
KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDIES ON THE REMOVAL OF Mn^{2+} IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY PERLITE

Viktorija Bezhovska

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje

bezhovska@gmail.com

Erhan Mustafa

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje

erhanmustafa1978@gmail.com

Kiril Lisichkov

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje

klisickov@yahoo.com

Stefan Kuvendziev

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje

Mirko Marinkovski

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje

Katerina Atkovka

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje

Abstract: Within this paper, the investigations were carried out in order to obtain data for determining the maximum absorption capacity in order to determine the possibility of removing Mn^{2+} ions from aqueous solutions using the expanded perlite by modeling the kinetics and the balance of the absorption process.

The experimental data obtained in the equilibrium absorption of the Mn^{2+} ions – expanded perlite system are absorbed by the absorption isotherms: Langmuir and Freundlich using the MATLAB/Curve Fitting Toolbox software package. For modeling the kinetics of the process of removal of Mn^{2+} ions with expanded perlite, the following models were applied: the reaction model from the pseudo – I and pseudo – II row. The best results for defining the kinetics and the equilibrium of the absorption of Mn^{2+} ions were obtained by applying the reaction model of the pseudo – II row and the Langmuir isothermal model.

Keywords: adsorption, manganese, expanded perlite, equilibrium, kinetics

КИНЕТИЧКИ И РАМНОТЕЖНИ ИСПИТУВАЊА НА ОТСТРАНУВАЊЕТО НА Mn^{2+} ЈОНИ ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ СО ПЕРЛИТ

Викторија Бежовска

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

bezhovska@gmail.com

Ерхан Мустафа

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

erhanmustafa1978@gmail.com

Кирил Лисичков

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

klisickov@yahoo.com

Стефан Кувенциев

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Мирко Маринковски

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Катерина Атковска

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Резиме: Во рамките на овој труд се вршени испитувања со цел добивање на податоци за определување на максималниот адсорпционен капацитет со цел определување на можноста за отстранување на Mn^{2+} јоните

од водени раствори со примена на експандираниот перлит преку моделирање на кинетиката и рамнотежата на процесот на адсорпција.

Експерименталните податоци кои се добиени при рамнотежната адсорпција на системот Mn^{2+} јони – експандиран перлит се фитувани со адсорпционите изотерми: Langmuir и Freundlich со користење на софтверскиот пакет MATLAB/Curve Fitting Toolbox. За моделирање на кинетиката на процесот на отстранување на Mn^{2+} јони со експандиран перлит се применети следните модели: модел на реакција од псевдо – I и псевдо – II ред. Најдобри резултати за дефинирање на кинетиката и рамнотежата на адсорпција на Mn^{2+} јоните се добиени со примена на моделот за реакција од псевдо – II ред и Langmuir – виот изотермен модел.

Клучни зборови: адсорпција, експандиран перлит, манган, рамнотежа, кинетика

ВОВЕД

Развојот на евтини и ефикасни материјали и методи за прочистување на загадените води т.е. отстранување на тешките метали од нив е предмет на голем број истражувања насекаде низ светот. Денес на адсорпцијата, како метода за прочистување на водите од тешките метали и се посветува големо внимание бидејќи претставува едноставна, ефикасна и економична метода, која дава можност за примена на голем број природни и синтетички адсорбенти. Високата порозност, големата специфична површина како и ниската цена на чинење го прават експандираниот перлит погодна суровина за адсорпција на тешки метали од водени раствори.

Овој труд има за цел од научен и апликативен аспект да ги продлабочи знаењата од областа на отстранување на тешки метали од водени средини со примена на експандираниот перлит како природен адсорбент, што претставува актуелен проблем во современото еколошко инженерство. Во рамките на трудот се извршени истражувања за отстранување на јоните на манганот, од водени раствори. За таа цел најнапред се извршени неопходните испитувања за карактеризација на експандираниот перлит. Имајќи предвид дека отстранувањето на тешките метали зависи од поголем број работни услови, целта на овој труд е да се истражи влијанието на некои од нив, како што се: масата на експандираниот перлит и времето на одвивање на процесот на адсорпција.



Слика 1 Термички експандиран перлит

МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

Материјали

Со цел изведување на експерименталните истражувања кои се потребни за реализација на поставените цели во овој труд односно адсорпција на Mn^{2+} јони од водени раствори како материјал потребен за адсорпција е искористен природниот адсорбент – термички експандиран перлит (Слика 1) кој е земен од Битолскиот регион од Република Македонија. За правење на моделниот раствор преку кој се испитува адсорпциониот капацитет на експандираниот перлит врз Mn^{2+} јоните е искористен стандарден раствор од $Mn(NO_3)_2$ со концентрација од 1 g/l.

Карактеризацијата на квантитативниот хемиски состав на експандираниот перлит е изведена со рентгенска флуоресцентна анализа (XRF) со користење на XRF ARL 9900 XP апаратура.

Методи

Експерименталните испитувања се изведувани со цел добивање на податоци за определување на максималниот адсорпционен капацитет со цел определување на можноста за отстранување на Mn^{2+} јоните од водени раствори со примена на експандираниот перлит преку моделирање на кинетиката и рамнотежата на процесот.

Постапката на реализација на експерименталните истражувања е започната со подготвување на моделниот раствор. За припрема на моделниот раствор со почетна концентрација на Mn^{2+} јони од 300, 400 и 500 $\mu g/l$ е искористен стандарден раствор од $Mn(NO_3)_2$ со концентрација од 1 g/l.

Испитувањата на сите системи се извршени во лабораториски шаржни услови. Во раствор од метални јони со волумен од 2l, со различна почетна концентрација на Mn^{2+} јоните, се ставени соодветните количини на адсорбентот (1, 3, и 5 g експандиран перлит), на собна температура од 22°C и се поставени на магнетна мешалка, со континуиран режим на мешање од 400 rpm во времетраење од 180 min.

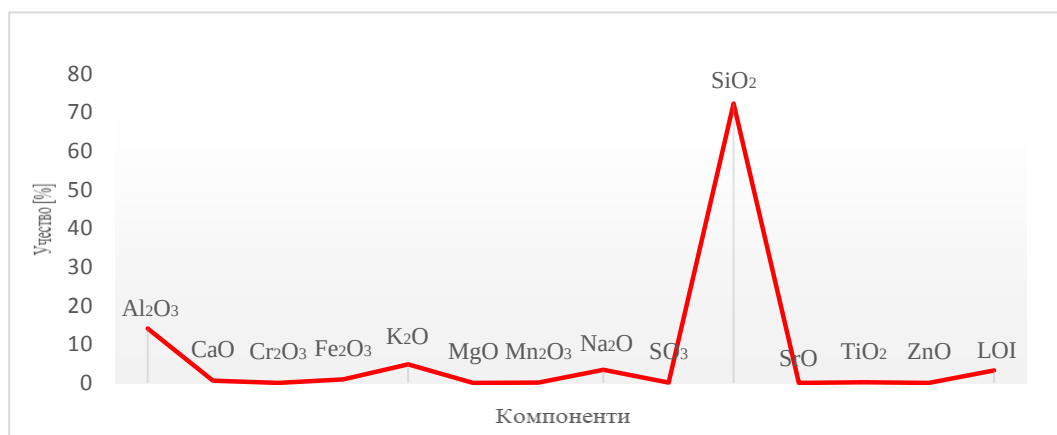
При изведувањето на процесот на адсорпција во одредени временски интервали од 5, 10, 20, 30, 60, 120, 150 и 180 од адсорпциониот систем земен се примероци кои се филтрирани и потоа се складираани.

Концентрациите на земените примероци од адсорпциониот систем се испитани со помош на атомски адсорпционен спектрофотометар (AAS).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Карактеризација на материјал

Резултатите добиени од карактеризацијата на квантитативниот хемиски состав на експандираниот перлит со XRF се дадени табеларно и графички на сликата 2.



Слика 2. Ренгенска флуоресцентна анализа (XRF) на експандиран перлит

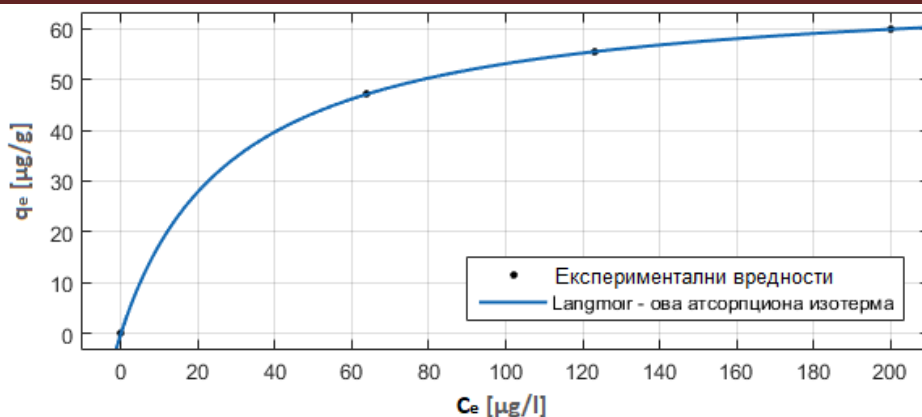
Анализирајќи ги графички прикажаните резултати од извршената XRF анализа, потврдено е дека се работи за високосиликатен природен порозен материјал со најголемо присуство на SiO_2 од 72,285% mass. По добиената анализа се гледа дека односот $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5:1$. Загубата при жарење (LOI) која изнесува 3,22%, потекнува од присутната хемиски врзана вода во порите на материјалот.

Рамнотежа на адсорпција на системот Mn^{2+} – експандиран перлит

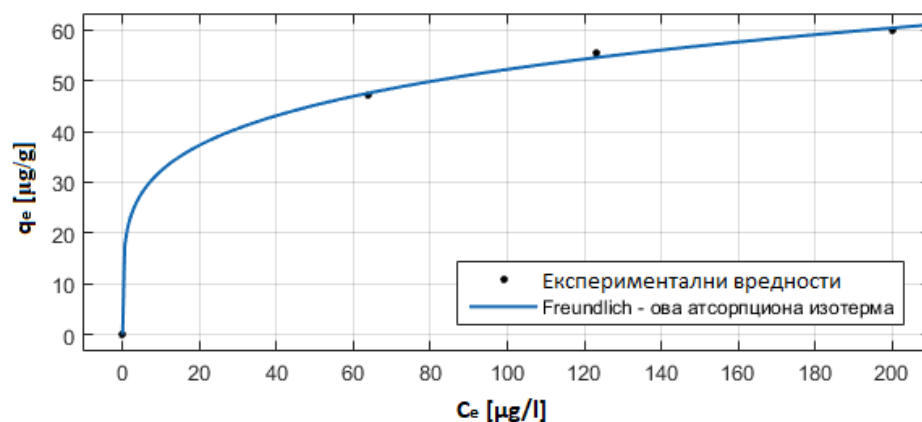
Рамнотежната адсорпција како еден вид на реакција меѓу водениот раствор и адсорпциониот материјал е од клучна важност за оптимизација на механизмот, изразувањето на површинските својства, капацитетот на адсорбентот, како и ефикасното проектирање на адсорпциониот систем. Со адсорпционите изотерми можат да се престават криви кои го опишуваат задржувањето, отпуштањето или мобилноста на супстанциите во водените средини на цврстата фаза при константна температура и pH вредност на растворот. Експерименталните податоци кои се добиени при рамнотежната адсорпција на системот Mn^{2+} јони – експандиран перлит се фитувани со адсорпционите изотерми: Langmuir и Freundlich со користење на совтврскиот пакет MATLAB/Curve Fitting Toolbox. Податоците од моделните параметри на применетите адсорпциони изотерми, како и вредностите на коефициентите на корелација R^2 , за адсорпцијата на Mn^{2+} јоните со експандиран перлит се дадени графички и табеларно во табелата 1 и на сликите 3 и 4.

Табела 1. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Mn^{2+} јоните со експандиран перлит

Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Mn^{2+} јони – Експандиран перлит
Langmuir	K_L [dm^3/g]	2.35
	α [dm^3/mg]	0.03421
	R^2	1
Freundlich	K_F [dm^3/g]	19,93
	n	4,777
	R^2	0.9996



Слика 3. Langmuir – ова изотерма на рамнотежниот систем Mn^{2+} – експандиран перлит



Слика 4. Freundlich – ова изотерма на рамнотежниот систем Mn^{2+} – експандиран перлит

Од испитувањата на хемиската рамнотежа е определен максималниот капацитет на атсорпција на експандираниот перлит за отстранување на Mn^{2+} јоните и истиот изнесува 60 mg/g.

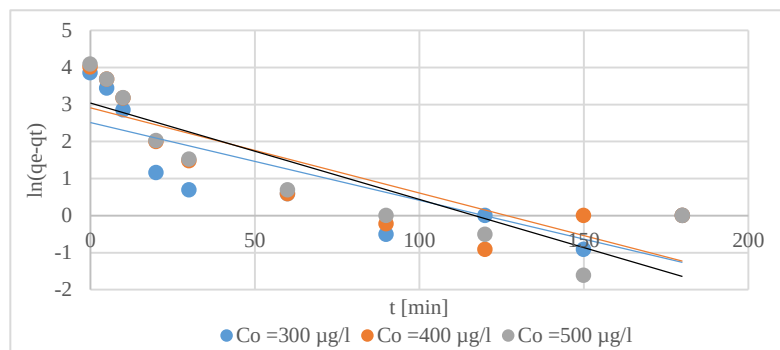
Коефициентите на корелација за Langmuir – овата и Freundlich – овата изотерма се имаат високи вредности кои се поголеми од 0,99. Најдобри резултати се добиени со примена на Langmuir – овата атсорпциона изотерма со коефициент на корелација еднаков на 1. Добиените резултати укажуваат на тоа дека и двете изотерми имаат добро совпаѓање со експерименталните податоци и можат да се користат за опишување на атсорпционата рамнотежа. Овие резултати укажуваат на тоа дека атсорпцијата на Mn^{2+} јоните со експандиран перлит преставува сложен механизам кој во себе ги вклучува монослојната хомогена и повеќеслојната хетерогена атсорпција.

Кинетика на атсорпција на системот Mn^{2+} јони – експандиран перлит

Испитувањата на кинетичките процеси на атсорпција се од големо значење, бидејќи даваат информации за можните механизми на атсорпција, обезбедуваат разбирање на динамичките процеси кои се применуваат во развојот на атсорбентите на индустриско ниво и кои се потребни за формирање на математичкиот модел за процесот кој одговара. Со кинетичките испитувања се одредува брзината на атсорпција, односно доведувањето на атсорбентот во контакт со атсорбатот во текот на различни временски периоди и се одредува количината на атсорбираниот Mn^{2+} јони.

Со цел подобро и поточно објаснување на механизмите на атсорпција, резултатите се фитувани според најчесто користените кинетички модели: модел на реакција од псеудо I – ред и псеудо II – ред. Параметрите на равенките на применетите кинетички модели се добиваат како вредности на нагибот на кривата и отсечокот на ординатната оската, од линеарно фитуваните графици. Параметрите и коефициентите на корелација добиени од сите применети кинетички модели за системот Mn^{2+} јони – експандиран перлит, се презентирани во табелите 2 и 3 и сликите 5 и 6.

Модел за реакција од псеудо I – ред за системот Mn^{2+} јони – експандиран перлит

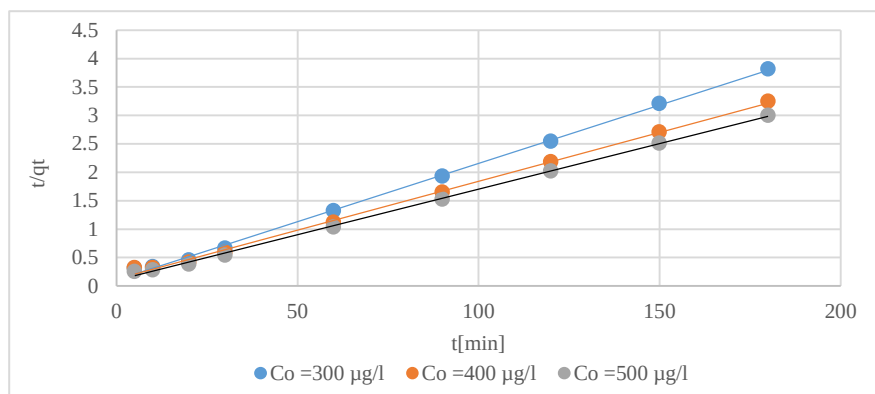


Слика 5. Линеарен облик на кинетииката на атсорпција од псеудов I – ред

Табела 2. Параметри добиени за реакцијата од псеудо I – ред

Метал Mn(II)			Псеудо I – ред на реакција	
C_0 [µg/l]	C_e [µg/l]	q_e [µg/g]	R^2	k [min ⁻¹]
300	64	47,2	0,6546	- 0,021
400	123	55,4	0,7172	- 0,0272
500	200	60	0,7825	- 0,00261

Модел за реакција од псеудо II – ред за системот Mn^{2+} јони – експандиран перлит



Слика 6. Линеарен облик на кинетииката на атсорпција од псеудов II – ред

Табела 3. Параметри добиени за реакцијата од псеудо II – ред

Метал Mn(II)			Псеудо II – ред на реакција	
C_0 [µg/l]	C_e [µg/l]	q_e [µg/g]	R^2	k [min ⁻¹]
300	64	47,2	0,9985	0,0042
400	123	55,4	0,9979	0,0026
500	200	60	0,9989	0,0026

Коефициентите на корелација изнесуваат $R^2 = 0,998$ за реакциите од псеудо II – ред, за сите концентрации на Mn^{2+} јоните. Вредностите на рамнотежното атсорбирано количество, q_e , пресметани со примена на овој кинетички модел, се најблиски со експерименталните вредности. Ова покажува дека кинетичката реакција за овој систем се одвива по механизмот на реакција од псеудо II – ред.

Хемисорпцијата преставува лимитирачки степен за брзината на процесот на атсорпција на Mn^{2+} јоните со примена на експандиран перлит како атсорбент.

ЗАКЛУЧОК

Целта на овој труд е да се продлабочат знаењата за отстранување на тешките метали, како што е манганот, од водени раствори со примена на термички експандиран перлит. Испитувањата се вршени со цел определување на можноста за отстранување на Mn^{2+} јоните од водени раствори со примена на експандираниот перлит преку моделирање на кинетиката и рамнотежата на процесот.

Експериментално добиените резултати се искористени за моделирање на рамнотежата на процесот на атсорпција преку имплементација на софтверскиот пакет MATLAB. За студирање на атсорпционата рамнотежа на системот експандиран перлит – Mn^{2+} со примена на следните атсорпциони изотерми: Langmuir и Freundlich. Најдобри резултати се добиени со примена на Langmuir – овата атсорпциона изотерма со коефициент на корелација еднаков на 1.

Во насока на дефинирање на кинетиката на испитуваните системи одделно, применети се модели за испитување на кинетиката на атсорпција: модел на реакција од псевдо – прв и псевдо – втор ред.

Коефициентите на корелација се највисоки и изнесуваат $R^2 = 0,998$ за реакциите од псевдо II – ред, за сите концентрации на Mn^{2+} јоните. Вредностите на рамнотежното атсорбирано количество, q_e , пресметани со примена на овој кинетички модел, се најблиски со експерименталните вредности. Ова покажува дека кинетичката реакција за овој систем се одвива по механизмот на реакција од псевдо II – ред. Хемисорпцијата преставува лимитирачки степен за брзината на процесот на атсорпција на Mn^{2+} јоните со примена на експандиран перлит како атсорбент.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kohl P. M., Medlar S. J., (2006). Occurrence of Manganese in Drinking Water and Manganese Control, Awwa Research Foundation, U.S.A
- [2] Mthombeni H.N., Mbakop S., Onyango M.S., (2016). Adsorptive Removal of Manganese from Industrial and Mining Wastewater, Proceedings of the 2016 Annual Conference on Sustainable Research and Innovation
- [3] Samar M., Saxena S., (2016). Study of chemical and physical properties of perlite and its application in India, International Journal of Science Tehnology and Management, Vol. No. 5, Issue No.4
- [4] Worch, E., (2012). Adsorption technology in water treatment, Fundamentals, Processes and Modeling, Walter de Gruyter GmbH&Co. KG, Berlin/Boston
- [5] Worch E., (2002). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling, De Gruyter