

Primjena otpadnih materijala za uklanjanje octene kiseline iz vodenih otopina

Rajković, Gerda

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:115:856303>

Rights / Prava: [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Gerda Rajković

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Gerda Rajković

**Primjena otpadnih materijala za uklanjanje octene kiseline iz
vodenih otopina**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Suvoditelj: doc.dr.sc. Vesna Ocelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Predsjednik: prof.dr.sc. Damir Hršak

Član prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Član: doc.dr.sc. Vesna Ocelić Bulatović

Član: prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Član: prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Sisak, rujan 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Gerda

PREZIME: Rajković

MATIČNI BROJ: BE 3666/18

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Primjena otpadnih materijala za uklanjanje octene kiseline iz vodenih otopina

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 1. rujna 2021.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Zahvaljujem se mentorici završnog rada prof.dr.sc. Aniti Štrkalj na razumijevanju, savjetima, korekcijama i uputama koje sam primjenjivala prilikom izrade završnog rada. Također hvala mojoj obitelji i priateljima koji su mi bili podrška tijekom studiranja.

PRIMJENA OTPADNIH MATERIJALA ZA UKLANJANJE OCTENE KISELINE IZ VODENIH OTOPINA

SAŽETAK

Onečišćenje vode je jedan od gorućih problema s kojim se čovječanstvo danas suočava, nažalost prvenstveno zbog neodgovornog ponašanja te nepropisnog zbrinjavanja otpada. U vodene sustave dnevno se ispuštaju velike količine različitih otpadnih tvari kao što su organski, anorganski i radioaktivni otpad. Različiti oblici onečišćenja vode štetno djeluju na eko – sustav, te poslijedično na ljudsko zdravlje. Zbog kontaminacije, otpadne vode zahtijevaju dodatno pročišćavanje prije ulaska u sustave ribnjaka, potoka ili rijeka. Postoje različiti stupnjevi i metode pročišćavanja otpadnih voda, a najefikasnija je adsorpcija. Cilj ovog rada je usmjeren na adsorpciju octene kiseline iz vodenih otopina primjenom otpadnih materijala kao što su troska, anodna prašina, ljske jajeta, talog kave i aktivni ugljen.

Ključne riječi: voda, otpadne vode, onečišćenje, adsorpcija, octena kiselina

APPLICATION OF WASTE MATERIALS FOR REMOVAL OF ACETIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

Water pollution is one of the burning problems that humanity is facing today, unfortunately, mainly due to irresponsible behavior and improper waste disposal. Large amounts of various waste materials such as organic, inorganic and radioactive waste are released daily into water systems. Various forms of water pollution have a detrimental effect on the ecosystem, and consequently on human health. Due to contamination, wastewater requires additional treatment before entering the systems of ponds, streams or rivers. There are varying degrees and methods of wastewater treatment, and the most effective is adsorption. The aim of this paper is focused on adsorption of acetic acid from aqueous solutions using waste materials such as slag, anode dust, egg shells, coffee grounds and activated coal.

Keywords: water, wastewater, pollution, adsorption, acetic acid

SADRŽAJ

1.UVOD	1
2.TEORIJSKI DIO	2
2.1.Otpadne vode	2
2.1.1.Izvori onečišćenja voda	2
2.2.Metode pročišćavanja otpadnih voda	6
2.2.1.Primarno pročišćavanje otpadnih voda	6
2.2.2.Sekundarno pročišćavanje otpadnih voda	8
2.2.2.1.Pročišćavanje otpadnih voda aktivnim muljem	8
2.2.2.2.Pročišćavanje otpadnih voda u oksidacijskim ribnjacima	9
2.2.3.Tercijarno pročišćavanje otpadnih voda	10
2.2.3.1.Adsorpcija	11
3.EKSPERIMENTALNI DIO	14
4.REZULTATI I RASPRAVA	16
5.ZAKLJUČAK	18
6.LITERATURA	19
ŽIVOTOPIS	21

1.UVOD

Voda je tvar koja je sastavljena od kemijskih elemenata kisika i vodika te se u prirodi nalazi u krutom, tekućem i plinovitom stanju. Oko tri četvrtine Zemljine površine prekriveno je vodom od čega oko 97 % ukupne vodene mase čini morska voda koja se koristi samo za određene namjene. Slatka voda na Zemlji čini tek 3 % ukupne vodene mase, te je od toga 78 % vode u obliku leda pa je ostatak vode koji se može upotrebljavati za vodoopskrbu stanovništva i druge potrebe razmjerno mali. Zaštita vodenih zaliha kao i poboljšanje onečišćenih voda je uvjet za opstanak života na Zemlji. Onečišćenje vode je jedna od najgorih katastrofa s kojom se čovječanstvo suočava, uglavnom zbog neodgovornog ponašanja prema okolišu. U vodene sustave dnevno se ispuštaju velike količine organskih, anorganskih i radioaktivnih otpadnih tvari. Različiti oblici onečišćenja vode imaju loše učinke na eko – sustav, kao i na ljudsko zdravlje. Jedna od primarnih briga uzrokovanih onečišćenjem vode je dostupnost čiste pitke vode. Patogeni koji se prenose vodom u obliku bakterija i virusa glavni su uzrok bolesti od kontaminirane pitke vode. Bolesti koje se šire onečišćenom vodom uključuju kolera i tifus. Važno je istaknuti, prema statistici, svake godine oko 800000 smrtnih slučajeva uzrokovano je bolestima koje se prenose vodom.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. Otpadne vode

Otpadne vode su vode koje potječu iz tvornica, industrijskih pogona, poljoprivrednih djelatnosti i kućanstava. Sadrže otpadne tvari koje mogu biti otopljene ili emulgirane u vodi. Voda koja sadrži nečistoće nije prikladna za ljudsku uporabu. Do onečišćenja vode može doći mnoštvom različitih onečišćivača kao što su nafta, plastika, teški metali, gnojiva, tvari za zaštitu bilja, patogeni mikroorganizmi i sl. Ispuštanjem otpadnih voda koje nisu prethodno pročišćene putem kanalizacijskih sustava ili ispiranjem tla može doći do onečišćenja okoliša tj. do onečišćenja vodenog sustava u koji dospijevaju [1-3].

2.1.1 Izvori onečišćenja voda

Industrijski otpad definira se kao otpad koji je nastao u proizvodnim ili industrijskim procesima te taj otpad u svome sastavu sadrži onečišćujuće i/ili otrovne tvari koje mogu uzrokovati onečišćenje vode, zraka i tla.

Otpad nastao u proizvodnom procesu najčešće sadrži onečišćujuće tvari poput sumpora, azbesta, žive, olova, nitrata i mnogih drugih opasnih tvari. Industrijski otpad stvara problem još od industrijske revolucije. Nepropisno upravljanje otpadom može izazvati opasne zdravstvene i ekološke posljedice, npr. konzumiranjem vode u kojoj se nalaze azbestna vlakna dolazi do posljedica za ljudsko zdravlje tj. može doći do pojave teških bolesti kao što su karcinom pluća, crijeva i jetara. Postoji mnogo načina za smanjenje otpada u industrijskim procesima, a neka od njih su: vratiti otpadni materijal u izvorni proces, koristiti otpadni materijal kao zamjenu za sirovinu u drugom procesu, obraditi otpadni materijal kao proizvod i sl., te se time nastali otpad reciklira i tako može doći do smanjenja onečišćenja vode [4].

Unatoč tome, mnoga industrijska postrojenja koriste slatku vodu za transport nastalog otpada u oceane, rijeke i jezera [5]. Nakon što biorazgradive tvari koje se nalaze u industrijskom otpadu uđu u vodena tijela kao što su mora ili rijeke, postaju izvor hrane za mikroorganizme u vodi. Tijekom raspadanja biorazgradivih tvari troši se kisik u vodi te time potiče rast anaerobnih mikroorganizama koji mogu biti štetni za ljude i morske životinje. Nedostatak kisika oštećuje vodeno stanište i čini vodu nepogodnom za konzumaciju [6].

Osim onečišćenja vode industrijskim otpadom vrlo često je i onečišćenje mikroplastikom. Analize voda u cijelom svijetu ukazuju da je mikroplastika sve više prisutna u morskim i slatkovodnim ekosustavima. Tijekom vremena, plastični proizvodi se raspadaju na manje čestice koje se pretvaraju u mikroplastiku te se ona oslobađa u okoliš u obliku malih čestica. Mikroplastika ulazi u vodena tijela različitim putevima, uključujući istjecanje s kontaminiranog područja, kroz komunalne otpadne vode i atmosferskim taloženjem. Mikro-vlakna su najzastupljenija vrsta mikroplastike u otpadnim i slatkim vodama. Identificirani su u crijevnom traktu zooplaktona, dagnji i riječnih organizama. U Sjevernoj Americi i Europi stotine tisuća tona mikroplastike onečišćuje tla i podzemne vode kroz kanalizacijski mulj [7]. Oko osam milijuna tona plastike baca se u oceane svake godine. Istraživanja pokazuju da će do 2050. godine u oceanu biti više plastike nego ribe.

Istraživači u Švedskoj su otkrili da mlade ribe više jedu mikroplastiku nego planktone te da zbog toga može doći do njihovog sporog rasta ili čak smrti [8].

Oceani se svakodnevno onečišćuju i naftom zbog njenog izlijevanja, rutinskog transporta i odljevanja. Izljevanje naftne čini oko 12% nafte koja ulazi u ocean. Veliki problem čini izljevanje nafte iz tankera (slika 1) jer se tako velika količina nafte izljeva na jedno mjesto.



Slika 1. Izljevanja naftnog tankera u ocean [9]

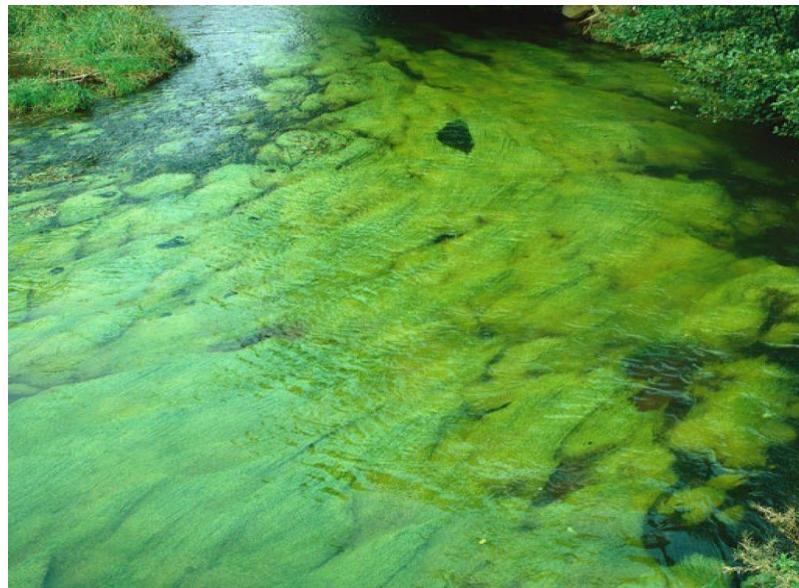
Izljevanje nafte može biti katastrofalno za morske životinje kao što su ptice, ribe i morske vidre. Masne tvari se ne mogu otopiti u vodi te se tako stvara gusti mulj u vodi. Nastali gusti mulj guši ribe (slika 2a), hvata se na perje morskih ptica i onemogućava njihov let (slika 2b) [10].



Slika 2. Utjecaj nafte a) na ribe, b) na ptice [11,12]

Vode koje se ispuštaju u kanalizacijski sustav u svome sastavu sadrže fekalije, urin, otpad od pranja rublja, otpad od pripreme hrane i sl. Ako se voda ne obradi prije ispuštanja u prirodne recipijente dolazi do kontaminacije okoliša te može doći i do bolesti poput tifusa.

Voda iz kanalizacijskog sustava se tretira u postrojenjima koja služe za pročišćavanje vode, a otpad se često ispušta u more [13]. Posljedica ispuštanja neobrađenih otpadnih voda često izaziva prirodni fenomen tzv. cvjetanje mora (slika 3). Ovo je prirodna pojava koja nastaje zbog razmnožavanja fitoplanktona te je ona pojačana onečišćenjem iz kućanstava. Cvjetanje toksičnih fitoplanktonskih organizama koji svojim razmnožavanjem uvelike troše kisik može biti uzrok masovnom trovanju ptica, riba pa čak i ljudi. To masovno razmnožavanje može obojiti površinu vode u zeleno, a u posebnim slučajevima u plavo ili crveno. Ovaj fenomen danas privlači sve veću pažnju znanstvenika širom svijeta [14].



Slika 3. Fenomen cvjetanja mora [15]

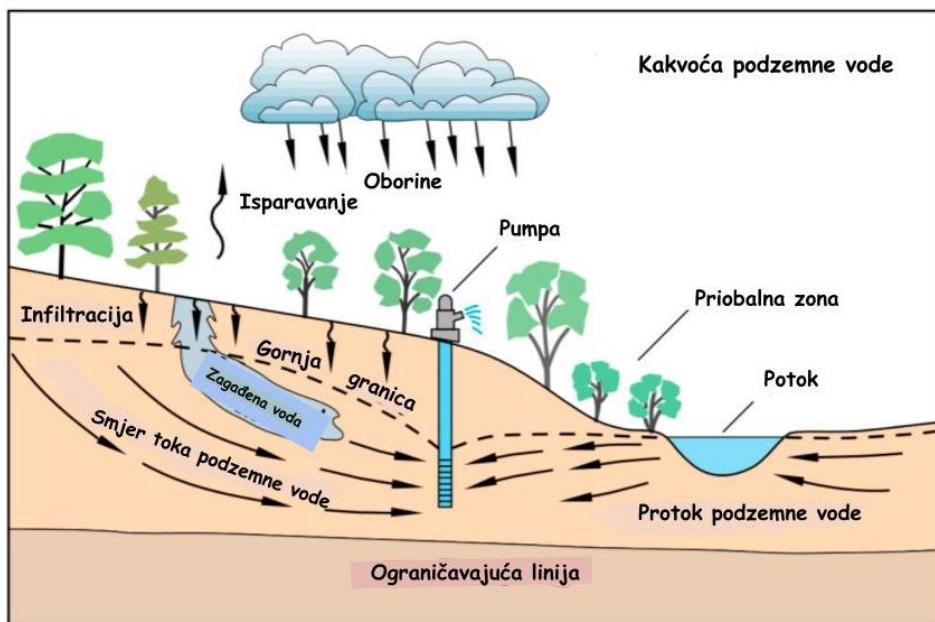
Radioaktivne tvari u vodi mogu biti prirodnog ili umjetnog porijekla. Živi organizmi u normalnim uvjetima prilagođeni su zračenjima prirodnih izvora. Radionuklidi koji se nalaze u otpadnim vodama iz nuklearnih elektrana ulaze u biokemijske procese koncentrirajući se od nižih prema višim organizmima prehrambenog lanca te mogu biti vrlo opasni za ljudsko zdravlje [16]. Otpadne vode s vrlo visokom radioaktivnošću nastaju tijekom prerade nuklearnog goriva te su one često jako kisele. Otpadne vode nastale iz prerade ruda urana nastaju blizu rudnika uslijed ispiranja pjeska i drugog krutog otpada. Ova voda je opasna jer sadrži izotope kao što je radij. Nuklearni otpad mora se propisno zbrinuti kako bi se spriječila bilo kakva nuklearna nesreća što bi moglo rezultirati i zagađenjem voda [17].

U poljoprivredi se koriste različita kemijska sredstva za zaštitu usjeva i povećanje prinosa poput herbicida, insekticida, fungicida i sl. Pesticidi su potencijalno toksični za ljude te mogu imati akutne i kronične učinke na zdravlje, ovisno o načinu i koncentraciji kojoj je osoba izložena. Neki od starijih i jeftinijih pesticida mogu ostati u tlu i vodi godinama te su zbog toga zabranjene u razvijenim zemljama za poljoprivrednu uporabu, ali se nažalost još koriste u zemljama koje su u razvoju. Zaprašivanje usjeva jedna je od mnogo tehnika koja se koristi za širenje pesticida na poljoprivrednim zemljишima (slika 4). Postoji više od 1000 pesticida koji se koriste po cijelom svijetu kako bi poljoprivrednici osigurali da nametnici ne oštete ili unište hranu. Svaki pesticid ima različita svojstva i tehnološke učinke i većina njih može dospjeti u vode [18].



Slika 4. Zaprašivanje usjeva u Sjevernoj Karolini [19]

Navodnjavanje povećava šansu da pesticidi dospiju u podzemne i površinske vode. Pravilno upravljanje navodnjavanjem ključno je kako bi se smanjio rizik od infiltracije pesticida u podzemne vode te kako bi se smanjio štetan utjecaj na korijen biljke. Također, kada pada kiša, pesticidi se mijesaju s kišnicom i slijevaju u kanale, potoke ili rijeke te tako dolazi do štetnih posljedica za vodene životinje (slika 5). Visoke razine padalina povećavaju rizik od kontaminacije vode pesticidima [18].



Slika 5. Shematski prikaz protoka pesticida u podzemne i površinske vode [19]

Octena kiselina, CH_3COOH , je najvažnija karboksilna kiselina koja dolazi u obliku bezbojne tekućine oštrog mirisa, te je važna industrijska kemikalija koja se koristi u proizvodnji fotografskih filmova, ljepila i raznih drugih umjetnih materijala. Octena

kiselina se u kućanstvu koristi za odstranjivanje kamenca, ali se najčešće upotrebljava u prehrambene svrhe, kao ocat. Industrije koje prijavljuju emisije octene kiseline uključuju one koje proizvode papirne proizvode, tekstilne proizvode i kemikalije. Smatra se da su kruta goriva koja se koriste za grijanje i za roštilje najveći izvori emisija octene kiseline. Također, octena kiselina je prirodni proizvod koji rezultira fermentacijom nekih namjernica. Učinci octene kiseline na okoliš ovise o njenoj koncentraciji i trajanju izlaganja. Visoke koncentracije octene kiseline mogu biti štetne za biljke, životinje i ljude, a gutanje viših koncentracija uzrokuje trenutno sagorijevanje usta i grla, poteškoće s disanjem, otežano gutanje, bol u želucu i povraćanje [20-22].

2.2. Metode pročišćavanja otpadnih voda

Otpadna voda u svome sastavu može sadržavati sljedeće tvari [23]:

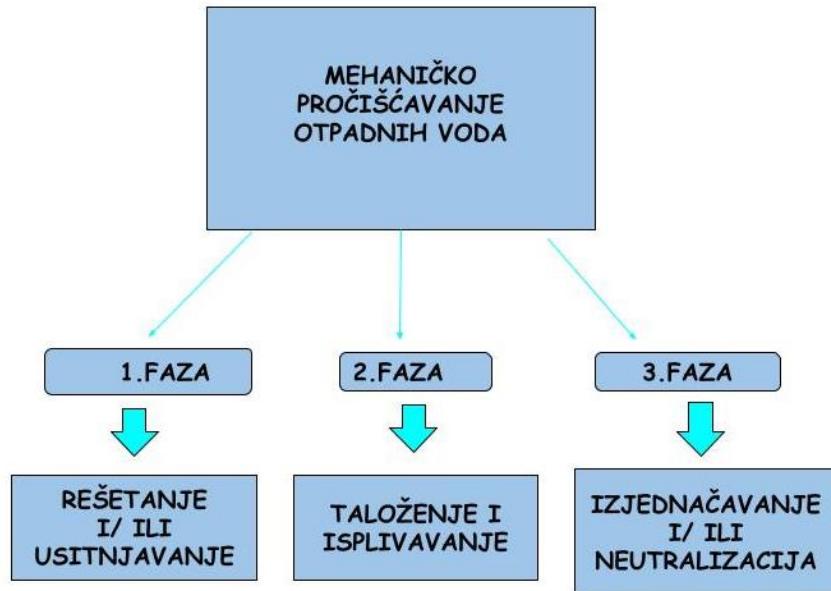
- krupni (površinski) otpad,
- mikroorganizme,
- krutine,
- otrovne i radioaktivne tvari,
- hranjive soli,
- otopljene plinove i sl.

Zbog kontaminacije, otpadne vode zahtijevaju dodatno pročišćavanje prije ulaska u sustave ribnjaka, potoka ili rijeka. Postoje različiti stupnjevi i metode pročišćavanja otpadnih voda. Ovisno o svojstvima otpadne vode, najčešće se provode tri stupnja pročišćavanja, a tu su [23]:

- I. stupanj – primarno pročišćavanje,
- II. stupanj – sekundarno pročišćavanje i
- III. stupanj – tercijarno pročišćavanje.

2.2.1. Primarno pročišćavanje otpadnih voda

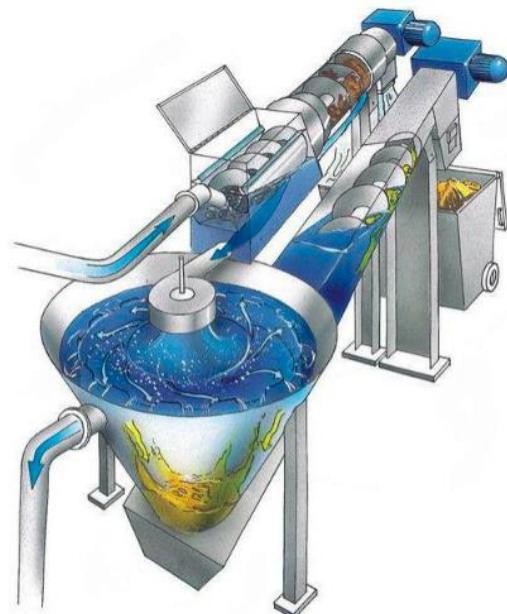
Primarno ili mehaničko pročišćavanje otpadnih voda najčešće se sastoji od tri faze prikazane na slici 6. Kućanska otpadna voda se najčešće pročišćava prvom i drugom fazom, dok se treća faza primjenjuje za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda [23].



Slika 6. Faze primarnog ili mehaničkog pročišćavanja otpadnih voda

Ovisno o načinu podjele postupaka pročišćavanja, rešetanje i usitnjavanje se ponekad smatra primarnim, a ponekad prethodnim načinom pročišćavanja.

Rešetanje je proces u kojem se uklanjuju krupne tvari kao što su lišće, grane, krpe i sl. te se ono odvija na rešetkama. Učinak rešetanja ovisi o slobodnom otvoru među rešetkama. Usitnjavanje otpadnih tvari iz otpadne vode je proces u kojem se krupne otpadne tvari usitne na čestice veličine od 3 do 8 mm. Usitnjavanje otpadnih tvari se obavlja usitnjivačima [23]. Taloženje se u mehaničkoj metodi pročišćavanja voda primjenjuje za izdvajanje pijeska mineralnog porijekla i ono se odvija u pjeskolovu prikazanom na slici 7. To je potrebno kako bi se zaštitali rotori crpki te ostali dijelovi uređaja. Pijesak koji ostane na pjeskolovima može se pohraniti i kasnije koristiti u cestogradnji [23, 24].



Slika 7. Pjeskolov [24]

Isplivavanje je proces koji se koristi za uklanjanje masti i ulja. Temelji se na kretanju čestica raspršenih u vodi kojima je gustoća manja od gustoće vode. Razlikuje se prirodno i stimulirano isplivavanje. Prirodno isplivavanje se ostvaruje kod čestica kojima je gustoća manja od gustoće vode, dok se stimulirano isplivavanje ostvaruje najčešće upuhivanjem komprimiranog zraka u obliku sitnih mjehurića koji se lijepe na čestice gustoće veće od gustoće vode te one tako isplivavaju na površinu.

Izjednačavanje je proces koji je primjereno za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda te se on temelji na zadržavanju otpadnih voda u spremniku radi izjednačavanja temeljnih svojstva vode. Vrijeme zadržavanja otpadne vode u spremniku ovisi o industrijskim procesima i ne može biti kraće od trajanja cjelokupnog ciklusa. Kako bi se spriječio nastanak taloženja i radi boljeg miješanja vode upotrebljavaju se mehaničke miješalice i primjenjuje se areacija. Upuhivanjem zraka dolazi do brže biološke i kemijske oksidacije otpadnih tvari.

Neutralizacija je proces koji se postiže miješanjem otpadnih voda iz različitih pogona, miješanjem kiselih i lužnatih otpadnih voda ili dodavanjem reagensa. Obično se natrijeva lužina dodaje u kisele, a sumporna kiselina u lužnate vode [23].

2.2.2. Sekundarno pročišćavanje otpadnih voda

Za uklanjanje svih onečišćenja primjenjuju se viši stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda tj. koriste se biološko i/ili fizikalno – kemijsko pročišćavanje.

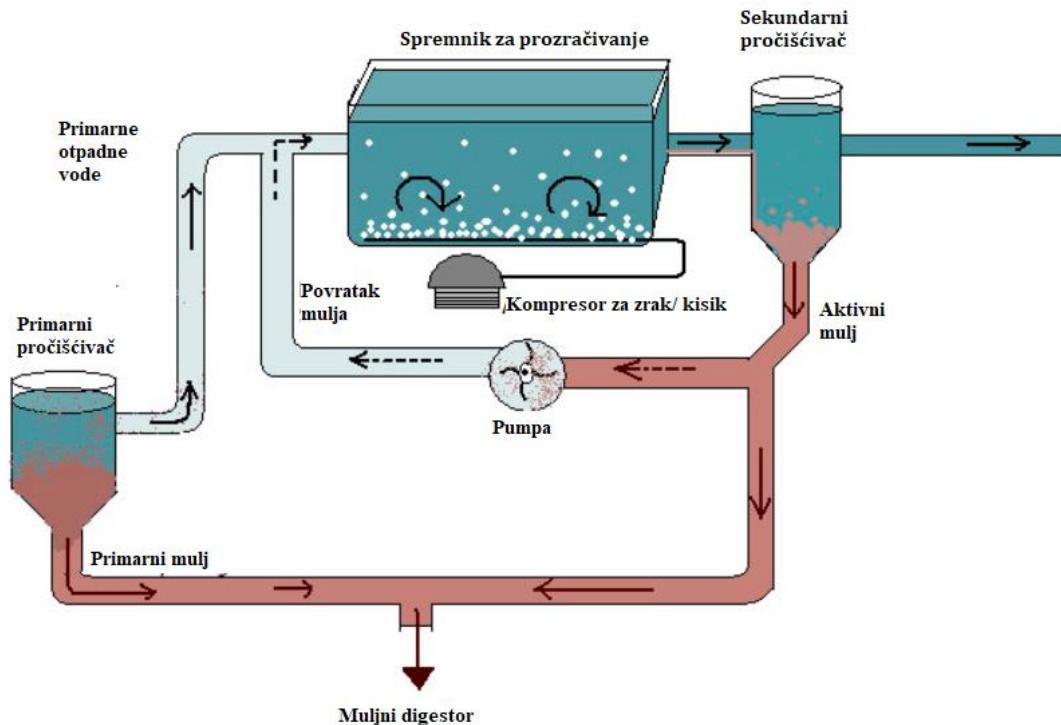
Biološki procesi se primjenjuju za pročišćavanje industrijskih i kućanskih otpadnih voda koje u sebi sadrže organske tvari. Pročišćavanje biološkim procesima temelji se na razgradnji organskih tvari uz pomoć mikroorganizama pri čemu nastaju plinovi i nerazgradivi ostatak. Prema količini otopljenog kisika u otpadnoj vodi mogući su slijedeći procesi: aerobna gradnja i razgradnja stanica, bakteriološka oksidacija i redukcija i anaerobno kiselo vrenje [23].

Biološki procesi pročišćavanja voda događaju se u prirodi, ali je pročišćavanje ubrzano u sekundarnim sustavima. Tijekom ovog pročišćavanja uklanja se 85% suspendiranih krutina. Postoje razni sekundarni procesi pročišćavanja, a sljedeći su konvencionalni postupci koje koriste postrojenja za pročišćavanje:

- aktivni mulj,
- neelektrična sekundarna filtracija,
- oksidacijski ribnjaci,
- filter za curenje [25].

2.2.2.1. Pročišćavanje otpadnih voda aktivnim muljem

Tijekom procesa pročišćavanja aktivnim muljem koji je prikazan na slici 8, voda teče u spremnik za aeraciju gdje se miješa s mikroorganizmima.

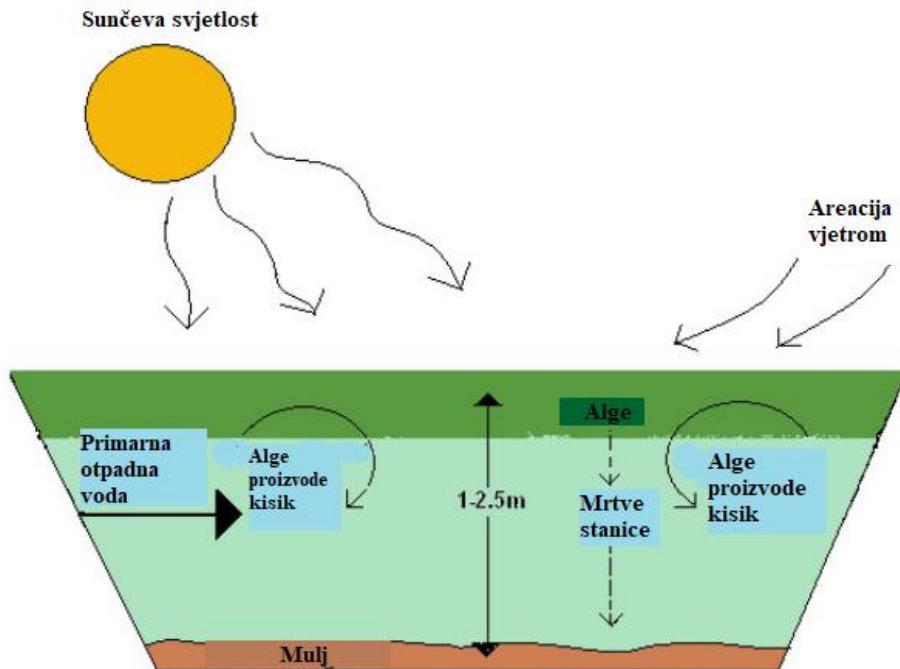


Slika 8. Pročišćavanje otpadnih voda aktivnim muljem [25]

Spremnik za prozračivanje omogućava stalnu opskrbu otpadnih voda kisikom ili zrakom te tako osigurava razgradnju organskih tvari koje ostaju u otpadnoj vodi. Otpadna voda se zatim slijeva u sekundarne spremnike. U tom trenutku mulj može ići u dva smjera; 1. natrag u spremnik za aeraciju (zato što povratni mulj sadrži veliku količinu mikroorganizama koji će brzo razgraditi organske tvari) ili 2. na digestor mulja. Tako tretirana voda ulazi u treću fazu tj. tercijarno pročišćavanje nakon kojeg je obično takvog sastava da se može pustiti u prirodni voden sustav [25].

2.2.2.2. Pročišćavanje otpadnih voda u oksidacijskim ribnjacima

Oksidacijski ribnjaci prikazani na slici 9 najčešće su veliki i plitki. Najčešća dubina jednog oksidacijskog ribnjaka iznosi od 1 do 2,5 m. Ovaj tip ribnjaka sastoји se od mikroorganizama koji se hrane organskim tvarima iz primarnih otpadnih voda. Alge su ključna značajka u sustavu oksidacijskog ribnjaka jer isporučuju stalni protok kisika bakterijama. Alge zahtijevaju sunčevu svjetlost za proizvodnju kisika putem fotosinteze, dok areacija stvorena vjetrom donosi protok zraka kada sunčeva svjetlost nije dostupna. Ovaj proces pročišćavanja je vrlo spor i zahtjeva velike površine zemljišta. Obično se oksidacijski ribnjaci koriste u područjima s malim populacijama gdje su zemljišta lako dostupna [25].



Slika 9. Osnove sustava oksidacijskog ribnjaka [25]

2.2.3. Tercijarno pročišćavanje otpadnih voda

Tercijarni ili fizikalno – kemijski procesi primjenjuju se u posebnim slučajevima, tj. onda kad se primarnim ili sekundarnim postupcima ne može postići zadovoljavajuća kvaliteta otpadne vode [23]. Najčešće primjenjivi fizikalno – kemijski procesi prikazani su na slici 10.



Slika 10. Fizikalno – kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda

Zgrušavanje se koristi za stabilizaciju klorida i fosfata u oborinskim i kućanskim vodama te vodama iz industrije papira i čeličana. Ovim se procesom mogu smanjiti i količine masnoće i pjene u otpadnim vodama.

Kemijsko obaranje je proces kojim se uz pomoć reagensa uklanjaju nepoželjne otopljene tvari iz otpadnih voda. U ovom procesu dolazi do kemijskih reakcija pri kojima se stvaraju netopivi spojevi koji se talože na dno spremnika.

Adsorpcijom se iz otpadnih voda uklanjaju nerazgradivi spojevi, boje i mirisi. Kao adsorbensi se koriste fina ilovača, aktivni ugljen, glina i sl.

Ionska izmjena je proces zamjene iona između krutine (ionskog izmjenjivača) i vode (otopine elektrolita). Ionska izmjena najčešće se primjenjuje za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda koje u svome sastavu sadrže teške metale, dušik i fosfate [23].

Membranski procesi su procesi pročišćavanja vode pomoću polupropusnih membrana koje propuštaju vodu i neke otopljene tvari, ali su nepropusne za tvari koje je potrebno ukloniti iz vode. U tehnologiji pročišćavanja voda od membranskih procesa se primjenjuju [23]:

- inverzna osmoza,
- elektrodijaliza,
- ultrafiltracija.

2.2.3.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces pri kojem dolazi do nakupljanja tj. vezanja plinovitih ili tekućih tvari na površinu krute tvari tj. adsorbensa. Prema načinu vezanja razlikuju se [26]:

- kemijska,
- fizikalna adsorpcija.

Kemijska adsorpcija ili kemisorpcija je vrsta adsorpcije kod koje se molekule iz otopine vežu na površinu adsorbensa kovalentnim vezama. Budući da se vezanje provodi jakim vezama kemisorpcija se obično odvija kao adsorpcija u jednom sloju bez mogućnosti desorpcije.

Fizikalna adsorpcija je proces kada je sila privlačnosti koja postoji između adsorbata i adsorbensa slaba, obično van der Waalsova. Fizikalna adsorpcija odvija se stvaranjem na adsorbensu višeslojnog adsorbata. Ova adsorpcija ima nisku entalpiju [26]. U tablici 1 prikazane su osnovne razlike između fizikalne i kemijske adsorpcije.

Tablica 1. Osnovne razlike između fizikalne i kemijske adsorpcije [26]

Fizikalna adsorpcija	Kemijska adsorpcija
toplina adsorpcije od 20 – 40 kJ/mol	toplina adsorpcije od 50 -500 kJ/mol
van der Waalsova sila između adsorbensa i adsorbata	kemijske veze između adsorbensa i adsorbata
reverzibilna	ireverzibilna
povećanje temperature ne pogoduje adsorpciji u više slojeva	povećanje temperature pogoduje adsorpciji u jednom sloju
nije potrebna energija aktivacije	potrebna je visoka energija aktivacije
Visoki tlak pospješuje adsorpciju	tlak nema utjecaj na adsorpciju

Količina adsorbirane tvari na čvrstoj površini ovisi o mnogo faktora, a to su [24]:

- specifična svojstva površine adsorbensa,
- koncentracija otopine,
- koncentracija adsorbensa,
- temperatura,
- pH vrijednost itd.

Općenito, svojstva dobrog adsorbensa su: velika specifična površina i velik broj različitih funkcionalnih grupa. Najčešći upotrebljavani adsorbensi su: škrob, kalcijev oksid, magnezijev oksid, aluminijev oksid itd. [27].

Međutim, do danas je najčešće upotrebljavani adsorbens aktivni ugljen zbog velike specifične površine, strukture pora i visokog stupnja reaktivnosti površine. Često se koristiti za pročišćavanje otpadne vode, ali i za pripremu vode za ljudsku potrošnju. Osnovni materijali za proizvodnju aktivnog ugljena su organske sirovine, najčešće otpad poput kokosove ljske, kore i sjemenki voća, lišća ili iglica drveta i sl. Fizikalna i kemijska svojstva aktivnog ugljena imaju važnu ulogu u učinkovitosti uklanjanja zagađivača. Aktivni ugljen se smatra najmoćnjim adsorbensom na svijetu te je on prikazan na slici 11 [28].



Slika 11. Aktivni ugljen [29]

Iako aktivni ugljen pokazuje izuzetno dobra adsorpcijska svojstva njegova proizvodnja je relativno skupa, pa je i komercijalni proizvod vrlo visoke cijene. Iz tog razloga se pokušavaju pronaći neki drugi materijali koji će po svojstvima i učinkovitosti uklanjanja otpadnih tvari biti slični aktivnom ugljenu.

Tako se danas intenzivno proučavaju otpadni materijali kao potencijalni adsorbensi koji bi po cijeni bili puno prihvatljiviji od aktivnog ugljena.

U tablici 2 prikazani su otpadni materijali koji se mogu koristiti kao potencijalni jeftini adsorbensi.

Tablica 2. Pregled otpadnih materijala koji se mogu koristiti kao potencijalni jeftini adsorbensi [30-33]

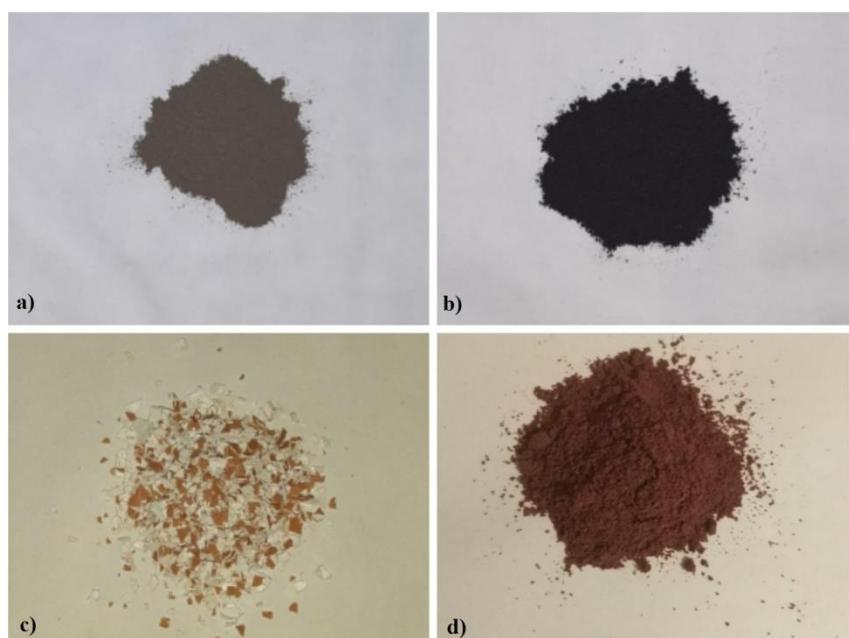
ADSORBENS	ADSORBAT	EFIKASNOST ADSORPCIJE E, %
Aktivni ugljen	Cu ²⁺	71,58
	octena kiselina	68,13
	Cd ²⁺	70
	Hg ²⁺	100
Dijatomejska zemlja	pesticidi	55
Biomasa pljesni	metilensko modrilo	85
Ljuskice riže	Pb ²⁺	43,59
Pepeo (lebdeći)	Pb ²⁺	90
	Zn ²⁺	70
Ljuske kikirikija	Cd ²⁺	10
Kora banane	Mn ²⁺	28
Zeolit	Pb ²⁺	90
Bentonitna glina	Pb ²⁺	>98
Chitosan adsorbens	Cu ²⁺ , Co ²⁺	99

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio proveden je na Metalurškom fakultetu u Laboratoriju za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja. Cilj rada bio je istražiti mogućnost korištenja jeftinih adsorbensa. Kao adsorbensi u ovome radu korišteni su elektropećna troska, anodna prašina, ljske jajeta i talog kave.

Elektropećna troska i anodna prašina su industrijski otpadi. Elektropećne troske predstavljaju otpad nastao u procesu proizvodnje čelika u elektrolučnim pećima. Anodna prašina je također otpadni materijal koji nastaje pri proizvodnji anoda koje se koriste pri elektrolitičkom dobivanju aluminija. Ljske jajeta i talog kave su otpadi iz kućanstva.

Radi usporedbe adsorpcijskih svojstava identični eksperimenti su provedeni i na komercijalnom aktivnom ugljenu. Uzorci su usitnjeni i osušeni na 105°C do konstantne mase. Na slici 12 prikazani su uzorci korišteni u ovom radu.



Slika 12. Uzorci adsorbensa a) troska, b) anodna prašina, c) ljske jajeta, d) talog kave

Adsorpcijski eksperimenti provedeni su statičkim tzv. „batch“ postupkom. Kao adsorbat korištena je otopina octene kiseline početne koncentracije $0,5 \text{ mol/l}$. U pet plastičnih posudica vagnuto je $0,5 \text{ g}$ otpadnog materijala. Otpadnom materijalu dodano je 25 ml otopine octene kiseline. Ovako stvoreni adsorpcijski sustavi troska/octena kiselina, anodna prašina/octena kiselina, ljske jajeta/octena kiselina i talog kave/octena kiselina bili su u kontaktu $5, 10, 15, 30$ i 60 minuta. Nakon toga je provedena filtracija preko filter papira plava vrpca. U svim filtratima određena je koncentracija octene kiseline nakon adsorpcije titracijom s otopinom NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka, koncentracije adsorbata prije i nakon filtracije, mase adsorbensa i volumena adsorbata računat je kapacitet adsorpcije prema sljedećoj jednadžbi:

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

gdje je:

c_0 - početna koncentracija octene kiseline, mg/l,
 c_e - ravnotežna koncentracija octene kiseline, mg/l,
 m - masa adsorbensa, g,
 V - volumen octene kiseline, l.

Osim kapaciteta adsorpcije izračunata je i efikasnost uklanjanja octene kiseline za svaki ispitivani adsorbens. Efikasnost uklanjanja izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

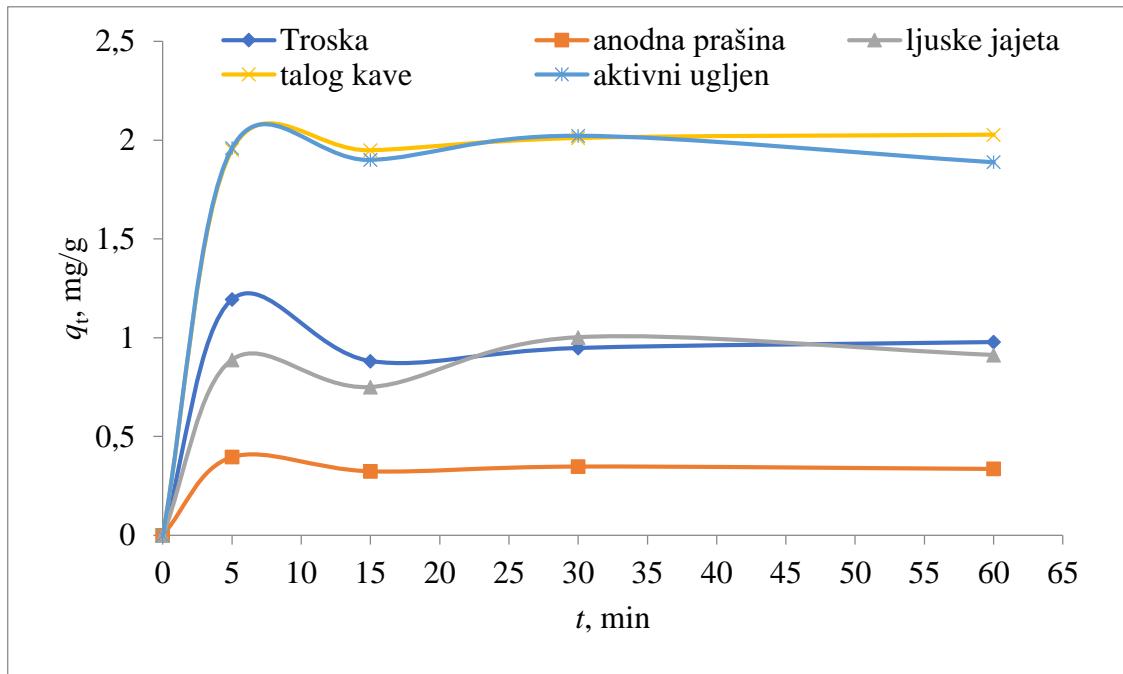
$$E = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (2)$$

gdje je:

c_0 – početna koncentracija octene kiseline, mg/l,
 c_e – ravnotežna koncentracija octene kiseline, mg/l.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 13 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu za sve ispitivane sustave

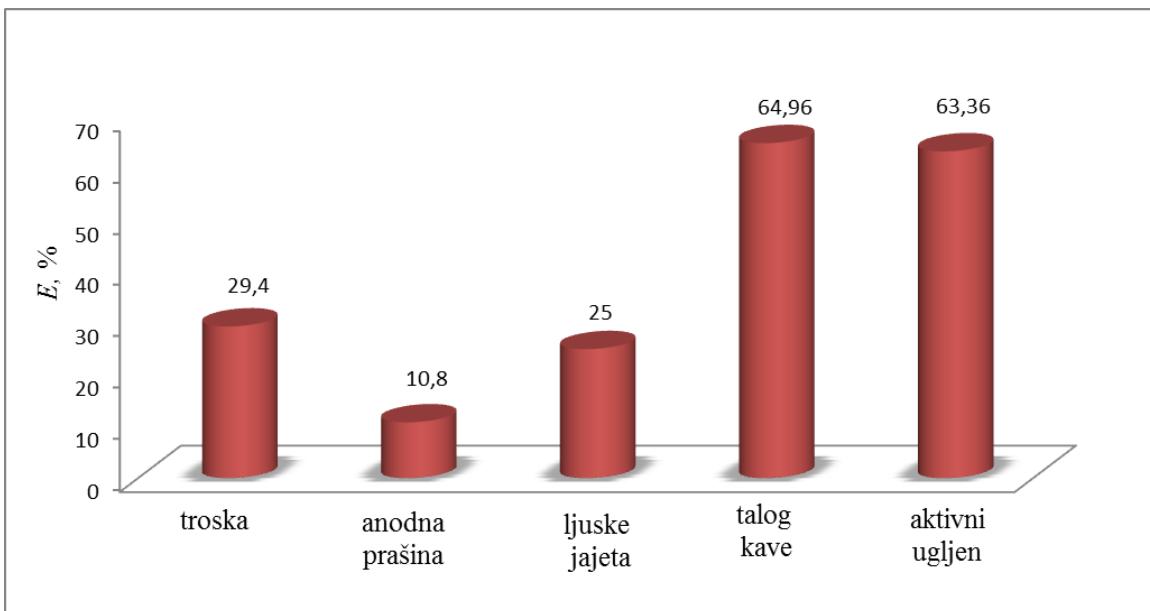


Slika 13. Ovisnost kapaciteta adsorpcije o vremenu kontakta sustava adsorbens/adsorbat

Iz dobivenih rezultata (slika 13) vidljivo je da adsorpcija octene kiseline na svim ispitivanim uzorcima ovisi o vremenu kontakta. Kapacitet adsorpcije na početku kontakta adsorbens/adsorbat, odnosno u prvih pet minuta raste za sve ispitivane adsorpcijske sustave. Porast je dosta brz što je i očekivano i u skladu s ostalim istraživanjima [34]. Odmah nakon kontakta adsorbensa i adsorbata sva slobodna mjesta na adsorbensu su slobodna tako da se adsorbat može nesmetano vezati. Nakon 15 minuta kontakta u svim ispitivanim sustavima postiže se dinamička ravnoteža. Pretpostavlja se da je to zbog toga što su se popunila sva slobodna mjesta na adsorensu. Osim toga, pretpostavka je da je došlo do kemijske adsorpcije, odnosno vezanja octene kiseline u jednom sloju. Iz slike 13 vidljivo je da kapacitet adsorpcije ostaje konstantan nakon 15 minuta za sve sustave osim sustava ljske jajeta/octena kiselina što bi također moglo značiti da je adsorpcija kemijske prirode. Osim toga kapacitet adsorpcije je nakon proteka 15 minuta konstantan što bi također moglo ukazivati na čvrsto vezanu octenu kiselinu na površini adsorbensa, bez mogućnosti desorpcije.

Kod adsorpcijskog sustava ljske jajeta/octena kiselina nakon 15 minuta dolazi do blagog porasta kapaciteta adsorpcije te ponovo do laganog pada što bi moglo značiti da dolazi do istovremenog vezanja i otpuštanja octene kiseline s površine ljski jajeta. Razlog ovakvom ponašanju u adsorpcijskom sustavu mogla bi biti fizikalna adsorpcija. Ove tvrdnje svakako bi trebalo detaljnije dokazati i potvrditi dalnjim ispitivanjima.

Na slici 14 prikazana je efikasnost uklanjanja octene kiseline na ispitivanim uzorcima.



Slika 14. Ovisnost efikasnosti uklanjanja octene kiseline o vremenu kontakta sustava adsorbens/adsorbat

Iz dobivenih rezultata (slika 14) vidljivo je da je svih pet ispitnih adsorbensa pokazalo vrlo dobra adsorpcijska svojstva s visokom efikasnošću uklanjanja octene kiseline što znači da bi se svi adsorensi mogli koristiti kao potencijalni jeftini adsorbeni. Od svih upotrijebljenih adsorbensa talog kave predstavlja najbolji adsorbens za uklanjanje octene kiseline s efikasnošću od 64, 96 %. Slijede aktivni ugljen (63,36%), troska (29, 4 %), ljske jajeta (25 %), te anodna prašina (10,8 %).

Aktivni ugljen korišten je kao adsorbens s kojim su uspoređivana adsorpcijska svojstva ostalih ispitivanih adsorbensa budući da je poznat kao najbolji komercijalni adsorbens. Istraživanja su pokazala da talog kave ima izuzetno dobra adsorpcijska svojstva s efikasnošću većom od efikasnosti aktivnog ugljena. Ostali adsorbensi su nešto lošiji adsorbensi u usporedbi s aktivnim ugljenom. Iako se i troska, anodna prašina i ljske jajeta mogu koristiti kao potencijalni adsorbensi budući da u ispitivanim uvjetima pokazuju adsorpcijska svojstva, optimiranje adsorpcijskog sustava vjerojatno bi povećalo njihovu efikasnost.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenih ispitivanja zaključeno je sljedeće:

- Svi ispitivani adsorbensi mogu se koristiti kao potencijalni, jeftini adsorbensi za uklanjanje octene kiselina iz otpadne vode.
- U svim ispitivanim sustavima ravnoteža se postiže za 15 minuta.
- U sustavima troska/octena kiselina, anodna prašina/octena kiselina i talog kave/octena kiselina adsorpcija se vjerojatno odvija kao kemisorpcija dok se u sustavu ljske jajeta/octena kiselina odvija fizikalna adsorpcija.
- Efikasnost adsorpcije najveća je za sustav talog kave/octena kiselina. Nakon toga slijede sustavi aktivni ugljen/octena kiselina, troska/octena kiselina, ljske jajeta/octena kiselina i anodna prašina/octena kiselina.
- Optimiranjem adsorpcijskih sustava s nižom efikasnošću vjerojatno bi se postigli uvjeti za bolju adsorpciju.

6. LITERATURA

- [1] R. Riffat, Fundamentals of Wastewater Treatment and Engineering, Taylor and Francis Group, New York, 2013.
- [2] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021.
- [3] Z. Zhang, Y. Chen, Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review, Chemical Engineering Journal, (2020) 382, 122955.
- [4] Y.C. Ho, K.Y. Show, X.X. Guo, I. Norli, .M. Alkarkhi Abbas, N. Morad Industrial Discharge and Their Effect to the Environment, in INDUSTRIAL WASTE InTech, Rijeka, 2012.
- [5] Q. Wang, Z. Yanga, Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China, Environmental Pollution (2016) 218, 358-365.
- [6] N. P. Cheremisinoff, biotechnology for waste and wastewater treatment, Noyes Publications New Jersey, 1996.
- [7] N. Bakaraki, T. Hanife, S. Erkan, Microplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, fate and identification, Process Safety and Environmental Protection, (2021) 146, 77-84.
- [8] <https://www.ecowatch.com/microplastics-are-killing-baby-fish-new-study-finds-1891162597.html> (15.02.2021.)
- [9] <https://www.dw.com/en/mauritius-oil-spill-disaster-tanker/a-48095315> (15.02.2021.)
- [10] T. Bralić, M. Slišković, Najveće tankerske nezgode, Naše more, 53 (2006) 3-4, 104-111.
- [11] <https://teensnowtalk.com/features/think-green-n-think-global/environment-report/feel-oil-spills-pollution-affecting-th-environment/> (20.02.2021.)
- [12] <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/marine-pollution/> (20.02.2021.)
- [13] <https://www.water-pollution.org.uk/sewage-and-wastewater/> (20.02.2021.)
- [14] R. Knežević, D. Smolčić Jurdana, D. Maga Cvjetanje mora na morskim plažama Riječkog zaljeva, Tourism and Hospitality Management, 11 (2005) 2, 93-98.
- [15] <https://www.welt.de/wissenschaft/article2325822/Truebe-Aussichten-Algen-wachsen-explosionsartig.html> (20.02.2021.)
- [16] M. Thorne, Modelling radionuclide transport in the environment and calculating radiation doses, in Radionuclide Behaviour in the Natural Environment, Woodhead Publishing, Philadelphia, 2012.
- [17] S. E. Jorgensen, Industrial Waste Water Management, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [18] D. Želježić, P. Perković, Uporaba pesticida i postojeće pravne odredbe za njezinu regulaciju, Sigurnost, 53(2011) 2, 141-150.
- [19] https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/pesticides-groundwater?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects (25.02.2021.)
- [20] <https://hydrasilintl.com/resources/pollutants/acetic-acid/> (25.07.2021.)
- [21] <https://www.gov.uk/government/publications/acetic-acid-properties-uses-and-incident-management/acetic-acid-general-information> (25.07.2021.)
- [22] <http://www.npi.gov.au/resource/acetic-acid-ethanoic-acid#:~:text=Environmental%20effects%20depend%20on%20the%20concentration%20and%20duration,degrades%20rapidly%20to%20harmless%20substances%20in%20the%20environment> (25.07.2021.)
- [23] B. Tušar, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb, 2009.

- [24] A. Višekruna, Tehnologija vode i obrada otpadnih voda, Agronomski i prehrambeno tehnološki fakultet, Mostar, 2017.
- [25] https://www.appropedia.org/Secondary_wastewater_treatment (20.04.2021.)
- [26] D. L. Russell, Practical wastewater treatment, Weley-Interscience, New Jersey,2006.
- [27] D. Pietrzyk, C.W. Frank, Analytical Chemistry, Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, 1974.
- [28] R. C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor&Francis Group, London, 2005.
- [29] <https://www.saltwateraquarium.com/education/activated-carbonwhat-is-it-do-i-need-to-use-it/> (25.02.2021.)
- [30] A. Štrkalj, Z. Glavaš, I. Gavranović Učinkovitost adsorpcije bakar (II) iona na otpadnoj čeličnoj sačmi, Proceedings book of the 1st International Conference „The Holistic Approach to Environment“, A.Štrkalj, Z. Glavaš, S. Kalambura, (ur.), Sisak, Association for Promotion of Holistic Approach to Environment, 2018, 703-710.
- [31] T. Yousefi, M. A. Mohsen, H. R. Mahmudian, M. Torab-Mostaedi, M. A. Moosavian, H Aghayan Removal of Pb(II) by Modified Natural Adsorbent; Thermodynamics and Kinetics Studies, Journal of Water and Environmental Nanotechnology, 3(2018) 3, 265-272.
- [32] R. Naseem, S. Tahir, Removal of Pb(ii) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, Water Research, 32(2001)16, 3982-3986.
- [33] R. Mu, B. Liu, X. Chen, N. Wang, J. Yang Adsorption of Cu(II)and Co(II) from aqueous solution using lignosulfonate/chitosan adsorbent, International Journal of Biological Macromolecules, (2020) 163, 120-127.
- [34] L. N. Rozanov, Kinetic equations of non-localized physical adsorption in vacuum for Freundlich adsorption isotherm, Vacuum, (2021) 189, 110267.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Gerda Rajković

Datum i mjesto rođenja: 21. prosinca 1999., Sisak

Telefon: 0958863404

E-mail: gerda.rajkovic@gmail.com

OBRAZOVANJE:

Osnovna škola: Osnovna škola Budaševo - Topolovac - Gušće

Srednja škola: Tehnička škola Sisak

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD, Code Blocks, SolidWorks

Strani jezik: Engleski

Vozački ispit – B kategorija