

UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ADSORPCIJOM NA NEKONVENCIONALNIM MATERIJALIMA

Branislava JOVANOVIĆ, Dejan LJUBISAVLJEVIĆ
Građevinski fakultet u Beogradu

Ljubinka RAJAKOVIĆ
Tehnološko-Metalurški fakultet u Beogradu

REZIME

U ovom radu su prikazani rezultati istraživanja efikasnosti uklanjanja arsena iz vode sorpcijom na nekonvencionalnim materijalima: prirodnim (zeolit, bentonit, sepiolit, limonit, piroluzit), otpadnim (otpadna šljaka, otpadni filtarski pesak) i modifikovanim (modifikovana otpadna šljaka, kvarcni pesak i aktivni ugalj impregnisan gvožđe(III)-hidroksidom). Pod istim uslovima paralelno su ispitivani komercijalni sorbenti radi poređenja rezultata. Uklanjanje arsena iz vode sorpcijom je ispitivana u šaržnom sistemu. Najbolji rezultati u šaržnom sistemu dobijeni su sa otpadnim materijalima: za otpadnu šljaku i 30 µg/g za otpadni filtarski pesak (za Co=0,5 mg/L), što je u nivou vrednosti koje su dobijene za komercijalne sorbente za uklanjanje arsena. Zbog visokog sadržaja CaO, otpadna šljaka značajno povećava pH vrednost vode (pH= 11). Neutralizacijom otpadne šljake dobijen je nov materijal, modifikovana otpadna šljaka, većeg sorpcionog kapaciteta: 55 µg/g.

Ključne reči: Arsen, uklanjanje arsena, adsorpcija.

UVOD

Arsen je element V grupe sa izrazitijim metalnim osobinama od fosfora, manje izrazitim od antimona, ali je po svojim svojstvima *nemetal*. Arsen (*greek*: arsen = muški) je sinonim za toksičnost. Istraživanja arsena u nauci, medicini i tehnologiji uvek su u znaku štetnog i toksičnog dejstva arsena na živa bića. Od izolacije od strane Alberta Magnusa, 1250. godine arsen ne prestaje da bude u centru naučnih otkrića. Rangiran je kao dvadeseti element u prirodnim materijalima Zemlje. Arsen je rasprostranjen u prirodi, nalazi se u atmosferi, zemljištu, stenama, prirodnim vodama i organizmima.

Arsen je u malom procentu zastupljen u Zemljinoj kori ali je zbog izrazite mobilnosti veoma raširen tako da se tragovi arsena mogu naći svuda, a najčešće uz rude metala: bakra, srebra, olova, nikla, kobalta, cinka i dr. U prirodne vode arsen dospeva kao zagađivač usled prirodnih erozija i rastvaranja stenskih masa koje u svom sastavu sadrže arsen ali i kao posledica antropogenog uticaja. Opseg koncentracija u kojima se može naći u prirodi je širok (u prirodnim vodama od 0,5 do 5000 µg/L, u stenama od 500 do 2500 µg/kg). Arsen je u prirodi zastupljen u organskim i neorganskim jedinjenjima u različitim valentnim stanjima (-3, 0, +3, +5). Relativno je mobilan i ima ga u tragovima u svim materijalima.

Prisustvo arsena u životnoj sredini, čak i u niskim koncentracijama, ugrožava zdravlje ljudi i životinja. U organizam arsen dospeva vodom ili preko lanca ishrane. Prisustvo arsena u podzemnim vodama koje predstavljaju prirodni izvor vode za piće je aktuelan nacionalni i svetski problem. Permanentno praćenje i kontrola arsena (koncentracije i oblika) u različitim ekosistemima je od velikog značaja za zaštitu zdravlja ljudi i životne sredine [1].

Zbog toga je Svetska zdravstvena organizacija (SZO ili eng. WHO, *World Health Organisation*) dala preporuke za maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) arsena u vodi za piće 10 µg/L. Ove preporuke su usvojene i u domaćoj zakonskoj regulativi koja se bavi higijenskom ispravnosću vode za piće u javnim vodovodima (*Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće*, Sl.list SRJ, 42/1998) [2].

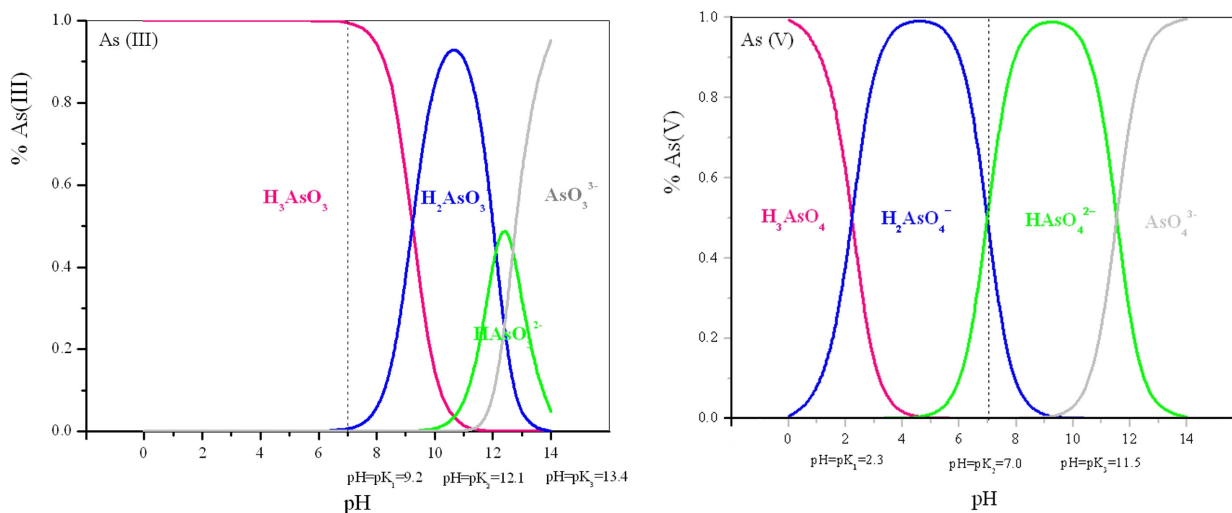
Dosadašnja ispitivanja kvaliteta podzemnih voda na teritoriji Srbije su pokazala da je prisustvo arsena zabeleženo u velikom broju akvifera širom zemlje.

Međutim, arsen je najviše prisutan u izvorištima vode za piće na teritoriji Vojvodine gde je koncentracija arsena nekoliko desetina puta iznad zakonom propisane MDK. U ovim izvorištima su ujedno zabeležene i najveće koncentracije arsena u prirodnim podzemnim vodama na teritoriji Srbije.

ARSENOVA JEDINJENJA U VODI

Hemija arsena u prirodnim vodenim sistemima je veoma složena. Arsen je stabilan u različitim oblicima pojedinih valentnih stanja. U površinskim vodama gde vlada oksidaciona sredina zbog stalnog kontakta sa

kiseonikom iz vazduha stabilni su sledeći oblici petovalentnog arsena, As(V): H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-} . U umereno redukcionim uslovima dominira trovalentni arsen, As(III), u obliku: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} i AsO_3^{3-} [3]. U neutralnim uslovima As(V) se nalazi isključivo u jonskom obliku (H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-}) dok je As(III) u obliku molekula H_3AsO_3 . U podzemnim vodama arsen se nalazi u oba valentna oblika, kao što je to slučaj u uzorcima vode uzorkovanih u podzemnim vodama u regionu Zrenjanina, Obrovca (opština Bačka Palanka) i prirodnim izvorima na Avali. Na slici 1 prikazana je predominacija molekula i jona arsena u zavisnosti od pH vrednosti vode.



Slika 1. Stabilnost i specijacija arsenovih jedinjenja u vodi, As(III) i As(V), u zavisnosti od pH vrednosti vode [3]

Za analizu arsenovih jedinjenja u vodi najveći značaj imaju arsenasta i arsenova kiselina. I jedna i druga kiselina su slabe kiseline. Vrednosti konstanti disocijacije ovih kiselina su prikazane u tabeli 1, [4].

Tabela 1. Stabilnost i dominacija arsenovih jedinjenja/jona u zavisnosti od pH vrednosti vode [4]

pH	0-9	10-12	13	14
As(III)	H_3AsO_3	H_2AsO_3^-	HAsO_3^{2-}	AsO_3^{3-}
K	$4 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-14}$	-
pH	0-2	3-6	7-11	12-14
As(V)	H_3AsO_4	H_2AsO_4^-	HAsO_4^{2-}	AsO_4^{3-}
K	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$	-

UTICAJ ARSENA NA ZDRAVLJE ČOVEKA

Toksičnost arsena je osnovni razlog velikog interesovanja za jedinjenja arsena u vodi. Arsen u metalnom obliku nije otrovan ali su otrovna sva jedinjenja arsena rastvorena u vodi. Smatra se da je neorganski arsen toksičniji od organskog [5]. U ljudski organizam arsen dospeva konzumiranjem zagađene hrane ili vode. Od neorganskih oblika arsena za čoveka se najtoksičnijim smatra arsin, gas, H_3As , koji nije sastojak vode, a potom slede jedinjenja trovalentnog arsena-arseniti i jedinjenja petovalentnog arsena-arsenati [6]. Arsen se u hrani, naročito u ribama i školjkama, nalazi u obliku manje toksičnih organskih jedinjenja. Na osnovu raspoloživih podataka oko 25% arsena u hrani je prisutno u neorganskom obliku [5]. Ipak, najveća

izloženost arsenu je preko vode za piće gde je arsen prisutan u neorganskim oblicima. Smatra se da voda za piće u kojoj je koncentracija arsena veća od 10 µg/L, predstavlja dominantan izvor izloženosti i ugroženosti čoveka arsenom [5, 7].

Arsen nije element koji je prirodan sastojak ljudskog organizma. Akutno trovanje vodom koja sadrži arsen zabeleženo je za visoke koncentracije arsena, oko 20 mg/L [7]. Trovanje arsenom putem konzumiranja vode koja sadrži arsen nije trenutne prirode (jednokratno konzumiranje vode sa visokim koncentracijama arsena) već akumulativne (dugotrajno konzumiranje vode sa malim koncentracijama arsena). U velikom broju epidemioloških studija [5, 7] ispitivana je veza između rizika pojave raka i oralnog unosa arsena putem vode. Bez obzira na različite pristupe i metodologije istraživanja, smatra se da postoje dokazi da je konzumiranje vode sa povećanim sadržajem arsena u vezi sa razvojem malignih obolenja [8]. U jednoj od studija je pokazano da je dugoročna izloženost arsenu preko vode za piće povezana sa povećanim rizikom pojave raka kože, pluća, bešike i bubrega kao i promena na koži (hiperkeratoze, promene u pigmentaciji) [5]. Povećan rizik je uočen u slučajevima konzumiranja vode koja sadrži više od 50 µg/L arsena [8].

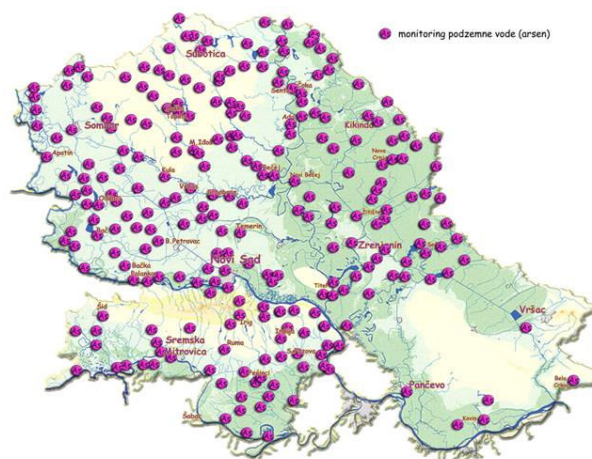
Na osnovu dokaza o vezi između povećanog rizika pojave raka i izloženosti arsenovim jedinjenjima, Međunarodna agencija za istraživanje raka (*International Agency For Research On Cancer, IARC*) klasifikovala je neorganska jedinjenja arsena kao kancerogena (Grupa 1) za ljudsku populaciju [7]. Brojni su podaci o vezi između rizika pojave raka i konzumiranja vode sa povećanim sadržajem arsena, ali još uvek nije procenjen rizik izazvan niskim koncentracijama arsena u vodi. Imajući u vidu sve neodređenosti u vezi sa procenom rizika SZO je 1993.g. dala preporuku za MDK arsena u vodi za piće od 10 µg/L [8]. Ove preporke su usvojene u zakonskoj regulativi Republike Srbije u okviru *Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće* (Sl.list SRJ, 42/1998).

RASPROSTRANJENOST ARSENA U IZVORIŠTIMA VODE ZA PIĆE

Arsen je široko rasprostranjen u životnoj sredini: u vodi, zemljištu i vazduhu. U Zemljinoj kori se nalazi u oksidacionim stanjima -3, 0, +3 i +5. Prisustvo arsena u akviferima širom sveta je potvrđeno u velikom broju

studija i istraživanja [9]. Prisustvo arsena u podzemnim izvorištima u koncentracijama preko 50 µg/L potvrđeno je u Argentini, Bangladešu, Čileu, Kini, Mađarskoj, Rumuniji, Tajvanu, Vijetnamu, Americi. Prema procenama SZO preko 40 miliona ljudi širom sveta je izloženo štetnom uticaju arsena preko vode za piće u kojima je koncentracija arsena veća od 50 µg/L [10]. U podzemnim vodama Panonske nizije potvrđeno je prisustvo arsena i to na teritorijama koje pripadaju Mađarskoj, Rumuniji, Hrvatskoj i Srbiji.

Na teritoriji Srbije arsen je najviše prisutan u podzemnim vodama na teritoriji Vojvodine (slika 2) gde su zabeležene i najveće koncentracije arsena u prirodnim izvorištima vode koja se koristi za vodosnabdevanje stanovništva.



Slika 2. Monitoring arsena u podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva u Vojvodini

U izveštajima o monitoringu arsena u podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva u Vojvodini iz 2008. [11,12], od ukupno uzetih 555 uzoraka prisustvo arsena je izmereno u ukupno 480 uzoraka dok u 291 uzorku koncentracija arsena premašuje MDK (10 µg/L). Kvalitet podzemne vode najbolji je u Sremu gde je koncentracija arsena relativno ujednačenih vrednosti do 0,1 mg/L. Najširi opseg koncentracija i najveće koncentracije arsena utvrđene su u uzorcima na teritoriji Banata. Najviše koncentracije su izmerene u uzorcima sa izvorišta koja pripadaju teritoriji opštine Zrenjanin i to: Zrenjanin (0,315-0,580 mg/L), Elemir (0,569-0,586 mg/L) i Taraš (0,687-0,859 mg/L).

Manji je broj dostupnih podataka o prisustvu arsena na izvorištima vode za vodosnabdevanje naselja u drugim delovima Srbije. Prema podacima iz Instituta za javno zdravlje Srbije „Dr Milan Jovanović-Batut”, koji redovno prikuplja i podatke o kvalitetu vode iz svih javnih vodovoda i izvorišta na teritoriji republike, prisustvo arsena preko MDK je utvrđeno u izvorištima naselja Rudnik (Berberovača, Bušotine, Jasenica, Stublo, Čenar), prosečno 0,1 mg/L.

UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ADSORPCIJOM

Za uklanjanje arsena iz vode primenjuju se različite metode i postupci. U konvencionalne postupke spadaju koagulacija i flokulacija, precipitacija, sorpcija, jonska izmena i membranska filtracija [12,13,14]. Alternativne metode kao što su: oksidacija ozonom, bioremedijacija i elektrohemijski tretman se takođe koriste, ali ovi postupci zahtevaju detaljna istraživanja pre šire primene u sistemima za uklanjanje arsena [15]. Bez obzira na veliki broj komercijalnih materijala-sorbenata za uklanjanje arsena iz vode, iznalaženje novih, alternativnih materijala, jeftinih i dostupnih, predstavlja naučni i stručni izazov u aktuelnim istraživanjima sorpcije arsena [16].

Proces adsorpcije podrazumeva separaciju neke supstance iz jedne faze (tečne ili gasovite) i akumulaciju na površini čvrste faze. Savremena znanja i praksa poznaju širok spektar prirodnih materijala koji mogu služiti i kao sorbenti za prečišćavanje vode: aktivni ugalj, prirodni zeoliti, prirodni minerali aluminijuma, gvožđa i mangana, školjke, prirodne gline (kaolinit, montmorionit), biosorbenti (paprat, sočivica, lokvanj). Moderne tehnologije su dodatno razvile veliki broj sintetičkih sorbenata za specifične industrijske procese: oksidi i hidroksidi aluminijuma, gvožđa i mangana, sintetički zeoliti, hibridne jonoizmenjivačke smole. Adsorpcija arsena na prirodnim i otpadnim materijalima spada u efikasne i ekonomične metode uklanjanja arsena.

Prirodni materijali: U prirodni materijale koji su pokazali određeni afinitet prema arsenu spadaju sirove rude gvožđa i mangana, peskovi, gline, zeoliti, itd. Hematit (mineralni oblik gvožđe(III)-oksida, Fe_2O_3) i feldspar (grupa tektosilikatnih materijala koji čine više od 60% Zemljine kore, $(\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) su pokazali izrazit afinitet prema As(V). Maksimalne efikasnosti za hematit i feldspar su 100% i 97% (prema Langmuir-ovom modelu) za početnu

koncentraciju arsena u rastvoru 13,35 $\mu\text{mol/L}$. U novijim istraživanjima je pokazano da fero-manganska ruda koja se sastoji pretežno od piroluzita ($\beta\text{-MnO}_2$) i getita [$\alpha\text{-FeO(OH)}$] uklanja efikasno i As(III) i As(V) u opsegu pH 2-8. *Gline* su aluminosilikati široko rasprostranjeni u prirodi. Karakteriše ih velika specifična površina i afinitet prema katjonskim, anjonskim i neutralnim oblicima metala. Sorpcioni kapacitet, jonoizmenjivačke karakteristike i energija veze kod različitih tipova glina varira u širokom opsegu. Mehanizam i efikasnost sorpcije arsenata, As(V), na monmorionitu, kaolinitu i ilitu je proučavana, a utvrđeno je da su ovi materijali postigli kapacitete u opsegu 0,15-0,22 mmol/kg. *Zeoliti* su minerali složenih hidratiziranih silikata natrijuma, kalijuma i kalcijuma. I sorpcione i jonoizmenjivačke karakteristike zeolita se koriste za selektivno odvajanje katjona iz vodenih rastvora. Postoji preko 30 različitih tipova prirodnih zeolita ali samo sedam (mordenit, klinoptiolit, šabazit, erionit, ferierit, filipsit i analcim) se u prirodi nalaze u dovoljnoj količini i zadovoljavajuće čistoće za primenu u prečišćavanju voda. Zeolit šabazit je pokazao veći afinitet prema As(V) nego prema As(III); postignuta efikasnost uklanjanja je 50% za As(V) i 30% za As(III). Slični rezultati su dobijeni u studijama gde je dobijeni kapacitet prirodnih zeolita 3-17 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 25-100 $\mu\text{gAs(V)/g}$.

Otpadni materijali: Poslednjih godina fokus istraživanja uklanjanja teških metala iz voda a naročito otpadnih voda je usmeren na otpadne materijale iz industrijskih procesa i proizvodnje hrane. Jedan od otpadnih materijala iz prehrambene industrije za koji je dokazano da relativno uspešno uklanja arsen su pirinčane ljuske. U protočnom sistemu uklonjeno je 20 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 7 $\mu\text{gAs(V)/g}$. Otpadni karbonifikovani materijali iz proizvodnje bio-ulja (u procesu pirolize drveta bora i hrasta i njihove kore) su ispitivani kao sorbenti za uklanjanje As^{3+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} iz vode [17]. *Crveni mulj*, otpad nastao u procesu proizvodnje aluminijuma iz aluminijumove rude boksita, zbog fizičkih svojstava i hemijskog sastava ispitivan je kao alternativni sorbent za uklanjanje arsena iz vode. Crveni mulj je pokazao bolju efikasnost za As(III) u baznoj sredini, a za As(V) u kiseljoj. Dobijeni kapaciteti su: 4,31 $\mu\text{molAs(III)/g}$ (pH 9,5) i 5,07 $\mu\text{molAs(V)/g}$ (pH 1,1 – 3,2). Uklanjanje arsena iz vode je ispitivano i na otpadnom pepelu iz termoelektrana, otpadnom mulju na bazi gvožđa i hroma iz rashladnih sistema, otpadnoj šljaci iz visokih peći iz proizvodnje čelika.

TEORIJSKI PRISTUP ISPITIVANJU PROCESA ADSORPCIJE U ŠARŽNOM SISTEMU

Adsorpcija predstavlja promenu koncentracije neke od komponenti na graničnoj površini faza heterogenog sistema. Do pojave adsorpcije dolazi spontano što znači da će se na granici faza adsorbovati one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema. U zavisnosti od agregatnog stanja faza heterogenog sistema može doći do adsorpcije na granici faza: čvrsto-gas, čvrsto-tečnost, tečnost-gas kao i tečnost-tečnost (u slučaju kada se dve tečnosti ne mešaju). Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponentata naziva se adsorbent a komponenta koja se adsorbuje adsorbat.

Adsorpcija predstavlja proces separacije neke supstance na površini čvrstog materijala dok se dalji prodor supstance po celoj zapremini materijala naziva adsorpcija. Kako se svi procesi najčešće odvijaju simultano zajednički naziv za ovu vrstu fenomena je sorpcija. U engleskoj literaturi se proces adsorpcije naziva i piše absorption što dodatno unosi zabunu u nazive i fenomene vezane za sorpciju. Sorpcija se dalje klasifikuje kao fizička i hemijska sorpcija. Fizička sorpcija je posledica delovanja Vandervalsovih (van der Waals) sila i reverzibilnog je karaktera. Kada su privlačne sile između molekula adsorbata i sorbenta veće od privlačnih sila između adsorbata i rastvarača doći će do sorpcije adsorbata na površini sorbenta. Količina adsorbirane supstance, koja u slučaju fizičke sorpcije može da se adsorbuje u više molekulskih slojeva, opada sa porastom temperature. Primer fizičke sorpcije je sorpcija na aktivnom uglju. Aktivni uglj ima mnoštvo uzanih kanala i pora unutar samog zrna i ta razvijena površina daleko prevazilazi prostu površinu zrna materijala (specifična površina). Adsorpcija se najvećim delom odvija upravo na površini ovih pora. U toku hemijske sorpcije odvija se hemijska reakcija između čvrstog materijala (sorbenta) i adsorbata. Ova reakcija se, u odnosu na fizičku sorpciju, odigrava brzo i najčešće je nepovratna. Usled vezivanja adsorbata za adsorbent hemijskim vezama pri hemisorpciji dolazi do formiranja monomolekulskog sloja adsorbata. Za analizu, proučavanje i primenu sorpcionih procesa za prečišćavanje vode od posebnog je značaja način na koji se ostvaruje kontakt između adsorbensa i vode koja se obrađuje.

Postoje dva osnovna tipa sorpcionih sistema: *šaržni* i *protočni* sistem. U šaržnom sistemu adsorbens je u

kontakta sa tečnom fazom u odgovarajućem reaktoru određeni vremenski period. Adsorbens se odvaja iz fluida odlivanjem, filtracijom ili centrifugiranjem. Vreme potrebno da se dostignu ravnotežni uslovi zavisi od koncentracije rastvora, količine adsorbenta i njegovih fizičko-hemijskih svojstava. Masa adsorbensa, m , je u kontaktu sa zapreminom fluida, V . Koncentracija rastvora će u toku vremena opadati sa početne vrednosti C_0 do ravnotežne vrednosti C_1 . Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže zavisi od puno faktora: fizičko-hemijskih karakteristika adsorbensa, početne koncentracije rastvora, pH vrednosti, temperature itd. U zavisnosti od navedenih faktora, vreme kontakta do uspostavljanja ravnoteže može trajati od nekoliko minuta do nekoliko dana. Kada se postigne ravnoteža i tečna i čvrsta faza se razdvajaju. Materijalni bilans ovog procesa definisan je jednačinom:

$$V(C_0 - C_1) = m(q_1 - q_0)$$

gde je: V zapremina rastvora (dm^3), C_0 koncentracija početnog rastvora (mg/L), C_1 koncentracija rastvora posle procesa adsorpcije (mg/L), masa adsorbensa (kg), q_0 masa adsorptiva po jedinici mase adsorbensa (kg/kg), q_1 masa adsorptiva po jedinici mase adsorbensa nakon izvršene adsorpcije (kg/kg).

Kinetika sorpcije: Vreme kontakta je jedan od ključnih parametara koji utiču na efikasnost sorpcije. Postoji nekoliko matematičkih modela kojima se opisuje kinetika sorpcije ali će u daljem tekstu biti razmatran samo model pseudo-II reda, koji je prikazan sledećom jednačinom:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

gde je q_e masa sorbata po jedinici mase sorbenta nakon uspostavljanja ravnoteže (mg/g), q_t masa sorbata po jedinici mase sorbenta u vremenu t (mg/g), k_2 konstanta brzine sorpcije (mg/g min). Parametri modela, k_2 i q_e , dobijaju se na osnovu eksperimentalnih podataka fitovanjem prethodne jednačine metodom najmanjih kvadrata. Na osnovu vrednosti parametara modela pseudo-II reda može se dobiti početna brzina sorpcije $h = k_2 q_e^2$ (mg/gmin).

Adsorpcione izoterme: Adsorpcija se može se izučavati na različite načine. Najčešće se to radi određivanjem zavisnosti količine vezanog adsorbata od ravnotežnog

molariteta adsorbata pri konstantnoj temperaturi. Ova funkcija se naziva adsorpciona izoterma. Za opisivanje procesa adsorpcije na granici faza čvrsto-tečno vrlo često se koriste Lengmirova (Langmuir) i Frojndlihova (Freundlich) adsorpciona izoterma. Osnovna jednačina adsorpcione izoterme po Lengmirovom modelu je:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

gde je q_e je ravnotežni sorpcioni kapacitet (ravnotežna masa adsorbata po jedinici mase sorbenta) (mg/g), C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L), K_L Lengmirova konstanta energije sorpcije (L/mg) a q_{\max} je maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta (mg/g). Iz Lengmirove adsorpcione izoterme sledi da je pri niskim vrednostima molariteta adsorbata zavisnost adsorbovane količine adsorbata po jedinici mase adsorbensa od ravnotežnog molariteta linearna. Pri visokim vrednostima molariteta adsorbata adsorbovana količina adsorbata teži graničnoj vrednosti, q_{\max} . Pri tim uslovima je na površini adsorbenta formiran monomolekulski sloj adsorbata pa količina adsorbovanog adsorbata više ne zavisi od molariteta adsorbata u rastvoru.

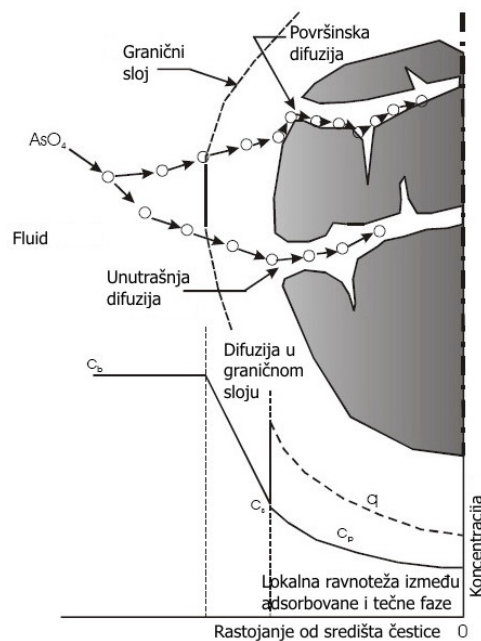
Osnovna jednačina adsorpcione izoterme po Frojndlihovom modelu je:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

gde je K_F je Freundlich konstanta (mg/g) a n konstanta koja se vezuje za sorpcioni intenzitet sorbenta i heterogenost površine. Frojndlihov model ne predviđa postojanje linearne zavisnosti između adsorbovane količine adsorbata i ravnotežnog molariteta adsorbata u rastvoru pri niskim početnim molaritetima adsorbata a pri visokim početnim molaritetima adsorbata u rastvoru adsorbovana količina adsorbata ne teži graničnoj vrednosti. Osnovna karakteristika Frojndlihove izoterme može se dobiti iz odnosa $1/n$, gde je sorpcija po Frojndlihovom modelu nepovratna ($1/n=0$), a izoterma odgovarajuća ($0 < 1/n < 1$) ili neodgovarajuća ($1/n > 0$).

Mehanizam transporta adsorbata. Adsorpcija je višefazni proces koji se odvija u nekoliko slojeva: transport molekula adsorbata iz tečne faze do površine adsorbensa nakon koje sledi difuzija molekula u unutrašnji porni prostor adsorbensa. Proces adsorpcije se odvija unutar jednog ili više slojeva i to: difuzijom u graničnom sloju, difuzijom u pore čestica adsorbensa,

površinskom difuzijom i adsorpcijom na površini pora, kako je to detaljno prikazano na slici 3. Mehanizam procesa sorpcije i transporta molekula iz tečne faze do površine čvrste faze analizira se primenom posebnih modela transfera mase i difuzije unutar zrna adsorbensa (unutrašnja difuzija) a na osnovu eksperimentalnih podataka koji su dobijeni u šaržnom eksperimentu.



Slika 3. Mehanizam adsorpcije: faze transporta molekula adsorbata, [18]

Jedan od najpoznatijih modela koji opisuju mehanizam transporta molekula u procesu adsorpcije je model Weber-Morris:

$$q = k_p \sqrt{t} + C_p$$

gde je k_p konstanta brzine difuzije unutar zrna adsorbensa (mg/g min^{1/2}), C_p (mg/g) je konstanta modela koja je funkcija debljine graničnog sloja. Ukoliko je $C_p=0$, odnosno ukoliko prava prolazi kroz koordinati početak, unutrašnja difuzija je dominantan mehanizam transporta molekula adsorbata. Ukoliko je zavisnost q vs. $t^{1/2}$ predstavljena izlomljenom linijom (sastavljenom od dve ili više pravih linija), koja ne prolazi kroz koordinati početak, to ukazuje da unutrašnja difuzija nije dominantan proces i da na mehanizam i brzinu adsorpcije utiče i difuzija u graničnom sloju. Koji je od navedenih mehanizama transporta molekula dominantan

i do koje mere utiče na ukupnu brzinu procesa adsorpcije može se odrediti na osnovu eksperimentalnih podataka primenom drugih modela.

Modeli koji opisuju difuziju u graničnom sloju baziraju se na pretpostavci da koncentracija adsorbensa na granici čvrste faze teži 0 i da je unutrašnja difuzija zanemarljiva za kratko vreme kontakta. Difuzija u graničnom sloju se može opisati sledećom jednačinom (Mathews-Weber model):

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_F S_A t, \text{ i}$$

$$S_A = \frac{6m_s}{\rho d(1-\varepsilon)}$$

gde je C_t (mg/L) koncentracija zagađivača u rastvoru u vremenu t (min), S_A (1/cm) spoljna površina zrna po jedinici zapremine rastvora a k_F (cm/min) koeficijent difuzije u graničnom sloju, m_s (g/dm³) odnos ukupne mase adsorbensa i ukupne zapremine rastvora, ρ (g/dm³) gustina zrna adsorbenta, d (cm) srednji prečnik zrna, ε unutrašnja poroznost zrna. Koeficijent difuzije u graničnom sloju, k_F , određuje linearnom regresijom eksperimentalnih podataka na grafiku $\ln(C_t/C_0)$ vs. vreme t . Difuzija molekula adsorbata u unutrašnjost zrna adsorbensa sa razvijenim unutrašnjim pornim sistemom može se opisati sledećom jednačinom:

$$-\log \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 D}{2.303d^2} t$$

gde je D (cm²/min) koeficijent unutrašnje difuzije koji se određuje linearnom regresijom eksperimentalnih podataka na grafiku $-\log[1-(q_t/q_e)^2]$ vs. vreme t . Na osnovu koeficijenta difuzije u graničnom sloju, k_F , i koeficijenta unutrašnje difuzije, D , može se izračunati bezdimenzionalni Biotov broj:

$$B_i = k_F \frac{d}{D}$$

Vrednost Biotovog broja određuje koji je od mehanizama transporta molekula dominantan i koji kontroliše celokupan proces sorpcije. Za $B_i > 100$ dominantna je unutrašnja difuzija dok za $B_i < 100$ prevladuje difuzija u graničnom sloju.

ANALIZA PROCESA SORPCIJE U ŠARŽNOM SISTEMU

Materijali

Sorpcija arsena se zasniva na upotrebi materijala koji imaju visok afinitet prema arsenu. Postoji veliki broj različitih materijala koji su u većoj ili manjoj meri efikasni za uklanjanje arsena iz vode. Kako je problem zagađenja pijaće vode arsenom često prisutan u ruralnim oblastima, iznalaženje materijala koji će po svojim karakteristikama biti optimalan za praktičnu primenu, jeftin i dostupan na lokalnim nalazištima, još uvek predstavlja naučni i tehnički izazov.

Osnovna ideja ovog rada je iznalaženje prirodnih i otpadnih materijala koji bi po svojim sorpcionim performansama bili prihvatljivi za primenu u realnim sistemima za prečišćavanje. Dodatno, istraživanja obuhvataju i hemijske modifikacije materijala u cilju poboljšanja sorpcionih karakteristika ispitivanih materijala.

U tabeli 2 su navedeni prirodni, otpadni i modifikovani materijali koji su korišćeni u laboratorijskim ispitivanjima sorpcije arsena u šaržnom sistemu.

Tabela 2. Materijali-sorbenti za analizu sorpcije arsena u šaržnom sistemu

Materijal	Tip	Nalazište
Zeolit	Prirodni	Vranjska Banja, Srbija
Bentonit		Birač, Zvornik, Bosna
Sepiolit		Antići, Čačak, Srbija
Limonit		Majdanpek, Srbija
Piroluzit		Majdanpek, Srbija
Otpadna šljaka	Otpadni	„US Steel” Srbija, Smederevo.
Otpadni filterarski pesak		JKP „Beogradski vodovod i kanalizacija“, PPV „Bežanija“.
	Modifikovani	
Modifikovani kvarcni pesak	Aktivacija sa	Laboratorijski uzorci
Modifikovani granularni aktivni ugalj	Fe(OH) ₃ i termička obrada	Laboratorijski uzorci
Modifikovana otpadna šljaka	Neutralizacija i termička obrada	Laboratorijski uzorci

Radi bolje komparativne analize performansi ispitivanih materijala, pod istim uslovima su ispitivana i dva različita tipa komercijalnih sorbentata: granularni

gvožđe(III)-hidroksid (Everzit As®, EVERS e.K. Water Technology and Filter Materials, Germany), i hibridna jonoizmenjivačka smola Lewatit® FO36 (LANXESS Deutschland GmbH).

Hemijski sastav ispitivanih materijala prikazan je u tabeli 3. Zeolit (Z), korišćen u eksperimentima potiče sa prirodnih nalazišta u Vranjskoj Banji (Srbija). Glavni sastojci ovog prirodnog zeolita su kvarc, feldspat i karbonat. Analiza materijala je pokazala da su kod ovog tipa zeolita dominantni izmenjivački joni Ca^{2+} (85 meq/100g), Na^+ (23,5 85 meq/100g), Mg^{2+} (22 meq/100g) i K^+ (15,5 meq/100g). Ukupan kapacitet jonske izmene je 1,5 meq/g. Bentonit (B), (Birač,

Zvornik, Bosna), pripada glinama i sastavljen je pretežno od montmorionita (95%) sa primesama kvarca, kalcita, feldspata, muskovita i biotita. Rezultati silikatne analize bentonita pokazuju da je kvarc dominantan konstituent sa nešto većim primesama oksida gvožđa i aluminijuma. Sepiolit (S), (Antići, Čačak, Srbija), je vlaknasti glineni mineral, koji po hemijskom sastavu predstavlja hidratizirani magnezijum-silikat. I kod sepiolita je kvarc dominantan konstituent ali je osnovna primesa oksid magnezijuma. Limonit (L), (Majdanpek, Srbija) je prirodna ruda gvožđa sačinjena pretežno od hidratiziranih gvožđe(III) oksida getitne strukture (αFeOOH). Sadržaj gvožđa u uzorcima koji potiču iz lokalnih prirodnih ležišta je 45,5%.

Tabela 3. Hemijski sastav ispitivanih materijala

Sorbent	Hemijski sastav (%)										
	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO	Na_2O	K_2O	Fe	Mn
<i>Prirodni materijali</i>											
Zeolit (Z)	66,57	2,30	-	13,13	3,85	1,27	-	1,27	1,17	-	-
Bentonit (B)	54,97	6,83	-	16,82	2,0	2,6	1,3	0,38	0,15	-	-
Sepiolit (S)	56,68	0,04	-	0,03	0,27	28,6	-	0,15	0,096	-	-
Limonit (L)	2,85	59,19	-	8,12	0,028	2,19	-	-	-	45,5	-
Piroluzit (P)	3,1	3,9	-	2,5	0,1	0,3	-	-	-	-	51,8
<i>Otpadni materijali</i>											
Otpadni filtarski pesak (WFS)	65,16	3,68	0,82	-	1,14	21,23	-	-	-	3,93	15,66
Otpadna šljaka (WIS)	23,82	13,02	15,73	7,70	26,5	11,13	0,08	-	-	21,20	-
<i>Modifikovani materijali</i>											
Modifikovana otpadna šljaka (MWIS)	21,45	15,94	14,50	-	24,53	8,67	-	-	-	22,42	0,14
Modifikovani kvarcni pesak (QSFe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,2	-
Modifikovani aktivni ugalj (GACFe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,6	-

Piroluzit (P), (Majdanpek, Srbija) je mineral hemijskog sastava MnO_2 i predstavlja najvažniju rudu mangana. Uzorak koji je dobijen iz lokalnog prirodnog ležišta sadrži 51,8% Mn. Otpadni filtarski pesak (WFS) je dobijen sa postrojenja za pripremu vode za piće „Bežanija“ (JKP „Beogradski vodovod i kanalizacija“) u Beogradu. Na ovom postrojenju se prečišćava podzemna voda iz savskog aluviona sa povećanim sadržajem gvožđa i mangana. Materijal je pre uzorkovanja bio u radu 7 godina u filtarskom polju. Osnovni sastojak otpadnog peska je kvarc (SiO_2) koji je prekriven slojem oksida gvožđa i mangana. Gvožđe i mangan koji se u podzemnoj vodi nalaze u rastvorenom

obliku u toku prečišćavanja prelaze u nerastvoran talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i MnO_2 . Poslednje primese flokula oksida gvožđa i mangana koje se uklanjaju na filtru postepeno impregniraju zrna filtarske ispune. Vremenom taj sloj postaje sve deblji što za posledicu ima povećanje ukupnog prečnika zrna filtarske ispune. Tokom godina rada filtra, veličina zrna ispune se udvostruči. Konačno, ispuna se mora promeniti kada zrna postanu suviše krupna da bi efikasno uklanjala suspendovane materije iz vode. Otpadna šljaka iz visokih peći (WIS) je uzeta sa deponije otpadne šljake u postrojenju za proizvodnju čelika „US Steel-Srbija“, Smederevo. Šljaka je složen heterogen materijal koji se uglavnom sastoji od oksida

silicijuma, gvožđa i kalcijuma. Prisustvo oksida kalcijuma u šljaci je za posledicu imalo neglu promenu sredine iz neutralne u baznu (pH 11,25). Da bi se eliminisao štetan uticaj konstituenata otpadne šljake na pH vode materijal je modifikovan. Hemijskom analizom novog materijala, modifikovane otpadne šljake (MWIS), je utvrđeno da su originalne aktivne supstance, u ovom slučaju oksidi trovalentnog Fe, zadržale isti oblik i kvantitet. Iz tog razloga je nov, modifikovan materijal uvršten u listu ispitivanih materijala i podvrgnut ispitivanjima zajedno sa ostalim materijalima. Hemijski sastav šljake i modifikovane otpadne šljake je prikazan u prethodnoj tabeli. Ispitivani *granularni aktivni ugalj* je komercijalni materijal (Karbozjak®) dobijen iz industrije „Miloje Zakić“ u Kruševcu. Kvarcni pesak i aktivni ugalj su impregnirani sa Fe(III) u cilju poboljšanja osnovnih sorpcionih svojstava osnovnog materijala. Modifikacijom je fiksirano 12,2 mg/g i 28,6 mg/g Fe(III) na kvarcnom pesku i aktivnom uglju. Veća

količina aktivne supstance koja je fiksirana na aktivnom uglju pripisuje se većoj specifičnoj površini materijala.

Fizičke karakteristike ispitivanih materijala prikazane su u tabeli 4. Ispitivani zeolit iz prirodnog ležišta u Vranjskoj Banji je materijal sa relativno velikom specifičnom površinom (45,7 m²/g). Gline su materijali poznati po izuzetno razvijenoj specifičnoj površini. Pored hemijskog sastava i prisustva aktivnih supstanci koje imaju afinitet prema As, razvijenost specifične površine materijala je podjednako važna karakteristika sa aspekta odvijanja procesa sorpcije. Specifična površina glina, bentonita i sepiolita, koji su korišćeni u eksperimentima je 593 i 286 m²/g, ujedno i najveća u poređenju sa ostalim materijalima. Prirodni minerali gvožđa i mangana, limonit i piroluzit, su nakon mlevenja prosejani i u eksperimentima je korišćena frakcija granulacije 1-2 mm. Specifična površina ovih frakcija je relativno niska, ispod 2 m²/g.

Tabela 4. Fizičke karakteristike ispitivanih materijala

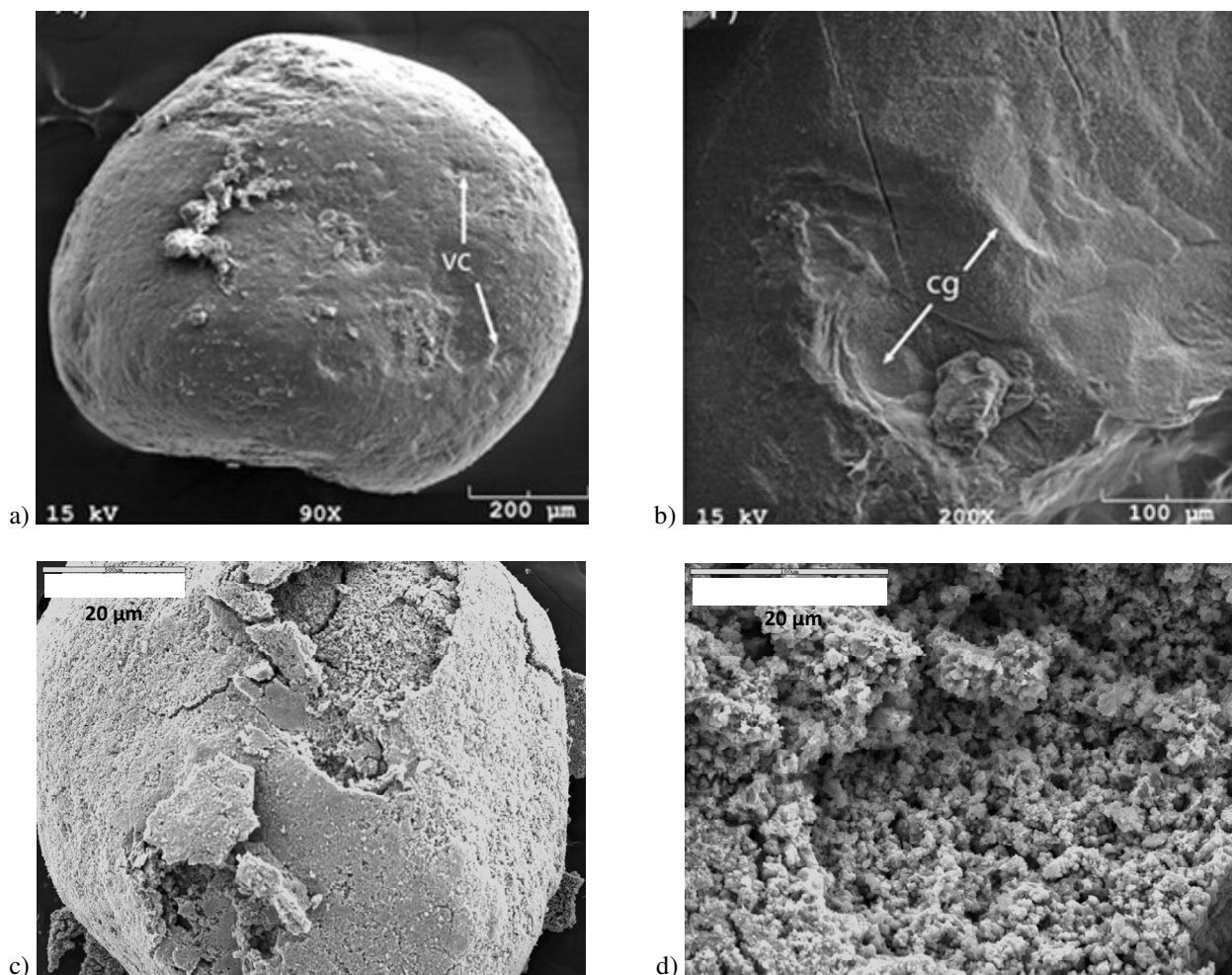
Sorbent	Veličina zrna (mm)	Gustina (g/cm ³)	BET specifična površina (m ² /g)
<i>Prirodni materijali</i>			
Zeolit (Z)	0,4-0,8	0,75	45,7
Bentonit (B)	< 0,074	-	593,0
Sepiolit (S)	< 0,074	-	286,0
Limonit (L)	1-2	-	1,7
Piroluzit (P)	1-2	-	1,2
<i>Otpadni materijali</i>			
Otpadni filterarski pesak (WFS)	1,25	0,85	94,1
Otpadna šljaka (WIS)	0,47	2,3	2,9
<i>Modifikovani materijali</i>			
Modifikovana otpadna šljaka (MWIS)	0,34	1,9	17,17
Modifikovani kvarcni pesak (QSFe)	0,80	1,1	2,22
Modifikovani aktivni ugalj (GACFe)	0,5	0,5	1024,8

Na slici 4 su prikazani SEM snimci zrna kvarcnog peska i otpadnog filterarskog peska (WFS). Pretpostavlja se da je relativno visoka specifična površina WFS posledica prirodne impregnacije čistog kvarcnog peska oksidima metala. Proces impregnacije filterarske ispune je prirodan proces koji se odigrava u filterarskom polju tokom dugog vremenskog perioda rada filtra a hemijska analiza WFS je pokazala prisustvo oksida gvožđa i mangana. Prisustvo krtog sloja sačinjenog od taložljivih Fe(OH)₃ i

MnO₂ je vidljivo na SEM snimcima (slika 4,c,d). Zrno čistog kvarcnog peska je glatke površine, sa vrlo malo razvijenom poroznošću (slika 4b) i specifična površina čistog peska je 1 m²/g. Krti sloj koji je formiran preko nosećeg zrna peska ima izraženu poroznost i pretpostavlja se da upravo ovaj sloj doprinosi značajnom povećanju ukupne specifične površine WFS (94,1 m²/g). Da je vrednost specifične površine sličnih filterarskih ispuna u vezi sa impregnirajućim slojem

potvrđuju i podaci iz literature. U istraživanju koje je obuhvatilo 12 postrojenja za prečišćavanje podzemne vode sa povećanim sadržajem Fe i Mn u Holandiji, [19], utvrđeno je da vremenom raste debljina impregnirajućeg sloja a paralelno sa tim raste i specifična površina filtarske ispune. Vrednosti specifične površine analiziranih filtarskih ispuna je bio u opsegu 5-201 m²/g

što je povećanje do dve stotine puta u odnosu na noseći materijal. U toku modifikacije otpadne šljake (MWIS) specifična površina modifikovanog materijala povećana je nekoliko puta (17,16 m²/g). Povećanje specifične površine uz nepromenjen kvantitet aktivnih susptanci za arsen može doprineti poboljšanju sorpcionih performansi materijala.



Slika 4. SEM snimci kvarcnog peska i otpadnog filtarskog peska: a) zрно kvarcnog peska, b) površina zrna peska, c) zрно WFS, d) površina zrna WFS - porozni sloj od Fe i Mn oksida.

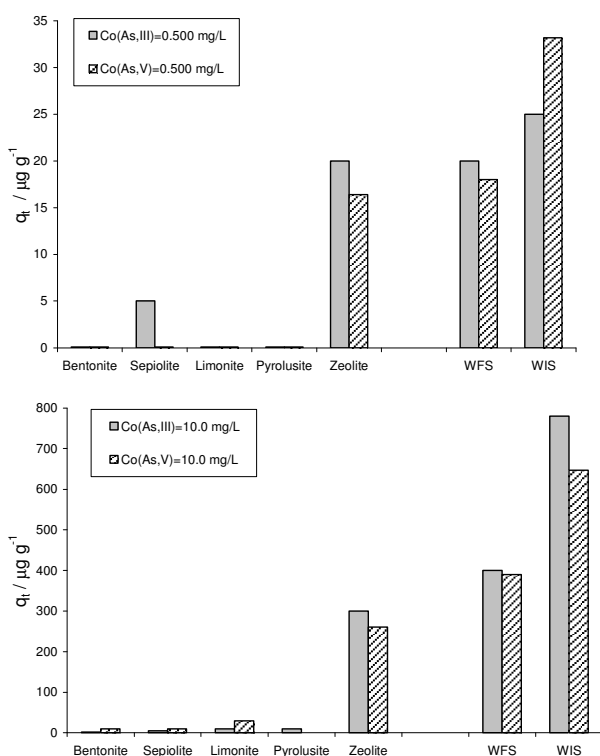
Aktivni uglj ima daleko više izraženu mikroporoznost od kvarcnog peska što potvrđuju i vrednosti zapremine mezopora i makropora. BET analizom je utvrđena zapremina mezopora modifikovanog kvarcnog peska i aktivnog uglja je 0,0048 i 0,1225 cm³/g dok je zapremina mikropora 0,00089 i 0,3706 cm³/g. Zahvaljujući izrazito razvijenoj mikroporoznosti

specifična površina aktivnog uglja je 1200 m²/g dok je vrednost nakon modifikacije iznosila 1024,8 m²/g.

Preliminarna istraživanja

Preliminarna istraživanja su rađena u šaržnom sistemu da bi se ispitala efikasnost prirodnih i otpadnih

materijala i izvršila selekcija za naredna detaljnija istraživanja. Eksperimenti u šaržnom sistemu su rađeni za dva valentna stanja arsena, As(III) i As(V), sa početnom koncentracijom $C_0=0,500$ mg/L i 10,0 mg/L i vreme kontakta $\tau_c=2$ h. Rezultati efikasnosti prirodnih i otpadnih materijala u uklanjanju arsena iz vode su iskazani preko sorpcionog kapaciteta materijala, q , i prikazani su na slici 5.



Slika 5. Preliminarna istraživanja: sorpcioni kapacitet prirodnih i otpadnih materijala za a) As(III), i b) As(V). Uslovi: $C_0=0,500$ i 10,0 mg/L, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=2$ h.

U prvoj seriji preliminarnih ispitivanja od svih prirodnih materijala samo je zeolit pokazao afinitet prema As(III) i As(V) dok sepiolit samo za As(III) i to manje od 5 $\mu\text{g/g}$. Ostali prirodni materijali, bentonit, limonit, piroluzit nisu bili efikasni u uklanjanju arsena pri manjim početnim koncentracijama. Za veće početne koncentracije arsena, $C_0=10,0$ mg/L, svi prirodni materijali, osim zeolita, su pokazali male efikasnosti u uklanjanju arsena, manje od 20 $\mu\text{g/g}$. Bentonit, sepiolit i limonit su pokazali veći afinitet prema As(V) dok je piroluzit pokazao bolju efikasnost za As(III). Limonit i piroluzit su tvrdi mineralni materijali koji su mlevenjem i prosejavanjem dovedeni na nivo granulata za

ispitivanje u šaržnom ekeperimentu. Fizičko-hemijska karakterizacija materijala je dokazala prisustvo supstanci koje imaju visok afinitet prema arsenu ali uprkos tome oni nisu ispoljili značajnu sorpcionu efikasnost. Pretpostavlja se da je razlog tome slabo izražena specifična površina granulata koji je pripremljen za potrebe eksperimenta. Zeolit i otpadni materijali su se pokazali kao efikasni sorbenti za As(III) i As(V) u uslovima i niskih i visokih početnih koncentracija arsena. Zeolit i otpadni filterarski pesak su pokazali nešto veći afinitet prema As(III) dok je otpadna šljaka postigla bolju efikasnost za As(V).

Zbog slabo izraženih sorpcionih performansi u opsegu koncentracija do 0,500 mg/L koje su uobičajene za prirodne vodne sisteme, prirodni materijali: bentonit, sepiolit, limonit i piroluzit neće biti predmet daljih istraživanja u okviru detaljnih ispitivanja mehanizma sorpcije arsena. U daljim eksperimentalnim fazama u okviru šaržnog sistema ispitivane su performanse odabranih materijala: zeolit, otpadni filterarski pesak, otpadna šljaka, i svi modifikovani materijali: modifikovana otpadna šljaka, modifikovani kvarcni pesak, i modifikovani aktivni ugalj. Da bi se detaljnije ispitao efekat impregnacije materijala gvožđe(III)-hidroksidom, u svim daljim eksperimentima paralelno su ispitivani i čisti noseći materijali: kvarcni pesak i aktivni ugalj. Pod istim eksperimentalnim uslovima ispitivani su i komercijalni sorbenti, Everzit® As i Lewatit® FO36 radi bolje komparativne analize performansi ispitivanih prirodnih, otpadnih i modifikovanih materijala u smislu njihove primene u realnim sistemima.

Analiza kinetike sorpcije arsena

Vreme kontakta je jedno od najvažnijih parametara koji utiču na efikasnost sorpcije. Na osnovu rezultata merenja iz serije eksperimenata u šaržnom sistemu može se dobiti funkcionalna zavisnost između efikasnosti/sorpcionog kapaciteta materijala i vremena kontakta – kinetička kriva sorpcije. Na osnovu ovih testova se takođe može dobiti vrednost kapaciteta sorbenta pri zasićenju (saturaciji) kao i vreme potrebno za postizanje ravnotežnog stanja. Ovi podaci predstavljaju ulazne parametre u eksperimentima za formiranje adsorpcionih izoterma. Kinetika sorpcije As(III) i As(V) na izabranim materijalima je ispitivana za početnu koncentraciju arsena $C_0=0,5$ mg/L, u neutralnim uslovima ($\text{pH}=7$), u različitim vremenskim intervalima tokom 24 h. Postoji nekoliko matematičkih modela za opisivanje kinetike procesa sorpcije i određivanje ključnih parametara procesa. Rezultati

ispitivanja kinetike sorpcije arsena koji su prikazani u novijoj literaturi su pokazali da je model pseudo-II reda najpogodniji za opis kinetike sorpcije metala na čvrstim sorbentima. Teorijska razmatranja modela koji opisuju kinetiku sorpcionih procesa su prikazana u prethodnim paragrafima. Osnovni parametri pseudo-II reda modela

kinetike sorpcije arsena, dobijeni fitovanjem eksperimentalnih podataka iz šaržnih testova, su prikazani u tabeli 5. Na slikama 6a i 6b je dat grafički prikaz modelovanja eksperimentalnih podataka kinetike sorpcije na prirodnim, otpadnim, modifikovanim i komercijalnim materijalima.

Tabela 5. Parametri modela kinetike sorpcije pseudo-II reda

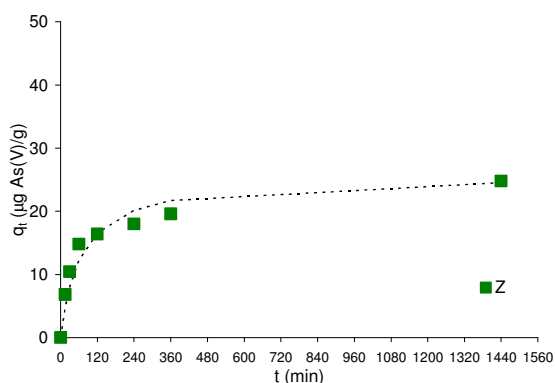
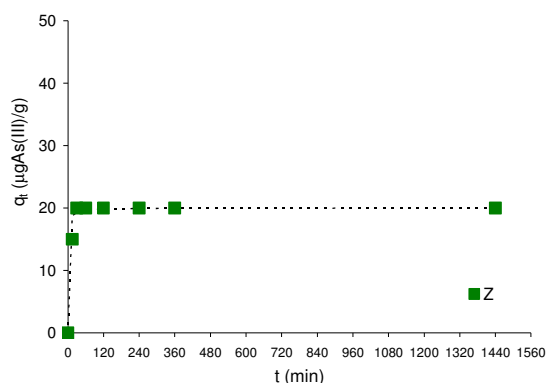
Pseudo II reda	As(III)				As(V)			
	q_e ($\mu\text{g/g}$)	k_2 ($\text{g}/(\mu\text{g min})$)	h ($\mu\text{g/gmin}$)	R^2	q_e ($\mu\text{g/g}$)	k_2 ($\text{g}/(\mu\text{g min})$)	h ($\mu\text{g/gmin}$)	R^2
Z	20,0	0,048121	19,3	1,000	25,7	0,000593	0,39	0,997
WFS	25,4	0,001572	1,0	0,999	29,8	0,000329	0,293	0,989
WIS	47,6	0,000233	0,5	0,994	51,7	0,000427	1,143	0,999
MWIS	47,8	0,002334	5,3	1,000	55,2	0,000121	0,368	0,996
QS	15,1	0,010886	2,5	1,000	21,9	0,000978	0,469	1,000
QSFe	25,1	0,011017	6,9	1,000	25,6	0,000945	0,618	1,000
GAC	20,0	0,048121	19,3	1,000	29,7	0,000351	0,31	0,989
GACFe	50,8	0,000076	0,2	0,904	32,4	0,000157	0,165	0,998
Lewatit®	45,1	0,000158	0,3	0,965	45,6	0,000167	0,347	0,982
Everzit®	49,0	0,000168	0,4	0,994	38,7	0,000169	0,252	0,987

Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $\text{pH}=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije, R^2 , može se zaključiti da primenjeni model kinetike arsena pseudo-II reda više odgovara opisu kinetike As(V) nego As(III). Zbog svih neodređenosti koje prate tumačenje parametara modela i procesa sorpcije arsena u daljim analizama biće razmatran samo model kinetike sorpcije pseudo-II reda koji je pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima. Komercijalni sorbenti su ispitivani pod istim uslovima kao i ostali materijali radi bolje analize i procene eventualne primene nekomercijalnih materijala u realnim sistemima za prečišćavanje vode. Najveća vrednost q_e je ostvarena na

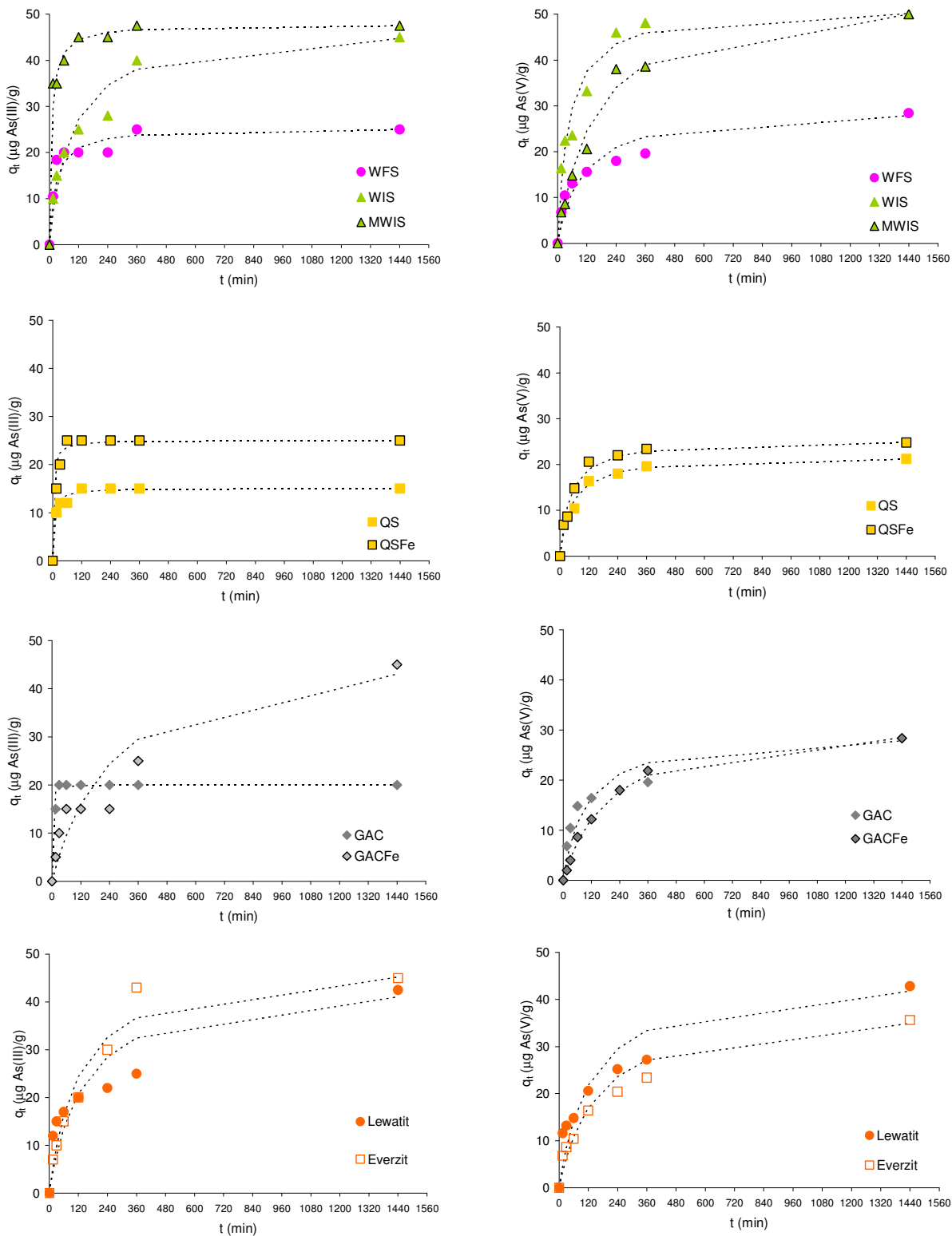
modifikovanoj otpadnoj šljaci, MWIS, (55,2 $\mu\text{g(AsV)}/\text{g}$) što je više od vrednosti koje su ostvarili komercijalni sorbenti. Najniže vrednosti q_e za As(V) su pokazali WFS i QSFe (25,6 $\mu\text{g(AsV)}/\text{g}$).

Na svim kinetičkim dijagramima uočavaju se dve faze procesa sorpcije: prva - intenzivnija, u kojoj se postigne više od 80% ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, i druga – znatno sporija, u kojoj kinetička kriva polako teži ravnotežnoj vrednosti, q_e , kada je sorbent zasićen i nakon koje proces sorpcije prestaje.



Slika 6a. Matematičko modeliranje kinetike sorpcije arsena na prirodnim sorbentima - model pseudo-II reda.

Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $\text{pH}=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h



Slika 6b. Matematičko modeliranje kinetike sorpcije arsena na otpadnim, modifikovanim i komercijalnim sorbentima - model pseudo-II reda. Uslovi: $C_0=0,500 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $m=1,00 \text{ g}$, $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=24 \text{ h}$

Prva faza, u zavisnosti od materijala, traje 15-60 min a druga više od 20 h. Sa aspekta praktične primene sorbenata interesantnija je analiza prve, intenzivnije faze sorpcije zato što je i vreme kontakta između sorbenta i zagađivača u praktičnim uslovima kraće. Posebna pažnja analizi dinamike procesa sorpcije sa aspekta mehanizma difuzije čestica zagađivača između tečne i čvrste faze biće posvećena u narednim poglavljima.

Matematičkim modeliranjem dobijeni su osnovni parametri modela pseudo-II reda, ravnotežni sorpcioni kapacitet, q_e , i koeficijent brzine sorpcije, k_2 , koji su prikazani u tabeli 5. Svi materijali, osim GACFe, su ispoljili veće vrednosti q_e pri sorpciji As(V) nego As(III).

Prirodni zeolit je pokazao približno iste vrednosti q_e (20 i 25,7 $\mu\text{g/g}$, za As(III) i As(V)). Nagib sorpcione kinetičke krive u početnim fazama procesa predstavljala početnu brzinu sorpcije, h . Za prirodni zeolit je ova brzina oko 50x veća u slučaju sorpcije As(III) i iznosila je 19,3 $\mu\text{g/gmin}$, što je ujedno i najveća brzina sorpcije u odnosu na ostale ispitivane materijale.

Impregnacija kvarcnog peska i aktivnog uglja gvožđe(III)-hidroksidom pokazala je dvojak efekat. U slučaju kvarcnog peska povećanje efikasnosti uklanjanja As(III) i As(V) je evidentno u svim fazama sorpcije.

Impregnacijom QS aktivnom supstancom, gvožđe(III)-hidroksidom, sorpcioni kapacitet originalnog materijala je povećan 67% za As(III) i 17% za As(V) pri čemu su ravnotežni sorpcioni kapaciteti približno isti za oba oblika arsena na QSFe (25,1 i 25,6 $\mu\text{g/g}$). Kinetičke krive sorpcije na GAC i GACFe pokazuju da efekat impregnacije materijala aktivnom supstancom nije isti kao u slučaju kvarcnog peska. Na oba grafika se zapažaju nešto lošiji rezultati kapaciteta sorpcije u ranim fazama procesa a početna brzina sorpcije je manja za impregirani materijal. Ipak, vrednosti q_e za GAC i GACFe pokazuju da su ravnotežni kapaciteti ipak veći za impregirane materijale (više od dva puta za As(III) i 9% za As(V)). Pretpostavlja se da lošijim efektima sorpcije u početnim fazama procesa doprinose flokule Fe(III) na površini nosećeg materijala koje su dimenziono veće od otvora jednog dela pora GAC i da smanjuju efekat inače izražene poroznosti nosećeg materijala. Umanjen efekat sorpcije arsena na aktivnom uglju impregiranim Fe(III) može se objasniti na osnovu jednostavne pretpostavke: sorpcija je umanjena jer je smanjena površina aktivnog uglja na kome se

arsen dobro adsorbuje. Postupak impregnacije nije povećao ukupne efekte sorpcije arsena što znači da u ovim uslovima dominira proces fizičke sorpcije a ne proces hemisorpcije. Imajući u vidu dobijene rezultate može se zaključiti da primenjen postupak impregnacije materijala aktivnim supstancama nije odgovarajući za materijale sa izraženom unutrašnjom poroznošću jer očigledno inhibira fizičke karakteristike materijala koje pogoduju sorpciji arsena.

Otpadni materijali, otpadna šljaka (WIS) i modifikovana otpadna šljaka (MWIS) su pokazale visoke vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, veće nego za komercijalne sorbente. Kao i kod drugih materijala, vrednosti q_e su veće za As(V) nego As(III) ali se razlikuju za svega 8 % (WIS) i 15% (MWIS). Dodatno, MWIS je postigla više vrednosti q_e u odnosu na originalni materijal WIS (47,8 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 55,2 $\mu\text{gAs(V)/g}$). Pretpostavlja se da je povećanje kapaciteta MWIS u odnosu na WIS posledica promene fizičkih karakteristika u toku procesa modifikacije. Procesom neutralizacije otpadne šljake došlo je do povećanja specifične površine modifikovanog materijala (sa 2,86 m^2/g do 17,17 m^2/g) bez promene hemijskog sastava u pogledu aktivnih supstanci.

Otpadni filtarski pesak (WFS) je postigao umerenije vrednosti q_e (25,4 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 29,8 $\mu\text{gAs(V)/g}$) u odnosu na druge otpadne materijale ali obzirom da u kontaktu sa vodom ne pogoršava početni kvalitet rastvora to ga ne čini manje primenljivim u realnim sistemima za prečišćavanje.

Komercijalni materijali, granularni gvožđe(III)-hidroksid (Everzit As) i hibridna jonoizmenjivačka smola (Lewatit) su u datim eksperimentalnim uslovima pokazale približno iste karakteristike za oba oblika arsena. Sorpcioni kapacitet Lewatita je približno isti za za oba oblika arsena (45,5 $\mu\text{g/g}$) dok je Everzit pokazao nešto veći afinitet prema As(III) (49 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 38,7 $\mu\text{gAs(V)/g}$).

Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme predstavljaju funkcionalnu zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorbenta, q_e , od ravnotežne koncentracije zagađivača u rastvoru, C_e . Za analizu zavisnosti q_e vs. C_e odabrana su dva modela: Lengmirov i Frojndlihov. Lengmirov model je razvijen prvenstveno za opisivanje hemisorpcije i baziran je na pretpostavci da količina adsorbata vezana za čvrstu fazu

ne raste neograničeno sa porastom koncentracije u rastvoru već da se pri nekoj koncentraciji dostiže granična vrednost, q_{max} , kada je površina čvrste faze zasićena adsorbatom. Nasuprot tome, Frojndlihov model ne pretpostavlja dostizanje granične vrednosti q_{max} . Kako to u realnim uslovima nije slučaj, vodi se računa da se eksperimenti izvode u oblasti molariteta adsorbata u kojoj ne dolazi do zasićenja površine čvrste faze adsorbatom. U narednom tekstu dat je prikaz modeliranja adsorpcionih izoterma po Lengmirovom i Frojndlihovom modelu. Na slici 7 su prikazani rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka prema Lengmirovom modelu a u tabeli 6 su prikazani parametri modela. U nastavku, na slici 8 su prikazane Frojndlihove izoterme za ispitivane materijale a u tabeli 7 su prikazani parametri Frojndlihovog modela.

Eksperimentalno određivanje zavisnosti q_e vs. C_e sprovedeno je u šaržnom sistemu, u neutralnim uslovima i u opsegu koncentracija $C_0=0-100,0$ mg/L za As(III) i As(V).

Adsorpcione izoterme po Lengmirovom modelu

Linearizacija Lengmirove izoterme je urađena u koordinatnom sistemu $1/q_e$ vs $1/C_e$ odakle su, linearnom regresijom i dobijeni parametri modela: maksimalni ravnotežni sorpcioni kapacitet, q_{max} , i Lengmirova konstanta, K_L . U skladu sa pretpostavkama Lengmirovog modela, q_{max} , je mera sorpcionog kapaciteta monomolekulskog sloja a K_L predstavlja energiju adsorpcije. Na slikama 7a i 7b je uz linearizovan

Lengmirov model prikazana i nelinearizovana kriva dobijena na osnovu izračunatih parametara modela.

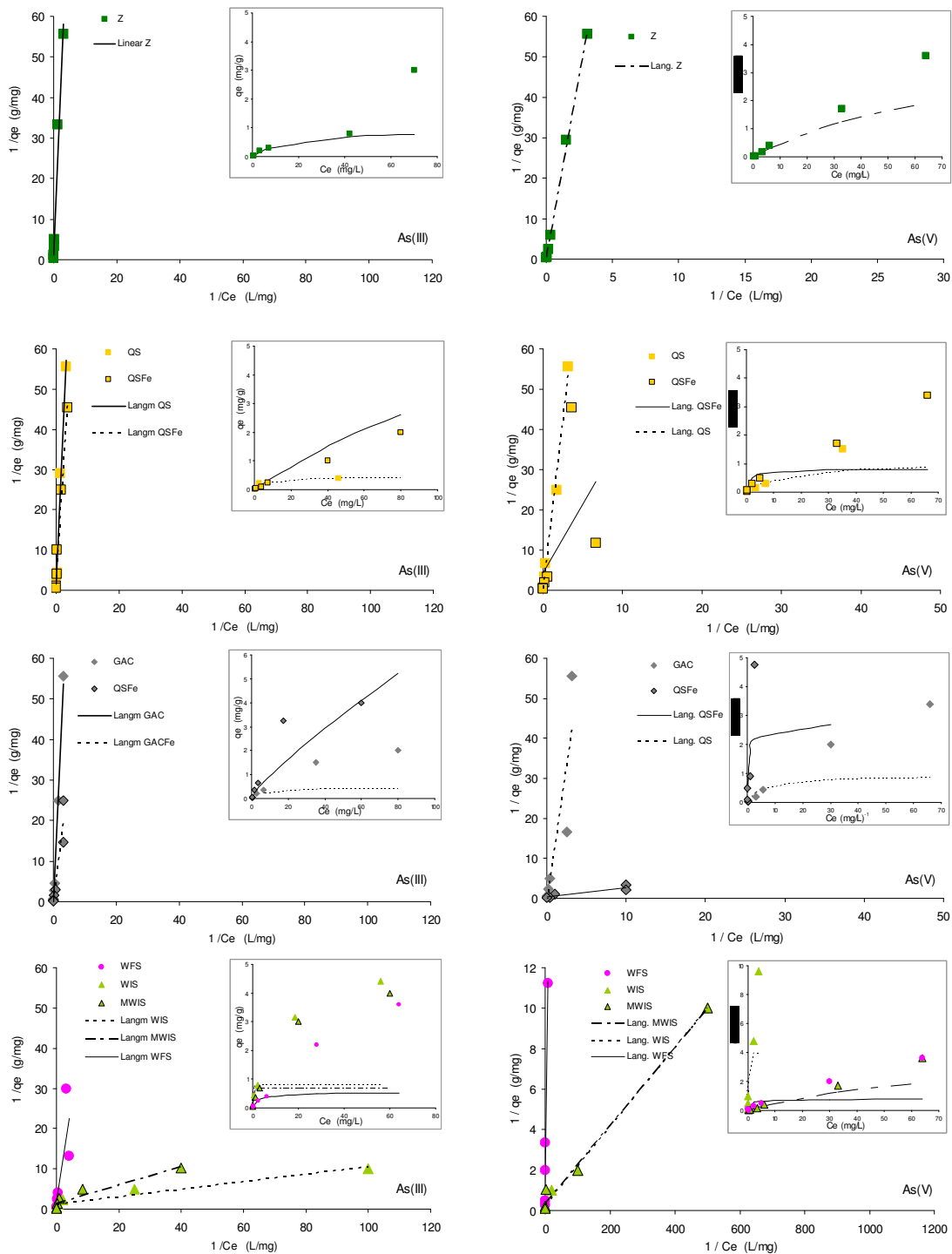
Adsorpcione izoterme po Lengmirovom modelu su pokazale dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za manji opseg početnih koncentracija, $C_0=0-10,0$ mg/L za As(III) i As(V). Međutim, za veće početne koncentracije arsena, eksperimentalni podaci odstupaju od Lengmirovog modela što ukazuje da se proces sorpcije nastavlja i nakon zasićenja monomolekulskog sloja. To je naročito izraženo kod otpadnih materijala koji imaju kompleksnu strukturu sa aspekta hemijskog sastava i fizičkih karakteristika. Lengmirova kriva je dobro fitovana u celom opsegu početnih koncentracija jedino za sorpciju As(III) na QSFe i GACFe. To se može objasniti činjenicom da je kvarcni pesak kao noseći materijal QSFe materijal male unutrašnje poroznosti i shodno tome se celokupan proces sorpcije završava na površini materijala koja je dodatno impregnirana aktivnom supstancom. U slučaju sorpcije As(III) na GACFe koji ima izraženu unutrašnju poroznost ne bi se moglo unapred zaključiti da se sorpcija obavlja i završava u monomolekulskom sloju na površini materijala koja je prekrivena aktivnom supstancom bez daljih analiza koje bi potvrdile tu pretpostavku.

Visoke vrednosti koeficijenta korelacije ukazuju da Lengmirov model daje relativno dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima i, shodno tome, da je hemisorpcija jedan od mehanizama koji je zastupljen u ukupnom procesu sorpcije.

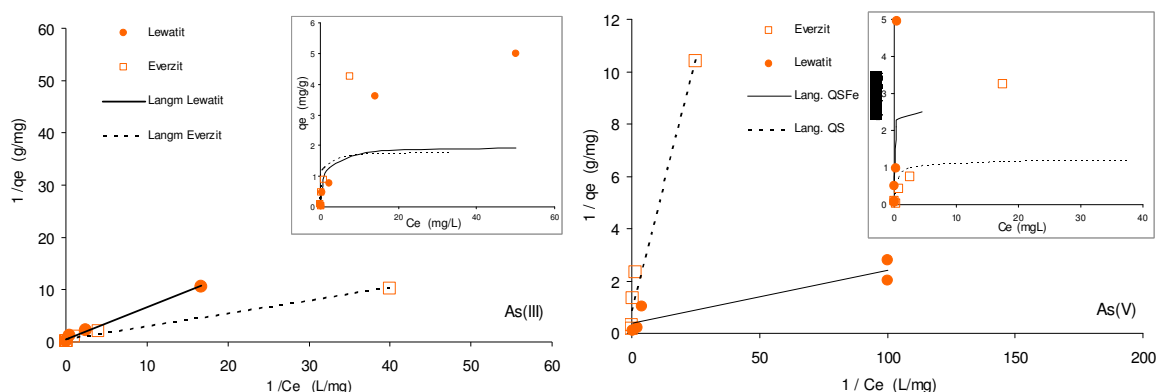
Tabela 6. Parametri Lengmirovog modela adsorpcionih izoterma

Lengmir	As(III)				As(V)			
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
Z	0,97	0,056	0,973	0,9806	4,0686	0,0137	0,423	0,9993
GAC	9,96	0,007	0,997	0,9978	0,9329	0,1693	0,056	0,9745
GACFe	8,82	0,024	0,988	0,9998	2,7524	1,5610	0,006	0,8348
QS	9,52	0,005	0,998	0,9611	1,0533	0,0651	0,133	0,9910
QSFe	0,44	0,161	0,925	0,9404	0,8131	0,7706	0,013	0,9629
WFS	0,55	0,367	0,845	0,6240	0,77	1,18	0,008	0,9483
WIS	0,82	13,220	0,131	0,9343	4,04	12,71	0,001	0,9972
MWIS	0,70	6,196	0,244	0,9097	2,79	18,63	0,001	0,9918
Everzit	1,75	2,340	0,461	0,9900	1,1765	2,2083	0,005	0,9742
Lewatit	1,96	0,838	0,705	0,9942	2,5199	19,7095	0,001	0,8599

Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.



Slika 7a. Lengmirove adsorpcione izoterme za prirodne, modifikovane i otpadne materijale.
 Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h



Slika 7b. Lengmirove adsorpcione izoterme za sorbente.
 Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ oC, $\tau=6$ h.

Pri sorpciji As(III), prirodni zeolit i otpadni materijali su pokazali višestruko manje vrednosti q_{max} ($0,55-0,97$ $\mu\text{gAs(III)}/\text{g}$) u odnosu na GACFe ($8,82$ $\text{mgAs(III)}/\text{g}$) što se može objasniti visoko razvijenom poroznošću GACFe i značajno većom specifičnom površinom koja pogoduje procesu sorpcije. Dodatno, vrednosti q_{max} za As(III) su duplo manje od istih vrednosti za komercijalne materijale. Prirodni zeolit, šljaka i modifikovana šljaka su pokazali veći afinitet prema As(V) a postignute vrednosti q_{max} ($2,79-4,07$ $\mu\text{gAs(V)}/\text{g}$) su veće nego za impregnirane i komercijalne materijale ($1,17-2,75$ $\mu\text{gAs(V)}/\text{g}$). Vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta pokazuju da otpadni pesak ima približno isti afinitet prema oba oblika arsena ($0,55$ $\mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $0,77$ $\mu\text{gAs(V)}/\text{g}$). Ipak, maksimalni kapacitet otpadnog peska je nekoliko puta niži od kapaciteta otpadne i modifikovane otpadne šljake. Lengmirova konstanta, K_L , predstavlja energiju sorpcije: što je veća vrednost K_L to je veća energija sorpcije. Najveće vrednosti K_L je dobijena za otpadne materijale WIS ($13,22$ L/mgAs(III) i $12,71$ L/mgAs(V)), MWIS ($18,63$ L/mgAs(V)) i Lewatit ($19,70$ L/mgAs(V)). Ovako visoke vrednosti K_L ukazuju da je kod ovih materijala hemisorpcija dominantnija u odnosu na fizičku. Pretpostavlja se da su niske vrednosti K_L kod ostalih materijala indikacija slabih hemisorpcionih veza i da dominira fizička sorpcija. Vrednost bezdimenzionalnog koeficijenta R_L ukazuje na tip procesa i aplikativnost modela: za $R_L = 0$ proces je nepovratan a tip izoterme: odgovarajuć za $0 < R_L < 1$, linearan ($R_L = 1$) ili neodgovarajuć ($R_L > 1$). Na osnovu vrednosti koeficijenta R_L , koje su prikazane u tabeli 6, može se

zaključiti da je primenjeni tip modela izoterme odgovarajuć jer je za sorpciju As(III) i As(V) na svim ispitivanim materijalima $0 < R_L < 1$.

Frojdlihove izoterme

Analiza rezultata modeliranja adsorpcionih izoterma po Lengmirovom modelu je pokazala da eksperimentalni rezultati odstupaju od ovog modela zbog čega se pristupilo modeliranju izoterma po Frojndlihovom modelu. Za razliku od Lengmirovog modela, Frojndlihovala izoterma ne pretpostavlja postojanje linearne zavisnosti q_e i C_e i ne pretpostavlja da q_e teži graničnoj vrednosti za velike početne koncentracije zagađivača u rastvoru. Vrednosti parametara Frojndlihovog modela, K_F i n , su prikazani u tabeli 7. Na slici 8 su prikazane Frojndlihove izoterme za prirodne, otpadne i modifikovane materijale i komercijalne sorbente. Linearizacija Frojndlihove izoterme je urađena u koordinatnom sistemu $\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$ odakle su, linearnom regresijom dobijeni parametri modela. Na slikama 8a i 8b je uz linearizovan Frojndlihov model prikazana i nelinearizovana kriva dobijena na osnovu računskih parametara modela. Sorpcione izoterme po Frojndlihovom modelu pokazuju mnogo bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima u odnosu na Lengmirov model na svim materijalima i oba oblika arsena. Visoki koeficijenti korelacije ukazuju da fizička sorpcija prevladuje u ukupnoj sorpciji arsena u trovalentnom i petovalentnom obliku. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima analize Lengmirovih izoterma gde je utvrđeno da su hemisorpcione veze slabe.

Najmanje slaganje Frojndlihovog modela je dobijeno za GACFe gde je u prethodnim razmatranjima utvrđeno postojanje jakih hemisorpcionih veza zahvaljujući prisustvu aktivnog Fe(III) sloja.

Činjenica da eksperimentalni rezultati imaju odlično slaganje se Frojndlihovim modelom ne minimizira postojanje mehanizma hemisorpcije. Ona samo ukazuje na to da se sorpcija kod ispitivanih materijala ne završava nakon zasićenja monomolekulskog sloja već da se odvija i nakon njegovog zasićenja. Složen sastav svih ispitivanih materijala, sa aspekta i fizičkih i

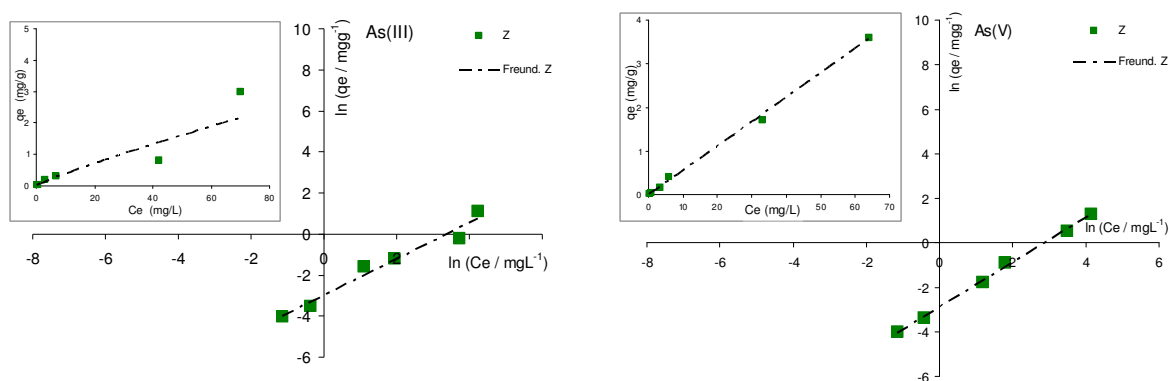
hemijskih karakteristika koje pogoduju sorpciji arsena ide u prilog ovoj pretpostavci.

Na osnovu Frojndlihove konstante, K_F , moguće je izračunati Gibsovu slobodnu energiju procesa sorpcije. Negativne vrednosti Gibsove slobodne energije, koje su prikazane u tabeli 7, ukazuju da je proces sorpcije oba oblika arsena na ispitivanim materijalima spontanog karaktera. Dodatno, na osnovu vrednosti parametra Frojndlihovog modela $1/n$ ($0 < n^{-1} < 1$) utvrđeno je da je Frojndlihova izoterma odgovarajuća za analizu eksperimentalnih podataka..

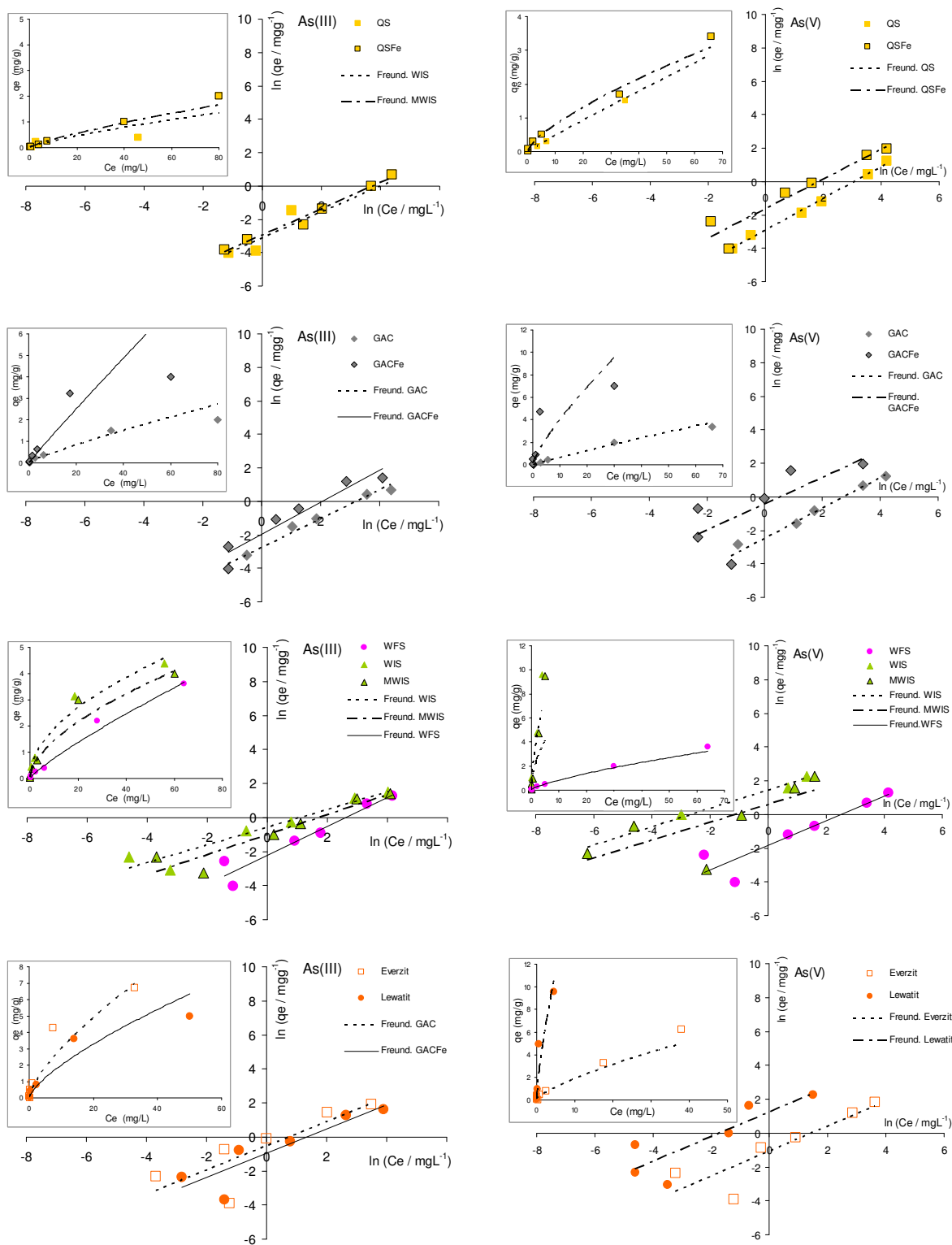
Tabela 7. Parametri Frojndlihovog modela adsorpcionih izotermi

Materijali	As(III)				As(V)			
	K_F (L/g)	$1/n$ (L/g)	R^2	ΔG^o (kJ/mol)	K_F (L/g)	$1/n$ (L/g)	R^2	ΔG^o (kJ/mol)
Z	0,051	0,884	0,9675	-26,39	0,055	0,993	0,9977	-26,60
GAC	0,063	0,859	0,9811	-26,94	0,083	0,911	0,9733	-27,58
GACFe	0,140	0,962	0,9186	-28,86	0,647	0,789	0,5670	-32,60
QS	0,044	0,782	0,8833	-26,06	0,054	0,949	0,9947	-26,54
QSFe	0,053	0,789	0,9828	-26,48	0,151	0,721	0,9027	-29,05
WFS	0,110	0,843	0,9250	-28,27	0,157	0,727	0,8496	-29,15
WIS	0,567	0,519	0,9284	-32,28	3,010	0,591	0,6956	-36,34
MWIS	0,369	0,587	0,8895	-31,23	1,779	0,526	0,5690	-35,06
Everzit	0,590	0,706	0,6745	-32,37	0,347	0,735	0,7750	-31,08
Lewatit	0,382	0,718	0,7991	-31,31	3,497	0,733	0,7313	-36,71

Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.



Slika 8a. Frojndlihove adsorpcione izoterme za prirodne materijale.
Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

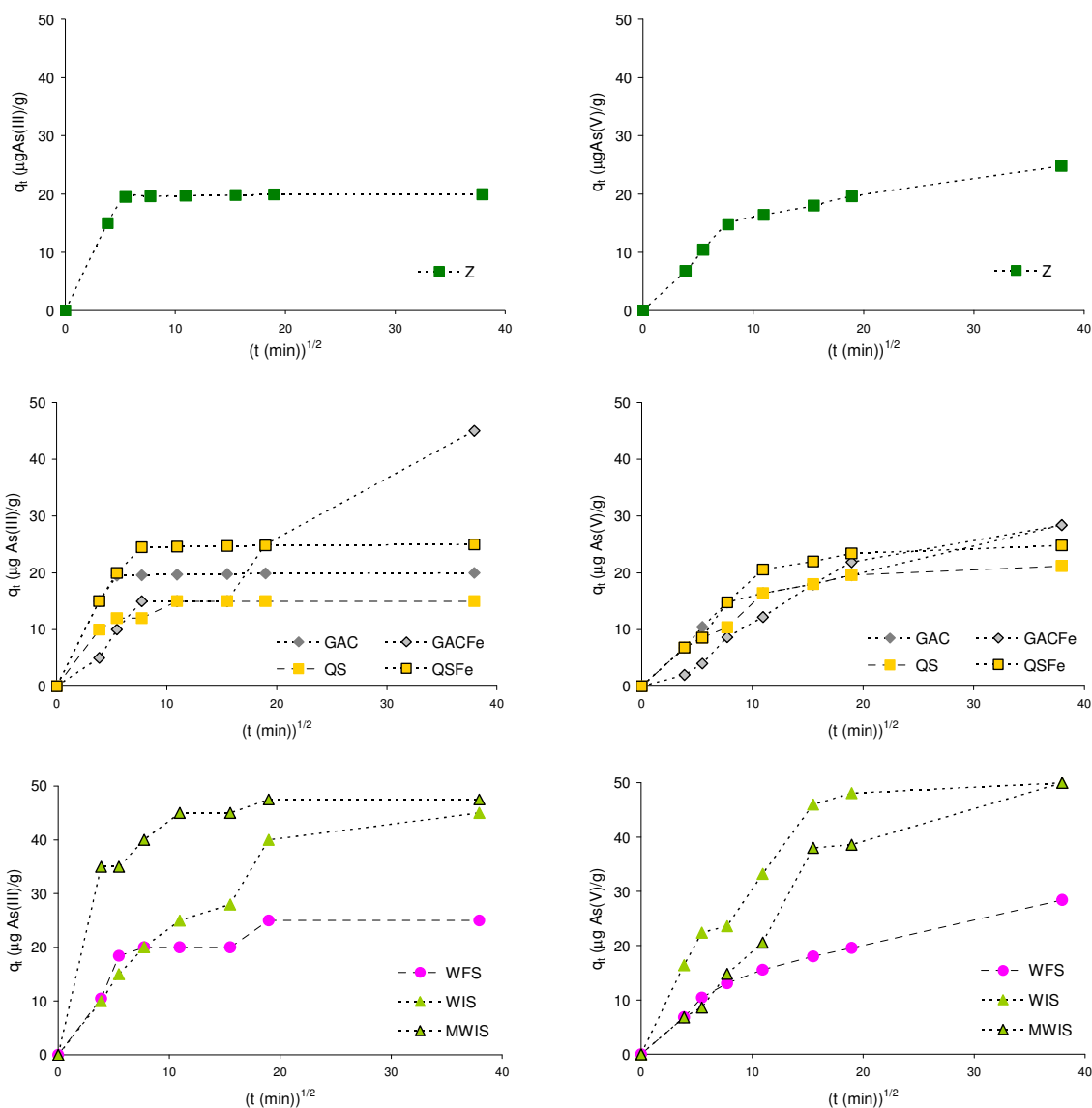


Slika 8b. Freundliohve adsorpcione izoterme za modifikovane i otpadne materijale i komercijalne sorbente. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $\text{pH}=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

Mehanizam difuzije jona i molekula arsena između tečne i čvrste faze.

Na slici 9 je prikazana kinetika difuzije jona i molekula As(III) i As(V) na prirodnim, modifikovanim i otpadnim materijalima. Parametri modela kinetike transporta jona i molekula (po Weber-Morris modelu) su prikazani u tabeli 8.

Na svim krivama q_t vs. \sqrt{t} je izražena multilinearost. Na prirodnom zeolitu i impregniranim materijalima kinetičke krive su jasno definisane u dva stupnja: prvom vremenski kracem sa intenzivnijom sorpcijom i drugom znatno dužem gde je brzina procesa sorpcije manja u odnosu na prvu fazu. Pretpostavlja se da prva, intenzivnija faza sorpcije predstavlja difuziju jona i molekula arsena u graničnom sloju.



Slika 9. Kinetika unutrašnje difuzije jona i molekula arsena na prirodnim, impregniranim i otpadnim materijalima. Uslovi: $C_0=0,500 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $m=1,00 \text{ g}$, $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=24 \text{ h}$.

Dodatno, difuzija u graničnom sloju je intenzivnija za As(III) nego za As(V) na svim ispitivanim materijalima. U graničnom sloju se na Z i QSFe adsorbuje preko 95% od ukupnog sorpcionog kapaciteta As(III) u relativno kratkom vremenskom intervalu dok se preostalih 5% sorbuje sporo i to više od 20 h. Na kinetičkom dijagramu za GACFe uočava se više od dva stupnja sorpcije As(III) a ravnotežno stanje se ne dostiže ni nakon 24h. To ukazuje da se joni i molekuli As(III) transportuju dominantno unutrašnjom difuzijom što je i očekivano obzirom na razvijen unutrašnji porni sistem GACFe. Adsorpcija As(V) u graničnom sloju na prirodnom zeolitu i impregniranim materijalima je nešto manje intenzivna nego u slučaju As(III). Na ovim materijalima difuzijom u graničnom sloju se ukloni >80% od ravnotežnog sorpcionog kapaciteta i to u nešto dužem vremenskom intervalu (do 120 min). Multilinearnost kinetičke krive u slučaju sorpcije As(V) na GACFe je veoma slabo izražena i njen nagib je nešto manji nego u prethodnim slučajevima kada je difuzija na graničnom sloju bila jasno izražena. Pretpostavlja se da je, kao i u slučaju sorpcije As(III) na GACFe, unutrašnja difuzija preovlađujući mehanizam transporta jona As(V).

Dinamika sorpcije arsena na otpadnim materijalima, uključujući i modifikovanu otpadnu šljaku, je nešto kompleksnija nego kod prirodnih i impregniranih materijala. Multilinearnost kinetičkih krivih je ispoljena u više od dva stupnja. Difuzija u graničnom sloju je izraženija u slučaju sorpcije As(III) nego As(V). U toku difuzije u graničnom sloju na otpadnim materijalima se uklanja 55-78% i 45-60% ravnotežnog

sorpcionog kapaciteta As(III) i As(V). Difuzija jona i molekula As(III) i As(V) u graničnom sloju je u većoj ili manjoj meri izražena na svim otpadnim materijalima ali je mehanizam unutrašnje difuzije više izražen kod otpadne i modifikovane otpadne šljake nego kod drugih materijala.

Otpadni filterski pesak ispoljava performanse slične impregniranim materijalima: izražena su jasno najmanje dva stupnja u dinamici sorpcije As(III) i As(V). Sorpcija As(III) u graničnom sloju na WFS je intenzivnija u odnosu na As(V): u graničnom sloju na WFS se uklanja 78% i 46% od ravnotežnog kapaciteta za As(III) i As(V).

Brojne vrednosti konstante Weber-Morris modela, $0 < C_p < 2,08 \mu\text{gAs(III)/g}$ i $0 < C_p < 2,64 \mu\text{gAs(V)/g}$, koje su prikazane u tabeli 8, pokazuju da je difuzija u graničnom sloju izražena kod svih ispitivanih materijala za oba oblika arsena. Koji je od ova dva procesa dominantan, difuzija u graničnom sloju ili unutrašnja difuzija jona i molekula As(III) i As(V) u unutrašnji porni prostor sorbenata, i koliko utiče na celokupan proces sorpcije može se odrediti primenom drugih modela koji opisuju svaki od ovih fenomena posebno.

U tabeli 9 su prikazane brojne vrednosti parametara modela difuzije u graničnom sloju i unutrašnje difuzije koji su dobijeni na osnovu eksperimentalnih podataka kinetike sorpcije arsena na prirodnim, otpadnim i modifikovanim materijalima.

Tabela 8. Parametri Weber-Morris modela difuzije jona i molekula arsena

Materijali	As(III)				As(V)			
	<i>t</i> min	<i>C_p</i> μg/g	<i>k_p</i> μg/g min ^{1/2}	<i>R</i> ²	<i>t</i> min	<i>C_p</i> μg/g	<i>k_p</i> μg/g min ^{1/2}	<i>R</i> ²
Z	0-30	0,22	3,62	1,00	0-60	0,18	1,92	1,00
GAC	0-60	2,08	2,68	0,89	0-120	0,89	1,57	0,96
GACFe	0-60	0,81	1,95	0,97	0-120	1,24	1,18	0,94
QS	0-60	1,53	1,63	0,86	0-120	0,40	1,43	0,98
QSFe	0-60	1,07	3,23	0,98	0-120	0,52	1,90	0,99
WFS	0-30	0,46	3,24	0,98	0-30	0,11	1,88	1,00
WIS	0-120	0,98	2,32	0,98	0-30	0,10	4,12	1,00
MWIS	0-30	1,89	6,88	0,92	0-240	2,64	2,40	0,96

Uslovi: $C_0=0,500 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $m=1,00 \text{ g}$, $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=24 \text{ h}$.

Tabela 9. Koeficijenti difuzije Weber-Morris modela za sorpciju arsena na prirodnim, impregniranim i otpadnim materijalima

Materijal i	S_A 1/cm	As(III)					As(V)				
		k_F cm/min	R^2	D 10^{-7} cm ² /min	R^2	B_i -	k_F cm/min	R^2	D 10^{-7} cm ² /min	R^2	B_i -
Z	0,203	0,0811	0,9386	0,294	0,7134	110224	0,0384	0,9799	1,3	0,9904	11617
GAC	0,318	0,0518	0,9386	0,657	0,8727	39375	0,0245	0,9799	2,2	0,9795	5524
GACFe	0,300	0,0248	0,9990	0,694	0,9854	17871	0,0093	0,9999	2,3	0,9969	2029
QS	0,069	0,1328	0,8844	1,692	0,1425	62790	0,0914	0,9087	4,8	0,9769	15166
QSFe	0,070	0,2447	0,9502	2,131	0,9758	91868	0,0904	0,9087	4,7	0,9669	15279
WFS	0,061	0,2505	0,9997	6,946	0,5360	45085	0,1279	0,9799	14,0	0,9834	11404
WIS	0,057	0,2088	0,9794	0,811	0,9080	121073	0,3479	0,9633	2,0	0,9300	81875
MWIS	0,098	0,4105	0,7500	0,530	0,5288	263298	0,0644	0,9087	1,2	0,9944	18747

Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Visoke vrednosti koeficijenta korelacije, R^2 , ukazuju da je Mathews-Weber model difuzije u graničnom sloju odgovarajuć za primenu na eksperimentalne rezultate kinetike sorpcije osim u slučaju sorpcije As(III) na modifikovanoj otpadnoj šljaci ($R^2=0,75$). Na kinetičkim dijagramima po Weber-Morris modelu, koji su prikazani na slici 9 zapaža se da je dinamika sorpcije As(III) na MWIS složenija nego na ostalim materijalima i da se odvija u nekoliko faza. To se može objasniti kompleksnom fizičko-hemijskom strukturom materijala koji poseduje izražena i fizička i hemijska svojstva koji pogoduju sorpciji As.

Vrednosti koeficijenta difuzije u graničnom sloju su u opsegu $0,0248 < k_F < 0,4105$ cm/min i $0,0093 < k_F < 0,3474$ cm/min za As(III) i As(V). Za materijale sa izraženom specifičnom površinom i unutrašnjom poroznošću (Z, GAC, GACFe) koeficijent k_F je više od 10x manji u odnosu na ostale materijale. Očekivano je da će visoka unutrašnja poroznost materijala uzrokovati i izraženiju unutrašnju difuziju što će minimizirati uticaj sorpcije u graničnom sloju na sveukupan proces sorpcije.

Primena modela unutrašnje difuzije za opis sorpcije As(III) na materijalima sa izraženom unutrašnjom poroznošću (GAC, GACFe) je dala bolje rezultate u pogledu koeficijenta korelacije. Za sorpciju As(V) na ispitivanim materijalima primena modela unutrašnje difuzije je dala dobre rezultate, svi koeficijenti korelacije su u opsegu $0,93 < R^2 < 0,99$. Ovi rezultati su u saglasnosti sa kinetičkim dijagramima po Weber-Morris modelu, koji su prikazani na slici 9, gde se vidi da je unutrašnja difuzija pri sorpciji As(V) izražena na svim materijalima dok je za sorpciju As(III) izražena samo na materijalima sa razvijenom unutrašnjom poroznošću (GACFe).

Na osnovu koeficijenta difuzije u graničnom sloju, k_F , i koeficijenta unutrašnje difuzije, D , određen je Biotov broj, B_i , a vrednosti su prikazane u tabeli 9. Smatra se da je proces sorpcije pod uticajem mehanizma unutrašnje difuzije ukoliko je $B_i > 100$ dok je za $B_i < 100$ difuzija u graničnom sloju mehanizam koji preovlađuje. Vrednosti Biotovog broja za sve ispitivane materijale su daleko iznad granične vrednosti što ukazuje da je proces sorpcije arsena na svim materijalima dominantno vođen difuzijom u graničnom sloju. Bez obzira na izražen mehanizam unutrašnje difuzije koji je naročito izražen pri sorpciji As(V), difuzijom u graničnom sloju se za kratko vreme ukloni 50-96% od ravnotežnog sorpcionog kapaciteta materijala u datim eksperimentalnim uslovima.

ZAKLJUČAK

Osnovni motiv ovog rada je ispitivanje kapaciteta uklanjanja arsena iz vode sorpcijom na prirodnim materijalima (bentonit, sepiolit, limonit, piroluzit, zeolit) otpadnim (otpadni filtarski pesak, otpadna šljaka i modifikovana otpadna šljaka) i modifikovanim materijalima (kvarcni pesak i aktivni ugalj). Ispitivanja u šaržnom sistemu su pokazala da sorpcija značajno zavisi od početne koncentracije arsena, pH vode i valentnosti arsena. Takođe, sorpcija arsena zavisi i od molekuskog i jonskog oblika As(III) i As(V). Od svih ispitivanih materijala otpadna šljaka i modifikovana otpadna šljaka su pokazale najbolje sorpcione karakteristike, u nivou onih dobijenih za komercijalne sorbente. Zeolit od svih ispitivanih prirodnih materijala pokazuje kapacitet vredan daljeg istraživanja na polju praktične primene i eventualne modifikacije ovog materijala radi povećanja njegovog sorpcionog kapaciteta. Materijali impregnirani govođe(III)-hidroksidom skoro dvostruko povećavaju

svoj početni sorpcioni kapacitet i dostižu vrednosti približne komercijalnom materijalu. Visoke efikasnosti modifikovanih materijala u uklanjaju arsena opravdavaju dalja istraživanja na razvoju i poboljšanju načina njihove modifikacije kao i dodatna ispitivanja na mogućnostima primene u tretmanu vode za piće.

ZAHVALNOST

Istraživanja objavljena u ovom radu su ostvarena u okviru Inovacionog projekta 451-01-00065/2008-01/91 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije koji su realizovali Tehnološko-metalurški fakultet i Inovacioni centar Mašinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

LITERATURA

- [1] Jovanović, B., Razvoj metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode za piće, Doktorska disertacija, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd 2011.
- [2] Ljubisavljević, D., Babić, B., Šušić, I.: Proračun doza hemikalija za stabilizaciju vode, *Vodoprivreda* 38 (2006/1-3) 219-221 p. 77-83.
- [3] N.B. Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, B.M. Jovanović, Lj.V.Rajaković, Determination of Inorganic Arsenic Species in Natural Waters-Benefits of Separation and Preconcentration on Ion Exchange and Hybrid Resins, *Anal. Chim. Acta*, 673 (2010) 185-193.
- [4] LJ.V. Rajaković, Ispitivanje hemisorpcije zagađivača na kompleksnim sorpcionim filtrima, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, (1986) 27-31.
- [5] IPCS Arsenic and arsenic compounds. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 224). (2001).
- [6] V.L.Vukašinović-Pešić, M. Đikanović, N.Z. Blagojević, Lj.V.Rajaković. Source, characteristics and distribution of arsenic in the environment. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly-CICEQ*, 11 (2005) 44-48.
- [7] IARC Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs volumes 1-42. Lyon, International Agency for Research on Cancer, (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7). (1987) 100-106.
- [8] Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition Incorporating The First And Second Addenda, Volume 1 Recommendations World Health Organization. WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland. (2008) 306-308.
- [9] Takić, LJ., Pejanović, S., Živković, N.: Monitoring zdravstvene ispravnosti vode za piće, *Vodoprivreda*, 41 (2009/4-6) 240-242 p. 185-192.
- [10] D. Kirk Nordstrom, Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water; *Science*, 296 (2002) 2143-2145.
- [11] Pokrajinski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj Izvršnog veća Vojvodine, 2005-2006, „Izveštaj o kvalitetu vode“, (http://www.eko.vojvodina.gov.rs/index.php?q=2005-2006_voda).
- [12] Pokrajinski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj Izvršnog veća Vojvodine, 2008, Izveštaj „Monitoring arsena u vodi bunara za vodosnabdevanje stanovništva južnog Banata, (<http://www.eko.vojvodina.gov.rs/index.php?q=no de/377>)
- [13] Busuladžić, H. Konvencionalne metode prečišćavanja vode, *Vodoprivreda* 41 (2009/1-3) 237-239 p. 61-67.
- [14] L. Wang, W.E. Condit, A.S.C. Chen. Technology selection and system design, US EPA Arsenic Removal Technology Demonstration Program Round 1, EPA/600/R-05/001, Water Supply and Water Resources Division National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, Ohio. (2004) 3.
- [15] Lj.V.Rajaković, M.Mitrović, S.Stevanović, S.Dimitrijević, Comparative Study of Arsenic Removal from Drinking Water (Precipitation, Sorption and Membrane Extraction Treatments), *J.Serb.Chem.Soc.* 58 (1993) 131-143.
- [16] B.M. Jovanović, V.L. Vukašinović-Pešić, Đ.N. Veljović, LJ.V. Rajaković, Low-cost arsenic removal from water using adsorbents – a comparative study, *J. Serb. Chem. Soc.* u štampi.
- [17] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., M. Bricka, F. Smith, B. Yancey, J. Mohammad, P.H. Steele, M.F. Alexandre-Franco, V.G. Serrano, H. Gong, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars

- produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interf. Sci.* 310 (2007) 57-73.
- [18] J. C. Crittenden, J. K. Berrigan, D. W. Hand, B. Lykins. Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Nonconstant Diffusivities. *J. Environ. Eng.-ASCE* 113(1987) 243-259.
- [19] S.K. Sharma. Adsorptive Iron Removal from Groundwater, PhD Thesis, IHE Delft/Wageningen University, The Netherlands, (2001) 83–88.

LOW COST ARSENIC REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION

by

Branislava JOVANOVIĆ, Dejan LJUBISAVLJEVIĆ
Faculty of Civil Engineering, Belgrade
Ljubinka RAJAKOVIĆ
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Summary

This paper deals with arsenic removal from water by adsorption with unconventional materials: natural materials (zeolite, bentonite, sepiolite, limonite, pyrolusite), waste materials (waste iron slag, waste sand filter) and modified materials (neutralized waste iron slag, iron(III)-hydroxide coated sand and activated carbon). Under the same conditions are investigated commercial sorbents to compare results. Arsenic removal by adsorption with unconventional materials is investigated in the batch reactor. The best results in batch reactor are obtained with waste materials. Waste

iron slag and waste filter sand exhibited equilibrium sorption capacities of 50 $\mu\text{g/g}$ and 30 $\mu\text{g/g}$, respectively, which is nearly equal to values obtained for the commercial sorbents. Due to the high content of CaO waste iron slag increases significantly water pH (pH=11). In order to minimize its deteriorating impact on the initial water quality, the waste iron slag was neutralized. The new, modified waste iron slag exhibited the highest sorption capacity, 55 $\mu\text{g/g}$.

Key words: Arsenic, arsenic removal, adsorption.

Redigovano 31.10.2011.