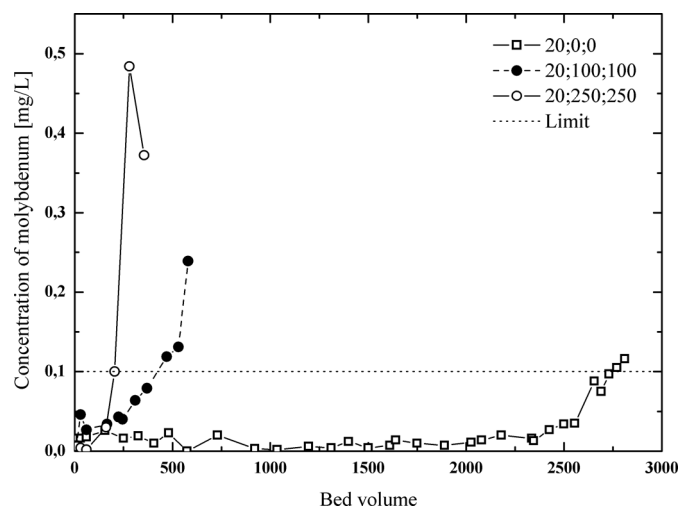


FIG. 4. The effect of accompanying anions on molybdenum breakthrough capacity (pH = 3).

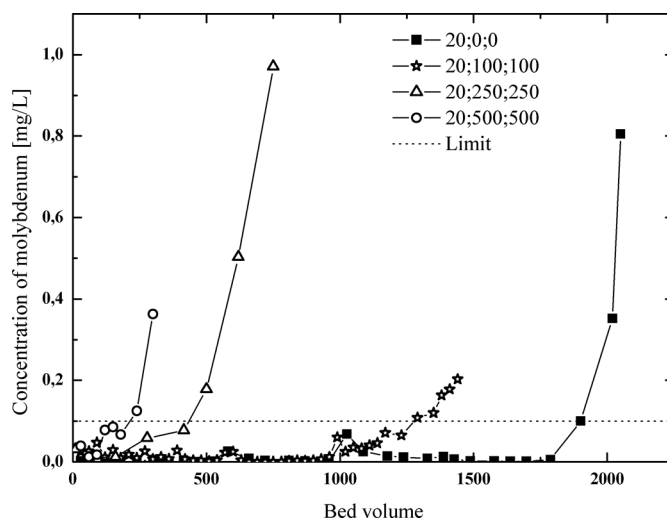


FIG. 5. The effect of accompanying anions on molybdenum breakthrough capacity (pH = 4).

Dynamic columns experiments were performed at three different pH values (pH 3, 4, and 6). The highest breakthrough capacity was achieved in the absence of accompanying anions. Sorption of molybdenum (VI) on the Purolite D3441 ion exchange resin at different pH values is shown on Figs. 4–6.

In all figures the indication of the content of molybdenum, chloride, and sulphate is used.

These figures also show that the breakthrough capacity of ion exchange resins is decreasing with increasing salinity (ionic strength). This effect is shown in Fig. 7. It is also evident that a higher value of pH and higher concentration of accompanying anions in feed solution result in molybdenum (VI) leakage to the effluent.

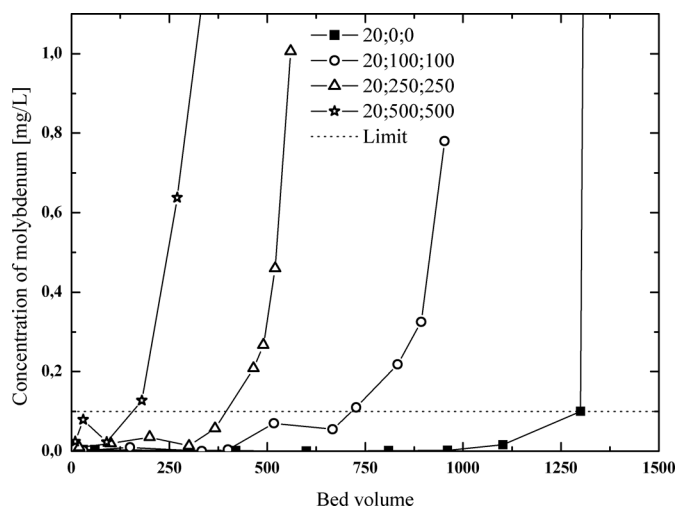


FIG. 6. The effect of accompanying anions on molybdenum breakthrough capacity (pH = 6).

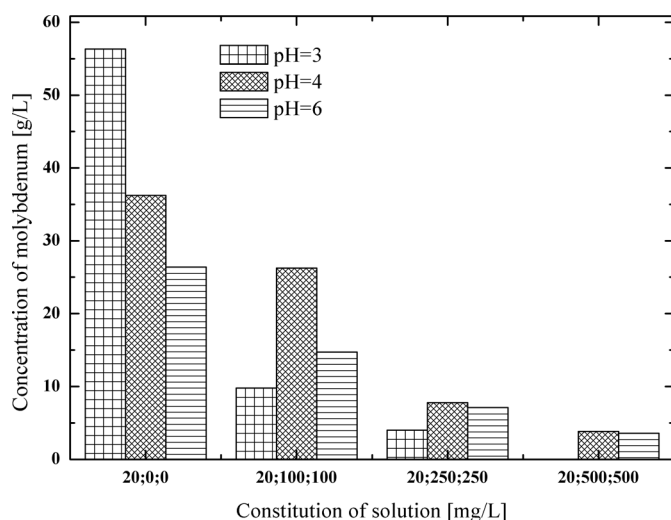


FIG. 7. Effect of pH on molybdenum breakthrough capacity (Mo = 20 mg/L).

The influence of the accompanying anions was strongest at pH = 3, where the breakthrough capacity dropped by 93% after addition of 250 mg/L of chlorides and sulphates. With the solution of pH = 4 or pH = 6 and 500 mg/L chlorides and sulphates added, the breakthrough capacity was decreased by 86% and 89%, respectively, in comparison to the solution without the accompanying anions. The highest capture of molybdenum (VI) showed solutions without accompanying anions. Desorption of molybdenum oxo-anions was carried out by 10 BV of 1 mol/L NaOH at specific flow rate of 3 BV/h (see Fig. 8). The desorption efficiency was higher than 99%. Molybdenum residual concentration after 5th BV was below 10 mg/L.

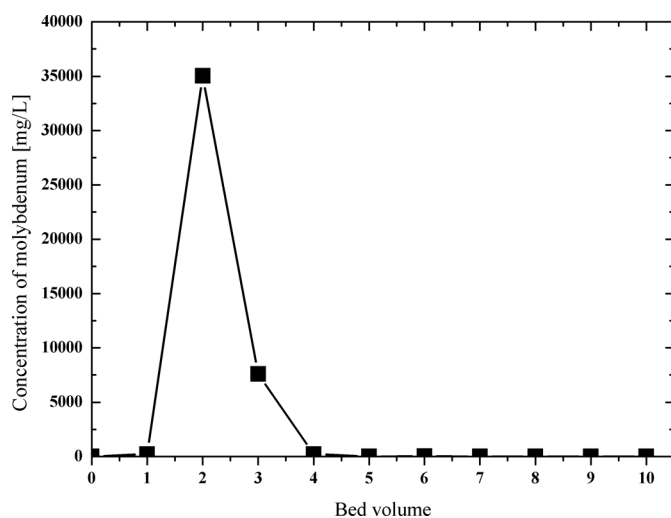


FIG. 8. Desorption of Mo(VI) from PUROLITE D3441.

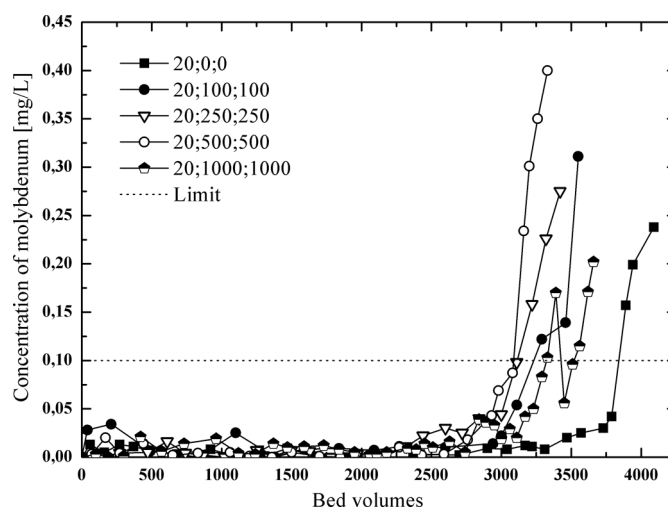


FIG. 9. Sorption of Mo(VI) on PUROLITE D4123 at pH = 3.5.

Purolite D4123

The effect of the accompanying anions (chlorides and sulphates) onto selective sorption of molybdates onto the Purolite D4123 ion exchange resin with 1-deoxy-1-methyl-amino-D-glucitol functional group was evaluated.

Column experiments were carried out at two different pH values of the feed solution 3.5 and 6. The best performance in molybdenum (VI) retention was obtained at pH 3.5 (see Fig. 9) and without accompanying anions ($c_q = 81$ g/L). After the addition of the accompanying anions (100 to 1000 mg/L), the breakthrough capacities remained almost unchanged, and with a difference in order of grams (see Fig. 12), the breakthrough capacity was decreased by 15%–23%, respectively, in comparison to the solution without accompanying anions. The effect of the accompanying anions on the sorption of molybdenum

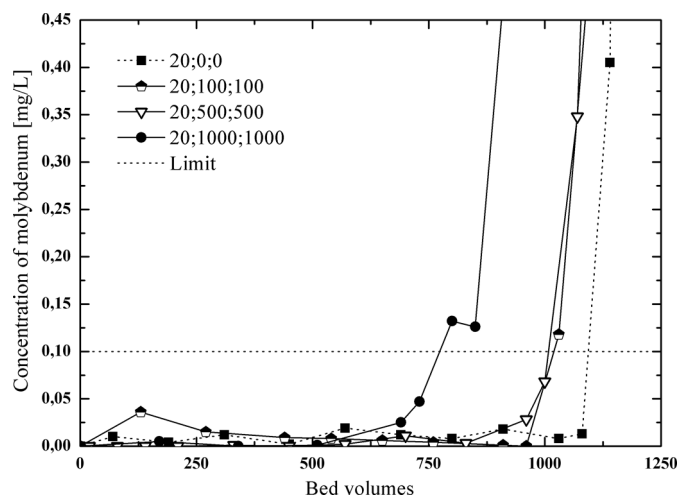


FIG. 10. Sorption of Mo(VI) on PUROLITE D4123 at pH = 6.

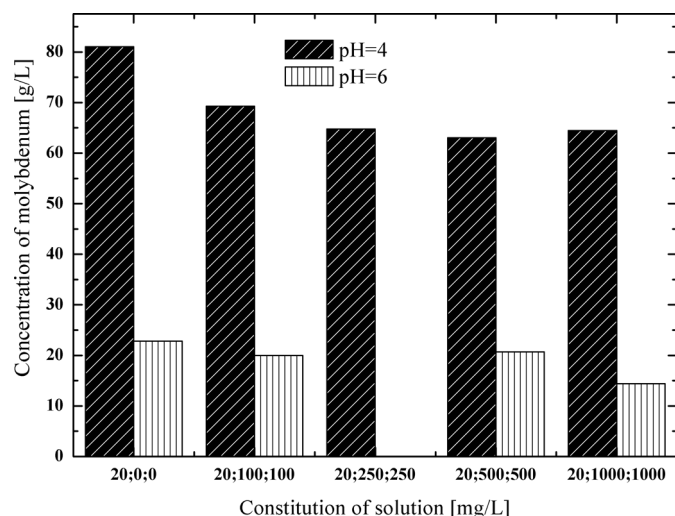


FIG. 11. Influence of input solution pH in the breakthrough capacities of PUROLITE D4123 anion exchange resin.

(VI) is smaller than that of ion exchange resin Purolite D3441.

At pH 6, a significant decrease of molybdenum (VI) oxo-anion sorption was observed in comparison with the sorption at lower pH values (see Fig. 10).

As illustrated in Fig. 11, the removal of molybdenum (VI) is more efficient at lower pH values.

Desorption of molybdenum oxo-anions was carried out with 20 BV of 1 mol/L NaOH at s 3 BV/h. The efficiency was higher than 99%. The desorption curve of Purolite D4123 is shown in Fig. 12.

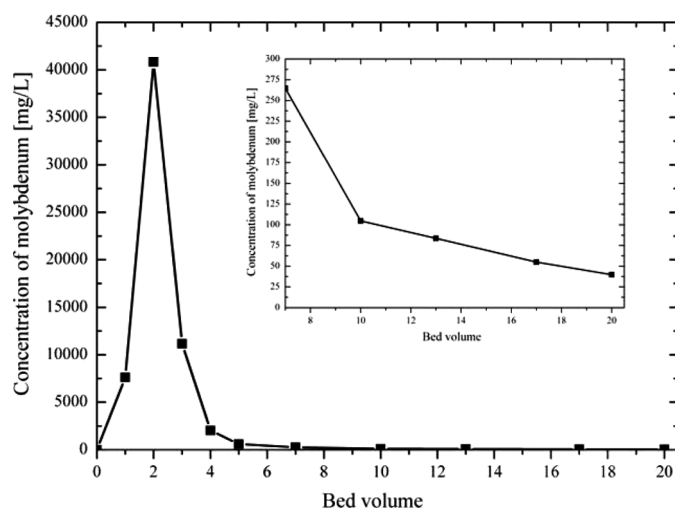


FIG. 12. Desorption of Mo(VI) from PUROLITE D4123.

CONCLUSIONS

While maximum sorption capacities of both ion exchange resins are similar (1.46 mol/L and 1.22 mol/L (16) for Purolite D3441 and Purolite D4123, respectively), substantial differences were observed in dynamic column experiments.

The higher efficiency of sorption was achieved at lower values of pH (pH 3-4) on both ion exchange resins.

Complete desorption of molybdenum (VI) from ion exchange resin was achieved with less than 10 bed volumes of 1 mol/L NaOH solution. Using 10 BV of regeneration solution shall be enough to recovery ion exchange resin. The same ion exchange resins may be used for the next experiment.

Ion exchange resin Purolite D4123 having 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional group showed higher breakthrough capacity and higher selectivity for molybdenum(VI) oxo-anions than the sorbent with diethanolamine functional group (Purolite D3441). The breakthrough capacity of the sorbent with 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional group decreased only by 23% at pH 3, even in the presence of a high excess of accompanying anions (1000 mg/L). Therefore, the ion exchange resin with this functional group is suitable for practical application in the treatment of industrial wastewaters with high salinity.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out with the financial support of the Research proposal (MSM 604 613 73 04) from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic. A special gratitude is expressed to the company Purolite International Ltd. for providing ion exchange resins.

REFERENCES

1. Vyskočil, A.; Viau, C. (1999) Assessment of molybdenum toxicity in humans. *J. Appl. Toxicol.*, 19: 185–192.
2. Kaiser, N.; Gridley, K.; Brady, J.; Phillips, T.; Tyerman, S. (2005) The role of molybdenum in agricultural plant production. *Ann. Bot. (London)*, 96 (5): 745–754.
3. Guidelines, Department of Water Protection, Ministry of the Environment No. 229/2007 Sb.
4. Drinking water regulations of the Czech Republic, Code of Law 252/2004 Sb.
5. Pitter, P. (1999) *Hydrochemistry*; ICT Prague.
6. Guidelines for Drinking-water Quality (WHO), 2006, pp. 491–492.
7. Li, Z.; Chu Yong, Ch. (2009) A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrosulphurization catalysts Part I: Metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 98: 1–9.
8. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.; Wiley-VCh: Weinheim, c2005; 37 vols.
9. Hu, J. (2009) Removal of vanadium from molybdate solution by ion exchange. *Hydrometallurgy*, 95 (3–4): 203–206.
10. Navarro, R.; Guzman, J.; Saucedo, I.; Revilla, J.; Guibal, E. (2003) Recovery of metal ions by chitosan: Sorption mechanisms and influence of metal speciation. *Macromolecular Bioscience*, 10 (3): 552–561.
11. Schilde, U.; Uhlemann, E. (2009) Separation of several oxoanions with a special chelating resin containing methylamino-glucitol groups. *React. Polym.*, 20 (3): 181–188.

12. Parschová, H.; Matějka, Z.; Mištová, E. (2008) Mutual separation of (W, As, Mo, V, Ge, B) oxoanions from bi-metallic solution by resin having methyl-amino-glucitol moiety. *Sep. Sci.*, 43 (5): 1208–1220.
13. Nekovář, P.; Schrotterová, D. (2000) Extraction of V (V), Mo (VI) and W (VI) polynuclear species by primene JMT. *Chem. Eng. J.*, 79 (3): 229–233.
14. Phelan, P.J.; Mattigod, S.V. (1984) Adsorption of molybdate anion (MoO_4^{2-}) by sodium saturated kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 32 (1): 45–48.
15. Golberg, S.; Forster, H.; Godfrey, C. (1996) Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60 (2): 425–432.
16. Mikešová, M.; Bartušek, M. (1978) Reaction of Molybdate and Tungstate with Oxalate, Mannitol and Sorbitol. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 43: 1867–1877.
17. Asresahegnová, Z.; Jelínek, L.; Parschová, H.; Mištová, E. (2010) The sorption isotherms of concurrent sorption of copper cation and molybdenum oxoanion onto selective ion-exchangers. In: *Sborník konference Chemie energetických oběhů 7*, 7th International Power Cycle Chemistry Conference, Prague, September 7–8, 2008; pp 93–97.

Příloha 10

Parschová H, Jurečková K., Mištová E., Jelínek L.

Sorption of Germanium (IV) on Resin Having Methyl-amino-glucitol Moiety

Ion Exchange Letters, 2(4): 46-49, 2009

Sorption of Germanium (IV) on Resin Having Methyl-amino-glucitol Moiety

Helena Parschová, Kateřina Jurečková, Eva Mištová and Luděk Jelínek

Department of Power Engineering, ICT, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic
e-mail: parschov@vscht.cz

Received: 09.11. 2009; Accepted: 7. 12. 2009; Published 9. 12. 2009

ABSTRACT

This work deals with selective removal of Ge oxoanions from contaminated water resources by synthetic resin having 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional groups on poly(styrene-co-divinylbenzene) matrix. During dynamic column experiments, the following general criteria were studied: comparison of germanium sorption on the sorbent in protonated and free base forms, optimal pH-range for sorption and the effect of concentration of germanium and accompanying anions on breakthrough capacity.

The optimal pH range for sorption of germanium oxoanions onto the studied resin is 6-9. For selective uptake of germanium oxoanions sorbent must be in the free base form. Effective desorption of germanium oxoanions was achieved with 7 BV of 1 mol.L⁻¹ HCl.

Keywords: germanate; methyl-amino-glucitol resin; sorption

INTRODUCTION

The toxicity of germanium is considered to be low. However, some germanium compounds show nephrotoxicity¹.

In strongly alkaline^{2,3,4} environment germanium is present in the solution as GeO₃²⁻ ion. At pH 6.9 to 9.4 germanium is sorbed in the form of the pentagermanate ions Ge₅O₁₁²⁻.

Germanium is recovered from aqueous solutions by such methods as sorption on ion exchange resin, solvent extraction, precipitation, evaporation and flotation.

Sorption of germanium was studied on silica gel⁵ and cation exchange resins⁶. Sorption of germanium from alkaline solutions was studied on anion exchange resin².

For selective removal of germanium compounds, formation of complexes with saccharides⁷ is used. Thus, removal of germanium (IV) was studied such as on biosorbents⁸, chitosan^{9,10}, branched-saccharide chitosan derivatives¹¹ and 2,3-dihydroxypropyl chitosan resin¹². Polymeric sorbents (Wofatit MK-51^{13,14}, Diaion CRB 02^{15,16}, Purolite S-108⁴

and Purolite D-4123¹⁷) having 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional groups on poly(styrene-co-divinylbenzene) (PS/DVB) matrix are commercially available. This group of sorbents was designed for the removal of boron oxoanions¹⁸. The functional -OH groups of these sorbents form a very stable mononuclear complex with Ge oxoanions⁵. The optimal pH range¹⁵ to form polyol complexes between hydroxycompounds and germanium oxoanion is pH 6-12.

EXPERIMENTAL

This work was concerned with sorption and desorption of germanium oxoanions on resin having 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol on PS/DVB matrix Purolite D-4123. It has total N-capacity 1.2 mol.L⁻¹ and particle size of 18-50 mesh. Its structure is shown in Figure 1.

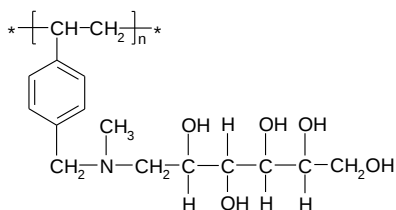


Figure 1 Structure of Purolite D-4123 resin

All presented results were obtained by dynamic column experiments that were carried out using synthetic metal solution containing 5, 10 or 20 mg.L^{-1} of germanium ion and 100, 250, 500 or 1000 mg.L^{-1} of accompanying anions (chlorides and sulfates). Germanium (IV) solutions were prepared from germanium dioxide. Solutions of sulfates and chlorides were prepared from their sodium salts. The specific flow rate of solution was $s = 6 \text{ BV.h}^{-1}$. Column inner diameter was 12 mm, bed volume was 30 mL and bed height was 26.5 mm.

Effluent fractions were collected by fraction collector and concentrations of germanium were analyzed by ICP-OES technique (Perkin Elmer Optima 2000DV).

The sorption run was terminated at germanium breakthrough concentration 0.1 mg.L^{-1} .

RESULTS AND DISCUSSION

Comparison of free base and protonated form

The resin with 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional groups can be used in the protonated form or in the free base form. Effective form for the removal of germanium (IV) is free base form, which the suitable pH for complex formation with functional group is pH 6-12. For the sorbent protonated form, pH of effluent would decrease below pH 4 rendering the conditions unsuitable for formation of polyol complexes. Sorbent in free base form effectively removed germanium from loading solution containing 5 mg.L^{-1} of Ge (Figure 2).

Germanium breakthrough capacities were 0.18 g.L^{-1} and 11.58 g.L^{-1} for the sorbent in protonated and free base form, respectively.

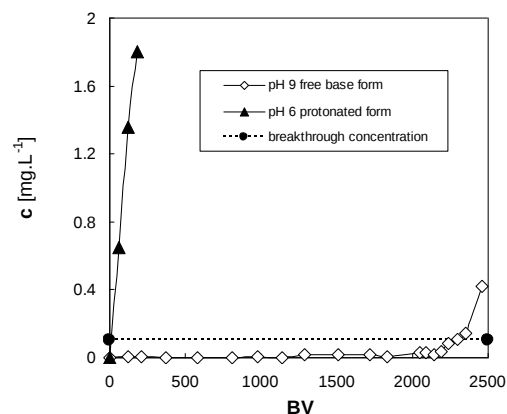


Figure 2 Sorption of germanium onto free base and protonated form of Purolite D-4123 ($\text{Ge} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Cl}^- = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$)

Effect of Ge concentration on breakthrough capacity

Experimental results shown that the highest breakthrough capacities were obtained with germanium loading concentration of 20 mg.L^{-1} . With increasing concentration of germanium in the loading solution in the range of 5-20 mg.L^{-1} , breakthrough capacities increased.

The maximum increase of 13% was achieved with loading concentrations of chloride and sulfate 1000 mg.L^{-1} at pH 9, as can be seen in Figure 3.

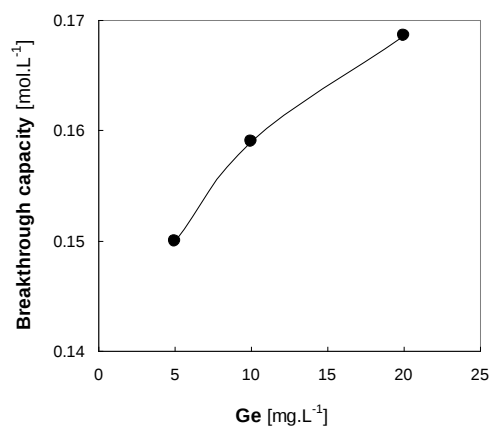


Figure 3 Effect of germanium concentration on germanium breakthrough capacity (pH 9; $\text{Cl}^- = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$)

Effect of pH on germanium breakthrough capacity

Germanium uptake efficiency depends on complex formation between germanium oxoanion and 1-deoxy-1-(methylamino)-D-glucitol functional group which is greatly affected by pH. Thus, breakthrough capacities in the pH range 6 – 11 were ranging from 0.13 to 0.16 mol.L⁻¹.

The highest breakthrough capacities were obtained at pH 9 of the loading solution. Removal of germanium at pH 6 is slightly lower (Figure 4).

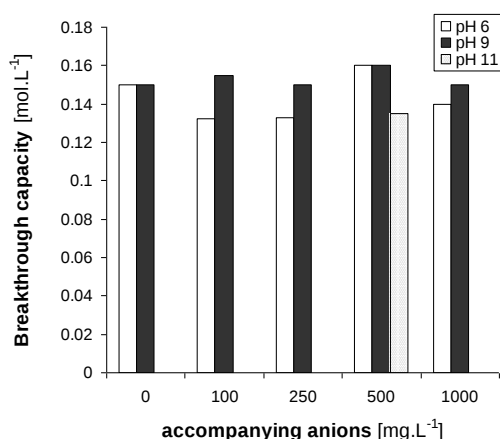


Figure 4 Effect of pH on germanium breakthrough capacity ($Ge = 5 \text{ mg.L}^{-1}$)

Effect of accompanying anions on germanium breakthrough capacity

Figure 5 shows removal of 5 mg.L⁻¹ germanium from solution containing 100-1000 mg.L⁻¹ accompanying anions (chlorides and sulfates). As may be seen, only very small differences in germanium uptake were observed within this concentration range.

Breakthrough capacities, corresponding to the breakthrough concentration of 0.1 mg.L⁻¹, were in the range of 0.14 to 0.16 mol.L⁻¹. These values correspond to the processing of 2040 to 2330 BV of germanate loading solution containing accompanying anions.

Germanium leakage was very low. With breakthrough concentration lowered to 0.01 mg.L⁻¹, at least 1740 BV of loading solution was processed in all the cases.

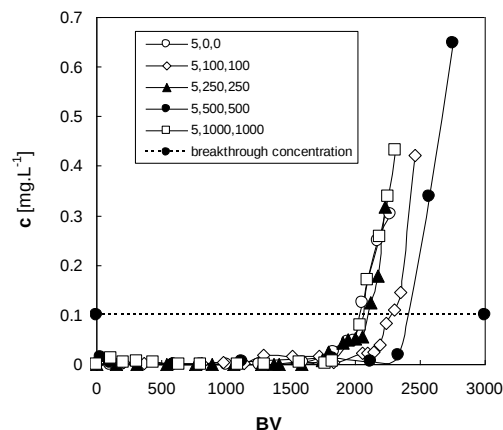


Figure 5 Effect of accompanying anions on germanium breakthrough capacity (pH 9)

Desorption efficiency

Desorption of germanium oxoanions was carried out by 7BV of 1 mol.L⁻¹ HCl. Desorption was effective at specific flow rate of 3 BV.h⁻¹. Sorbent conditioning was performed with 7 BV of 1 mol.L⁻¹ NaOH.

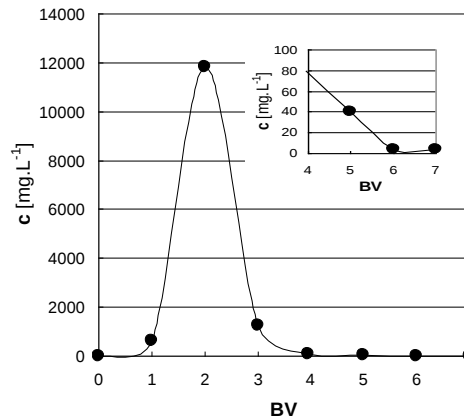


Figure 6 Desorption curve after sorption of germanium on sorbent in free base form

Desorption efficiency of germanium from sorbent was higher than 99%. Desorption curve of Purolite D 4123, shown in Figure 6, is sharp for 1.0 mol.L⁻¹ HCl. Residual concentration of germanium in the range 6-7 BV fall below 10 mg.L⁻¹.

CONCLUSIONS

Dynamic column experiments have shown that the resin having 1-deoxy-1-methylamino-D glucitol functional group is able to selectively remove germanium oxoanions from solution containing 5-20 mg.L⁻¹ of germanium and 100-1000 mg.L⁻¹ of accompanying anions (chlorides and sulfates) down to concentrations lower than 0.1 mg.L⁻¹.

Sorption of germanium oxoanions is effective only on the sorbent in the free base form with the optimal pH range being 6-9.

Germanium oxoanions can be effectively desorbed with 7BV of 1 mol.L⁻¹ HCl.

ACKNOWLEDGEMENT

The financial support from Research Plan MSM 6046137304 is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- 1) Schauss, A.G *Renal Failure*, **13**(1) (1991) 1 - 4
- 2) Chirkst D.E., Chistyakov A.A., Cheremisina O.V., Zhadovskii I.T., *Russian Journal of Applied Chemistry*, **81** (2008) 38-41
- 3) Klikorka J., Hájek B., Votinský J., General and Inorganic Chemistry, Praha 1989
- 4) Jurečková, K., M.S.Thesis, ICT Prague, 2005
- 5) Lievens P., Hoste J., *Analytica Chimica Acta* **70** (1974) 462-464
- 6) Shostak F.T., Klimenko I.A., Sharova A.K. Chufarova I.G. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk*, **8** (1960) 69-74
- 7) Bartušek M., *Chemické listy*, **73** (1979) 1036-1048
- 8) Mištová E., Parschová H., Jelínek L., Matějka Z., Plichta Z., Beneš M., *Separation Science and Technology*, **43** (2008) 3168- 3182
- 9) Matějka Z., Parschová H., Ruzsová P., Jelínek L., Houserová P., Mištová E., Beneš M., Hrubý M., Fundamentals and Applications of Anion Separations, Eds. B.A.Moyer and R.P.Singh, Kluwer Academic /Plenum Publishers, New York, 2004
- 10) Inukai Y., Kaide Y., Yasuda S., *Analytica Chimica Acta* **343** (1997) 275-279
- 11) Inukai Y., Kaide Y., Yasuda S., *Analytical Sciences* **13** (1997) 221-224
- 12) Inukai Y., Chinen T., Matsuda T., Kaide Y., Yasuda S., *Analytica Chimica Acta* **371** (1998) 187-193
- 13) Schilde U., Uhlemann E., *Reactive Polymers* **20** (1993) 181-188
- 14) Schilde U., Kraudelt H., Uhlemann E., *Reactive Polymers* **22** (1994) 101-106
- 15) Yasuda s., Kawazu K., *Bunseki Kagaku* **37** (1988) 67-71
- 16) Yasuda S. Kawazu K., *Separation Science and Technology*, **26**(9) (1991) 1273-1277
- 17) Parschová H., Matějka Z., Mištová E., *Separation Science and Technology*, **43** (5) (2008) 1208- 1220
- 18) Schilde U., Uhlemann E., *Reactive Polymers*, **18**, (1992) 155-158

Příloha 11

Němeček M., Parschová H., Šlapáková P.

Sorption of Cr^{VI} ions from aqueous solutions using anion exchange resins

Ion Exchange Letters 6(4): 8-11, 2013, **DOI:**[10.3260/iel.2013.11.003](https://doi.org/10.3260/iel.2013.11.003)

Sorption of Cr^{VI} ions from aqueous solutions using anion exchange resins

Němeček M.^{*}, Parschová H., Šlapáková P.

*Faculty of Environmental Technology, Institute of Chemical Technology, Technická 5, Prague 6, Czech Republic, *e-mail: nemeceki@vscht.cz*

Received: 11.03.2013; Accepted 1.11.2013; Published 21.11.2013

ABSTRACT

Batch and dynamic column experiments on anion exchangers with dimethylamin and trimethylammonium functional groups (Lewatit MonoPlus MP 64), DETA functional groups (Purolite A 830), trimethylammonium functional groups (Lewatit MP 500) and aminomethylglucitol functional groups (Purolite S 110) were performed. The influence of pH and coexisting ions on the efficiency of sorption of Cr was investigated. The ion exchange resin Lewatit MonoPlus MP 64 was also investigated for the effect of a flow rate on the column efficiency of sorption of Cr. Optimal pH for sorption of Cr^{VI} using these ion exchange resins was found to be 3-4. The accompanying SO_4^{2-} ions showed strongest negative influence on the sorption of Cr^{VI} . At column dynamic experiments regeneration of ion exchange resin Purolite A 830 was unsuccessful. Anion exchanger Lewatit MonoPlus MP 64 is suitable for repeated sorption of Cr^{VI} ions.

Keywords: sorption; chromium; aqueous solutions; ion exchangers

INTRODUCTION

Chromium and its compounds are widely used in the industry. For example: elemental chromium is used for the production of alloy steels, chromium oxide as a coloring pigment and chromium trioxide for oxidation of organic substances^{1,2,3}.

Toxicity of chromium compounds depends on their oxidation state. Metallic (elemental) and trivalent chromium compounds are virtually non-toxic. On the contrary all hexavalent chromium compounds (chromates) are mutagenic and carcinogenic^{4,5,6,7}.

The aim of this work was to perform batch and dynamic column experiments with selected anion exchangers Lewatit MonoPlus MP 64, Purolite A 830, Lewatit MP 500 and Purolite S 110. The influence of pH and coexisting ions on the efficiency of sorption of Cr was studied. The effect of a flow rate on efficiency of sorption of Cr was also monitored on anion exchange resin Lewatit MonoPlus MP 64.

EXPERIMENTAL

Ion exchangers used for the sorption of chromium ions:

- a) Lewatit MonoPlus MP 64 (Fig. 1) - monodisperse, macroporous medium basic

anion exchanger with dimethylamine and trimethylammonium functional groups

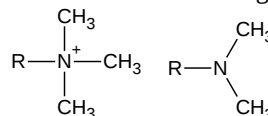


Figure 1 Dimethylamine and trimethylammonium functional groups

- b) Purolite A 830 (Fig. 2) - weakly basic anion exchanger with DETA functional groups

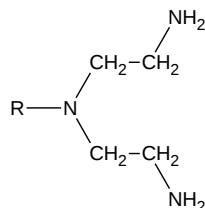


Figure 2 DETA functional groups

- c) Lewatit MP 500 - macroporous strongly basic (type I) anion exchanger with trimethylammonium functional groups

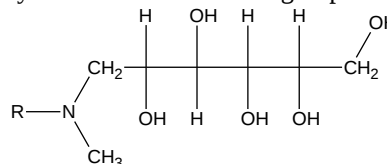


Figure 3 Aminomethylglucitol functional groups

d) Purolite S 110 (Fig. 3) - selective sorbent for sorption of borates having aminomethylglucitol functional groups

All the exchangers were converted into chloride or hydrochloride form. Solution of NaOH of a concentration 1 mol.L^{-1} was used at first and subsequently HCl solution of the same concentration was used. For conditioning of the anion exchange resin Lewatit MonoPlus MP 64 solution $\text{NaCl} + \text{HCl}$ ($1.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl} + 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$) was used.

Dynamic column experiments were carried out with 10 mL of resin, which was transferred to a glass column fitted at the bottom with the fritted glass. Uniform input flow rate of the solution into ion exchange column was secured by using a peristaltic pump. Dynamic column experiments were performed first with a model solution prepared from demineralized water and Cr^{VI} . The concentration of Cr^{VI} solution was always around 5 mg.L^{-1} (0.1 mmol.L^{-1}) and the input value of pH was not adjusted.

Further experiments were carried out with solutions simulating real conditions (groundwater contaminated with chromium), the concentration of Cr in the range of $3\text{--}8 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 7.5). Solutions for sorption were prepared from tap water (Table I) and Cr^{VI} concentrations ranged from 8.6 to 8.9 mg.L^{-1} (from 0.165 to $0.171 \text{ mmol.L}^{-1}$). The pH value of the solutions ($7.7\text{--}8.0$) was not adjusted.

Table I Concentrations of selected ions in tap water (ICT Prague)

Ions	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
ρ [mg.L^{-1}]	0.02	34.8	8.2	23.0	23.2	52.4

Cr^{VI} concentration was determined by atomic absorption spectrometry on Varian SpectrAA 220. The detection limit of this device for chromium is 0.05 mg.L^{-1} .

RESULTS AND DISCUSSION

Batch experiments showed that the maximum sorption of Cr^{VI} by ion exchanger Purolite A 830 was reached at pH 3. Ion exchange resin Lewatit MP 64 MonoPlus reached the maximum sorption at pH 4 and reached very good results even at pH 3 (Fig. 4). The anion exchange resin Purolite S 110 and

Lewatit MP 500 also achieved the maximum sorption of Cr^{VI} at pH 4. Equilibrium was reached after 5-6 h of sorption at Lewatit MonoPlus MP 64 and Lewatit MP 500. At pH 5 partial desorption of Cr^{VI} occurred on Lewatit MonoPlus MP 64. The Purolite A 830 occurred at pH 9 to partial desorption of Cr^{VI} and at pH 3-5 the equilibrium was not achieved even after 24 h of sorption.

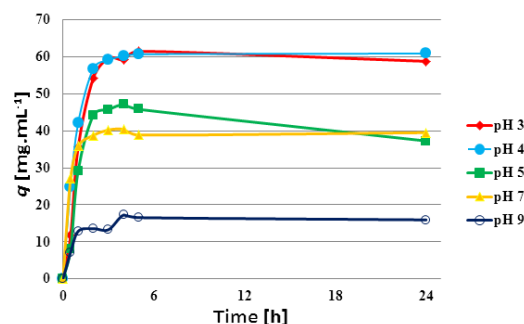


Figure 4 Amount of captured Cr^{VI} to 1 mL resin Lewatit MonoPlus MP 64 in dependence on time and pH

The influence of accompanying anions Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} on sorption efficiency of Cr^{VI} was examined. Molar concentration of Cl^- and NO_3^- was 1.92 mmol.L^{-1} , molar concentration of SO_4^{2-} was 0.96 mmol.L^{-1} . It was found that the greatest influence on the sorption of Cr^{VI} have SO_4^{2-} ions. In the presence of SO_4^{2-} ions at pH 4 the amount of captured Cr^{VI} decreased by 23.4 - 51.0 % (Fig. 5-8). The greatest deterioration selectivity to Cr^{VI} was at this pH on anion exchange resin Purolite A 830, high selectivity to Cr^{VI} has Lewatit MonoPlus MP 64.

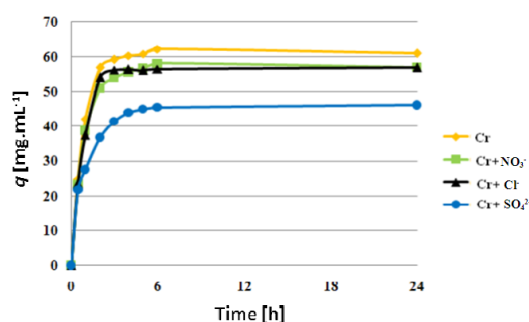


Figure 5 Amount of captured Cr^{VI} to 1 mL resin Lewatit MonoPlus MP 64 in dependence on time and coexisting ions at pH 4

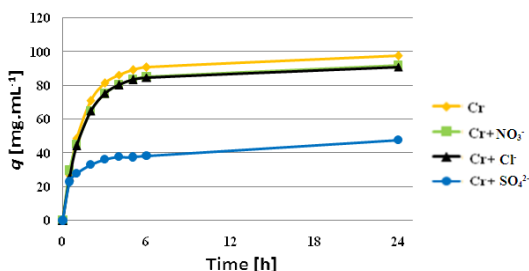


Figure 6 Amount of captured Cr^{VI} on 1 mL resin Purolite A 830 in dependence on time and coexisting ions at pH 4

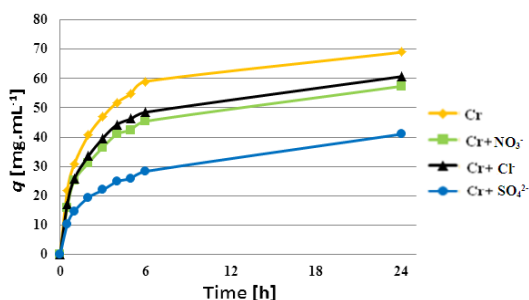


Figure 7 Amount of captured Cr^{VI} to 1 mL resin Purolite S 110 in dependence on time and coexisting ions at pH 4

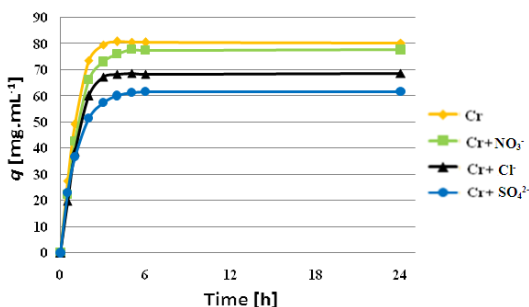


Figure 8 Amount of captured Cr^{VI} to 1 mL resin Lewatit MP 500 in dependence on time and coexisting ions at pH 4

By increasing the pH of the input solution to 7 the adsorption capacity of ion exchangers was reduced, but the selectivity of the sorption of Cr increased (Fig. 9-10). It was probably caused by the presence of Cr^{VI} in aqueous solutions predominantly in the form of an anion HCrO_4^- at pH 4, whereas at pH 7 the CrO_4^{2-} form predominates. At both values of pH S^{VI} occurs in the form of SO_4^{2-} . Exchangers generally prefer multivalent ions rather than bivalent and monovalent. For this reason by increasing the pH to 7 competitiveness of chromate ions with sulphate ions increased. The presence of Cl^- and NO_3^- ions had little impact on sorption of Cr^{VI} by ion exchangers Lewatit MonoPlus MP 64 and Purolite A 830.

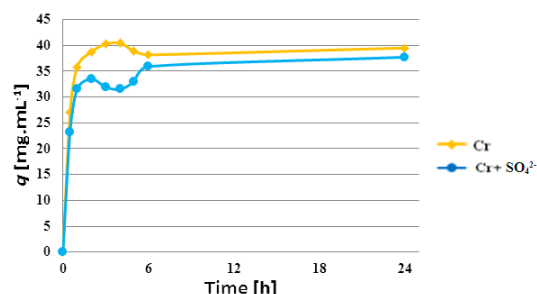


Figure 9 Amount of captured Cr^{VI} to 1 mL resin Lewatit MonoPlus MP 64 in dependence on time and coexisting ions at pH 7

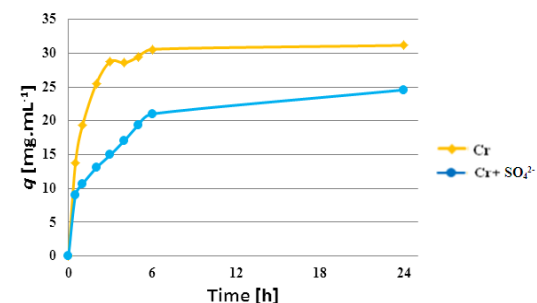


Figure 10 Amount of captured Cr^{VI} to 1 mL resin Purolite S 110 in dependence on time and coexisting ions at pH 7

Ion exchange resin Lewatit MonoPlus MP 64 achieved excellent results at the flow rate of $s = 10 \text{ BV/h}$ (Fig. 11), there was also the smallest continuous penetration of Cr at the outlet of the column. When $s = 20$ and 30 BV/h similar results were achieved. With Cr^{VI} input solution prepared from tap water and $s = 10 \text{ BV/h}$ the maximum breakthrough capacity of the resin was 5.12 mg.mL^{-1} , which corresponds to 23.84 mg.g^{-1} of anion exchange resin in the free base form. Resin Purolite A 830 reached relatively good sorption capacity (Fig. 13), however, its regeneration has managed to displace only 30% of the captured Cr. The reason was probably quite strong interaction of Cr^{VI} on DETA functional group.

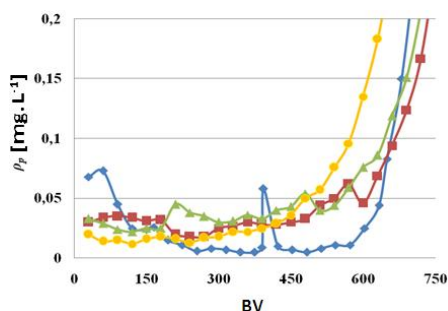


Figure 11 Penetration of Cr^{VI} ions from tap water during the sorption phase on ionex Lewatit MonoPlus MP 64, $s = 10, 20, 30, 40$ BV/h

Green color of Cr saturated Purolite S 110 resin (Fig. 12) suggests that aminomethylglucitol functional group probably reduces Cr^{VI} to Cr^{III} . For this reason it is possible to assume that Cr penetrating column is in the form of Cr^{III} . In column experiments with this resin there was relatively little ongoing leakage of Cr concentration at the outlet of the ion exchange column.

Breakthrough capacities of studied ion exchangers are graphically compared in Figure 13.



Figure 12 Comparison of color ion-exchange columns after sorption Cr^{VI} . A - resin with trimethylammonium functional groups, B - resin with aminomethylglucitol functional groups

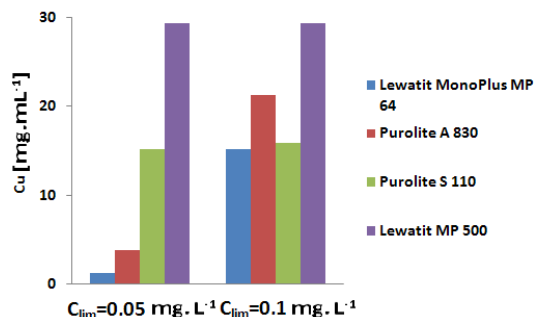


Figure 13 Breakthrough capacities of ion exchangers at zero cycles with sorption solutions of Cr^{VI} prepared from demineralized water related to various chromium concentration limits at output of the ion exchange column

CONCLUSIONS

Optimum pH for sorption of Cr^{VI} on studied ion exchangers was found to be between 3 and 4. Sorption of Cr^{VI} was most negatively influenced by SO_4^{2-} ions compared with Cl^- and NO_3^- . Lewatit MonoPlus MP 64 (dimethylamin and trimethylammonium functional groups) was shown to be suitable for repeated sorption of Cr^{VI} . Anion exchangers Purolite S 110 (aminomethylglucitol functional groups) had high breakthrough capacity, but recovery ratio was only 87 %. Regeneration of ion exchange resin Purolite A 830 (DETA functional groups) was unsuccessful.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by targeted support for specific university research (Ministry of Education n. 20/2013)

REFERENCES

- [1] Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie, 2. issue; SNTL, p. 547 – 549, 1989.
- [2] Anger G., Halstemberk J., Hochgeschwender K., Scherhag Ch., Korallus U., Knopf H., Schmidt P., Ohlinger M.: Chromium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. issue [Online]; Wiley, download: 25. 3. 2012.
- [3] Vojtěch D.: Kovové materiály a technologie jejich zpracování, 1. issue; VŠCHT Praha, p. 149-150, 2006.
- [4] Pitter P.: Hydrochemie, 2. issue; VŠCHT Praha, p. 135 – 138, 2009.
- [5] Pehlivan E., Cetin S.: Sorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials*. 163, p. 448-453, 2009.
- [6] Zhao X., Höll W., Yun G.: Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water. *Water Research*. 36, p. 851 – 858, 2002.
- [7] Hilal N., Kim G., Somerfield C.: Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination*. 273, p. 23 – 35, 2011

Příloha 12

Jelínek L., Parschová H., Němeček M.

Polymeric sorbents for selective chromium removal

Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for Arsenic and Chromium Removal; Editors: Bryjak M., Kabay N., Rivas B. L., Bundschuh J.
ISBN 978 113 802 7497-CAT#K 25552

CHAPTER 8

Polymeric sorbents for selective chromium removal

Luděk Jelínek, Helena Parschová & Michal Němeček

8.1 INTRODUCTION

While the problem of water contamination with chromium (Cr) is sometimes narrowed only to the problem of contamination with hexavalent Cr species, the trivalent species are also important. The main reason why attention is focused on hexavalent chromium (Cr(VI)) is its toxicity and suspected carcinogenicity (Bagchi *et al.*, 2002). Trivalent chromium (Cr(III)) was for a long time considered to be an essential element for mammals, however, recent studies dispute this role (Di Bona *et al.*, 2011). Nevertheless, it is still used as a dietary supplement and its toxicity was found to be very low (Staniek *et al.*, 2011).

Chromium-containing wastewaters usually arise from metal plating (Tenório and Espinosa, 2001) and tanning (Balasubramanian and Pugalenth, 1999) industries. Another source of Cr contamination is processing of Cr ores (Geelhoed *et al.*, 2003). Wastewaters from the tanning industry contain 100–500 mg L⁻¹ of trivalent Cr which is accompanied by comparable concentrations of Ca, Mg and Na cations (Petruzzielli *et al.*, 1996).

Speciation of Cr in waters depends mainly on its oxidation state and the pH. With some simplification, Cr(III), is present in the cationic form, while Cr(VI), is present in the form of oxyanions. The speciation will be discussed in detail later. The high charge of the Cr³⁺ cation allows its separation by means of ion exchange. Similarly, chromates, which are analogous to sulfates, can be removed by anion exchange. The advantage of ion exchange, compared to the commonly used precipitation, is the attainment of lower concentrations of Cr in the treated water. In the case of alkaline precipitation, the residual Cr concentration in real solutions can be at the mg L⁻¹ level (Almeida and Boaventura, 1998). Also, during the ion-exchange column regeneration, solutions containing high concentrations of Cr are obtained. Depending on the selectivity of the process, Cr species can be separated from accompanying ions, further improving the reusability of the Cr solution.

8.2 TRIVALENT CHROMIUM

8.2.1 Speciation

The dominant form of trivalent Cr in water at neutral pH is its electro-neutral hydroxo complex [Cr(OH)₃]⁰ while at lower pHs of 5–6 it is the [Cr(OH)]²⁺ (Icopini and Long, 2002; Richard and Bourg, 1991). Only at low pHs (<4) is hydrated Cr³⁺ cation predominant (Fukushima *et al.*, 1995). However, in nature, trivalent Cr is commonly bound to humic substances, forming anionic complexes (Fukushima *et al.*, 1995; Icopini and Long, 2002). In a similar manner, electro-neutral or anionic chelates with carboxylic acids, such as nitrilotriacetic acid (NTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and citric acid are formed (Kornev and Mikryukova, 2004). These complexes usually exhibit color described as violet or purple (Cherney *et al.*, 1954; Hamm, 1953). Carboxylic acids are used in the electroplating industry (Vinokurov *et al.*, 2005) and such complexes can therefore be found in industrial wastewaters.

As trivalent Cr can be present in solution in a variety of species of cationic, anionic or electro-neutral nature, it is necessary to choose suitable sorbent and working conditions to achieve its removal.

8.2.2 Ion exchangers

8.2.2.1 Strong acid cation exchangers

Strong acid cation exchangers (SAC) would be the logical choice for the removal of Cr cations from aqueous solution. The selectivity of strong acid cation exchangers is based only on electrostatic interactions. The selectivity coefficient of the Cr^{3+} cation is therefore close to that of Ca^{2+} (Bonner and Smith, 1957; Bonner *et al.*, 1958). SAC are suitable for removal of target metal from solutions, which do not contain an excess of accompanying cations (such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+}) that would compete with Cr. This is especially true in the case of polishing and reuse of rinse water in the electroplating industry. In such cases, demineralized water is often used and there are therefore only trace amounts of accompanying cations.

The strong acid nature of SAC enables operation at low pHs, so acidic waste waters can be treated directly. The optimum pH for Cr(III) sorption onto the commercial SAC Lewatit S 100 was found to be 3.5 (Gode and Pehlivan 2006), which corresponds to the prevalence of the free Cr^{3+} cation. In another article, which deals with sorption of Cr(III) onto SAC Indion 790, removal of Cr(III) was constant in the pH range of 0.5 to 3.5, with a steep decrease of sorption efficiency observed above pH 3.5 (Sahu *et al.*, 2009).

8.2.2.2 Weak acid cation exchangers

Compared to strong acid cation exchangers, weak acid cation exchangers (WAC) show an ability to form complexes with transition metal cations. The resulting bond is then a combination of electro-static and donor-acceptor interactions (Snukiškis *et al.*, 2000). WAC prefer Cr(III) over alkaline and alkaline earth metals, which are commonly found in water. However, a disadvantage comes from the weak acid nature of WAC, which prevents them from operating at lower (roughly < 4) pHs.

Removal of Cr(III) using SAC was tested on solutions similar to that of tannery wastewater. It was capable of Cr removal but the regeneration was difficult. A novel method of oxidative stripping of Cr(III) species by their oxidation with alkaline hydrogen peroxide was found promising (Kocaoba and Akcin, 2004).

An interesting example of utilization of a weak acid cation exchanger is the use of a typical mixed bed of WAC Purolite S 106 and the weak base anion exchanger (WBA) Duolite A7 for removal of Cr from tannery waste water. Also, in this case, the regeneration of weak acid cation exchanger loaded with Cr(III) was proven to be difficult. The WBA resin acted as an acidity buffer and showed a synergistic effect on the column performance both in the sorption and regeneration runs (Petruzzelli *et al.*, 1996).

8.2.2.3 Chelating resins

The most common chelating resin having iminodiacetic acid (IDA) as a functional group behaves similarly to carboxylic resins. Chelating resins are also limited by the dissociation of the functional group, which is more complicated. The first carboxylic group dissociates at about pH 4, the second carboxylic group dissociates at pH 7.4 and at an alkaline pH (12.3) the nitrogen in the IDA group deprotonates (Cohen and Heitner-Wirguin, 1969).

The optimum pH for removal of Cr(III) by the IDA chelating resin Chelex 100 was found to be 4.5 and the capacity of the resin calculated from the Langmuir isotherm was 0.29 mmol g^{-1} of resin (Gode and Pehlivan, 2006). The optimum pH corresponds with the dissociation of the functional group and the speciation of Cr(III).

The same group of authors also investigated a chelating sorbent based on sporopollenin biopolymer functionalized with bis-diaminoethyl glyoxim. However, its sorption capacity was about two

orders of magnitude lower than that of carboxylic acid functionalized sporopollenin (Gode and Pehlivan, 2007).

A composite sorbent based on polyvinyl alcohol, citric acid and chitosan was tested for Cr(III) removal. The optimum pH for sorption was found to be 6. The composite was regenerated with 0.5 mol L^{-1} sulfuric acid and was reused (Zuo and Balasubramanian, 2013).

8.3 CHROMATES

8.3.1 Speciation

Chromates are similar to other oxyanions in group 6 of the periodic table of elements. Similarly to molybdates and tungstates, chromates can polymerize at lower pHs and higher metal concentrations. The principal species existing in solution are chromates (CrO_4^{2-}), bichromates (HCrO_4^-) and dichromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). In a $0.145 \text{ mol kg}^{-1}$ solution of Cr(VI), chromates prevail at pH higher than 6, while at lower pHs, dichromates prevail. In diluted acidic solutions, bichromates prevail (Hoffmann *et al.*, 2001). There are of course other species that can be encountered in industrial wastewaters.

In solution with a high excess of chlorides and at higher temperatures, CrO_3Cl^- species are present. At a temperature of 150°C in a solution containing 0.01 mol L^{-1} Cr(VI) and 5 mol L^{-1} of NaCl, CrO_3Cl^- are the prevailing species between pH 3 and 6 (Palmer *et al.*, 1987). Such species were also reported in hydrochloric acid together with the CrSO_7^- species that were found in sulfuric acid (Haight *et al.*, 1964).

8.3.2 Ion exchangers

8.3.2.1 Anion exchangers

Anion exchangers, both strongly and weakly basic, are commercially available with a variety of functional groups and matrices (gel, macroporous, acrylate, etc.). Strong base anion exchangers (SBA) interact with the anions only electrostatically and are able to operate in the whole pH range encountered in wastewaters.

SBA having quaternary ammonium functional groups derived from trimethylamine are called type I, while SBA having functional groups derived from 2-(methylamino)ethanol are called type II. Type II SBA resin Purolite A 310E was found to be more effective than type I resin Purolite A 600 for the removal of low levels ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) of Cr(VI) from water of mineralization 560 mg L^{-1} of TDS and pH 7.3 (Bahowick *et al.*, 2007).

Chromate removal can be a very interesting application for nitrate-selective SBA. They are similar to the type I but contain longer aliphatic chains (ethyl, propyl, or butyl) on the quaternary ammonium functional group. In a comparison of chromate sorption from tap water containing 3 mg L^{-1} of Cr(VI), nitrate-selective SBA Relite A 490 with type I and type II anion exchangers, the nitrate-selective resin clearly outperforms both types. Sulfates showed a stronger effect on chromate sorption compared to chlorides. Regeneration was carried out using a reduction step with sodium bisulfite followed by regeneration with hydrochloric or sulfuric acid. An accelerated stability test, carried out at 50°C , showed decrease of the resin capacity loaded with a concentration of Cr(VI) in the range of $10\text{--}23 \text{ g L}^{-1}$ to about 65% of the original value (Korngold *et al.*, 2003).

Another type of suitable strong base anion exchanger is a quaternized poly(4-vinylpyridine). These perform well and offer better resistance to oxidation than conventional poly(styrene-co-divinylbenzene)-based resins. The most important feature of quaternized poly(4-vinylpyridine) is its selectivity.

Weak base anion exchangers (WBA), which can also be also used for removal of chromates, are produced with a variety of functional groups and some of them can contain several amino groups to increase their capacity. Such ion exchangers, having multiple N donors in functional groups, can form strong chelates with transition metals, such as copper, and can be utilized for

their removal (Hudson and Matejka 1989). An example can be the weak base anion exchanger Purolite A 830 with diethylenetriamine (DETA) functional groups. This ion exchanger has a nitrogen content of 16.88% (Wolowicz and Hubicki 2012). Their main disadvantage is caused by the necessity of protonation of the functional groups, which narrows the operational pH range. On the other hand, this problem facilitates their regeneration.

Lewatit MP 62, which is a weak base anion exchanger with tertiary amine functional groups, was compared with Lewatit M 610, which is a strong base anion exchanger (type II). Both anion exchangers were capable of Cr(IV) removal within the studied pH range 3–5.5. Lewatit M 610 showed stronger affinity towards chromates (Gode and Pehlivan, 2005). Unfortunately, sorption efficiency in a higher pH region, where the degree of protonation of the weak base anion exchanger would play a role, was not studied. It should be noted, that some weak base anion exchangers contain a proportion of strong base (quaternary ammonium) to increase swelling.

This is the case with Lewatit MP 64. It was compared to strong base anion exchanger (type I) Lewatit M 500, a high capacity weak anion exchanger with DETA groups Purolite A 830 and Purolite S 110 with *N*-methylglucamine. The breakthrough capacity of a model solution containing 5 mg L⁻¹ of Cr(VI) was compared. As in the previous case, strong base anion exchanger Lewatit M 500 showed the highest affinity (breakthrough capacity), followed by Purolite A 830, Lewatit MP 64 and Purolite S 110 (which will be discussed in Section 8.3.2.2).

It is interesting that Purolite A 830 did not outperform the strong base anion exchanger. Adding to its high capacity, it also obviously formed a very stable complex with the DETA functional groups. This is shown by the regeneration attempt with 1 mol L⁻¹ of NaOH followed by HCl, which yielded only 30% (Nemecek *et al.*, 2013).

The dominance of strong base anion exchangers is shown also in another study featuring Lewatit MP 64 and Lewatit MP 500, which is a macroporous variant of Lewatit M 500. Lewatit MP 500 exhibited 6 as the optimal pH for sorption. In the case of Lewatit MP 64 it was 5 (Pehlivan and Cetin, 2009).

A natural polymer that can be classified as a weak base anion exchanger, chitosan, was also tested for chromate removal. This polysaccharide, prepared by de-acetylation of chitin, is a close relative of *N*-methylglucamine sorbents, which will be discussed later.

Cross-linked chitosan was compared with modified cross-linked chitosan as a sorbent for chromates. Conditioning (protonating) of cross-linked chitosan with hydrochloric acid was proven to be an important step in greatly increasing its sorption capacity. Modification of chitosan with chloroacetic acid to create carboxylated chitosan slightly increased its sorption ability. Substantial improvement of the sorption ability of chitosan was achieved by converting the carboxylic groups of carboxylated chitosan to amide with ethylenediamine, introducing another amino group to the structure of chitosan (Kousalya *et al.*, 2010).

In a recent study, chitosan was compared to activated carbon and carbon nanotubes. Its performance was close to that of activated carbon and it outperformed both single and multi-wall carbon nanotubes. After the sorption only about 2–3% of residual Cr was reduced to Cr(III) (Jung *et al.*, 2013).

8.3.2.2 *N*-methylglucamine

The *N*-methylglucamine (syn. methylamino-glucitol) functional group is commonly used for the removal of borates from aqueous solutions, where it exhibits great selectivity (Parschová *et al.*, 2007). It can, however be used for removal of metal oxyanions as well (Matejka *et al.*, 2001; 2004; Schilde and Uhlemann, 1993).

The selective sorbent Wofatit MK 51 having the *N*-methylglucitol functional group was tested for removal of various oxyanions of metalloids and metals (B, Al, Ga, Ge, Pb, V, Cr, Mo). With respect to chromates, the authors state, that chromates “... show no tendency to form complexes with polyols ...” (Schildt and Uhlemann, 1993).

The article, however, states important findings about color change during the sorption and desorption, which it ascribes to the redox reaction. Unfortunately, no mechanism of such a reaction is given (Schildt and Uhlemann, 1993). Also, a recent study states color change from yellow to

green of chromate during sorption on sorbent Purolite S 110, which has the *N*-methylglucitol functional group. Also, the recovery ratio for the sequential regeneration with 1 mol L⁻¹ of NaOH followed by HCl, was found to be 87% (Nemecek *et al.*, 2013).

8.3.2.3 Polypyrrole

Organic/organic composite, nanofibers with core-shell structure based on PAN and PPy, were tested for chromate removal in the batch process. After electro-spinning of PAN nanofibers, PPy monomer was polymerized on them. This material showed sorption properties similar to other PPy-based materials. The amount of Cr(VI) species adsorbed onto the composite decreased with increasing pH in the range of pH 2 to 5. Reduction of the Cr(VI) species to Cr(III) by the PPy was observed (Wang *et al.*, 2013). It should be noted, that in contrast to other sorbents such as *N*-methylglucamine, oxidation of PPy can be easily reversed. It can be electrochemically reduced/oxidized repeatedly (Weidlich *et al.*, 2001).

In the above mentioned study, the effect of accompanying ions was tested by additions of NaCl and Cu²⁺ and Ni²⁺ ions. In the concentration range 0 to 0.1 mol L⁻¹ NaCl, the effect of increasing ionic strength was only mild, decreasing the adsorbed amount to the 88.3% of the amount adsorbed in the absence of accompanying ions. Cu²⁺ ions (and to a lesser extent also Ni²⁺ ions) were taken up by the PPy, decreasing the amount of Cr(VI) adsorbed. Due to the limited chemical stability of the nanofibers, NaOH solution of rather low concentration of 0.01 mol L⁻¹ was found to be best for the regeneration of the material. The reuse of the material was tested 5 times. The material retained 80% of its original capacity (Wang *et al.*, 2013).

Polypyrrole (PPy) was also tested in the form of composites with inorganic materials. The sorption efficiency of a magnetic nanocomposite of PPy-coated Fe₃O₄ decreased almost linearly in the range of pH 2 to 11. In the regeneration of the composite with 0.5 mol L⁻¹ NaOH solution only 14% of the adsorbed Cr(VI) was recovered. Unfortunately, this finding is not elaborated and is in contrast to the proposed sorption mechanism, which is simple ion exchange of chlorides in PPy⁺Cl⁻ for the Cr(VI) anionic species (Bhaumik *et al.*, 2011).

Another study deals with PPy-coated palygorskite. The findings are similar the study dealing with Fe₃O₄ composite. The ion-exchange mechanism was in this case corroborated by the presence of Cl⁻ ions in the equilibrium solution (Yao *et al.*, 2012).

8.3.2.4 Bi-functional chelating exchangers

An interesting composite material is one based on silica having thiol and ethylene diamine triacetate as a functional groups. The thiol group acts as reducing agent while the ethylene diamine triacetate acts as chelating moiety for the Cr(III) species. It has a big advantage over thiol-functionalized silica. Interestingly, the optimal pH for chromate sorption is about 2.5 (Zaitseva *et al.*, 2013). It can be connected to the proposed oxidation mechanism of -SH moieties leading to strongly acidic -SO₃H functional groups. Similarly to other chelating cation exchangers, it was difficult to regenerate the sorbent. Moreover, even if the regeneration is successful, the regenerated sorbent will have part of the thiol moieties oxidized.

Another bi-functional polymer derived from cellulose-containing natural materials, containing both carboxylic and quaternary ammonium groups was tested for simultaneous removal of chromates and cupric cation. Citric acid, choline and dimethyldihydroxyethylene urea were attached to the cellulose backbone. The capacity of materials derived from soybean hulls, corn husks and sugarcane bagasse was lower than that of poly(styrene-*co*-divinylbenzene)-based ion exchangers but comparable or better than the cellulose-based ion exchangers (Whatman QA-52 and CM-52). The authors state that the price of the modified cellulose-containing waste is 2.16 US\$ kg⁻¹ and therefore lower than that of commercial ion exchangers (Marshall and Wartelle 2006).

8.4 CONCLUSIONS

Selection of a suitable ion exchanger for each of the stable oxidations states of Cr represents a compromise between selectivity, capacity, reusability, price and other factors. When dealing

with waters containing low levels of other ions both Cr(III) and Cr(VI) species can be easily removed using commercially available strong acid and strong base ion exchangers. They offer high capacity, stability, easy regeneration and reasonable price.

In the presence of other ions, which can compete for the ion-exchange sites, we have to look for selective ion exchangers. The negative side of high selectivity is the stability of complexes of our target metal with functional groups of the ion exchanger or sorbent. It can result in difficult or impossible regeneration. The resulting inability to reuse the sorbent increases the price of treated water.

There is no ideal sorbent for Cr(III) or Cr(VI) in every water matrix, but there are plenty of ingenious ways we can choose from for the removal of Cr species.

REFERENCES

- Almeida, M.A.F. & Boaventura, R.A.R. (1998) Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues: a comparative study. *Waste Management*, 17, 201–209.
- Bagchi, D., Stohs, S.J., Downs, B.W., Bagchi, M. & Preuss, H.G. (2002) Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium. *Toxicology*, 180, 5–22.
- Bahowick, S., Dobie, D. & Kumamoto, G. (2007) Ion-exchange resin for removing hexavalent chromium from ground water at treatment facility c: data on removal capacity, regeneration efficiency, and operation. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
- Balasubramanian, S. & Pugalenth, V. (1999) Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. *Talanta*, 50, 457–467.
- Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V.V. & Onyango, M.S. (2011) Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 381–390.
- Bonner, O.D., Jumper, C.F. & Rogers, O.C. (1958) Some cation-exchange equilibria on dowex 50 at 25°. *Journal of Physical Chemistry*, 62, 250–253.
- Bonner, O.D. & Smith, L.L. (1957) A selectivity scale for some divalent cations on Dowex 50. *Journal of Physical Chemistry*, 61, 326–329.
- Cherney, P.J., Crafts, B., Hagermoser, H.H., Boule, A.J., Harbin, R. & Zak, B. (1954) Determination of ethylenediaminetetraacetic acid as chromium complex. *Analytical Chemistry*, 26, 1806–1809.
- Cohen, R. & Heitner-Wirguin, C. (1969) Copper species sorbed in ion-exchangers. II. The chelating iminodiacetate resin. *Inorganica Chimica Acta*, 3, 647–650.
- Di Bona, K., Love, S., Rhodes, N., Mcadory, D., Sinha, S., Kern, N., Kent, J., Strickland, J., Wilson, A., Beaird, J., Ramage, J., Rasco, J. & Vincent, J. (2011) Chromium is not an essential trace element for mammals: effects of a “low-chromium” diet. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 16, 381–390.
- Fukushima, M., Nakayasu, K., Tanaka, S. & Nakamura, H. (1995) Chromium(III) binding abilities of humic acids. *Analytica Chimica Acta*, 317, 195–206.
- Geelhoed, J.S., Meeussen, J.C.L., Roe, M.J., Hillier, S., Thomas, R.P., Farmer, J.G. & Paterson, E. (2003) Chromium remediation or release? Effect of iron(II) sulfate addition on chromium(VI) leaching from columns of chromite ore processing residue. *Environmental Science & Technology*, 37, 3206–3213.
- Gode, F. & Pehlivan, E. (2005) Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 119, 175–182.
- Gode, F. & Pehlivan, E. (2006) Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 330–337.
- Gode, F. & Pehlivan, E. (2007) Sorption of Cr(III) onto chelating b-DAEG-sporopollenin and CEP-sporopollenin resins. *Bioresource Technology*, 98, 904–911.
- Haight, G.P., Richardson, D.C. & Coburn, N.H. (1964) A spectrophotometric study of equilibria involving mononuclear chromium(VI) species in solutions of various acids. *Inorganic Chemistry*, 3, 1777–1780.
- Hamm, R.E. (1953) Complex ions of chromium. IV. The ethylenediaminetetraacetic acid complex with chromium(III) 1. *Journal of American Chemical Society*, 75, 5670–5672.
- Hoffmann, M.M., Darab, J.G. & Fulton, J.L. (2001) An infrared and X-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 1772–1782.

- Hudson, M.J. & Matejka, Z. (1989) Extraction of copper by selective ion exchangers with pendent ethyleneimine groups – investigation of active states. *Separation Science and Technology*, 24, 1417–1426.
- Icopini, G.A. & Long, D.T. (2002) Speciation of aqueous chromium by use of solid-phase extractions in the field. *Environmental Science & Technology*, 36, 2994–2999.
- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S.-J., Oh, J., Ryu, J. & Yoon, Y. (2013) Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 106, 63–71.
- Kocaoba, S. & Akcin, G. (2004) Chromium(III) removal from wastewaters by a weakly acidic resin containing carboxylic groups. *Adsorption Science & Technology*, 22, 401–410.
- Kornev, V.I. & Mikryukova, G.A. (2004) Coordination compounds of chromium(III) with different complexones and citric acid in aqueous solutions. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30, 895–899.
- Korngold, E., Belayev, N. & Aronov, L. (2003) Removal of chromates from drinking water by anion exchangers. *Separation and Purification Technology*, 33, 179–187.
- Kousalya, G.N., Rajiv Gandhi, M. & Meenakshi, S. (2010) Sorption of chromium(VI) using modified forms of chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 47, 308–315.
- Marshall, W.E. & Wartelle, L.H. (2006) Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water Research*, 40, 2541–2548.
- Matejka, Z., Parschova, H., Ruzsova, P., Jelinek, L., Benes, M. & Hruby, M. (2001) Selective uptake and separation of (Mo, V, W, Ge)-oxoanions by synthetic sorbents having polyol-moieties and by polysaccharide-based biosorbents. *Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, 26–28 August 2001, Chicago, IL, United States*. IEC-004.
- Matejka, Z., Parschova, H., Ruzsova, P., Jelinek, L., Houserova, P., Mistova, E., Benes, M. & Hruby, M. (2004) Selective uptake and separation of oxoanions of molybdenum, vanadium, tungsten, and germanium by synthetic sorbents having polyol moieties and polysaccharide-based biosorbents. *Fundamentals and Applications of Anion Separations, Proceedings American Chemical Society National Meeting*. pp. 249–261.
- Neagu, V. & Mikhalovsky, S. (2007) Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines). *Journal of Hazardous Materials*, 183, 533–540.
- Nemecek, M., Parschova, H. & Slapakova, P. (2013) Sorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using anion exchange resins. *Ion Exchange Letters*, 6, 8–11.
- Palmer, D., Wesolowski, D. & Mesmer, R.E. (1987) A potentiometric investigation of the hydrolysis of chromate (vi) ion in NaCl media to 175°C. *Journal of Solution Chemistry*, 16, 443–463.
- Parschová, H., Mištová, E., Matějka, Z., Jelinek, L., Kabay, N. & Kauppinen, P. (2007) Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *Reactive and Functional Polymers*, 67, 1622–1627.
- Pehlivan, E. & Cetin, S. (2009) Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 448–453.
- Petruzzelli, D., Tiravanti, G. & Passino, R. (1996) Cr(III)/Al(III)/Fe(III) ion binding on mixed bed ion exchangers. Synergistic effects of the resins behavior. *Reactive and Functional Polymers*, 31, 179–185.
- Richard, F.C. & Bourg, A.C.M. (1991) Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, 25, 807–816.
- Sahu, S.K., Meshram, P., Pandey, B.D., Kumar, V. & Mankhand, T.R. (2009) Removal of chromium(III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment. *Hydrometallurgy*, 99, 170–174.
- Schilde, U. & Uhlemann, E. (1993) Separation of several oxoanions with a special chelating resin containing methylamino-glucitol groups. *Reactive Polymers*, 20, 181–188.
- Snukiškis, J., Gefeniene, A. & Kaušpediene, D. (2000) Cosorption of metal (Zn, Pb, Ni) cations and non-ionic surfactant (alkylmonoethers) in polyacrylic acid-functionalized cation-exchanger. *Reactive and Functional Polymers*, 46, 109–116.
- Staniek, H., Krejpcio, Z., Iwanik, K., Szymusiak, H. & Wieczorek, D. (2011) Evaluation of the acute oral toxicity class of trinuclear chromium(III) glycinate complex in rat. *Biological Trace Element Research*, 143, 1564–1575.
- Tenório, J.A.S. & Espinosa, D.C.R. (2001) Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste Management*, 21 (7), 637–642.
- Vinokurov, E.G., Demidov, A.V. & Bondar, V.V. (2005) Physicochemical model for choosing complexes for chromium-plating solutions based on Cr(III) compounds. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31, 14–18.

- Wang, J., Pan, K., He, Q. & Cao, B. (2013) Polyacrylonitrile/polypyrrole core/shell nanofiber mat for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 121–129.
- Weidlich, C., Mangold, K.M. & Jüttner, K. (2001) Conducting polymers as ion-exchangers for water purification. *Electrochimica Acta*, 47, 741–745.
- Wolowicz, A. & Hubicki, Z. (2012) Applicability of new acrylic, weakly basic anion exchanger Purolite A-830 of very high capacity in removal of palladium(II) chloro-complexes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 7223–7230.
- Yao, C., Xu, Y., Kong, Y., Liu, W., Wang, W., Wang, Z., Wang, Y. & Ji, J. (2012) Polypyrrole/palygorskite nanocomposite: a new chromate collector. *Applied Clay Science*, 67–68, 32–35.
- Zaitseva, N., Zaitsev, V. & Walcarius, A. (2013) Chromium(VI) removal via reduction-sorption on bi-functional silica adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 454–461.
- Zuo, X. & Balasubramanian, R. (2013) Evaluation of a novel chitosan polymer-based adsorbent for the removal of chromium (iii) in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 92, 2181–2186.

Příloha 13

Parschová H., Matějka Z., Mištová E.

Mutual Separation of (W, As, Mo, V, Ge, B) Oxoanions from Bi-metallic Solution by Resin Having Methyl-Amino-Glucitol Moiety

Separation Science and Technology, 43 (5): 1208-1220, 2008 (IF 1,139)

Mutual Separation of (W, As, Mo, V, Ge, B) Oxoanions from Bi-metallic Solution by Resin having Methyl-Amino-Glucitol Moiety

Helena Parschová, Zdeněk Matějka,[†] and Eva Mištová

Department of Power Engineering, ICT, Prague, Czech Republic

Abstract: The mutual separation of (W, As, Mo, V, Ge, B)-oxoanions using resin having methyl-amino-glucitol polymeric moiety from bimetallic solution was investigated by means of dynamic column experiments. The effect of solution pH on the separation efficiency and on the co-removal level of metallic impurities was followed in this study. The conditions for efficient desorption of metals were determined in order to get the highly concentrated, impurities free solution suitable for recovery and reuse of separated metal. Effective separation of molybdenum and vanadium from boron or germanium and tungsten from arsenic was achieved.

Keywords: Separation, molybdenum, boron, vanadium, germanium, tungsten, arsenic

INTRODUCTION

Oxoanions of metals from the group (W, As, V, Mo, Ge, and B) can be frequently found as contaminant species in various water streams having high excess of accompanying anions (mainly chlorides and sulfates).

The mutual separation of metals is becoming very attractive, because it enables the recovery of pure metals from contaminated water and their

Received 28 March 2007, Accepted 14 November 2007

[†]This study was originated by late Prof. Zdeněk Matějka who passed away in the midst of the work on October 2nd 2006.

Address correspondence to Helena Parschová, Department of Power Engineering, ICT, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic. E-mail: parschoh@vscht.cz

reuse. It is important to know that the co-removal of unwanted metals will be very low in order to get the very high purity of separated metals which will make their efficient reuse easier.

The mutual separation of some metal-oxoanions from other metals in liquid waste streams was already studied previously applying such processes as precipitation, solvent extraction (1), ion flotation (2) and standard ion exchange. However, no reliable results have appeared in the literature yet, suggesting, that none of these techniques exhibited selectivity high enough to achieve the efficient mutual separation of metals from the group W, As, Mo, V, Ge, and B.

Especially, the separation of W from As-impurity was investigated thoroughly by Matis using ion flotation (2). The As co-removal level by this technique was found in the range of 10–20%. Separation of tungstate from arsenate (or arsenite) is very important from the industrial point of view because of wide applications of W in the manufacture of steel alloys, catalysts, pigments, dyestuffs, and electronic parts (3) where the presence of As compounds deteriorates the quality of products. The goal of separation in this case is to recover the valuable tungstate anions in a pure As-free form.

Selective separation, i.e. separation efficiency and co-removal level, of molybdate from arsenate was also studied (4) and was found similar to the case of W-As separation.

The high co-removal of metal-impurities—in the level of 15–20%—was always found, resulting in poor selectivity and economic impracticability of these above-mentioned processes.

In this paper, the mutual separation of metal-oxoanions has been investigated using a commercially available polymeric resin having methyl-amino-glucitol moiety. This resin has been developed (5) for selective and efficient sorption of borate anions from solutions rich in chloride and sulfate. It is known (6–9), that metal-oxoanions form the coordination complexes with organic molecules containing OH-groups (mainly variable saccharides). The complex formation ability and reaction kinetics depend on the suitable steric configuration of OH-groups within the saccharide molecule. Usually it is required, that at least two OH-groups will be located at neighboring C-atoms. However, complexation of boron with 1,3-dioles was also described (10, 11). The stability of these complexes, which is responsible also for mutual separation efficiency, depends also strongly on pH values. The optimum pH ranges for the complex formation of various metals with methyl-amino-glucitol resin are available in literature (6–9, 12, 13) (Table 1).

This methyl-amino-glucitol resin was also tested for the sorption of other metal-oxoanions than borate (12–17), but mainly from alkaline solutions and without any emphasis to achieve the quantitative removal of one metal from bi-metallic solution, which is of vital importance for mutual separation of metals.

In our previous laboratory experiments it was pointed out (11) that the kinetics of complex formation of metal-oxoanions with methyl-amino-glucitol resin is fast enough to achieve the quantitative sorption of metals from solution at proper pH by dynamic column experiment. Leakage of metals

Table 1. Optimum pH-range for diol-complexes of oxoanions

Metal	pH-range
V	2–7
W	1–6
Mo	1–6
Ge	6–12
B	7–11
As (V)	1–6
As (III)	9–12

during the sorption run is constantly below $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The only exception is arsenic, where coordination complex with methyl-amino-glucitol moiety and other saccharides, as well, is very weak, the kinetics of complex formation is very slow and, consequently, the breakthrough capacity is very small and the leakage of As is very high at any pH values.

The mutual separation of metal-oxoanions using methyl-amino-glucitol resin is based on very high pH-sensitivity to form stable coordination complexes of particular metal-oxoanions with OH-groups of saccharide molecules. From the data in Table 1 it follows, that for instance Mo will not form the coordination complex in alkaline solution, while Ge is able to form a complex in this alkaline environment. It means, that Mo will not be taken up from the alkaline solution by methyl-amino-glucitol resin, while Ge will be removed from this solution.

In order to achieve the efficient mutual separation of metals it is required to apply a suitable pH value where one metal only will be removed from solution quantitatively, while the other one will pass into the effluent. The quantitative sorption of metals calls for application of dynamic column sorption.

The goal of this study is to investigate the effect of pH on metal removal efficiency and, hence, the mutual separation of metals from bi-metallic solution by methyl-amino-glucitol resin.

EXPERIMENTAL

This work was concerned with separation of oxoanions by methyl-amino-glucitol resin Purolite D 4123 (Purolite Int., UK) having total N-capacity $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Fig. 1).

All presented results were obtained by dynamic column experiments that were carried out using synthetic metal solution containing $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of metal ions and $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of accompanying anions (chlorides and sulfates). The specific flow rate of solution was $s = 6 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$. Column inner diameter was 12 mm, bed volume was 30 mL and bed height was 26.5 mm.

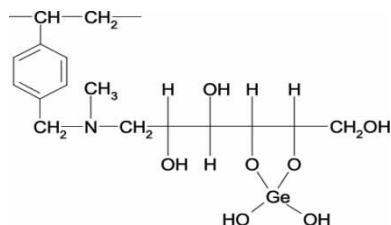


Figure 1. Structure of Ge-complex with methyl-amino-glucitol resin (Purolite D 4123).

Concentrations of metals were analyzed by ICP-OES technique (Perkin Elmer Optima 2000).

RESULTS AND DISCUSSION

Metal Separation in Acidic Solution using Resin in the Protonated Form

The Separation of W from As

W-As separation using resin having methyl-amino-glucitol moiety in the protonated form (Purolite D 4123) is demonstrated on Fig. 2. The pH value of loading solution is 7.0. As the solution passes through the bed of protonated sorbent, the pH value drops to the level of 4.5 as a consequence of hydrolysis of functional moiety in the protonated form. This pH is suitable for rather fast W-complex formation (6, 10) with

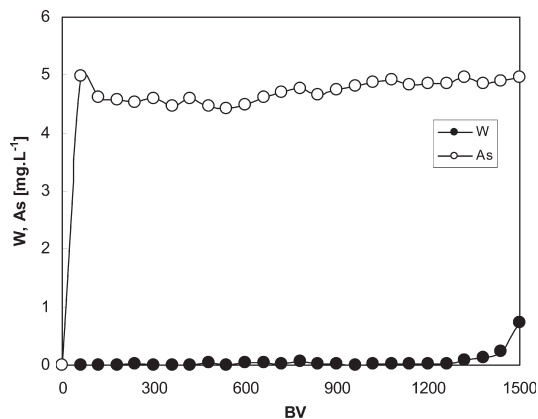


Figure 2. W-As separation by protonated form of Purolite D 4123 (solution pH 7).

glucitol moiety and, hence, for the quantitative removal of W from solution. Leakage of W is constantly less than $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Arsenate does not form under this condition a stable complex with functional moiety of the resin (7) and therefore it is not sorbed from solution at all. The concentration of As in the effluent is almost equal to that of the load solution during the whole sorption run. The sorption run was terminated at 1300 BV of treated solution, when breakthrough of W into the effluent has appeared.

Desorption of tungstate was carried out using 10 BV of 1 M-NaOH solution. The concentration of W and As in the spent regenerant solution was $2600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $7.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The concentration ratio of As/W in the spent regenerant solution is only 0.28%, while the same ratio in the loading waste water was 25% (W— $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; As— $4.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

The arsenic co-removal level (in%) is defined as the total amount of As in the whole spent regenerant solution ($7.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \times 10 \text{ BV} = 73 \text{ mg As}$) divided by total amount of As passed through the resin bed during the sorption run ($4.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \times 1300 \text{ BV} = 6370 \text{ mg As}$), which equals to 1.15%. Both these values show, that W of high purity is recovered and that mutual separation of W from As by selective methyl-amino-glucitol resin in the protonated form is more efficient than the above-mentioned methods (As co-removal level by two-stage ion flotation (2) is, for instance, around 17%).

The W-As separation efficiency of standard weak base anion exchanger (Lewatit MP 62) is also very poor (Fig. 3). W was removed quantitatively, but about 20–25% of As was constantly co-removed from solution, which means that a high level of impurity would be found in the recovered W.

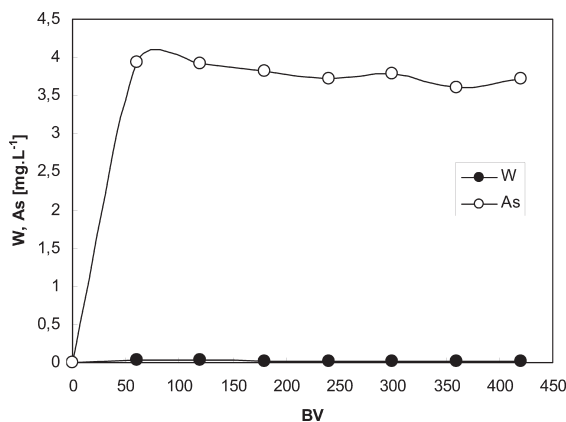


Figure 3. W-As separation by protonated weak base dimethyl-amine anion exchanger Lewatit MP-62.

The reason for the low separation efficiency of this resin is the fact, that complexes with oxoanions, responsible for separation, are not formed at all on this kind of anion exchanger.

Based on the results, received with selective methyl-amino-glucitol polymeric resin in the protonated form, it can be concluded, that also the separation of molybdates from arsenates, described in the literature as rather complicated (4), can be carried out efficiently by methyl-amino-glucitol polymeric sorbent in the protonated form.

Metal Separation in Alkaline Solution using Resin in the Free Base Form

Mutual Separation V-Mo or W-Mo

Mutual separation can be achieved in neutral or slightly alkaline solution (pH 7.0–8.0) using methyl-amino-glucitol resin in the free base form only. Under these conditions, V and/or W are removed from solution while Mo was not sorbed (Fig. 4). Desorption of vanadate or tungstate is carried out by 1 M HCl solution. The spent regenerant solution is Mo-free and contains high concentration of V or W.

In the medium acidic bimetallic solution (pH < 4.5) all these metals (V, W, Mo) are quantitatively removed from the solution with leakage level $< 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ by a protonated form of methyl-amino-glucitol resin (Fig. 5). Under these conditions, the simultaneous sorption of both metals from bi-metallic solution is achieved, i.e. Mo and V or W, but no separation is taking place. Desorption of sorbed metals can be carried out by 1 M-NaOH solution.

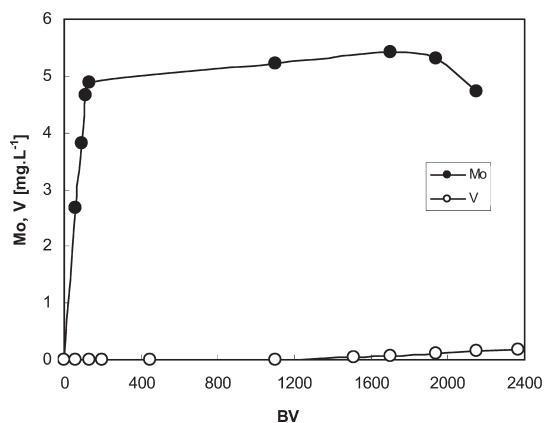


Figure 4. V-Mo separation by free-base form Purolite D 4123 (solution pH 7).

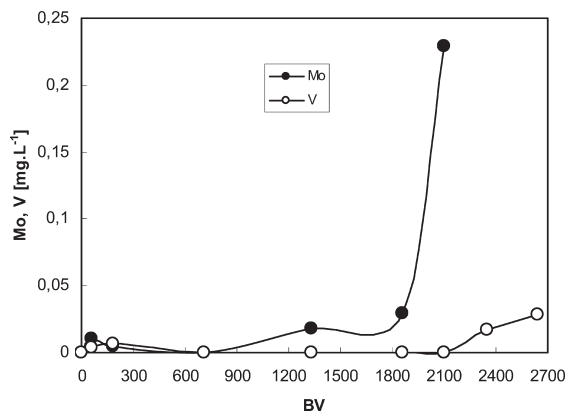


Figure 5. Simultaneous sorption of (Mo, V) from bimetallic solution by protonated form of Purolite D 4123 (solution pH < 4.5).

It was found, however, that at still lower solution pH 2.0 some kind of metal separation was observed (15): Mo is taken up by this resin in the protonated form while V fully remains in the solution. The reason for this change in V sorption behavior is the conversion of vanadate anion V(V) to the cationic form of VO^{2+} at very low pH (18). This VO^{2+} species is no more able to form complex with OH-groups in functional moiety of resin.

Tungstate and vanadate oxoanions exhibited almost identical ability to form complexes with saccharides and therefore their efficient separation using methyl-amino-glucitol resin was not achieved.

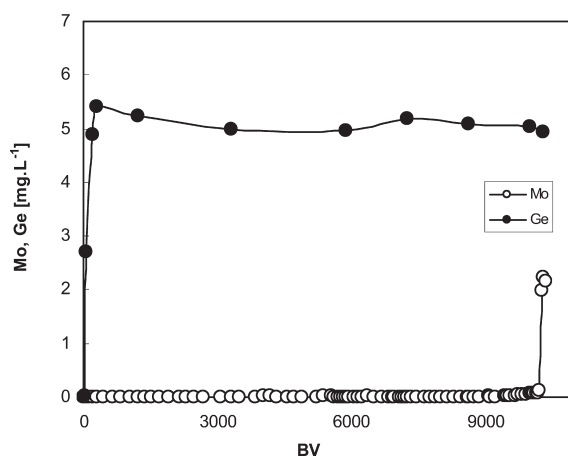


Figure 6. Mo-Ge separation by protonated form of Purolite D 4123 (solution pH 3.5).

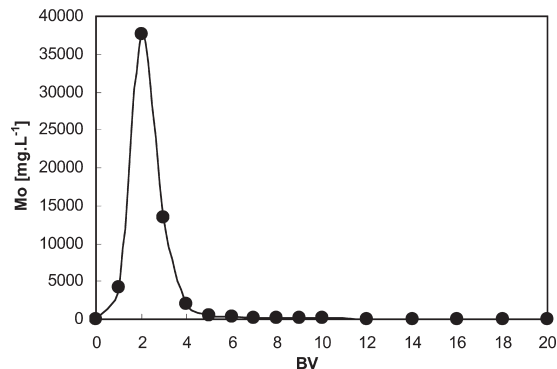


Figure 7. Mo-desorption from Purolite D 4123 by 1 M NaOH solution.

The Separation of Metals (Mo, V, W) from Ge and B in the Bi-Metallic Solution

For the separation of metals in this system the methyl-amino-glucitol resin in the protonated form, and in the free base form, as well, is efficient.

All metals from this group are able to form the coordination complexes with methyl-amino-glucitol moiety of resin, but the stability of particular complexes is highly pH sensitive. Consequently, the proper solution pH is required to achieve the quantitative sorption of one metal only (while the other one has to pass into the effluent), which will guarantee the efficient mutual separation of metals in the bi-metallic solution.

It is known (10), that Mo, V, and W prefer acidic pH for complex formation, while Ge and B require the alkaline pH:

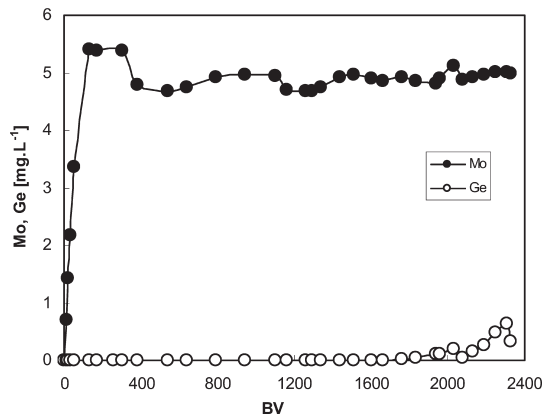


Figure 8. Ge-Mo separation by free-base form of Purolite D 4123 (solution pH 8).

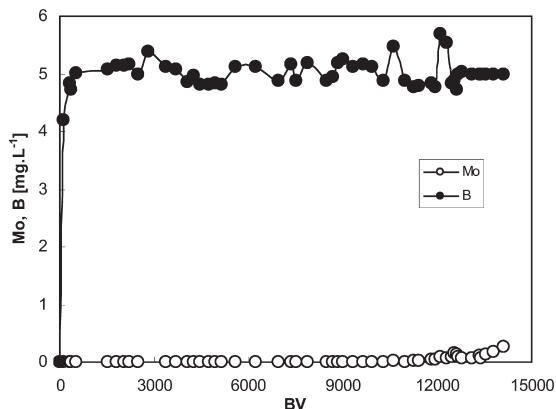


Figure 9. Mo-B separation by protonated form of Purolite D 4123 (solution pH 3.5).

- at low pH 3.5 Mo, V and W are removed from solution quantitatively and with a high breakthrough capacity by resin in the protonated form while Ge fully passes into the effluent with Ge co-removal level of 0% (Fig. 6). Desorption of Mo and V from the resin by 1 M-NaOH solution is very efficient (Fig. 7) producing concentrated Mo-solution which is free of Ge.
- at alkaline pH 8.0 (and higher) Ge only is removed from solution by resin in the free base form and Mo co-removal level is close to 0% (Fig. 8). Desorption of Ge from the resin is carried out by 1 M-HCl solution.

In the case of Mo-B separation, Mo is removed from solution by the protonated form of resin at pH 3.5 and B fully passes into the effluent (Fig. 9). Resin in the free base form at pH 9 is effective for B removal while Mo fully passes into the effluent (Fig. 10).

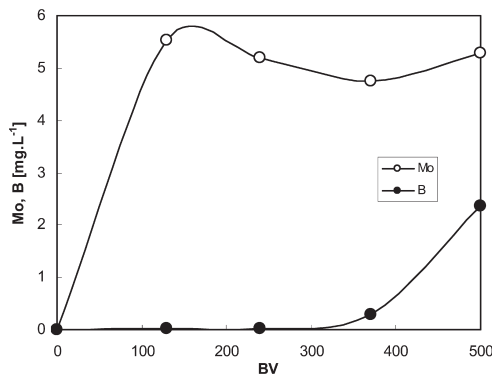


Figure 10. B-Mo separation by free base form of Purolite D 4123 (solution pH 9).

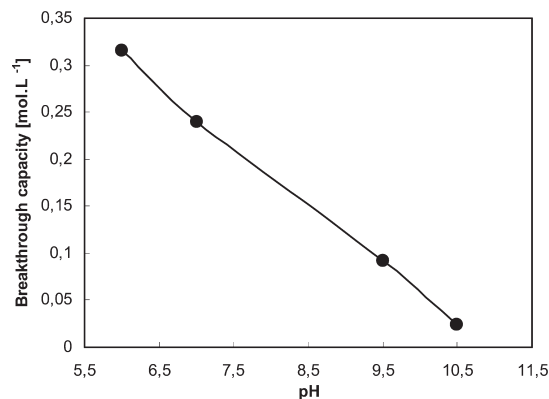


Figure 11. Effect of pH on V-breakthrough capacity (limit concentration $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

It is true, that V and W-oxoanions are also taken up by the free base form of methyl-amino-glucitol resin, but only from neutral or slightly alkaline solution (pH 7–8). Therefore, the efficient separation of vanadate and tungstate from germanate in this pH range can not be achieved (contrary to the efficient separation of Mo-Ge).

The stability of V (and W) complexes with methyl-amino-glucitol moiety, and, hence, also the breakthrough sorption capacity, decreases with increasing pH (Fig. 11). Consequently, the efficient separation of vanadate-germanate requires the high pH of 10.5 where V is already not taken up and Ge is still exhibiting a fairly high sorption efficiency with acceptable breakthrough capacity (Fig. 12). Ge is displaced from saturated resin by HCl-solution (Fig. 13).

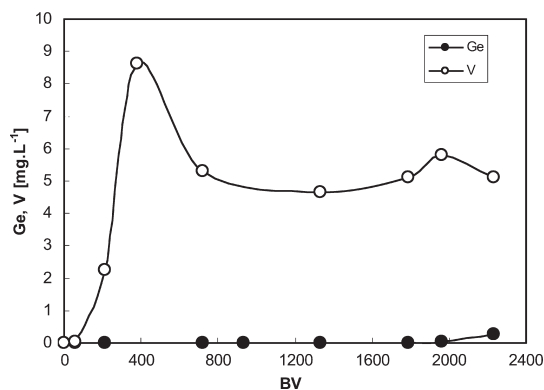


Figure 12. Ge-V separation by free-base form of Purolite D 4123 (solution pH 10.5).

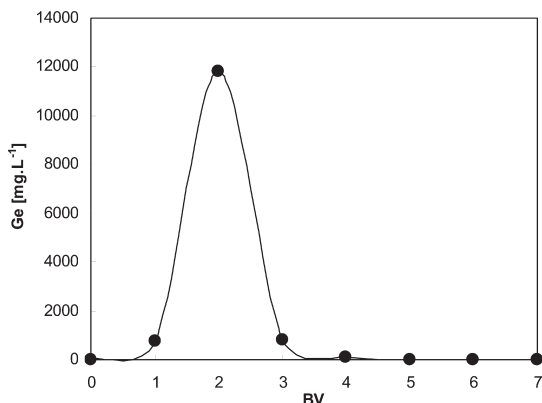


Figure 13. Ge-desorption from Purolite D 4123 by 1 M HCl solution.

CONCLUSIONS

Mutual separation of metal-oxoanions is becoming more attractive, because it is a method enabling recovery of pure valuable metals from multi-metallic waste water for reuse.

The mutual separation of (W, As, Mo, V, Ge, and B)-oxoanions using resin having methyl-amino-glucitol moiety is based on very high pH sensitivity of complex formation between OH groups of glucitol moiety of resin and particular metal-oxoanion. Bi-metallic solutions were used and a proper pH of loading solution enabled that one metal passed fully through the column into effluent while the other metal was quantitatively taken up by selective resin and subsequently was desorbed (by NaOH or HCl solution), concentrated into the spent regenerant solution and thus recovered in a very pure state. Very efficient separation of both metals was thus achieved.

Three groups of experiments were carried out and the following results were found:

- a. metal separation using protonated form of resin and solution pH 4.5–7.0. It was found that this experimental condition is suitable for mutual separation of W from As. Tungsten only was removed from solution and recovered in concentrated, As-free spent regenerant solution. Arsenic was not taken up and passed into the effluent. No separation of tungstate from arsenic was achieved using free base form of this selective resin.
- b. metal separation using free base form of resin with solution pH 7–8 (but not higher !) is suitable for separation in the system (V, W)–Mo. Molybdate requires the acidic pH for complex formation and therefore remains completely in the solution. Vanadate and tungstate were sorbed

by methyl-amino-glucitol moiety of resin, efficiently separated from molybdate and concentrated in a regenerant effluent solution. During the operation of this sorbent in protonated form, i.e. at pH approx. 4.5 means, all metals from the system (V, W)-Mo were removed from solution, so that simultaneous sorption but not mutual separation is achieved.

- c. for the separation of Ge and B from (Mo, V, W) oxoanions both forms of methyl-amino-glucitol moiety of resin can be successfully applied.

Protonated form will keep the solution pH around the value of 4.0 which is suitable for sorption of (Mo, V, W)-oxoanions, while Ge and B passes into effluent and is thus separated.

Free base form at solution pH around 10.5 (but not less !), will take up Ge-oxoanion only (pH 9 is suitable to take up B), and all three other metals (Mo, V, W) will remain in solution and are separated, because their complexes with saccharides can not be formed in a such highly alkaline environment.

Desorption of Metals

It was found, that all metal-oxoanions, investigated in this study, can be efficiently displaced from methyl-amino-glucitol moiety of resin by NaOH or HCl solution, concentrated in regenerant effluent and recovered as very pure metals for reuse.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial support from Research Plan MSM 6046137304 and from MEDRC Project No. 04-AS-004 is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Zhao, Y.-C. (1989) Removal of P, As and Si as impurities from tungstate and molybdate solutions by synergistic extraction with primary amine and tributyl-phosphate as solvents. PhD Thesis. *Inst. Chem. Metall*; Chinese Acad. Sci., Beijing.
2. Zouboulis, A.I., Zhao, Y.C., and Matis, K.A. (1996) Separation of tungstates from aqueous mixtures containing impurities (arsenate, phosphate, and silicate anions) using ion flotation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 67: 195.
3. Kopelman, B. (1970) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Ed.; J. Wiley & Sons Inc.: New York.
4. Zhao, Y.-C., Zouboulis, A.I., and Matis, K.A. (1996) Flotation of molybdate oxyanions in dilute solutions. a) Part I. Selective separation from arsenate; b) Part II. Selective separation from phosphates, arsenates and silicates mixtures. *Hydrometallurgy*, 43: 143.

5. Kunin, R. and Preuss, A. (1964) *Ind.Eng.Chem.,Prod. Res.Dev.*, 3: 304.
6. Mikešová, M. and Bartušek, M. (1978) Reaction of molybdate and tungstate with oxalate, mannitol and sorbitol. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 43: 1867.
7. Mikan, A. and Bartušek, M. (1980) The reactions of oligoalcohols with arsenic, arsenous, boric and germanic acids. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 45: 2645.
8. Mikešová, M. and Bartušek, M. (1979) Complexes of germanic acid with mannitol, sorbitol, maltol and with chromotropic and kojic acids. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 44: 3256.
9. Bartušek, M. and Šustáček, V. (1983) Chelates of vanadium (V) with organic hydroxy compounds in aqueous solutions. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 48: 2785.
10. Dyrssen, D. and Uppström, L. (1969) A study of the extraction of boric acid with 2,2-diethylpropanediol-1,3 and 2-ethylhexanediol-1,3 in chloroform. *Analytica Chimica Acta*, 46 (1): 55.
11. Egneus, B. and Uppström, L. (1973) Extraction of boric acid with aliphatic 1,3-diols and other chelating agents. *Analytica Chimica Acta*, 66 (2): 211.
12. Yasuda, S. and Kawazu, K. (1988) Pre-concentration of Ge (IV) in the natural water by chelating resin having 1-deoxy-1-(methyl amino) sorbitol group. *Bunseki Kagaku*, 37 (2): 17.
13. Parschová, H., Mištová, E., Matějka, Z., Jelínek, L., Kabay, N., and Kauppinen, P. (2007) Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *Reactive and Functional Polymers*, 67 (12): 1622.
14. Matějka, Z., Parschová, H., Ruzsová, P., Jelínek, L., Houserová, P., Mištová, E., Beneš, M., and Hrubý, M. (2004) Selective Uptake and separation of oxoanions of molybdenum, vanadium, tungsten and germanium by synthetic sorbents having polyol moieties and polysaccharide-based biosorbents. In *Fundamentals and Applications of Anion Separations*; Moyer, B.A. and Singh, R.P. (eds.); Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York.
15. Schilde, U. and Uhlemann, E. (1993) Separation of several oxoanions with a special chelating resin containing methylamino-glucitol groups. *Reactive Polymers*, 20: 181.
16. Schilde, U., Kraudelt, H., and Uhlemann, E. (1994) Separation of the oxoanions of germanium, tin, arsenic, antimony, tellurium, molybdenum and tungsten with a special chelating resin containing methylamino-glucitol groups. *Reactive Polymers*, 22: 101.
17. Kůs, P. (2006) M.S.Thesis. *Inst. Chem. Technol.*, Czech Rep., Prague.
18. Toužín, J. (2000) *A Simple Overview of Chemical Elements*; SNTL: Brno.