

---

## SEPARATION OF HEAVY METALS FROM WATER RESOURCES BY DIFFERENT NATURAL ADSORBENTS

**Viktorija Bezhovska**

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

[bezhovska@gmail.com](mailto:bezhovska@gmail.com)

**Flakrim Aliu**

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

**Katerina Atkovska**

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

**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

**Miodrag Šmelcerović**

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac, [msmelcerovic@yahoo.com](mailto:msmelcerovic@yahoo.com)

**Kiril Lisichkov**

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

[klisickov@yahoo.com](mailto:klisickov@yahoo.com)

**Abstract:** Within this paper, investigations were carried out in order to obtain data for determining the maximum absorption capacity and the conditions in which the balance in the systems occurs:  $Mn^{2+}$  ions - expanded perlite and  $Mn^{2+}$  ions - carbonized sunflower husks. A series of tests were performed using model solutions of  $Mn^{2+}$  ions with different concentrations.

Experimental data obtained by the equilibrium absorption of the systems:  $Mn^{2+}$  ions - expanded perlite and  $Mn^{2+}$  ions - carbonized sunflower husks are fitted with four commonly used isotherms: Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich and Redlich – Peterson, with the application of MATLAB/ Curve Fitting Toolbox. The obtained results from analyzes are shown graphically and tabular, after which a comparison of the adsorption characteristics of the two adsorbents is performed.

**Keywords:** adsorption, manganese, expanded perlite, carbonated sunflower husks, equilibrium.

## СЕПАРАЦИЈА НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ОД ВОДЕНИ СРЕДИНИ СО ПРИМЕНА НА РАЗЛИЧНИ ПРИРОДНИ АДСОРБЕНТИ

**Викторија Бежовска**

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

[bezhovska@gmail.com](mailto:bezhovska@gmail.com)

**Флакрим Алиу**

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

**Катерина Атковска**

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

**Стефан Кувенциев**

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

**Мирко Маринковски**

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

**Миодраг Шмелчеровиќ**

Висока технолошко-уметничка школа, Лесковац, [msmelcerovic@yahoo.com](mailto:msmelcerovic@yahoo.com)

**Кирил Лисичков**

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

[klisickov@yahoo.com](mailto:klisickov@yahoo.com)

**Резиме:** Во рамките на овој труд се изведувани испитувања со цел добивање на податоци за определување на максималниот адсорпционен капацитет и условите во кои настанува рамнотежа во системите:  $Mn^{2+}$  јони – експандиран перлит и  $Mn^{2+}$  јони – карбонизирани сончогледови лушпи. Извршени се низа испитувања во кои се користени моделни раствори од  $Mn^{2+}$  јони со различни концентрации.

Експерименталните податоци кои се добиени при рамнотежната адсорпција на системите:  $Mn^{2+}$  јони – експандиран перлит и  $Mn^{2+}$  јони – карбонизирани сончогледови лушпи се фитувани со четирите најчесто применувани изотерми: Langmuir – ова, Freundlich – ова, Langmuir – Freundlich – ова и Redlich – Peterson – ова, со апликација на софтверскиот програм MATLAB/Curve Fitting Toolbox. Добиените резултати од испитувањата се прикажани графички и табеларно, по што е изведена споредба на адсорпционите карактеристики на двата адсорбенти.

**Клучни зборови:** адсорпција, манган, експандиран перлит, карбонизирани сончогледови лушпи, рамнотежа.

## 1. ВОВЕД

Развојот на општеството и воведувањето на нови технологии, покрај големите позитивни ефекти, исто така, доведоа до загадување на животната средина. Една од најтешките форми на загадување е секако загадувањето на водата. Потрошувачката на вода за разни намени станува се поважна, што исто така води до зголемување на количеството на отпадните води (Kohl P. M., 2006).

Загадувањето на водите со јоните на тешките метали е голем проблем кој сè повеќе го привлекува вниманието на научната јавност за да изготви нови методи за нивно отстранување. Методите кои се користат во моментот се базираат на примена на физички, хемиски, микробиолошки и електрохемиски методи. Сепак, повеќето од овие методи ги следат големите инвестициони и оперативни трошоци, како и проблемот со отстранување на употребените материјали по третманот со вода.

Денес на адсорпцијата, како метода за прочистување на водите од тешките метали ѝ се посветува големо внимание бидејќи претставува едноставна, ефикасна и економична метода, која дава можност за примена на голем број природни и синтетички адсорбенти. Големiot број на природни адсорбенти наоѓаат примена при процесот на адсорпција (Lisa Norton et al., 2003).

Овој труд има за цел со помош на лабораториски испитувања за да ги продлабочи знаењата од областа на отстранување на тешки метали од водени средини со примена на експандираниот перлит (Samar M., 2016) и карбонизираниот сончогледови лушпи како природни адсорбенти, 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 двата адсорбенти (Mthombeni H.N., 2016; Liu Y., 2008).

## 2. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

### Материјали

За спроведување на експерименталните истражувања поставени со целите во трудот односно одредување на адсорпционите способности врз  $Mn^{2+}$  јони од водени раствори како материјали потребен за адсорпција се искористени природниот адсорбент – термички експандиран перлит (Слика 1) кој е земен од Битолскиот регион и сончогледовите лушпи кои воедно претставуваат и земјоделски отпад и кои се земен од Штипскиот регион во Р. Македонија. Од причина што при испитувањата е работено со карбонизирани сончогледови лушпи, истите претходно се активирани. Активацијата на лушпите е извршена со темички третман на температура од  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  во времетраење од 45 min, по што следи нивно сушење и третирање со третирање со 4% HCl, во кој момент доаѓа до активирање на лушпите и како такви веќе можат да се употребуваат при експерименталната анализа. Пред спроведување на експерименталните испитувања и на двата адсорбенти е извршена карактеризација на хемискиот состав.

За правење на моделниот раствор преку кој се испитува адсорпциониот капацитет на експандираниот перлит и карбонизираниот сончогледови лушпи врз  $Mn^{2+}$  јоните е искористен стандарден раствор од  $Mn(NO_3)_2$  со концентрација од 1 g/l.



Слика 1. Термички експандиран перлит

Слика 2. Природни и карбонизирани сончогледови лушпи

**Методи**

Експерименталните испитувања се изведувани со цел добивање на податоци за определување на максималниот адсорпционен капацитет и условите во кои настанува рамнотежа во системите:  $Mn^{2+}$  јони – експандиран перлит и  $Mn^{2+}$  јони – карбонизирани сончогледови лушпи за таа цел се извршени низа испитувања во кои се користени моделни раствори со различни концентрации.

Експерименталните истражувања се започнати со подготвување на моделните раствори. За припрема на моделниот раствор со почетна концентрација на  $Mn^{2+}$  јони од 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5 mg/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 соодветната количина од адсорбентите од 5 g експандиран перлит и карбонизирана сончогледови лушпи, на собна температура од  $25 \pm 2^\circ C$ . Се поставуваат под 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 земени се примероци кои се филтрирани и потоа се складирани.

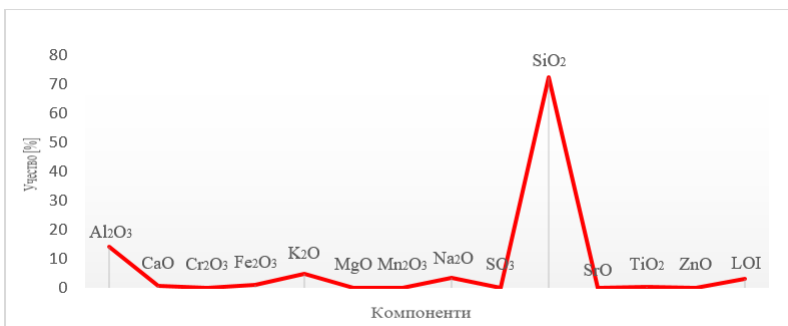
Концентрациите на земените примероци од адсорпциониот систем се испитани со помош на атомски адсорпционен спектрофотометар (AAS).

Податоците добиени при експериментот се обработени со користење на четирите најчесто применувани изотерми: Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich и Redlich – Peterson, со апликација на софтверскиот пакет MATLAB/ Curve Fitting Toolbox.

**3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА**

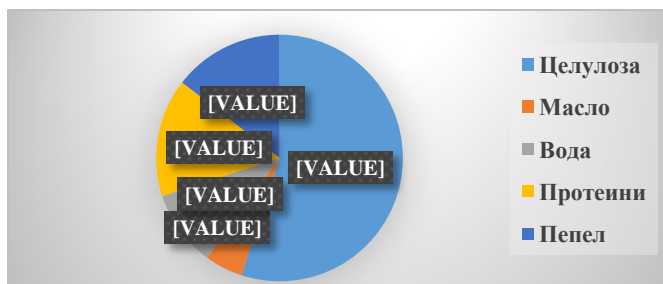
**Карактеризација на материјал**

Резултатите од хемиската карактеризација на составот на експандираниот перлит и сончогледовите лушпи се прикажани на сликите 3 и 4 и во табелата 1.



Слика 3. Квантитативен хемиски состав на трмички експандиран перлит

Анализирајќи ги графички прикажаните резултати од извршената анализа на хемискиот состав на експандираниот перлит, потврдено е дека се работи за високо силикатен природен порозен материјал со најголемо присуство на SiO<sub>2</sub> од 72,285% mass. По добиената анализа се гледа дека односот SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5:1. Загубата при жарење (LOI) која изнесува 3,22%, потекнува од присутната хемиски врзана вода во порите на материјалот.



Слика 4. Хемиски состав на природните сончогледови лушпи

Од прикажаниот процентуален состав може да се воочи дека најголем процент припаѓа на целулозата, а додека пепелта т.е минералниот состав е застапен со најмал процент.

Пепелта добиена од сончогледовите лушпи подложена е на хемиска анализа, со цел да се добијат примарните и секундарни нутритивни, како и содржината на микроелементите, прикажани во табела 1.

**Табела 1. Содржина на примарни и секундарни нутриенти и микроелементи во пепелта од сончогледови лушпи**

Примарни и секундарни нутритивни	(%)	Микроелементи	mg/kg
N	0,01	Fe	2940,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,94	Cu	405,61
K <sub>2</sub> O	25,84	Zn	167,23
CaO	19,07	Mn	410,45
MgO	18,58	Co	0,44
Na <sub>2</sub> O	0,03	Mo	472,17

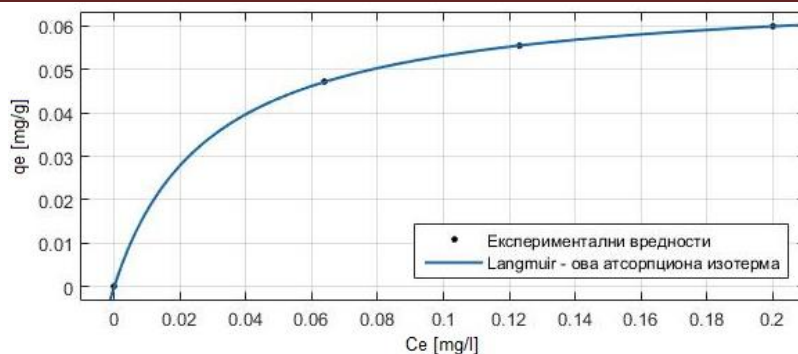
**Рамнотежа на адсорпција на системот Mn<sup>2+</sup> – експандиран перлит**

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 претстават криви кои го опишуваат задржувањето, отпуштањето или мобилноста на супстанциите во водените средини на цврстата фаза при константна температура и рН вредност на растворот.

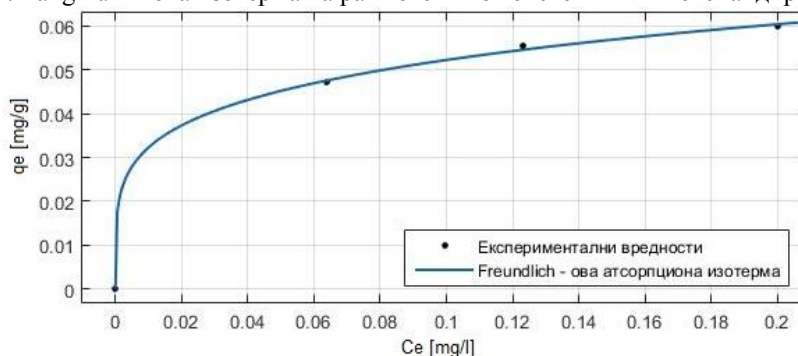
Експерименталните податоци кои се добиени при рамнотежна адсорпција на систем Mn<sup>2+</sup> јони со експандиран перлит и карбонизирани сончогледови лушпи се фитувани со Langmuir – овата, Freundlich – овата, Langmuir – Freundlich – овата и Redlich – Peterson – овата адсорпциона изотерма. Податоците од моделните параметри на применетите адсорпциони изотерми, како и вредностите на коефициентите на корелација R<sup>2</sup>, за адсорпцијата на јоните на манган со експандиран перлит и карбонизирани лушпи претставени се во табелата 2 и сликите 5, 6, 7, 8 и 9.

**Табела 2. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Mn<sup>2+</sup> јоните со експандиран перлит и карбонизирани сончогледови лушпи**

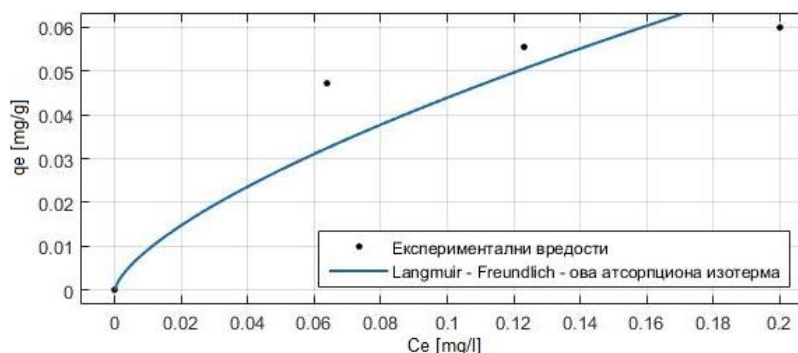
Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Mn <sup>2+</sup> јони – Експандиран перлит	Mn <sup>2+</sup> јони – Карбонизирани сончогледови лушпи
Langmuir	K <sub>L</sub> [dm <sup>3</sup> /mg]	2,34	0,2179
	α <sub>L</sub>	34,19	20,16
	R <sup>2</sup>	1	0,9798
Freundlich	K <sub>F</sub> [dm <sup>3</sup> /mg]	0,08463	0,4449
	n	4,777	2,081
	R <sup>2</sup>	0,996	0,9931
Langmuir – Freundlich	q <sub>m</sub> [mg/g]	11,57	13,344
	K <sub>C</sub>	0,01821	0,06242
	n	1,472	1,383
	R <sup>2</sup>	0,8495	0,9519
Redlich – Peterson	K <sub>RP</sub> [dm <sup>3</sup> /g]	2,35	721,9
	A [dm <sup>3</sup> /mg]	6,025	10,38
	β	5,678	0.3504
	R <sup>2</sup>	1	0,9703



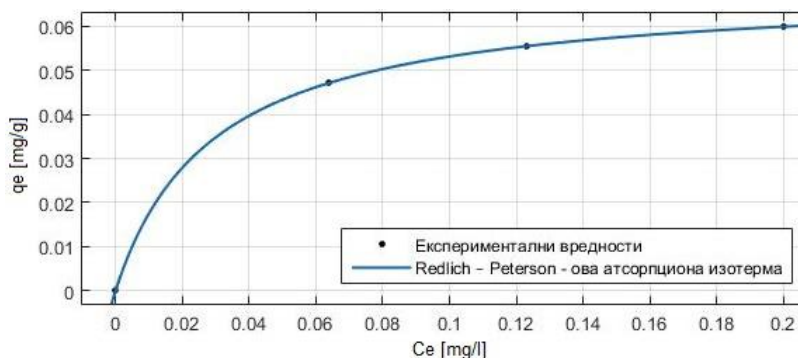
Слика 5. Langmuir – ова изотерма на рамнотежниот систем  $Mn^{2+}$  – експандиран перлит



Слика 6. Freundlich – ова изотерма на рамнотежниот систем  $Mn^{2+}$  – експандиран перлит



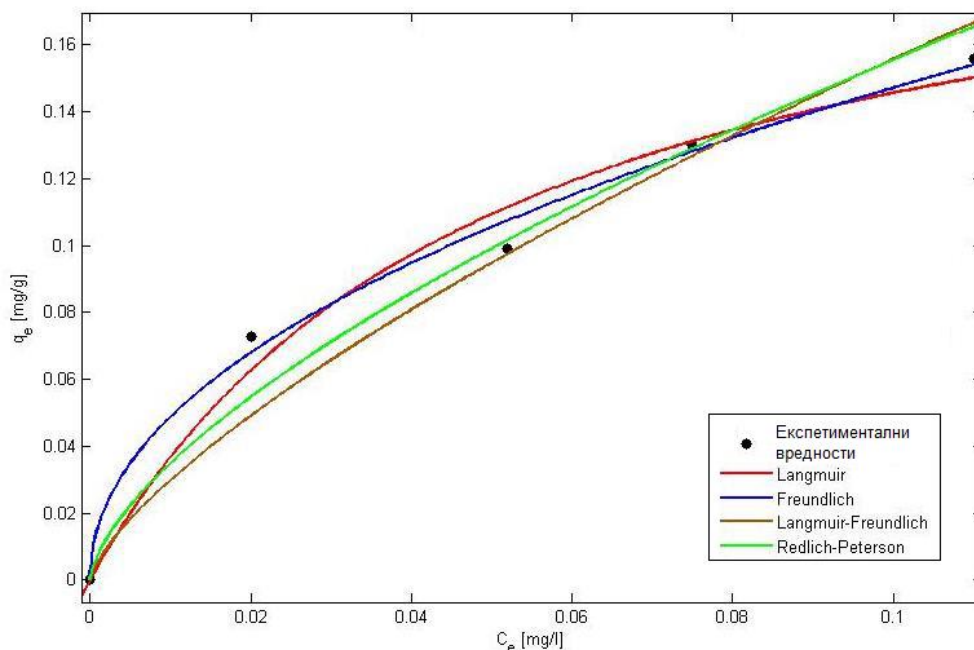
Слика 7. Langmuir – Freundlich – ова изотерма на рамнотежниот систем  $Mn^{2+}$  – експандиран перлит



Слика 8. Redlich – Peterson – ова изотерма на рамнотежниот систем  $Mn^{2+}$  – експандиран перлит

Од испитувањата на хемиската рамнотежа е определен максималниот капацитет на адсорпција на експандираниот перлит за отстранување на  $Mn^{2+}$  јоните и истиот изнесува 0,060 mg/g.

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



Слика 9. Модел на рамнотежните податоци за систем  $Mn^{2+}$  - карбонизирани сончогледови лушпи

Од испитувањата на хемиската рамнотежа е определен максималниот капацитет на адсорпција на карбонизирани сончогледови лушпи за отстранување на  $Mn^{2+}$  јоните и истиот изнесува 0,1572 mg/g.

Изборот на изотерма која што најдобро се совпаѓа со експерименталните податоци, се врши врз основа на вредноста на коефициентот на корелација. Од табелата 2 и сликата 9 може да се види дека за системот  $Mn^{2+}$  јони – карбонизирани сончогледови лушпи коефициентот на корелација ваква вредност ( $R^2 > 0,99$ ) има само кај Freundlich – овата изотерма, а останатите покажуваат помало совпаѓање со експерименталните резултати, со коефициент на корелација 0,9931.

Од експериментално добиените податоци може да се согледа, дека процесот на адсорпција на мангановите јони од страна на двата адсорбенти и нивните адсорпциони капацитети се разликуваат. Врз основа на добиените податоци може да се согледа дека природниот адсорбент – карбонизирани сончогледови лушпи има 2,5 пати поголем адсорпционен капацитет за адсорпција на  $Mn^{2+}$  јоните во однос на експандираниот перлит.

#### 4. ЗАКЛУЧОК

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.

Експерименталните податоци кои се добиени при рамнотежна адсорпција на систем  $Mn^{2+}$  јони со експандиран перлит и карбонизирани сончогледови лушпи се фитувани со Langmuir – овата, Freundlich – овата, Langmuir – Freundlich – овата и Redlich – Peterson – овата адсорпциона изотерма. Најдобри резултати за системот  $Mn^{2+}$  јони – експандираниот перлит се добиени со примена на Langmuir – овата и Redlich – Peterson – овата адсорпциона изотерма со коефициент на корелација еднаков на 1, додека за системот  $Mn^{2+}$

---

јони – карбонизирани сончоогледови лушпи со Freundlich – овата изотерма, со коефициент на корелација 0,9931.

Од експериментално добиените податоци може да се согледа, дека процесот на адсорпција на мангановите јони од страна на двата адсорбенти и нивните адсорпциони капацитети се разликуваат. Врз основа на добиените податоци може да се согледа дека карбонизираните сончоогледови лушпи кои имаат максимален адсорпционен капацитет од 0,1572 mg/g има 2,5 пати поголем адсорпционен капацитет на  $Mn^{2+}$  јоните во однос на експандираниот перлит, чиј адсорпционен капацитет изнесува 0,060 mg/g.

#### ЛИТЕРАТУРА

Kohl P. M., Medlar S. J., (2006). *Occurrence of Manganese in Drinking Water and Manganese Control*, Awwa Research Foundation, U.S.A.

Liu Y., Liu Y.J., (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology*, 61 229-242.

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*.

Norton, L., et al.,(2003). Biosorption of Mn(II) from aqueous solutions using biosolids. *Advances in Environmental Research*, str.

Samar M., Saxena S., (2016). Study of chemical and physical properties of perlite and its application in India, *International Journal of Science Technology and Management*, Vol. No. 5, Issue No.4.