

KOMPARATIVNA SORPCIJA JONA TEŠKIH METALA NA RAZLIČITIM TIPOVIMA SORBENATA

Alen GUŠA¹, Maja ĐOLIC², Branislava LEKIĆ¹, Vladana RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ¹

¹Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

² Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, PO Box 522, 11 001 Beograd, Srbija

REZIME

U okviru ovog rada analizirana je sorpcija teških metala na aktivnom uglju i zeolitu. Analizirana je sorpcija jona Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} pojedinačno i u smeši, kako bi se uporedile sorpcione karakteristike i afinitet u odnosu na granulisani aktivni ugalj (GAU) i prirodni zeolit. Odabrani teški metali se često mogu pronaći u industrijskim otpadnim vodama. U cilju zaštite životne sredine, ovi metali moraju biti uklonjeni iz efluenata. Teški metali u čvrstoj fazi se tretiraju kao čvrsti otpad koji se nakon adsorpcije može proslediti na dalji tretman prečišćavanja.

Granulisani aktivni ugalj izabran je zbog široke upotrebe i velike efikasnosti. Za razliku od aktivnog uglja, koji je skup, prirodni sorbenti (u koje spada i zeolit) su jeftini i lako se mogu pronaći u prirodi. Cilj rada bio je upoređivanje aktivnog uglja i zeolita i analiza mogućnosti zamene aktivnog uglja zeolitom u slučaju da se zeolit pokaže dovoljno efikasnim.

Ispitivan je sorpcioni kapacitet (efikasnost uklanjanja), kao i kinetika (efikasnost uklanjanja u određenom vremenskom periodu). Efikasnost sorpcije analizirana je kroz kinetiku sorpcije i izoterme. Kinetika sorpcije je analizirana pomoću modela pseudo-prvog reda (model *Lagergren-a*) i modela pseudo-drugog reda. Sorpcione izoterme su analizirane pomoću modela *Freundlich-a*, *Langmuir-a* i *Jovanović-a*. Za obradu rezultata korišćen je program „DataFit” (Oakdale engineering, USA) i prikazani podaci u okviru rezultata i diskusije su dobijeni korišćenjem ovog softvera. Analiza uzoraka je rađena na plamenim spektrometrima za atomsku apsorpciju u „Anahem” laboratoriji i Institutu za nuklearne nauke „Vinča”. Priprema uzoraka, rastvora i izvođenje eksperimenata rađeno je u laboratoriji Građevinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Analizom rezultata kinetike sorpcije, utvrđeno je da se oba sorbenta imaju najveći afinitet prema srebru i da se adsorpcija srebra odvija većom brzinom nego adsorpcija bakra i cinka. Kompetitivna sorpcija pokazuje da se 50 % jona srebra iz smeše adsorbuje nakon 2 min u kontaktu sa aktivnim ugljem. Korišćenjem zeolita kao sorbenta ovo vreme se povećava na 30 min. Za adsorpciju iste količine (50 %) jona bakra i cinka iz smeše potrebno je više od 24 h. Svi kinetički modeli i modeli izoterme pokazuju sličan trend. Eksperimentima je pokazano da zeolit poseduje dovoljnu efikasnost sorpcije da zameni aktivni ugalj u procesima prečišćavanja industrijskih otpadnih voda.

Ključne reči: sorpcija, aktivni ugalj, zeolit, teški metali, kinetika sorpcije, sorpcione izoterme

1. SORPCIONI PROCESI

Adsorpcija je proces povećanja koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj površini nastao kao rezultat težnje čvrste supstance da zadovolji privlačne sile koje se javljaju po njenoj površini. Adsorbatom se naziva supstanca koja je vezana za površinu druge supstance, a ona supstanca za koju se vezuje adsorbat naziva se adsorbent. Adsorpcija je proces pri kojem se atomi, molekuli ili joni ulaze u određeni gas, tečnu ili čvrstu supstancu, odnosno, upijaju se. U slučaju apsorpcije cela količina apsorbovane supstance ravnomerno je raspoređena u čvrstoj ili tečnoj fazi koja služi kao rastvarač. Često se zbog lakše primene i jednostavnosti, umesto adsorpcije ili apsorpcije, koristi samo termin sorpcija[1].

Adsorpcija je složen proces koji se odvija u nekoliko stupnjeva koji podrazumevaju:

1. Transport molekula adsorbata iz tečne faze kroz površinski film do spoljne površine adsorbenta (difuzija kroz film);
2. Difuziju molekula u unutrašnji prostor adsorbenta (difuzija kroz pore) i
3. Adsorpciju adsorbata.

Ovaj proces se odvija dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža između preostale količine adsorbata (jona teških metala) u rastvoru i njegove količine na površini čvrste faze. Ova raspodela se predstavlja krivom koja se naziva adsorpciona izoterma i koja daje zavisnost količine adsorbovane supstance po jedinici mase ili po jedinici površine adsorbenta (ova vrednost se označava sa q_e , i izražava u mol/g, mg/g ili mol/m²) od koncentracije adsorbata preostalog u rastvoru u stanju ravnoteže. Količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta raste sa porastom koncentracije, ali ta zavisnost nije linearna [2].

2. KINETIČKI MODELI SORPCIJE

Kinetički modeli sorpcije koriste se za analizu eksperimentalnih rezultata dobijenih merenjima u cilju određivanja mehanizma sorpcije, kao i za određivanje koraka (stupnja) koji dikira brzinu procesa. Proces može biti uslovljen hemijskom reakcijom, difuzijom ili prenosom mase kroz granicu faza. Najčešće korišćeni kinetički modeli za objašnjenje čvrsto-tečne sorpcije su model pseudo-prvog reda i model pseudo-drugog reda koji su korišćeni u ovom radu za analizu podataka dobijenih merenjima[3].

Model pseudo-prvog reda postavio je Lagergren i on se može prikazati sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Veličine q_t i q_e su kapaciteti sorbenta u trenutku vremena t i ravnotežni kapacitet sorbenta (maksimalni kapacitet sorbenta za početnu koncentraciju u rastvoru S_0). Vreme t (min) je vreme kontakta adsorbenta i rastvora, veličina k_1 (g mg⁻¹ min⁻¹) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda. Integracijom izraza (1) za granične uslove $t = 0$ do $t = t$ i $q = 0$ do $q = q_t$, dobija se:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Za praktičnu upotrebu pri analizi kinetičkih parametara ova jednačina može se napisati u linearnom obliku kao:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Osnovna jednačina modela pseudo-drugog reda može se prikazati kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Jednačina u linearnom obliku postaje:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Veličina k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) je ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda. Grafički prikaz t/q_t u funkciji t daje linearnu zavisnost odakle se određuju q_e i k_2 preko nagiba i odsečka. Model pseudo-drugog reda posebno se koristi za hemisorpciju na čvrstim materijalima.

3. SORPCIONA RAVNOTEŽA I IZOTERME

Pri kontaktu rastvora i čvrste faze, čestice iz rastvora usmeravaju se ka površini čvrste faze. Neke od njih se odmah adsorbuju, a neke se odbijaju i vraćaju u rastvor. Vremenom, koncentracija adsorbata na površini čvrste faze raste. U početku je stopa (brzina) adsorpcije velika jer je cela površina adsorbenta slobodna. Kako proces odmiče brzina adsorpcije opada jer se povećava koncentracija adsorbovanih molekula adsorbata na površini adsorbenta i, smanjuje se slobodna površina za adsorpciju. Paralelno sa adsorpcijom, odigrava se i proces desorpcije koji podrazumeva da se primarno adsorbovane čestice vraćaju u tečnu fazu. Stopa desorpcije (stopa odbijanja molekula od površine adsorbenta) se povećava jer se povećava i pokrivenost adsorbenta adsorbovanom fazom. Vremenom, smanjenje stope adsorpcije i povećanje stope desorpcije, dovode do njihovog izjednačavanja i postizanja ravnoteže između adsorpcije i desorpcije. U tom trenutku, broj čestica koje se lepe za površinu adsorbenta jednak je broju čestica koje se odbijaju od njega. Tada je postignuta *termodinamička ravnoteža*.

Ravnotežna količina adsorbovanih čestica je u funkciji pritiska i temperature. Kada je pritisak konstantan, a temperatura promenljiva, proces se opisuje adsorpcionim izobarama. U slučaju da je temperatura konstantna, proces se opisuje adsorpcionim izotermama.

Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost količine sorbata vezanog po jedinici sorbenta q_e (mg/g) i ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru c_e (mg/L). Adsorpcione izoterme se najčešće koriste za opis i analizu adsorpcije. Za analizu adsorpcije jona teških metala na aktivnom uglju i zeolitu u ovom radu

korišćene su: *Freundlich*, *Langmuir* i *Jovanović* izoterme.

Freundlich-ova izoterma je prvi model izoterme za analizu sorpcionih procesa, nastao još 1906. godine i jedna je od najzastupljenijih izotermi za ispitivanje adsorpcije iz vodenih rastvora, uz aktivni ugalj kao adsorbent[4]. *Freundlich*-ova izoterma matematički se izražava sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (6)$$

Linearni oblik ove izoterme predstavlja se jednačinom:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (7)$$

Ovo je dvo-parametarska izoterma kod koje je: K_F (mg/g) Freundlich-ova konstanta, a n (g/L) Freundlich-ov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Grafički prikaz $\log q_e$ prema $\log c_e$ daje vrednosti konstante K_F i eksponenta n . Ove empirijske konstante zavise od prirode adsorbenta, adsorbovane faze i temperature.

Irvin Langmuir je 1916. godine razvio teoriju ravnotežnih izotermi i ovo je verovatno najbolji i najprimenjeniji model za opisivanje sorpcionih izotermi[5]. Langmuir je izveo funkciju koja opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine molekulima supstance adsorbovanim iz gasne faze pri konstantnoj temperaturi.

Ovaj adsorpcioni model predstavlja se jednačinom:

$$q_e = \frac{K_L c_e}{1 + \alpha_L c_e} \quad (8)$$

Linearizacijom se dobija:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} c_e \quad (9)$$

gde je K_L (L/g) Langmuirova ravnotežna konstanta, α_L (L/mg) je konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije, a izraz K_L/α_L je takozvani teorijski monoslojni saturacioni kapacitet (q_0 ili q_{max}). Grafički prikaz c_e/q_e u funkciji c_e daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom α_L/K_L i presekom ordinate $1/K_L$.

Jovanović-eva izoterma se ređe upotrebljava pri analiziranju sorpcije. Primenjuje se za mobilnu i lokalizovanu sorpciju. Iako nije među najpopularnijim empirijskim modelima za proučavanje sorpcije, može biti veoma korisna. Predstavlja se jednačinom (10) [6]:

$$q = q_{max} (1 - e^{-K_j C}) \quad (10)$$

4. EKSPERIMENTALNI DEO - ANALIZA SORPCIJE U ŠARŽNOM SISTEMU

U šaržnom sistemu adsorbens je u kontaktu sa tečnom fazom u odgovarajućem reaktoru određeni vremenski period. Kada se postigne ravnoteža i tečna i čvrsta faza se razdvajaju. Materijalni bilans obog procesa definisan je jednačinom 11:

$$V(C_0 - C_1) = m(q_1 - q_0) \quad (11)$$

gde je: V - zapremina rastvora (L), C_0 - koncentracija početnog rastvora (mg/L), C_1 - koncentracija rastvora posle procesa adsorpcije (mg/L), m - masa adsorbenta (kg), q_0 - masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta (kg/kg), q_1 - masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta nakon izvršene adsorpcije (kg/kg).

U radu su analizirani aktivni ugalj i zeolit. Granulisani aktivni ugalj je proizvodnje „Miloje Zakić“ iz Kruševca, a korišćena vrsta zeolita je klinoptilolit poreklom iz Rumunije.

Pojam „teški metali“ predstavlja zajednički naziv za grupu metala koji imaju gustinu veću od 5 g/cm³[7]. Teški metali su otrovni za ljude, životinje i mikroorganizme i zbog toga predstavljaju veliku opasnost po životnu sredinu. U teške metale ubrajaju se i elementi veoma važni za žive organizme, jer ulaze u strukturu ćelija, *esencijalni elementi* (Fe, Cu, Zn), ali i izrazito *toksični* (Pb, Cd, Ni, Mn, As, Hg) i manje toksični elementi (Au, Ag).

U okviru ovog rada eksperimenti su obuhvatili analizu vodenih rastvora srebra (Ag⁺), bakra (Cu²⁺), cinka (Zn²⁺) i smešu ova tri teška metala. Izabrani su jer su veoma zastupljeni u industrijskim otpadnim vodama, a potrebno je ukloniti ih pre ispuštanja industrijske otpadne vode u prirodnu sredinu.

Na početku *sorpcionih eksperimenata*, uzorci su isprani destilovanom (dejonizovanom) vodom i osušeni u toku 2 h na 105 °C u sušilici. Ovako osušeni uzorci homogenizovani su pomoću avana i tučka. Ideja je minimalna obrada materijala, s obzirom na njihovu široku upotrebu.

Hemijski reagensi analitičke čistoće CuSO₄·5H₂O, ZnSO₄·7H₂O i Ag₂SO₄ proizvod su „Merck-a“ iz Darmstadt-a u Nemačkoj. Ultra-čista voda korišćena je za pripremu uzoraka u toku eksperimenata.

Sorpcioni eksperimenti u šaržnom sistemu rađeni su zbog poređenja sorpcionih kapaciteta aktivnog uglja i zeolita u odnosu na srebro(I), bakar(II) i cink(II).

Standardni rastvori $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i Ag_2SO_4 su pripremljeni rastvaranjem 1g soli navedenih metala u 1L destilovane vode. Za navedene metale rezultat su bile sledeće molarne koncentracije: 4,0, 3,5 i 3,2 mmol/dm³, respektivno. Eksperimenti su izvedeni uz sledeću razrađenu proceduru: 1,0 g (aktivni ugalj) do 4,0 g (zeolit) je odmereno za 100mL rastvora svakog ispitivanog metala. Proces je podstaknut mešanjem u šejkeru, brzinom 170 obrtaja po minuti, na sobnoj temperaturi, $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Promena u sadržaju metala na sorbentima je praćena u toku 24 h. Eksperimenti su se odvijali u blago kiseljoj sredini (pH=5,5). Nakon sorpcionog perioda, sorbenti i rastvori su razdvojeni filtracijom pomoću filter papira (*MF-Millipore* membranski filter, poroznosti 0,45 μm). Sorbenti su sušeni na sobnoj temperaturi 24 h, a nakon toga na 105°C , u periodu od 2 h. Brzina sorpcije, praćenje kinetike

Brzina sorpcije, praćenje kinetike Cu^{2+} , Zn^{2+} i Ag^+ je ispitivana u šaržnom sistemu. Sorbenti (izmereni i aktivirani) su dovedeni u kontakt sa 100mL rastvora metala na temperaturi $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Sorpcija je praćena tokom 24 h. Alikvoti od 1mL su prikupljeni nakon: 2, 6, 12, 27, 42, 72, 192, 268, 314 i 1443 min od početnog kontakta aktivnog uglja i rastvora metala, odnosno nakon: 2, 7, 13, 18, 33, 63, 185, 242, 297 i 1418 min od početnog kontakta zeolita i rastvora metala. Nakon sorpcije, odnosno nakon 24 h, sorbenti i rastvori su razdvojeni, filtrirani i osušeni. Koncentracije jona metala u navedenim vremenskim periodima su izmerene pomoću plamenog spektrometra za atomsku apsorpciju.

Ispitivanje adsorpcionih izoterma rađeno je sa nekoliko različitih početnih koncentracija jona metala u rastvoru i ispitivana je njihova koncentracija u rastvoru nakon 24 h. Korišćeno je 0,1 g aktivnog uglja i 0,4 g zeolita. Za mešanje je korišćen šejker. Nakon 24 h uzorci su filtrirani, osušeni, izmereni i sačuvani.

Sorpcioni kapacitet q_t (mg/g) sorbenata za srebro, bakar i cink računa se pomoću izraza 12:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m_s} V_R \quad (12)$$

gde su q_t (mg/g) sorpcioni kapacitet sorbenta, C_0 (mg/L) početna koncentracija jona metala u rastvoru, C_t (mg/L) koncentracija jona metala u rastvoru u trenutku t , m_s (g) masa sorbenta i V_R (L) zapremina rastvora. Kapacitet je

specifična veličina svakog sorbenta koja zavisi od prirode materijala, ali takođe i od prirode adsorbata.

Efikasnost sorpcije ES (%) se određuje iz odnosa adsorbovane koncentracije i početne koncentracije jona u rastvoru i računa se pomoću jednačine 13:

$$ES = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (\%) \quad (13)$$

Za određivanje koncentracije srebra, bakra i cinka korišćen je plameni atomski apsorpcioni spektrometar (eng. FAAS) u „Anahem” laboratoriji u Beogradu i na Institutu za nuklearne nauke „Vinča”.

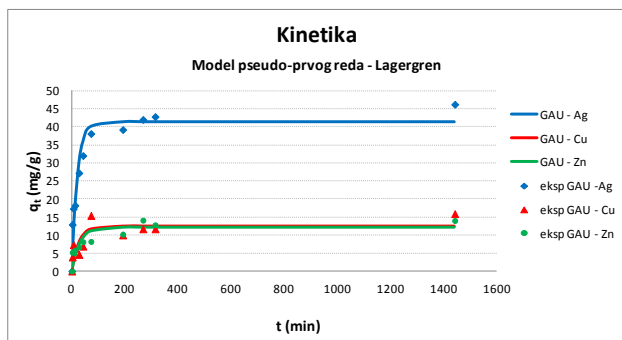
5. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati i diskusija prikazani su kroz analizu kinetike sorpcionih procesa i sorpcionih izoterma. Posebno su prikazani rezultati za pojedinačne rastvore metala u kontaktu sa svakim od sorbenata i rezultati za smešu sva tri metala u kontaktu sa sorbentima. Svi eksperimentalno dobijeni rezultati su „fitovani” u komercijalnom programskom paketu „DataFit” (Oakdale engineering, Oakdale, USA).

Kod ispitivanja kinetike sorpcije srebra na aktivnom uglju može se zaključiti da se više od 50 % sorpcionog procesa završava u prvih 45 min, odnosno da je uklonjeno više od polovine početne koncentracije jona srebra iz rastvora. Nakon 70 min koncentracija jona srebra na sorbentu neznatno se menja i dostiže se ravnotežna vrednost.

Brzina sorpcije srebra je brži proces od sorpcije bakra i cinka. Nakon 4 h iz rastvora je uklonjeno 50 % od početne koncentracije jona bakra u rastvoru, a za istu vrednost od početne koncentracije cinka potrebno je više od 24 h. Trend sorpcije za bakar i cink je veoma sličan, jer ova dva metala imaju sličan jonski prečnik (kao i hidratizirani jonski prečnik). Na slici 1 prikazani su rezultati kinetike srebra, bakra i cinka pri dejstvu aktivnog uglja kao sorbenta, uz model pseudo-prvog reda (Lagergren). U tabeli 1 prikazane su izmerene vrednosti koncentracije jona rastvoru svakog metala i efikasnost uklanjanja.

Kod kompetitivne sorpcije jona srebra, bakra i cinka uočena je veća brzina sorpcionih procesa, u odnosu na pojedinačnu sorpciju istih jona. Ovo je posledica prisustva većeg broja jona u rastvoru, odnosno veće jonske snage koja predstavlja pogonsku silu za odvijanje procesa sorpcije.



Slika 1. Modelovanje kinetike sorpcije srebra, bakara i cink-jona na aktivnom uglju (model pseudo-prvog reda)

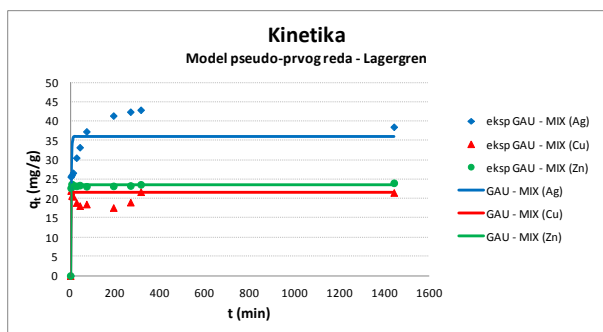
Nakon svega 2 min adsorbuje se više od 50 % jona srebra iz rastvora, dok je za istu efikasnost ulanjanja jona bakara i cinka potrebno više od 24 h. Uočljiv je mnogo veći afinitet aktivnog uglja prema jonima srebra, što se može objasniti manjim jonskim radijusom jona srebra u odnosu na bakara i cink.

Na slici 2 prikazani su rezultati analize kinetičkih parametara za smešu srebra, bakara i cinka uz aktivni uglj, primenom modela pseudo-prvog reda (Lagergren).

U tabeli 2 prikazane su izmerene vrednosti koncentracija jona u rastvoru u smeši i efikasnost uklanjanja jona.

Tabela 1. Efikasnost sorpcije jona metala u kontaktu sa aktivnim ugljem

t (min)	GAU - Ag			GAU - Cu			GAU - Zn		
	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)
0	608	0	0,00	223	0	0,00	362	0	0,00
2	479	129	21,22	184	39	17,49	310	52	14,36
6	435	173	28,45	150	73	32,74	309	53	14,64
12	426	182	29,93	159	64	28,70	304	58	16,02
27	336	272	44,74	177	46	20,63	295	67	18,51
42	288	320	52,63	154	69	30,94	281	81	22,38
72	227	381	62,66	69	154	69,06	280	82	22,65
192	216	392	64,47	123	100	44,84	260	102	28,18
268	188	420	69,08	106	117	52,47	221	141	38,95
314	180	428	70,39	106	117	52,47	234	128	35,36
1443	146	462	75,99	64	159	71,30	222	140	38,67



Slika 2. Modelovanje kinetike sorpcije smeše srebra, bakara i cink-jona na aktivnom uglju (model pseudo-prvog reda)

Kod ispitivanja kinetike sorpcije srebra na zeolitu u prvih sat vremena adsorbivano je oko 35 % od početne koncentracije jona srebra u rastvoru, a u naredna dva

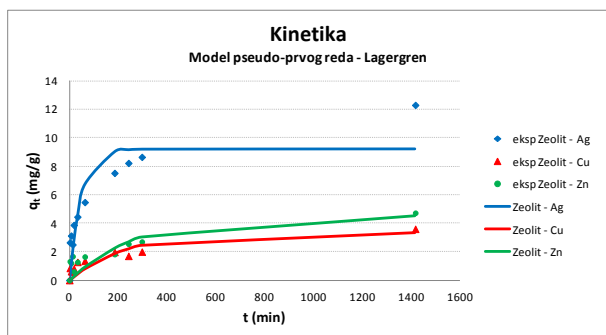
sata adsorbivano je 20 % od koncentracije koja je preostala, odnosno ukupno 50 % od početne koncentracije jona. Ravnotežna koncentracija jona srebra u kontaktu sa zeolitom dostignuta je nakon 3 h od početka eksperimenta.

Kod bakara i cinka sorpcija je još sporija. Nakon 5 h dostignuto je uklanjanje od 40 %, a nakon 24 h ta vrednost iznosi 65 % od početne koncentracije jona bakara i cinka u rastvorima. Bolje je uklanjanje kod cinka nego kod bakara, ali je trend sorpcije sličan. Sorpcija srebra znatno je brža od sorpcije bakara i cinka. Kinetika sorpcije srebra, bakara i cinka na zeolitu je prikazana na slici 3.

U tabeli 3 prikazane su promene koncentracije jona u rastvoru svakog metala pojedinačno, kao i efikasnost uklanjanja jona.

Tabela 2. Efikasnost sorpcije jona metala u smeši uz aktivni ugalj

t (min)	GAU - MIX Ag			GAU - MIX Cu			GAU - MIX Zn		
	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)
0	489	0	0,00	535	0	0,00	628	0	0,00
2	233	256	52,35	315	220	41,12	401	227	36,15
6	229	260	53,17	328	207	28,69	391	237	37,74
12	223	266	54,40	330	205	38,32	394	234	37,26
27	184	305	62,37	346	189	35,33	396	232	36,94
42	157	332	67,89	354	181	33,83	394	234	37,26
72	116	373	76,28	350	185	34,58	397	231	36,78
192	75	414	84,66	359	176	32,90	396	232	36,94
268	65	424	86,71	345	190	35,51	395	233	37,10
314	60	429	87,73	318	217	40,56	392	236	37,58
1443	104	385	78,73	320	215	40,19	388	240	38,22



Slika 3. Modelovanje kinetike sorpcije srebra, bakar i cink-jona na zeolitu (model pseudo-prvog reda)

Analiza rezultata kinetike sorpcije smeše srebra, bakra i cinka sa zeolitom pokazala je da se sorpcija odvija znatno brže u smeši nego kada se ispituje pojedinačna sorpcija ovih metala. Kada se analizira kinetika sorpcije za smešu jona srebra, bakra i cinka sa zeolitom, dobijena preko modela pseudo-drugo reda, uočava se da je kinetika bakra sporija u periodu od 33. do 297. min. U prvih 30 min sorbuje se oko 50% jona srebra, dok modeliranje kod cinka pokazuje da se još brže dostiže ravnotežna koncentracija.

Tabela 3. Efikasnost sorpcije jona metala pri dejstvu sa zeolitom

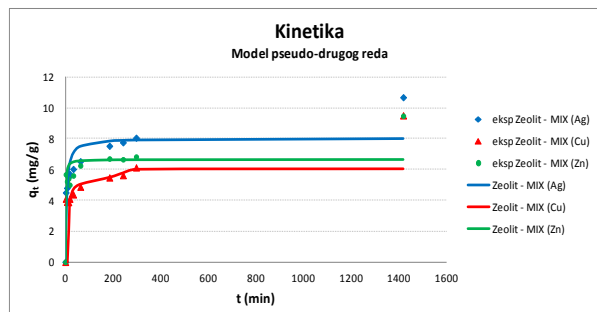
t (min)	Zeolit - Ag			Zeolit - Cu			Zeolit - Zn		
	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	c_{caps} (mg/L)	ES (%)
0	608	0	0,00	223	0	0,00	362	0	0,00
2	502	106	17,43	189	34	15,25	309	53	14,64
7	483	125	20,56	198	25	11,21	314	48	13,26
13	508	100	16,45	200	23	10,31	295	67	18,51
18	453	155	25,49	191	32	14,35	338	24	6,63
33	430	178	29,28	172	51	22,87	311	51	14,09
63	389	219	36,02	169	54	24,22	296	66	18,23
185	307	301	49,51	144	79	35,43	289	73	20,17
242	279	329	54,11	155	68	30,49	260	102	28,18
297	262	346	56,91	143	80	35,87	254	108	29,83
1418	116	492	80,92	79	144	64,57	173	189	52,21

Na slici 4 je prikazan model pseudo-drugog reda kinetike sorpcije smeše bakra, cinka i srebra uz zeolit kao sorbent. U tabeli 4 prikazane su promene koncentracije jona u rastvoru u okviru smeše, kao i efikasnost uklanjanja jona.

Za analizu izoterma korišćena su tri teorijska adsorpciona modela: *Freundlich*, *Langmuir* i *Jovanović*. Pomoću „DataFit“-a eksperimentalni rezultati su „fitovani“ i dobijeni su traženi parametri ovih modela.

Analizom podataka dobijenih modelom *Freundlicha* uočava se da sa povećanjem ravnotežne koncentracije jona u rastvoru nakon 24 h sorpcije povećava i ravnotežni kapacitet sorbenta. Za istu ravnotežnu koncentraciju jona u rastvoru, granulirani aktivni uglj

ima mnogo veći afinitet prema srebru nego prema bakru i cinku. Sorpcioni kapaciteti su najveći za srebro.



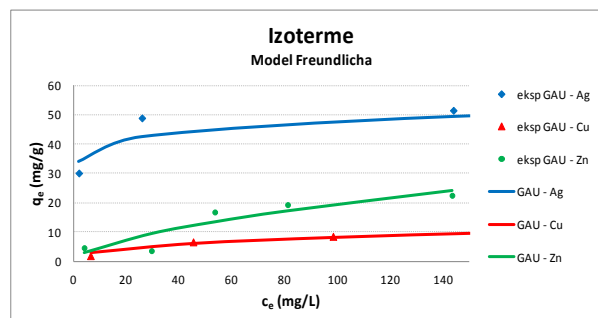
Slika 4. Modelovanje kinetike sorpcije smeše srebra, bakar i cink-jona na zeolitu (model pseudo-drugog reda)

Tabela 4. Efikasnost sorpcije jona metala u smeši pri dejstvu sa zeolitom

t (min)	Zeolit - MIX Ag			Zeolit - MIX Cu			Zeolit - MIX Zn		
	c_t (mg/L)	C_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	C_{caps} (mg/L)	ES (%)	c_t (mg/L)	C_{caps} (mg/L)	ES (%)
0	489	0	0,00	535	0	0,00	628	0	0,00
2	309	180	36,81	371	164	30,65	401	227	36,15
7	297	192	39,26	379	156	29,16	419	209	33,28
13	269	220	44,99	380	155	28,97	412	216	34,39
18	261	228	46,63	371	164	30,65	428	200	31,85
33	248	241	49,28	360	175	32,71	404	224	35,67
63	228	261	53,37	340	195	36,45	378	250	39,81
185	188	301	61,55	316	219	40,93	360	268	42,68
242	179	310	63,39	310	225	42,06	362	266	42,36
297	167	322	65,85	290	245	45,79	355	273	43,47
1418	62	427	87,32	155	380	71,03	249	379	60,35

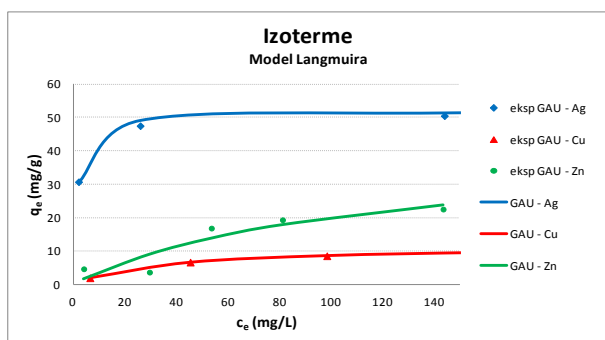
Pri nižim ravnotežnim koncentracijama cinka i bakra, aktivni uglj ima neznatne razlike sorpcionog kapaciteta, dok se sa povećanjem ravnotežnih koncentracija ova razlika neprestano uvećava što je i prikazano na slici 5.

Ukoliko se uporede rezultati dobijeni modelom *Langmuira* (prikazano na slici 6) sa modelom *Freundlicha* (slika 5), trend ravnotežnog sorpcionog kapaciteta za aktivni uglj u odnosu na cink i bakar približno je jednak u oba modela. Sorpcioni kapacitet aktivnog uglja za srebro konvergira određenoj vrednosti za bilo koje dalje povećanje ravnotežne koncentracije, što nije bilo uočljivo iz Freundlich-ovog modela.

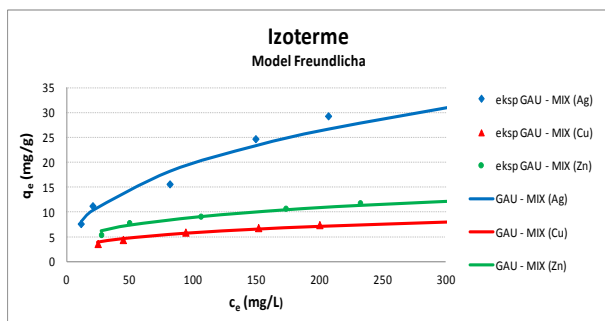


Slika 5. Model Freundlichove sorpcione izoterme za srebro, bakar i cink u pojedinačnim rastvorima u kontaktu sa aktivnim ugljem

Ukoliko se analizira smeša jona (prikazano na slici 7) po modelu *Freundlich*-a, uočava se drugačije ponašanje srebra, bakra i cinka nego kod analize pojedinačnih jona u rastvoru. Pri nižim ravnotežnim koncentracijama jona u rastvoru, aktivni uglj ima nešto veći sorpcioni kapacitet za srebro nego za bakar i cink, ali u smeši ta razlika nije tako velika kao pri analizi pojedinačnih rastvora. Aktivni uglj ima veći sorpcioni kapacitet za cink nego za bakar i ta razlika je približno konstantna za sve vrednosti ravnotežne koncentracije.



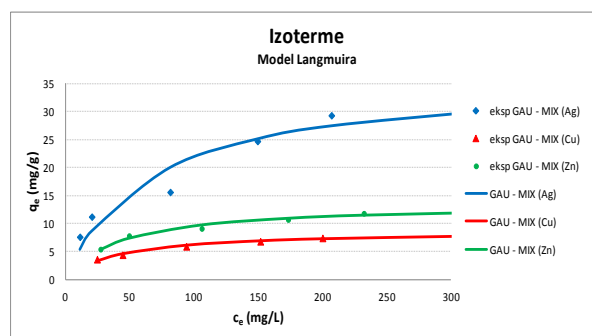
Slika 6. Model Langmuirove sorpcione izoterme za srebro, bakar i cink u pojedinačnim rastvorima u kontaktu sa aktivnim ugljem



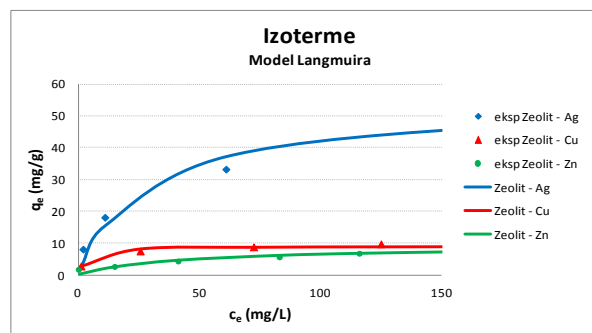
Slika 7. Model Freundlichove sorpcione izoterme za smešu srebra, bakra i cinka u kontaktu sa aktivnim ugljem

Kao i kod modela *Freundlich*a, model *Langmuira* pokazuje rast ravnotežnog sorpcionog kapaciteta aktivnog uglja pri povećanju ravnotežne koncentracije. Za ovaj model dobijaju se malo veće vrednosti kapaciteta, ali je trend vrlo sličan. Model *Langmuira* za smešu metala pri dejstvu sa aktivnim ugljem prikazan je na slici 8.

U slučaju kada je kao sorbent korišćen zeolit, kao i kod aktivnog uglja, vidi se da se sa povećanjem ravnotežne koncentracije jona u rastvorima povećava i ravnotežni kapacitet zeolita. Može se jasno uočiti da za istu ravnotežnu koncentraciju jona u rastvoru, zeolit ima mnogo veći afinitet prema srebru nego prema bakru i cinku. Sorpcioni kapaciteti su najveći za srebro. Za razliku od aktivnog uglja koji ima veći afinitet prema cinku nego prema bakru, sorpcioni kapacitet zeolita je veći za bakar nego za cink. Ta razlika nije velika, ali je približno jednaka za bilo koju ravnotežnu koncentraciju jona u rastvoru ovih metala. Pri manjim ravnotežnim koncentracijama postoji neznatno povećanje ravnotežnog kapaciteta, ali od 80 mg/L ravnotežni kapacitet zeolita postaje konstantan i za bakar i za cink i to je prikazano na slici 9.

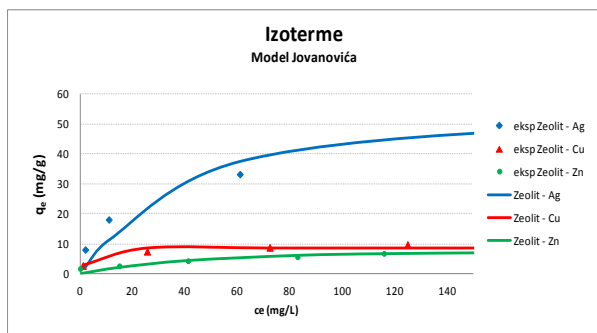


Slika 8. Model Langmuirove sorpcione izoterme za smešu srebra, bakra i cinka u kontaktu sa aktivnim ugljem



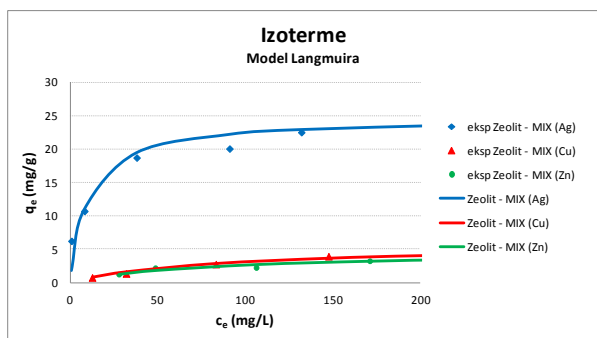
Slika 9. Model Langmuirove sorpcione izoterme za srebro, bakar i cink u pojedinačnim rastvorima u kontaktu sa zeolitom

Rezultati analize po modelu *Jovanovića* se ne razlikuje značajno od modela *Langmuira* i prikazani su na slici 10.



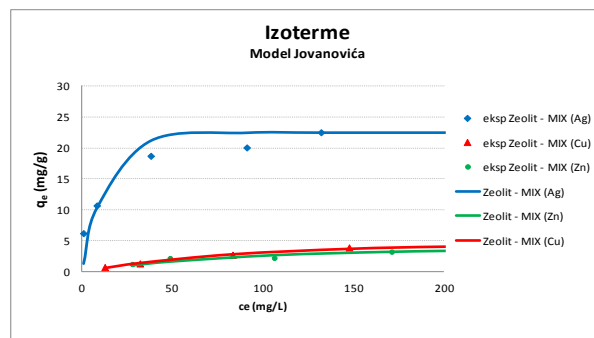
Slika 10. Model Jovanovićeve sorpcione izoterme za srebro, bakar i cink u pojedinačnim rastvorima u kontaktu sa zeolitom

Kod analize rezultata smeše metala, po modelu *Langmuira*, koji su prikazani na slici 5.18, uočava se da se sa malim porastom ravnotežne koncentracije jona srebra u rastvoru, dolazi do velikog povećanja ravnotežnog kapaciteta zeolita. Ovakvo ponašanje zeolita se odnosi na ravnotežne koncentracije do 50 mg/L, dok za veće vrednosti koncentracije jona u rastvoru dolazi samo do blagih povećanja ravnotežnog kapaciteta. Zeolit ima mnogo veći afinitet prema srebru nego prema bakru i cinku. Ravnotežni sorpcioni kapacitet zeolita za bakar i cink je skoro identičan za širok raspon ravnotežnih koncentracija ovih jona u rastvoru što je prikazano na slici 11.



Slika 11. Model Langmuirrove sorpcione izoterme za smešu srebra, bakra i cinka u kontaktu sa zeolitom

Za smešu srebra, bakra i cinka, uočava se da ravnotežni kapacitet zeolita za srebro konvergira vrednosti od 22,5 mg/g pri većim ravnotežnim koncentracijama. Izraženi afinitet zeolita prema srebru uočava se na izotermama prikazanim na slici 12. Zeolit ima veći ravnotežni kapacitet za bakar nego za cink, ali su te razlike zanemarljive.



Slika 12. Model Jovanovićeve sorpcione izoterme za smešu srebra, bakra i cinka u kontaktu sa zeolitom

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu analizirano je uklanjanje jona srebra, bakra i cinka iz vodenih rastvora primenom različitih sorbenata. Korišćeni su prirodni zeolit - klinoptilolit (Mala Bare, Rumunija) i aktivni uglj (Miloje Zakić, Kruševac, Srbija). Cilj rada je da se uporede efikasnosti oba sorbenta i ispitaju mogućnosti primene zeolita kao alternative za aktivni uglj. Proces sorpcije ispitivan je za svaki par, metal-sorbent, pojedinačno, kao i u smeši analiziranih jona metala (kompetitivna sorpcija). Efikasnost procesa praćena je preko sorpcionih kapaciteta materijala (izraženim u mg adsorbovane supstance po g sorbenta) ili promenom koncentracije jona u rastvoru pre i nakon uklanjanja (izraženo u %).

Poređenjem sorpcione efikasnosti aktivnog uglja i zeolita, uočene su veoma slične vrednosti za uklanjanje Ag^+ i Cu^{2+} jona. Značajna razlika primećena je kod uklanjanja Zn^{2+} -jona - prirodni zeolit ima izražen afinitet prema jonu cinka u odnosu na aktivni uglj. Nakon 24 h od početka sorpcije, primenom aktivnog uglja uklonjeno je 76 % Ag^+ , 71 % Cu^{2+} i 39 % Zn^{2+} -jona. Korišćenjem zeolita, efikasnost sorpcionog procesa (24h) zabeležena je u sledećem poretku: 81 % Ag^+ , 65 % Cu^{2+} i oko 52 % Zn^{2+} -jona. U slučaju sorpcije jona metala iz rastvora njihove smeše, efikasnost uklanjanja prirodnim zeolitom je veća kod svih jona: 87 % Ag^+ , 71 % Cu^{2+} i oko 60 % Zn^{2+} -jona. Primenom aktivnog uglja, efekat kompetitivne sorpcije se negativno odražava na efikasnost uklanjanja jona Cu^{2+} (40 %) u odnosu na pojedinačno uklanjanje (71 %), dok se kod Ag^+ i Zn^{2+} -jona efikasnost nije značajno promenila. Kompetitivna sorpcija pokazuje pozitivan efekat kod prirodnog zeolita - povećanje sorpcione efikasnosti kod svih jona. Na osnovu ovako upoređenih vrednosti, prirodni zeolit se pokazao kao

sorbent visoke efikasnosti. Međutim, izbor sorbenta i optimalnost hemijskog procesa zavisi od brzine hemijske reakcije.

Promena sorpcionog kapaciteta u jedinici vremena prikazana je kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Prema analizi ovih podataka i parametara modela, uočeno je da izbor modela ne utiče na interpretaciju podataka. Kod oba kinetička modela dobijen je sličan trend sorpcije. Kod pojedinačne sorpcije, za uklanjanje 50 % jona iz rastvora, primenom aktivnog uglja potrebno je 45 min za Ag^+ , 4 h za Cu^{2+} i 24 h za Zn^{2+} jone. Kinetika kod prirodnog zeolita odvija se sporije kod Ag^+ , a brže kod Cu^{2+} -jona. Za uklanjanje 50 % jona iz rastvora, potrebno je 3 h za Ag^+ , 30 min za Cu^{2+} i 24 h za Zn^{2+} jone. Analizom kinetike kompetitivne sorpcije, uočen je izražen afinitet oba materijala prema Ag^+ -jonima (znatno brža sorpcija u odnosu na Cu^{2+} i Zn^{2+} jone, prisutne u smeši). Primenom aktivnog uglja kod kompetitivne sorpcije, nakon svega 2 min vezuje se više od 50 % Ag^+ -jona, dok se ista efikasnost sorpcije primenom zeolita postiže u vremenu od 30 min. Uticaj drugih jona u rastvoru najviše se odražava na kinetiku Cu^{2+} -jona (smanjuje brzinu sorpcije, odnosno povećava kontaktno vreme i do 50 puta), dok je brzina uklanjanja Zn^{2+} -jona nepromenjena. Kod oba sorbenta (za slučaj uklanjanja jona iz smeše), za uklanjanje 50 % Cu^{2+} i Zn^{2+} -jona potrebno je više od 24 h.

Ravnotežna količina adsorbovanih čestica, na sobnoj temperaturi, analizirana je primenom različitih modela adsorpcionih izoterma (Freundlich, Langmuir i Jovanović). Sva tri modela pokazala su sličan trend, odnosno ukazala su na sledeće: (i) sa povećanjem ravnotežne koncentracije, povećava se sorpcioni kapacitet (kod pojedinačne i kod kompetitivne sorpcije), (ii) kod aktivnog uglja smanjuje se sorpcioni kapacitet za Ag^+ -jone u smeši u odnosu na pojedinačno uklanjanje, dok kod zeolita to nije uočeno. Nasuprot tome, prisustvo Cu^{2+} i Zn^{2+} -jona podstiče efikasnije uklanjanje jona srebra primenom zeolita, (iii) sorbenti pokazuju različiti afinitet prema Cu^{2+} i Zn^{2+} -

jonima (aktivni ugalj ima veći sorpcioni kapacitet za Zn^{2+} -jone, a zeolit ima veći afinitet za uklanjanje Cu^{2+} -jona).

Na osnovu dobijenih, prikazanih i analiziranih rezultata sorpcionih procesa, može se zaključiti da se prirodni zeolit može koristiti kao efikasan sorbent za uklanjanje jona metala Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} , i kao adekvatna zamena za aktivni ugalj u različitim procesima prečišćavanja industrijskih otpadnih voda.

LITERATURA

- [1] Đorđević S. (1983): Fizička hemija 2, TMF, Univerzitet u Beogradu, Beograd
- [2] Milisavljević I. (2013): Dobijanje adsorbenta za uklanjanje arsena iz vode modifikacijom sepiolita mangan(IV)-oksidom, Master rad, TMF, Univerzitet u Beogradu, Beograd
- [3] Vasanth Kumar K., Sivanesan S. (2006): Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of linear and non-linear method, Anna University, India
- [4] Momčilović M. Z. (2012): Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora, Doktorska disertacija, PMF, Univerzitetu Nišu, Niš
- [5] Kinniburgh D. G. (1986): General purpose adsorption isotherms, Hydrogeology research group, British geological survey, Wallingford, U.K.
- [6] Alberti G., Amendola V., Pesavento M., Biesuz R. (2012): Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena, Università di Pavia, Italija
- [7] Poleti D. (1992): Opšta hemija 2. deo, TMF, Univerzitet u Beogradu, Beograd

COMPETITIVE SORPTION OF SILVER, ZINC AND COPPER IONS ON DIFFERENT TYPES OF SORBENT

by

Alen GUŠA¹, Maja ĐOLIĆ², Branislava LEKIĆ¹, Vladana RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ¹¹Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade²Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu,

Summary

In this master thesis the sorption of heavy metals on activated carbon and zeolite was analyzed. The chosen heavy metals (Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}) have been analyzed separately and as a mixture in order to check their sorption affinity toward granulated active carbon (GAC) and natural zeolite. These heavy metals are commonly found in some industrial wastewater and they need to be removed from effluent in order to protect environment. Heavy metals in solid phase are treated as solid waste materials that go on other ways of treatment.

Granulated active carbon is widely used and efficient, but also expensive, and natural sorbents (such as zeolite) are low-cost and easily found in nature. The idea is to compare and try to change GAC with zeolite, if it proves to be efficient enough.

The sorption capacity (efficiency of removal) and kinetics of sorption process (removal efficiency with time period) have been analyzed. Sorption efficiency has been analyzed through sorption kinetics and sorption isotherms. Sorption kinetics has been analyzed by using two models of kinetics: Pseudo-first order model (*Lagergren* model) and pseudo-second order model. Sorption isotherms have been analyzed by using three different isotherm models: *Freundlich* model, *Langmuir* model and *Jovanovic* model. For

processing of results „DataFit” (Oakdale engineering, USA) was used and data in the fifth chapter, "Results and discussion", are obtained by using this software. Analysis of samples was carried out in a flame atomic absorption spectrometers in "Anahem" laboratory and at the Institute of Nuclear Sciences "Vinca". Sample preparation, solutions and execution of experiments was carried out in the laboratory of Civil Engineering, University of Belgrade.

By analyzing the results of sorption kinetics, it was found that both sorbent have the greatest affinity for silver and that the adsorption of silver occurs at a higher speed than the adsorption of copper and zinc. Competitive sorption showed that 50 % of silver ions from a mixture was adsorbed after 2 min in contact with activated carbon. Using zeolite as a sorbent, this time was increased to 30 min. For the adsorption of the same amount (50%) of copper and zinc ions from the mixture took more than 24 hours. All kinetic models and models of isotherms showed a similar trend. Experiments have shown that zeolite possesses sufficient sorption efficiency to replace the activated carbon in the process of purification of industrial waste water.

Keywords: sorption, activated carbon, zeolite, heavy metals, sorption kinetics, sorption isotherms

Redigovano 24.11.2015.