

Ekološko prihvatljiv otpad za pročišćavanje otpadnih voda

Lorena Koren

Prof. dr. sc. **Anita Štrkalj**

Prof. dr. sc. **Zoran Glavaš**

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

Sisak, Hrvatska

e-pošta: strkalj@simet.unizg.hr

Prispjelo 31. 5. 2021.

UDK 677:628.34
Izvorni znanstveni rad*

U ovom radu proučavana su adsorpcijska svojstva dvaju otpada iz metalurške industrije: otpad nakon čišćenja odljevaka sačmarenjem i otpadna kalupna mješavina, te otpad iz drvne industrije, tj. hrastove piljevine. Kao adsorbat korištena je otopina Cu(II) iona. Eksperimentalni podaci pokazali su da se otpad iz metalurške industrije može koristiti kao adsorbens za uklanjanje Cu(II) iona iz otpadne vode, dok se za hrastovu piljevinu nije moglo sa sigurnošću potvrditi ima li odgovarajuća adsorpcijska svojstva zbog otpuštanja tvari koje uzrokuju obojenje adsorbata. Za opis kinetike adsorpcije sustava otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni i otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni korišteni su Lagergrenov i Hoov model. Zaključeno je da se oba sustava bolje opisuju Hoovim modelom, odnosno da se kinetika adsorpcije u oba sustava odvija prema reakcijama pseudo-drugog reda.

Ključne riječi: ekološko prihvatljiv otpad, Cu(II) ioni, adsorpcija, kinetika

1. Uvod

Očuvanje okoliša između ostalog razumijeva i aktivnosti čovjeka u smislu racionalnog korištenja resursa, ali i što manje proizvodnje otpada. Politika Europske unije ide u smjeru smanjenja utjecaja otpada na okoliš. Unatoč tome, u zemljama Europske unije samo u 2018. godini proizvedeno je 5,2 t otpada po stanovniku, od čega je tek 38,1 % reciklirano [1]. Zato je dugoročni plan ovih politika usmjeren ka smanjenju stvaranja otpada, a u slučajevima kada je nemoguće spriječiti stvaranje provoditi recikliranje ili sigurno odlaganje otpada [1].

U posljednje vrijeme provodi se veliki broj istraživanja o tome kako industrijski otpad upotrijebiti za pročišćavanje otpadnih voda [2-5]. Vrlo je često onečišćenje otpadnih voda teškim metalima. Teški metali predstavljaju elemente koji su u vrlo malim količinama esencijalni za ljudsko zdravlje budući da sudjeluju gotovo u svim biokemijskim reakcijama koje se odvijaju u organizmu. Međutim povišene koncentracije teških metala u organizmu su toksične, a ponekad kancerogene pa čak i letalne. Bakar je jedan od teških metala koji je u malim količinama potreban za normalno funkcioniranje organizma. Njegov nedostatak u organizmu uzrokuje ozbiljne zdravstvene probleme, poput gubitka minerala iz kostiju, anemiju, povišenje kolesterola i sl.

S druge strane, osobe koje su kroz profesionalnu izloženost bakru, ali i kroz okoliš (voda, zrak, tlo) izloženi većim koncentracijama bakra imaju također značajne zdravstvene probleme koji se manifestiraju kao poremećaji u ponašanju, poteškoće u učenju, tremor, psihički poremećaji i sl. [6]. Upravo iz navedenih razloga je vrlo bitno smanjiti koncentraciju teških metala u okolišu. Uklanjanje teških metala iz vode posebno je značajno, ali i privlači pažnju istraživača jer omogućuje primjenu otpadnih materijala kao sredstava koji na sebe vežu teške metale. Najčešće se koristi biološki otpad poput različitih biomasa mikroorganizama, otpad prehrambene, naftne, metalurške industrije, ali i neki prirodni materijali (glina, zeoliti, tlo i sl.) [7].

*Izlaganje na II. međunarodnoj konferenciji "Cjeloviti pristup okolišu", 28. svibnja 2021., Sisak, Hrvatska

Najpogodnija metoda koja se primjenjuje za tu svrhu je adsorpcija. Upotrebom navedenih materijala moguće je adsorbirati gotovo 80-99,9 % onečišćenja iz otpadnih voda [7].

Osim što primjena otpadnih materijala kao adsorbensa osigurava visoku učinkovitost u uklanjanju onečišćenja, ovi adsorbensi su i vrlo jeftini. Osim toga, njihovom upotrebom smanjuje se količina otpada koji se odlaze na odlagališta ili zbrinjava, što svakako pridonosi očuvanju okoliša [8].

U ovom radu istražena su adsorpcijska svojstva otpada iz metalurške industrije: otpadne kalupne mješavine i otpada nakon sačmarenja odljevaka, te otpada drvene industrije, tj. hrastove piljevine. Provedena je adsorpcija iona bakra iz vodene otopine na navedene adsorbense. Također je i istražena kinetika adsorpcijskih sustava otpadna: kalupna mješavina/Cu(II) ioni, otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni i hrastova piljevina/Cu(II) ioni.

2. Eksperimentalni dio

U radu su istražena adsorpcijska svojstva triju vrsta otpada: otpadne kalupne mješavine, otpada nakon sačmarenja i hrastove piljevine, kao i kinetika adsorpcije Cu(II) iona na ispitivanim otpadima. Otpadna kalupna mješavina predstavlja otpad nastao u ljevaonici nakon višestrukog lijevanja taline u kalupe napravljene od svježe kalupne mješavine. U osnovi ovog otpada najvećim dijelom nalazi se kvarcni pijesak (SiO_2). Otpad nakon sačmarenja nastaje prilikom čišćenja odljevaka nakon lijevanja. Ovaj otpad čini čelična sačma i čestice odgora, te čestica kalupne mješavine. Piljevina predstavlja otpad nastao prilikom piljenja i obrade hrastovog drveta. Budući da je piljevina otpad organskog porijekla, u osnovi ovog otpada je ugljik.

Eksperiment je proveden na način da je vagnuto 0,5 g otpada i stavljeno u kontakt sa 25 ml otopine Cu(II) iona početne koncentracije 1000 mg/l koja je korištena kao adsorbat. Na taj način su stvorena tri adsorpcijska sustava: otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni, otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni i hrastova piljevina/Cu(II) ioni. Vrijeme kontakta adsorbens/adsorbat iznosilo je 1, 3, 5, 15, 30 i 60 minuta. Nakon isteka ispitivanih vremena provedena je filtracija te je u filtratu određivana koncentracija Cu(II) iona nakon adsorpcije UV-VIS metodom prema standardnoj proceduri [9]. Iz dobivenih rezultata izračunat je kapacitet adsorpcije prema sljedećoj jednadžbi:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (1)$$

gdje je:

q_e – kapacitet adsorpcije, mg/g,

c_0 – početna koncentracija

adsorbata, mg/l,

c_e – ravnotežna koncentracija

adsorbata, mg/l,

m – masa adsorbensa, g,

V – volumen adsorbata, l.

Radi opisa brzine adsorpcije, rezultati mjerenja obrađeni su s

dva kinetička modela – Lagergrenov i Hoov, kako slijedi prema jednadžbama (2) i (3):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

gdje je:

q_t – kapacitet adsorpcije u vremenu t , mg/g,

q_e – ravnotežni kapacitet adsorpcije, mg/g,

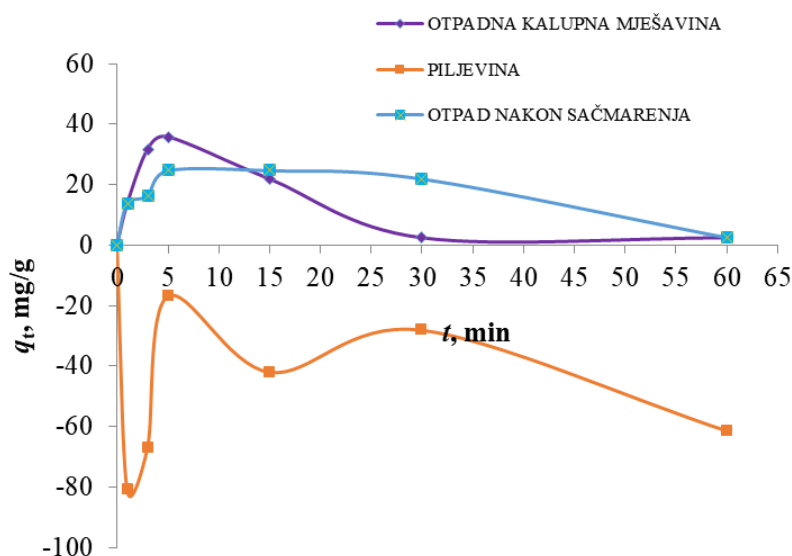
t – vrijeme kontakta, min,

k_1 – konstanta brzine reakcije prvog reda, min,

k_2 – konstanta brzine reakcije drugog reda, g/mg·min.

3. Rezultati i rasprava

Na sl.1 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens/adsorbat. Vidljivo je da kapacitet adsorpcije Cu(II) iona na otpadnoj kalupnoj mješavini i otpadu nakon sačmarenja raste s porastom vremena. Maksimalni kapacitet postiže se za 15 minuta u sustavu otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni, odnosno za 5 minuta u sustavu otpadna kalupna mješavina Cu(II) ioni.



Sl.1 Ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens/adsorbat

Dobiveni podaci ukazuju da se za 15, odnosno 5 minuta (ovisno o ispitivanom sustavu) uspostavlja dinamička ravnoteža. Nakon toga u oba sustava kapacitet adsorpcije opada. To može ukazivati na činjenicu da su se sva raspoloživa mjesta na adsorbensu popunila te više nema mogućnosti dodatnog vezanja Cu(II) iona.

Također postoji mogućnost da se istovremeno događa i adsorpcija i desorpcija te je nakon uspostavljanja ravnoteže dominantnija desorpcija [10]. Kapacitet adsorpcije Cu(II) iona na piljevini pokazuje trend naizmjeničnog rasta i pada što je moguće, ali nije uobičajeno za adsorpciju. To bi također značilo da se istovremeno događa i adsorpcija i desorpcija. Međutim, za vrijeme kontakta piljevina/Cu(II) ioni primijećeno je stvaranje obojenja otopine što je u konačnici rezultiralo problemom u stvaranju kompleksa i razvijanju boje prilikom spektrometrijskih mjerenja. Upravo zbog toga nije bilo moguće točno određivanje koncentracije Cu(II) iona u otopini nakon adsorpcije. Stoga se podaci koji su prikazani na sl.1 ne mogu uzeti kao relevantni, odnosno na osnovi dobivenih rezultata nije moguće zaključiti događa li se adsorpcija, prema kojem modelu i koliki je kapacitet adsorpcije. Svakako je potrebno ponoviti mjerenja upotrebom nekog drugog instrumenta i/ili metode. Pretpostavlja se da je do obojenja adsorbata došlo uslijed otpuštanja tani-

na iz piljevine što svako treba provjeriti odgovarajućim metodom. U slučaju da dolazi do otpuštanja tanina trebalo bi prije određivanja koncentracije Cu(II) iona nakon adsorpcije provesti uklanjanje tanina.

Usporedbom kapaciteta adsorpcije vidljivo je da najbolja adsorpcijska svojstva pokazuje otpadna kalupna mješavina. U trenutku uspostavljanja ravnoteže kapacitet adsorpcije za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni iznosi 35,8 mg/g, a za sustav otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni 24,7 mg/g. Iz navedenog se može zaključiti da se oba otpada mogu koristiti za uklanjanje Cu(II) iona iz otpadnih voda. Primjena piljevine u procesima obrade otpadne vode adsorpcijom je upitna upravo zbog stvaranja obojenja. Obojenje svakako ukazuje na otpuštanje nepoželjnih tvari u vodu, što zahtjeva uklanjanje navedenih tvari iz obrađene vode prije ispuštanja u prirodne recipijente. Ovaj korak bi sigurno negativno utjecao na ekonomsku isplativost primjene piljevine kao adsorbensa. Eksperimentalni podaci za sustave otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni i otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni obrađeni su kinetičkim jednadžbama (2) i (3), a dobiveni rezultati prikazani u tab.1.

Odabir kinetičkog modela koji najbolje opisuje adsorpcijske sustave provodi se usporedbom koeficijentata korelacije [10]. Prema dobivenim podacima (tab.1)

moglo bi se zaključiti da kinetiku adsorpcije oba ispitivana sustava bolje opisuje Lagergrenov model, odnosno da se adsorpcija odvija prema modelu pseudo-prvog reda. Međutim, usporedbom stvarnog (eksperimentalnog) kapaciteta adsorpcije (1) i teorijskog kapaciteta adsorpcije (tab.1, jednadžbe (2) i (3)) vide se značajna odstupanja. Usporedbom navedenih parametara za Hoov model vidljivo je bolje slaganje eksperimentalnog i teorijskog kapaciteta adsorpcije, što upućuje na činjenicu da se kinetika adsorpcije oba ispitivana sustava odvija prema Hoovom modelu odnosno prema kinetici reakcija pseudo-drugog reda. U prilog tome ide i činjenica da su koeficijenti korelacije za oba sustava veći od 0,64 što ukazuje na čvrstu korelaciju [11].

4. Zaključak

Iz rezultata dobivenih u ovom istraživanju vidljivo je da se otpad nakon sačmarenja i otpadna kalupna mješavina mogu koristiti za uklanjanje Cu(II) iona iz otpadnih voda. Prilikom adsorpcije Cu(II) iona na hrastovoj piljevini dolazi do otpuštanja tvari koje uzrokuju obojenje otpadne vode. Zbog toga nije bilo moguće točno određivanje koncentracije Cu(II) iona u otopini nakon adsorpcije te se nije moglo zaključiti je li došlo do adsorpcije.

Tab.1. Kinetički parametri za sustave otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni i otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni

KINETIČKI MODEL	APSORPCIJSKI SUSTAV					
	otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni			otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni		
Lagergren-ov model	jednadžba pravca	q_e , mg/g	k_1 , min	jednadžba pravca	q_e , mg/g	k_1 , min
	$y=13,873x+1,4397$ $r^2=1$	4,21	13,873	$y=-2,7778x+25$ $r^2=1$	$72 \cdot 10^9$	-2,778
Ho-ov model	jednadžba pravca	q_e , mg/g	k_2 , g/mg·min	jednadžba pravca	q_e , mg/g	k_2 , g/mg·min
	$y=0,0165x+0,053$ $r^2=0,9594$	60,61	0,56	$y=0,0383x+0,0113$ $r^2=0,9211$	26,10	0,54

Osim toga, otpuštanje tvari koje izazivaju obojenje otpadne vode ograničava primjenu navedenog adsorbensa pa čak i u slučaju da ima dobra adsorpcijska svojstva jer zahtijeva dodatnu obradu otpadne vode prije ispuštanja u prirodne recipijente. Istraživanja kinetike adsorpcije pokazuju da se u sustavima otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni i otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni ravnoteža postiže relativno brzo, već nakon 5, odnosno 15 minuta. Oba ispitivana sustava slijede kinetiku reakcija pseudo-drugog reda.

Literatura:

- [1] https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics, pristupljeno 25.10.2019.
- [2] Fang L. *et al*: A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 342 (2018.), 617-624
- [3] Burakov A.E. *et al*: Adsorption of heavy metals on conventional and nano-structured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148 (2018.), 702-712.
- [4] Huang Y. *et al*: Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks, *Separation and Purification Technology* 194 (2018.), 462-469
- [5] Abdullah N. *et al*: Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 75 (2019.), 17-38
- [6] Nordberg G.F. *et al*: *Handbook of Toxicology of Metals*, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.
- [7] Ali I. *et al*: Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management* 113 (2012.), 170-183
- [8] Martin W.F. *et al*: *Hazardous Waste Handbook for Health and Safety* Butterworth-Heinemann, Boston 2000.
- [9] Fries J., H. Getrost: *Organic Reagents for Trace Analysis*, Merck, Darmstadt, 1977.
- [10] Peng L., P. Liu: Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 224 (2018.), 282-300
- [11] Šošić I., V. Serdar: *Uvod u statistiku*, Školska knjiga, Zagreb, 2002.

SUMMARY

Environmentally friendly waste for wastewater treatment

L. Koren, A. Štrkalj, Z. Glavaš

In this paper, the adsorption properties of two wastes from the metallurgical industry were studied: waste after shot blasting of the castings and waste moulding mixture, and waste from the wood industry, i.e. oak sawdust. A solution of Cu(II) ions was used as the adsorbate. Experimental data have shown that the waste from the metallurgical industry can be used as an adsorbent for removal of Cu(II) ions from wastewater. For oak sawdust, it could not be confirmed with certainty whether it had adequate adsorption properties due to the release of substances that lead to the coloration of the adsorbates. Lagergren's and Ho's model was used to describe the adsorption kinetics of the system waste moulding mixture/Cu(II) ions and waste after shot blasting of the castings/Cu(II) ions. It was concluded that both systems are better described by Ho's model, i.e. that the adsorption kinetics in both systems take place according to pseudo-second order reactions.

Keywords: environmentally friendly waste, wastewater, Cu(II) ions, adsorption kinetics

University of Zagreb Faculty of Metallurgy

Sisak, Croatia

e-mail: strkalj@simet.unizg.hr

Received May 31, 2021

Umweltfreundliche Abfälle für die Abwasserbehandlung

In dieser Arbeit wurden die Adsorptionseigenschaften von zwei Abfällen aus der metallurgischen Industrie nach dem Kugelstrahlen der Gussteile und der Abfallformmischung sowie von Abfällen aus der Holzindustrie, d.h. Eichensägemehl, untersucht. Als Adsorbat wurde eine Lösung von Cu(II)-Ionen verwendet. Experimentelle Daten haben gezeigt, dass Abfälle aus der metallurgischen Industrie als Adsorptionsmittel für die Entfernung von Cu(II)-Ionen aus Abwasser verwendet werden können. Bei Eichensägespänen konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob sie ausreichende Adsorptionseigenschaften aufweisen, da sie Stoffe freisetzen, die zu einer Färbung der Adsorbate führen. Das Modell von Lagergren und Ho wurde zur Beschreibung der Adsorptionskinetik des Systems Abfall-Formstoff-Gemisch/Cu(II)-Ionen und Abfall nach dem Strahlen der Gussteile/Cu(II)-Ionen verwendet. Es wurde festgestellt, dass beide Systeme besser durch das Ho-Modell beschrieben werden, d.h. dass die Adsorptionskinetik in beiden Systemen nach Pseudoreaktionen zweiter Ordnung abläuft.