

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ
UDK 546.56:541.135]:549.67
Научни рад

Технички факултет у Бору – Универзитет у Београду, В.Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

СОРПЦИЈА БАКРА НА ПРИРОДНОМ И МОДИФИКОВАНОМ ЗЕОЛИТУ

COPPER SORPTION BY NATURAL AND MODIFIED ZEOLITE

**Соња Милићевић[#], Александра Даковић, Владан Милошевић,
Милан Краговић, Срђан Матијашевић**

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина,
Франше д'Епера 86, 11000 Београд, Србија

ИЗВОД

У овом раду су приказани резултати уклањања јона бакра из водених раствора сорпцијом на природном и зеолиту модификованом са амонијум јонима (NH_4^+ зеолит).

Кинетика сорпције бакра на природном и NH_4^+ зеолиту је показала да процес сорпције у оба случаја започиње брзом реакцијом и да се највећа количина бакра сорбује у првих 15 минута. У односу на природни зеолит, NH_4^+ зеолит показује значајно више уклањање бакра. Испитивање сорпције бакра на природном и NH_4^+ зеолиту је праћено и кроз одређивање адсорпционих изотерми. Експериментални подаци су фитовани према различитим моделима, и најбоље слагање је постигнуто са Фројндлиховим и Лангмировим моделом (коэффициент слагања 0.99).

Кључне речи: сорпција, зеолит, амонијак, бакар.

ABSTRACT

In this paper the ability of natural and zeolite modified with ammonium ions (NH_4^+ zeolite) to remove copper from aqueous solution was studied.

Kinetics of copper sorption showed that sorption by natural and NH_4^+ zeolite begin fast, and that the most of the copper was removed by both sorbents within first 15 minutes. Compared to the natural zeolite, NH_4^+ zeolite achieved much higher sorption of copper. Sorption of copper by both sorbents followed a nonlinear type of isotherm. The experimental data were fitted by different models and the best fit was obtained by Freundlich and Langmuir model (correlation coefficient 0.99).

Key words: sorption, zeolite, ammonium, copper.

[#] Особа за контакт: s.milicevic@itnms.ac.rs

УВОД

Светски тренд константног повећања људске популације сразмерно прати и прогрес светске индустрије, што за последицу има и драстично повећање количине отпадних вода. Последњих деценија, пречишћавање индустријских отпадних вода је постало приоритет у истраживањима везаним за заштиту животне средине, јер загађење природних вода у великој мери угрожава равнотежу екосистема, а самим тим и живи свет.

Посебан проблем за екологију представљају отпадне воде настале у индустрији прераде токсичних метала (Cu, Pb, Zn), која у нашој земљи има дугу традицију. С обзиром на велику количину отпадних вода које прате ову индустрију,

неопходно је да технологија пречишћавања буде што ефикаснија, еколошки прихватљива а истовремено и економски исплатива.

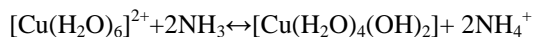
Постоје бројне студије које се односе на решавање проблема уклањања металних јона присутних у водама применом разних процеса као што су коагулација и преципитација, реверзна осмоза, јонска измена и коришћење разних адсорбената.^{1,2} Као могуће решење, у последње време намеће се зеолит, минерал који се већ показао као ефикасан сорбент за многа органска и неорганска загађења, а спада у економски исплативе и распрострањене сировине.³

ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ

Зеолити су кристални хидратисани алумосиликати који спадају у групу тектосиликата. Структура тектосиликата је образована од SiO_4 тетраедара који све кисеонике деле са суседним тетраедрима, стварајући тродимензиони скелет. Тетраедри су међусобно повезани чинећи структуру зеолита богату каналима и шупљинама. Зависно од димензија канала, зеолити поседују особине да пропуштају молекуле или јоне димензија мањих од димензија канала док молекуле већих димензија задржавају. Због тога се зеолити често називају молекулским ситима. Услед изоструктурне замене четворовалентног Si са тровалентним Al, алумосиликатна мрежа зеолита постаје негативно наелектрисана, а овај вишак негативног наелектрисања компензован је једновалентним и/или двовалентним алкалним и земноалкалним катјонима (Na, K, Ca, Mg).⁴ Неоргански компезујући катјони омогућавају сорпцију других катјона механизмом катјонске измене.⁵ Пречишћавање отпадних вода методом јонске измене у последње време

добија све већи значај обзиром да се овом методом могу издвојити јони метала који се даље могу превести у облик погодан за уклањање и рециклажу. Такође, да би се повећао сорпциони капацитет зеолита према специфичном загађивачу, површина зеолита се може модификовати са неорганским или органским катјонима.

Сорпција бакарних јона из водених раствора на зеолиту се одвија механизмом катјонске измене, међутим, како је у претходним истраживањима одређено, максимални степен уклањања бакра на природном зеолиту, за концентрације које одговарају концентрацији бакра у отпадним водама, не прелази 40%. Познато је да зеолит поседује велики афинитет ка NH_4^+ јонима и да се методом јонске измене неоргански изменљиви катјони у зеолиту могу у потпуности заменити са амонијум јоном. С друге стране, ако се у раствор бакарних соли дода мала количина амонијум-хидроксида, доћи ће до стварања хидроксида бакра:



Међутим уколико се амонијум хидроксид дода у вишку, долази до замене лиганда који окружују бакарни јон, раствара се талог и настаје растворни комплекс тетраамин-диаквабакар (II) јона према једначини:



На основу изнетог, намеће се идеја модификације зеолита NH_4^+ јонима у циљу повећања афинитета зеолита према бакар јонима. У овом раду је извршена модификација природног зеолита са амонијум јонима. Циљ истраживања је био испитивање могућности примене природног и модификованог зеолита (NH_4^+ зеолит) за пречишћавање "плавих" отпадних вода, које садрже јоне бакра.

МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

Као полазна сировина, у експериментима, коришћен је природни зеолит из лежишта Врањска Бања (Србија). Семиквантитативном ренгенском анализом је одређено да је у полазном узорку као доминантна фаза присутан минерал клиноптилолит, код су пратеће компоненте присутни кварц, фелдспат и пирит. Млевењем и мокрим поступком класирања издвојена је фракција < 43 μm која је коришћена у експериментима.

Квантитативна хемијска анализа полазног узорка зеолита урађена је на атомском адсорпционом спектрофотометру (ААС) "Perkin Elmer 703" након разарања узорка топљењем. Укупан капацитет катјонске измене зеолита, односно концентрације, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , су одређене на ААС.

Модификација природног зеолита са NH_4^+ јона је урађена на следећи начин: 10g природног зеолита је третирано са 100 ml 1M NH_4Cl . Суспензија је мешана 2 h и остављена у контакту 24 h на собној температури. Поступак је поновљен 3 пута додавањем нових количина свеже припремљеног NH_4Cl . Након модификовања, изорак је испиран дестилованом

водом до негативне реакције на Cl^- јоне и осушен 24 h на 40°C.

Термичке анализе (DTA/TGA) полазног и NH_4^+ зеолита су урађене на апарату NETZSCH 409 EP. Узорци су термички третирани у распону температура од 20-700°C, при брзини загревања 10°C/min, у струји ваздуха.

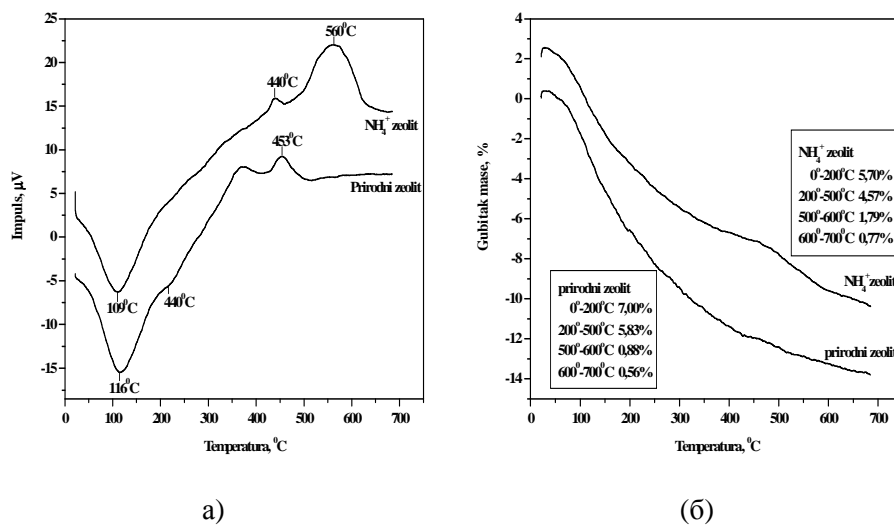
Природни, као и добијени NH_4^+ -зеолит су коришћени у експериментима сорпције Cu (II) јона. Кинетика сорпције Cu (II) јона на оба узорка је испитивана третирањем 1g узорка са 100 ml воденог раствора бакра концентрације 300 mg/l, у временском интервалу од 5 до 120 минута. Након истека реакционог времена, суспензије су филтриране и у филтрату су одређене несорбоване концентрације бакра. За одређивање сорпционих изотерми кориштени су раствори бакра различитих концентрација (35 - 825 mg/l). Експерименти су рађени на следећи начин: 100 ml воденог раствора бакра је мешано са 2g сваког сорбента у временском периоду од 24 h, на собној температури. Узорци су затим филтрирани и у филтратима је одређена несорбована количина бакра. У свим експериментима, полазне и несорбоване концентрације бакра су одређене на ААС.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У реакцијама јонске измене битан параметар је капацитет катјонске измене зеолита. У полазном узорку зеолита су одређени врста и садржај неорганских измењивих катјона. Одређено је да је у узорку доминантан јон у измењивом положају јон Ca^{2+} (85meq/100g), затим следе јони Na^+ (23,5meq/100g), Mg^{2+} (22meq/100g) и K^+ (15,5meq/100g) који су присутни у

мањим количинама. Укупан капацитет катјонске измене зеолита, одређен као сума измењивих катјона износи 146 meq/100g.

Термичке анализе (DTA/TG) полазног зеолита и NH_4^+ зеолита су урађене да би се пратиле промене до којих је дошло третирањем природног зеолита са амонијум јонима. Резултати термичких анализа су приказани на Слици 1а и б.



Слика 1 Термички DTA (а) и TG (б) дијаграми природног и NH_4^+ зеолита

Клиноптилолите уопште, карактерише велик, нагли губитак масе, на TG дијаграмима у температурној области до 300 $^{\circ}\text{C}$, који прати знатно спорији губитак масе при даљем загревању. Промена масе потиче од отпуштања воде везане за различите катјонске центре у каналима зеолита (дехидратације) која је праћена ендотермним максимумима на DTA дијаграмима и споре дехидроксијације која се одиграва на вишим температурама и која је праћена постепеним губитком масе без појаве ефеката на DTA дијаграмима. Тако, у температурној области до 300 $^{\circ}\text{C}$, на DTA дијаграму полазног узорка зеолита (Слика 1а) се запажа оштар ендотермни максимум на температури 114 $^{\circ}\text{C}$ са превојем на 211 $^{\circ}\text{C}$. Ови пикови се односе на процес дехидратације. Поред ендотермних макси-

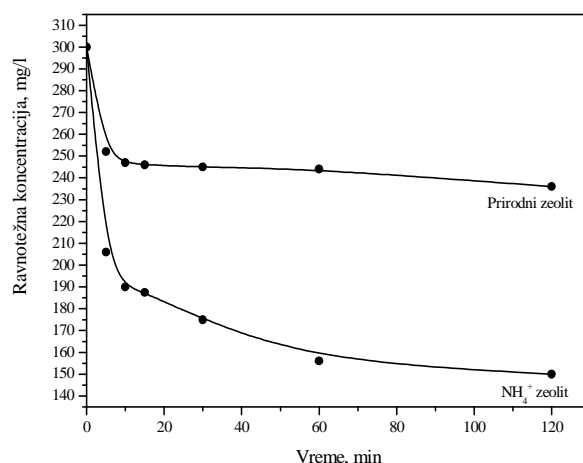
мума, на DTA дијаграму полазног зеолита се запажа и егзотермни максимум на температури 458 $^{\circ}\text{C}$ који потиче од оксидације пирита који је као нечистоћа присутан у полазном узорку зеолита. Ендотермни максимум са превојем и егзотермни максимум су карактеристични за природни зеолит - клиноптилолит из лежишта Златокоп у околини Врањске Бање. На DTA дијаграму NH_4^+ зеолита (Слика 1а), поред ендотермног максимума на температури 109 $^{\circ}\text{C}$ који се односи на дехидратацију, егзотермног максимума на 440 $^{\circ}\text{C}$ који потиче од оксидације пирита, се запажа и широк егзотермни максимум на 560 $^{\circ}\text{C}$. Томазовић и сарадници [6] су извршили модификацију природног зеолита лежишта Златокоп (Врањска Бања, Србија) са NH_4^+ јонима и на DTA дијаграму

модификованог зеолита запазили ендотермни максимум на 256°C и егзотермни максимум на 530°C. Аутори су указали да ендотермни максимум потиче од ослобађања воде, као и делимичну десорпцију слабо сорбованог амонијум јона у форми NH₃. Егзотермни максимум на 530°C, аутори приписују оксидацији ослобођеног чврсто сорбованог амонијака са кисеоником из ваздуха у оксиде азота. Појава егзотермног максимума на 560°C на ДТА дијаграму NH₄⁺ зеолита (Слика 1а) указује на оксидацију чврсто сорбованог амонијум јона из канала зеолита. Овај процес је праћен порастом губитка масе у температурној области од 450° до 600°C (Слика 1б). Резултати термичких анализа указују да је процесом јонске измене дошло до замене неорганских катјона у каналима зеолита са NH₄⁺ јонима.

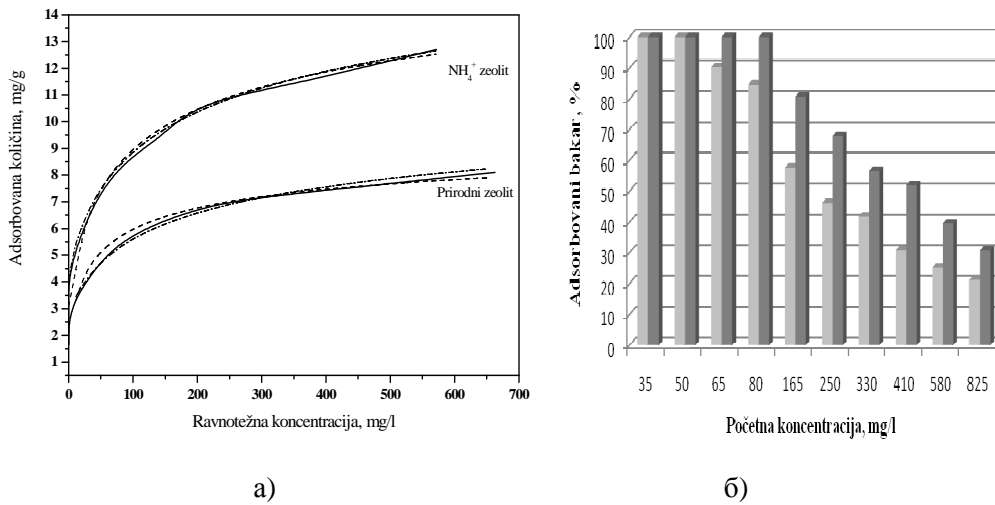
Резултати кинетике сорпције бакра на природном и NH₄⁺ зеолиту су приказани на Слици 2. Са Сlike 2, се може видети да процес сорпције бакра на оба узорка започиње брзом реакцијом, при којој се највећи део бакра сорбује у првих 15 минута. Након овог брзог процеса следи знатно спорији процес (временски интервал од 20 - 90 минута) у којем долази до даље сорпције бакра. При овим експериме-

нталним условима, максимална сорбована количина бакра на природном зеолиту износи 6,35mg/g, док на NH₄⁺ зеолиту максимална сорбована количина бакра достиже вредност од 15,24 mg/g.

Сорпција бакра на природном и NH₄⁺ зеолиту је праћена и кроз одређивање сорпционих изотерми. Сорпционе изотерме, одређене као сорбоване количине бакра (mg/g) у зависности од равнотежне концентрације бакра у раствору након сорпције на природном и NH₄⁺ зеолиту (mg/g), су приказане на Слици 3а, док је проценат уклањања бакра на овим адсорбентима приказан на Слици 3б. Са Сlike 3а се види да са повећањем почетне концентрације бакра у раствору, расте и количина сорбованог бакра на оба сорбента. Ипак, знатно виша сорпција бакра је постигнута модификацијом зеолита са NH₄⁺ јонима. Такође, са Сlike 3а се може видети, да се сорпција бакра на природном и NH₄⁺ зеолиту може описати нелинерним сорпционим изотермама, па су експериментални подаци фитовани у целом опсегу концентрација према Лангмир и Фројндлих сорпционим изотермама. Параметри сорпционих изотерми су приказани у Табели 1.



Слика 2 Кинетика сорпције бакра на природном и NH₄⁺ зеолиту



Слика 3 а) Сорпција бакра на природном и NH_4^+ зеолиту, б) Процент сорбованог бакра на природном и NH_4^+ зеолиту у зависности од полазне концентрације бакра у раствору

Табела 1. Параметри сорпционих изотерми за сорпцију бакра на природном и NH_4^+ зеолиту

Параметри сорпције	Природни зеолит		NH_4^+ зеолит	
	Лангмирова изотерма	Фројндлихова изотерма	Лангмирова изотерма	Фројндлихова изотерма
r^2	0,997	0,989	0,994	0,986
K (l/mg)	0,0486	2,1748	0,0588	3,2656
M (mg/g)	8.056	/	12.486	/
β	/	0,2069	/	0,2154

Из Табеле 1 се може видети да незнатно веће слагање са експерименталним подацима у оба случаја показује Лангмирова изотерма (параметар слагања r^2 - 0.99). Према овом моделу сорпције, максимална сорбована количина бакра, при овим експерименталним условима, на природном и NH_4^+ зеолиту износи 8.056 mg/g и 12.486 mg/g, респективно. Лангмирова изотерма је изведена у условима, под којима се сматра да су сви сорпциони центри међусобно еквивалентни, односно фактор хетерогености износи 1. На основу израчунатог максималног капацитета сорбената се закључује да амонијачна форма природног зеолита (NH_4^+ зеолит) је значајно ефикаснија у уклањању бакра из раствора. Фројндлихова сорпциона изотерма, показује, такође, велики параметар слагања r^2 - 0.99. Према овом моделу сорпције,

вредност сорпционе константе равнотеже за природни и NH_4^+ зеолит износи 2.1748 l/mg и 3.2656 l/mg, а фактор хетерогености површине износи 0.2069 и 0.2154, респективно.

Са Слика 3б се може видети да када је почетна концентрација бакра у раствору ниска, до 50 mg/l, и природни и NH_4^+ зеолит показују висок проценат уклањања бакра - 100%. При почетној концентрацији бакра до 80 mg/l природни зеолит постиже висок степен уклањања бакра који износи преко 80%, док је адсорпција на NH_4^+ зеолиту и даље потпуна (100%). Са даљим порастом почетне концентрације бакра у раствору код сорбената се запајају веће разлике у степену уклањања бакра. До вредности почетне концентрације раствора бакра од 250 mg/l, степен уклањања бакра на NH_4^+ зеолиту износи > 60%, док је на природном

степен уклањања овог јона 40%. При полазним концентрацијама бакра преко 400 mg/l, степен уклањања бакра на NH₄⁺

зеолиту износи 50%, а на природном зеолиту < 30%.

ЗАКЉУЧАК

У овом раду је извршена модификација природног зеолита са амонијум јонима, и на полазном као и NH₄⁺ зеолиту је испитана адсорпција бакра из раствора. Добијени резултати су показали да, у односу на природни зеолит, NH₄⁺ зеолит показује значајно виши степен уклањања бакра. Кинетичка анализа сорпције бакра на оба сорбента је показала да је сорпција бакра веома брз процес и да се највећи део сорбује у првих 15 минута. Сорпција бакра на

природном и NH₄⁺ зеолиту је праћена и кроз одређивање адсорпционих изотерми. Резултати су фитовани према Лангмир и Фројндлих моделу. Оба модела су показала добро слагање са експерименталним подацима (коэффициент корелације 0.99). Према Лангмировом моделу сорпције, максимална сорбована количина бакра, при коришћеним експерименталним условима, на природном и NH₄⁺ зеолиту износи 8.0561 mg/g и 12.4859 mg/g, респективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li Z., Anghel I., Bowman R.S., *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19(6&7) (1998) 843-857
2. Li Z., Bowman R.S., *Water Research*, 35 (16) (2001) 3771-3776
3. Perić J., Trgo M., Vukojević Medvidović N., *Water research* 38(2004)1893-1899
4. Милићевић С., приправнички рад, ИТНМС Београд, 2006
5. Schulze D.G., Dixon J.B., Weed S.B., *Minerals in Soil Environments*, SSSA, Medison, Wisconsin USA, 1989
6. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G., *Zeolites*, 16(4), (1996), 301-308