

INDUSTRIJSKI OTPAD KAO NOVI ADSORBENS ZA UKLANJANJE Cu^{2+} IZ VODENIH RASTVORA

Milena Tadić¹, Irena Nikolić¹, Dijana Đurović², Nevena Cupara^{2,3}, Ivana Milašević²,

¹ Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet, Džordža Vašingtona bb, 81 000
Podgorica, Crna Gora

² Institut za javno zdravlje Crne Gore, Džona Džeksona bb, 81 000 Podgorica, Crna Gora,
dijana.djurovic@ijzcg.me

³ Univerzitet Crne Gore, Prirodno-matematički fakultet, Džordža Vašingtona bb, 81 000 Podgorica,
Crna Gora

SAŽETAK

Najnoviji podaci iz oblasti prečišćavanja otpadnih voda adsorpcijom ukazuju na sve veću upotrebu industrijskog otpada kao adsorbenta za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Ovo je posebno važna oblast, s obzirom na činjenicu da u Crnoj Gori postoji fabrika čelika i termoelektrana na ugallj koje proizvode sekundarne produkte koji se mogu koristiti kao novi, jeftini adsorbenti. Elektrolučne peći fabrike čelika proizvode šljaku kao nusproizvod proizvodnje čelika, dok termoelektrana kojoj je izvor energije ugallj, kao posljedicu sagorijevanja proizvodi veliku količinu letećeg pepela. Stoga je ovo istraživanje imalo za cilj da ispita mogućnost upotrebe modifikovanog pepela i šljake kao novih adsorbenata za uklanjanje Cu^{2+} iz vodenih rastvora.

Dobijeni rezultati pokazali su da se oba materijala mogu uspješno koristiti za uklanjanje Cu^{2+} iz vodenih rastvora, ali i da je modifikovana šljaka efikasniji adsorbent u poređenju sa modifikovanim letećim pepelom. Dobijena efikasnost uklanjanja modifikovane šljake iznosila je 62,3% u ambijentalnim uslovima, dok modifikovani leteći pepeo omogućava uklanjanje 45,6% jona bakra iz vodenih rastvora pod istim uslovima.

Ključne riječi: leteći pepeo, šljaka elektrolučne peći, alkalna aktivacija, bakar, adsorpcija.

UVOD

Pored brojnih metoda koje su našle konvencionalnu primjenu, danas se posebna pažnja poklanja prečišćavanju otpadnih voda procesom adsorpcije i to korišćenjem novih jeftinih adsorbenasa koji predstavljaju otpadni materijal iz različitih proizvodnih procesa (metalna industrija, energetska otpad, prehrambena industrija...). Na taj način se daje dvostruki doprinos zaštiti životne sredine jer se otpadni materijal iz jednog proizvodnog procesa može koristiti za prečišćavanje otpadnih voda. U tom smislu posebna pažnja se posvećuje korišćenju fero troski i elektrofilterskog pepela kao novih jeftinih adsorbenasa. Elektropečna troska predstavlja otpadnimaterijal koji se generiše pri proizvodnji čelik u elektropečima a elektrofilterski pepeo je energetska otpad koji se sakuplja na elektrofilterima pri sagorijevanju uglja u termoelektranama.

Istraživanja u oblasti primjene industrijskog otpada za tretman otpadnih voda su pokazala mogućnost uspješne primjene ovih materijala za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda (Nikolić, et al., 2019; Tadić, Djurović, Mugoša, & Nikolić, 2013). Danas su istraživanja usmjerena u pravcu povećanja efikasnosti uklanjanja teških metala iz otpadnih voda korišćenjem modifikovanih otpadnih materijala. U tom smislu primjenjuju se razne metode modifikacije otpada u kiseloj i alkalnoj sredini ili pak termičkim tretmanom uz dodatak određenih aditiva (Bláhová, Navrátilová, Mucha, Navrátilová, & Neděla, 2018; Kuwahara, Tamagawa, Fujitania, & Yamashita 2013; Ge, Cui, Kong, Li, He, & Zhou, 2015).

Polazeći od navedenog ovaj rad je imao za cilj da ispita mogućnost korišćenja elektropečne troske i elektrofilterskog pepela modifikovanih primjenom metode alkalne aktivacije za uklanjanje bakra iz sintetičkih vodenih ratsvora.

MATERIJAL I METODE

Za pripremu alkalno aktivirane troske i alkalno aktiviranog pepela koji su korišćeni kao sorbenti za uklanjanje Cu iz vodenog rastvora, korišćeni su sprášena elektropećna troska dobijena iz čeličane Toščelik u Nikšiću i elektrofilterski pepeo dobijen iz termoelektrane Pljevlja u Crnoj Gori. Njihov hemijski sastav je dat u Tabelama 1 i 2.

Tabela 1. Hemijski sastav elektropećne troske.

Table 1. Chemical composition of electric furnace slag.

Komponenta	CaO	FeO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
%	46.5	23.5	12.2	0.9	6.5	1.3	0.8	7.2	1.06

Tabela 2. Hemijski sastav elektrofilterskog pepela.

Table 2. Chemical composition of fly ash.

Komponenta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
%	55.62	20.11	9.44	5.78	1.9	0.026	0.28	4.32	0.75	-	-

Alkalna aktivacija troske i pepela je vršena miješanjem sa alkalnim aktivatorom u određenom odnosu. Kao alkalni aktivator korišćena je mješavina (2:1) 10 M NaOH i komercijalnog rastvora Na₂SiO₃ (vodeno staklo: Na₂O = 8.5%, SiO₂ = 28.5%, gustine of 1.39 kg m⁻³).

Sorbent na bazi troske (alkalno aktivirana troska) je pripremana tako što je sprášena elektropećna troska miješana sa alkalnim aktivatorom u masenom odnosu 4:1 dok je sorbent na bazi pepela (alkalno aktivirani pepeo) pripreman miješanjem pepela sa alkalnim aktivatorom u odnosu 1.2:1.

Dobijene paste su sipane u plastični kalupe i sušene u sušnici na temperature od 65 °C u period od 2 dana. Sušenje je vršeno u zatvorenom kalupu da bi se spriječilo isparavanje vode koja je neophodan medijum za odvijanje reakcije alkalne aktivacije. U ovim uslovima dolazi do očvršćavanja alkalno aktivirane troske i alkalno aktiviranog pepela. Nakon isteka vremena od 2 dana očvršćali materijali su vađeni iz kalupa i ostavljeni da stoje narednih 4 nedelje u sobnim uslovima. Nakon toga vršeno je usitnjavanje sorbenta i ispiranje destilovanom vodom sve dok pH vode nakon ispiranja nije pokazala vrijednost 7. Potom je isprani sorbent sušen temperaturi od 105 °C.

Testovi adsorpcije su vršeni u *batch* uslovima u period od 60 min pri početnoj koncentraciji metala u rastvoru od 100 ppm, količini adsorbensa od 0.4 i pH rastvora 5 na temperaturi od 20 °C. Polazni rastvor je pripreman rastvaranjem odgovarajuće količine CuSO₄ × 5H₂O u destilovanoj vodi. U određenim vremenskim intervalima uziman je alikvot suspenzije od 20 ml koji je filtriran i analiziran na sadržaj metala korišćenjem ICP-OES.

Stepen adsorpcije (*SE*) metala iz rastvora je određivan korišćenjem sledeće formule:

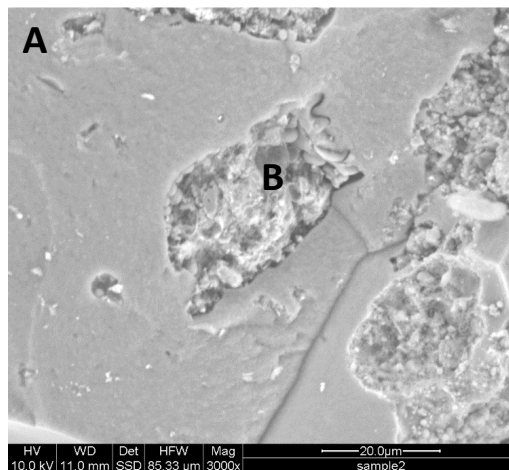
$$SE = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

Gdje je *C_o* početna koncentracija metala u rastvoru a *C_t* koncentracija metala u rastvoru nakon vremena *t*.

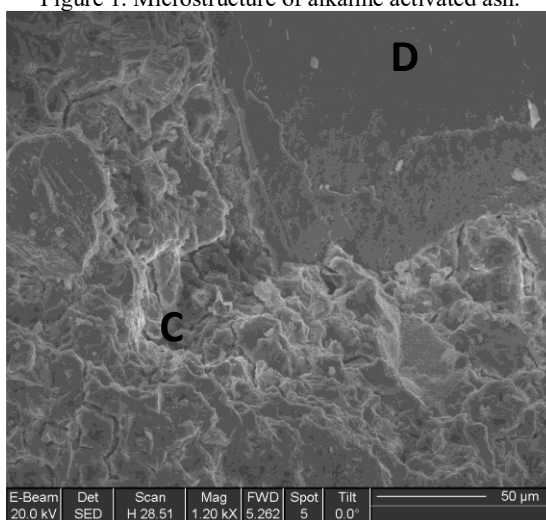
REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati mikrostrukturnih ispitivanja alkalno aktiviranog pepela (Slika 1) i alkalno aktivirane troske (Slika 2) su prikazani u Tabeli 3. Oba sorbenta se sastoje od reakcionog proizvoda alkalne aktivacije i zaostalog inicijalnog materijala (pepela ili šljake). Mikrostruktura alkalno aktiviranog pepela se sastoji od alumosilikatnog gela (A) i zaostalog pepela (B) dok mikrostrukturu alkalno aktivirane troske karakteriše prisustvo kalcijum alumosilikatnog gela (C) i zaostale šljake (D). Rezultati EDS analize reakcionih proizvoda alkalno aktiviranog pepela i alkalno aktivirane troske

(Tabela 3) ukazuju na razliku u hemijskom sastavu reakcionih proizvoda alkalne aktivacije pepela i troske. Naime u reakcionom proizvodu alkalne aktivacije pepela dominantno je prisustvo Si i Al u alumosilikatnom gelu uz prisustvo Na koji potiče iz alkalnog aktivatora, dok je u reakcionom proizvodu alkalne aktivacije troske dominantno prisustvo Ca, uz manje prisustvo Si i Al i naravno prisustvo Na, što potvrđuje prisustvo kalcijum alumosilikatnog gela.



Slika 1. Mikrostruktura alkalno aktiviranog pepela.
Figure 1. Microstructure of alkaline activated ash.



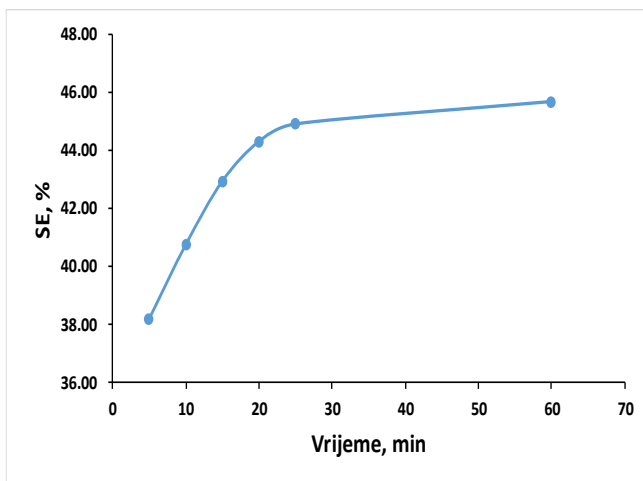
Slika 2. Mikrostruktura alkalno aktivirane troske.
Figure 2. Microstructure of alkaline activated slag.

Tabela 3. Sadržaj glavnih elemenata (wt %) u reakcionom proizvodu alkalne aktivacije pepela i troske.

Uzorak	Ca	Si	Al	Mg	Na
Alkalno aktivirana troska	16.98	17.18	4.19	2.44	15.30
Alkalno aktivirani pepeo	4.31	22.39	7.68	3.09	7.62

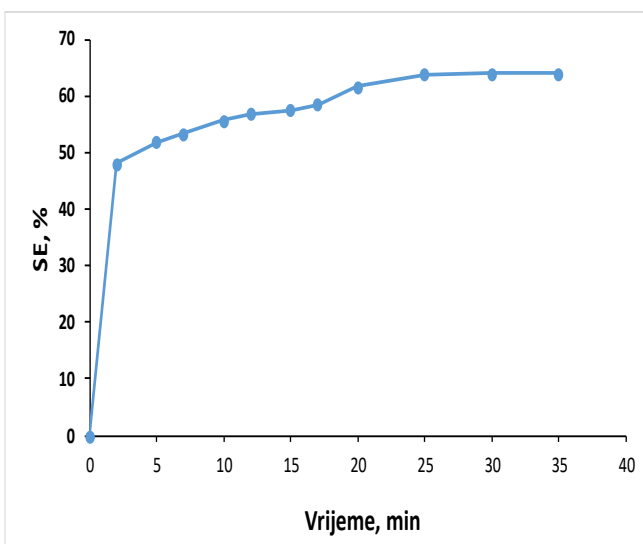
Rezultati ispitivanja adsorpcije Cu^{2+} korišćenjem alkalno aktiviranog pepela (Slika 3) i alkalno aktivirane troske (Slika 4) su pokazali da se stepen adsorpcije Cu^{2+} jona odvija u relativno kratkom vremenskom periodu i da se maksimalni stepen adsorpcije dobija već nakon 20 min

korišćenjem alkalno aktiviranog pepela, odnosno nakon 25 min korišćenjem alkalno aktivirane troske i ne mijenja se značajnije sa daljim produžavanjem procesa adsorpcije. To znači da se ravnoteža uspostavlja nakon 20 odnosno 25 min od početka adsorpcije u zavisnosti da li se koristi alkalno aktivirani pepeo ili troska. Osim toga dobijeni rezultati su pokazali da se pri datim parametrima (koncentraciji metala u rastvoru od 100 ppm, količini adsorbensa od 0.4 i pH rastvora 5 na temperaturi od 25 °C) veći stepen adsorpcije postiže korišćenjem alkalno aktivirane troske (62.3 %) u odnosu na alkalno aktivirani pepeo (45.6 %), što ukazuje na činjenicu da je alkalno aktivirana troska efikasniji adsorbens za uklanjanje Cu^{2+} iz vodenih rastvora, a što se objašnjava razlikom u hemijskom sastavu reakcionih proizvoda alkalno aktiviranog pepela i alkalno aktivirane troske.



Slika 3. Stepen uklanjanja Cu^{2+} iz vodenog rastvora u zavisnosti od vremena korišćenjem alkalno aktiviranog pepela.

Table 3. Content of main elements Cu^{2+} in the reaction product of alkaline activation of ash and slag.



Slika 4. Stepen uklanjanja Cu^{2+} iz vodenog rastvora u zavisnosti od vremena korišćenjem alkalno aktivirane troske.

Figure 4. Degree of removal of Cu^{2+} from aqueous solution depending on time using alkaline activated slag.

ZAKLJUČCI

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se alkalnom aktivacijom pepela i troske kao reakcioni proizvodi dobijaju alumosilikatni odnosno kalcijum alumosilikatni gel.

Analiza rezultata testova adsorpcije je pokazala da je alkalno aktivirana troska efikasniji adsorbens za uklanjanje Cu^{2+} iz vodenih rastvora u odnosu na alkalno aktivirani pepeo što se pripisuje prisustvu kalcijum alumosilikatnog gela kao reakcionog proizvoda alkalne aktivacije troske.

LITERATURA

- Bláhová, L., Navrátilová, Z., Mucha, M., Navrátilová, E., & V. Neděla, V. (2018). Influence of the slags treatment on the heavy metals binding. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, 697-706.
- Ge, Y., Cui, X., Kong, Y., Li, Z., He, Y., & Zhou, Q. (2015). Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation. *Journal of Hazardous Matererials*, 283, 244–251.
- Kuwahara, Y., Tamagawa, S., Fujitania, T., & Yamashita, H. (2013). A novel conversion process for waste slag: synthesis of calcium silicate hydrate from blast furnace slag and its application as a versatile adsorbent for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 7199-7210.
- Nikolić, I., Marković, S., Veselinović, L., Radmilović, V. V., Janković-Častvan, I. & Radmilović, V.R. (2019). Enhanced sorption of Cu^{2+} from sulfate solutions onto modified electric arc furnace slag. *Materials Letters*, 235, 184–188.
- Tadić, M., Djurović, D., Mugoša, B. & Nikolić, I. (2013). Fly ash based geopolymers as potential adsorbent for copper removal from aquatic solution. *International journal of Ecosystems and Ecology Science*, 3(2), 219-222.

INDUSTRIAL WASTE AS A NEW ADSORBENT FOR Cu^{2+} REMOVAL FROM AQUATIC SOLUTIONS

Milena Tadić¹, Irena Nikolić¹, Dijana Đurović², Nevena Cupara^{2,3}, Ivana Milašević²

¹University of Montenegro, Faculty of Metallurgy and Technology, Džordža Vašingtona bb, 81 000 Podgorica, Montenegro

²Institute of Public Health of Montenegro, Džona Džeksona bb, 81 000 Podgorica, Montenegro,
dijana.djurovic@ijzcg.me

³University of Montenegro, Faculty of Natural Sciences, Džordža Vašingtona bb, 81 000 Podgorica, Montenegro

ABSTRACT

Recent data in the field of wastewater treatment by adsorption indicated the increasing usage of industrial waste as adsorbents for heavy metals removal from wastewater. This is an especially important topic with respect to the fact that in Montenegro operating steelmaking factory and coal fired power station which generates by-products that can be used as new low-cost adsorbents. Steelmaking factory generates electric arc furnace slag as by-product of steel production while coal fired power station generates a large quantity of fly ash as a result of coal combustion. Therefore, this study aimed to examine the possibility of using modified ash and slag as new adsorbents for Cu^{2+} removal from aquatic solution.

The obtained results showed that both materials can be successfully used for the removal of Cu^{2+} from aqueous solutions by the fact that the modified slag is a more efficient adsorbent in comparison to the modified fly ash. The obtained removal efficiency for modified slag was 62.3% at ambient conditions while modified fly ash enables removal of 45.6% of copper ions from aquatic solutions at the same conditions.

Keywords: fly ash, electric arc furnace slag, alkali activation, copper, adsorption.