# STATIČKO I DINAMIČKO UKLANJANJE BAKROVIH (II) IONA POMOĆU LJEVAONIČKOG OTPADA 

# STATIC AND DINAMIC REMOVAL OF COPPER (II) IONS BY FOUNDRY WASTE 

Anita Štrkalj ${ }^{1}$, Zoran Glavaš ${ }^{1}$, Krešimir Maldini ${ }^{2}$<br>${ }^{1}$ Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, HR-44103 Sisak, Hrvatska, strkalj@simet.hr<br>${ }^{2}$ Hrvatske vode, Glavni vodnogospodarski laboratorij, Ulica grada Vukovara 220, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak: U ovom radu proučavana je statička i dinamička adsorpcija bakrovih (II) iona iz otpadne vode na ljevaoničkom otpadu. Kao adsorbens je korištena otpadna kalupna mješavina iz ljevaonice željeznog i čeličnog lijeva. Kao otpadna voda korištena je voda iz termoelektrane koja je onečiš̌ćena bakrovim (II) ionima. Dobiveni rezultati pokazali su da se ljevaonički otpad može koristiti kao dobar adsorbens za uklanjanje bakrovih iona primjenom statičkog i dinamičkog procesa adsorpcije.
Ključne riječi: ljevaonički otpad, bakrovi ioni, statička i dinamička adsorpcija

Abstract: In this paper, the static and dynamic adsorption of copper (II) ions from wastewater by waste from foundry was studied. Waste molding mixture from iron and steel foundry was used as adsorbent. Water from thermal power plant was used as water contaminated with copper (II) ions. Obtained results show that the foundry waste may be used as a good adsorbent for the removal of copper ions by using static and dynamic adsorption process.
Keywords: foundry waste, copper ions, static and dynamic adsorption

Zaprimljeno / Received: 10.10.2014 / Prihvaćeno / Accepted: 22.10.2014

Znanstveni rad / Scientific paper

## 1. UVOD

Pročišćavanje otpadnih voda interdisciplinarno je područje što ukazuje na kompleksnost problema otpadnih voda, ali i veliku zainteresiranost stručnjaka za njegovo rješavanje. Danas se otpadne vode pročišćavaju na različite načine uz neprestano uvođenje novih metoda (Tušar, 2009).

U novije vrijeme je sve aktualniji postupak pročišćavanja otpadnih voda upotrebom otpadnih industrijskih materijala. Metalurška industrija je jedna od vodećih industrija po proizvodnji otpada. Tijekom metalurških procesa nastaju različite vrste otpada, npr. troska, prašina, mulj, otpadna kalupna mješavina i sl. (Weiner et al., 2003).

Kalupna mješavina upotrebljava se u postupku proizvodnje odljevaka. Postoje dva tipa: svježa i kemijski vezana kalupna mješavina. Svježa kalupna mješavina upotrebljava se više puta u procesu proizvodnje odljevaka , s tim da se između svakog ciklusa osvježava dodatkom novog pijeska, veziva (bentonita), aditiva i vode prema potrebi. Unatoč tome, s povećanjem broja ciklusa upotrebe postepeno se smanjuje njena kvaliteta. Nakon određenog broja ciklusa svježa kalupna mješavina postaje neupotrebljiva. Za razliku od svježe kalupne mješavine, kemijski vezana mješavina ne može se upotrebljavati više puta u procesu proizvodnje odljevaka jer se potrebna svojstva postižu putem kemijske reakcije koja je nepovratna (Jorstad et al., 2008).

Troškovi odlaganja neupotrebljive kalupne mješavine su dosta visoki. Proces regeneracije ljevaoničkog pijeska iz otpadne kalupne mješavine također je povezan sa značajnim troškovima. Zbog toga se istražuju mogućnosti primjene otpadne kalupne mješavine koja ne sadrži opasne tvari u raznim aplikacijama (Kemer, 2005; Šipuš et al., 2012; Štrkalj et al., 2013).

U ovom radu korištena je otpadna kemijski vezana kalupna mješavina kao sredstvo za pročišćavanje otpadnih voda opterećenih bakrovim ionima.

## 2. MATERIJALI I METODE

Otpadna voda korištena u ovom radu predstavlja otpadnu vodu termoelektrane. Određivanje kemijskog sastava otpadne vode provedeno je na Metalurškom fakultetu atomskom apsorpcijskom tehnikom (Analytik Jena, ZEEnit 650). Kemijski sastav otpadne vode prikazan je u Tablici 1.

Budući da se tijekom rada termoelektrane proizvodni proces odvijao bez teškoća, elementi koji su prisutni u otpadnoj vodi su u dozvoljenim granicama. Iz tog razloga je u otpadnu vodu namjerno dodana otopina bakrovih iona kako bi se simulirali uvjeti poremećaja na postrojenju pri čemu bi eventualno nastala otpadna voda s povišenim udjelom bakrovih iona.

Kao sredstvo za pročišćavanje otpadne vode korišten je otpad iz ljevaonica - kemijski vezana otpadna kalupna mješavina. Radi se o mješavini koja se sastoji od kvarcnog pijeska i natrijevog silikata kao veziva, a kao katalizator je upotrjebljen $\mathrm{CO}_{2}$ (Tablica 2.).

Uklanjanje bakrovih iona iz otpadne vode praćeno je statičkim i dinamičkim postupkom. Dinamički postupak proveden je u staklenoj koloni promjera 15 mm . Kolona je do visine od $40 \mathrm{~mm}(9,0 \mathrm{~g})$ napunjena otpadnom kalupnom mješavinom te je kroz nju propuštana voda opterećena bakrovim ionima ( $100 \mathrm{mg} / \mathrm{L}$ ) protokom od 1 $\mathrm{mL} / \mathrm{min}$. U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci efluenta u kojima je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom određivana koncentracija bakar (II) iona.

Statički postupak proveden je tzv. batch metodom. U plastične posudice odvagano je $9,0 \mathrm{~g}$ otpadne kalupne mješavine i stavljeno u kontakt s 30 mL otpadne vode opterećene bakrovim ionima. U određenim vremenskim intervalima provedena je filtracija preko filtar papira
(Whatman, plava vrpca) te se $u$ filtratima spektrometrijski određivala koncentracija bakrovih iona.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

Dinamičkom metodom adsorpcije određena je točka proboja i točka zasićenja sustava otpadna kalupna mješavina/ Cu (II) ioni. Iz literature je poznato da točka proboja nastaje u onom trenutku kada se u efluentu pojave Cu (II) ioni. Kada se koncentracija Cu (II) iona izjednači u influentu i efluentu postignuta je točka zasićenja (Trgo et al., 2007). Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 1.

Na Slici 1. može se vidjeti da je točka proboja nastupila nakon 30 minuta. Točka zasićenja postignuta je nakon što je ispitivani uzorak s otpadnom vodom bio u kontaktu 270 minuta.

Vrlo slični podaci dobiveni su i za statički adsorpcijski proces (Slika 2.).

Tablica 1. Kemijski sastav otpadne vode

| Element | Cu | Ni | Zn |
| :---: | :---: | :---: | :---: |
| Koncentracija, $\mathrm{mg} / \mathrm{L}$ | 0,00338 | 0,00247 | 0,0205 |

Tablica 2. Kemijski sastav otpadne svježe kalupne mješavine

| Komponenta | $\mathrm{SiO}_{2}$ | $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$ | Fe | Ca | Mg | Ni | Cr | C | Mn |
| :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: |
| Udio, $\%$ | 91,0 | 2,1 | 9,6 | 0,4 | 0,04 | 0,05 | 0,03 | 0,76 | 0,02 |



Slika 1. Krivulja proboja za otpadnu kalupnu mješavinu ( $c_{\sigma^{-}}$početna koncentracija bakrovih iona (mg/l), $c_{f^{-}}$konačna koncentracija bakrovih iona (mg/l))


Slika 2. Kinetika statičkog adsorpcijskog procesa za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni ( $q_{e}$-kapacitet adsorpcije (mg/g), t-vrijeme (min))

Na Slici 2. može se vidjeti da se adsorpcijski proces odvijao vrlo brzo. Ravnoteža je postignuta već za 30 minuta. Brza adsorpcija ukazuje na prisutnost velikog broja slobodnih mjesta na adsorbensu. Nakon 30 minuta sva mjesta su zauzeta te daljnja adsorpcija nije bila moguća (Tirgar et al., 2011). Na ovu činjenicu ukazuje i kapacitet adsorpcije od $0,28 \mathrm{mg} / \mathrm{g}$. Početni parametri (volumen otpadne vode i masa adsorbensa) u statičkom pokusu postavljeni su tako da budu što sličniji dinamičkom pokusu (masa u koloni $=9,0 \mathrm{~g}$, volumen otopine u točki proboja $=30 \mathrm{ml}$ ). Pretpostavlja se da bi se varijacijom spomenutih početnih parametara mogao postići još veći kapacitet adsorpcije.

Tijekom ovih ispitivanja izračunat je i \% uklanjanja bakrovih iona pomoću otpadne kalupne mješavine (jednadžba 1). Određivanje \% uklanjanja provedeno je radi određivanja uspješnosti adsorpcijskog procesa ispitivanog sustava.

$$
\begin{equation*}
\% \text { uklanjanja }=\left[\left(c_{0^{-}}-c\right) / c_{\mathrm{e}}\right] \cdot 100 \tag{1}
\end{equation*}
$$

gdje je: $\mathrm{c}_{0}$ - početna koncentracija bakrovih iona ( $\mathrm{mg} / \mathrm{l}$ ), $\mathrm{c}_{\mathrm{e}}$ - konačna koncentracija bakrovih iona (mg/l).

Visok postotak uklanjanja od 81,49 \% za dinamičku adsorpciju i $85 \%$ za statičku adsorpciju ukazuju na relativno visoku adsorpcijsku moć kemijski vezane otpadne kalupne mješavine. Poznato je da se samopročiśćavanje voda u prirodi odvija kroz nekoliko slojeva zemljine površine uključujući i pijesak (Tirgar et al., 2011). Ovaj postupak nastojao se djelomično simulirati i u laboratorijskim uvjetima. S obzirom na kemijski sastav (kvarcni pijesak- $91 \% \mathrm{SiO}_{2}$ ) bilo je i za očekivati da će adsorpcija na korištenoj vrsti otpadne kalupne mješavine biti uspješna. Odnosno, može se reći da je visoki \% uklanjanja bakrovih iona na otpadnoj kalupnoj mješavini u skladu s njezinim kemijskim sastavom.

Osim toga, prema podacima za točku proboja, ravnotežno vrijeme i \% uklanjanja vidljivo je da se oba procesa (statički i dinamički) mogu podjednako koristiti za uklanjanje bakrovih iona korištenom vrstom kemijski vezane otpadne kalupne mješavine.

## 4. ZAKLJUČAK

- Kemijski vezana otpadna kalupna mješavina može se koristiti za pročišćavanje otpadne vode opterećene bakrovim ionima.
- Adsorpcija u ispitivanom sustavu otpadna kalupna mješavina $/ \mathrm{Cu}$ (II) ioni jednako je uspješna i kao statički i kao dinamički proces.
- Postotak uklanjanja Cu (II) iona na kemijski vezanoj otpadnoj kalupnoj mješavini izrazito je visok ( 81,49 odnosno $85 \%$ ) što ukazuje na dobra adsorpcijska svojstva spomenutog adsorbensa.


## 5. LITERATURA

Jorstad, J., Krusiak, M. B., Serra, J. O., Fay, V. L., Aggregates and Binders for Expendable Molds, chapter in ASM Handbook, Volume 15, Casting, ASM International, Materials Park, Ohio, 2008., 528-548.

Kemer, F. N.: Nalkov priručnik za vode, Jugoslavenska inženjerska akademija, Savez inženjera i tehničara Srbije, Građevinska knjiga, Beograd, 2005.

Šipuš, I., Štrkalj, A., Glavaš, Z.: Removal of Cr (VI) ions from aqueous solution using foundry waste material: Kinetic and equilibrium studies, Canadian Metallurgical Quarterl, 51(2012)4 413-418.

Štrkalj, A., Glavaš, Z., Brnardić, I.: Application of Foundry Waste for Adsorption of Hexavalent Chromium, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 27 (2013) 1 15-19.

Tirgar, A., Golbabaei, F., Hamedi, J., Nourijelyani, K.: Removal of airborne hexavalent chromium using alginate as a biosorbent, International Journal of Environmental Science Technology 8(2011)2 237-244.

Trgo, M., Vukojević Medvidović, N., Perić, J.: Ispitivanje utjecaja procesnih parametara na vezanje olova na prirodnom zeolitu postupkom u koloni, 12. Savjetovanje o materijalima, tribologijama, trenju i trošenju MATRIB 2007, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2007., 248-255.

Tušar, B., Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb 2009.

Weiner,R. E., Matthews, R. A., Environmental Engineering, Einemann, Amsterdam, 2003.

