

SAT-LB-P-2-CT(R)-01

ESTIMATION OF ADSORPTION ABILITY OF RICE HUSKS BASED BIO-CHAR FOR NICKEL IONS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Assoc. Prof. Velyana Georgieva, PhD

Department of Physical Chemistry and Organic Chemistry,
Assen Zlatarov University, Bulgaria
Phone: +359886767583
E-mail: velyana_topalska@btu.bg

Senior Assist. Prof. Lenia Gonsalvesh, PhD

Central Scientific Research Laboratory,
Assen Zlatarov University, Bulgaria
Phone: 0887397558
E-mail: lenia_gonsalvesh@abv.bg

Senior Assist. Prof. Mariana Tavlieva, PhD

Department of Physical Chemistry and Organic Chemistry,
Assen Zlatarov University, Bulgaria
E-mail: mariana_tavlieva@btu.bg

Senior Assist. Prof. Ganka Kolchakova, PhD

Department of Material Science and Technology,
Assen Zlatarov University, Bulgaria
E-mail: gkolchakova@gmail.com

Abstract: *Bio-char prepared from rice husks (B-RH), an agricultural waste by-product, has been used for the adsorption of Ni(II) from aqueous solution. A six kinetic models including pseudo-first order kinetic model, pseudo-second order kinetic model, Ritchie's-second order kinetic model, Weber-Morris intra-particle diffusion model, Elovich kinetic model and diffusion-chemisorption kinetic model were applied to determine the kinetic data and reveal adsorption mechanism. The calculated kinetic parameters of the investigated models were used for plotting the corresponding non-linear curves showing the goodness of the fit of kinetic models to obtained experimental data. The best fit were exhibited by the pseudo-second order, Ritchie's-second-order and Weber-Morris kinetic models.*

Keywords: *Adsorption, rice husks based activated carbon, Ni (II) removal, kinetic parameters.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Земеделието в България е основен отрасъл, който генерира огромни количества целулозосъдържащи отпадъци при преработка на растителните видове като слънчоглед, ориз (основно в Тракийската низина), орехи, бадеми, фъстъци и др. Търсят се ефективни начини за оползотворяване на тези отпадъци, като високото съдържание на въглерод в тях ги прави атрактивни и евтини суровини за получаване на активни въгленни, които да намерят приложение като адсорбенти на тежки метали от водни разтвори.

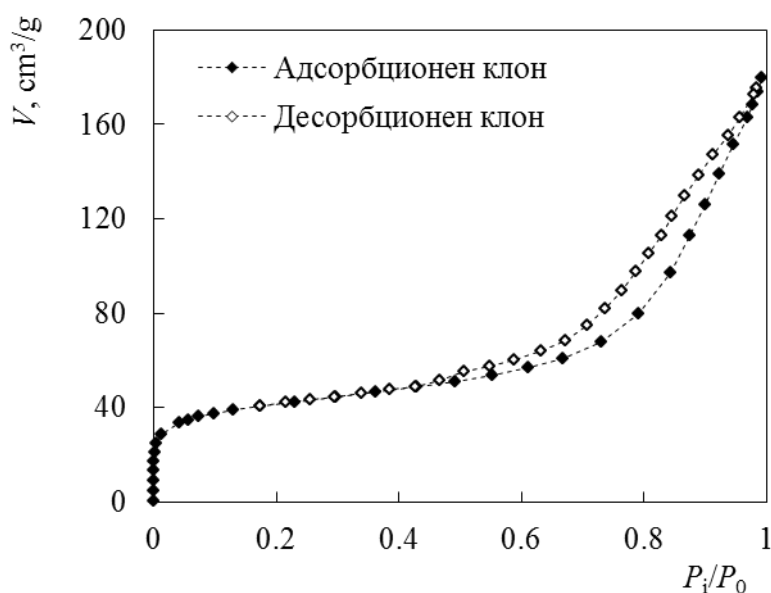
Никелът е класифициран като тежък метал, който е с изявени токсични свойства върху живите организми (Cempel, M., Nikel, G. (2006); Gillette B., 2008; Schaumlöffel, D., 2012), попадайки в тях чрез храната, въздуха и водата. С изключение на металния никел, всички никелови съединения са канцерогенни и са описани от Международната агенция за изследване на рака (IARC, 1990). Използва се в керамичното производство, при изработката на различни стоматологични пломби, ортопедични импланти, прибори за хранене, в химични и металургични производства, чиито промишлени отпадни води замърсяват водните басейни.

В последните години адсорбцията се наложи като привлекателен алтернативен подход за премахването на йони на тежки метали от водни разтвори, но единственото ограничение е високата търговска цена на наличните адсорбенти.

Цел на настоящото изследване е да се приложи като адсорбент био-въглен, получен чрез пиролиза на оризови люспи, за почистване на Ni(II) йони от водни разтвори, да се оцени ефективността му и да се определят кинетичните параметри на адсорбционния процес.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Суровите оризови люспи са подложени на термично разлагане в азотна среда и програмирано повишаване на температурата в електрическа муфелна пещ. . За охарактеризиране порестата структура на получения био-въглен от оризови люспи (B-RH) е снета адсорбционната изотерма по азот, представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Адсорбционна изотерма по азот на био-въглен от оризови люспи (B-RH).

Био-въгленът, получен от оризови люспи (B-RH) (Фиг. 1), се характеризира с адсорбционна изотерма от I-IV тип, типична за смесени микро-мезопористи структури, и хистерезисен участък тип H-3 по класификацията на IUPAC. Това е указание за наличие на бипориста структура, в която са налице пори с два размера, застъпени в различна степен.

Прилагайки определен математичен апарат (Vlaev, L., 2014), са пресметнати специфичната повърхност ($S_{\text{ВЕТ}}$), обема на порите по Гурвич ($V_{0.95}$), обема на микро- (V_{micro}) и мезопорите (V_{mezo}) и среден размер на порите (r_p), систематизирани в Таблица 1.

Таблица 1. Характеристика на порестата структура на B-RH

Параметри	$V_{0.95}$, cm ³ /g	$S_{\text{ВЕТ}}$, m ² /g	r_p , nm	V_{micro} , cm ³ /g	V_{mezo} , cm ³ /g	V_{micro} , %	V_{mezo} , %
B-RH	0.2365	149	5.4	0.0544	0.1821	23	77

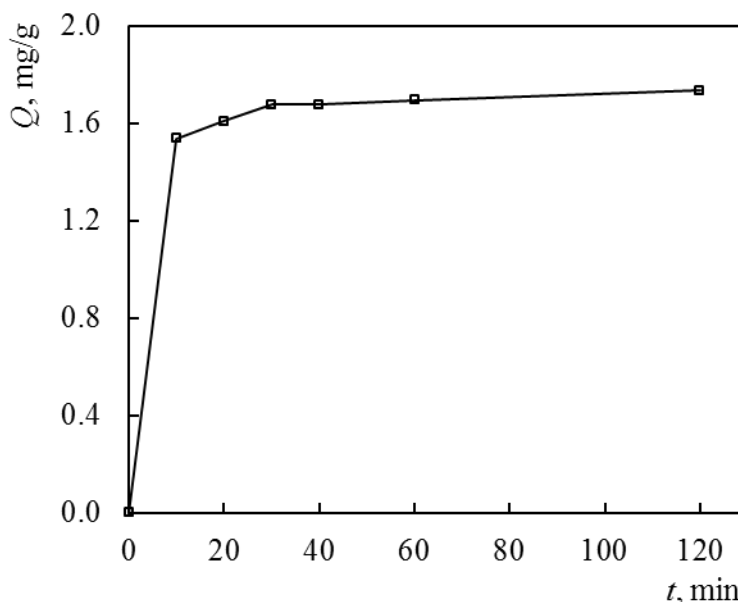
Анализът на получените данни показва, че специфичната повърхност активния въглен от оризови люспи е със сравнително висока стойност, $S_{\text{ВЕТ}} = 149 \text{ m}^2/\text{g}$. Образецът B-RH е по-скоро мезопорист, тъй като обема на мезопорите ($V_{\text{mezo}} = 77\%$) значително преобладава над обема на микропорите.

За оценяване адсорбционната способност на био-въглена са проведени експерименти с водни разтвори на Ni (II) йони с начална концентрация $5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ при pH 6.5 (pH на водния разтвор), доза на адсорбента $3 \text{ g}/\text{dm}^3$, температура 15°C , време на контакт от 0 до 120 min (фиг. 2.), като за целта 100 cm^3 от изследваните разтвори с известна концентрация се

прехвърлят количествено в стъклен съд (обем 150 cm³), снабден с водна риза и непрекъснато електромагнитно разбъркване със скорост 300 rpm. Температурата в стъкления съд се поддържа с точност до ±0.5 °C с помощта на ултратермостат U-1 (Германия). Точната концентрация на Ni (II) е определена посредством спектрофотометричен метод с ксиленилоранж в буферна среда при дължина на вълната 580 nm (Madrakian et. all, 2008). Адсорбираното количество Ni(II) от изследвания разтвор е изчислено по формулата:

$$Q = \frac{(C_o - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

където C_o и C_t са съответно началната и текущата концентрация на адсорбата в разтвора (mg/dm³), V - обема на разтвора (dm³), m - масата на адсорбента (g).



Фиг. 2. Изследване адсорбционната кинетика на Ni(II) върху B-RH.

От фиг. 2. се вижда, че адсорбираното количество Ni(II) от изследвания разтвор върху адсорбента B-RH нараства с времето, като 120 min са достатъчни за установяване на равновесие. Данните от това изследване са обработени съгласно представените в таблица 2 линейни уравнения по използваните кинетични модели, описани подробно в (Georgieva V., Tavlieva, M., Genieva, S., Vlaev, L., 2015). За определяне кинетичния порядък на изследвания адсорбционен процес са построени линейните зависимости по уравненията за псевдопърви, псевдовтори кинетичен порядък и псевдовтори кинетичен модел на *Ritchie* и са използвани три критерия за оценка: коефициента на определяне R^2 ; теоретично изчисления адсорбционен капацитет при достигане на равновесие Q_e и статистическата χ_t^2 , представени в таблица 2.

Статистическата величина χ_t^2 (Singha, B. Das, S. K., 2011) се използва за сравняване на експерименталните кинетични данни с тези, изчислени по съответния кинетичен модел:

$$\chi_t^2 = \sum \frac{(Q_t - Q_{tm})^2}{Q_{tm}}, \quad (2)$$

където Q_t е адсорбционния капацитет на адсорбата при дадено време t и Q_{tm} е адсорбционния капацитет на адсорбата при същото време t , изчислено по съответния кинетичен модел. Колкото е по-малка стойността на χ_t^2 , толкова по-добре се описват експерименталните резултати с дадения модел.

Таблица 2. Кинетични параметри на адсорбция на Ni(II) върху B-RH, получени по посочените кинетични модели

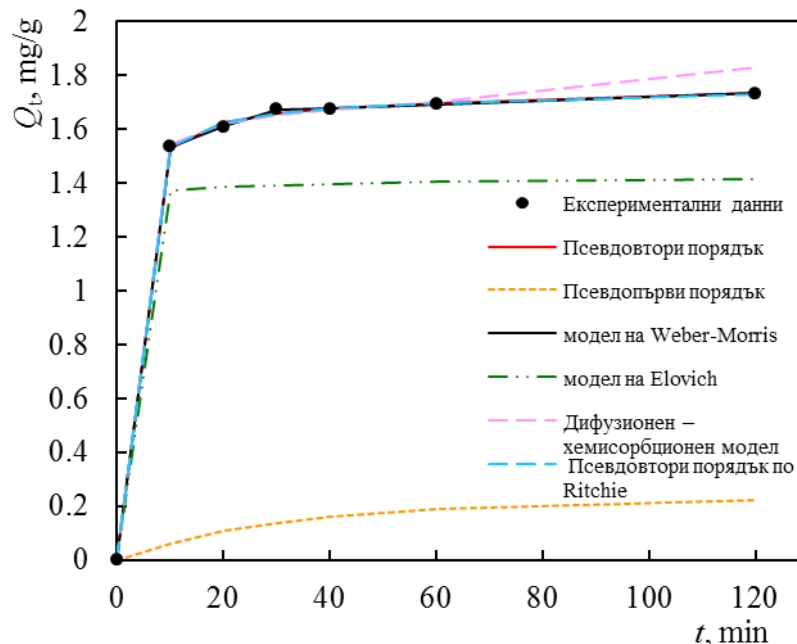
Кинетични модели	Линеен вид на кинетичния модели	Параметри	B-RH
Експериментални данни	-	$Q_{e, \text{exp}}, \text{mg/g}$	1.7322
Уравнение по псевдопърви порядък	$\log(Q_{\text{eq}} - Q_t) = \log Q_{\text{eq}} - \frac{k_{1,\text{ad}}}{2.303} t$	$Q_{e, \text{calc}}, \text{mg/g}$	0.2225
		$k_{1,\text{ads}}, 1/\text{min}$	3.2×10^{-2}
		R^2	0.8742
		χ_t^2	1.1×10^2
Уравнение по псевдовтори порядък	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{2,\text{ad}} Q_{\text{eq}}^2} + \frac{1}{Q_{\text{eq}}}$	$Q_{e, \text{calc}}, \text{mg/g}$	1.7322
		$k_{2,\text{ads}}, \text{g}/(\text{mg min})$	0.4381
		R^2	0.9999
		χ_t^2	3.4×10^{-4}
Псевдовтори порядък по Ritchie	$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_R Q_{\text{eq}} t} + \frac{1}{Q_{\text{eq}}}$	$h_{0,2}, \text{mg}/(\text{g min})$	1.3146
		$Q_{e, \text{calc}}, \text{mg/g}$	1.7307
		$k_R, 1/\text{min}$	0.7695
		R^2	0.9694
Дифузионен модел на Weber-Morris	$Q_t = K_i t^{0.5} + C_i$	χ_t^2	3.4×10^{-4}
		$K_{i,1}, \text{mg}/(\text{g min}^{0.5})$	6.0×10^{-2}
		$C_{i,1}, \text{mg/g}$	1.3447
		R_1^2	0.9973
		$K_{i,2}, \text{mg}/(\text{g min}^{0.5})$	1.2×10^{-2}
		$C_{i,2}, \text{mg/g}$	1.5978
модел на Elovich	$Q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t$	R_2^2	0.9992
		χ_t^2	1.7×10^{-5}
		$a, \text{mg}/(\text{g min})$	1.6×10^5
		$b, \text{g/mg}$	1.1×10^1
Дифузионен - хемисорбционен модел	$\frac{t^{0.5}}{Q_t} = \frac{1}{Q_{\text{eq}}} t^{0.5} + \frac{1}{K_{\text{DC}}}$	R^2	0.9337
		χ_t^2	3.0×10^1
		$K_{\text{DC}}, \text{min}^{0.5} \cdot \text{g/mg}$	3.1133
		$Q_{e, \text{calc}}, \text{mg/g}$	1.8298
		R^2	0.9963
		χ_t^2	5.6×10^{-3}

При сравняване стойностите на трите критерия за определяне кинетичния порядък на изследвания процес се вижда, че най-високи коефициенти на корелация R^2 , най-ниски стойности за статистическата величина χ_t^2 и най-близки стойности до експерименталното Q_e се наблюдават при псевдовтори порядък.

За да се определи механизма на протичане на адсорбционния процес, са приложени и линейните уравнения на кинетичните модели на Weber-Morris (Gonsalvesh L., Marinov, S.P., Gryglewicz, G., Carleer, R., Yperman, J., 2016), Elovich (Singha, B. Das, S. K., 2011) и дифузионния - хемисорбционен модел (Georgieva V., Tavlieva, M., Genieva, S., Vlaev, L., 2015). Кинетичните параметри, изчислени по тези три кинетични модела, също са обобщени в таблица 2.

От представените данни се вижда, че отново най-ниски стойности за статистическата величина χ_t^2 и най-високи стойности на коефициенти на определяне R^2 са получени при прилагане на дифузионния модел на *Weber-Morris* към изследвания адсорбционен процес на Ni(II) с начална концентрация 5 mg/dm^3 върху B-RH. По този модел не е възможно да се изчисли директно Q_e , което не позволява сравняването му с експериментално получените данни. При изследвания адсорбент се наблюдава двата типа вътрешна дифузия. Първият линеен участък се свързва с дифузия в мезопорите, а вторият отговаря за дифузия в микропорите. Стойността на $K_{i,1}$ (наклон на първия линеен участък) е по-висока в сравнение с тази на $K_{i,2}$, което предполага, че по-бавна е микропорестата дифузия.

Стойностите на изчислените кинетични параметри са използвани, за да се построи нелинейна зависимост на Q_t от времето t по уравненията за псевдопърви, псевдовтори кинетичен порядък и псевдовтори порядък по *Ritchie*, моделите на *Weber-Morris* и *Elovich* и дифузионно - хемисорбционния модел. Данните по тези кинетични модели, отнесени към експерименталните резултати за адсорбцията на Ni(II) върху био-въглен от оризови люспи при дадените условия, са представени на фиг. 3.



Фиг.3. Нелинейна зависимост на Q_t от времето t на кинетичните модели, отнесени към експерименталните данни за адсорбент B-RH за начална концентрация на Ni(II) 5 mg/dm^3 при рН 6.5, адсорбционна доза 3 g/dm^3 и температура 15°C .

От фиг.3. се вижда, че пълно съвпадение с експерименталните резултати се наблюдава с тези, изчислени по кинетичните параметри на уравнението за псевдовтори порядък, псевдовтори порядък по *Ritchie* и дифузионния модел на *Weber-Morris*. Нелинейна зависимост на Q_t от времето t за псевдопърви кинетичен порядък и модела на *Elovich* се различават в по-висока степен от експерименталните резултати. При достигане на равновесие, разликата в стойностите на експериментално определеното Q_e и тези, изчислени по уравненията на дифузионно - хемисорбционния модел, модела на *Elovich* и псевдопърви кинетичен порядък, е по-голяма в сравнение с останалите представени кинетични модели.

ИЗВОДИ

Продуктът от термичното разлагане на оризовите люспи притежава необходимите свойства за използването му като адсорбент и по конкретно за адсорбция на Ni (II) йони от водни разтвори. Изследвана е кинетиката на адсорбция на Ni (II) йони върху получения био-въглен от оризовите люспи при следните условия: начална концентрация на Ni(II) 5 mg/dm^3

при рН 6.5, адсорбционна доза 3g/dm^3 и температура 15°C . Установено е, че при тези условия времето за достигане на равновесие в изследвания процес е 120 min. Приложени са три критерия за удостоверяване на кинетичния порядък и механизма на протичане: коефициента на определяне R^2 ; изчисления адсорбционен капацитет при достигане на равновесие Q_e и статистическата величина χ_t^2 . Адсорбцията на Ni (II) йони върху био-въглен от оризовите люспи протича по псевдотори кинетичен порядък, а механизмът на изследвания процес се описва най-добре с дифузионния модел на *Weber-Morris*. Скоростопределящ стадий в изследвания адсорбционен процес е микропорестата дифузия.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by Assen Zlatarov University, Bulgaria (NIH 406/2018).

REFERENCES

Cempel, M., Nikel, G. (2006). Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology, *Polish J. Environ. Stud.*, 15(3), 375-382.

Georgieva, V., Tavlieva, M., Genieva, S., Vlaev, L. (2015). Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. *J. Mol. Liq.*, 208, 219-226.

Gillette, B. (2008). Nickel named «Allergen of the Year». ACDS adds to list of substances warranting more attention, *Dermat. Times*, 4, 15-16.

Gonsalvesh, L., Marinov, S.P., Gryglewicz, G., Carleer, R., Yperman, J. (2016). Preparation, characterization and application of polystyrene based activated carbons for Ni(II) removal from aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, 149, 75-85.

International Agency for Research on Cancer. (1990). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. In: Chromium, nickel and welding, vol. 49. Lyon: IARC.

Madrakian, T., Moein, R., Bahram, M. (2008). Simultaneous spectrophotometric determination of zinc and nickel in water samples by mean centering of ratio kinetic profiles. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55, 788-793

Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 26, 1-6.

Singha, B. Das, S. K. (2011). Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84, 221-232.

Vlaev, L. (2014). Adsorption and Catalysis, Burgas, Baltika-2002.