Adsorpcija bakar(II) iona iz vodenih otopina pomoću otpadnih materijala

Koren, Lorena

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:773816

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lorena Koren

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lorena Koren

Adsorpcija bakar(II) iona iz vodenih otopina pomoću otpadnih materijala

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Suvoditelj: prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Članovi povjerenstva:

Predsjednik: prof.dr.sc. Damir Hršak
Član: prof.dr.sc. Anita Štrkalj
Član: prof.dr.sc. Ivan Brnardić
Član: prof.dr. sc. Zoran Glavaš
Član: doc.dr.sc. Vesna Ocelić Bulatović
Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Sisak, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Lorena

PREZIME: Koren

MATIČNI BROJ: BE 3648

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Adsorpcija bakar(II) iona iz vodenih otopina pomoću otpadnih materijala

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 1. rujna 2021.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

Prvenstveno se zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Aniti Štrkalj na nesebičnoj pomoći, konstruktivnim kritikama i brojnim savjetima. Također se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na strpljenju i pruženoj podršci.

ADSORPCIJA BAKAR(II) IONA IZ VODENIH OTOPINA POMOĆU OTPADNIH MATERIJALA

Sažetak

Razvoj industrije, porast stanovništva i urbanih sredina doveli su do stvaranja velikih količina otpadnih voda. Onečišćenje rijeka, jezera i mora dovelo je do uništavanja biološkog fonda i opasnosti za zdravlje ljudi i životinja. Higijenski ispravna voda jedan je od osnovnih preduvjeta dobrog zdravlja. Razvojem svijesti o važnosti vode, ljudi su u potrazi za najisplativijim i najekonomičnijim metodama za njeno pročišćavanje. U ovom završnom radu poseban naglasak stavljen je na adsorpciju kao izuzetno učinkovitu metodu u pročišćavanju voda i to za smanjenje koncentracije teških metala u otpadnoj vodi. Bakar kao teški metal često se u povišenim koncentracijama pronalazi u vodi, stoga je cilj ovog rada usmjeren na adsorpciju bakar(II) iona iz vodenih otopina pomoću otpadnih materijala.

Ključne riječi: otpadne vode, adsorpcija, adsorbensi, bakar(II) ioni, otpadni materijali

ADSORPTION OF COPPER(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING WASTE MATERIALS

Abstract

Development of industry, growth of population and urban areas have led to the creation of large amounts of wastewater. Pollution of rivers, lakes and the sea has led to the destruction of the biological fund and dangers to human and animal health. Hygienically correct water is one of the basic prerequisites for good health. By developing an awareness of the importance of water, people are looking for the most cost-effective and economical methods for its purification. In this final paper, special emphasis is placed on adsorption as a highly efficient method for water purification, especially for reducing the concentration of heavy metals in wastewater. Since copper is a heavy metal that is often found in elevated concentrations in water, the aim of this work was to focus on the adsorption of copper (II) ions from aqueous solutions using waste materials.

Keywords: wastewater, adsorption, adsorbents, copper(II) ions, waste materials

SADRŽAJ

1. UVOD **1**

2. TEORIJSKI DIO **2**
2.1. Onečišćenje vode **2**
2.2. Otpadne vode **7**
2.3. Pročišćavanje otpadnih voda **8**
2.3.1. Adsorpcija **8**
2.3.1.1. Adsorbensi iz metalurške industrije **10**

3. EKSPERIMENTALNI DIO **12**

4. REZULTATI I RASPRAVA **14**

5. ZAKLJUČAK **16**

6. LITERATURA **17**

Životopis **19**

1. UVOD

Zemlja se često naziva plavim planetom jer je više od 70% njezine površine prekriveno vodom. Najveći udio vode, više od 97% je morska voda oceana i mora, a manje od 3% slatka voda. Najveći udio slatke vode nalazi se u obliku ledenjaka, a manjim dijelom teče u potocima i rijekama, nalazi se pod zemljom ili jezerima. Pod utjecajem Sunca voda isparava u atmosferu, gdje se kondenzira i u obliku oborina (snijeg, kiša, tuča, rosa) vraća na Zemlju. Sastavljena od dva atoma vodika i jednog atoma kisika, potrebna je gotovo svim organizmima i mikroorganizmima. U ljudskom organizmu voda zauzima 60% tjelesne mase i regulira osnovne životne funkcije. Najveći postotak vode nalazi se u krvi (85%), a najmanji u kostima (22%). Biljkama je nužna za fotosintezu i opskrbu mineralnim tvarima. Stanište je mnogih biljnih i životinjskih vrsta od onih najsitnijih koji se mjere u mikronima do plavih kitova dužine i do 30 m. Ključna je za život, ali i za globalnu klimu s obzirom na to da oceani i mora skupljaju ugljični dioksid iz atmosfere. Isparavanja iz toplih mora održavaju život na kopnu jer se vraćaju u obliku kiše ili snijega, dok oceanske struje pomažu zagrijavanju i hlađenju određenih regija kako bi bile prikladne za stanovanje. Voda je prirodna prometna mreža koja povezuje gradove, omogućuje globalnu trgovinu, neizostavni je dio svakodnevnog života od potreba kućanstva, proizvodnje hrane, cestogradnje, poljoprivrede. Razvojem industrija, urbanih sredina i sustava za navodnjavanje u poljoprivredi došlo je do onečišćenja vode raznim organskim i anorganskim tvarima. Higijenski ispravna voda jedan je od osnovnih preduvjeta dobrog zdravlja. Procjenjuje se da 35 000 ljudi dnevno umire zbog bolesti uzrokovanih nedostatkom pitke vode i njene loše kvalitete. Po definiciji voda bi trebala biti tekućina bez boje, okusa i mirisa. No, nije uvijek tako, a ako i jest sadržava dodatke i otopljene tvari koje se u njoj ne bi trebale nalaziti jer je voda univerzalno otapalo. Voda je obnovljivi resurs, ali samo ograničena količina pitke vode može biti iskorištena u nekom vremenskom razdoblju.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. Onečišćenje vode

Završetkom Drugog svjetskog rata došlo je do razvoja industrijske proizvodnje. Industrija i porast stanovništva doveli su do stvaranja velikih količina otpadnih voda. Ispuštanje takvih voda u rijeke, mora i jezera rezultiralo je uništavanjem biološkog fonda i smanjenjem resursa pitke vode. Onečišćena voda opasnost je za životinje i ljude koji u nedostatku drugih izvora onečišćenu vodu koriste za piće i kuhanje [1]. Svoj sastav voda mijenja u cijelom prirodnom hidrološkom ciklusu. Na slici 1 prikazan je hidrološki ciklus vode. Budući da ispire atmosferu i teče preko raznih urbanih, poljoprivrednih i industrijskih površina kao i podzemljem, vodu je potrebno kontrolirati kanalizacijskim sustavima čija je zadaća sakupljanje otpadnih voda i odvod na uređaj za njihovo pročišćavanje gdje se kontrolira kvaliteta vode.



Slika 1. Hidrološki ciklus vode [2]

Kvaliteta vode određena je "Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe" [3]. Zdravstveno ispravnom vodom smatra se voda koja [3]:

- ne sadrži mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavljaju potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi,
- ne sadrži štetne tvari u koncentracijama koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi,
- ne prelazi vrijednosti parametara zdravstvene ispravnosti vode propisane „Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe".

Onečišćujuće tvari dolaze u vodu iz različitih izvora i imaju različit utjecaj na prirodu onečišćenja i zdravlje ljudi. Mogu se podijeliti na [4, 5]:

- **kemijsko onečišćenje vode** koje može biti anorganskog (voda se miješa s drugim otpadnim vodama koje sadrže toksične elemente: živa, krom, olovo, bakar i dr.) i organskog podrijetla (onečišćenje vode zbog kontakta s organskim tvarima: nafta, deterdženti, pesticidi, fenoli),

- **radiološko onečišćenje vode** nastaje kontaktom podzemne vode s radioaktivnim elementima,

- **fizičko onečišćenje vode** manifestira se pojavom mutnoće vode, promjenom okusa, mirisa i povećanjem temperature što je posljedica ispuštanja rashladnih voda,

- **mikrobiološko onečišćenje vode** manifestira se prisutnošću raznih virusa, gljivica, bakterija i patogenih organizama u sastavu vode.

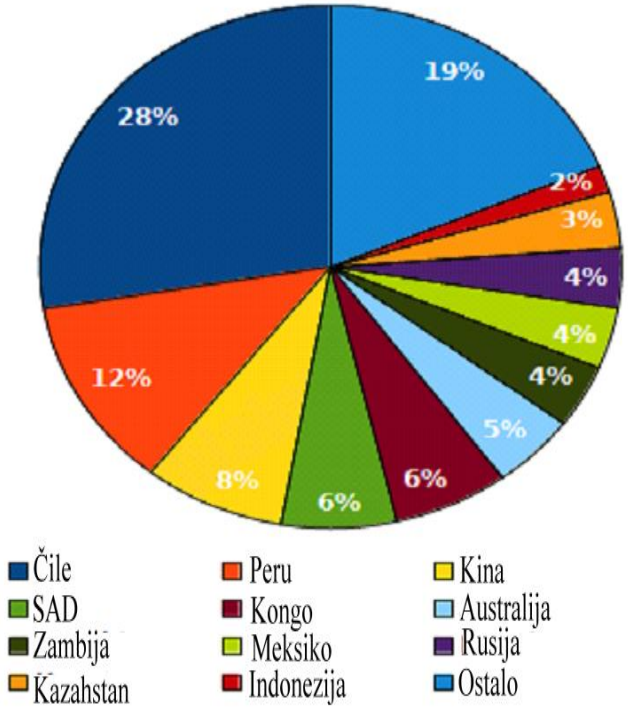
U tablici 1 prikazane su vrste onečišćenja otpadnih voda kao i njihove štetne posljedice.

Tablica 1. Vrste onečišćenja otpadnih voda [6]

Onečišćujuće tvari u otpadnim vodama	Štetne posljedice
Mineralna ulja	Ulja se zbog visoke viskoznosti teško razgrađuju. Stvaranjem nepropusnog sloja na površini zemlje smanjena je mogućnost adsorpcije kisika. Otrovna su za sve žive organizme u koncentracijama manjim od 1 mg/L. Male koncentracije mineralnih ulja u vodi čine ribu i školjke nejestivim.
Pesticidi	Pesticidi su prisutni u industrijskim i poljoprivrednim otpadnim vodama. Gomilaju se u masnim tkivima i ometaju fotosintezu jednostaničnih algi.
Deterdženti	Deterdženti su prisutni u industrijskim i kućanskim otpadnim vodama. Biološki nerazgradivi deterdženti stvaraju pjenu na površini vode i smanjuju otapanje kisika iz vode.
Radionuklidi	Radionuklidi se nalaze u otpadnim vodama nuklearnih elektrana i pogona u kojima se upotrebljavaju radioaktivne tvari. Opasni su za čovjekovo zdravlje, mogu uzrokovati razna kancerogena oboljenja i genetičke poremećaje.

Teški metali su također značajan čimbenik u vodenom okolišu jer njihova prisutnost u povećanim koncentracijama može imati štetne učinke na čovjeka i živi svijet općenito. U okoliš dolaze iz prirodnih i antropogenih izvora pa se mogu naći u namirnicama životinjskog i biljnog podrijetla, zraku, tlu i vodi. Otrovni su čak i u malim koncentracijama, ne mogu se biološki razgraditi i imaju sposobnost bioakumuliranja [4].

Jedan od teških metala koji je prisutan u otpadnim vodama je bakar. Od prapovijesnih vremena koristio se za izradu oružja i oruđa, a njegova eksploatacija i sve veća upotreba dovela je do stvaranja skupina ljudi koji su pokazali interes za bakrenim rudama, pa su tako nastali jedni od prvih metalurga, rudara, kovača. Koliko je bakar bio važan, govori činjenica da je povijesno razdoblje nazvano bakreno doba ili eneolitik. S obzirom na to da je bakar jedan od prvih obrađivanih metala, njegovom eksploatacijom došlo je do otkrića srebra, zlata i olova. Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin, borit), karbonatnim rudama (malahit, azurit) i oksidnim rudama (kuprit). Bogate rude sadrže od 3 do 10% bakra, ali razvojem metoda obogaćivanja dobivanje bakra moguće je iz siromašnijih ruda s udjelom od 0,5 do 2% bakra [7]. Bakar je 25. najzastupljeniji kemijski element u zemljinoj kori, koji se nalazi od planina Anda u Čileu, koji je ujedno i vodeći proizvođač koji generira nešto manje od 2/3 svjetskog bakra, do krševite obale Cornish-a u Engleskoj. Sjedinjene Države, Kanada, Poljska, Peru, Zambija i Australija također se bave proizvodnjom bakra. Na slici 2 prikazana je proizvodnja bakra u 2019. godini u svijetu. Zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima, otpornosti na koroziju i visokoj električnoj vodljivosti bakar je široko korišteni metal u različitim industrijama.



Slika 2. Proizvodnja bakra u 2019 godini u svijetu [8]

Glavni izvori bakra dijele se na prirodne i antropogene. Prirodni izvori bakra uključuju sulfidne rude i vulkanske aktivnosti, dok antropogeni izvori uključuju mineralna i organska gnojiva, pesticide, postrojenja za obradu metala, tekstilne industrije i rudarstvo**.** Uslijed

velike primjene bakra i njegovih ruda kao i otjecanjem otpadnih voda iz industrija, poljoprivrede i rudarstva povisile su se koncentracije bakra u površinskim i podzemnim vodama, (slika 3). Korištenje bakrenih cijevi uz prisutnost agresivnih i kiselih voda dovelo je do korozije i povećanja koncentracije bakra u vodi za piće što rezultira gorkim okusom i promjenom boje u plavo-zelenu [9].



Slika 3. Onečišćenje vode bakrom [10]

U živim organizmima bakar je esencijalni element. Pomaže organizmu u proizvodnji crvenih krvnih stanica te održava imunološki i živčani sustav jakim i zdravim. Sudjeluje u proizvodnji kolagena i pomaže pri apsorpciji željeza. Dnevna granica unosa bakra za odrasle žene iznosi 10, a za muškarce 12 mg [11]. Nedostatak bakra uzrokuje Menkesovu bolest koja se manifestira nepravilnom raspodjelom bakra u tijelu. Ova bolest je genetički poremećaj koji pogađa mušku djecu i uzrokuje zaostajanje u razvoju i velike kognitivne nedostatke [12]. Wilsonova bolest je genetički poremećaj metabolizma koji dovodi do nakupljanja bakra u mozgu, očima, jetri i dovodi do ozbiljnih oštećenja tkiva. Rano otkrivanje bolesti i odgovarajuća terapija može dovesti do oporavka [12]. Trovanje bakrom je vrlo rijetko i obično je posljedica otpuštanja bakrenih iona (bakrov sulfat) ili namjernog trovanja. Posljedice trovanja su oštećenja jetre, hipotenzija, pojava žutice pa čak i smrt.
Kod životinja bakar tvori 0,002 do 0,0025% mase tijela. Njegov nedostatak uzrokuje osteoporozu, poremećaj plodnosti, poremećaj pigmentacije dlake, a kod mladunaca poremećaj živčanih radnji [11].
Bakar je dobar fungicid što ga čini otrovom za alge, kukce i bakterije. Kod biljaka bakar pomaže stvaranju klorofila, jača njihovu staničnu stjenku i sprječava razvoj bolesti poput paunova oka koji zahvaća masline i raznih gljivičnih oboljenja. Koristi se kao organsko gnojivo za jačanje obrambenog mehanizma biljke, a ako se koristi s organskim kiselinama sprječava se nakupljane bakra u tlu i olakšava njegova pokretljivost u biljnom tkivu. Duhan, ječam i pšenica osjetljivi su na nedostatak bakra koji se očituje u sušenju lišća i pucanju kore. Iako je bakar dobar za biljke, mala je granica između njegovog nedostatka i fitotoksičnosti [13, 14].

Iz navedenih razloga potrebno je strogo kontrolirati koncentraciju bakra u vodi za ljudsku potrošnju kao i u otpadnim vodama. Prema „Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe“ dozvoljena koncentracije bakra u vodi za ljudsku potrošnju iznosi 2 mg/l [3]. Svojstva i utjecaj na živi svijet još nekih teških metala prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Svojstva i utjecaj na živi svijet nekih teških metala [4, 15-17]

Teški metal	Utjecaj na živi svijet
Živa	Uzrokuje teška zdravstvena oboljenja. Potječe od vulkanskih erupcija, sagorijevanja fosilnih goriva, erozije tla i dr. Ne razgrađuje se niti jednim biološkim procesom i štetno utječe na okoliš. Organski oblici žive ulaze u vodene organizme poput beskralježnjaka i riba. U ljudskom organizmu uzrokuje oboljenja bubrega i živčanog sustava.
Olovo	Izvor olova je rudarstvo i izgaranje fosilnih goriva.. Može se pronaći u povrću. Akumulira se u kosturu, toksičan je i izaziva neurološke promjene u ponašanju Oštećuje osnovne funkcije mozga djeteta u razvoju.
Arsen	Nastaje izgaranjem fosilnih goriva i vulkanskom aktivnošću. Trovanje arsenom dovodi do promjena u središnjem živčanom sustavu. Koncentracija arsena viša od 100 g/L u vodi za piće uzrokuje razna oboljenja.
Kadmij	Posljedica je trošenja stijena i vulkanskih emisija. Lako ulazi u hranidbeni lanac. Dugo se zadržava u jezerskoj vodi i zraku. Toksičan za bubrege.

2.2. Otpadne vode

Otpadna voda je svaka voda zagađena ljudskom djelatnošću od kućanstva, poljoprivrede do raznih industrijskih pogona. Najjednostavnija podjela otpadnih voda je na [17]:

- oborinske,
- industrijske,
- komunalne i
- poljoprivredne.

Po sastavu mikroorganizama koji se nalaze u oborinskim vodama može se reći da su oborinske otpadne vode vrlo slične komunalnim otpadnim vodama. Nastaju uslijed otjecanja oborina s površine tla (kiša, snijeg), ali i pranja uličnih površina (kolnici, trotoari). Količina i sastav otpadnih voda ovisi i o učestalosti oborina, zagađenju atmosfere, načinu održavanja prometnih površina i dr. Prolaskom kroz atmosferu oborinska voda na sebe veže čestice iz atmosfere (plinove, krute čestice, aerosol, mikroorganizme) te se ne može smatrati čistom vodom.

Industrijske otpadne vode (slika 4), potječu iz različitih postrojenja i procesa. Ovisno o proizvodnom procesu razlikuju se *biološki razgradive vode* koje se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama te odvoditi zajedničkom kanalizacijom (npr. prehrambena industrija) i *biološki nerazgradive* koje se moraju pročistiti prije miješanja s gradskim otpadnim vodama (npr. metalska industrija).



Slika 4. Industrijske otpadne vode [18]

Ovisno o proizvodnji, industrijske otpadne vode sadrže teško razgradive otpadne sastojke poput teških metala, nafte i naftnih derivata, kiselina, radioaktivnih izotopa, masti, fenola, mineralnih ulja i sintetskih spojeva koji štetno utječu na živi svijet. Prisutnost teških metala u vodi povezuje se s urođenim manama kod djece i karcinomom. Opterećenost

industrijskim otpadnim vodama može se izraziti ekvivalentom stanovnika izračunatim prema biološkoj potrošnji kisika (BPK) u postupcima pročišćavanja za 5 dana (BPK5). Korištenje ovog izračuna moguće je samo u industrijskim postupcima kod kojih je moguće procijeniti količinu organskih tvari prema BPK. S obzirom na to da većina industrijskih voda sadrži tvari koje ometaju biokemijske postupke razgradnje organskih tvari, količina organskih tvari izražava se kemijskom potrošnjom kisika (KPK) [17].

Komunalne otpadne vode nastaju u seoskim ili gradskim naseljima, odnosno svim objektima u kojima borave ljudi. Posljedica su zadovoljavanja fizičkih i higijenskih potreba. Budući da sadrže organske tvari koje se mogu razgraditi u vodi, komunalne otpadne vode mogu se podijeliti na:

- svježe otpadne vode,
- odstajale vode,
- trule septičke vode.

Od ukupne količine vode koja se koristi za potrebe naselja u kanalizacijski sustav odlazi 70-80% vode [7].

Poljoprivredne otpadne vode nastaju od niza agrotehničkih postupaka koji se primjenjuju na zemljištima. Područja s nepovoljnom raspodjelom oborina podložna su natapanju poljoprivrednog zemljišta prilikom čega višak vode otječe do površinskih voda i mijenja sastav. Do promijene sastava dolazi zbog otapanja gnojiva, isparivanja vode, te korištenja raznih sredstava za zaštitu biljaka. Ponovnim korištenjem vode za natapanje povećava se koncentracija soli (fosfata i nitrata), pesticida, kisika i tvrdoća vode [6, 7].

2.3. Pročišćavanje otpadnih voda

Razvoj industrije i porast stanovništva doveli su do stvaranja velikih količina otpadnih voda. Onečišćenje jezera, rijeka i mora dovelo je do uništavanja biološkog fonda, ali i opasnosti za ljude i životinje. Razvojem svijesti o važnosti vode, ljudi su u potrazi za najekonomičnijim i najisplativijim metodama za njeno pročišćavanje. Adsorpcija je jedna od najefikasnijih metoda za pročišćavanje otpadnih voda uz dobro odabrani adsorbens [5, 16].

2.3.1. Adsorpcija

Adsorpcija (lat. *adsorptio*: pripijanje) se temelji na procesu nakupljanja molekula ili iona iz otopine (adsorbat) na površini adsorbensa. Adsorpcija je složeni proces koji se odvija u nekoliko koraka [19]:

- transport adsorbata kroz otopinu,
- difuzija adsorbata do pora i kroz pore adsorbensa,
- adsorpcija i desorpcija adsorbata s površine adsorbensa,
- difuzija adsorbata preko tekućeg filma koji okružuje česticu adsorbensa.

Da bi proces adsorpcije bio što uspješniji potrebno je zadovoljiti određene čimbenike kao što su [20]:

- temperatura,
- pH vrijednost,
- veličina čestica adsorbensa,
- karakteristike adsorbata,
- kemijska struktura površine i pora adsorbensa.

Osim navedenih čimbenika, učinkovitost procesa adsorpcije jako ovisi o dobrom adsorbensu. Poželjno je da veličina čestica bude što manja, sa što većom specifičnom površinom jer to pozitivno utječe na učinkovitost adsorpcije. Kvaliteta adsorbensa određena je prisutnošću pora, brojem funkcionalnih skupina i poroznošću strukture na površini adsorbensa [19, 20].

Kao najefikasniji adsorbens može se navesti aktivni ugljen. Početci korištenja aktivnog ugljena kao adsorbensa sežu nekoliko stotina godina prije naše ere. Koristio se u medicinske svrhe i kao sredstvo za čišćenje, dok se za vrijeme Drugog svjetskog rata primjenjivao u plinskim maskama radi zaštite od para i plinova. Na slici 5 prikazani su različiti oblici aktivnog ugljena koji se koriste kao adsorbensi.



Slika 5. Različiti oblici aktivnog ugljika [21]

Aktivni ugljen je čvrst, porozan, ugljični materijal koji se može dobiti iz različitih izvora, kao što su treset, ugljen, katran, kokos, drvo, celulozni ostatak i dr., ali i iz nekih otpadnim materijala iz različitih industrija. Veličina i raspored pora, specifična površina (koja doseže do 2500 m^2/g pa i više), granulacija i adsorpcijski kapacitet, čine aktivni ugljen izvrsnim adsorbensom. Nedostatak aktivnog ugljena kao adsorbensa je visoka cijena, stoga se traže jeftiniji adsorbensi s visokom učinkovitošću [22].

Često se kao zamjena za aktivni ugljen koriste i neki drugi prirodni materijali poput zeolita, glina, biopolimera i sl. Njihova adsorpcijska učinkovitost je niža od učinkovitosti aktivnog ugljena, ali su ekonomski prihvatljiviji.

Sve veća pažnja se posvećuje i upotrebi otpadnih materijala kao alternativa aktivnom ugljenu. S obzirom da metalurška industrija proizvodi velike količine otpada, pojedini otpadni materijali pokazali su se kao dobri jeftini adsorbensi [23].

2.3.1.1. Adsorbensi iz metalurške industrije

Tijekom proizvodnog procesa u metalurškoj industriji nastaje znatna količina otpada. Najčešći otpad je otpadna kalupna mješavina, troska, visokopećni mulj, različite vrste prašine (visokopećna, elektropećna), otpadni vatrostalni materijal i sl.

Otpad nakon čišćenja odljevaka
Otpadna čelična sačma je tvrdi abraziv crne boje s velikom tvrdoćom (40-50 HRC) i čvrstoćom. Koristi se uklanjanje površinskih nečistoća s odljevaka kao što su masnoća, boja, korozija, oksidi metala, odgor, čestice kalupne mješavine i za pripremu površine prije nanošenja zaštitnih sredstava u metalurškoj industriji [24]. Postupak čišćenja (sačmarenja) odvija se u zatvorenim komorama na način da kuglice čelične sačme velikom brzinom udaraju od površinu odljevka, prilikom čega se dio kuglica oštećuje pri čemu mijenjaju veličinu i oblik. Tako oštećene kuglice čelične sačme predstavljaju otpadni materijal koji se više ne može iskoristiti u procesu sačmarenja, ali se može iskoristiti kao adsorbens. Otpad nakon čišćenja odljevaka pokazao se kao dobar adsorbens za uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina [15].

Visokopećna i elektropećna troska
Visokopećna troska je nusprodukt metalurške industrije prilikom proizvodnje sirovog željeza. Elektropećne troska je nusprodukt koji nastaje prilikom proizvodnje čelika. S obzirom na to da je troska (visokopećna i elektropećna) u najvećoj mjeri sastavljena od oksida može se koristiti u različite svrhe, pa i kao adsorbens [25, 26].

Anodna prašina
Ugljične anode imaju veliku ulogu tijekom proizvodnje aluminija elektrolitičkom redukcijom. U procesu proizvodnje anoda i elektrolize aluminija nastaju razni otpadni materijali. Anodna prašina je otpadni materijal koji je svoju ulogu pronašao kao jeftin i učinkovit adsorbens. Poznato je da otpadne vode sadrže teške metale, a korištenjem anodne prašine kao adsorbensa moguće je ukloniti Ni(II) i Cr(VI) ione [27] .

Otpadna kalupna mješavina
Otpadna kalupna mješavina je otpad koji nastaje u ljevaonicama prilikom proizvodnje odljevaka. Kalupna mješavina se u ljevaonicama koristi za izradu kalupa u koje se ulijeva talina. Kalup se sastoji od pijeska (u većini slučajeva kvarcnog), vode, veziva i različitih dodataka. Prilikom proizvodnje odljevaka u kalup se ulijeva talina te se kalup nakon hlađenja taline i skrućivanja odljevaka razrušava. Kalupna mješavina se osvježava i ponovo služi za izradu kalupa. Nakon nekoliko ciklusa lijevanja kalupna mješavina gubi svoja svojstva i više se ne može osvježiti te postaje otpad. Istraživanja su pokazala da se otpadna kalupna mješavina može koristiti kao adsorbens za uklanjanje organskih i anorganskih onečišćenja iz otpadnih voda [28].

Crveni mulj
Crveni mulj je netopivi ostatak nastao Bayerovim postupkom raščinjavanja boksita za dobivanje glinice, sastavljen iz titanovog, željeznog i silicijevog oksida. Svake godine

proizvedu se velike količine crvenog mulja koji se odlaže u posebne bazene i predstavlja sve veći ekološki problem. Kako bi se crveni mulj iskoristio provedena su istraživanja o uklanjanju nitrata pomoću crvenog mulja kao adsorbensa [29].

Dio metalurškog otpada može se vratiti u proizvodni proces. Međutim jedan dio ipak zahtjeva odlaganje ili adekvatno zbrinjavanje. Budući da u Republici Hrvatskoj ne postoji ovlaštena tvrtka za zbrinjavanje metalurškog otpada, potrebno je angažirati tvrtke iz inozemstva što dodatno povećava cijenu zbrinjavanja te samim time financijski opterećuje metalursku industriju.
Osim toga, u metalurškoj proizvodnji nastaju velike količine otpada koje se međusobno razlikuju po svojstvima i sastavu što zahtijeva i velike posebno pripremljene površine za odlaganje, što je također znatan ekonomski izdatak.
Stoga se nastoji pronaći adekvatno rješenje kako bi se smanjile količine otpada, a već stvoreni otpad dalje koristio. Iz tog razloga se provode istraživanja o mogućnosti primjene metalurškog otpada kao potencijalnog adsorbensa za uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada proveden je na Metalurškom fakultetu u Laboratoriju za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja. Cilj rada bio je istražiti mogućnost korištenja metalurških otpadnih materijala, ali i nekih drugih organskih otpadnih materijala kao jeftinih adsorbensa. Kao adsorbensi u ovom radu korišteni su: kora od mandarine, drvena (hrastova) piljevina, otpadna kalupna mješavina i otpad nakon sačmarenja (čišćenja) odljevaka, te aktivni ugljen kao komercijalni adsorbens koji je služio za usporedbu adsorpcijskih svojstava.

Kao adsorbat korištena je otopina Cu(II) iona početne koncentracije 1000 mg/l. Eksperiment je proveden tzv *"batch"* postupkom na način da se u 5 plastičnih posudica vagnulo 0,5 g otpadnog materijala i dodalo 25 ml otopine Cu(II) iona. Provedeno je filtriranje nakon 5, 10, 15, 30 i 60 minuta kontakta otpadnih materijala sa otopinom Cu(II) iona (slika 6). Isti postupak proveden je za sve adsorpcijske sustave: kora od mandarine/Cu(II) ioni, piljevina/Cu(II) ioni, otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni, otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni i aktivni ugljen/Cu(II) ioni



Slika 6. Provođenje adsorpcijskog eksperimenta

U filtratima je određivana koncentracija Cu(II) iona nakon adsorpcije. Za određivanje koncentracije bakar(II) iona korištena je UV-VIS spektrometrija (slika 7), a uzorci za navedeno ispitivanje su pripremljeni standardnom procedurom [30].



Slika 7. UV-VIS spektrometar

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka, koncentracije otopine Cu(II) iona prije i nakon filtracije, mase adsorbensa i volumena otopine Cu(II) iona računat je kapacitet adsorpcije.

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

gdje je:
c_0 - početna koncentracija Cu(II) iona, mg/l,
c_e - ravnotežna koncentracija Cu(II) iona, mg/l,
m - masa adsorbensa, g,
V - volumen Cu(II) iona, l.

Osim kapaciteta adsorpcije izračunata je i efikasnost uklanjanja Cu (II) iona za svaki ispitivani adsorbens. Efikasnost uklanjanja izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

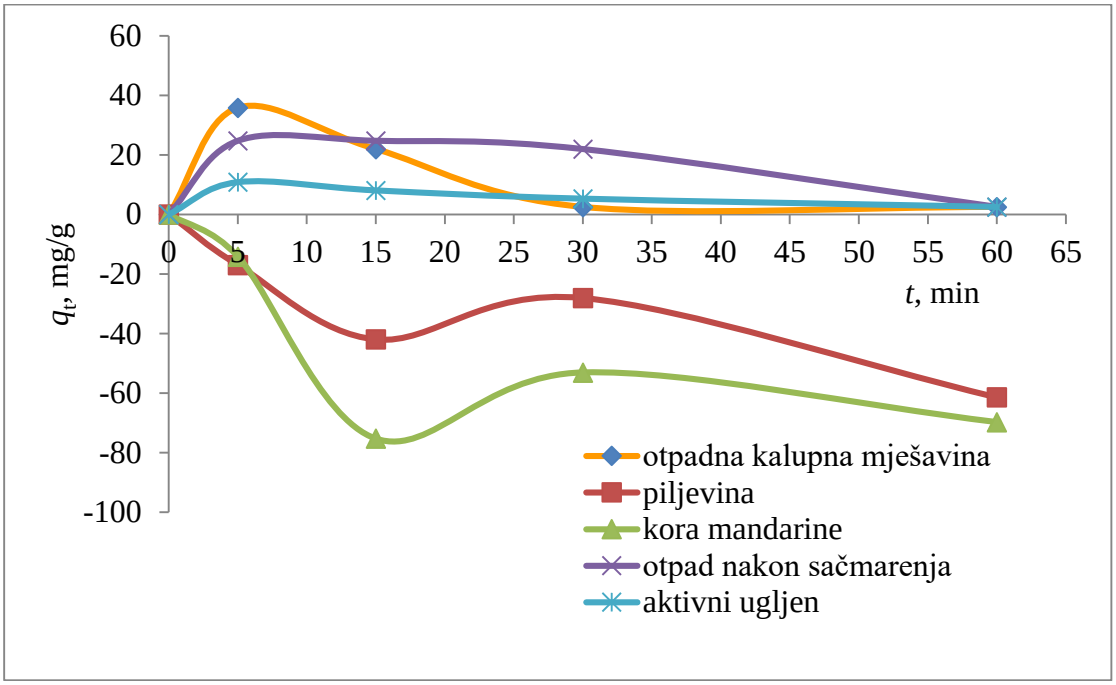
$$E = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (2)$$

gdje je:

c_0 – početna koncentracija Cu(II) iona, mg/l,
c_e – ravnotežna koncentracija Cu(II) iona, mg/l.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 8 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens/adsorbat.



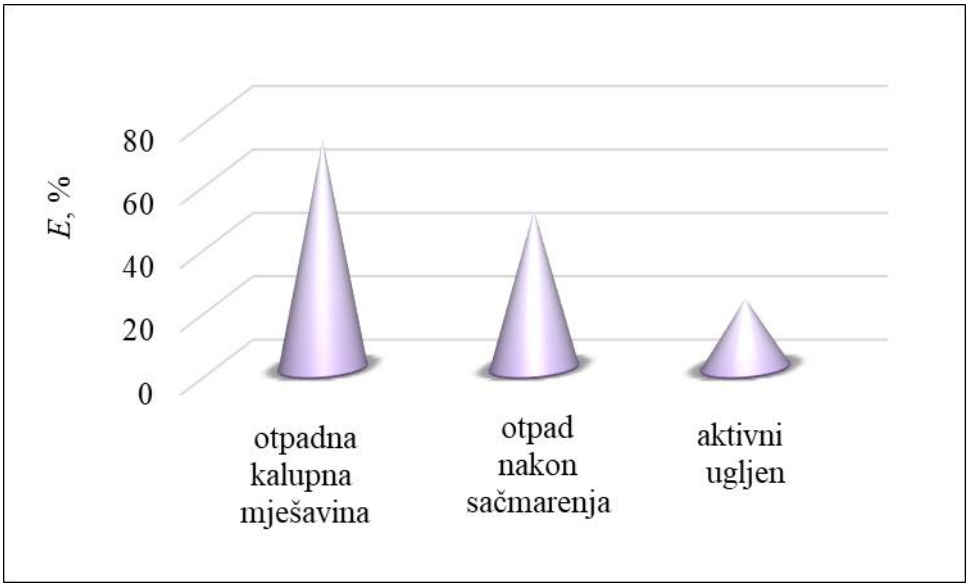
Slika 8. Ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens/adsorbat

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da kapacitet adsorpcije za otpadnu kalupnu mješavinu i otpad nakon sačmarenja raste s porastom vremena kontakta. Kod otpadne mješavine porast kapaciteta naglo raste u prvih 5 minuta te nakon toga dolazi do značajnog pada. Iz navedenog bi se moglo zaključiti da dinamička ravnoteža nastupa već za 5 minuta. Brzi rast se vjerojatno događa zbog toga što su sva slobodna mjesta na adsorbensu nepopunjena i Cu(II) ioni ih odmah zaposjedaju. Nagli pad kapaciteta adsorpcije bi mogao ukazivati na moguću desorpciju, ali i na činjenicu da su sva slobodna mjesta na adsorbensu zauzeta [31]. Kapacitet adsorpcije otpada nakon sačmarenja polagano raste, a ravnoteža se dostiže nakon 15 minuta.

Vrijednosti kapaciteta adsorpcije za piljevinu i koru mandarine pokazuju negativnu vrijednost. Ova nelogičnost se može pripisati problemu koji je nastao za vrijeme provedbe eksperimenta. Nakon filtracije zamijećeno je žuto, odnosno smeđe obojenje filtrata. Pretpostavka je da je tijekom adsorpcije došlo do otpuštanja pigmenata iz ovih adsorbensa. Budući da su mjerenja provedena spektrometrijski u obojenim filtratima nije bilo moguće razvijanje boje uz dodatak određenih reagensa što je neophodno za UV-VIS spektrometriju. Zbog navedenog razloga nije bilo moguće utvrditi imaju li navedeni adsorbensi adsorpcijska svojstva.

Usporedbom dobivenih vrijednosti za kapacitet adsorpcije otpadne kalupne mješavine i otpada nakon sačmarenja s aktivnim ugljenom vidljivo je da su kapaciteti adsorpcije otpadne kalupne mješavine (35,8 mg/g) i otpada nakon sačmarenja (24,7 mg/g) nešto veći od kapaciteta aktivnog ugljena (10,8 mg/g) što bi moglo upućivati na moguću primjenu

navedenih adsorbensa za uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina u ispitivanim uvjetima. Na slijedećoj slici (slika 9) prikazana je efikasnost uklanjanja Cu(II) iona na ispitivanom otpadu.



Slika 9. Ovisnost efikasnosti uklanjanja Cu (II) iona o vremenu kontakta sustava adsorbens/adsorbat

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je otpadna kalupna mješavina pokazala vrlo veliku efikasnost uklanjanja od 71,6 %. Slijedi otpad nakon sačmarenja s efikasnošću uklanjanja od 49,4 %. Iako je aktivni ugljen najčešće korišteni komercijalni adsorbens s izrazito velikom efikasnošću adsorpcije, u ispitivanim uvjetima postigao je efikasnost od 21,6 %. Dobiveni podaci potvrđuju da adsorpcija ovisi o puno čimbenika. Vjerojatno su u ovom istraživanju adsorpcijski uvjeti, poput mase adsorbensa, volumena adsorbata, pH vrijednosti, temperature i sl. bili takvi da su više odgovarali metalurškom otpadu neko aktivnom ugljenu.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Otpadna kalupna mješavina i otpad nakon sačmarenja mogu se koristiti kao potencijalni jeftini adsorbensi za uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina.

- U adsorpcijskom sustavu otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni adsorpcija je brza te ravnoteža nastupa za 5 minuta.

- U adsorpcijskom sustavu otpad nakon sačmarenja/Cu(II) ioni ravnoteža nastupa za 15 minuta. Daljnjim kontaktom adsorbens/adsorbat nema značajnijih promjena u kapacitetu adsorpcije.

- Kora mandarine i piljevina tijekom adsorpcije otpuštaju pigmente koji onemogućavaju primjenu UV-VIS spektrometrije za određivanje koncentracije Cu(II) iona nakon adsorpcije, a samim time u ovom istraživanju nije bilo moguće utvrditi njihova adsorpcijska svojstva.

- Otpadna kalupna mješavina je pokazala veću efikasnost uklanjanja Cu(II) iona od otpada nakon sačmarenja, a oba metalurška otpada imaju bolju efikasnost uklanjanja Cu(II) iona od aktivnog ugljena.

6. LITERATURA

[1] I. Balzer, Otpadne vode - metode pročišćavanja otpadnih voda, Croatian Journal of Fisheries : Ribarstvo, 15(1960) 6, 137-144.

[2] https://nova-akropola.com/znanost-i-priroda/fenomeni/voda-pamti/1.2.2021.

[3] Narodne novine (2017) Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenjaregistra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/2017.

[4] N. P. Chermisnoff, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterwoth-Heinemann, Boston 2002.

[5] M. L. Davis, Water and Wastewater Engineering, McGraw-Hill, New York, 2010.

[6] S. Tedeschi, Otpadne vode, Hrvatske tehnička enciklopedija, 10. svezak, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1986.

[7] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1995.

[8] https://www.explainthatstuff.com/copper.html 27.4.2021.

[9] Bakar, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., 13.2. 2021.

[10] https://fineartamerica.com/featured/queen-river-polluted-from-copper-mining-simon-fraserscience-photo-library.html, 27.4.2021.

[11] Lj. Cvitanović Šojat, Menkesova bolest: Neuobičajeni tijek u dječaka s molekulskom potvrdom bolesti i dugim preživljavanjem, Paediatria Croatica, 57(2013) 1, 79-81.

[12] G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, Handbook of Toxicology of Metals, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.

[13] E. Epstein, Mineral Nutrition of Plants. Principles and Perspective. John Wiley and Sons,New York, 1972.

[14] D. Gluhić, Mikroelementi u funkciji gnojidbe bilja, Glasnik zaštite bilja (2013) 5, 26-34.

[15] A. Štrkalj, Z. Glavaš, I. Gavranović Učinkovitost adsorpcije bakar (II) iona na otpadnoj čeličnoj sačmi, Proceedings book of the 1s^{t} International Conference „The Holistic Approach to Environment“, A,Štrkalj, Z. Glavaš, S. Kalambura, (ur.).Sisak, Association for Promotion of Holistic Approach to Environment, 2018, 703-710.

[16] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, K. N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals Interdisciplinary Toxicology, 7 (2014) 2, 60–72.

[17] K. H. Vardhana, P. S. Kumara, R. C. .Pandab, A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, Journal of Molecular Liquids, (2019) 290, 111197.

[18] http://vodoservice.com/otpadne-vode/29. 4. 2021.

[19] T. A. Osmari, R. Gallon, M. Schwaab, E. Barbosa-Coutinho, J. B. Severo,J. C. Pinto, Statistical Analysis of Linear and Non-linear Regression for the Estimation of Adsorption Isotherm Parameters, Adsorption Science & Technology, 31 (2013) 5, 433-458.

[20] C. Tien, Adsorption Calculations and Modelling, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.

[21] https://www.tehrantimes.com/news/446192/What-is-activated-carbon-or-activated-charcoal 27.4.2021.

[22] Lj. R. Radović, Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, New York, 2001.
[23] Z. Glavaš, A. Štrkalj, Kinetic study of adsorption of heavy metals on blast furnace slag, The Holistic Approach to Environment, 8(2018), 3, 67-73
[24] K. Milić, Utjecaj abraziva za pjeskarenje na površine obojenih metala, Diplomski rad, Umjetnička akademija, Split, 2017.
[25] A. Imamović, M. Jovanović, M. Hadžalić, M. Oruč, Perspektiva upotrebe visokopećne troske kao zamjena prirodnim mineralnim agregatima u tehnologiji proizvodnji kamene vune, Proceedings book of 4th International Scientific Conference ,COMETa2018 „Conference on Mechanical Engineering Technologies and Applications“ Jahorina,BiH
[26] M. S. M. Zahara, F.M. Kusina, S. N. Muhammad, Adsorption of manganese in aqueous solution by steel slag, Procedia Environmental Sciences, (2015) 30, 145–150.
[27] A. Rađenović, A. Štrkalj, J. Malina, Svojstva kemijski aktivirane ugljične anodne prašine, Enginering. Review, 29(2009) 2, 13-20.
[28] A. Štrkalj, Z. Glavaš, K. Maldini, Statičko i dinamičko uklanjanje bakrovih (II) iona pomoću ljevaoničkog otpada, Inženjerstvo okoliša, 1(2014) 2, 77-79.
[29] A. Bhatnagar, V. J. P. Vilar ,C. M. S. Botelho, R. A.R. Boaventura, A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, Environmental Technology, 32(2011) 3, 231-249.
[30] J. Fries, H. Getrost, Organic Reagents for Trace Analysis, Merck, Darmstadt,1977.
[31] H. Z. Mousavi, S. R. Seyedi, Kinetic and equilibrium studies on the removal of Pb(II) from aqueous solution using nettle ash, Journal of the Chilean Chemical Society, 55 (2010) 3, 307-311.

Životopis

Osobni podaci:
Ime i prezime: Lorena Koren
Datum i mjesto rođenja: 24. veljače 1999., Sisak
Mobitel: 0958907408
E- mail: lorena.koren3@gmail.com
Obrazovanje
Osnovna škola: Osnovna škola "Braća Ribar Sisak"
Srednja škola: Tehnička škola Sisak, smjer: Ekološki tehničar
Fakultet: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija.
Vještine:
Rad na računalu: Microsoft Office, Excel
Strani jezik: Engleski
Vozački ispit: B kategorija