

Pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije metalurškim otpadom

Prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Prof. dr. sc. Zoran Glavaš

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet,
Sisak, Hrvatska

e-pošta: strkalj@simet.unizg.hr

Prispjelo: 27. 8. 2020.

UDK 677:628.3
Izvorni znanstveni rad

U ovom radu istražena je mogućnost pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije pomoću metalurških adsorbensa: anodne prašine i otpadne kalupne mješavine. Otpadna voda tekstilne industrije simulirana je na način da je napravljena laboratorijska otopina iona bakra i cinka te je praćena kompetitivna adsorpcija dvaju iona. Dobiveni rezultati su ukazali da je efikasnost adsorpcije oba adsorbensa vrlo visoka (52,3 do 94,8 %) s nešto većim afinitetom prema bakrenim ionima. Eksperimentalni podaci su modelirani Langmuirovom i Freundlichovom izotermom. Dobiveni rezultati su ukazali da se adsorpcija cinka odvija po Freundlichovom, a bakra prema Langmuirovom modelu.

Ključne riječi: kompetitivna adsorpcija, anodna prašina, otpadna kalupna mješavina, otpadna voda tekstilne industrije

1. Uvod

Poznato je da je osnovna uloga odjeće zaštita tijela od vanjskih utjecaja. U početku se izrađivala ručno od prirodnih materijala, najčešće kože i krzna. Razvojem civilizacije odjećom se ukazuje na stratešku pripadnost, označava status, postaje obilježje organiziranih skupina, kao što je vojska, sudstvo i sl. Daljnjim napretkom civilizacije odjeća postaje „sredstvo“ za uljepšavanje. Sve navedeno dovodi do usavršavanja postupaka proizvodnje odjeće uključujući i korištenje posebnih sredstava za bojenje, bijeljenje, pranje i sl. koji u većoj ili manjoj mjeri završavaju u otpadnim vodama tekstilne industrije. Upravo je to jedan od razloga zbog kojeg se

tekstilna industrija smatra industrijom koja značajno opterećuje okoliš. Tako se nerijetko u otpadnim vodama tekstilne industrije mogu pronaći različiti teški metali (bakar, željezo, mangan, krom, cink i dr.), tenzidi, omekšivači, bojila itd. [1-5]. Teški metali koji se nalaze u otpadnoj vodi predstavljaju značajnu opasnost za okoliš. Radi se o metalima koji imaju mogućnost akumulacije u živim organizmima, posebno u ljudskom organizmu. Osim toga, teški metali nerijetko ulaze u biokemijske cikluse u ljudskom organizmu izazivajući različite poremećaje. Neki od teških metala su karcinogeni, mutageni i/ili genotoksični [6]. U otpadne vode tekstilne industrije teški metali se najčešće unose putem procesa bo-

jadisanja. Tijekom ovog procesa koriste se bojila koja obično sadrže krom, cink, kadmij, bakar i neke druge teške metale, što ovisi o vrsti bojila koje se koristi. Osim toga, u vode dospijevaju i iz metalnih dijelova različitih strojeva koji se koriste u proizvodnji, ali i iz različitih kemikalija koje se koriste u proizvodnji. Teški metali u otpadne vode tekstilne industrije mogu doći i iz prirodnih i umjetnih vlakana [7].

S druge strane, metalurška industrija koja ne stvara velike količine otpadnih voda stvara velike količine otpadnih materijala, kao što je troska, različite prašine, visokopećni mulj, otpadna kalupna mješavina itd. Spomenuti otpadni materijali ne mogu se reciklirati već je jedini način njihovog zbri-

njavanja odlaganje na odlagališta. Budući da pri metalurškoj proizvodnji nastaje raznovrstan otpad i to u velikim količinama, opterećenje na okoliš je i u ovoj industriji značajno [8, 9].

Uklanjanje različitih onečišćenja iz vode je neophodno, pa su stoga razvijeni i različiti postupci pročišćavanja vode. Koji od postupaka će se upotrijebiti ovisi prvenstveno o zagađenju vode. Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda općenito, pa tako i iz otpadnih voda tekstilne industrije može se koristiti adsorpcija. Najčešće se prilikom adsorpcije primjenjuje aktivni ugljen kao jedan od adsorbensa koji je pokazao najbolja adsorpcijska svojstva. Međutim, aktivni ugljen ima vrlo visoku cijenu te se često pribjegava korištenju jeftinijih adsorbensa. Danas je to najčešće primjena nekih otpadnih materijala, posebno industrijskog otpada. Na taj način se osim uklanjanja teških metala iz vode postiže i smanjivanje količine otpadnih materijala na odlagalištu [10, 11].

U ovom radu proučavana je mogućnost uklanjanja teških metala, bakra i cinka, koji se mogu naći u otpadnoj vodi tekstilne industrije primjenom metalurškog otpada - anodne prašine i otpadne kalupne mješavine. Anodna prašina (AP) je otpad koji nastaje tijekom proizvodnje anoda koje se koriste pri elektrolitičkom dobivanju aluminija. Prilikom proizvodnje anoda provodi se prešanje, pečenje i transport, pri čemu nastaje prašina. Nastala prašina ima identičan kemijski sastav kao i anode, ali se zbog neodgovarajućeg granulometrijskog sastava ne može upotrijebiti, odnosno vratiti u proces proizvodnje anoda. Kalupna mješavina koja se sastoji od kvarcnog pijeska, bentonita kao veziva, vode i dodataka vrlo često se koristi u lijevaonicama za izradu kalupa u koji se ulijeva talina tijekom proizvodnje metalnih odljevaka. Nakon hlađenja i skrućiva-

vanja taline, kalup se razrušava, kalupna mješavina ide na osvježavanje i ponovo se koristi u procesu lijevanja. Ponovno korištenje kalupne mješavine je ograničeno na određeni broj ciklusa lijevanja, ovisno o temperaturi, vrsti taline, vrsti kalupne mješavine i sl. Nakon što kalupna mješavina izgubi određena svojstva više se ne može koristiti u procesu proizvodnje odljevaka i postaje otpad, odnosno otpadna kalupna mješavina (OKM).

2. Eksperimentalni dio

U radu je kao adsorbat korištena laboratorijski pripremljena otopina Zn(II) i Cu(II) iona koja je simulirala otpadnu vodu iz tekstilne industrije. Kao adsorbensi su korištene dvije vrste metalurškog otpada: anodna prašina i otpadna kalupna mješavina.

Obje vrste otpada su prije adsorpcije osušene na 105 °C do konstantne mase. Provedena je njihova karakterizacija koristeći spektrometriju s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) za određivanje kemijskog sastava (Perkin Elmer Optima 2100), infracrvenu spektrometriju s Fourierovom transformacijom (FT-IR) za određivanje funkcionalnih skupina (Perkin Elmer Spectrum One) i Brunauer-Emmet-Teller metodu (BET) (Micromeritics ASAP 2000), za određivanje specifične površine, volumena i promjera pora.

Statički adsorpcijski eksperiment proveden je stavljajući u kontakt 0,5 g adsorbensa i 50 cm³ otopine (25 ml Zn(II) + 25 ml Cu(II)). Otopine su pripremljene razrjeđenjem standardne otopine od 1000 mg/dm³ na radne otopine koncentracija 10, 15, 20 i 30 mg/dm³. Adsorpcijski sustavi su bili u kontaktu 10, 15, 20, 30 i 40 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon isteka vremena kontakta provedeno je filtriranje preko filter papira

plava vrpca. U filtratima je određena koncentracija Zn(II) i Cu(II) iona nakon adsorpcije koristeći spektrometar s induktivno spregnutom plazmom.

Iz dobivenih rezultata izračunat je kapacitet adsorpcije prema formuli (1):

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

gdje je:

c_0 - početna koncentracija adsorbata, mg/dm³,

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbata, mg/dm³,

m - masa adsorbensa, g,

V - volumen adsorbata, dm³.

Za procjenu uspješnosti adsorpcije korištena je formula (2):

$$E = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gdje je:

E - efikasnost adsorpcije, %

c_0 - početna koncentracija adsorbata, mg/dm³,

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbata, mg/dm³,

Eksperimentalni podaci modelirani su korištenjem dvije najčešće izoterme, Freundlichovom i Langmuirovom izotermom koje su prikazane sljedećim formulama:

Freundlichova izoterma:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n} \quad (3)$$

gdje je:

q_e - kapacitet adsorpcije, mg/g,

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbata, mg/dm³,

K i n - Freundlichove konstante.

Langmuirova izoterma:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (4)$$

gdje je:

q_e - kapacitet adsorpcije (mg/g),

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/dm³),

q_m - maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g),

K_L - Langmuirova konstanta.

Tab.1 Kemijski sastav otpadne kalupne mješavine

Element	Si	Al	Na	Fe	Ca	Mg	K	P	Mn	Ba	ostali elementi
Udio, mas. %	89,4	1,48	0,62	0,59	0,37	0,25	0,17	0,02	0,01	0,01	7,08

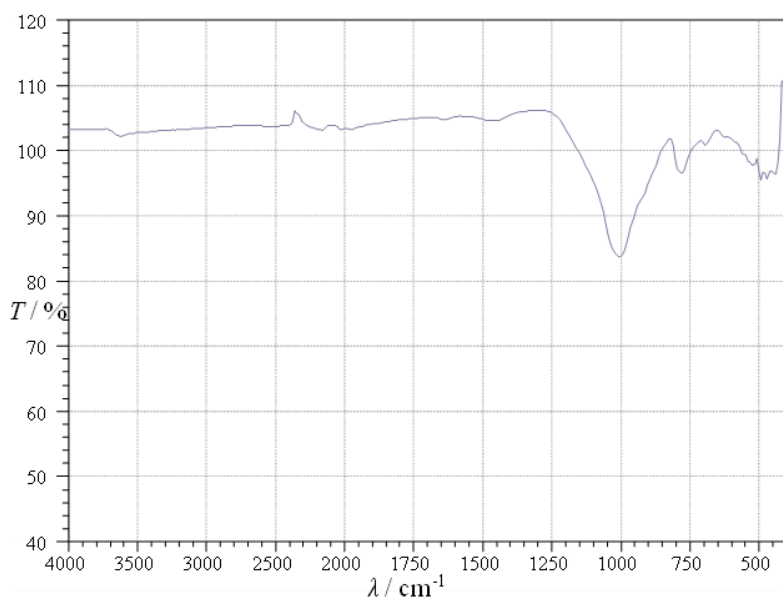
Tab.2 Kemijski sastav anodne prašine

Element	C	Al	Si	Ca	Fe	Na	Mg	Ni	ostali elementi
Udio, mas. %	96,8	1,27	1,27	0,22	0,19	0,13	0,07	0,02	0,03

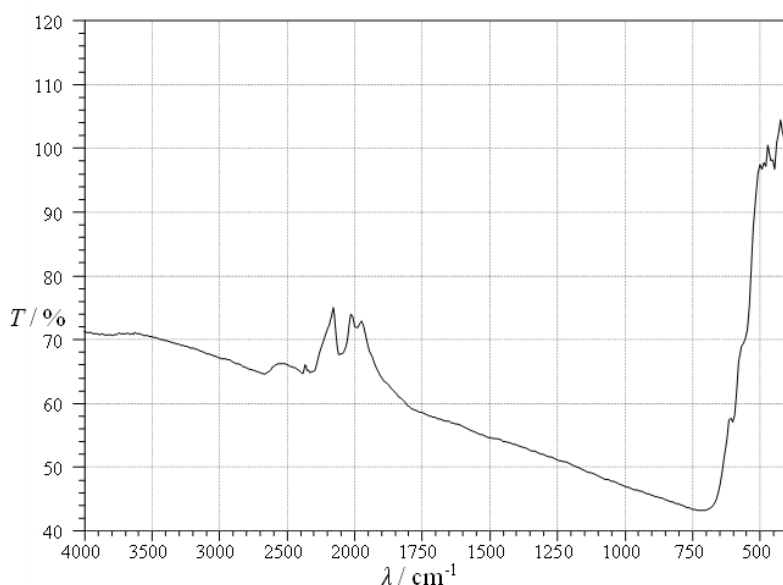
3. Rezultati i rasprava

U tab.1 i 2 prikazani su kemijski sastavi ispitivanih adsorbensa, anodne prašine i otpadne kalupne mješavine.

Na sl.1 i 2 prikazani su rezultati dobiveni FTIR spektrometrijom. Iz rezultata koji su dobiveni nakon što je provedena karakterizacija uzoraka vidljivo je da se radi o dva potpuno drugačija adsorbensa.



Sl.1 FTIR analiza otpadne kalupne mješavine



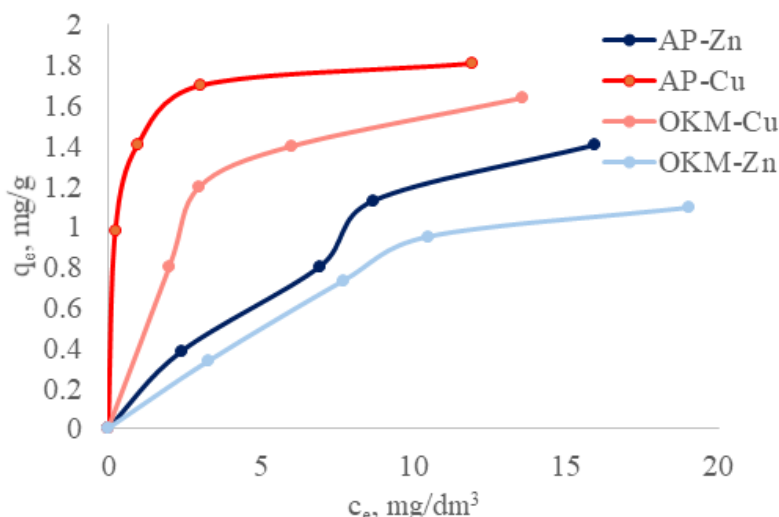
Sl.2 FTIR analiza anodne prašine

Otpada kalupna mješavina u svom sastavu ima najviše silicija koji potječe iz kvarcnog pijeska koji čini većinski dio otpadne kalupne mješavine. U anodnoj prašini prevladava ugljik budući da je pri izradi anoda glavna komponenta koks. Iz sl.1 i 2 vidljivo je da postoje vibracije na valnim duljinama koje odgovaraju skupinama Si-O, Si-OH, Si-O-Si (sl.1) i γ (C-H) skupina (sl.2). Podaci o kemijskom sastavu i podaci dobiveni FTIR analizom upućuju na dobra adsorpcijska svojstva korištenih adsorbensa, budući da je poznato da tvari na bazi SiO_2 i ugljika imaju dobra adsorpcijska svojstva i uspješno se koriste kao adsorbensi. Prema literaturnim podacima, adsorpcija na ugljičnim materijalima je nešto bolja od adsorpcije na drugim materijalima neovisno o vrsti adsorbata [12, 13]. Za očekivati je da će se na sličan način ponašati i istraživani sustavi budući da postoje razlike u specifičnoj površini, volumenu i promjeru pora između anodne prašine (specifična površina $6,48 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen pora $2,37 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, promjer pora $13,22 \text{ nm}$) i otpadne kalupne mješavine (specifična površina $4,33 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen pora $0,0134 \text{ cm}^3/\text{g}$, promjer pora $11,28 \text{ nm}$).

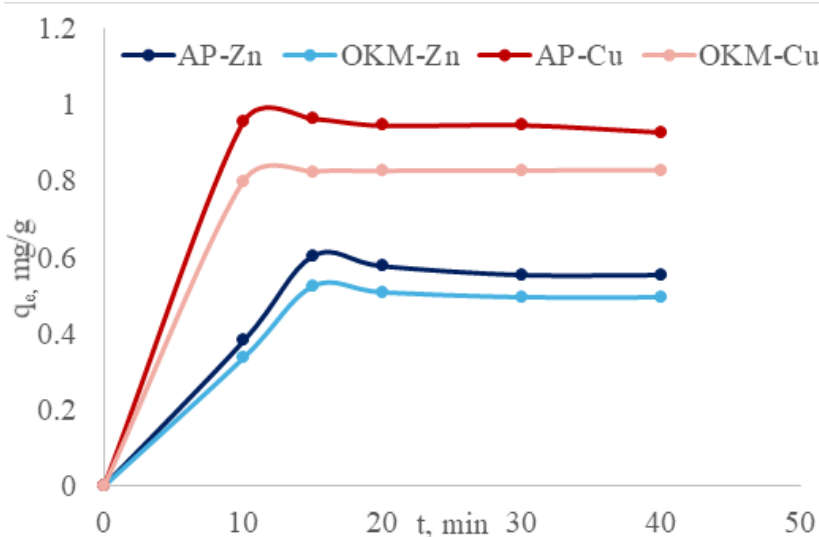
Na sl.3 prikazan je dijagram:

$$q_e = f(c_e)$$

Iz sl.3 je vidljivo da porastom koncentracije Cu, odnosno Zn iona raste kapacitet adsorpcije. Pri adsorpciji bakar i cink iona na anodnu prašinu adsorpcija se odvija vrlo brzo što ukazuje na velik broj slobodnih mjesta u odnosu na otpadnu kalupnu mješavinu. Na navedeno ukazuje i veća specifična površina anodne prašine, volumen i promjer pora, ali i specifične funkcionalne skupine.



SI.3 Ovisnost kapaciteta adsorpcije o ravnotežnoj koncentraciji adsorbata



SI.4 Ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens-adsorbat ($c_0 = 10$ mg/dm³)

Na sl.4 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta adsorbens-adsorbat. Iz sl.4 je vidljivo da se adsorpcija bakra u prvih deset minuta odvija relativno brzo. Nakon petnaest minuta kontakta iona bakra s adsorbensom dolazi do laganog pada adsorpcije te se nakon trideset minuta uspostavlja ravnoteža. Ovakav tijek adsorpcije upućuje na velik broj slobodnih mjesta na adsorbensu na samom početku adsorpcije. Adsorpcija cinka se odvija nešto sporije, ravnoteža se uspostavlja nakon 15 minuta i postiže se nešto niži kapacitet ad-

sorpcije u odnosu na adsorpciju bakra na oba ispitivana adsorbensa. Do ove pojave dolazi vjerojatno zbog toga što ispitivani adsorbensi imaju veći afinitet prema ionima bakra nego prema ionima cinka. Općenito gledano, adsorpcija i bakra i cinka bolja je na anodnoj prašini nego na otpadnoj kalupnoj mješavini. U prilog ovoj teoriji idu i rezultati dobiveni BET analizom koji ukazuju da anodna prašina ima veću specifičnu površinu, volumen i promjer pora. Nadalje, funkcionalne grupe na anodnoj prašini su u obliku organskih

funkcionalnih skupina kod kojih dolazi do lakšeg vezanja u odnosu na Si-O i Si-O-Si grupe.

U prilog navedenom ide činjenica da se učinkovitost adsorpcije za početnu koncentraciju od 10 ppm (mg/dm³) i u trenutku uspostavljanja ravnoteže kreće na sljedeći način:

AP-Cu > OKM-Cu > AP-Zn > OKM-Zn.

Vrlo visoke vrijednosti efikasnosti koje iznose od 52,3 do 94,8 % ujedno ukazuju i na dobra adsorpcijska svojstva ispitivanih adsorbensa.

U tab.3 prikazani su parametri dobiveni na osnovi modeliranja Freundlichovom i Langmuirovom izotermom.

U pravilu se za određivanje adsorpcijskog modela koji najbolje opisuje adsorpcijski proces koristi usporedba koeficijenata determinacije, R^2 . U ovom slučaju usporedbom koeficijenata determinacije moglo bi se zaključiti da se adsorpcija cinka odvija prema Freundlichovom, a adsorpcija bakra prema Langmuirovom modelu. Za točnije definiranje adsorpcije po Langmuirovom modelu svakako treba uzeti u obzir i dobivene maksimalne adsorpcijske kapacitete q_m . Usporedbom maksimalnog kapaciteta adsorpcije (q_m) i ravnotežnog kapaciteta adsorpcije (q_e) vidljivo je da su navedeni kapaciteti vrlo slični za sustave AP-Cu i OKM-Cu, što bi također moglo ukazivati na to da se u navedenim sustavima adsorpcija odvija prema Langmuirovom modelu. Navedenoj tvrdnji u prilog ide i činjenica da je Freundlichova konstanta $1/n$ negativna za sustav OKM-Cu.

Iz literature je poznato [14] da Freundlichov model upućuje na fizikalnu adsorpciju, a Langmuirov na kemisorpciju. Stoga se može zaključiti da se adsorpcija cinka na oba ispitivana adsorbensa odvija kao fizikalna adsorpcija i to u jednom sloju, a adsorpcija bakra kao kemisorpcija.

Tab.3 Parametri dobiveni na osnovi modeliranja Freundlichovom i Langmirovom izotermom

		AP-Zn	OKM-Zn	AP-Cu	OKM-Cu
	q_e , mg/g	0,577	0,523	0,948	0,828
Freundlichova izoterma	jednadžba	$y=0,7117x-1,5591$	$y=0,6984x-1,8326$	$y=0,1574x+0,2782$	$y=-0,2314x-0,0625$
	R^2	0,9722	0,9338	0,907	0,9994
	$1/n$	0,712	0,698	0,157	-0,231
	K_F	0,210	0,160	1,321	0,939
Langmuirova izoterma	jednadžba	$y=0,3621x+5,4256$	$y=0,5004x+7,1444$	$y=0,5417x+0,1377$	$y=0,5188x+1,2041$
	R^2	0,9072	0,9002	0,9999	0,9939
	q_m , mg/g	2,762	1,983	1,846	1,927
	K_L	0,067	0,700	3,934	0,431

4. Zaključak

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se oba ispitivana adsorbensa, anodna prašina i otpadna kalupna mješavina mogu koristiti za pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije koje u svom sastavu sadrže Cu (II) i Zn(II) ione. Na ove zaključke upućuju rezultati dobiveni nakon karakterizacije uzoraka, ali i na osnovi adsorpcijskog eksperimenta. Rezultati određivanja kemijskog sastava ukazuju da je u anodnoj prašini prisutan ugljik, a u otpadnoj kalupnoj mješavini silicij koji su i inače dobri adsorbensi. Nadalje rezultati FTIR analize pokazuju prisutnost SiO₂, Si-O-Si i Si-OH, odnosno C-H skupina koje pridonose adsorpcijskim svojstvima. Budući da se radi o kompetitivnoj adsorpciji u kojoj se ioni bakra i ioni cinka međusobno natječu, rezultati su pokazali da oba adsorbensa imaju veći afinitet prema ionima bakra. Unatoč tome, adsorpcijski eksperiment je pokazao da oba adsorbensa istovremeno pokazuju i veliku učinkovitost uklanjanja za oba iona. Adsorpcija cinka na oba adsorbensa odvija se po Freundlichovom, a adsorpcija bakra prema Langmuirovom modelu.

Literatura:

- [1] Azanaw, A., B. Birle, B. Teshome, M. Jemberie: Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 6 (2022), 1-13.
- [2] Halepoto, H., T. Gong, H. Memon, Current status and research trends of textile wastewater treatments - A bibliometric-based study, Frontiers in Environmental Science, 10 (2022), 1-18.
- [3] Pavunc, M., E. Vujasinović, I. Matijević, Tekstil u kontekstu održivog razvoja, Tekstil 63 (2014.) 5-6; 195-203.
- [4] Jurac, J., E. Felić, V. Jurac, Otpadne vode u Pamučnoj industriji Duga resa, Sigurnost, 50 (2008) 2, 129 – 138.
- [5] Pušić, T., B. Vojnović, N. Dimitrov, M. Čurlin, K. Višić, Generiranje i otpuštanje fibrila i funkcionalnih čestica u procesu pranja, Book of Proceedings 2nd International Conference The Holistic Approach to Environment, ur. A. Štrkalj, Z. Glavaš, Sisak: Udruga za promicanje cjelovitog pristupa okolišu, 2021., 512-520.
- [6] Nordberg, G. F., B. A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, Handbook of Toxicology of Metals, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.
- [7] Bisschops, I., H. Spanjers, Literature review on textile wastewater characterisation, Environmental Technology, 24 (2003), 1399-1411
- [8] Rađenović, A. A. Štrkalj, J. Malina, Svojstva kemijski aktivirane ugljične anodne prašine, Engineering Review, 29 (2009) 2, 13-20.
- [9] Štrkalj, A., Z. Glavaš, Lj. Slokar, Microstructural and equilibrium adsorption study of the system of waste foundry molding sand/Cu (II) ions, Archives of Metallurgy and Materials, 61(2016)4, 1805–1812.
- [10] Basar, C. A., Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, Journal of Hazardous Materials, 135 (2006) 1–3, 232-241.
- [11] Maguana, Y. E., N. Elhadiri, M. Benchanaa, R. Chikri, Activated Carbon for Dyes Removal: Modeling and Understanding the Adsorption Process Journal of Chemistry, 1 (2020) 1-9.
- [12] Shawabkeh, A., N. M. Faqir, K. M. Rawajfeh, I. A. Hussein, A. Hamza, Adsorption of CO₂ on Cu/SiO₂ nano-catalyst: Experimental and theoretical study, Applied Surface Science, 586 (2022), 152726.
- [13] Sabzehmeidani, M. M., S. Mahnaee, M. Ghaedi, H.

Heidari, V. A. L. Roy, Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic com-

pounds, *Materials Advances*, 2 (2021), 598-627.
[14] Fouad, M. R., Physical characteristics and Freundlich model of adsorption and de-

sorption isotherm for fipronil in six types of Egyptian soil, *Current Chemistry Letters* 12 (2023), 207-216.

SUMMARY

Treatment of textile industry wastewater with metallurgical waste

A. Štrkalj, Z. Glavaš

In this paper, the possibility of purifying textile industry wastewater using metallurgical adsorbents: anode dust and waste moulding mixture was studied. The wastewater of the textile industry was simulated in such a way that a laboratory solution of copper and zinc ions was made and the competitive adsorption of the two ions was monitored. The obtained results indicated that the adsorption efficiency of both adsorbents is very high (52.3 to 94.8 %) with a slightly higher affinity towards copper ions. The experimental data were modeled by the Langmuir and Freundlich isotherm. The obtained results indicated that zinc adsorption takes place according to the Freundlich model, and copper according to the Langmuir model.

Keywords: competitive adsorption; anode dust; waste moulding mixture; wastewater of the textile industry

University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Sisak, Croatia

e-mail: strkalj@simet.unizg.hr

Received August 27, 2020

ZUSAMMENFASSUNG

Behandlung von Abwässern der Textilindustrie mit metallurgischen Abfällen

In diesem Artikel wurde die Möglichkeit der Reinigung von Abwässern aus der Textilindustrie mit metallurgischen Adsorbentien untersucht: Anodenstaub und Formabfallgemisch. Die Abwässer der Textilindustrie wurden so simuliert, dass eine Laborlösung von Kupfer- und Zinkionen hergestellt und so die kompetitive Adsorption der beiden Ionen überwacht wurde. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Adsorptionseffizienz beider Adsorptionsmittel sehr hoch ist und eine etwas höhere Affinität zu Kupferionen aufweist. Die experimentellen Daten wurden anhand der Langmuir- und Freundlich-Isothermen modelliert. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Adsorption von Zink nach dem Freundlich-Modell und von Kupfer nach dem Langmuir-Modell erfolgt.