

Agata SKWARCZYŃSKA  
Absolwentka WBiŚ PRz  
Jolanta WARCHOŁ  
Politechnika Rzeszowska

## SORPCJA Cu(II) NA ZŁOŻU BET-DAGAN

Materiał glebowy Bet-Dagan jest aktywnym sorbentem jonów Cu(II). Maksymalna pojemność sorpcyjna uzyskana w warunkach nieprzepływowych wynosi 0,044 mmol/g złoża, przy czym czas 1000 min jest wystarczający do osiągnięcia równowagi procesu. Najlepsze przybliżenie równowagi procesu uzyskano dla 3-parametrycznej izotermy Langmuira-Freundlicha, natomiast najlepszy opis kinetyki uzyskano dla modelu II-rzędowego nieodwracalnego.

### 1. Wstęp

Przez tysiące lat gleba była miejscem składowania odpadów. Przekopywanie gruntów, które dostarczały archeologom wartościowych informacji o codziennym życiu starożytnych cywilizacji, pokazało, że ta forma utylizacji odpadów praktykowana była od zamierzchłych czasów. Jednakże w ostatnich latach nastąpił ogromny wzrost ilości odpadów komunalnych i przemysłowych na składowiskach. Odcieki ze składowisk oraz z osadów ściekowych, przenikając przez warstwy gleby, stają się głównym źródłem metali ciężkich w wodach gruntowych. Jeśli uwzględnić przy tym ładunek metali wprowadzony do gleb z upraw rolnych lub pośrednio przez opady atmosferyczne, z zanieczyszczeń przemysłowych i spalin samochodowych, widać skalę problemu.

Gleby i uformowane osady mogą się zachowywać jak rozległe zbiorniki powstrzymujące i zatrzymujące metale [1]. Metale ciężkie są usuwane przez glebę na skutek m.in. adsorpcji, wymiany jonowej oraz formowania nierozpuszczalnych kompleksów, jednak całkowite zrozumienie zachodzących procesów jest dużo bardziej skomplikowane, ze względu na fakt, że w skład gleb wchodzi różne materiały sorpcyjne, materia organiczna oraz systemy biologiczne [2]. Powierzchnie drobnoziarnistych cząstek gleby są bardzo aktywne chemicznie, dlatego też międzyfazowa powierzchnia utworzona pomiędzy fazą wodną a cząsteczkami gleby odgrywa decydującą rolę w regulowaniu stężenia metali ciężkich w glebie. Zachodzące procesy sorpcji i desorpcji są odpowiedzialne za dystrybucję i akumulację metali ciężkich. W przypadku, gdy materiał sorpcyjny zostanie całkowicie wysycony danym metalem, może dojść do momentu,

w którym gleba zamiast być biorcą, będzie dawcą zanieczyszczeń. Dlatego też retencja metali ciężkich przez gleby jest tematem wielu prac naukowych dotyczących głównie badań równowagi i kinetyki procesu [1, 2].

Celem pracy było badanie równowagi i kinetyki sorpcji jonów Cu(II) na materiale glebowym Bet-Dagan. Uzyskane punkty eksperymentalne zastosowano do obliczeń modelowych.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Masa sorpcyjna

W badaniach zastosowano materiał glebowy Bet-Dagan pochodzący z terenu Volcanic Center (k. TelAwiwu, Izrael). Glebę poddawano procesowi inkubacji przez 48 tygodni. Następnie ekstrahowano KCl, płukano wodą dejonizowaną i suszono w temp. 105°C do stałej masy. Charakterystyka zastosowanego sorbenta przedstawia się następująco: glina 17,5%, il 2,5%, piasek kwarcowy 80,0%, CEC 16,0 kmol/kg, CaCO<sub>3</sub> 0,7%, OC 1,8%, Hyg. 1,8%, FC 20,8% [3].

### 2.2. Badania eksperymentalne

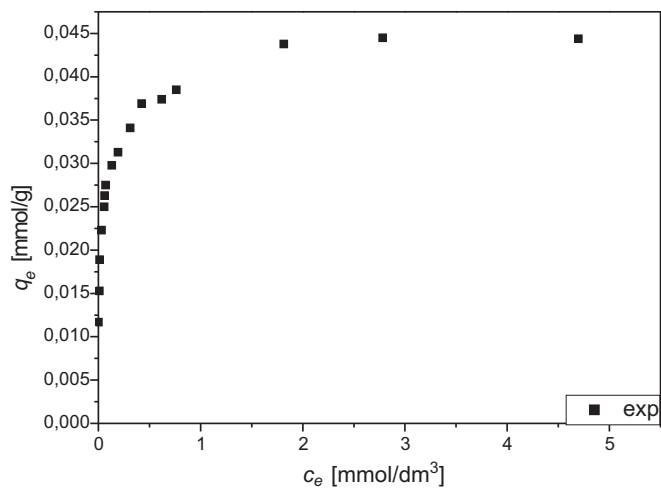
Całość badań eksperymentalnych przeprowadzono w warunkach nieprzepływowych. Wyznaczanie stężeń równowagowych polegało na 24-godzinym kontakcie 40 ml roztworu Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o stężeniu początkowym 10-500 mg Cu<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup> z 1 g masy sorpcyjnej. Kinetykę procesu badano, przygotowując serię próbek, w których różnicowano czas kontaktu 1 g masy Bet-Dagan i roztworu Cu(II) o stężeniu początkowym: 35, 50 mg Cu<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup>. Czas kontaktu obejmował zakres od 10 min do 40 godz. Po procesie mechanicznego wytrząsania fazę ciekłą oddzielono od fazy stałej, stosując filtry Whatman FP 30/0,2 μm CA-S. W każdej próbce oznaczano początkowe (C) i równowagowe (c<sub>e</sub>) stężenie jonów Cu(II) techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (Perkin-Elmer 3100). Równowagową liczbę jonów metalu w fazie stałej (q<sub>e</sub>) wyznaczono z bilansu masowego.

## 3. Wyniki badań i ich omówienie

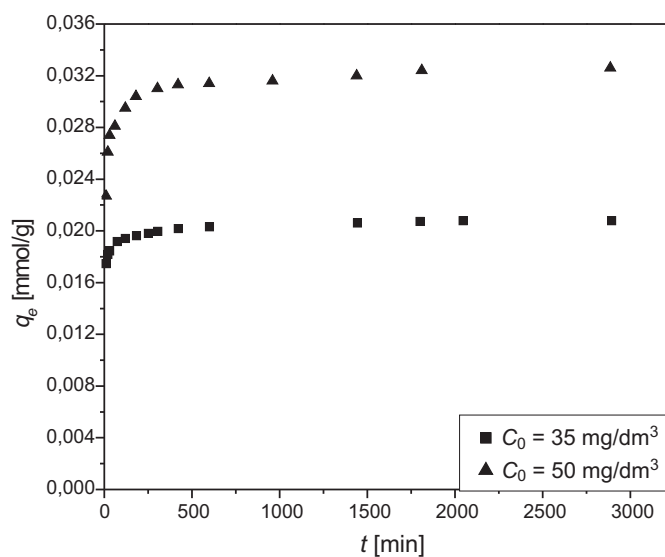
### 3.1. Badania eksperymentalne

Wyniki badań równowagi sorpcji jonów Cu(II) na złożu Bet-Dagan przedstawiono graficznie na rys. 1. Każdy punkt na wykresie przedstawia równowagowe stężenie jonów w fazie ciekłej i stałej. Jak widać, zastosowane stężenia początkowe pozwoliły na wyznaczenie pełnego zakresu izotermi równowagi typu „L” [4]. Wyznaczona eksperymentalnie maksymalna pojemność sorpcyjna widoczna na wykresie równowagi jako plateau wynosi 0,044 mmol Cu<sup>2+</sup>/g. Uży-

skane wyniki badań kinetyki sorpcji zobrazowano na rys. 2. w postaci zależności  $q_e = f(t)$ . Położenie punktów na wykresie wskazuje, że czas około 1000 min jest wystarczający do osiągnięcia równowagi procesu dla obu zastosowanych w badaniach stężeń początkowych. Porównując przebieg krzywych, widać, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego rośnie wartość stężenia równowagowego.



Rys. 1. Izoterma sorpcji Cu(II) na złożu Bet-Dagan



Rys. 2. Kinetyka sorpcji Cu(II) na złożu Bet-Dagan

### 3.2. Obliczenia modelowe

Do opisu równowagi sorpcji jonów Cu(II) wybrano podane dalej równania izoterm.

**Równanie Freundlicha (F)**, opisuje adsorpcję na powierzchni heterogenicznej, czyli energetycznie niejednorodnej:

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

gdzie:  $q_e$  – równowagowe stężenie jonów w fazie stałej [mmol/g],

$K$  – stała równowagi,

$c_e$  – równowagowe stężenie jonów w fazie ciekłej [mmol/dm<sup>3</sup>].

Parametr  $n_F$  jest współczynnikiem heterogeniczności powierzchni sorbenta. Im wartość  $n_F$  jest większa od jednośc, tym izoterma jest bardziej odchylona do postaci liniowej [5, 6].

**Równanie Langmuira-Freundlicha (L-F)** jest kombinacją dwóch równań izoterm:

$$q_e = \frac{q_m (K_{LF} c_e)^{1/n_{LF}}}{1 + (K_{LF} c_e)^{1/n_{LF}}} \quad (2)$$

gdzie  $q_m$  – pojemność sorpcyjna [mmol/g].

W przeciwieństwie do izoterm Freundlicha równanie to osiąga plateau w wysokim zakresie stężeń. Parametr  $n_{LF}$  jest miarą nieidealnego zachowania całego systemu w odniesieniu tak do fazy stałej, jak i ciekłej. Jeśli  $n_{LF} = 1$ , równanie redukuje się do izoterm Langmuira [7].

**Równanie Bi-Langmuira (Bi-L)** jest sumą dwóch izoterm Langmuira [8]:

$$q_e = \frac{q_{m1} K_{L1} c_e}{1 + K_{L1} c_e} + \frac{q_{m2} K_{L2} c_e}{1 + K_{L2} c_e} \quad (3)$$

gdzie 1, 2 – rodzaj miejsc aktywnych (typu 1 i typu 2). Równanie to opisuje adsorpcję na powierzchni adsorbentu pokrytej dwoma rodzajami niezależnych centr aktywnych ( $q_{m1}$  i  $q_{m2}$ ). Aby było termodynamicznie zgodne,  $q_{m1}$  musi być równe  $q_{m2}$ . Warunek ten jest rzadko spełniony w rzeczywistości, szczególnie w przypadku sorbentów naturalnych.

Do opisu kinetyki procesu wybrano cztery modele rozpatrujące kinetykę procesu sorpcji od strony fazy stałej  $q_t = f(t)$ . Wykorzystanie całkowej metody

analizy danych kinetycznych pozwoliło otrzymać następujące równania kinetyczne [9]:

**Model I-rzędowy odwracalny**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{11}(q_m - q_t) - k_{12}q_t; \text{ po scałkowaniu: } k_{11} \frac{q_m}{q_e} t = \ln \frac{q_e}{q_e - q_t} \quad (4)$$

gdzie:  $q_t$  – stężenie jonów w fazie stałej w danym czasie [mmol/g],  
 $k$  – stała szybkości reakcji.

**Model II-rzędowy odwracalny**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{21}(q_m - q_t)^2 - k_{22}q_t;$$

po scałkowaniu:  $k_{21} \frac{2q_m(q_m - q_e)}{q_e} t = \ln \frac{q_m q_e - (2q_e - q_m)q_t}{(q_e - q_t)q_m} \quad (5)$

**Model I-rzędowy nieodwracalny**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t); \text{ po scałkowaniu: } k_1 t = \ln \frac{q_e}{q_e - q_t} \quad (6)$$

**Model II-rzędowy nieodwracalny**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2; \text{ po scałkowaniu: } k_2 t = \frac{q_t}{q_e^2 - q_e q_t} \quad (7)$$

Stała  $k$  jest funkcją temperatury. Jest to parametr empiryczny, który odnosi się do szybkości reakcji. Wykładnik potęgowy  $n$  w równaniach kinetycznych określa rzędowość reakcji [10].

Wartości parametrów izoterm oraz równań kinetycznych wyznaczono przez dopasowanie punktów eksperymentalnych do danego równania i zastosowanie metody nieliniowej regresji Marquardta [11]. Błąd estymacji wyrażono w postaci odchylenia standardowego ( $\sigma$ ):

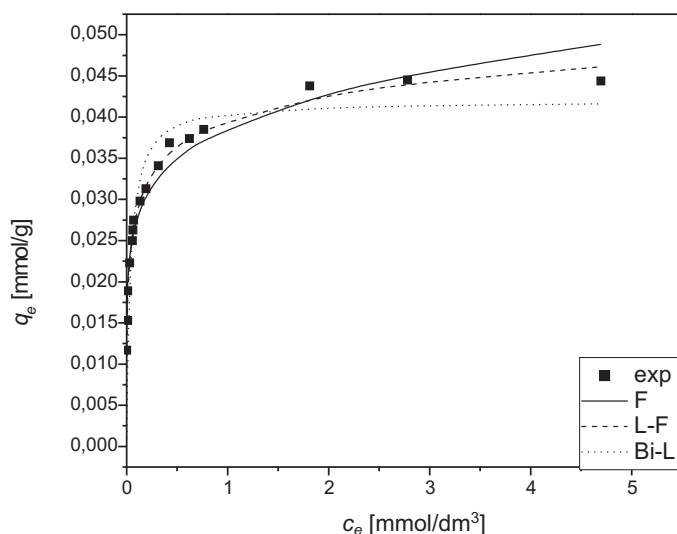
$$\sigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_{e,i} - q_{e,obl})^2 \quad (8)$$

oraz testu Fishera (F):

$$F = \frac{(N-l) \sum_{i=1}^n \left( q_{e,i} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_{e,i} \right)^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N (q_{e,i} - q_{e,obl})^2} \quad (9)$$

gdzie  $i = 1, \dots, N$  ( $N$  – liczba punktów doświadczalnych,  $l$  – liczba estymowanych parametrów).

Porównanie wyników eksperymentalnych i modelowych równowagi procesu przedstawiono graficznie na rys. 3. Wyznaczone przez estymację komputerową wartości stałej równowagi ( $K$ ), pojemności sorpcyjnej ( $q_m$ ) oraz współczynnika określającego stopień heterogeniczności powierzchni sorbenta ( $n$ ) zamieszczono wraz z odchyleniem standardowym i testem Fishera w tab. 1. Kryterium, jakim się kierowano w ocenie przydatności danego modelu, było dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych, analiza przebiegu krzywych, wartość testu Fishera i odchylenia standardowego. Porównując dopasowanie krzywych modelowych do punktów eksperymentalnych, zauważa się, że najlepsze wyniki uzyskano dla izotermy Langmura-Freundlicha. Dla tego modelu otrzymano również najwyższą wartość testu Fishera ( $F$ ) i najniższą wartość odchylenia standardowego ( $\delta$ ). Sugeruje to, że sorpcja jonów Cu(II) zachodzi na powierzchni energetycznie niejednorodnej, czego potwierdzeniem jest wartość współczynnika  $n = 3,115$ . Nie wiadomo jednak, czy heterogeniczność układu jest efektem specyficznych właściwości powierzchni sorbenta, czy raczej odnosi



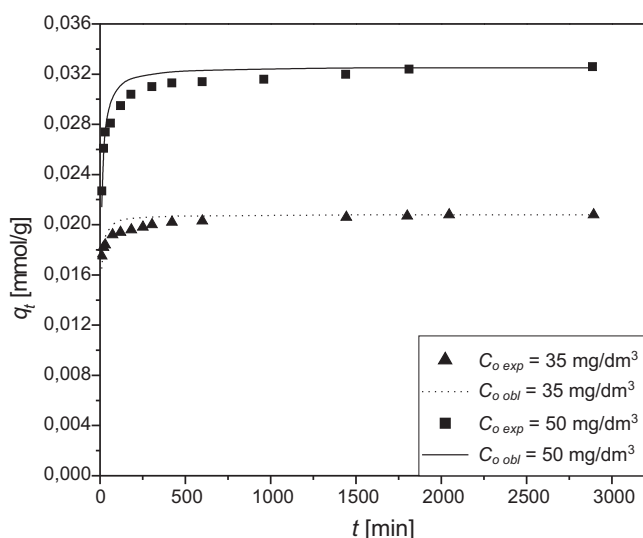
Rys. 3. Modelowanie równowagi sorpcji

się do niejednorodnej energii oddziaływania pomiędzy adsorbentem i adsorbantem. Co więcej, wyestymowana dla modeli L-F wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej ( $q_m = 0,061$  mmol/g) jest ok. 35% większa niż uzyskana eksperymentalnie ( $q_m = 0,044$  mmol/g). Wynika stąd, że mimo dość dobrego odwzorowania punktów eksperymentalnych model L-F nie odzwierciedla w pełni mechanizmu zachodzącego procesu.

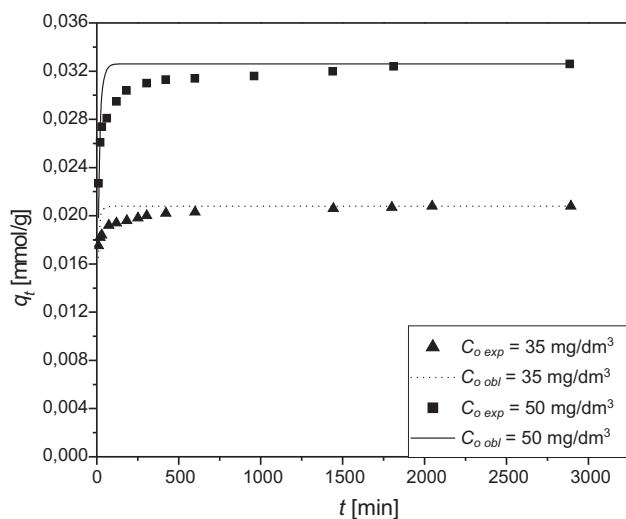
Tabela 1. Wartości parametrów izoterm

Izoterma	$q_m$ [mmol/g]	$K$	$n$	$\delta$	$F$
F	-	0,038	0,148	0,857	23,031
L-F	0,061	6,763	3,115	0,439	68,052
Bi-L	$q_{m1} = 0,0001$	$K_{L1} = 22,262$	-	1,734	3,945
	$q_{m2} = 0,042$	$K_{L2} = 27,151$	-	-	-

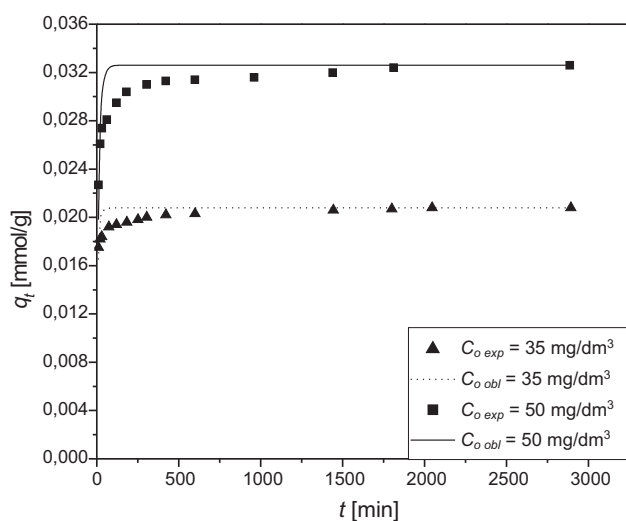
Stałą szybkości reakcji wyznaczono z zależności nieliniowej dla każdego z równań kinetycznych – równania (4)-(7). Wyniki estymacji parametrów równań kinetycznych zamieszczono w tab. 2. Najwyższą wartość testu Fishera uzyskano dla modelu opisującego kinetykę procesu jako II-rzędową nieodwracalną. Porównanie punktów modelowych i eksperymentalnych przedstawiono graficznie na rys. 4-7. Jak widać z przebiegu krzywych, zastosowanie modelu II-rzędowego nieodwracalnego pozwoliło na najlepsze dopasowanie do punktów eksperymentalnych. Jednak nawet dla tego modelu obserwuje się znaczne odchylenie od punktów eksperymentalnych, szczególnie w nieliniowym zakresie danych.



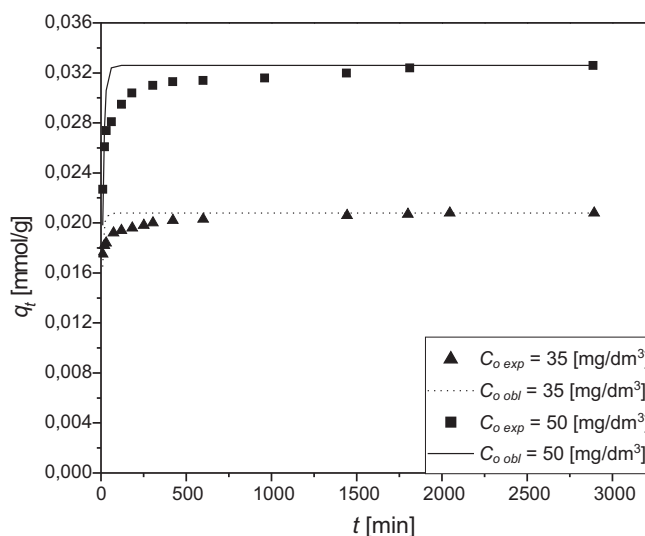
Rys. 4. Modelowanie kinetyki dla równania reakcji II-rzędowej nieodwracalnej



Rys. 5. Modelowanie kinetyki dla równania reakcji I-rzędowej odwracalnej



Rys. 6. Modelowanie kinetyki dla równania reakcji II-rzędowej odwracalnej



Rys. 7. Modelowanie kinetyki dla równania reakcji I-rzędowej nie-odwracalnej

Tabela 2. Parametry modeli kinetycznych

Parametr	35 mg/dm <sup>3</sup>			50 mg/dm <sup>3</sup>		
	$k$	$\delta$	$F$	$k$	$\delta$	$F$
I-rz. odwracalny	0,020	0,00114	0,822	0,068	0,00226	1,652
II-rz. odwracalny	1,571	0,00115	0,812	1,935	0,00205	2,026
I-rz. nieodwracalny	0,015	0,00114	0,822	0,093	0,00226	1,654
II-rz. nieodwracalny	18,641	0,00065	2,541	5,871	0,00107	7,415

## 4. Podsumowanie

Równowaga sorpcji jonów Cu(II) na złożu Bet-Dagan jest izotermą typu „L”. Maksymalna pojemność sorpcyjna jonów miedzi wynosi 0,044 mmol/g złoża, przy czym czas 1000 min jest wystarczający do osiągnięcia równowagi procesu. Najlepsze przybliżenie równowagi procesu uzyskano dla trójparametrycznej izotermę Langmuira-Freundlicha. Kinetykę reakcji sorpcji najdokładniej opisuje model II-rzędowy nieodwracalny. Niemniej jednak, równowaga i kinetyka procesu usuwania jonów Cu(II) na złożu Bet-Dagan wydaje się być procesem zbyt złożonym, aby mogła być opisana którymkolwiek z zastosowanych równań modelowych.

## Literatura

- [1] Evans L.J.: Environ. Sci. Technol., no 23(9), 1989, pp. 1047-1056.
- [2] Fritzen M.B., Souza A.J., Silva T.A., Suza L.: J. Colloid Inter. Sci., no 296, 2006, pp. 465-471.
- [3] Dane uzyskane z Department of Environmental Science & Energy Research, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel 2006.
- [4] Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S.: Applied Geochem., no 22, 2007, pp. 249-275.
- [5] Ościk J.: *Adsorpcja*. PWN, Warszawa 1973.
- [6] Do D.D.: *Adsorption analysis. Equilibria and kinetics*. Series on Chemical Engineering, v. 2, ICP, 1998, T1.
- [7] Kinniburgh D.G.: Environ. Sci. Technol., no 20, 1986, pp. 895-904.
- [8] Kaczmarek K., Zhou D., Gubernak M., Guiochon G.: Biotechnol. Prog., no 19, 2003, pp. 455-463.
- [9] Petrus R., Warchoł J., Chutkowski M.: Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej. PAN, nr 7, 2006, Gliwice, s. 33.
- [10] Fogler S.: *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice-Hall Inc., New Jersey 1999.
- [11] Marquardt D.W.: J. Soc. Ind. Appl. Math., no 11(2), 1963, pp. 471.

Artykuł przygotowano na podstawie pracy magisterskiej Agaty Skwarczyńskiej promotorstwa dr inż. Jolanty Warchoł.

## SORPTION OF Cu(II) INTO BET-DAGAN SOIL

### Summary

Bet-Dagan soil is an active sorbent of Cu(II) ions. The maximum sorption capacity, obtained under batch conditions, was 0.044 mmol/g. The contact time 1000 min is enough to achieved sorption equilibrium. The best description of sorption equilibrium was obtained for the three parameters Langmuir-Freundlich isotherm. The best approximation of sorption kinetics was obtained for the second order irreversible reaction model.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w marcu 2008 r.