

ODREĐIVANJE ADSORPCIONOG KAPACITETA U STATIČKIM USLOVIMA

M.Vidović¹, D.Marinković¹, N.Mladenović¹, J.Krstić¹

¹*IHTM – Naučna ustanova, Beograd, Njegoševa 12*

Adsorpcioni procesi se sve češće primenjuju u tretmanima prečišćavanja vode. Izbor adsorpcionog medijuma zavisi od adsorpcionog kapaciteta. Adsorpcioni kapacitet u statičkim uslovima treba uvek da predhodi određivanju adsorpcionog kapaciteta u dinamičkim uslovima, jer je on jedan od glavnih pokazatelja za pravilno određivanje tehnoloških parametara u tretmanima prečišćavanja vode. U ovom radu prikazan je način određivanja specifične adsorpcije prema linearizovanom obliku Freundlichove-ove jednačine i adsorpcionog kapaciteta u skladu sa Lengmuir-ovom jednačinom i njenim linearizovanim oblikom.

Ključne reči: specifična adsorpcija, adsorpcioni kapacitet, adsorpcione izoterme.

DETERMINATION OF ADSORPTION CAPACITY IN STATICAL CONDITIONS

M.Vidović¹, D.Marinković¹, N.Mladenović¹, J.Krstić¹

¹*IHTM – Scientific Institute, Belgrade, Njegoševa 12*

The adsorption process are more and more frequently applied in water treatments. The choice of the adsorption medium depends on the adsorption capacity. The adsorption capacity in static conditions should always precedes the determination of the adsorption capacity in dynamic conditions, because it represents one of the main indicators of the proper determination of technological parameters in the process of water purification. The aim of this paper is to present a method for determination of specific adsorption capacity according to linear form of Freundlich's equation and adsorption capacity in accordance with Lengmuir's equation and its linear form.

Key words: specific adsorption, adsorption capacity, adsorption isotherm.

Uvod

Huminske materije u prirodnom obliku nisu toksične ali njihovo prisustvo u vodi izaziva niz problema, opaženih i u sistemu vodosnabdevanja, što se vidi kroz povećanu potrošnju preparata za oksidaciju i dezinfekciju vode, teškoće u održavanju rezidualnog hlora u mreži i formiranje, po zdravlje štetnih materija i opasnost sekundarne bakteriološke kontaminacije mreže obzirom na prisustvo organskog ugljenika koji je pogodan supstrat za rast mikroorganizama, saprofita i drugih bioloških vrsta [1]. Evidentno je da vode koje u svom sastavu sadrže huminske materije treba prečistiti pre upućivanja potrošačima [2-4].

Dosadašnja svetska iskustva pokazuju da je uklanjanje huminskih materija iz vode najispravniji način rešenja ovih problema [5,6].

Pošto je veoma teško u okviru poznatih konvencionalnih metoda tretmana vode za piće, iznaći racionalan metod njihovog prečišćavanja budućnost je verovatno u kombinaciji različitih procesa. Nijedan od procesa ako se pojedinačno koristi ne omogućava kompletno izdvajanje prirodnih organskih materija - huminskih materija [7]. Prema saznanjima iz dosadašnjih istraživanja adsorpcioni medijumi se mogu uspešno primeniti u ove svrhe i omogućiti racionalizaciju rešenja [8-14]. U svetu se sve više koriste postupci uklanjanja huminskih materija adsorpcijom na jonoizmenjivačkim smolama.

Adsorpcioni kapacitet je jedan od glavnih pokazatelja za pravilno određivanje tehnoloških parametara u tretmanima uklanjanja huminskih materija iz vode za piće, pri čemu adsorpcioni kapacitet u statičkim uslovima treba uvek da predhodi određivanju adsorpcionog kapaciteta u dinamičkim uslovima.

O adsorpciji

Područje adsorpcije, leži između čisto hemijske veze sa jedne strane i fizičke veze sa druge strane (npr. adhezija, kvašenje itd.). Razlika između čiste jonske veze i čiste jonske adsorpcije je u tome, što se u prvom slučaju izmena vrši u stehiometrijskim odnosima, dakle reverzibilno (protujon za reverzibilni protujon), dok u drugom slučaju adsorbens na sebe može vezati elektrolit ili neelektrolit, a da ništa ne odaje od sebe. Koliko god ta razlika izgleda jasna, u praksi nije jednostavno povući razliku, jer je gotovo svaka izmena praćena adsorpcijom, dok s druge strane ima različitih adsorbensa koji mogu delovati kao jonske smole. S gledišta adsorpcije, jonske smole prema hemijskom karakteru ubrajamo u adsorbense polarnog karaktera, koji kroz svu unutrašnju i spoljašnju površinu vežu protujone preko svojih aktivnih grupa.

Dok se kod adsorpcije neelektrolita i slabih elektrolita smola ponaša kao običan adsorbens, dotle kod adsorpcije jakih elektrolita dolazi do izražaja električni naboj čvrstih jona u prisustvu protiv jona u rešetci smole. Da bi se okarakterisao proces adsorpcije najbitnije je razjasniti adsorpcionu ravnotežu i kinetiku adsorpcije.

Moment kada su adsorpcija i desorpcija u dinamičkoj ravnoteži naziva se adsorpciona ravnoteža.

Na određenoj temperaturi uspostavlja se egzaktna relacija između koncentracije adsorbata u rastvoru (c) i na adsorbensu (a) poznata kao adsorpciona izoterma. Ovo stanje najčešće se matematički definiše Freundlich-ovom i Langmuir-ovom jednačinom.

Freundlich -ova jednačina : $a = k c^{1/n}$ mada empirijska, dosta precizno opisuje adsorpcione sisteme i logaritmovanjem može biti prevedena u oblik pogodan za grafički proračun konstanti [15,16]: $\log a = \log k + 1/n \log c$, gde je: a -masa adsorbata adsorbovana po jedinici mase adsorbensa (površinska koncentracija), c -ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru posle adsorpcije, k - specifična adsorpcija i $1/n$ - konstanta. Druga najčešće korištena jednačina (Langmuir-ova) ima oblik:

$a = [a_{\max} b c] / [1 + b c]$, gde je : a_{\max} - maksimalni kapacitet, b - konstanta.

Linearizovana forma Langmuir - ove jednačine ima oblik: $1/a = 1/[a_{\max} b c] + 1/a_{\max}$, koji je pogodan za grafičku prezentaciju i proračun konstanti.

Najbitniji uticaj na adsorpcionu ravnotežu imaju: temperatura, specifična površina, veličina i distribucija pora, hemijski procesi na površini adsorbensa, priroda adsorbata i osobine rastvora. Pošto je adsorpcija egzoterman proces snižavanje temperature podstiče adsorpciju.

Specifična površina smole direktno utiče na adsorpcioni kapacitet i ako nije kinetički parametar ona direktno utiče na adsorpciju (makroporozne smole). Veličina pora utiče na prohodnost molekula kroz poroznu strukturu smole, a i na njihovu selektivnost adsorbovanja.

Veće učešće mikropora u ukupnoj zapremini pornog prostora npr. omogućava veći kapacitet adsorpcije sitnijih organskih molekula. Ovo je posebno uočljivo u slučajevima adsorpcije manjih organskih molekula iz vode bogate huminima [17, 18-20]. Hemijski procesi na površini smole takođe utiču na adsorpcionu ravnotežu. Priroda adsorbata generalno utiče na njegov afinitet prema adsorbensu te prema tome utiče i na adsorpcioni kapacitet [21].

pH vrednost rastvora utiče na adsorpciju [22]. Promene pH vrednosti dovode do promene polariteta molekula. Kod smole niža pH vrednost favorizuje adsorpciju zbog isolvavanja više hidrofobnih nedisosovanih molekula ili odvijanjem procesa neutralizacije negativnih naelektrisanja na površini anjonske smole zbog povećane koncentracije vodoničnih jona, čime se smanjuju difuzni otpori i povećava ukupna površina smole [19]. Aromatična jedinjenja se veoma dobro adsorbuju na stiren-divinil-benzensku smolu (lipofilna interakcija $\pi - \pi$ elektrona aromatičnih prstenova rastvora i smole) [23,24,25]. Adsorpcija malih alifatičnih polarnih jedinjenja nije dobra. Sadržaj neorganskih komponenti u vodi takođe utiče na proces adsorpcije. Kapacitet gel smole je mnogo veći za neorganski jon kao što je hlorid ili sulfat, a makroporozne smole imaju veći kapacitet za organske kiseline. Ovo se

može objasniti u relacijama povećane kinetike i većeg površinskog prostora makroporozne smole. Neorganska jedinjenja Fe i Mn umanjuju kapacitet adsorpcije smole na taj način što dovodi do "fouling" efekta pri smanjenju aktivne adsorpcione površine [26].

Metod rada

Za ispitivanje je odabrana podzemna voda druge izdani sa područja Banata, koja sadrži 28,5 mg/dm³ organskih materija, određivanih preko utroška KMnO₄.

Na osnovu literaturnih podataka odabrane su četiri anjonske makroporozne smole: Amberlite IRA 958 od proizvođača "Rohm and Haas", Philadelphia U.S.A. i Lewatit MP 500 A, MP 35 A i MP 62 od proizvođača "LanXESS" Nemačka. Karakteristike smola koje je dao proizvođač prikazane su u tabeli 1. Smole IRA 958 i Lewatit MP 500 A su regenerisane na dva različita načina (regeneracija sa NaCl ili NaOH i njihovom smešom) pošto je na osnovu literaturnih podataka utvrđeno da se pri korišćenju ovih sredstava može promeniti adsorpcioni kapacitet smole [27]. Za svaku vrstu smole uzimane su četiri različite odvage (0,5; 1; 1,5; 2,0) i po jedan litar vode. Posle 72 sata mešanja na laboratorijskoj mućkalici uzorci su profiltrirani i u filtratu određivane su ravnotežne koncentracije organskih materija standardnom metodom [28].

Rezultati i izoterme adsorpcija predstavljene su na slikama od 1. do 6. Koristeći adsorpcione izoterme crtane su prave prema linearizovanom obliku Freundlich-ove jednačine i određene specifične adsorpcije k kao odsecci na ordinati. Na slikama od 7 do 12 koje prikazani su logaritamski oblici izotermi adsorpcije. U skladu sa Langmuir-ovom jednačinom i njenim linearizovanim oblikom crtane su prave koje su prikazane na slikama od 13 do 18. Iz nagiba su određeni adsorpcioni kapaciteti (a_{max}). Vrednosti dobijenih parametara a_{max} , k i $1/n$ prikazane su u tabeli 2.

Rezultati rada i diskusija

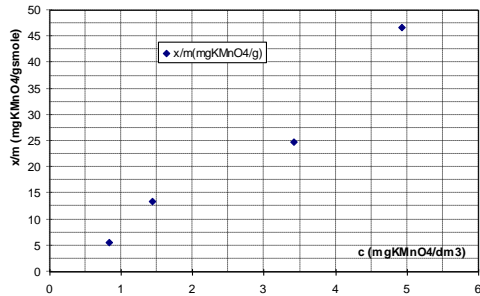
Adsorbovana količina organskih materija (x/m) po jednom gramu smole, koja se adsorbovala iz jednog dm³ vode koncentracije $c_0=28,5$ mg KMnO₄/ dm³, izračunata je iz razlike početne (c_0) i koncentracije određene nakon adsorpcije (c).

Postavljajući x/m u zavisnosti od ravnotežnih vrednosti koncentracija nacrtane su izoterme adsorpcija koje su date u prilogu na slikama od 1. do 6. Koristeći adsorpcione izoterme crtane su prave prema linearizovanom obliku Freundlich-ove jednačine i određene specifične adsorpcije (k) kao odsecci na ordinati. Na slikama od 7 do 12 prikazani su logaritamski oblici izotermi adsorpcije. Linearnom regresijom utvrđeni su koeficijenti korelacije između 0,89 i 0,99. Pomoću vrednosti x/m i ravnotežnih koncentracija c , u skladu sa Langmuir-ovom jednačinom i njenim linearizovanim oblikom crtane su prave koje su prikazane na slikama od 13 do 18. Iz nagiba su određeni adsorpcioni kapaciteti, a_{max} . Koeficijenti korelacije su u ovom slučaju imali vrednosti od 0,91 - 0,98 . Vrednosti na ovaj način dobijenih parametara a_{max} , k i $1/n$ dati su u tabeli 2.

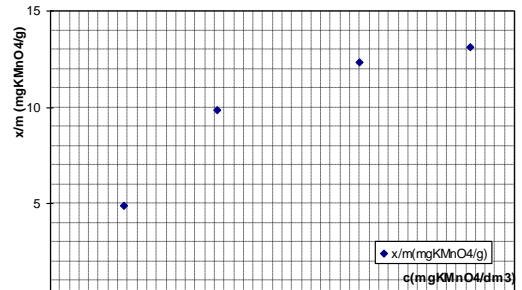
Tabela P- 1. Proizvođačke karakteristike za ispitivane smole

IRA 958	Tip smole	<i>Jako-bazna makroporozna</i>
	Tip matrixa	<i>Akril-DVB</i>
	Funkcionalna grupa	<i>-N⁺-(R)3</i>
MP 500 A	Tip smole	<i>Jako-bazna makroporozna</i>
	Tip matrixa	<i>Polistiren</i>
	Funkcionalna grupa	<i>-N-(CH₃)3</i>
MP 35 A	Tip smole	<i>Slabo-bazna makroporozna</i>
	Tip matrixa	<i>Polistiren</i>

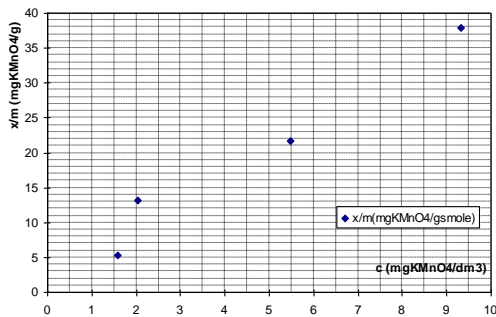
MP 62	Funkcionalna grupa	-N-(CH ₃) ₂
	Tip smole	Slabo-bazna makroporozna
	Tip matrica	Polistiren
	Funkcionalna grupa	-N-(CH ₃) ₂



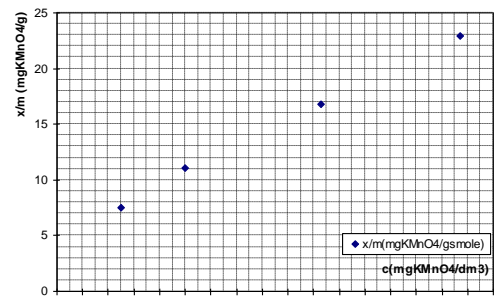
Slika P- 1. Izoterma adsorpcije organskih materija na smoli Amberlite IRA 958 regenerisanoj smešom NaOH i NaCl.



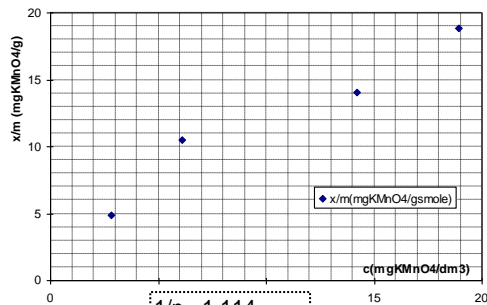
Slika P- 4. Izoterma adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 500 A regenerisanoj sa NaOH.



Slika P- 2. Izoterma adsorpcije organskih materija na smoli Amberlite IRA 958 regenerisanoj sa NaCl.



Slika P- 5. Izoterma adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 35 A regenerisanoj sa NaOH.

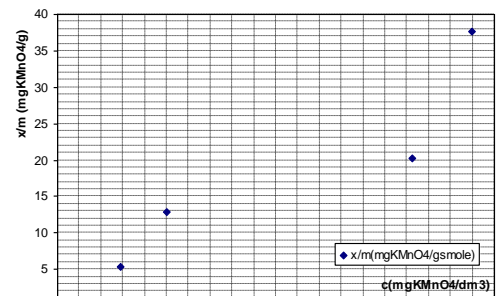


Slika P- 3. Izoterma adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 500 A i NaCl.

$$1/n = 1,114$$

$$k = 7,42 \text{ mg/g}$$

$$R = 0,97$$

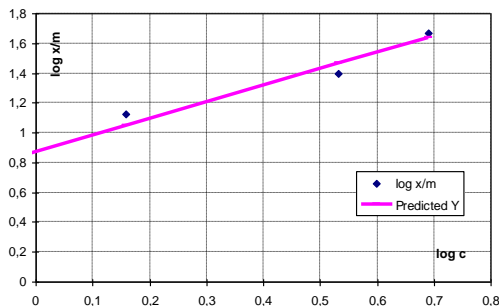


Slika P- 6. Izoterma adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 62.

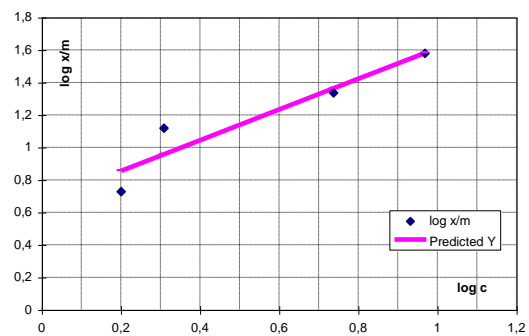
$$1/n = 0,944$$

$$k = 4,63 \text{ mg/g}$$

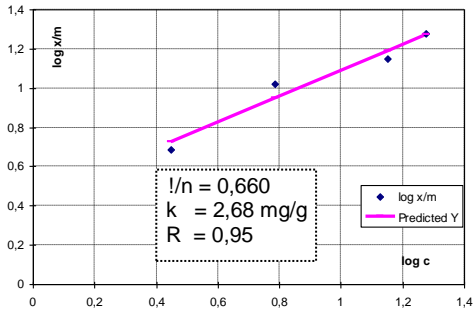
$$R = 0,89$$



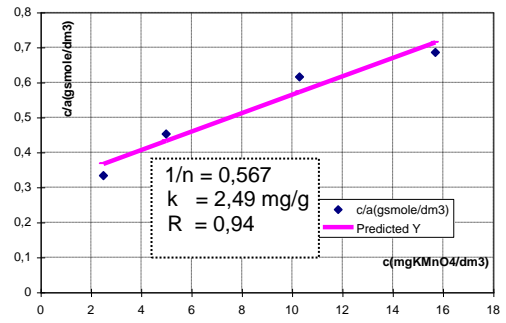
Slika P- 7. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Amberlite IRA 958 regenerisanoj smešom NaOH i NaCl.



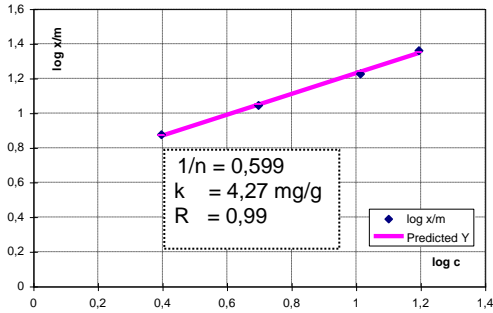
Slika P- 8. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Amberlite IRA 958 regenerisanoj sa NaCl.



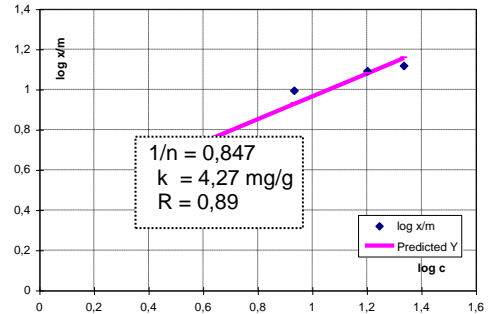
Slika P- 9. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 500 A regenerisanoj smešom NaOH i NaCl.



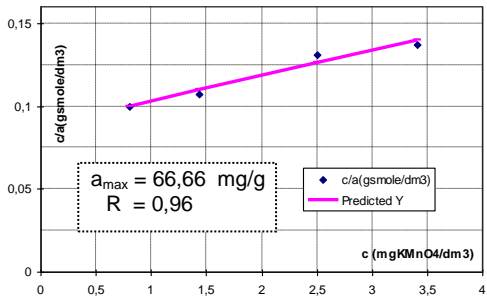
Slika P- 17. Transformisani oblik Langmuir-ove izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 35 A regenerisanoj sa NaOH.



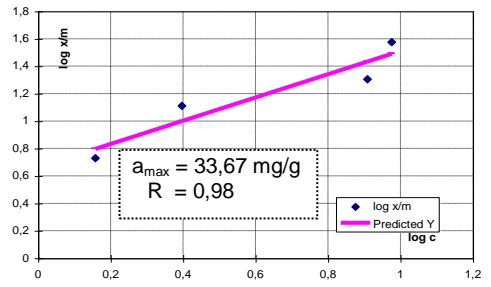
Slika P- 11. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 35 A regenerisanoj sa NaOH.



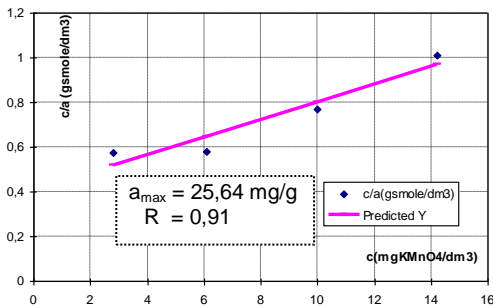
Slika P- 10. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 500 A regenerisanoj sa NaOH.



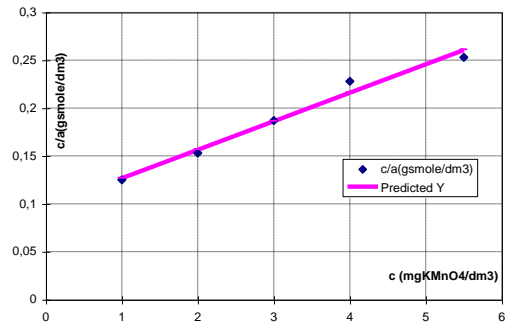
Slika P- 13. Transformisani oblik Langmuir-ove izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Amberlite IRA 958 regenerisanoj smešom NaOH i NaCl.



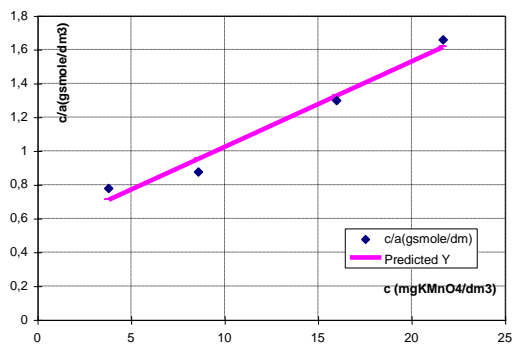
Slika P- 12. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 62 regenerisanoj sa NaOH.



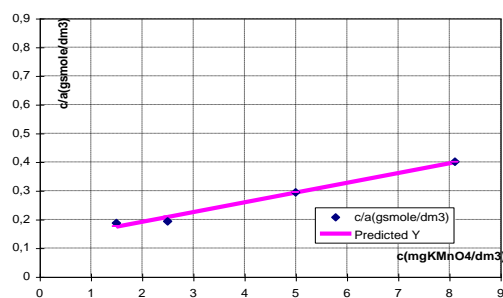
Slika P- 15. Transformisani oblik Langmuir-ove izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 500 A regenerisanoj smešom NaOH i NaCl.



Slika P- 14. Transformisani oblik Langmuir-ove izoterme adsorpcije organskih materija na smoli Amberlite IRA 958 regenerisanoj sa NaCl.



Slika 16. Transformisani oblik Langmuir-ove izotermne adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 500 A regenerisanoj sa NaOH.



Slika P-18. Transformisani oblik Langmuir-ove izotermne adsorpcije organskih materija na smoli Lewatit MP 62 regenerisanoj sa NaOH.

Tabela 2. Parametri adsorpcije organskih materija za anjonske makroporozne smole.

Tip smole	Specifična adsorpcija, k (mg/g)	1/n	Adsorpcioni kapacitet, a_{max} (mg/g)
Amberlite IRA 958	7,42	1,11	66,66
AmberliteIRA958(Cl forma)	4,63	0,94	33,67
Lewatit MP 500 A	2,68	0,66	25,64
LewatitMP500A(OH forma)	2,49	0,57	20,00
Lewatit MP 35 A	4,27	0,60	37,88
Lewatit MP 62	4,27	0,85	29,41

Zaključak

Sudeći po vrednostima adsorpcionog kapaciteta akrilna slabo bazna smola pokazuje najbolje adsorpcione osobine i to u slučaju kad je regenerisana smešom NaOH i NaCl. Ista smola regenerisana sa NaCl pokazuje duplo manji adsorpcioni kapacitet. Slabo bazne polistirenske smole pokazuju takođe dobre adsorpcione karakteristike s tim što Lewatit MP 35 A ima nešto veći kapacitet. Najmanji kapacitet je pokazala polistirenska jako bazna smola bez većeg uticaja načina regeneracije.

Reference:

1. N.Voznanja, *Hemija vode i mikrobiologija*, (prevod) L. Ilić, Savezni centar za zaštitu i obrazovanje u rudarstvu i industriji T, $a_{max} = 20,00$ mg/g
2. J.Leenheer, $R = 0,97$ *approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewater*, *Envir. Sci. Technol.* (15), (1981), 578-587.
3. J. Leenheer and W.D.E. Huffman, *Classification of organic solutes in water by using macroporous resins*, *Journal Res. U.S.Geol. Surv.* 4, (1976), 737-751.
4. J.Leenheer, *Fractionation Techniques for Aquatic Humic Substances* (16), Wiley-Interscience, New York, (1985).
5. Kolle, *Humic acid removal with macroporous ion exchange resins at Hannover*. NATO Congress, Reston, Va.
6. Čukić, *Doktorska disertacija: Prečišćavanje aluvijalnih podzemnih voda ozonom i aktivnim ugljem*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno Matematički Fakultet, Institut za Hemiju, Katedra za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, (1993).
7. S.Hain, *Doktorska disertacija: "Prilog hemijsko biološkoj pripremi Du* $a_{max} = 29,41$ mg/g $R = 0,98$ *iče"*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno Matematički Fakultet, Institut za Hemiju, Katedra za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, (1988).
8. Kim, M.J. Symons, *Using Anion Exchange Resins to Remove THM Precursors* *Journal American Water Works Association*, 83, (12), (1991), 61-68.
9. Čukić, M. Vidović, M. Perišić, *Efekte smanjenja THM potencijala vode slabo baznim makroporoznim smolama*, *Voda i sanitarna tehnika*, Beograd, (4), (1989).

10. Macko , *The removal of organic matter from surface water supplies by anion exchange resins* , Dissertation, Minn.,U.S.A.
11. Radočaj, B. Dalmacija, LJ. Murgul , *Prisustvo huminskih materija u vodi i postupci za njihovo uklanjanje*, Zbornik radova sa Savetovanja "Zaštita voda 1994" Igalo, (1994) , (392-396) .
12. Schmidt , S. J.Fritz , *Ion-exchange preconcentration and group separation of ionic and neutral organic compounds*, Journal of Chromatography, 640, (1993) , 145-149.
13. Vidović , *Problematika uklanjanja organskih materija pri hemijskoj pripremi vode u MSK-u Kikinda*, Udruženje za tehnologiju vode ,Zbornik referata sa savetovanja Voda u industriji, Beograd (1988) .
14. Kunin & K. Kun , *Amberlite XE-238 A Macroporous Anion Exchange Resin*, AMBER-HI-LITES # 81 & 132 , Rohm and Haas Company , Philadelphia .
15. R.Dobbs, M. J.Cohen , *Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics* , US EPA Report (600/8-80-023) , (1980) .
16. S. Faust , M. O. Aly, *Chemistry of Water Treatment* , Ann Arbor Science, MI, (1983) .
17. P. Boening, D.D. Beckmann and L.V. Snoeyink , *Activated Carbon Versus Resin Adsorption of Humic Substances*, Journal AWWA, 72, (1) , (1980) , 54-59.
18. Dresser , *Extraction of trace amount of organic compounds from water with porous organic polymers*, Chromat J. 65, (1979) , 167-206 .
19. S. Daignault, K.D. Noot, T. D. Williams and M. P. Huck , *A Review of the use of XAD Resins to Concentrate Organic Compound in Water*, Wat. Res. 22, (7) , (1988) , 803-813.
20. Lee , L. V. Snoeyink , C. J.Crittenden , *Activated Carbon Adsorption of Humic Substances*, Journal of AWWA, 73, (8) , (1981) .
21. Kim , L.V. Snoeyink; & M. F. Saunders , *Adsorption of Organic Compounds by Synthetic Resins* , Journal WPCF, 48, (1976) , 120-133.
22. E.Thurman , L.R. Malcolm , *Structural study of humic substances :new approaches and methods. In Aquatic and Terrestrial Humic Materials(Edit by ChristmanR.F. and Gjesing E.T.)*, Ann Arbor Science, Ann Arbor ,Mich. (1-23) .
23. T.Bellar, J.J. Lichtenberg, & R.C.Kroner , *The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water* , Journal AWWA, 66, (12) , (1974) , 703.
24. Aiken , M. E.Thurman , L. R. Malcolm and F. H.Walton , *Comparasion of macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution* , Analy. Chem. (51), (1979) , 1799-1803 .
25. Le Cloriec, M.R.Lelachuer, D. J.Johnson and F. R. Cristman , *Resin concentrations of by-products from chlorination of aquatic humic substances* , Wat. Res. 24, (9) , (1990) , 1151-1155.
26. A.Wilson , *Organic fouling of strongly basic anion-exchange resins*, Journal Appl.Chem., (9) , (1959) .
27. Naumczyk, L. Szpyrkowicz and Grandi F. Zilio , *Organics Isolation from Fresh and Drinking Waters by Macroporous Anion Exchange Resins*, Wat. Res. 23, (12) , (1989) , 1593-1597.
28. APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for Examination of Water& Wasterwater (18th Ed.)*, APHA, AWWA, WPCF, 1989.