

Utjecaj količine adsorbensa na ravnotežu adsorpcije bakrovih iona iz vodene otopine $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Blatarić, Ksenija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:020981>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ KOLIČINE ADSORBENSA NA RAVNOTEŽU ADSORPCIJE
BAKROVIH IONA IZ VODENE OTOPINE $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

ZAVRŠNI RAD

KSENIJA BLATARIĆ

Matični broj: 793

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ KOLIČINE ADSORBENSA NA RAVNOTEŽU ADSORPCIJE
BAKROVIH IONA IZ VODENE OTOPINE $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

ZAVRŠNI RAD

KSENIJA BLATARIĆ

Matični broj: 793

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**INFLUENCE OF ADSORBENT AMOUNT ON THE EQUILIBRIUM OF
COPPER IONS ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

BACHELOR THESIS

KSENIJA BLATARIĆ

Parent number: 793

Split, September 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: dr. sc. Mario Nikola Mužek, znanstveni suradnik

Pomoć pri izradi:

UTJECAJ KOLIČINE ADSORBENSA NA RAVNOTEŽU ADSORPCIJE BAKROVIH IONA IZ VODENE OTOPINE $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ksenija Blatarić, 793

Sažetak: U ovom je radu istraživao utjecaj količine letećeg pepela kao adsorbensa na ravnotežnu adsorpciju bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata. Istraživan je utjecaj adsorpcije pri stalnoj početnoj koncentraciji otopine bakrovih iona ($10,214 \text{ mmol dm}^{-3}$) u šaržnom reaktoru, pri stalnoj temperaturi od 300 K, veličini čestica letećeg pepela manjoj od $90 \mu\text{m}$ te uz stalno miješanje pri brzini od 200 okr min^{-1} . Uočava se porast učinkovitosti adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu s povećanjem dodane količine letećeg pepela kao adsorbensa što je posljedica većih interakcija između adsorbensa i otopine teškog metala uslijed povećanja količine dodanog adsorbensa. Isto tako, vodena otopina bakrova(II) sulfata pentahidrata pogoduje znatno boljoj adsorpciji bakrovih iona na površinu letećeg pepela od vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata.

Ključne riječi: leteći pepeo, adsorpcija, bakar.

Rad sadrži: 29 stranica, 10 slika, 4 tablice, 0 priloga, 14 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Dr. sc. Franko Burčul, znan. sur. - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić - član
3. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan. sur. - član-mentor

Datum obrane: 22. rujna 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Chemical engineering

Scientific area: Tehnical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.

Mentor: dr. sc. Mario Nikola Mužek, research associate

Technical assistance:

INFLUENCE OF ADSORBENT AMOUNT ON THE EQUILIBRIUM OF COPPER IONS ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ksenija Blatarić, 793

Abstract: In this bachelor thesis, the influence of the amount of fly ash as an adsorbent in the equilibrium adsorption of copper ions from an aqueous solution of copper(II) sulfate pentahydrate was investigated. The effect of adsorption at constant initial concentration of the copper ions solution ($10.214 \text{ mmol dm}^{-3}$) in a batch reactor, at a constant temperature of 300 K, with the size of fly ash particles less than 90 microns, and continuous stirring at a speed of 200 rpm was investigated. There is an increase in the efficiency of copper ions adsorption on the fly ash with an increase in the added amount of fly ash as an adsorbent as a result of greater interaction between the adsorbent and the solution of heavy metals due to the increase in the amount of added adsorbent. An aqueous solution of copper(II) sulfate pentahydrate exhibits a much better adsorption of copper ions to the surface of fly ash than an aqueous solution of copper(II) nitrate trihydrate.

Keywords: fly ash, adsorption, copper.

Thesis contains: 29 pages, 10 pictures, 4 tables, 0 contributions, 14 literary references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

1. Franko Burčul, PhD	chair person
2. Ivana Generalić Mekinić, PhD, assistant prof.	member
3. Mario Nikola Mužek, PhD	supervisor

Defence date: September 22nd, 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Rudera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Maria Nikole Mužeka,
znan. sur. u razdoblju od ožujka do rujna 2016. godine.*

Zahvala

Ovom prigodom željela bih se zahvaliti mom mentoru dr.sc. Mariu Nikoli Mužeku, znan. sur. na bezuvjetnoj pomoći prilikom osmišljavanja i pisanja te izvedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na neizmjernoj podršci i ljubavi koju mi svakodnevno ukazuju.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti odvage letećeg pepela klase F od 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0 grama, veličina čestica $< 90 \mu\text{m}$.
- Pripremiti otopinu bakrova(II) sulfata pentahidrata kao izvor teškog metala.
- Pripremiti suspenzije miješanjem odgovarajuće količine letećeg pepela klase F s otopinom bakrovih iona te provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj različitih početnih masa adsorbensa na ravnotežu adsorpcije bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka procijeniti utjecaj dodane količine adsorbensa na adsorpciju bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata.

SAŽETAK

U ovom je radu istraživana utjecaja količine letećeg pepela kao adsorbensa na ravnotežnu adsorpciju bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata. Istraživan je utjecaj adsorpcije pri stalnoj početnoj koncentraciji otopine bakrovih iona ($10,214 \text{ mmol dm}^{-3}$) u šaržnom reaktoru, pri stalnoj temperaturi od 300 K, veličini čestica letećeg pepela manjoj od $90 \text{ }\mu\text{m}$ te uz stalno miješanje pri brzini od 200 okr min^{-1} . Uočava se porast učinkovitosti adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu s povećanjem dodane količine letećeg pepela kao adsorbensa što je posljedica većih interakcija između adsorbensa i otopine teškog metala uslijed povećanja količine dodanog adsorbensa. Isto tako, vodena otopina bakrova(II) sulfata pentahidrata pogoduje znatno boljoj adsorpciji bakrovih iona na površinu letećeg pepela od vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata.

Ključne riječi: leteći pepeo, adsorpcija, bakar.

SUMMARY

In this bachelor thesis, the influence of the amount of fly ash as an adsorbent in the equilibrium adsorption of copper ions from an aqueous solution of copper(II) sulfate pentahydrate was investigated. The effect of adsorption at constant initial concentration of the copper ions solution ($10.214 \text{ mmol dm}^{-3}$) in a batch reactor, at a constant temperature of 300 K, with the size of fly ash particles less than 90 microns, and continuous stirring at a speed of 200 rpm was investigated. There is an increase in the efficiency of copper ions adsorption on the fly ash with an increase in the added amount of fly ash as an adsorbent as a result of greater interaction between the adsorbent and the solution of heavy metals due to the increase in the amount of added adsorbent. An aqueous solution of copper(II) sulfate pentahydrate exhibits a much better adsorption of copper ions to the surface of fly ash than an aqueous solution of copper(II) nitrate trihydrate.

Keywords: fly ash, adsorption, copper.

Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. LETEĆI PEPEO	4
1.1.1. Kemijske karakteristike letećeg pepela	4
1.1.2. Fizikalne karakteristike letećeg pepela	6
1.1.3. Mineraloške karakteristike letećeg pepela	7
1.1.4. Primjena letećeg pepela.....	8
1.2. ADSORPCIJA.....	10
1.3. TEŠKI METALI	12
1.3.1. Bakar	13
1.3.2. Spojevi bakra.....	14
1.3.3. Upotreba bakra	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1. MATERIJALI.....	17
2.2. INSTRUMENTI.....	18
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	20
2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na letećem pepelu te učinkovitost adsorpcije	21
3. REZULTATI I RASPRAVA	22
3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE TE RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVIH IONA U OTOPINI $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23
3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA ADSORBIRANIH NA LETEĆEM PEPELU KAO I UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE	24
4. ZAKLJUČAK	26
5. LITERATURA	28

Kako se u današnje vrijeme industrija sve više razvija, kao veliki problem javlja se zbrinjavanje otpadnih nusproizvoda koji nastaju kao tehnološki višak u procesu proizvodnje.

Upravo je i leteći pepeo jedan od nepoželjnih nusproizvoda, koji nastaje sagorijevanjem ugljena u termoelektranama. S obzirom na svojstva letećeg pepela, ustanovljeno je kako se može primijeniti kao adsorbens za uklanjanje teških metala iz vodenih otopina čime se rješava još jedan problem u zaštiti ekosustava.

Cilj ovog rada je bio utvrditi utječe li porast dodane količine letećeg pepela na povećanje adsorpcijske moći pri uklanjanju bakrovih iona iz vodene otopine. Nadalje, nastoji se utvrditi postoji li razlika u učinkovitosti adsorpcije bakrovih iona među dvijema otopinama, od kojih je jedna otopina bakrova(II) sulfata pentahidrata, a druga otopina bakrova(II) nitrata trihidrata.

1. OPĆI DIO

1.1. LETEĆI PEPEO

Leteći pepeo nastaje kao sporedni proizvod u termoelektranama, koje kao gorivo koriste ugljen. Kada sitno samljeveni ugljen u peći dođe u zonu visokih temperatura, hlapljive supstance i organski sastojci izgore, a mineralna onečišćenja iz ugljena (kvarc, glina i feldšpati) zaostaju, a brzim transportom u zoni niže temperature očvrstnu u obliku kuglastih čestica. Dio mineralnog ostatka se aglomerira kao pepeo donjeg ložišta, a veći dio biva povučen sagorjevnim plinovima i naziva se "leteći pepeo". Odnosenje pepela izlazećim plinovima predstavlja vrstu frakcioniranja finijih čestica letećeg pepela od onih grubljih, koje se izdvajaju kao pepeo donjeg ložišta. Leteći pepeo se ne ispušta u atmosferu već se zadržavaju na filtarskim uređajima.¹

Nakon potpunog sagorjevanja ugljena, ostatak čine anorganske supstance. Stoga se leteći pepeo često koristi kao mineralni dodatak za beton, obično u dozi od 20 do 40 mas. % obzirom na masu cementa. Općenito, leteći pepeo se može koristiti ili kao dodatak betonu, gdje ima ulogu veziva, ili dodatnih sastojaka za beton, ili pak u proizvodnji kompozitnih cemenata. Mineralni dodaci se dijele na prirodne (pucolani, vulkanski pepeli, dijatomejske zemlje) i industrijske (leteći pepeo, filtarska SiO_2 prašina, troska visokih peći, pepeo rižinih ljuski i slično).¹

Leteći pepeo se svrstava u tip II dodatnih sastojaka za beton, koji se definiraju kao: "dodatni sastojci s latentnim hidrauličkim svojstvima" i oni nisu dodaci za beton u klasičnome smislu kemijskog dodatka za beton. Općenito, dodatni sastojak betonu je fino dispergirana anorganska tvar, koja se dodaje betonu kako bi mu se poboljšala ili postigla određena svojstva.¹

Termoelektrana Plomin 2, jedina je termoelektrana u Hrvatskoj koja za proizvodnju električne energije kao gorivo koristi ugljen. Pri uobičajenom režimu rada termoelektrana troši 80 t h^{-1} ugljena, pri čemu se iz otpadnih plinova postupcima desulfurizacije i separacije izdvaja $12,8 \text{ t h}^{-1}$ letećeg pepela, što je približno 90 000 t letećeg pepela godišnje.¹

1.1.1. Kemijske karakteristike letećeg pepela

Na kemijska svojstva letećeg pepela utječu svojstva upotrijebljenog ugljena te tehnike koje se primjenjuju pri rukovanju i skladištenju. Postoje četiri vrste ugljena koji se međusobno razlikuju po kemijskoj strukturi, sadržaju pepela i geološkom podrijetlu, a

to su: antracit, bitumen, sub-bitumen i lignit. Osnovne komponente pepela bitumenskog ugljena su silicij, aluminij, željezov oksid i kalcij, s različitim udjelom ugljika određenog gubitkom žarenja. Lignit i sub-bitumenski pepeo karakterizira visoka koncentracija kalcijevog i magnezijevog oksida te smanjen udio silicijevog dioksida, aluminijevog i željezovog oksida, ali i smanjen sadržaj ugljika u odnosu na bitumenski ugljeni pepeo.²

Tablica 1.1. Prosječne vrijednosti za kemijski sastav letećih pepela¹

Kemijski sastav	Leteći pepeo od bitumenskog ili antracitnog ugljena / mas. %	Leteći pepeo od lignita ili lošijih ugljena / mas. %
SiO ₂	48	38
Al ₂ O ₃	28	22
Fe ₂ O ₃	9	4
CaO	4	24
MgO	2	5
SO ₃	1	3
Gubitak žarenjem	5	1

U tablici 1.1. prikazan je kemijski sastav kao i prosječne vrijednosti sastojaka letećih pepela od pojedinih vrsta ugljena. Vidljivo je da se kemijski sastav mijenja ovisno o vrsti upotrijebljenog ugljena.¹

U specifikacijama letećeg pepela ističu se dvije osnovne značajke, a to su veličina čestica i sadržaj pucolanski aktivnog SiO₂. Prema tome se leteći pepeo dijeli na pepeo s niskim i visokim sadržajem CaO. Međutim, postoji i američka normna specifikacija ASTM C 618 koja leteće pepele svrstava u dvije skupine:

- klasu F: leteći pepeo s niskim sadržajem CaO, nastao izgaranjem antracitnih ili bitumenskih ugljena.
- klasu C: leteći pepeo s visokim sadržajem CaO, nastao iz lignita ili sub-bitumenskih ugljena, odnosno ugljena slabije kakvoće.

Obzirom na udio kalcijevog oksida, u klasu F se svrstava leteći pepeo sa sadržajem CaO manjim od 5 mas. %, dok klasi C pripada pepeo sa sadržajem CaO između 15 i

40 mas. %. Pepeo s niskim sadržajem CaO, zbog visokih udjela SiO₂ i Al₂O₃ se uglavnom sastoji od alumosilikatnog stakla.¹

Slično američkoj normnoj sepcifikaciji ASTM C 618 postoji i europska normna specifikacija EN 450: *Fly ash for concrete – Definitions, requirements and quality control*, koja razlikuje pepeo s obzirom na sadržaj CaO:

- Klasa W: leteći pepeo s visokim sadržajem CaO ($\text{CaO} \geq 15\text{mas. \%}$)
- Klasa V: leteći pepeo s niskim sadržajem CaO ($\text{CaO} \leq 5\text{mas. \%}$).²

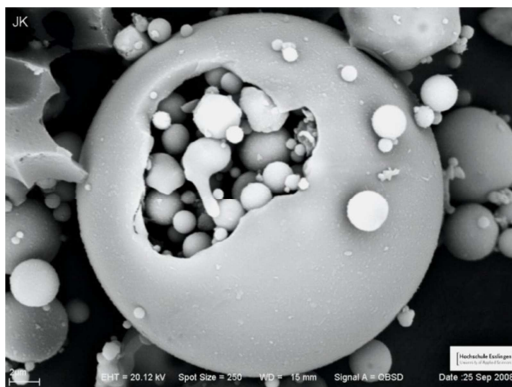
Europska norma EN 450 specificira kriterije kakvoće za leteće pepele koji se koriste za beton u europskim državama. Takav leteći pepeo ima sadržaj reaktivnog SiO₂ od najmanje 25 mas. %.

U Republici Hrvatskoj od 2008. godine na snazi je hrvatska normna specifikacija HRN EN 450: *Leteći pepeo za beton. Definicije, specifikacije i kriteriji sukladnosti*, koja propisuje karakteristike letećih pepela koji se koriste u betonu koja je preslikana od europske norme EN 450.²

1.1.2. Fizikalne karakteristike letećeg pepela

Morfologija čestica

Čestice letećeg pepela (slika 1.1.) su najčešće staklasti sferni oblici, od kojih neki mogu biti šuplje. Takve šuplje sferične čestice ispunjene zrakom nazivaju se cenosfere. Ponekad se sferična čestica manjih dimenzija nalazi unutar veće, staklaste sfere tzv. ferosfere. Čvrste i šuplje sferične čestice, glatke i bolje definirane vanjske površine sadrže manji udio CaO, za razliku od sferičnih čestica koje sadrže veći udio CaO, čija je vanjska površina obložena materijalima bogatim kalcijem.¹



Slika 1.1. SEM snimka čestica letećeg pepela.³

Veličina čestica

Veličina čestica je značajna fizikalna karakteristika letećeg pepela i povezana je s pucolanskom aktivnošću. Veličina čestice letećih pepela može biti manja od 1 μm pa sve do 150 μm . Za prosječnu veličinu uzimaju se čestice promjera manjeg od 20 μm .¹

Specifična gustoća

Specifična gustoća letećeg pepela proteže se u granicama od 1,3 do 4,8 kg dm^{-3} . Ova veličina povezana je s bojom, oblikom, kemijskim sastavom čestica letećeg pepela. Prema tome, leteći pepeo klase F ima nižu specifičnu gustoću s prosječnom vrijednosti 2,3 kg dm^{-3} u odnosu na specifične vrijednosti letećih pepela klase C (2,6-2,7 kg dm^{-3}).²

Vlažnost

Potrebno je održavati stalnu, nisku vlažnost prilikom transporta i skladištenja letećeg pepela. Prema ASTM C 618 dozvoljava se najviše 3 % vlažnosti.²

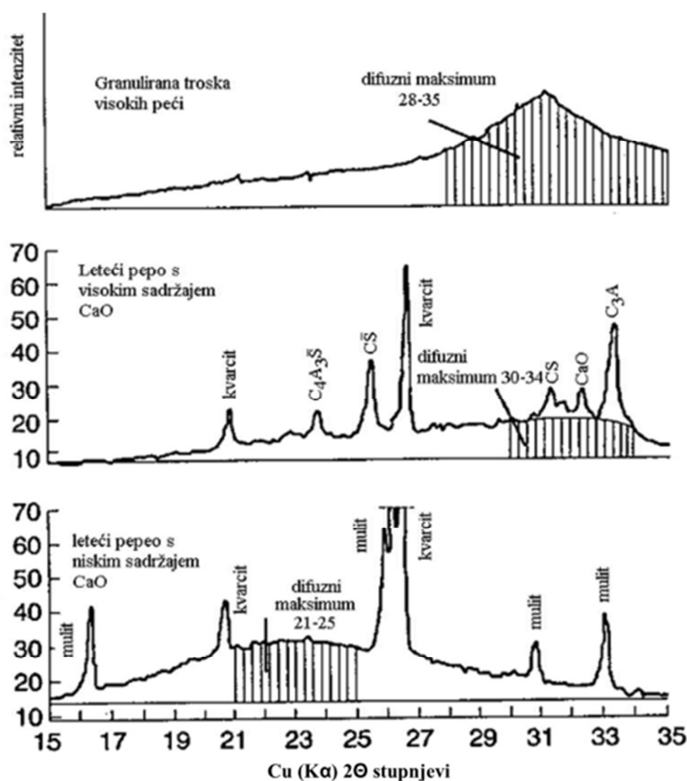
Pucolanska aktivnost

Pucolanska aktivnost je svojstvo letećeg pepela da reagira s kalcijevim oksidom u prisutnosti vode i pri tome stvara cementne tvorevine (kalcijeve silikat hidrate) netopljive u vodi. Ova aktivnost ovisi o finoći čestica, kemijskom i mineraloškom sastavu letećeg pepela, gubitku žarenjem i sadržaju neizgorenog ugljika.²

1.1.3. Mineraloške karakteristike letećeg pepela

Mineraloška analiza letećeg pepela dobivena je rendgenskom difrakcijskom analizom, a pokazuje udio kristalne faze u česticama letećeg pepela. Prosječna vrijednost kristalne tvari u letećem pepelu kreće se u intervalu od 15 do 45 %, stoga leteći pepeo uglavnom čini amorfnu, strukturno neuređenu aluminosilikatnu fazu. Glavne kristalne komponente u letećem pepelu s niskim sadržajem CaO su: α -kvarc, mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), silimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i magnetit (Fe_3O_4). Leteći pepeli s visokim sadržajem CaO mogu sadržavati znatnu količinu MgO, sulfata, alkalija te C_3A (trikalcijev aluminat), koji je najreaktivniji mineral među sastojcima portlandskog cementa. Kristalične komponente (mulit, kvarc i hematit) su nereaktivne komponente u klasi F letećih pepela, a većina kristaličnih komponenata je reaktivna u klasi C. Difuzni

maksimumi staklaste faze kod letećih pepela s niskim, odnosno visokim sadržajem CaO te granulirane troske pojavljuju se kod različitih Braggovih kutova, slika 1.2.



Slika 1.2. Rendgenski difraktogrami letećih pepela s niskim i visokim sadržajem CaO u usporedbi s difraktogramom granulirane troske visokih peći.¹

1.1.4. Primjena letećeg pepela

Postoji mnogo razloga za upotrebu letećeg pepela među kojima su:

- smanjeni troškovi odlaganja letećeg pepela
- predviđen mali prostor za odlaganje letećeg pepela
- vjerojatnost financijske isplativosti od prodaje produkata letećeg pepela
- leteći pepeo može zamijeniti skupe ili teško dostupne sirovine.

Leteći pepeo se može upotrijebiti kao jeftini adsorbens za uklanjanje SO_x i NO_x spojeva iz dimnih plinova. Veliki potencijal ima u čišćenju otpadnih voda, zbog komponenata od kojih je sastavljen i njegovih fizikalnih svojstava. Najčešći metali koji se uklanjaju adsorpcijom iz otpadnih voda su: Ni, Cr, Pb, Cu, Cd i Hg. Osim navedenih metala, u otpadnim vodama su prisutni i drugi anorganski zagađivači (fluoridi, fosforidi, boridi) koji su opasni za ljudski organizam.⁴

Jedna od glavnih primjena letećeg pepela je u graditeljstvu, a služi kao zamjenski dodatak cementu/betonu. Leteći pepeo je potrebno zbrinuti i prema njemu postupiti kao prema građevinskom otpadu u slučaju kada ne sadrži povećanu radioaktivnost. Cementna industrija je vrlo važna grana jer zbrinjava ovu vrstu otpadnog materijala. Zbrinjavanje se provodi na način da se leteći pepeo dodaje u različite cementne kompozite.² Korištenje letećih pepela u cementu i cementnom kompozitu temelji se na smanjenju sadržaja cementa u cementnom kompozitu (dovodi do smanjenja troškova), smanjenju topline razvijene hidratacijom, poboljšanju obradljivosti cementnih kompozita u plastičnom stanju te postizanju ciljane čvrstoće kompozita nakon 90 dana.¹ Leteći pepeo je pogodan i za sintezu zeolita zbog velike specifične površine i sadržaja reaktivnih faza. Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikati s karakterističnom strukturom šupljina koje se nazivaju kanalima. Primarne strukturne jedinice su SiO_4 i AlO_4 tetraedri. Ovi tetraedri su zajedničkim kisikovim atomima povezani u veće sekundarne jedinice. Zeoliti se mogu naći u prirodnim nalazištima, općenito su povezani s alkalijskom aktivacijom vulkanskih stijena ili mogu nastati sintezom iz raznih materijala s visokim udjelom silicija i aluminijskog. Zbog visokog omjera Si/Al kojeg sadrži leteći pepeo, omogućena je priprema zeolita s visokim kapacitetom ionske izmjene. Zeoliti sintetizirani od letećeg pepela se koriste za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda i imaju sposobnost imobilizirati fosfat iz otpadnih voda. Osim za pročišćavanje otpadnih voda, zeoliti služe kao adsorbensi za pročišćavanje plinova i radioaktivnog otpada.⁴

1.2. ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces koji podrazumijeva promjenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava. Zasniva se na kontaktu tekuće ili plinovite faze s čvrstom površinom pri čemu dolazi do migracije komponenti adsorbata na površini ili u unutrašnjosti adsorbensa. Adsorpcija se koristi za: uklanjanje mirisa/mirisnih tvari, uklanjanje hlapljivih otapala (benzen, etanol, trikloroetilen, freon itd.), sušenje procesnih plinova, uporabu korisnih sastojaka. Obzirom na vrstu ostvarene adsorpcijske veze razlikuju se fizička adsorpcija (fizisorpcija) i kemijska adsorpcija (kemisorpcija).^{4,5}

Karakteristike fizičke adsorpcije:⁵

- rezultat postojanja van der Waalsovih sila između molekula adsorbensa i adsorbata
- dolazi gotovo na svim površinama ako je povoljan režim rada (temperatura i tlak)
- odvija se pri niskim temperaturama, pri temperaturi vrelišta adsorbata
- porastom temperature adsorbirana količina adsorbata naglo opadne
- toplina fizisorpcije je mala, približna toplini kondenzacije
- vrlo brza jer nije potrebna aktivacijska energija te se ravnoteža postiže pri nižim temperaturama
- prekrivenost površine je višeslojna
- primjenjuje se za određivanje specifične površine i veličine pora.

Karakteristike kemijske adsorpcije:⁵

- kemijska veza stvara se prijelazom elektrona između adsorbensa i adsorbata
- specifična površina, na određenom adsorbensu adsorbirat će se samo određena vrsta adsorbata
- zahtjeva određenu energiju aktivacije
- brzina kemisorpcije je mala pri niskim temperaturama
- odvija se općenito pri visokim temperaturama
- toplina kemisorpcije je velika, približna toplini kemijske reakcije
- na površini adsorbensa nastaje jedan sloj adsorbata
- primjenjuje se za određivanje aktivne površine te brzine adsorpcije i desorpcije.

Stupnjevi adsorpcije su:^{4,5}

1. difuzija molekule onečišćujuće tvari do površine adsorbensa
2. prijenos u pore adsorbensa
3. nastajanje monosloja adsorbata na površini adsorbensa.

Oba tipa adsorpcije su egzotermni te se porastom temperature općenito smanjuje ravnotežna količina adsorbata. Adsorpcijska ravnoteža nastaje u trenutku kada se izjednače brzina adsorpcije i desorpcije na granici faza adsorbens – adsorbat. Kada dođe do kontakta otopine i čvrste faze, otopljene čestice iz otopine su na početku procesa usmjerene prema površini čvrste faze, pri čemu se neke odmah adsorbiraju, a neke difundiraju natrag u otopinu. Nakon nekog vremena koncentracija adsorbata na površini adsorbensa raste. Istovremeno s adsorpcijom, odvija se i proces desorpcije koji podrazumijeva vraćanje adsorbata s adsorbensa u otopinu. U određenom trenutku kada se izjednače brzina adsorpcije i desorpcije postiže se termodinamička ravnoteža. Budući da je u sustavu adsorbens – adsorbat količina adsorbiranih čestica funkcija tlaka i temperature, pri stalnoj temperaturi, proces se opisuje adsorpcijskim izotermama.⁴

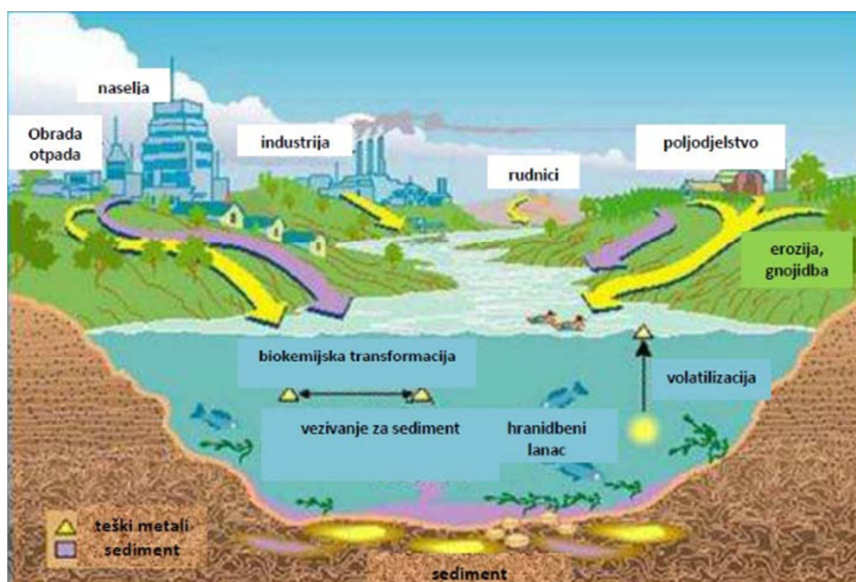
1.3. TEŠKI METALI

„Teški metali“ su prirodni sastojci Zemljine kore, a mogu se naći i u prirodi kao posljedica ljudskih djelovanja, npr. industrije, prometa, poljoprivrede, energetskih postrojenja itd. (slika 1.3.). U skupinu teških metala spadaju: Fe (željezo), Zn (cink), Cu (bakar), Hg (živa), Cd (kadmij), Pb (olovo), Mn (mangan). To su metali čija je relativna gustoća veća od 5 g cm^{-3} .^{6,7}

Razlikuju se:^{7,8}

- esencijalni teški metali (Cu, Zn, Mn i Fe) koji su neophodni za odvijanje biokemijskih procesa u ljudskom organizmu. Povećana koncentracija može dovesti do poremećaja i toksikoloških učinaka s lakšim ili težim posljedicama, dok njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih simptoma nedostataka.
- neesencijalni teški metali (Cd, Pb i Hg) su izrazito toksični za organizam.

Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom ili se transportiraju u dublje slojeva tla i podzemne vode, tako dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu. Kao takvi, sedimenti predstavljaju potencijalnu opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja vodom, živim organizmima, tlom i zrakom.^{7,8}



Slika 1.3. Izvori metala u okolišu.⁸

Metali iz okoliša dopijevaju na različite načine u žive organizme, a najčešće putem hranidbenog lanca.⁷

Neka od svojstva teških metala su mogućnost akumuliranja u biološkim sustavima, visoka toksičnost te nemogućnost detoksikacije prirodnim procesima.⁷

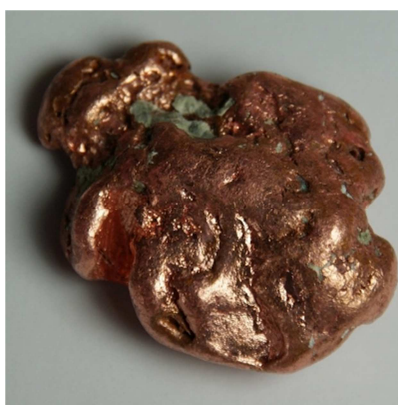
1.3.1. Bakar

U tablici 1.2. su prikazani osnovni podatci o bakru.

Tablica 1.2. Osnovni podatci o bakru⁹

Oznaka	Cu
Atomski broj	29
Relativna atomska masa	63,546 g mol ⁻¹
Gustoća	8,9 g cm ⁻³
Vrelište	2567 K
Talište	1083K
Elektronska konfiguracija	1s ² 2s ² 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ¹

Bakar se ubraja u teške metale. Također, pripada skupini prijelaznih metala, a smješten je u jedanaestoj skupini u periodnom sustavu elemenata. Bakar se u prirodi nalazi kao elementarna tvar, ali se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda, a to su: halkopirit (CuFeS₂), halkozin (Cu₂S) i kovelin (CuS). Iz ovih ruda dobiva se više od 80 % bakra. Osim sulfidnih ruda bakar se nalazi i u obliku oksida, Cu₂O (kuprit) te u obliku dihidroksikarbonata, Cu₂(OH)₂CO₃ (malahit) i Cu₃(OH)₂(CO₃)₂ (azurit). Ovaj metal je karakteristične svijetlo-crvenkaste boje (slika 1.4.), relativno je mekan, vrlo žilav i rastezljiv, visoke električne vodljivosti. Stabilan je na zraku, ali dužim stajanjem dobiva zelenu patinu. Zbog pozitivnog standardnog redoks-potencijala bakar se otapa u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. U prisutnosti kisika iz zraka bakar se otapa i u razrijeđenoj sumpornoj kiselini te koncentriranoj klorovodičnoj kiselini.⁹



Slika 1.4. Bakar.¹⁰

1.3.2. Spojevi bakra

Bakar pravi spojeve stupnja oksidacije +1 i +2. U vodenim otopinama stabilni su samo spojevi stupnja oksidacije +2, dok bakrovi(I) spojevi u dodiru s vodom mogu postojati u obliku čvrstih, netopljivih tvari ili obliku kompleksnih spojeva. Topljivi bakrovi(I) spojevi u vodi disproporcioniraju na bakrov(II) ion i elementarni bakar prema reakciji:^{9,11}



Spojevi Cu^+ su općenito bezbojni, a prisutnost Cu^{2+} čini ih žutima ili zelenkastima. Koordinacijski broj Cu(I) u kompleksima je uglavnom 4 (tetraedarski raspored liganada), a može biti 3 (trokut) ili 2 (linearna geometrija).^{9,11}

Najvažniji spojevi bakra pripadaju stupnju oksidacije +2, a to su: halogenidi, osim jodida, oksid, hidroksid i soli mnogih oksid-kiselina. Glavni predstavnik ovih spojeva u vodenim otopinama je heksaakvabakar(II) ion, $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$, plave boje. Ovaj kompleksni ion je u vodenim otopinama hidroliziran i zbog te hidrolize bakrove(II) soli pokazuju u vodenim otopinama blago kisele reakcije. Bakar(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, je najvažnija sol bakra stupnja oksidacije +2. Industrijski se dobiva otapanjem bakra u razrijeđenoj sulfatnoj kiselini u prisutnosti zraka. Iz vodene otopine kristalizira u velike, modre kristale koji su poznati pod trgovačkim imenom modra galica. Velika upotreba ove soli zasniva se na činjenici da je Cu^{2+} otrovan za niže organizme te se bakar(II) sulfat pentahidrat upotrebljava u vinogradarstvu kao insekticid i fungicid.^{9,11}

1.3.3. Upotreba bakra

Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izuzetnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim osobinama. Bakar, poslije srebra, ima najveću električnu vodljivost od svih metala te je zbog toga elektrotehnika važno područje primjene elementarnog bakra. Zbog vrlo dobre toplinske vodljivosti bakar se upotrebljava i za izradu raznih grijača, uparivača, hladnjaka, kotlova, itd.^{9,11}

Drugo važno područje primjene bakra je metalurgija, odnosno dobivanje raznih legura, u prvom redu mjedi ili mesinga i bronce. Mjed je najpoznatija legura bakra s cinkom. Udio cinka u mjedi varira ovisno o svojstvima koja se žele postići. Bronca je druga poznata bakrova legura; izvorno to je legura bakra s kositrom. Udio kositra u bronci može iznositi 4-10 %. Zbog raznih potreba, broncama se mogu dodavati i drugi elementi: aluminij, silicij, olovo, fosfor itd. Aluminijska bronca primjenjuje se u izradi

novca i nakita, dok se silicijeva bronca (1-2 % Si, 9 % Sn) koristi za izradu kliznih kontakata zbog velikih mehaničkih otpornosti. Valja spomenuti i konstantan, leguru bakra i nikla (40-45 % Ni), koja se koristi za izradu električnih otpornika.^{9,11}

2. *EKSPERIMENTALNI DIO*

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- Leteći pepeo promjera čestica $< 90 \mu\text{m}$ (slika 2.1.)



Slika 2.1. Čestice letećeg pepela klase F.

- Bakrov(II) sulfat pentahidrat: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (slika 2.2.)
Proizvođač: Kemika (Zagreb, Hrvatska)
 $M_r = 249,68 \text{ g mol}^{-1}$



Slika 2.2. Bakrov(II) sulfat pentahidrat.¹²

2.2. INSTRUMENTI

- Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22 (slika 2.3.)



Slika 2.3. Vodena kupelj s trešnjom.

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.4.).



Slika 2.4. Spektrofotometar.

2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija

data :=

	0	1	2
0	0	0.6	$7 \cdot 10^{-3}$
1	0	1.2	0.015
2	0	2.4	0.029
3	0	6	0.071
4	0	9	0.105
5	0	15	0.178
6	0	21	0.249
7	0	36	0.431
8	0	60	0.716
9			

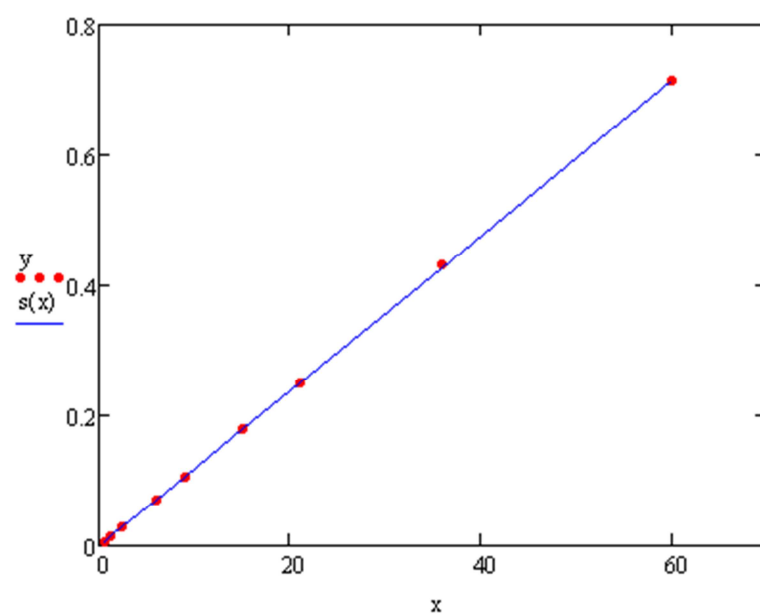
$x := \text{data}^{(1)}$ $y := \text{data}^{(2)}$

Linearna regresija

sjeciste: $b_0 := \text{intercept}(x, y)$
 $b_0 = -5.5022 \times 10^{-4}$

nagib: $b_1 := \text{slope}(x, y)$
 $b_1 = 0.0119$

$s(x) := -5.5022 \times 10^{-4} + 0.0119 \cdot x$



Slika 2.5. Baždarni pravac ovisnosti koncentracije (x) i apsorbancije (y).

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Leteći pepeo klase F je prosijan kroz sita različitih veličina očica, a u radu su korištene čestice letećeg pepela manje od 90 μm . Kemijska analiza upotrijebljenog letećeg pepela prikazana je u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Kemijska analiza letećeg pepela.¹³

Oksidi	Maseni %
SiO ₂	55,51
Al ₂ O ₃	23,33
Fe ₂ O ₃	9,11
CaO	3,00
MgO	1,30
Na ₂ O	0,49
TiO ₂	1,02
K ₂ O	1,01
MnO	0,01
P ₂ O ₅	0,07
ZnO	0,01
PbO	0,01
SO ₃	0,60
Gubitak žarenjem	4,94
Ukupno	100,41

Pripremljeno je šest uzoraka letećeg pepela klase F različite mase: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0 g dok je vodena otopina bakrovih iona pripremljena otapanjem CuSO₄·5H₂O u destiliranoj vodi te predstavlja izvor bakrovih iona. Početna koncentracija CuSO₄·5H₂O je iznosila 10,214 mmol dm⁻³. Odgovarajuća količina letećeg pepela klase F (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0 g) te 0,2 dm³ vodene otopine CuSO₄·5H₂O su dodani u šaržne reaktore. Miješanje suspenzija je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 300 K i brzini okretaja od 200 okr min⁻¹, u trajanju od 48 h. Uzorak otopine se uzimao iz šaržnog reaktora u trenutku uspostave ravnoteže te se filtrirao i centrifugirao. Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona izvršeno je na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 810 nm.

2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na letećem pepelu te učinkovitost adsorpcije

Količina adsorbiranih bakrovih iona na letećem pepelu klase F se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže jednačbom (1) dok se učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu klase F računa prema jednačbi (2):

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

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gdje je:

c_0 – početna koncentracija bakrovih iona u otopini (mmol dm^{-3})

c_e – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini (mmol dm^{-3})

V – volumen otopine ($0,2 \text{ dm}^3$)

m – masa letećeg pepela (0,5; 1; 2,5; 5 ili 10 g).

3. *REZULTATI I RASPRAVA*

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE TE RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVIH IONA U OTOPINI $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Početna koncentracija bakrovih iona u otopini $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se određuje pomoću baždarnog pravca, a prema izrazu:

$$c_0 = \frac{A_0 - (-5,5022 \cdot 10^{-4})}{0,0119} \quad (3)$$

gdje je:

A_0 – izmjerena vrijednost apsorbancije za početnu koncentraciju bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

$$A = 0,121$$

$$c_0 = \frac{0,121 - (-5,5022 \cdot 10^{-4})}{0,0119}$$

$$c_0 = 10,214 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Koncentracije bakrovih iona u otopini $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nakon 48 sati se određuju pomoću baždarnog pravca, a prema izrazu:

$$c_e = \frac{A_{48} - (-5,5022 \cdot 10^{-4})}{0,0119} \quad (4)$$

gdje je:

A_{48} – izmjerena vrijednost apsorbancije za ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA ADSORBIRANIH NA LETEĆEM PEPELU KAO I UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE

Količina bakrovih iona adsorbiranih na letećem pepelu se računa prema jednadžbi (1). Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu klase F je izračunata prema jednadžbi (2).

U tablici 3.1. prikazani su eksperimentalni podatci za svaku odvagu letećeg pepela klase F: apsorbancija (A_{48}), ravnotežna koncentracija bakrovih iona (c_e), količina bakrovih iona adsorbiranih na letećem pepelu klase F (q_e) te učinkovitost adsorpcije. Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 300 K, brzini okretaja od 200 okr min^{-1} , trajanju od 48 h i $c_0 = 10,214 \text{ mmol dm}^{-3}$.

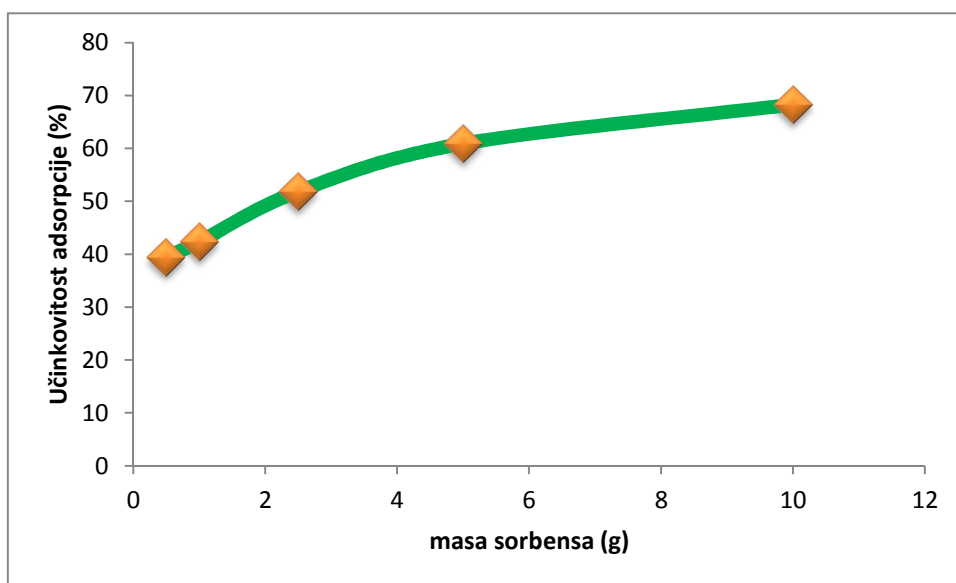
Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 300 K, 200 okr min^{-1} , $t = 48 \text{ h}$ te $c_0 = 10,214 \text{ mmol dm}^{-3}$

$m \text{ (g)}$	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
A_{48}	0,073	0,070	0,058	0,047	0,038
$c_e \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)}$	6,181	5,887	4,920	3,996	3,240
$q_e \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	1,613	0,866	0,424	0,249	0,139
učinkovitost adsorpcije (%)	39,485	42,363	51,831	60,877	68,279
učinkovitost adsorpcije iz $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{14}$ (%)	5,568	10,022	20,045	34,521	40,089

Analizom dobivenih rezultata uočava se porast učinkovitosti adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu s povećanjem dodane količine letećeg pepela kao adsorbensa. Dobiveni rezultati su očekivani s obzirom da povećanje mase dodanog letećeg pepela rezultira većom površinom adsorbensa na koju se adsorbat može vezati što u konačnici pospješuje sam proces adsorpcije. Isto tako, dodatkom već samo 0,5 g adsorbensa u otopinu bakrova(II) sulfata pentahidrata postiže se učinak adsorpcije od 39,485 % što je

skoro 8 puta više nego kad se vrši adsorpcija bakra iz vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata.¹⁴ Uspoređujući rezultate s rezultatima dobivenim kod adsorpcije bakra iz vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata¹⁴ vidljivo je da vodena otopina bakrova(II) sulfata pentahidrata pogoduje znatno boljoj adsorpciji bakrovih iona na površinu letećeg pepela.

Na slici 3.1. je prikazana ovisnost učinkovitosti adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu o masi letećeg pepela.



Slika 3.1. Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu u ovisnosti o masi letećeg pepela.

4. ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena adsorpcija bakrovih iona iz otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata, početne koncentracije $10,214 \text{ mmol dm}^{-3}$ dodatkom različitih količina letećeg pepela klase F u šaržni reaktor pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 300 K, brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanje od 48 h.

Temeljem eksperimentalno dobivenih te izračunatih podataka može se zaključiti sljedeće:

- Uočava se porast učinkovitosti adsorpcije bakrovih iona na letećem pepelu s povećanjem dodane količine letećeg pepela kao adsorbensa što je posljedica većih interakcija između adsorbensa i otopine teškog metala uslijed povećanja količine dodanog adsorbensa.
- Vodena otopina bakrova(II) sulfata pentahidrata pogoduje znatno boljoj adsorpciji bakrovih iona na površinu letećeg pepela od vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata.

5. LITERATURA

1. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, Zagreb (1996) str. 251-264.
2. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu (2014) str. 190-207.
3. URL: http://www.zkg.de/en/artikel/zkg_We_still_have_lots_of_potential_2233888.html (06.09.2016.)
4. M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, Progr. Energy Comb. Sci. **36** (2010) 327-363.
5. Jugoslavenski leksikografski zavod, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 1-7.
6. URL: <http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>. (10.07.2016.)
7. URL: <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx>. (10.07.2016.)
8. T. Sofilić, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak (2014) str. 15-17.
9. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html>. (11.07.2016)
10. URL: <http://images-of-elements.com/copper.php> (07.09.2016.)
11. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija (II. dio), Školska knjiga, Zagreb (1995) str 1072-1078.
12. URL: <http://houzbuzz.com/bordeaux-mixture/> (12.09.2016.)
13. M. N. Mužek, J. Zelić, D. Jozić, Microstructural Characteristics of Geopolymers Based on Alkali – Activated Fly Ash, Chem. Biochem. Eng. Q. **26 (2)** (2012) 89-95.
14. A. Pušić, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2016)