

Adsorpcija Zn(II) iona na metalurškom otpadu

A. Štrkalj,* L. Mesek, V. Očelić Bulatović i Z. Glavaš

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Hrvatska

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Metalurški otpad ima velik potencijal za uporabu kao adsorbens za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, ističući se kao mogući jeftini adsorbens. U ovom članku prikazano je adsorpcijsko ponašanje Zn(II) iona na dva kruta metalna otpadna materijala – otpadnoj kalupnoj mješavini (OKM) i otpadnoj anodnoj prašini (AP). Dobiveni rezultati pokazali su da se oba otpadna materijala mogu upotrebljavati kao potencijalni adsorbensi. Anodna prašina ima bolja adsorpcijska svojstva. Ravnotežni podatci za adsorpciju Zn(II) na otpadnim metalurškim materijalima ispitani su Freundlichovim i Langmuirovim izotermnim modelima. Utvrđeno je da je Langmuirov model prikladniji te da se adsorpcija odvija kao kemisorpcija.

Ključne riječi

Metalurški otpad, Zn(II) ioni, adsorpcija, Langmuirova izoterma

1. Uvod

Pojavom industrijske revolucije 1900-tih započelo je intenzivnije onečišćenje okoliša, jedan od najvećih problema današnjice. Od velikog broja onečišćujućih tvari koje uslijed industrijske proizvodnje dospijevaju u okoliš vrlo važnu ulogu zauzimaju teški metali. Iako su neki od njih u malim koncentracijama nužni za normalan rast, razvoj i funkcioniranje organizama, u povećanim koncentracijama mogu biti vrlo štetni pa čak i uzrokovati smrt. Toksičnost teških metala vrlo je izražena zbog toga što se akumuliraju u živim organizmima i pri tome ulaze u njihove biokemijske cikluse.¹

Cink je jedan od teških metala koji je u ljudskom organizmu prisutan u kosi, koži, kostima i mišićima. Osim toga sastavni je dio enzima. Njegov nedostatak u ljudskom organizmu uzrokuje gubitak kose, pad imuniteta, sklonost infekcijama i sl. S druge strane, povećane količine cinka u organizmu u dozama od 100 do 150 mg/dan djeluju štetno ometajući normalni metabolizam cinka. U slučaju povećanih doza (200 do 800 mg/dan) može doći do neuroloških oštećenja.¹

Svakako treba posebnu pažnju obratiti na što manju emisiju tog metala u okoliš, a ako je već prisutan nužno je njegovo uklanjanje. S ekološkog, ali i zdravstvenog stajališta vrlo je važno uklanjanje cinka, ali i teških metala, općenito, iz otpadnih voda. Iako se adsorpcija pokazala kao vrlo učinkovita metoda, posebna pozornost usmjerena je na inoviranje postojećih metoda, ali i u potragu za novim postupcima.²

Stoga se dosadašnje spoznaje o adsorpciji nadopunjuju primjenom otpadnih materijala kao potencijalnih adsorbensa. Za mnoge otpadne materijale, pa čak i ako nisu svrstani u skupinu opasnog otpada, vrlo je teško pronaći adekvatnu primjenu, te zahtijevaju odlaganje ili zbrinjavanje.

To postaje sve veći problem, kako zbog povećanih ekonomskih izdataka tako i sa stanovišta utjecaja na okoliš. Današnja istraživanja idu u smjeru primjene otpadnih materijala kao jeftinih, ali učinkovitih adsorbensa. Agrawal i sur.³ istraživali su adsorpciju bakra na crvenom mulju i letećem pepelu. Dobiveni rezultati ukazali su na mogućnost primjene tih otpadnih materijala kao adsorbensa. Nekoliko autora je kroz svoja istraživanja pokazalo da visokopećna troska,⁴ prehrambeni otpad,⁵ ali i otpad iz industrije namještaja⁶ također imaju adsorpcijska svojstva.

U ovom radu istražena su adsorpcijska svojstva dvaju metalurških otpada: otpadne kalupne mješavine i anodne prašine. Uz karakterizaciju metalurškog otpada provedeni su i adsorpcijski eksperimenti pomoću kojih se istražila mogućnost adsorpcije Zn(II) iona na navedeni otpad.

2. Eksperimentalni dio

U radu su upotrijebljena dva metalurška otpada: otpadna kalupna mješavina i anodna prašina. Otpadna kalupna mješavina je otpad koji nastaje u ljevaonicama nakon nekoliko ciklusa lijevanja odljevaka. U procesu lijevanja talina se ulijeva u kalup koji je formiran od prethodno pripremljene i oblikovane kalupne mješavine. Nakon hlađenja i skrućivanja taline kalup se razrušava, kalupna mješavina ide na osvježavanje i ponovno se upotrebljava u procesu lijevanja. Nakon nekoliko postupaka lijevanja kalupna mješavina postaje otpad budući da više nema odgovarajuća svojstva, te stoga nije pogodna za ponovnu uporabu. Anodna prašina je otpad koji nastaje prilikom proizvodnje anoda koje se primjenjuju u elektrolitičkoj proizvodnji aluminijske anode. Prilikom pečenja i transporta anoda nastaje određena količina prašine koja po kemijskom sastavu odgovara samim anodama, međutim ima neodgovarajući granulometrijski sastav. Zbog toga se ne može vratiti u proizvodni proces, već se smatra otpadnim materijalom.

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Anita Štrkalj
e-pošta: strkalj@simet.unizg.hr

Obje vrste otpada uz prethodno sušenje na 105 °C do konstantne mase upotrijebljene su kao adsorbensi u ovom radu. U prvom dijelu istraživanja provedena je karakterizacija adsorbensa koja je uključivala određivanje kemijskog sastava emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), određivanje aktivnih grupa metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i određivanje specifične površine, volumena i promjera pora metodom Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Drugi dio istraživanja proveden je kao statički adsorpcijski eksperiment. Uz otpadnu kalupnu mješavinu i anodnu prašinu kao adsorbense upotrijebljena je vodena otopina Zn(II) iona kao adsorbata. Otopina je pripravljena razrjeđenjem standardne otopine od 1000 mg dm⁻³ na radne otopine koncentracija 10, 100, 300 i 500 mg dm⁻³. Adsorpcijski sustavi formirani su s 0,5 g adsorbensa i 0,05 dm³ adsorbata pri temperaturi od 20 °C. Za određivanje ravnotežnog vremena adsorpcijski sustavi otpadna kalupna mješavina/Zn(II) ioni i anodna prašina/Zn(II) ioni bili su u kontaktu 10, 15, 20, 30 i 40 min. Nakon isteka vremena kontakta provedeno je filtriranje preko filter-papira plava vrpca. U filtratima je određena koncentracija Zn(II) iona nakon adsorpcije metodom ICP-OES.

Iz dobivenih rezultata izračunat je kapacitet adsorpcije prema sljedećoj formuli:

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

gdje je:

c_0 – početna koncentracija Zn(II) iona, mg dm⁻³,
 c_e – ravnotežna koncentracija Zn(II) iona, mg dm⁻³,
 m – masa adsorbensa, g,
 V – volumen Zn(II) iona, dm³.

Za modeliranje eksperimentalnih podataka vezanih za adsorpciju primijenjene su Freundlichova i Langmuirova izoterma koje su prikazane sljedećim formulama:

Freundlichova izoterma:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}, \quad (2)$$

Tablica 1 – Kemijski sastav otpadne kalupne mješavine
 Table 1 – Chemical composition of waste mould sand

Element Element	Si	Al	Na	Fe	Ca	Mg	K	P	Mn	Ba	Ostali elementi Other elements
Udio, mas.% Content, wt.%	89,40	1,48	0,62	0,59	0,37	0,25	0,17	0,02	0,01	0,01	7,08

Tablica 2 – Kemijski sastav anodne prašine
 Table 2 – Chemical composition of anode dust

Element Element	C	Al	Si	Ca	Fe	Na	Mg	Ni	Ostali elementi Other elements
Udio, mas.% Content, wt.%	96,80	1,27	1,27	0,22	0,19	0,13	0,07	0,02	0,03

gdje je:

q_e – kapacitet adsorpcije, mg g⁻¹,
 c_e – ravnotežna koncentracija Zn(II) iona, mg dm⁻³,
 K_F i n – Freundlichove konstante.

Langmuirova izoterma:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e}, \quad (3)$$

gdje je:

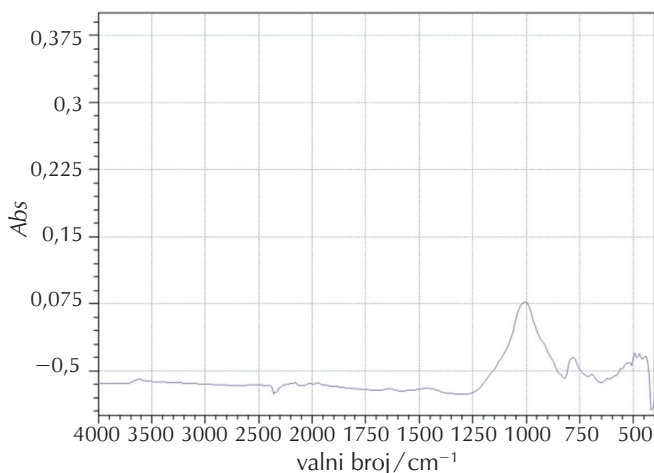
q_e – kapacitet adsorpcije, mg g⁻¹,
 c_e – ravnotežna koncentracija Zn(II) iona, mg dm⁻³,
 q_m – maksimalni kapacitet adsorpcije, mg g⁻¹,
 K_L – Langmuirova konstanta.

3. Rezultati i rasprava

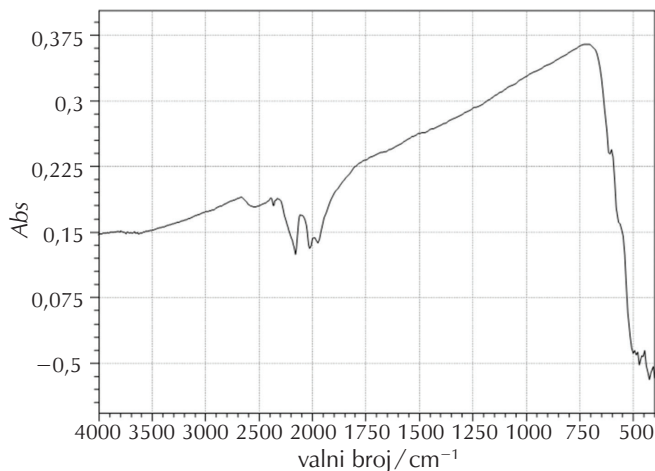
U tablicama 1 i 2 te na slikama 1 i 2 prikazani su rezultati karakterizacije ispitivanih uzoraka dobiveni spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom te metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da otpadna kalupna mješavina u svojem sastavu sadrži najviše SiO₂ (tablica 1), što je i očekivano budući da se kalupna mješavina najčešće radi od kvarcnog pijeska koji je u osnovi SiO₂. Anodna prašina sadrži najviše ugljika (tablica 2), što je također očekivano jer se anode rade od koksa kao glavne komponente. Kemijski sastav anodne prašine upućuje na moguća dobra adsorpcijska svojstva budući da je poznato da su ugljični materijali jako dobri adsorbensi.⁷ Međutim treba očekivati da će i otpadna kalupna mješavina imati dobra adsorpcijska svojstva jer su i oksidi, a posebno materijali na bazi SiO₂, iznimno dobri adsorbensi.⁸

Prema rezultatima analize BET očekuje se da će anodna prašina pokazati nešto bolja adsorpcijska svojstva u odnosu na otpadnu kalupnu mješavinu. Ta pretpostavka proizlazi iz razlike u specifičnoj površini budući da anodna prašina ima specifičnu površinu od 6,48 m² g⁻¹, dok je specifična



Slika 1 – FTIR analiza otpadne kalupne mješavine
Fig. 1 – FTIR analysis of waste mould sand

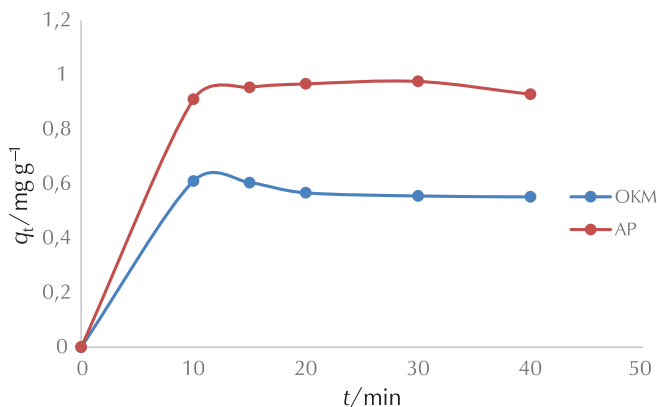


Slika 2 – FTIR analiza anodne prašine
Fig. 2 – FTIR analysis of anode dust

površina otpadne kalupne mješavine nešto manja i iznosi $4,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Navedene tvrdnje moguće je potkrijepiti i rezultatima FTIR analize (slike 1 i 2). Iako otpadna kalupna mješavina nije organskog porijekla, treba očekivati da neće imati organskih grupa koje su svojevrsni nositelji adsorpcijskih svojstava pojedinog adsorbensa. FTIR analiza otpadne kalupne mješavine ukazala je na promjene intenziteta vrpca u području 1300 do 1000 cm^{-1} koje odgovaraju grupama Si–O, Si–OH, Si–O–Si (slika 1). Anodna prašina kao organska tvar pokazuje prisutnost organskih funkcionalnih grupa, pogotovo područje koje odgovara višim tonovima vibracija $\gamma(\text{C–H})$ grupa (2000 cm^{-1}) (slika 2).

Na slici 3 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens/adsorbat. Rezultati su dobiveni nakon provedenog adsorpcijskog eksperimenta i matematičke obrade podataka.

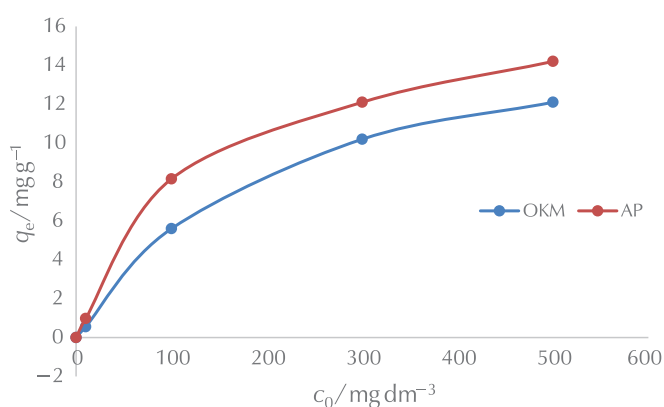


Slika 3 – Ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens/adsorbat ($c_0 = 10 \text{ mg dm}^{-3}$)

Fig. 3 – Dependence of adsorption capacity on adsorbent/adsorbate contact time ($c_0 = 10 \text{ mg dm}^{-3}$)

Na slici 3 vidljivo je da oba adsorbensa pokazuju adsorpcijska svojstva. U oba slučaja adsorpcija se odvija na sličan način. U prvih 10 min adsorpcija je relativno brza, dok kasnije stagnira. Razlog takvoj pojavi može se pripisati velikom broju slobodnih mjesta na adsorbensu. Nakon 10 min vjerojatno je veći broj mjesta zauzet, te iz tog razloga dolazi do stagniranja. Također je moguće da je došlo do istodobne adsorpcije i desorpcije.⁹ Prilikom adsorpcije u oba slučaja (i kod otpadne kalupne mješavine i kod anodne prašine) ravnoteža nastupa za 30 min. Jedina razlika je u kapacitetu adsorpcije, koji je nešto veći kod adsorpcije Zn(II) iona na anodnu prašinu ($0,976 \text{ mg g}^{-1}$) u odnosu na adsorpciju Zn(II) iona na otpadnu kalupnu mješavinu ($0,554 \text{ mg g}^{-1}$), što je u korelaciji s rezultatima dobivenih prilikom karakterizacije uzoraka.

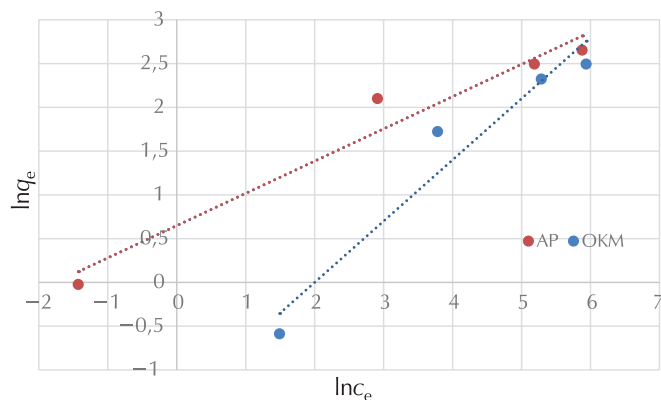
Na slici 4 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o početnoj koncentraciji Zn(II) iona.



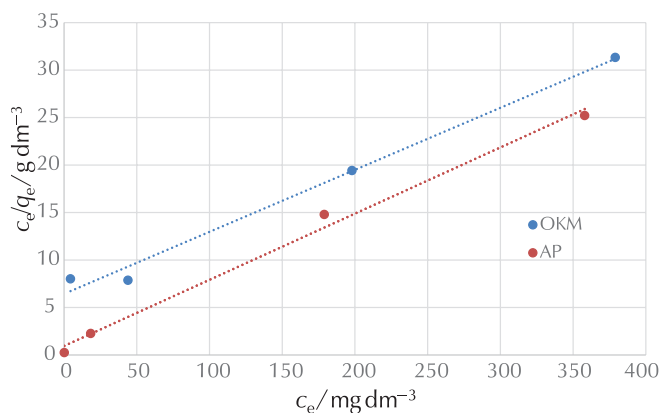
Slika 4 – Ovisnost kapaciteta adsorpcije o početnoj koncentraciji Zn(II) iona

Fig. 4 – Dependence of adsorption capacity on the initial concentration of Zn(II) ions

Na slici 4 vidljivo je da porastom početne koncentracije raste kapacitet adsorpcije. Porastom početne koncentracije otopine više je Zn(II) iona koji nisu vezani na površinu adsorbensa. Pretpostavka je da na površini ima dosta slobodnih mjesta. Nevezani Zn(II) ioni adsorbiraju se na površinu adsorbensa, što je vidljivo iz porasta kapaciteta. Za bolje razumijevanje adsorpcije Zn(II) iona na otpadnu kalupnu mješavinu i anodnu prašinu dobiveni eksperimentalni podatci obrađeni su linearnom regresijom, a dobivene Freundlichova i Langmuirova izoterma s pripadajućim parametrima prikazane su na slikama 5 i 6 te u tablici 3.



Slika 5 – Freundlichova izoterma
Fig. 5 – Freundlich isotherm



Slika 6 – Langmuirova izoterma
Fig. 6 – Langmuir isotherm

Da bi se odredilo koji adsorpcijski model bolje opisuje adsorpcijski proces, primjenjuje se usporedba koeficijentna determinacije, R^2 . Usporedbom koeficijentna determinacije za ispitivane sustave otpadna kalupna mješavina/Zn(II) ioni i anodna prašina/Zn(II) ioni vidljivo je da je koeficijent determinacije veći za Langmuirov model, te se može zaključiti da Langmuirov model bolje opisuje adsorpciju u oba ispitivana sustava. U prilog tome ide i usporedba eksperimentalnih (q_e) i teorijskih kapaciteta adsorpcije (q_m). Maksimalni teorijski kapacitet adsorpcije iznosi 15,314 mg g^{-1} za sustav otpadna kalupna mješavina/

Tablica 3 – Adsorpcijski parametri
Table 3 – Adsorption parameters

Izotermni model Isotherm model	Adsorbens Adsorbents					
	OKM WMS			AP AD		
Freundlich	n	K_F	R^2	n	K_F	R^2
	1,429	0,247	0,943	2,713	1,913	0,958
Langmuir	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	K_L	R^2	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	K_L	R^2
	15,314	0,010	0,990	14,347	0,073	0,993

Zn(II) ioni, dok maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije iznosi 12,100 mg g^{-1} (slika 3). Slično je i za sustav anodna prašina/Zn(II), gdje maksimalni teorijski kapacitet adsorpcije iznosi 14,347 mg g^{-1} , a maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije iznosi 14,200 mg g^{-1} . Usporedbom vrijednosti Langmuirove konstante vidljivo je da ona za sustav anodna prašina/Zn(II) ioni iznosi 0,073, dok za sustav otpadna kalupna mješavina/Zn(II) ioni ima nešto nižu vrijednost i iznosi 0,010. Iz literature je poznato da viša vrijednost Langmuirove konstante ukazuje na stabilniji kompleks adsorbens/adsorbat,¹⁰ što ujedno i potvrđuje pretpostavke proizašle iz dobivenih rezultata karakterizacije adsorbensa u ovom istraživanju, što ukazuje na zaključak da je anodna prašina nešto bolji adsorbens od otpadne kalupne mješavine.

Budući da Langmuirov model bolje opisuje adsorpciju koja je kemijske prirode,¹¹ može se zaključiti da se adsorpcija Zn(II) iona i na otpadnu kalupnu mješavinu i na anodnu prašinu odvija kao kemisorpcija, odnosno da se spomenuti ioni vežu u jednom sloju kemijskim vezama.

4. Zaključak

Iz dobivenih rezultata moguće je zaključiti da su i otpadna kalupna mješavina i anodna prašina pokazala određena adsorpcijska svojstva. Kemijski sastav kao i specifična površina upućuju na bolja adsorpcijska svojstva anodne prašine. U prilog tome idu i rezultati dobiveni analizom FTIR koji pokazuju da anodna prašina ima karakteristične organske grupe koje su nositelji adsorpcijskih svojstava. Otpadna kalupna mješavina nije ugljični materijal, ali prisutnost Si–O, Si–OH, Si–O–Si grupa kao i kemijski sastav koji je gotovo u potpunosti od SiO_2 pridonose adsorpcijskim svojstvima. Adsorpcijski eksperiment potvrdio je pretpostavke koje su proizašle iz kemijskog sastava. Oba ispitivana materijala pokazala su relativno dobar adsorpcijski kapacitet prilikom adsorpcije Zn(II) iona. I u ovom slučaju se kao nešto bolji adsorbens pokazala anodna prašina. Ravnotežno stanje za oba ispitivana adsorbensa postignuto je već nakon 30 min, što ukazuje na relativno brzu adsorpciju. Adsorpcija Zn(II) iona na oba ispitivana adsorbensa odvija se prema Langmuirovom modelu.

Popis kratica i simbola**List of abbreviations and symbols**

ICP-OES	– emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom – inductively coupled plasma – optical emission spectrometry
FTIR	– infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – Fourier-transform infrared spectroscopy
BET	– Brunauer-Emmett-Teller metoda – Brunauer-Emmett-Teller method
OKM/WMS	– otpadna kalupna mješavina – waste mould sand
AP/AD	– anodna prašina – anode dust
c_0	– početna koncentracija Zn(II) iona, mg dm^{-3} – initial concentration of Zn(II) ions, mg dm^{-3}
c_e	– ravnotežna koncentracija Zn(II) iona, mg dm^{-3} – equilibrium concentration of Cu(II) ions, mg dm^{-3}
m	– masa adsorbensa, g – mass of adsorbents, g
V	– volumen Zn(II) iona, dm^3 – volume of Zn(II) ions, dm^3
q_e	– kapacitet adsorpcije, mg g^{-1} – adsorption capacity, mg g^{-1}
q_m	– maksimalni kapacitet adsorpcije, mg g^{-1} – maximum adsorption capacity, mg g^{-1}
K_L	– Langmuirova konstanta – Langmuir constant
K_F i n	– Freundlichove konstante – Freundlich constants

**Literatura
References**

1. G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, Handbook of Toxicology of Metals, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.
2. S. Q. Zheng, S. C. Liu, P. Q. Zhang, C. Yang, T. Wang, Adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} Ions onto the Adsorbent Prepared from Fluid Catalytic Cracking Spent Catalyst Fines and Diatomite, Kem. Ind. **68** (2019) 201–208, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2018.041>.
3. A. Agrawal, K. K. Sahu, B. D. Pandey, A Comparative Adsorption Study of Copper on Various Industrial Solid Wastes, AIChE J. **50** (2004) 2430–2438, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.10206>.
4. S. V. Dimitrova, Metal Sorption on Blast Furnace Slag, Water Res. **30** (1996) 228–232, doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00104-S](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00104-S).
5. D. Kučić, S. Miljanić, M. Rožić, Sorption of Methylene Blue onto Orange and Lemon Peel, Holistic Approach Environ. **1** (2011) 41–51.
6. J. Bortoluz, F. Ferrarini, L. R. Bonetto, J. S. Crespo, M. Giovanela, Use of low-cost natural waste from the furniture industry for the removal of methylene blue by adsorption: isotherms, kinetics and thermodynamics, Cellulose **27** (2020) 6445–6466, doi: <http://doi.org/10.1007/s10570-020-03254-y>.
7. L. L. Shiliang, T. T. Tan, T. Horikawa, D. D. Do, D. Nicholson, J. Liu, Water adsorption on carbon - A review, Adv. Colloid Interface Sci. **250** (2017) 64–78, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.002>.
8. O. D. Arefieva, L. A. Zemnukhova, V. A. Gorlova, M. A. Tsvetnov, Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on amorphous silicon dioxide from rice husks, Water Pract. Technol. **16** (2021) 351–363, doi: <https://doi.org/10.2166/wpt.2020.117>.
9. Y. Cai, L. Liu, H. Tian, Z. Yang, X. Luo, Adsorption and Desorption Performance and Mechanism of Tetracycline Hydrochloride by Activated Carbon-Based Adsorbents Derived from Sugar Cane Bagasse Activated with ZnCl_2 , Molecules **24** (2019) 4534, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24244534>.
10. F. Rouquerol, I. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Principles, methodology and applications, Academic press, San Diego, 1999.
11. F. B. Arden, Adsorption onto Heterogeneous Porous Materials: Equilibria and Kinetics, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2001.

SUMMARY**Adsorption of Zn(II) Ions on Metallurgical Waste**

Anita Štrkalj,* Luka Mesek, Vesna Ocelić Bulatović, and Zoran Glavaš

Metallurgical waste has great potential for use as an adsorbent for the removal of heavy metals from wastewater, standing out as possible low-cost adsorbents. This article presents the adsorption behaviour of Zn(II) ions on two solid metal waste materials – waste mould sand (WMS) and anode dust (AD). The obtained results showed that both waste materials could be used as potential adsorbents. Anode dust has better adsorption properties. The equilibrium data for the adsorption of Zn(II) on waste metallurgical materials were examined by Langmuir and Freundlich's adsorption isotherm models. It was found that the Langmuir model is more appropriate, and that adsorption takes place as chemisorption.

Keywords

Metallurgical waste, Zn(II) ions, adsorption, Langmuir isotherm

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy,
Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, CroatiaProfessional paper
Received February 17, 2022
Accepted April 26, 2022