

## UKLANJANJE ARSENA (V) IZ VODE KATALIZATORIMA OD MIKROLEGIRANE KAOLINITNO-BENTONITNE KERAMIKE I KAOLINITNE KERAMIKE KOJA SADRŽI KVARCNI PESAK

**Milovan Purenović, Milan Momčilović**

Prirodno-matematički fakultet, Niš, Srbija

U ovom radu upoređivana je efikasnost različitih tipova mikrolegiranih keramika na prečišćavanje sintetičke vode koja sadrži 211,56  $\mu\text{g/l}$  arsena. U pitanju su kaolinitno-bentonitna keramika (mikrolegirana magnezijumom i aluminijumom) i keramika napravljena mešanjem kaolina i kvarcnog peska mikrolegirana aluminijumom. Cilj rada je da se ustanovi u kojoj meri ovi mikrolegirani nanomaterijali učestvuju u prečišćavanju vode, uklanjajući arsen (V) iz njih. Efekti prečišćavanja sintetičke vode su ispitivani praćenjem promene koncentracije arsena sa vremenom tretmana. Koncentracija arsena je određivana atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS), sa hidridnom tehnikom. Rezultati pokazuju da se na korišćenim mikrolegiranim nanomaterijalima odigravaju adsorpciono-redukциони procesi. Veću efikasnost uklanjanja je pokazala keramika mikrolegirana sa aluminijumom, u odnosu na industrijski dobijenu keramiku, mikrolegiranu sa aluminijumom i magnezijumom. Razlike u ponašanju ovih dvaju materijala se mogu objasniti stvaranjem intermetalnih jedinjenja između Mg i Al atoma, što doprinosi i smanjenju mikroporoznosti mikrolegirane keramike sa magnezijumom.

**Ključne reči:** uklanjanje arsena, mikrolegirana kaolinitno-bentonitna keramika, adsorpcija, poroznost, sintetička voda.

### Uvod

Arsen se u malim koncentracijama nalazi u životnoj sredini. U pijaćoj vodi se javlja u koncentracijama ispod  $0,01 \text{ mg/dm}^3$ , a u hrani ispod  $1 \text{ mg/kg}$ . Postoje oblasti sa prirodno povećanom koncentracijom arsena u životnoj sredini. Arsen i njegova jedinjenja se u velikim količinama koriste u industriji i poljoprivredi.

Zagađenje životne sredine, u najvećoj meri, nastaje emisijama iz industrije (npr. sagorevanjem mrkog uglja). U blizini takvih industrijskih postrojenja neke biljke akumuliraju znatne količine arsena. Arsen je akumulativan u vodenim organizmima jer ulazi u njihov lanac ishrane. U organizam čoveka može dospeti udisanjem zagađenog vazduha, unosom kontaminirane hrane i resorpcijom preko kože. U krvi se transportuje vezan za protein globin u hemoglobinu. Zbog problema vezanih za tačnu identifikaciju različitih hemijskih formi arsena, pokušaji uklanjanja arsena praćeni su mnogim greškama.

Sve moderne tehnologije za uklanjanje arsena se zasnivaju na nekoliko osnovnih hemijskih principa: oksidacija/redukcija, precipitacija, adsorpcija i jonska izmena, fizičko uklanjanje membranama, biološke metode (slabo poznato).

Uklanjanje arsena u procesu prečišćavanja vode može biti postignuto uz istovremeno taloženje soli kalcijuma, gvožđa i aluminijuma, putem koprecipitacije od strane stvorenih taloga, ili putem adsorpcije na njihovoj površini. Nema podataka koji indiciraju da su precipitati formirani sa arsenom ili arsenkim vrstama dovoljno nerastvorni da prouzrokuju uklanjanje niskih koncentracija arsena tokom prečišćavanja [1].

U tehnologiji prečišćavanja pitke vode primenjuju se različita sredstva za uklanjanje arsena, među kojima je i aktivna mikrolegirana keramika.

U ovom radu ispitivana je efikasnost različitih tipova legiranih keramika na prečišćavanje modelne vode koja sadrži 211,56 µg/l arsena. U pitanju su kaolinitno-bentonitna keramika (legirana magnezijumom i aluminijumom) i keramika napravljena mešanjem kaolina i kvarcnog peska legiranog aluminijumom. Rad je koncipiran po originalnoj ideji prof. dr Milovana Purenovića.

Cilj rada je da se ustanovi efikasnost opisanih keramika u uklanjanju arsena iz modelne vode.

Efekti interakcije keramika sa vodom su ispitivani u modelnoj vodi koja sadrži arsen sa oksidacionim brojem +5, tako što je određena koncentracija arsena u vodi pre i posle tretmana. Za određivanje koncentracije arsena je korišćena atomska apsorpciona spektroskopija (AAS).

Rezultati pokazuju da na površini keramike sa kvarcnim peskom mikrolegirane sa aluminijumom dolazi do adsorpciono-redukcionih procesa koji u većoj meri smanjuju koncentraciju arsena u vodi nego li u slučaju kaolinitno-bentonitne keramike legirane magnezijumom i aluminijumom, koja ne sadrži kvarcni pesak.

Dobijeni rezultati su dati u formi tabela i grafika čijom analizom su dobijeni zaključci korisni za teoriju i praksu.

## **Eksperimentalni deo**

Cilj rada je određivanje stepena smanjenja koncentracije arsena u modelnoj vodi nakon dvadesetpetominutnog tretmana takve vode valjcima i kuglicama (Slika 1.) od mikrolegiranih kaolinitnih keramika. Tretiranje modelne vode je vršeno na sobnoj temperaturi.

Rad je koncipiran po sledećem programu:

1. mikrolegiranje usitnjene kaolinitno-bentonitne gline u industrijskim uslovima
2. mešanje kaolinitne gline i kvarcnog peska mikrolegiranog aluminijumom
3. termička obrada pripremljenih valjaka na  $t = 900^{\circ} \text{C}$
4. Priprema rastvora modelne vode arsena
5. Tretiranje modelne vode dobijenim keramikama
6. Filtriranje tretiranih voda kroz plavu traku u vakuumu
7. Koagulacija tretirane vode
8. Određivanje koncentracije arsena u tretiranoj vodi metodom AAS.

Atomska apsorpciona spektroskopija je spektroskopska metoda u kojoj se vrši merenje broja atoma koji ostaju u nepobuđenom stanju posle pobuđivanja, odnosno određivanje koncentracije nekog elementa u uzorku merenjem apsorpcije zračenja nastalog u atomskoj pari, stvorenoj od uzorka, na talasnoj dužini koja je karakteristična za svaki određivani element [3].

### *Korišćena oprema, pribor i hemikalije*

Oprema, pribor i hemikalije koje su korišćene u sledećem eksperimentalnom postupku pripadaju uobičajenoj laboratorijskoj opremi. Korišćeno je:

1. pipeta
2. vakuum boca sa vakuum levkom
3. sušnica
4. pećnica
5. limovi na kojima su valjci pečeni
6. čaša od jednog litra
7. Kristalni  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
8. Rastvor  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  C = 100 g/l
9. pH metar
10. elektronska vaga

### *Pripremanje rastvora modelne vode*

Na analitičkoj vagi je odmereno 0,2106 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i rastvoreno je u normalnom sudu od 500ml. Dobijeni se rastvor, zatim razblaži 1000 puta na sledeći način: odmeri se menzурom 25 cm<sup>3</sup> ovog rastvora i razblaži ponovo destilovanom vodom u normalnom sudu od 250 cm<sup>3</sup> do crte. Od ovog rastvora se zatim, odmeri 5 cm<sup>3</sup> i razblaži ponovo destilovanom vodom u novom normalnom sudu do 500 cm<sup>3</sup>. Dobijeni rastvor je upotrebljen kao modelna voda za dalji eksperimentalni rad i na dalje ćemo ga zvati nulti uzorak. Ovaj nulti uzorak ima koncentraciju 211,56 µg/l.

### *Eksperiment*

U ovom eksperimentu korišćena je po jedna proba za svaku vrstu keramike. Cilindrični rezanci mikrolegirane kaolinitno-bentonitne keramike su dobijeni u industrijskim uslovima (fabrika Elektroporcelan Arandelovac) i imaju prečnik oko 10 mm i dužinu 10-15 mm. Korišćeno je ukupno 15 cilindričnih rezanaca, čija je ukupna masa iznosila 55,7 g, a u slučaju kaolinitno bentonitne-keramike, dobijene u laboratorijskim uslovima, koja dodatno sadrži mikrolegirani kvarcni pesak, dodato je ukupno 56 g cilindričnih rezanaca. Rezanci su stavljeni u staklenu čašu od jednog litra, dodata je modelna voda i sistem je povremeno mešan staklenim štapićem. Vreme trajanja kontaktilindričnih rezanaca i modelne vode, u oba slučaja, iznosilo je 25 minuta. Mešanje rastvora je vršeno na sobnoj temperturi od 25 °C, u uslovima turbulentnog srujanja. Nakon toga, zamućeni rastvor je dekantovan u drugu čašu, iz

koje je vršeno filtriranje mutnog rastvora kroz vakuum filter plave trake. Postupak filtracije kroz plavu traku je ponovljen još jednom. Tokom tertmana dolazi do izvesnog gubitka u masi kuglice, koja je bila razlog pojavi suspendovanih čestica mikrolegirane keramike, čije je stanje i dovelo do zamućenja rastvora, tako da je bila neophodna njegova dodatna filtracija. Poroznost kuglica je iznosila 25-30 %.

Vrednost pH filtrata je iznosila 7,30. Rastvor je pokazivao malu mutnoću, jer je mutnoća, izmerena turbidimetrom, iznosila 0,27 NTU. Bilo je potrebno izvršiti koagulaciju i flokulaciju sa 2,5 cm<sup>3</sup> rastvora Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O koncentracije 100 g/l . Pri tome, došlo je do nastanka flokula, koje su se lagano taložile. Nakon koagulacije, izvršena je još jedna filtracija kroz filter plave trake, tako da je dobijeni filtrat imao pH 4,4 i mutnoću 0,17 NTU.

Kaolinitna keramika, dobijena u laboratorijskim uslovima uz dodatak kvarcnog peska, izrađena je priručnim sredstvima, uz zadržavanje sfernog oblika, mase približno onoj u industrijskim uslovima (Sl. 1). Postupak tretiranja modelne vode je isti kao i u prethodno opisanom slučaju. Tretirani rastvor je nakon filtracije kroz filter plave trake imao pH vrednost 8,11. Mutnoća ovog rastvora je iznosila 0,66 NTU. Bilo je, takođe, potrebno izvršiti koagulaciju rastvorom Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O koncentracije 100 g/l i izvršiti filtraciju kroz plavu filter traku. Nakon toga je pH iznosila 4,39, a mutnoća je svedena na 0,16 NTU.



**Sl. 1.** Izgled keramičke kuglice proizvedene u laboratorijskim uslovima

### *O glini i bentonitu*

Kaolin (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) nastaje raspadanjem alumosilikata (*ortoklas*) pod dejstvom vode i ugljene kiseline. Kristali kaolinita tipični su silikati sa slojevitom strukturom. Kristal se može prikazati kao (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> sloj vezan za Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> sloj zamenjujući 2/3(OH)<sup>-</sup> jona sa jedne strane Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> sloja nezasićenih kiseonikovim atomima koji se nalaze u silikatnom sloju. Nesimetričnost sloja kaolinita omogućava da se razume zašto kaolinit lako apsorbuje vodu; polarni sloj kaolinita privlači polarni molekul vode dipolarnim silama.

Bentonit je vrsta gline koja po sastavu predstavlja hidratizirani aluminijum silikat. Bentoniti nastaju iz akumuliranih krečnjačko-silicijumskih skeleta jednoćelijskih algi grupe *Diatomea*. Nakon izumiranja, skeleti tih algi padaju na dno mora i obrazuju sedimentne stene. Ako se tektonskim procesima ovi sedimenti nađu na kopnu, padavine i površinske vode spiraju krečnjačku komponentu tako da uglavnom ostaje

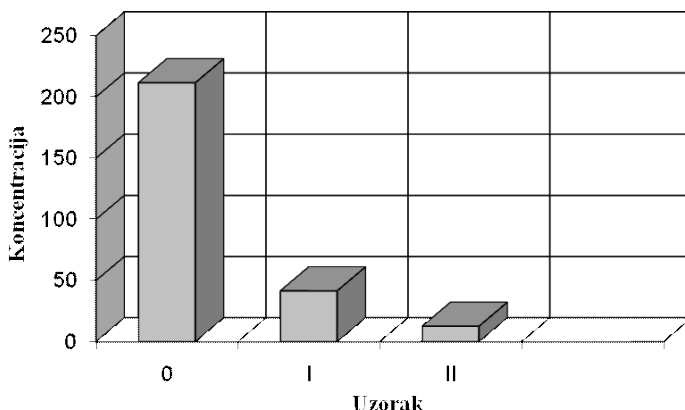
SiO<sub>2</sub>, a zatim se pridružuju i sekundarni minerali, čineći veoma poroznu masu. Zahvaljujući poroznosti bentoniti mogu da upijaju velike količine vode i bubrenjem povećavaju svoju zapreminu. Proučavanjem strukture bentonita ustanovljeno je da su sastavljeni od brojnih minerala kristalne strukture (kaolinit, hlorit, itd.). Rentgenskom, toplotnom i optičkom metodom utvrđeno je da bentoniti po pravilu, imaju polimineralni sastav i sadrže primese karbonata, sulfata, okside, kvarc i primese organskog porekla [4].

## Rezultati i diskusija

Prilikom tretmana modelne vode mikrolegiranom keramikom, koncentracija arsena u njoj se značajno smanjila. Polazna koncentracija arsena, odnosno koncentracija arsena u modelnoj vodi je iznosila 211,56 µg/l. Koncentracija arsena u vodi tretiranoj kaolinitno-bentonitnom keramikom mikrolegiranom magnezijumom i aluminijumom je određena metodom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) i iznosi 41,51 µg/l. Rezultati uklanjanja arsena iz vode, sa mikrolegiranom keramikom u laboratorijskim uslovima, su znatno bolji, jer je dobijen rezultat zaostalog arsena od 12,93 µg/l. Određivanje koncentracije arsena u ovoj vodi, sa navedenom metodom je vršeno u institutu Milan Jovanović Batut, u Beogradu. Rezultati opisanog eksperimenta su dati u tabeli 1. i grafiku 1.

Uzorak	Koncentracija (µg/l)
0	211,56
I	41,51
II	12,93

**Tabela 1.** Prikaz koncentracije arsena nakon katalitičkog tretmana modelne vode



**Grafik 1.** Koncentracija arsena u katalitički obrađenoj modelnoj vodi nakon tretmana  
 0 – modelna voda  
 I – voda tretirana mikrolegiranom kaolinitno-bentonitnom keramikom  
 II – voda tretirana keramikom koja sadrži mikrolegirani kvarcni pesak

## *Diskusija*

Na bazi dobijenih eksperimentalnih rezultata, prikazanih odgovarajućim histogramima i tabelom, sprovedena je diskusija. Naime, ovde se očigledno radi o direktnom procesu uklanjanja arsena redukcionim i adsorpcionim procesima, a da se ostali propratni procesi vezani uklanjanje mutnoće nastale erozijom porozne keramike, na čijim česticama su se, takođe, odigrali redukcionim i adsorpcionim procesi. Naime, mikrolegirana kaolinitno-bentonitna keramika, bilo da se radi o industrijski dobijenoj keramici ili keramici dobijenoj u laboratorijskim uslovima, predstavlja originalno novi nanomaterijal, koji je dobijen po Know-How tehnologiji, koju je osmislio i razvio prof. dr Milovan Purenović. Kaolinitno-bentonitna keramika, mikrolegirana magnezijumom i aluminijumom i keramika napravljena mešanjem kaolina i kvarcnog peska, mikrolegiranog aluminijumom se sastoji od kvartala - sitnih mikrokristala, koji su obavijeni tankim nanoslojevima novih faza i filmova magnezijuma i aluminijuma. U slučaju kada dolazi do stvaranja tankih filmova silikata magnezijuma i aluminijuma, onda su takvi filmovi nestehiometrijskog sastava sa viškom metala i kao takvi imaju određenu elektrohemijsku aktivnost za redoks procese, koji podrazumevaju prelazak viška metala u kontaktu sa vodom i redukciju prisutnih katjona i anjona u vodi, sinergičnim delovanjem novoobrazovanih nanofilmova metalnog magnezijuma i aluminijuma, u slučaju industrijske keramike i samo metalnog aluminijuma, kada je u pitanju keramika dobijena u laboratorijskim uslovima, dolazi do izrazitog povećanja elektrohemijskog amperčasovnog kapaciteta. Razmenom mase na veoma finim međugraničnim površinama, dolazi do stvaranja mezo, mikro i submikro pora, kao pogodnog nanoprostora za depoziciju redukovanog stanja metala, prisutnih u vodi. Taj prostor je u toku procesa sve veći i veći i do depozicije teških metala iz vode dolazi sve dotle dok se potpuno ne uklone nanoslojevi istaloženog metala magnezijum i aluminijum i zamene sa deponovanim slojevima teških metala prisutnih u vodi [9]. Kao što pokazuju eksperimentalni rezultati, prikazani na histogramu (grafik 1.), vidi se da je primenom oba materijala izvršeno efikasno ali različito uklanjanje arsena. Keramikom koja je dobijena mešanjem kaolinitne gline i kvarcnog peska legiranog aluminijumom dobijeno je značajno smanjenje koncentracije arsena u modelnoj vodi sa 211,56 µg/l na 12,93 µg/l, verovatno zbog toga što u slučaju laboratorijski dobijene keramike je zastupljen samo aluminijum, dok kod industrijske keramike, pored metalnog aluminijuma, ima i magnezijuma. Dakle, u ovom slučaju dolazi do interakcije između magnezijuma i aluminijuma i stvaranje intermetalnih faza koje imaju sasvim druge elektrohemijske osobine u odnosu na ova dva metala. Do stvaranja ovih intermetalnih faza dolazi neposredno u procesu dobijanja mikrolegirane keramike na povišenim temperaturama. Upravo iz ovih razloga, kod kaolinitno-bentonitne keramike, je dobijeno manje smanjenje koncentracije arsena u modelnoj vodi, tako da je tretirana voda ovom keramikom koncentracije arsena 41,57 µg/l, u odnosu na 12,93 µg/l, kod keramike dobijene u laboratorijskim uslovima.

Imajući u vidu da su na aluminijumu i kvarcnom pesku mogući procesi elektrohemijske redukcije i hemisorpcije kao redovno prateći procesi, očigledno da je došlo do redukcije prethodno hemisorbovanog jona arsena (V) do elementarnog arsena

[5]. Dalja sudbina elementarnog arsena je verovatno sledeća: elementarni arsen je nerastvoran u vodi i može se ugraditi u poroznim zrnima mikrolegirane keramike i peska, amorfizujući dodatno njihovu površinsku strukturu. tako se stvara prostor za potreban broj mesta za depoziciju elementarnog arsena; bilo da bude okludovan, ili zahvaćen postojećim cilindričnim, neprostrelnim porama. Samo onaj elementarni arsen koji je fizički adsorbovan na površini kvarcnog peska, može se delimično otkinuti sa površine i ponovo naći u vodi.

Razlika u načinu delovanja opisanih keramika se ogleda i u razlici njihove poroznosti. Poroznost keramike sa kvarcnim peskom je veća, tako da je veća njena unutrašnja površina, veća je mogućnost okludovanja arsena iz rastvora i time joj je i bolja efikasnost u odnosu na kaolinitno-bentonitnu keramiku. Dakle, dodatak kvarcnog peska je od velikog značaja, jer, pored veoma razvijene površine kvarcnog peska i njegove makroporoznosti, svako zrno peska stvara i dodatne pore, nastale redoks procesima.

Iz ove diskusije se može izvući zaključak da je, uz korišćenje oba materijala, nužno da se, pored direktnog procesa prečišćavanja adsorpciono-redukcionim procesima, uvede dodatni koagulaciono-flokulacioni proces sa  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . Ovim dodatnim koagulaciono-flokulacionim procesima se može dobiti prečišćena voda, sa zanemarljivim sadržajem arsena, bez obzira na polaznu koncentraciju.

## **Zaključak**

Na osnovu prikazanih rezultata i sprovedene diskusije istih mogu se izvesti sledeći zaključci praktičnog karaktera:

- Kuglice mikrolegirane keramike sa aluminijumom, u smesi sa kvarcnim peskom, pokazuju veću efikasnost u uklanjanju arsena iz modelne vode u odnosu na kaolinitno-bentonitnu keramiku mikrolegiranu magnezijumom i aluminijumom.
- Kuglice mikrolegirane keramike, u smesi sa kvarcnim peskom, mikrolegirane aluminijumom, ostvaruju veću unutrašnju površinu i imaju veću poroznost.
- Rezultati dejstva navedenih mikrolegiranih keramika se mogu poboljšati, ukoliko se nakon redukciono-adsorpcionih procesa primene koagulaciono – flokulacioni procesi.
- Pri projektovanju hemijskih reaktora – kontaktnih kolona sa ispunom mikrolegiranom keramikom, u protočnim uslovima, potrebno je obezbediti optimalno vreme kontaktiranja, kako bi se ostvarili rezultati vredni za praksu, intenzivnost i proizvodnost postrojenja za prečišćavanje voda

## **Literatura**

[1] M. Purenović, Hemija arsena u vodi i vodenim rastvorima, principi i tehnologije njegovog uklanjanja, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2001.

- [2] I. Filipović, s. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1978.
- [3] M. Todorović, P. Đurđević, V. Antonijević, Optičke metode instrumentalne analize, Hemijski fakultet, Beograd, 1997.
- [4] Marija Tecilazić-Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 1990.
- [5] M. Nikolić, Diplomski rad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, 2005.
- [6] [http://www.arsenic.eawag.ch/pdf/luziberg04\\_sandfilter\\_e.pdf](http://www.arsenic.eawag.ch/pdf/luziberg04_sandfilter_e.pdf)
- [7] <http://www.unu.edu/env/Arsenic/Han.pdf>
- [8] M. Purenović, Reakcije u čvrstim telima i na njihovoj površini, SKC, Niš, 1992.

## **Summary**

### **ARSENIC REMOVAL FROM SINTETIC WATER BY ACCELERANTS: MICROALLOIED KAOLIN-BENTONITE CERAMIC WITH QUARTZ SAND**

#### **Scientific paper**

**Milovan Purenovic, Milan Momcilovic**

Faculty of Sciences and Mathematics, Niš, Serbia

The subject of this work is removal of arsenic (V) from sintetic water by using new nanomaterials. Tehnology is based on reduction of arsenic (V) to elementary arsenic and its adsorption on surface of used material. Results showed that this tehcnology is succesfful in removing arsenic to concentration below 15  $\mu\text{g/l}$ . The goal of this work is to determine which of this ceramic is more effective in removing of arsenic (V) from sintetic water, which concentration is 211,56  $\mu\text{g/l}$ . Concentation of treated water in the case of microalloyed kaolinit-bentonite ceramic was decreased to 41,51  $\mu\text{g/l}$ , and in the case of ceramic that contain quartz sand was decreased to 12,93  $\mu\text{g/l}$ . Possible explanation in ceramic`s behavior is the difference of their porosity.

**Keywords:** arsenic removal, microalloyed kaolinit-bentonite ceramic, adsorbtion, porosity, sintetic water.