

Upotreba anodne prašine za uklanjanje Cr(VI) i Ni(II) iona iz vodenih otopina - usporedba adsorpcijskih izoterma

Anita ŠTRKALJ, Ankica RAĐENović i
Jadranka MALINA

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet
(University of Zagreb, Faculty of Metallurgy)
Aleja narodnih heroja 3, HR-44000 Sisak
Republic of Croatia

strkalj@simet.hr

Ključne riječi

Adsorpcija
Anodna prašina
Cr(VI) i Ni(II) ioni
Izoterme

Key words

Adsorption
Anode dust
Cr(VI) and Ni(II) ions
Isotherms

Received (primljeno): 2009-09-20

Accepted (prihvaćeno): 2011-09-10

Izvorno znanstveni članak

U ovom radu proučavana je adsorpcija Cr(VI) i Ni(II) iona na anodnoj prašini, koja je čvrsti ostatak iz proizvodnje aluminija. Ravnotežni podaci fitovani su s Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich i Eadie-Hoffstee modelima. Izračunate su i uspoređene konstante karakteristične za izoterme. Pronađeno je da je Langmuir model najbolji za opis podataka. Dobiveni rezultati pokazuju da je anodna prašina potencijalni adsorbens za uklanjanje Cr(VI) i Ni(II) iona iz vodenih otopina.

Use Anode Dust for Removal Cr(VI) i Ni(II) Ions from Aqueous Solutions - Comparison of Adsorption Isotherms

Original scientific paper

In the present work the adsorption of the Cr (VI) and Ni (II) ions on anode dust, which is solid residue of aluminium production was investigated. The equilibrium data fitted to the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Eadie-Hoffstee models. Characteristic isotherm constants were calculated and compared. It was found that the Langmuir model is the best to describe the data. The obtained results are a good indicator of anode dust potential for use in aqueous adsorption system.

1. Uvod

Pri proizvodnji aluminija važnu ulogu imaju ugljične anode koje sudjeluju u procesu redukcije glinice. U procesu proizvodnje anoda kao i pri elektrolizi aluminija nastaje znatna količina otpada: sirovi i pečeni anodni ostatak, anodna prašina i dijelovi puknutih i nepotrošenih anoda iz procesa elektrolize. Svi spomenuti anodni ostaci osim anodne prašine predstavljaju ostatak koji se može reciklirati. Anodna prašina je netoksični otpadni materijal koji se zbog dosta nečistoća i granulometrijskog sastava (vrlo fine čestice) ne može vratiti u proizvodni proces [1, 2]. Postupak zbrinjavanja vrlo je skup te se iz tog razloga nastoje pronaći načini upotrebe anodne prašine kao sekundarnog materijala.

U posljednje vrijeme problem otpadnih voda plijeni veliku pažnju znanstvenika. Naime, otpadne vode raznih grana industrije sadrže znatne količine metalnih iona, najčešće Cr, Pb, Ni, Zn, Cd i Cu. Značaj spomenutih metala ogleda se u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visokoj toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima, te ulaskom u

biokemijske cikluse u okolišu, čime se povećava utjecaj metala na ekosustav [3-4]. Nikal je najalergeniji među metalima i najčešće dolazi u legurama s bakrom, kromom, željezom i cinkom, koje se koriste u rafinerijama u proizvodnji goriva, izmjenjivačima topline, ventilima, proizvodnji nakita, kuhinjskom priboru i medicinskim protezama. Soli nikla se koriste u niklanju metala radi zaštite od korozije, proizvodnji boja, keramike, baterija, ali i kao katalizatori u prehrambenoj industriji [5]. Svjetska zdravstvena organizacija klasificirala je spojeve s niklom (soli) u prvu grupu kancerogena tj. kao ljudski kancerogen, dok je u metalnom obliku klasificiran u drugu B skupinu kao mogući kancerogen za ljudsku populaciju.

Krom se pojavljuje u elementarnom stanju i kao Cr(III) i Cr(VI), koji se najviše koristi u industriji, posebno u kemijskoj, metalurškoj, tekstilnoj i prehrambenoj, a ujedno je i najotrovniji [6]. Cr (VI) je najotrovniji od sve tri forme kroma, a učinci su vidljivi i nakon dugotrajne, ali i kratke izloženosti. Krom je nakon nikla najjači alergen među metalima i kod nekih ljudi može i nakon kratkog kontakta s kožom izazvati snažne alergijske reakcije [7].

Oznake/Symbols

q_e	– ravnotežna količina adsorbirane tvari po masi adsorbensa, mg/g – equilibrium amount of adsorbed substance per mass of adsorbent	c_e	– ravnotežna koncentracija metala u otopini, mg/L – equilibrium concentration of metal in solution
q_m	– maksimalna količina adsorbirane tvari po masi adsorbensa, mg/g – maximum amount of adsorbed substance per mass of adsorbent	m	– masa adsorbensa, g – mass of adsorbent
c_0	– početna koncentracija metala u otopini, mg/L – initial concentration of metals in solution	V	– volumen otopine, L – volume of solution
		n, K_L, K_P, K_R	– konstante – konstants.

U novije vrijeme navedeni metali uklanjaju se procesom adsorpcije na sekundarnim industrijskim i otpadnim materijalima [8 -10]. U današnje vrijeme sve se više teži pronalazaženju alternativnih jeftinih, a dovoljno djelotvornih adsorbensa uključujući materijale s velikim udjelom ugljika. Odabir materijala traži se i među onima koji su dobiveni kao sekundarni produkti tijekom nekog industrijskog procesa. Stoga posebnu pažnju istraživača privlači odlaganje i zbrinjavanje otpadnih tvari koje nastaju kao sekundarni produkti proizvodnih procesa.

U ovom radu je pokazano da se anodna prašina koja predstavlja otpad nastao u procesu proizvodnje aluminija može uspješno primijeniti kao jeftini adsorbens na bazi ugljika za uklanjanje Cr(VI) i Ni(II) iona iz otpadnih voda raznih grana industrije.

2. Materijali i metode

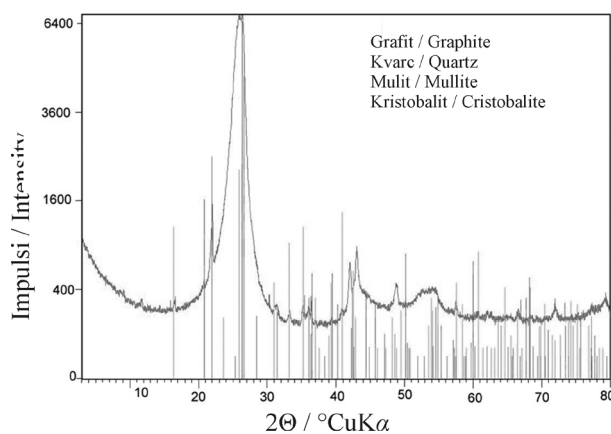
Ispitivani uzorci anodne prašine (AP) predstavljaju otpadni materijal koji nije moguće reciklirati, a nastaje u postupku proizvodnje anoda namijenjenih za proizvodnju aluminija elektrolizom.

Uzorci su sušeni u sušioniku na 105 °C do konstantne mase, te nakon toga korišteni za ispitivanja adsorpcijskih svojstava ugljične anodne prašine statičkim tzv. „batch“ postupkom. Kemijski sastav AP određen je klasičnim kemijskim metodama i prikazan u tablici 1. Na slici 1 prikazani su rezultati XRD analize anodne prašine.

Tablica 1. Kemijski sastav ugljične anodne prašine

Table 1. Chemical composition of anode dust

Element/ Element	C	Si	Al	S	Fe	Na	V	Ca	Ni
wt, %	94,49	1,73	1,69	1,50	0,34	0,089	0,072	0,044	0,043



Slika 1. Rezultati XRD analize anodne prašine

Figure 1. Results of XRD analysis of anode dust

U plastične posudice odvagano je 0,375 g ugljične anodne prašine i stavljeno u kontakt sa 25 ml otopine nikla i otopine kroma početnih koncentracija 50-500 mg/l tijekom 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 i 60 minuta za određivanje nikla i 5, 10, 15, 20, 25, 35, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80 i 120 minuta za određivanje kroma, pri 20 °C uz korištenje laboratorijske tresalice. Nakon navedenog vremena otopina je filtriranjem (filtrar papir plava vrpca) odijeljena od anodne prašine i korištena za spektrofotometrijsko mjerenje [11]. Iz razlike početne i konačne masene koncentracije izračunata je količina adsorbiranih Cr(VI) i Ni(II) iona na anodnoj prašini, uzimajući u obzir podatke o masi uzorka, volumenu i masenoj koncentraciji otopina, jednadžba (1).

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

gdje je:

- q_e – ravnotežna količina adsorbirane tvari po masi adsorbensa, mg/g,
- c_0 – početna koncentracija metala u otopini, mg/L,
- c_e – ravnotežna koncentracija metala u otopini, mg/L,
- m – masa adsorbensa, g i
- V – volumn otopine, L.

3. Rezultati i diskusija

Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijska izoterma je važna za opis interakcije sistema adsorbens/adsorbat. Adsorpcijski eksperimentalni podaci obično su prikazani u obliku adsorpcijskih izotermi, koje predstavljaju ravnotežno stanje pri konstantnoj temperaturi [12-13]. Adsorpcijske izoterme daju, dakle ovisnost količine ili mase adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji tvari u otopini [14].

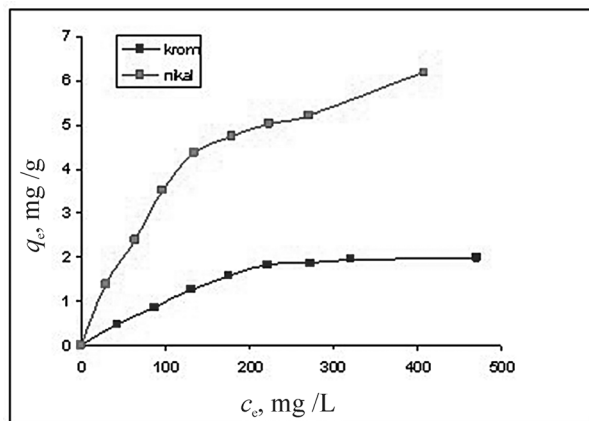
Iako su Langmuir i Freundlich izoterme uvedene prije 90 godina, one i dalje ostaju dvije najčešće korištene adsorpcijske izoterme. Njihov uspjeh nesumnjivo odražava sposobnost korištenja velikog broja podataka, jednostavne jednadžbe kao i jednostavnost procjene parametara ovih izotermi. U tablici 2 prikazani su osnovni oblici izotermi korištenih u ovom radu [15].

Tablica 2. Pregled korištenih adsorpcijske izoterme

Table 2. Review of tested adsorption isotherms

IZOTERMA/ ISOTHERM	JEDNADŽBA/ EQUATION
Freundlich (FAI)	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$
Langmuir (LAI)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot c_e} + \frac{1}{q_m}$
Dubin-Radushkevich (DR)	$\ln q_e = \ln q_m - Kc_e^2$
Eadie-Hoffstee (EH)	$q_e = q_m - \frac{1}{K_E} \cdot \frac{q_e}{c_e}$

Linearni oblik izotermi je korišten u svrhu određivanja karakterističnih parametara matematičkom obradom podataka upotrebom programskog paketa STATISTICA® 8.0. Iz nagiba pravca i odsječaka na ordinati određeni su karakteristični parametri. Na slici 2 prikazana je ovisnost količine vezanih iona o ravnotežnoj koncentraciji.



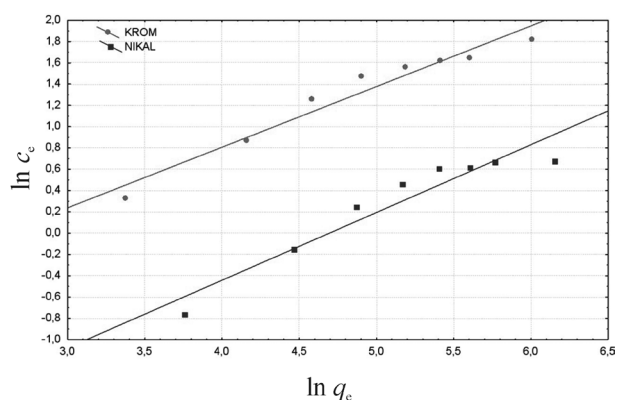
Slika 2. Ovisnost količine vezanih iona o ravnotežnoj koncentraciji Cr(VI) i Ni(II) iona

Figure 2. Dependence of amount of binding ions vs equilibrium concentration

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da količina vezanih iona raste s porastom koncentracije metalnih iona. Do ove pojave vjerojatno dolazi iz tog razloga što se povećanjem koncentracije povećava i broj Cr(VI) i Ni(II) iona u vodenoj otopini, pa je veća mogućnost vezanja spomenutih iona na površinu ugljične anodne prašine.

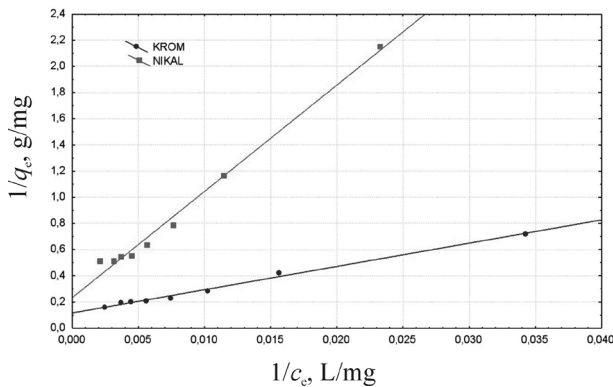
Dobivene vrijednosti za količinu vezanih iona ukazuje na mogućnost korištenja anodne prašine kao potencijalnog jeftinog adsorbensa za Cr(VI) i Ni(II) ione.

Na slikama 3 i 4 prikazane su FAI i LAI izoterme za sustave anodna prašina/ Cr(VI) ioni i anodna prašina/ Ni(II) ioni. Karakteristični parametri (adsorpcijske konstante i korelacijski koeficijenti) za sve testirane izoterme prikazani su u tablici 3.



Slika 3. Freundlichova izoterma za sustave anodna prašina/ metalni ioni

Figure 3. Freundlich isotherm for sistem anode dust/metal ions



Slika 4. Langmuirova izoterma za sustave anodna prašina/metalni ioni

Figure 4. Langmuir isotherm for sistem anode dust/metal ions

Tablica 3. Karakteristični parametri (adsorpcijske konstante i korelacijski koeficijenti) za sve testirane izoterme

Table 3. Characteristic parameters (adsorption constants and correlation coefficients) for all tested isotherms

Parametar/ Parameter	Vrijednost /Value		Korelacijski koeficijent /Correlation coefficient, r^2	
	Ni (II)	Cr (IV)	Ni (II)	Cr (IV)
LAI				
K_L (L/mg)	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	0,9947	0,9899
q_m (mg/g)	8,64	4,29		
FAI				
K_F	0,230	0,050	0,9532	0,9152
n	1,755	1,571		
DR				
K_R ($\text{kJ}^2 \cdot \text{mg}^{-2}$)	$-6,08 \cdot 10^{-6}$	$-4,38 \cdot 10^{-6}$	0,4565	0,3871
q_m (mg/g)	2,87	1,01		
EH				
K_F (L/mg)	$7,00 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-3}$	0,9354	0,7199
q_m (mg/g)	8,33	4,29		

Na temelju korelacijskih koeficijenata (r^2) nešto bolji rezultati su dobiveni primjenom jednadžbe Langmuirove izoterme. Prema tome, u uvjetima provedenih ispitivanja, vjerojatniji je mehanizam adsorpcije Cr(VI) i Ni(II) iona u jednom sloju na površini ugljične anodne prašine. Ovakvom zaključku doprinosi povezanost sastava adsorbensa i afiniteta prema metalnim kationima iz vodenih otopina.

Međutim, zadovoljavajući koeficijenti korelacije dobiveni su i pomoću Freundlichove jednadžbe. Ovaj model dobro se slaže s eksperimentalnim podacima dobivenim u studijama adsorpcije metalnih iona koristeći neke ugljične materijale [16]. Dubinin-Radushkevich i Eadie-Hoffstee izoterme ne mogu se upotrijebiti za opis ispitivanih sustava.

Može se zaključiti da se prikazani eksperimentalni podaci mogu opisati i Freundlichovim i Langmuirovim modelom. Langmuirov model pretpostavlja da se adsorpcija dešava na homogenoj površini adsorbensa i da se kod zasićenja formira monosloj, dok je Freundlichov izraz empirijska jednadžba bazirana na adsorpciji koja se zbiva na heterogenoj površini.

U većini adsorpcijskih studija, autori koriste najmanje dva modela izoterme i većina njih zaključila je da Langmuirova izoterma daje najbolju korelaciju za adsorpciju metalnih iona na ugljičnim materijalima što je i ovdje slučaj.

4. Zaključak

Upotrebom ugljične anodne prašine moguće je uklanjanje Cr(VI) i Ni(II) iona iz vodenih otopina u ispitanoj području masenih koncentracija (50-500 mg/l).

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da količina vezanih iona raste s porastom koncentracije metalnih iona. Do ove pojave vjerojatno dolazi iz tog razloga što se povećanjem koncentracije povećava i broj Cr(VI) i Ni(II) iona u vodenoj otopini, pa je veća mogućnost vezanja spomenutih iona na površinu ugljične anodne prašine.

Za opis interakcije sistema ugljična anodna prašina/vodena otopina metalnih iona primijenjene su Langmuirova, Freundlichova, Dubinin-Radushkevich i Eadie-Hoffstee izoterme. Na temelju korelacijskih koeficijenata najbolji rezultati su dobiveni primjenom jednadžbe Langmuirove izoterme. Prema tome, u uvjetima provedenih ispitivanja, vjerojatniji je mehanizam adsorpcije Cr(VI) i Ni(II) iona u jednom sloju na površini ugljične anodne prašine. Ovakvom zaključku doprinosi povezanost sastava adsorbensa (visok udjel ugljika) i afiniteta prema metalnim kationima iz vodenih otopina.

Zahvala

Ovaj rad, izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524, financiran je sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA

- [1] GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H.: *Introduction to Aluminium Electrolysis, Understanding the Hall-Heroult Process*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1993.
- [2] THONSTAD, J.; FELLNER, P.; HAARBERG, G. M.; HIVEŠ, J.; KVANDE, H.; STERTEN, A.: *Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, Aluminium-Verlag Marketing&Kommunikation GmbH, Düsseldorf, 2001.
- [3] GULUNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E.: *Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetic study*, Journal of Hazardous Materials B120(2005), 193-200.
- [4] BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D.: *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, Water Research 33(1999), 2469-2479.
- [5] ZELEDON-TORUNO, Z.; LAO-LUQUE, C.; SOLE-SARDANS, M.: *Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80(2005), 649-656.
- [6] BAI, S.; ABRAHAM, T. E.: *Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by Rhizopus nigricans*, Bioresource Technology 79(2001), 73-81.
- [7] NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L.: *Handbook of Toxicology of Metals*, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.
- [8] ŠTRKALJ, A.; MALINA, J.; RAĐENOVIĆ, A.: *Waste mould sand-potential low-cost sorbent for nickel and chrome ions from aqueous solution*, Rudarstvo, materijali i geokolje, 56(2009) 118-125.
- [9] ČURKOVIĆ, L.; CERJAN-STEFANOVIĆ, Š.; RASTOVČAN – MIOČ, A.: *Batch Pb²⁺ and Cu²⁺ removal by electric furnace slag*, Water Research 35(2001), 3436-3440.
- [10] SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M.: *Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash*, Chemical Engineering and Processing 48(2009), 370-379.
- [11] FRIES, J.; GETROST, H.: *Organic Reagents for Trace Analysis*, Merck, Darmstadt, 1977.
- [12] GOPAL, V.; ELANGO, K. P.: *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of fluoride onto plaster of Paris*, Journal of Hazardous Materials 141(2007), 98-105.
- [13] MORENO-CASTILLA, C.: *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, Carbon 42(2004), 83-94.
- [14] BANSAL, R. C.; GOYAL, M.: *Activated Carbon Adsorption*, Taylor&Francis Group, London, 2005.
- [15] ALTIN, O.; ÖZBELGE, H. Ö.; DOGU, T.: *Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal-Clay Mineral Interactions*, Journal of Colloid and interface science, 198(1998), 130-140.
- [16] TANSEL, B.; NAGARAJAN, P.: *SEM study of phenolphthalein adsorption on granular activated carbon*, Advances in Environmental Research 8(2004), 411-415.