

X Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem  
„METALNI I NEMETALNI MATERIJALI“ Bugojno, BiH, 24-25. april 2014.

**ODREĐIVANJE DISTRIBUCIJSKIH KOEFICIJENATA  
ADSORPCIJSKIH SUSTAVA OTPADNA ČELIČNA SAČMA / IONI  
TEŠKIH METALA**

**DETERMINATION OF DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF  
ADSORPTION SYSTEMS WASTE STEEL SHOT / HEAVY METAL  
IONS**

Anita Štrkalj<sup>1</sup>, doc. dr. sc., Zoran Glavaš<sup>1</sup>, izv. prof. dr. sc., Krešimir Maldini<sup>2</sup>, dipl. ing.,  
Damir Hršak<sup>1</sup>, prof. dr. sc., Ivica Šipuš<sup>3</sup> dipl. ing.

<sup>1</sup> Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet  
Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Hrvatska

<sup>2</sup> Hrvatske vode  
Glavni vodnogospodarski laboratorij  
Ulica grada Vukovara 220, 10000 Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup> Jadranski naftovod d. d.  
Miramarska 24, 10000 Zagreb, Hrvatska

**Kategorizacija rada:** Originalni naučni rad

**SAŽETAK**

Čelična sačma koristi se u ljevaonicama kao sredstvo za mehaničko čišćenje odljevaka. Uslijed habanja (mehaničkog oštećenja) sačma se dimenzijski mijenja, te nakon određenog vremena upotrebe postaje neupotrebljiva za postupak sačmarenja i prema tome otpad. Istraživanja su pokazala da ta vrsta otpada ima dobra adsorpcijska svojstva, pa je zbog toga pogodan adsorbens za uklanjanje teških metala iz vodenih otopina. U ovom radu određeni su postotci adsorpcije i distribucijski koeficijenti adsorpcijskih sustava otpadna čelična sačma / Cr (VI) ioni i otpadna čelična sačma / Ni (II) ioni.

**Ključne riječi:** otpadna čelična sačma, Cr (VI) ioni, Ni (II) ioni, postotak adsorpcije, distribucijski koeficijent

**ABSTRACT**

Steel shot is used in foundries as a means for mechanical cleaning of castings. Due to wear (mechanical damage) there is a change in size of shot. After some time of use steel shot it becomes unusable for shot blasting process and becomes waste. Studies have shown that this type of waste has good adsorption properties and it is suitable adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions. In this study, the percentages of adsorption and distribution coefficients of adsorption systems of waste steel shot / Cr (VI) ions and waste steel shot / Ni (II) ions were determined.

**Keywords:** waste steel shot, Cr (VI) ions, Ni (II) ions, percentage of adsorption, distribution coefficient

## 1. UVOD

Adsorpcija predstavlja metodu pri kojoj kontaktom tekućine ili plina s nekom krutom površinom dolazi do separacije komponenata tekućine. Kruti materijali (adsorbensi) imaju sposobnost vezanja određenih komponenti. Takvi materijali su najčešće tvari s velikim brojem finih pora [1, 2]. Materijali koji se komercijalno koriste (npr. aktivni ugljen) često su vrlo skupi. Danas se provodi sve više ispitivanja u kojima se koriste različiti otpadni produkti ili industrijski nusprodukti kao mogući adsorbensi. Upotreba otpada je znatno jeftinija, a osim toga smanjuje se i njegova količina na odlagalištima [3, 4].

Razni otpadni materijali pokazali su se kao dobri adsorbensi za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [5, 6]. Naime otpadne vode različitih grana industrije poput tekstilne, kemijske, metalurške, farmaceutske i sl. opterećene su znatnim količinama teških metala. Teški metali su važan čimbenik u prirodi, jer o njima ovisi bioraznost. Sudjeluju u mnogim procesima važnim za normalno funkcioniranje živih organizama. Međutim, ukoliko je njihova koncentracija povećana mogu štetno utjecati na životinje, ali i na čovjeka. Budući da su teški metali u prirodi prisutni u niskim koncentracijama, dovoljan je i mali dodatak antropogenog porijekla da im se koncentracija poveća i za nekoliko jedinica, što ih čini potencijalno opasnim za žive organizme. Upravo iz tog razloga potrebno je kontrolirati koncentraciju teških metala u vodenim tokovima, te njihov višak adekvatno uklanjati [7].

Istraživanja su pokazala da se kao dobar adsorbens za uklanjanje teških metala iz vodenih otopina može upotrijebiti i otpadna čelična sačma [8]. Ovaj adsorbens je otpadni materijal koji nastaje u ljevaonicama prilikom mehaničkog čišćenja odljevaka. Uslijed habanja (mehaničkog oštećenja) sačma se dimenzijski mijenja, te nakon određenog vremena upotrebe postaje neupotrebljiva za postupak sačmarenja i prema tome otpad.

U ovom radu određen je koeficijent distribucije i postotak adsorpcije otpadne čelične sačme - potencijalnog adsorbensa za uklanjanje iona nikla i kroma iz vodenih otopina.

## 2. MATERIJALI I METODE

Uzorci koji su korišteni kao adsorbens uzeti su u ljevaonici čeličnog lijeva. Uzorci predstavljaju otpad koji nastaje prilikom sačmarenja odljevaka. Nakon što se odljevci izvade iz pješčanih kalupa s njih je potrebno ukloniti ostatke kalupne mješavine i odgora. Uklanjanje se provodi udaranjem čelične sačme. Budući da čelična sačma udara velikom brzinom dolazi do njezinog habanja.

Otopine koje su korištene kao adsorbati pripremljene su otapanjem njihovih soli analitičke čistoće. Otopina Ni (II) iona početne koncentracije od 1000 mg/L pripremljena je otapanjem  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u destiliranoj vodi. Radne otopine dobivene su razrjeđivanjem otopine od 1000 mg/L na koncentracije od 50, 100, 200, 300, 400 i 500 mg/L i kao takve korištene za ispitivanja. Na isti način pripremljene su i otopine Cr (VI) iona. Kao sol za pripremu navedene otopine korišten je  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Adsorpcijska svojstva čelične sačme praćena su batch metodom. Uzorci čelične sačme veličine čestica 0,5 - 0,85 mm odvagani su u plastične posudice. Mase od po 1g sačme bile su u kontaktu sa 50 mL otopine nikla koncentracija 50 - 500 mg/L . Na isti način proveden je adsorpcijski eksperiment s otopinom Cr (VI) iona.

Koncentracije otopina nakon adsorpcije određivane su na atomskom adsorpcijskom spektrometru s grafitnom pećnicom. Budući da su koncentracije otopina daleko iznad onih koje se mogu odrediti grafitnom tehnikom, provedeno je razrjeđivanje u odmjernim tikvicama (1 ml otopine metalnih iona u tikvici od 100 ml). Za otopine čija je koncentracija i nakon ovog razrjeđenja bila veća od onih koje se mogu određivati grafitnom tehnikom provedeno je

automatsko razrjeđivanje u atomskom apsorpcijskom spektrometru. Određivanje koncentracije provedeno je pri sljedećim uvjetima (tablica 1):

Tablica 1. Temperaturni program za određivanje koncentracije nikla u otopinama nakon adsorpcije (valna duljina 232 nm)

STUPANJ	TEMP / °C	RAMP / °C s <sup>-1</sup>	HOLD /s
Sušenje	90	5	20
Sušenje	105	3	20
Sušenje	110	2	10
Piroliza	1400	1400	20
AZ	1400	0	6
Atomizacija	2600	1000	4
Čišćenje	2650	500	4

Tablica 2. Temperaturni program za određivanje koncentracije kroma u otopinama nakon adsorpcije (valna duljina 257,9 nm)

STUPANJ	TEMP / °C	RAMP / °C s <sup>-1</sup>	HOLD /s
Sušenje	90	5	20
Sušenje	105	3	20
Sušenje	110	2	10
Piroliza	1400	1400	10
AZ	1400	0	6
Atomizacija	2450	1300	5
Čišćenje	2550	500	4

Svi eksperimenti su provedeni na sobnoj temperaturi uz vrijeme kontakta adsorbens-adsorbat od 240 minuta.

Iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije, mase uzorka i volumena otopina računati su koeficijenti distribucije ( $K_D$ ) i postotak adsorpcije (%A) prema sljedećim jednadžbama:

$$K_D = \frac{c_o - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\%A = \frac{100K_D}{K_D + \frac{m}{V}} \quad (2)$$

gdje su:

$c_0$  i  $c_e$  - koncentracija metalnih iona u otopini prije i nakon adsorpcije (mg/L),  $V$  - volumen otopine metalnih iona (mL),  $m$  - masa adsorbensa (g).

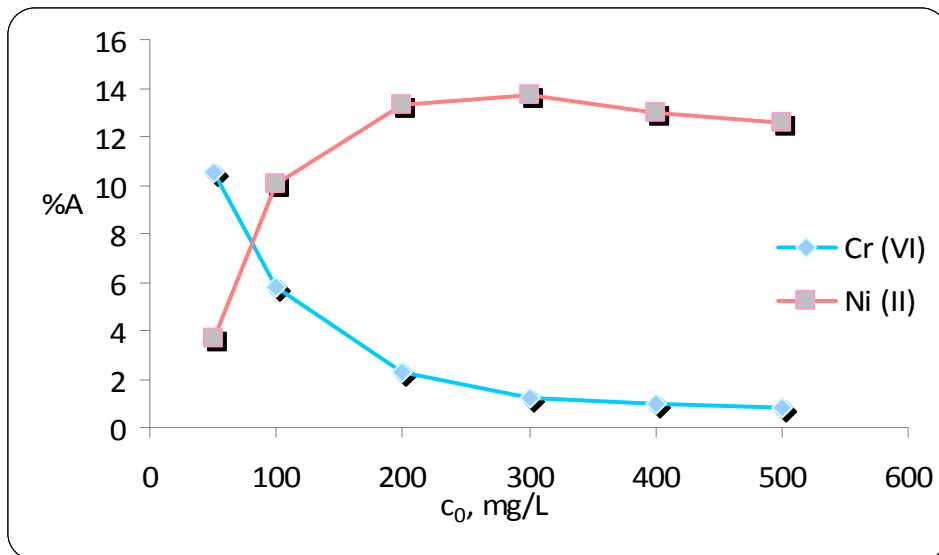
### 3. REZULTATI I RASPRAVA

U tablici 3 navedene su koncentracije iona nikla i kroma u otopinama prije ( $c_0$ ) i nakon adsorpcije ( $c_e$ ).

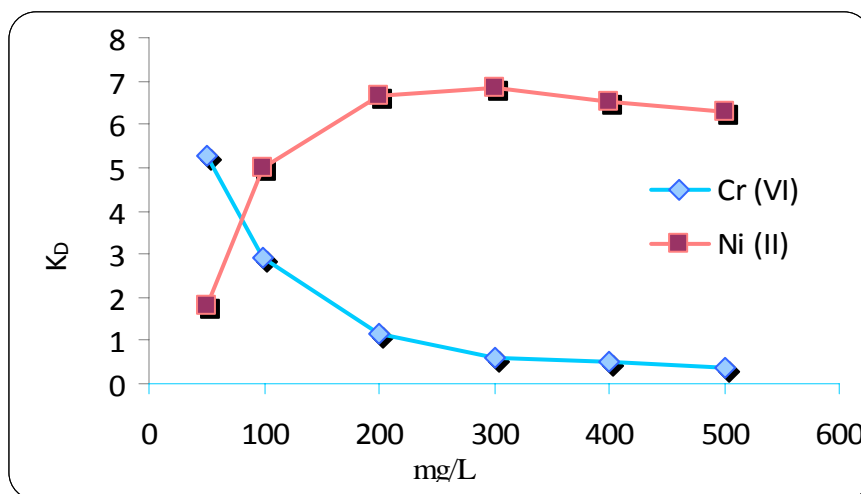
Tablica 3. Koncentracije iona nikla i kroma u otopinama prije ( $c_0$ ) i nakon adsorpcije ( $c_e$ ).

KONCENTRACIJA IONA NIKLA, mg/L		KONCENTRACIJA IONA KROMA, mg/L	
$c_0$	$c_e$	$c_0$	$c_e$
50	48,24532	50	45,22376
100	90,89238	100	94,49742
200	176,5207	200	195,5518
300	263,8202	300	296,3953
400	353,9606	400	396,079
500	444,2263	500	496,1258

Na slici 1 prikazana je ovisnost postotka adsorpcije o početnoj koncentraciji metalnih iona. Slika 2 prikazuje ovisnost koeficijenta distribucije o početnoj koncentraciji metalnih iona.



Slika 1. Ovisnost postotka adsorpcije o početnoj koncentraciji Ni (II) i Cr (VI) iona.



Slika 2. Ovisnost koeficijenta distribucije o početnoj koncentraciji Ni (II) i Cr (VI) iona.

Iz slike 1 vidljivo je da se postotak adsorpcije Ni (II) iona na otpadnoj čeličnoj sačmi kreće do 12,06 % što je zadovoljavajuće u odnosu na druge adsorbense [9, 10, 11]. Nešto je niži

postotak adsorpcije Cr (VI) iona i maksimalno iznosi 9,55 %. Na osnovi dobivenih vrijednosti može se zaključiti da se otpadna čelična sačma može uspješno koristiti kao adsorbens za uklanjanje Ni (II) i Cr (VI) iona iz vodenih otopina.

Koeficijent distribucije ukazuje na učinkovitost adsorpcijskog procesa. Ovaj koeficijent daje poveznicu između mase adsorbensa, volumena otopine metalnih iona te koncentracije metalnih iona u otopini prije i nakon adsorpcije [12, 13]. Porastom koncentracije Cr (VI) iona u otopini smanjuje se koeficijent distribucije (slika 2). Budući da je smanjenje koeficijenta distribucije proporcionalno učinkovitosti procesa adsorpcije, može se uočiti i istovremen pad postotka adsorpcije. Pretpostavka je da do ovih pojava dolazi uslijed smanjenja slobodnih mjesta na adsorbensu na koje bi se vezali ioni Cr (VI). Na samom početku adsorpcijskog procesa na adsorbensu su sva potencijalna mjesta vezanja adsorbata slobodna. Porastom koncentracije sve veći broj iona Cr (VI) nalazi se u otopini i tijekom adsorpcijskog procesa zaposjedaju slobodna mjesta na adsorbensu. Porastom koncentracije smanjuje se broj slobodnih mjesta što rezultira smanjenjem koeficijenta distribucije i postotka adsorpcije. Rezultati ukazuju da je većina slobodnih mjesta zauzeta već pri koncentraciji od 50 mg/L.

Kod Ni (II) iona događa se obrnuti proces. Porastom koncentracije do 300 mg/L raste koeficijent distribucije, a sukladno s tim postotka adsorpcije. Porastom koncentracije Ni (II) iona iznad 300 mg/L i koeficijent distribucije i postotka adsorpcije počinju lagano opadati što ukazuje na zasićenje površine adsorbensa ionima nikla, odnosno na smanjenje slobodnih mjesta na otpadnoj čeličnoj sačmi na koje bi se mogli vezati ioni nikla.

Petrov i suradnici [14] smatraju da je ionski potencijal metalnih iona najznačajniji faktor koji određuje adsorpcijski proces. Budući da je ionski potencijal Cr (VI) iona manji od ionskog potencijala Ni (II), ioni nikla imaju bolju mogućnost vezanja na površinu adsorbensa.

#### **4. ZAKLJUČAK**

Nakon provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata zaključeno je sljedeće:

- Postotak adsorpcije Ni (II) i Cr (VI) iona na otpadnoj čeličnoj sačmi je relativno visok. Najveći postotak adsorpcije Ni (II) iona dobiven je kod početne koncentracije 300 mg/L, a Cr (VI) iona kod 50 mg/L. Navedeno ukazuje na dobra adsorpcijska svojstva otpadne čelične sačme za spomenute ione.
- Koeficijent distribucije raste s porastom početne koncentracije Ni (II) iona u otopini. Nakon porasta koncentracije iznad 300 mg/L smanjuje se koeficijent distribucije, što ukazuje na sve veću zaposjednutost slobodnih mjesta na otpadnoj čeličnoj sačmi porastom početne koncentracije Ni (II) iona u otopini.
- Koeficijent distribucije opada s porastom početne koncentracije Cr (VI) iona u otopini. Razlog tome je mali ionski potencijal Cr (VI) iona, što uzrokuje smanjenu vezanost na površinu adsorbensa u odnosu na Ni (II) ione.
- Postotak adsorpcije raste, tj. pada sukladno rastu ili padu koeficijenta distribucije za ispitivani sustav.

#### **5. LITERATURA**

- [1] Aarden F. B.: Adsorption onto Heterogeneous Porous Materials, Equilibrium and Kinetics, Technische Universiteit, Eindhoven 2001.
- [2] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing, K.: Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London 1999.

- [3] Zavvar Mousavi H., Seyedi S. R.: Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(2011)1, 195-202.
- [4] Mohd R., Othman S., Rokiah H., Anees A.: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177(2010), 70–80.
- [5] Olayinka O. K., Oyedeji O. A., Oyeyiola O. A.: Removal of chromium and nickel from aqueous solution by adsorption on modified coconut husk, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 3(2009)10, 286-293.
- [6] Beh C. L., Chuah L., Choong T.S.Y., Zakwan M., Kamarudzaman B., Abdan K.: Adsorption Study of Electric Arc Furnace Slag for the Removal of Manganese from Solution, *American Journal of Applied Sciences*, 7(2010)4, 442-446.
- [7] Nordberg G. F., Fowler B. A., Friberg L.: *Handbook of Toxicology of Metals*, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.
- [8] Štrkalj A., Rađenović A., Malina J.: Upotreba otpadne čelične sačme kao potencijalnog adsorbensa, *Proceedings of 11<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Foundry Industry-Significance and Future Challenges*, ur. F. Unkić, Metalurški fakultet, Opatija, 2011, CD-ROM izdanje, 390-396.
- [9] Šipuš I., Štrkalj A., Glavaš Z.: Removal of Cr (VI) ions from aqueous solution using foundry waste material: Kinetic and equilibrium studies, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 51(2012)4, 413-418.
- [10] Kučić D., Markić M., Briški F.: Ammonium adsorption on natural zeolite (clinoptilolite): adsorption isotherms and kinetics modeling, *The Holistic Approach to Environment*, 2(2012)4,145-158.
- [11] Gupta S.S., Bhattacharyya K. G.: Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(2012), 6698-6723.
- [12] Qadee R., Hanif J.: Kinetic of Zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions, *Carbon*, 32(1994)8, 1433-1439.
- [13] Oquz E.: Thermodynamic and kinetic investigation of  $\text{PO}_4^{3-}$  adsorption blast furnace sludge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2005), 62-67.
- [14] Petrov N., Budinova T., Khavesov Y. K.: Adsorption of the ions of Zinc, Cadmium, copper and lead on oxidized antracite, *Carbon*, 30(1992), 135-139.