

„Zeleni“ adsorbensi u službi obrade otpadne vode

Gerda Rajković

Prof. dr. sc. **Anita Štrkalj**

Prof. dr. sc. **Zoran Glavaš**

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

Sisak, Hrvatska

e-pošta: strkalj@simet.unizg.hr

Prispjelo 31. 5. 2021.

UDK 677:628.34
Izvorni znanstveni rad*

U ovom radu praćena je adsorpcija octene kiseline na tzv. „zelenim“ adsorbensima. Kao adsorbensi su korišteni otpadni materijali, tj. ljuske jajeta i talog kave. Osim navedenog korišten je i aktivni ugljen radi usporedbe učinkovitosti adsorpcije sa „zelenim“ adsorbensima. Dobiveni rezultati su pokazali da se ravnotežno vrijeme svih ispitivanih adsorbensa postiže za 30 minuta. Usporedbom učinkovitosti adsorpcije octene kiseline na ispitivanim adsorbensima pokazano je da je moguća njihova upotreba kao jeftinih adsorbensa u ispitivanim uvjetima. Talog kave pokazao je relativno visoku učinkovitost adsorpcije, vrlo slično učinkovitosti adsorpcije koja je dobivena prilikom upotrebe komercijalnog i najčešće korištenog adsorbensa aktivnog ugljena.

Ključne riječi: adsorpcija, „zeleni“ adsorbensi, octena kiselina

1. Uvod

Urbanizacija kao i sve veća modernizacija industrije, osim značajnih dobrobiti dovodi do zagađenja vode, zraka i tla. Kao jedna od posljedica zagađenja je i pojava sve većih količina otpadnih voda koje su opterećenje organskim i anorganskim onečišćenjima. Najčešće su to teški metali ili organske tvari poput obojenih tvari, kiselina, fenola i sl. Octena kiselina je jedna od čestih zagađivača. Prisutna je u nafti, ali i otpadnim vodama farmaceutske, kemijske i prehrambene industrije [1]. Veliki broj zemalja je propisao strogu zakonsku regulativu vezano uz ispuštanje otpadnih voda u prirodne

recipijente, što ujedno znači i obavezu pročišćavanja otpadnih voda [2]. Danas je poznat čitav niz različitih metoda za uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda poput taloženja, koagulacije, ionske izmjene, reverzne osmoze i sl. koje se primjenjuju kao samostalne metode ili u kombinaciji [3]. Međutim, kako se povećavaju zahtjevi tržišta radi se i na osuvremenjivanju već postojećih metoda. Vrlo poznata, efikasna i često korištena metoda za pročišćavanje otpadnih voda je adsorpcija [4]. Najčešće se provodi uz primjenu aktivnog ugljena koji je poznat kao izvrstan adsorbens s velikom adsorpcijskom moći, dostupan je i jednostavan za korištenje, ali ima relativno visoku cijenu što predstavlja ograničavajući čimbenik [5]. Stoga se u novije vrijeme značajni naponi ulažu u pronalazak

novih jeftinijih, a jednako učinkovitih adsorbensa. Najčešće su to neopasni otpadni materijali kojih ima u vrlo velikim količinama, imaju nisku cijenu, visoku adsorpcijsku moć, ali i mogućnost regeneracija. Primjenom otpadnih materijala omogućava se uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda, ali se istovremeno smanjuje njihova količina na odlagalištima te se bar djelomično rješava problem njihovog odlaganja [6]. Otpadni materijali, poznati i kao „zeleni“ adsorbensi koji se obično istražuju, a neki već i koriste, su otpadi različitih industrija: drvne (kora drveta, piljevina), prehrambene (kore citrusa, ljuske orašastih plodova, sjemenka voća, kosti), metalurške (troska, otpadna kalupna mješavina, visokopećni mulj), itd. [7-9]. U ovom radu istraživana je mogućnost adsorpcije octene kise-

*Izlaganje na II. međunarodnoj konferenciji „Cjeloviti pristup okolišu“, 28. svibnja 2021., Sisak, Hrvatska

line na tzv. „zelenim“ adsorbensima od ljusaka jajeta i taloga kave. Osim toga, napravljena je usporedba ispitivanih adsorbensa s najčešće korištenim adsorbensom aktivnim ugljenom.

2. Eksperimentalni dio

U ovom istraživanju korištena su dva tzv. „zeleni“ adsorbensa: ljuske jajeta i talog kave. Osim na zelenim adsorbensima, adsorpcija je provedena i na komercijalnom aktivnom ugljenu, najefikasnijem i najčešće korištenom adsorbensu. Kao adsorbat je korištena octena kiselina. Eksperiment je proveden na način da je 0,5 g adsorbensa stavljeno u kontakt s 25 ml 0,5 mol/l octene kiseline u vremenu od 5, 15, 30 i 60 minuta. Nakon isteka vremena kontakta provedeno je filtriranje preko filtera papira Whatman (plava vrpca). U filtratima je titracijom s 0,1 mol/l natrijevom lužinom određivana koncentracija octene kiseline nakon adsorpcije. Kao indikator je korišten fenolftalein. Iz vrijednosti za početnu i konačnu koncentraciju octene kiseline te iz podataka za masu adsorbensa i volumen adsorbata izračunat je kapacitet adsorpcije prema jednadžbi (1) za svako pojedinačno vrijeme kontakta adsorbens/adsorbat kako bi se dobili podaci o vremenu uspostavljanja ravnoteže:

$$q_t = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (1)$$

gdje je:

q_t – kapacitet adsorpcije u vremenu t , mg/g,

c_0 – početna koncentracija octene kiseline, mol/l,

c_t – koncentracija octene kiseline u vremenu t , mol/l,

m – masa adsorbensa, g,

V – volumen octene kiseline, l.

Osim toga, iz podataka o početnoj i konačnoj koncentraciji octene

kiseline kao i podatka o masi adsorbensa izračunata je učinkovitost adsorpcije za svaki pojedini sustav adsorbens/adsorbat prema jednadžbi (2).

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

gdje je:

E – učinkovitost adsorpcije, %,

c_0 – početna koncentracija octene kiseline, mol/l,

c_e – ravnotežna koncentracija octene kiseline, mol/l,

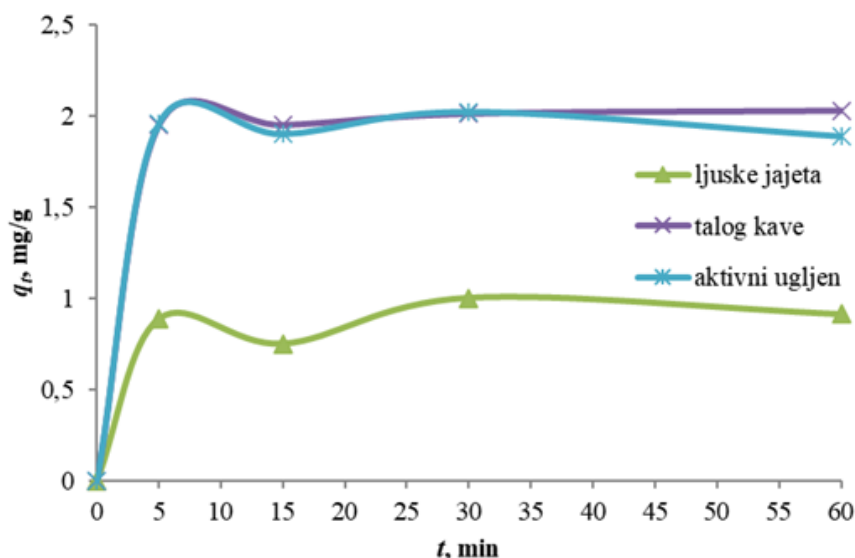
m – masa adsorbensa, g,

V – volumen octene kiseline, l.

3. Rezultati i rasprava

Ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu za sve ispitivane sustave prikazana je na sl.1. Vidljivo je da adsorpcija octene kiseline na ispitivanim adsorbensima ovisi o vremenu kontakta adsorbens/adsorbat. Kapacitet adsorpcije već nakon 5 minuta kontakta značajno raste što ukazuje na vrlo brzu adsorpciju [10]. Na samom početku adsorpcije sva mjesta na površini adsorbensa su nepopunjena, koje molekule octene kiseline vrlo brzo popunjavaju. Daljnjim kontaktom

adsorbens/adsorbat adsorpcija prati linearnu krivulju, brzina je nešto sporija, ali i dalje dolazi do vezanja molekula octene kiseline na površinu adsorbensa. Ravnotežni kapacitet postiže se nakon 30 minuta za sve ispitivane sustave. Nakon toga dolazi do stagniranja (u slučaju adsorpcije na taloga kave) ili opadanja kapaciteta adsorpcije (u slučaju adsorpcije na ljuske jajeta i aktivni ugljen). Do stagnacije kapaciteta adsorpcije vjerojatno dolazi zbog toga što su popunjena sva slobodna mjesta na adsorbensu, ali i zbog mogućnosti da je adsorpcija kemijske prirode, odnosno da su molekule octene kiseline kemijski vezane na površinu adsorbensa što ne omogućava istovremeno otpuštanje i adsorbiranje molekula octene kiseline na površinu adsorbensa. Smanjenje kapaciteta adsorpcije nakon uspostave ravnoteže može ukazivati na istovremenu adsorpciju i desorpciju koja se događa u slučaju fizikalne adsorpcije. Adsorpcija i desorpcija se događaju na način da nema jednakog adsorbiranja i desorbiranja molekula octene kiseline [11]. U ovom slučaju je vjerojatnije da je desorpcija brža, što rezultira smanjenjem kapaciteta adsorpcije.



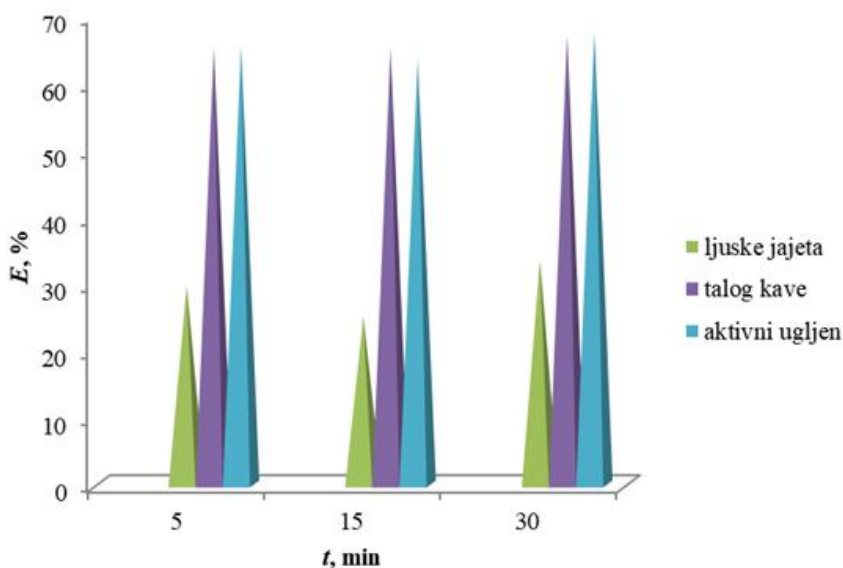
Sl.1 Ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu

Dobiveni rezultati su u skladu s ispitivanjima drugih istraživača [12, 13]. Usporedbom podataka dobivenih za učinkovitost uklanjanja octene kiseline upotrebom navedenih adsorbensa (sl.2) vidljivo je da je učinkovitost uklanjanja octene kiseline pomoću aktivnog ugljena 67,44 %, pomoću taloga kave 67,04 %, a pomoću ljuski jajeta 33,40 %.

Dobiveni rezultati ukazuju da je najbolji adsorbens aktivni ugljen ($E = 67,44 \%$), što je očekivano. Budući da je poznato da aktivni ugljen pokazuje veliku učinkovitost i kao takav se najviše i koristi, u ovom radu je uzet kao referentni materijal na osnovu kojeg je uspoređivana učinkovitost ispitivanih adsorbensa. Iz sl.2 je vidljivo da je učinkovitost taloga kave također vrlo visoka i iznosi 67,04 %, što je blizu učinkovitosti aktivnog ugljika, dok je učinkovitost uklanjanja octene kiseline pomoću ljuski jajeta najniža i iznosi 33,40 %. Usporedbom učinkovitosti tzv. „zelenih“ adsorbensa koji su ispitivani u ovom radu s aktivnim ugljenom može se smatrati da su oba adsorbensa, i talog kave i ljuske jajeta pogodni za adsorpciju octene kiseline. Pretpostavlja se da je moguća upotreba ekonomski prihvatljivijeg „zelenog“ adsorbensa, tj. taloga kave kao zamjena za relativno skup aktivni ugljen što je svakako potrebno potvrditi dodatnim ispitivanjima.

4. Zaključak

Rezultati ispitivanja korištenja otpadnih materijala kao potencijalnih „zelenih“ adsorbensa ukazuju da je moguća njihova primjena u uklanjanju octene kiseline iz vodene otopine. Ravnoteža u ispitivanim sustavima je relativno brza i postiže se za 30 minuta. Adsorpcija se odvija u dva koraka, u prvom brzom i u drugom nešto sporijem. Ovakva



Sl.2 Usporedba učinkovitosti uklanjanja octene kiseline pomoću „zelenih“ adsorbensa i komercijalnog aktivnog ugljena

kinetika adsorpcije vjerojatno ovisi o broju raspoloživih aktivnih mjesta na samom adsorbensu kao i načinu vezanja adsorbens/adsorbat. Usporedba učinkovitosti potencijalnih „zelenih“ adsorbensa i komercijalnog aktivnog ugljena ukazuje na to da su oba ispitivana adsorbensa - talog kave i ljuske jajeta pogodni za primjenu kao adsorbensi za uklanjanje octene kiseline iz vodenih otopina. Talog kave pokazao je znatno višu učinkovitost uklanjanja od ljuski jajeta, koja je vrlo slična učinkovitosti komercijalnog aktivnog ugljena.

Literatura:

- [1] Aziz S.S. *et al*: Adsorption Studies of Acetic Acid Removal from Waste Water Using Seeds of Brassica Nigra, International Journal of Engineering Research and Application 7 (2017.) 8, 1-3.
- [2] Višić I. Zagrebački ekološki iskorak u novo tisućljeće, Građevinar 53 (2001.) 4, 191-203
- [3] Bui X., C. Chiemchaisri: Water and Wastewater Treatment Technologies, Springer, Singapore, 2019.
- [4] Lakherwal D. Adsorption of Heavy Metals: A Review, International Journal of Environmental Research and Development 4 (2014.) 1, 41-48
- [5] Nguyen L.H., T.M.P. Nguyen: Treatment of Hexavalent Chromium Contaminated Wastewater Using Activated Carbon Derived from Coconut Shell Loaded by Silver Nanoparticles: Batch Experiment, Water, Air, & Soil Pollution 230 (2019.) 68, 1-14
- [6] Naushad M., S. Rajendran: Green Methods for Wastewater Treatment Springer, Singapur, 2019.
- [7] Glavaš Z., A. Štrkalj: Kinetic study of adsorption of heavy metals on blast furnace slag, The Holistic Approach to Environment 8 (2018.) 3, 67-73
- [8] Štrkalj A. *et al*: 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

- [9] Rađenović A. *et al*: Removal of Ni^{2+} from aqueous solution by blast furnace sludge as an adsorbent, *Desalination and water treatment* 21 (2010.) 1/3, 286-294
- [10] Lv N. *et al*: Study of the Kinetics and Equilibrium of the Adsorption of Oils onto Hydrophobic Jute Fiber Modified via the Sol-Gel Method, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15 (2008), 1-14
- [11] Aarden F.B. Adsorption onto Heterogeneous Porous Materials, Equilibrium and Kinetics, Technische Universiteit, Eindhoven 2001
- [12] Ozkaya B.: Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and comparison of isotherm models, *Journal of Hazardous Materials B* 129 (2006), 158-163
- [13] Scholl S. *et al*: Adsorption and desorption kinetics in activated carbon, *Gas Separation & Purification* 7 (1993) 4, 207-212

SUMMARY

“Green” adsorbents in the wastewater treatment service

G. Rajković, A. Štrkalj, Z. Glavaš

In this study, the adsorption of acetic acid on the so-called "green" adsorbents was studied. Waste materials, i.e. eggshells and coffee grounds were used as adsorbents. In addition, activated carbon was used to compare the adsorption efficiency with "green" adsorbents. The obtained results showed that the equilibrium time of all studied adsorbents is achieved in 30 minutes. By comparing the adsorption efficiency of acetic acid on the tested adsorbents, it was shown that their use as cheap adsorbents under the tested conditions is possible. The coffee grounds showed a relatively high adsorption efficiency, very similar to the adsorption efficiency obtained when using the commercial and most commonly used adsorbent, i.e. activated carbon.

Keywords: adsorption, "green" adsorbents, acetic acid

University of Zagreb Faculty of Metallurgy

Sisak, Croatia

e-mail: strkalj@simet.unizg.hr

Received May 31, 2021

„Grüne“ Adsorbentien in der Abwasserbehandlung

In dieser Studie wurde die Adsorption von Essigsäure an den so genannten "grünen" Adsorbentien untersucht. Als Adsorptionsmittel wurden Abfallstoffe, d.h. Eierschalen und Kaffeesatz, verwendet. Darüber hinaus wurde Aktivkohle verwendet, um die Adsorptionseffizienz mit "grünen" Adsorptionsmitteln zu vergleichen. Die erzielten Ergebnisse zeigten, dass die Gleichgewichtszeit aller untersuchten Adsorbentien in 30 Minuten erreicht wird. Durch den Vergleich der Adsorptionseffizienz von Essigsäure auf den getesteten Adsorbentien wurde gezeigt, dass ihre Verwendung als billige Adsorbentien unter den getesteten Bedingungen möglich ist. Der Kaffeesatz zeigte eine relativ hohe Adsorptionseffizienz, die der Adsorptionseffizienz bei Verwendung des handelsüblichen und am häufigsten verwendeten Adsorptionsmittels, d. h. Aktivkohle, sehr ähnlich war.