

Ankica RAĐENOVIĆ, Jadranka MALINA
Sveučilište u Zagrebu
Metalurški fakultet Sisak

Djelotvornost uklanjanja iona nikla iz vodenih otopina kemijski obrađenom čađom

ISSN 0351-1871

UDK 661.666:665.777.2

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 8. 9. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 12. 2. 2009.

Sažetak

Cilj je rada ispitati djelotvornost neobrađene i kemijski obrađene komercijalne čađe za uklanjanje toksičnih iona nikla iz vodenih otopina. Kemijska obrada provedena je adsorpcijom organskih kiselina na čađi. Dobiveni rezultati pokazali su da karboksilne skupine adsorbiranih kiselina uspješno modificiraju površinu čađe. Na taj način obrađena čađa postala je djelotvornija za uklanjanje iona nikla iz vodenih otopina.

KLJUČNE RIJEČI:

čađa
modificirana čađa
uklanjanje iona nikla

KEY WORDS:

carbon black
modified carbon black
removal of nickel ions

Efficiency of the nickel removal from aqueous solutions by chemically treated carbon black

Summary

The main objective of this work is investigation of the efficiency of chemically treated commercial carbon black and the non-treated one for the removal of toxic nickel ions from aqueous solutions. The treating process was performed by adsorption of organic acids on the carbon black. The obtained results have shown that the carboxylic groups of the adsorbed acids successfully modify the carbon black surface. Consequently, the modified carbon black becomes more effective for the nickel ions removal from aqueous solutions.

Uvod / Introduction

Nikal je teški metal za koji je poznato da se akumulira u tlu, podzemnim vodama i tkivima živih bića. Njegovo je djelovanje štetno za zdravlje jer i u malim količinama može uzrokovati različite poremećaje, od blažih respiratornih do kancerogenih promjena u organizmu. Obvezujući zakoni ograničavaju sadržaj nikla, kao i drugih teških metala u vodenim otopinama. Dopuštena koncentracija nikla u otpadnim vodama i vodi za piće je 2 mgL⁻¹, odnosno 0,1 mgL⁻¹.

tracija nikla u otpadnim vodama i vodi za piće je 2 mgL⁻¹, odnosno 0,1 mgL⁻¹.

Za uklanjanje metalnih iona iz vodenih otopina koriste se različiti postupci koji se temelje na taloženju, flotaciji, ekstrakciji otapalima, koagulaciji, osmozi, ionskoj izmjeni i adsorpciji.

Postupci koji se temelje na adsorpciji zahtijevaju upotrebu selektivnih, cijenom prihvatljivih adsorbenata visoke adsorptivnosti. Zbog velikih specifičnih površina, mikroporoznosti i kemijske prirode površine aktivni ugljici vrlo su učinkoviti adsorbenti. Često je njihova primjena ograničena cijenom, zbog čega se nastoje zamijeniti jeftinijima. Korištenje materijala na bazi ugljika, zatim raznih otpadnih ili cijenom prihvatljivih materijala modificiranih svojstava sve je zastupljenije u praksi.²⁻⁷

Čađa je proizvod koji se dobiva nepotpunim izgaranjem ugljikovodične sirovine. Kao sirovina za proizvodnju čađe mogu se koristiti kapljeviti produkti preradbe ugljena, ali su oni dosta skupi i ima ih u ograničenim količinama. Kao osnovna sirovina za proizvodnju čađe danas se upotrebljavaju produkti sekundarnih procesa preradbe nafte, gdje prisutni visokoaromatični ugljikovodici sadržavaju manje od 10 % asfaltena te manje od 2 % sumpora i metalnih sastojaka. Iako su u povijesti korišteni različiti postupci proizvodnje čađe, najzastupljeniji je uljno-pećni postupak.⁸

Čađa se sastoji od vrlo finih primarnih čestica čija veličina ovisi o proizvodnom postupku, a raspona je od 10 do 1 000 nm. Po svojoj veličini pretežni dio čestica čađe ubraja se u nanočestice (od 1 do 100 nm). Premda se struktura čađe proučava već više od 50 godina, danas se smatra da je mikrostruktura čađe nakupina sfernih kuglica od kojih svaka ima nekoliko slojeva atoma ugljika³⁻⁵ vezanih u šesterokutne prstenove kao u grafitu. Primarne čestice vežu se u sekundarne grupacije čija veličina i razgranatost daje mikrostrukturu čađe. Površinska aktivnost čađe je svojstvo koje nije potpuno definirano. Osim fizikalne (orijentacija slojnih ravnina), na površinsku aktivnost utječe i kemijska priroda površine čađe. Uz ugljik (više od 90 %), u čađi se nalazi vodik, kisik i sumpor. Ti su elementi sastavni dijelovi različitih funkcionalnih skupina na površini čađe.^{9,10}

Najveći dio proizvedene čađe namijenjen je industriji gume, a ostatak industriji boja, lakova i plastike.

Svrha je ovog rada upozoriti na mogućnost drukčije upotrebe komercijalne čađe. Stoga je ispitana upotreba kemijski obrađene komercijalne čađe za uklanjanje Ni²⁺ iona iz vodenih otopina. Kemijska obrada provedena je adsorpcijom limunske i octene kiseline na čađi. Uspoređena je djelotvornost čađe prije i nakon njezine obrade u postupku uklanjanja Ni²⁺ iz vodenih otopina različitih koncentracija.

Eksperimentalni dio / Experimental part

Uzorci / Samples

Ispitivanja su provedena na uzorcima čađe industrijski proizvedene uljno-pećnim postupkom u *Petrokemiji* d.d. u Kutini, pri

čemu je kao sirovina upotrijebljeno rezidualno ulje nafte. Dobiveni praškasti produkt preveden je u granule veličine do 2 mm mokrim postupkom. Ispitana čađa sadržavala je 98 % ugljika, 2,3 % vlage, 0,26 % pepela, a vrijednost CTAB (cetil-trimetil-amonij-bromid) iznosila je $113 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Za obradu površine čađe upotrijebljene su octena, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (HAc), i limunska, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (CA), kiselina koncentracije $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Otopine Ni^{2+} iona pripremljene su iz $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ analitičke čistoće.

Metode ispitivanja / Testing methods

Kemijska obrada čađe kiselinama opisana je prije, a temelji se na adsorpciji octene i limunske kiseline na površini čađe.^{11,12}

Uklanjanje iona nikla iz vodenih otopina s pomoću čađe kao adsorbenta provedeno je statičkim (tzv. *batch*) postupkom. Određena masa čađe (0,25 g) bila je u dodiru s 50 ml otopine nikla, čije su masene koncentracije iznosile od 50 do 500 mgL^{-1} . Vrijednost otopina^{7,8} pH od 7,8 prilagođavana je dodatkom otopine NaOH koncentracije $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Nakon ukupno 48 sati otopine su filtrirane upotrebom filterarskog papira *Whatman No. 40*. Sadržaj nikla u vodenim otopinama određen je spektrofotometrijskim uređajem *Perkin Elmer M 54 – Coleman* mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 535 nm. Ispitivanje izgleda površine ispitivane čađe provedeno je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM metoda) na uređaju *Jeol JXA 50 A* u struji sekundarnih elektrona (SEI). Specifična površina ispitivane čađe određena je uređajem *Quantachrome-Nova 1000*.

Sva mjerenja provedena su pri temperaturi od $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rezultati i rasprava / Results and discussion

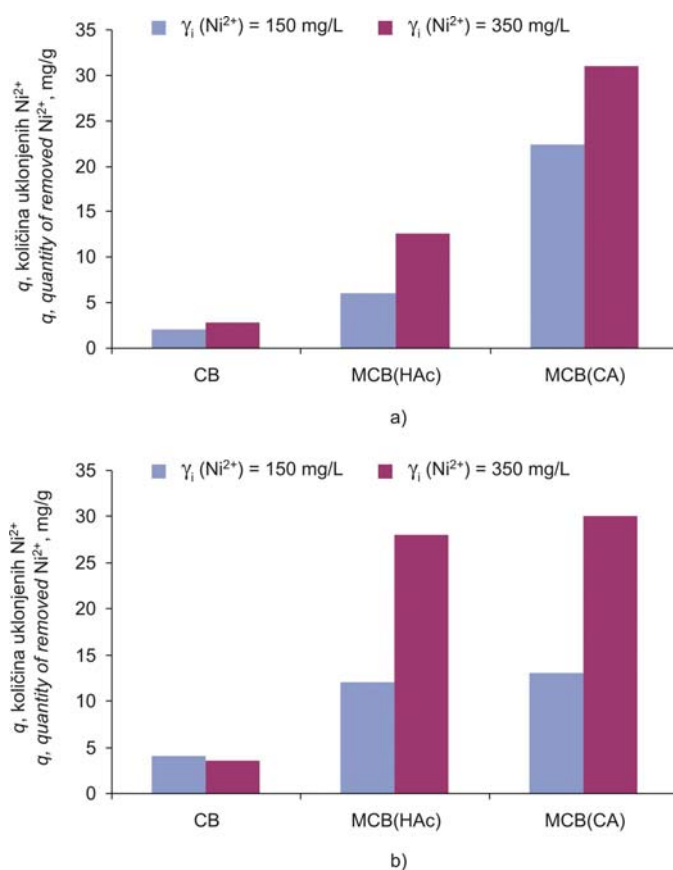
Na slici 1 prikazana je ovisnost količine uklonjenih iona nikla o početnoj koncentraciji i vremenu dodira s ispitivanom čađom prije i nakon obrade. Na temelju eksperimentalnih podataka izračunata je količina uklonjenih iona nikla (mgg^{-1}), koja predstavlja masu nikla vezanog na 1 g čađe prema izrazu: $q = (\gamma_i - \gamma_n) \cdot V/m$, gdje su γ_i i γ_n početna i koncentracija nikla (mgL^{-1}) u otopini u vremenu h , V je volumen otopine (L), a m je masa čađe u gramima.

Rezultati prikazani na slici 1 odnose se na količinu uklonjenih Ni^{2+} iona iz otopina početnih koncentracija 150 mgL^{-1} i 350 mgL^{-1} nakon dodira s ispitivanom čađom u vremenu od 24 i 48 sati. Najmanja količina iona nikla (2 mgg^{-1}) uklonjena je čađom (CB) prije njezine obrade kiselinama. Porastom vremena dodira (48 sati) količina uklonjenih iona nikla na istom uzorku povećala se na 4 mgg^{-1} za otopinu početne koncentracije $\gamma_i = 150 \text{ mgL}^{-1}$. Slični rezultati dobiveni su i za otopinu nikla početne koncentracije $\gamma_i = 350 \text{ mgL}^{-1}$. Iz prikazanih podataka za dvije masene koncentracije nikla (150 i 350 mgL^{-1}) vidljivo je da, nakon 24 i 48 sati, raste količina uklonjenih iona nikla na čađi. Taj je porast izraženiji u slučaju upotrebe kemijski obrađene čađe, a posebno kod čađe obrađene adsorpcijom limunske kiseline.

Najveća količina uklonjenih iona nikla, od 31 mgg^{-1} , odnosno 30 mgg^{-1} (za $\gamma_i = 350 \text{ mgL}^{-1}$), postignuta je za čađu obrađenu limunskom kiselinom, ovisno o vremenu dodira. Iz navedenih podataka vidljiva je također znatna razlika u količini uklonjenih iona nikla u odnosu prema vrijednostima prije obrade iste čađe kiselinama ($2 - 4 \text{ mgg}^{-1}$). Veća količina uklonjenih iona nikla postignuta je već nakon 24-satnog dodira otopina iona nikla s čađom obrađenom octenom i limunskom kiselinom.

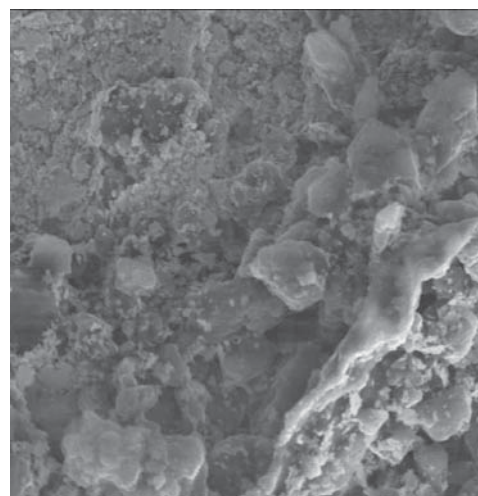
Prethodne rezultate nadopunjuje ispitivanje izgleda površine čađe SEM metodom. Na slici 2 prikazan je izgled površine čađe koja je bila 24 sata u dodiru s otopinom nikla ($\gamma_i = 350 \text{ mgL}^{-1}$). Vidljiva je struktura s česticama čađe različite veličine, okruglog ili sličnog oblika, kao i agregati nastali njihovom koalescencijom. Međusobnim povezivanjem agregata Van der Waalsovim silama nastaju nove tvorevine – aglomerati, što je u skladu s prijašnjim opisom mikrostrukture čađe.^{10,13} Slike 3 i 4 prikazuju izgled površine

čađe obrađene organskim kiselinama upotrijebljenima za izdvajanje Ni^{2+} iz vodenih otopina. Na površini ovih uzoraka vidljive su velike promjene u obliku naljepaka koji se mogu pripisati adsorbiranim kiselinama. Ti su rezultati u skladu s prije određenim adsorpcijskim izotermama limunske i octene kiseline na čađi.¹² Kao nadopuna ovim podacima su dobivene vrijednosti za specifičnu površinu ispitivane čađe. Specifična površina čađe (CB) prije obrade kiselinama iznosila je $118,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Nakon obrade limunskom kiselinom specifična površina (MCB-CA) smanjila se na $55,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a nakon obrade octenom kiselinom specifična površina (MCB-HAc) iznosila je $58,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



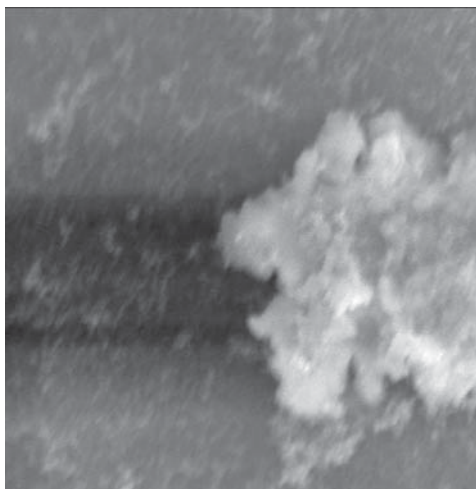
SLIKA 1 - Ovisnost količine uklonjenih iona nikla o početnoj koncentraciji i vremenu dodira

FIGURE 1 - Dependence of the quantity of removed nickel ions on the initial concentration and contact time



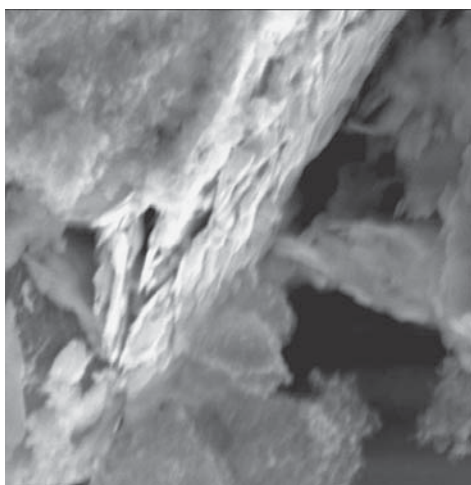
SLIKA 2 - Mikrografija površine čađe – CB nakon dodira s otopinom nikla ($\gamma_i = 350 \text{ mg/L}$, $h = 24$ sata)

FIGURE 2 - Micrograph of carbon black-CB surface after contact with nickel solution ($\gamma_i = 350 \text{ mg/L}$, $h = 24$ hrs)



SLIKA 3 - Mikrografija površine čađe MCB-HAc nakon dodira s otopinom nikla ($\gamma_i = 350 \text{ mg/L}$, $h = 24 \text{ sata}$)

FIGURE 3 – Micrograph of surface of MCB-HAc sample after contact with nickel solution ($\gamma_i = 350 \text{ mg/L}$, $h = 24 \text{ hrs}$)



SLIKA 4 - Mikrografija površine čađe MCB(CA) nakon dodira s otopinom nikla ($\gamma_i = 150 \text{ mg/L}$, $h = 24 \text{ h}$)

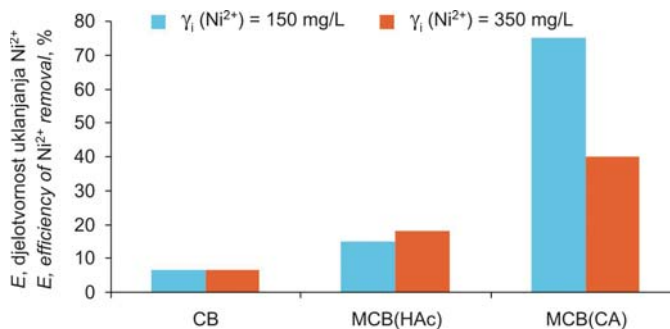
FIGURE 4 - Micrograph of surface of MCB(CA) sample after contact with nickel solution ($\gamma_i = 150 \text{ mg/L}$, $h = 24 \text{ hrs}$)

Prikazani rezultati (slike 1 – 4) upozoravaju na potrebu određivanja djelotvornosti uklanjanja iona nikla iz ispitivanih otopina. Djelotvornost uklanjanja iona nikla iz vodenih otopina određenih masenih koncentracija izračunata je iz izraza: $E (\%) = [(\gamma_i - \gamma_h) / \gamma_i] \cdot 100$. Slika 5 prikazuje rezultate dobivene za efikasnost (%) uklanjanja iona nikla s pomoću čađe obrađene octenom (MCB-HAc) i limunskom kiselinom (MCB-CA) u odnosu prema kemijski neobrađenoj čađi (CB).

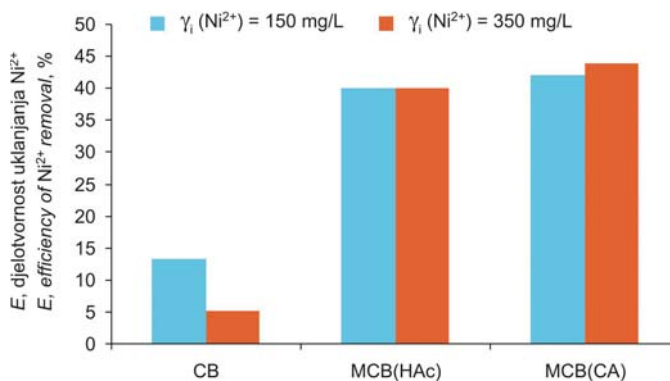
Prema prikazanim rezultatima veća je djelotvornost uklanjanja nikla iz vodenih otopina koje su bile u dodiru s kemijski obrađenom čađom. Dulje dodirno vrijeme povoljno utječe na djelotvornost uklanjanja iona nikla iz vodenih otopina, a posebno u slučaju otopine nikla početne koncentracije $\gamma_i = 150 \text{ mg/L}$.

Površinska reaktivnost tvari ovisi o vrsti i broju funkcionalnih skupina. Na površini čađe nalaze se različite funkcionalne skupine (karboksilna, karbonilna, hidroksilna, kinonska), koje su važne za njezina adsorpcijska svojstva jer čine hidrofilna mjesta na hidrofbnoj površini.¹⁴ U neutralnim i slabo bazičnim otopinama nikel se uglavnom nalazi u obliku iona NiOH^+ sklonog vezanju s ioniziranim funkcionalnim skupinama na površini čađe.¹⁵ Očito je da se nakon obrade organskim kiselinama smanjila specifična površina, a povećao broj funkcionalnih skupina (posebno karboksilnih) te je čađa postala djelotvornija za uklanjanje iona nikla iz otopine. Malo

veće vrijednosti za količinu uklonjenih iona nikla postignute su za čađu modificiranu limunskom kiselinom, što je razumljivo s obzirom na to da je riječ o kiselini koja ima veći broj karboksilnih skupina u odnosu prema octenoj kiselini.



a)



b)

SLIKA 5 - Djelotvornost uklanjanja iona nikla čađom – CB prije i nakon obrade octenom kiselinom – MCB(HAc) i limunskom kiselinom – MCB(CA); vrijeme dodira: a) 24 sata, b) 48 sati; $\gamma_i = 150 \text{ mg/L}$ i $\gamma_i = 350 \text{ mg/L}$

FIGURE 5 - Efficiency of nickel removal by carbon black- CB, before and after treatment by acetic acid - MCB(HAc) and citric acid - MCB(CA); contact time: a) 24 hrs, b) 48 hrs; $\gamma_i = 150 \text{ mg/L}$ i $\gamma_i = 350 \text{ mg/L}$

Zaključak / Conclusion

Nakon kemijske obrade octenom i limunskom kiselinom čađa postaje djelotvornija za uklanjanje iona nikla iz vodenih otopina. Ovaj zaključak potvrđuje usporedba rezultata dobivenih za količinu uklonjenih iona nikla i djelotvornost uklanjanja iona nikla prije i nakon obrade čađe kiselinama. Više vrijednosti za djelotvornost uklanjanja iona nikla iz otopina dobivene su u slučaju upotrebe čađe obrađene limunskom kiselinom. Djelotvornost uklanjanja iona nikla poboljšava se s dodirnim vremenom kemijski obrađene čađe i vodenih otopina nikla.

Rezultati SEM analize pokazali su promjene u izgledu površine čađe nakon obrade kiselinama ili vezanja iona nikla. Osim promjene izgleda površine čađe, njezina specifična površina postala je manja.

Dobiveni rezultati čine osnovu za daljnja razvojna istraživanja primjene granulirane čađe u postupcima uklanjanja nikla i drugih metalnih iona iz vodenih otopina. Oni su doprinos u istraživanju mogućnosti širenja upotrebe čađe kao jednoga od petrokemijskih proizvoda.

Zahvala / Acknowledgement

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

LITERATURA / LITERATURE

1. Pravidnik o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, NN 40/99, 1999.
2. Zeledon-Toruno, Z., Lao-Luque, C., Sole-Sardans, M.: *Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leornadite): effect of pH, contact time and water hardness*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80(2005), 694-656.
3. Chen, J. P., Wu, S., Chong, K. H.: *Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption*, Carbon, 41(2003)10, 1979-1986.
4. Demirba, E. et al.: *Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies*, Bioresource Technology, 84(2002)3, 291-293.
5. Bailey, S. E. et al.: *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, Water Research 33(1999)11, 2469-2479.
6. Pollard, S. J. T. et al.: *Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review*, Science of the Total Environment, 116(1992)1-2, 31-52.
7. Otowa, T., Tonibata, R., Itoh, M.: *Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High surface-area active carbon*, Gas Separation and Purification, 7(1993)4, 241-245.
8. Hocking, M. B.: *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, Elsevier, 2005., 637-668.
9. Lahaye, J., Ehrburger-Dolle, F.: *Mechanisms of carbon black formation. Correlation with the morphology of aggregates*, Carbon, 32(1994)7, 1319-1324.
10. T. Ungar, J. et al.: *Microstructure of carbon black determined by X-ray diffraction profile analysis*, Carbon, 40(2002)6, 929-937.
11. Radenović, A., Malina, J., Slokar, Lj.: *Carbon black surface modification by organic acids*, in Proc. of 2nd Croatian congress on microscopy, Topusko, 2006., 262-264.
12. Radenović, A., Malina, J., Štrkalj, A.: *Adsorpcija organskih kiselina na različitim ugljičnim materijalima*, Proc. of 12. Conference Proceedings, MATRIB 07, 185-187.
13. Gruber, T. C., Zerda, T. W., Gerspacher, M.: *Three dimensional morphology of carbon black aggregates*, Carbon 31(1993)7, 1209-1210.
14. Donnet, J. B., Voet, A.: *Carbon black*, Marcel Dekker, New York, 1976., 126-165.
15. Radovic, Lj. (ed.): *Chemistry and physics of carbon*, Marcel Dekker, New York, 27(2001), 227-353.

DOPISIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Ankica Rađenović
Sveučilište u Zagrebu
Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3, HR-44000 Sisak
Tel. / Phone: +386 44 533 379
Faks / Fax: +385 44 533 378
E-adresa / E-mail: radenova@simet.hr

Vijesti

Priredila: Gordana BARIĆ

Novi član Međunarodnoga uredništva časopisa *Materiale Plastica*

Prof. dr. sc. Igor Čatić, urednik za inozemstvo časopisa *POLIMERI*, izabran je za člana Međunarodnog uredništva časopisa *Materiale Plastica*, koji izlazi u Rumunjskoj od 1947. Časopis izlazi na engleskom jeziku i nalazi se u bazama *Current Contents* i *Chemical Abstracts*. Faktor odjeka tog časopisa u 2006. bio je 0,404. Uredništvo *MP-a* pozvalo je sve koji prate *POLIMERE* da ponude svoje radove i tom časopisu.

Svijetla budućnost OKIROTA

Plastičarska industrija Hrvatske zasigurno ima i svijetlih točaka. Jedna od njih je pregradska tvrtka *Okiroto*, koja je najveći hrvatski prerađivač plastičnih materijala postupkom rotacijskoga kalupljenja. Tvrtka je osnovana još 1970. godine nakon zatvaranja lokalnoga rudnika, kada se u spas radnih mjesta uključio tadašnji OKI. Tvrtka je tijekom godina promijenila nekoliko vlasnika (*OKI, INA-Zagreb...*), a današnji je vlasnik pregradska obitelj Marković.

Proizvodni program čine posude za grožđe, po kojima je ova tvrtka zasigurno najpoznatija domaćim kupcima, ali i proizvodi za infrastrukturne projekte (spremnici za sakupljanje otpada, vodomjerna okna, pročistači otpadnih voda), spremnici raznih namjena, plastične palete, sanduci i sl. Više od 30 %

proizvodnje izvozi se u zemlje Europske unije. Nedavno je ostvarena investicija veća od 11 milijuna kuna – sagrađena je nova proizvodna hala u koju uskoro dolazi stroj za rotacijski lijev novije generacije kojim će se moći izrađivati posude obujma i do 20 000 L.

www.okiroto.hr

Klizalište načinjeno od plastike

Ove su zime stanovnici austrijskoga Oberwarta mogli uživati u klizanju, a da se istodobno ne brinu zbog štetnih emisija CO₂ koje uobičajeno prate klizališta u svijetu. U središtu je grada u samo tjedan dana postavljeno novo klizalište površine 300 m² čija je konstrukcija potpuno načinjena od plastike, uključujući i plohu za klizanje za čije funkcioniranje uopće ne treba voda. Umjesto zaleđene vode, za omiljenu, ali sada ne samo više zimsku zabavu, poslužile su dva centimetra debele plastične ploče nizozemske tvrtke *N-ICE*, uz koje ide desetogodišnje jamstvo i jednostavno održavanje. Za funkcioniranje klizališta ne troši se energija ni kemikalije, a nisu potrebni ni posebni vremenski uvjeti. Time je još jedanput pokazano kako uporaba plastike smanjuje emisiju CO₂ i pridonosi smanjenju potrošnje neobnovljivih izvora. Građani Oberwarta i njihovi gosti već su izmislili novu riječ pa umjesto da se klizaju na

ledu (nj. *eislaufen*), oni kažu da se klizaju po plastici (nj. *plastiklaufen*).



Dvocentimetarske plastične ploče za novo klizalište

www.orf.at

Lokacija za LNG terminal – otok Krk

Hrvatska je vlada na svojoj sjednici 30. rujna 2008. na osnovi prikupljenih dokumenata i izvješća odlučila kako je najpovoljnija lokacija za izgradnju terminala za ukapljeni naftni plin ona na otoku Krku. Upravo odabir lokacije *DINE* za tako veliki projekt, koji bi trebao biti završen 2014., daje nadu da će i plastičarska industrija Hrvatske pronaći svoje svijetlo mjesto pod suncem. Naime, LNG terminal na Krku ne znači samo sigurniju opskrbu plinom kao povoljniji energentom za kućanstva, javne ustanove i industriju već i znatno povoljniju sirovinsku osnovu za proizvodnju polimernih materijala, rijetkoga industrijskog segmenta u kojem se bilježi pozitivna bilanca u međunarodnoj razmjeni.

www.vjesnik.hr