

UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA PRIMENOM MODIFIKOVANIH OBLIKA PEPELA I ŠLJAKE IZ TERMOELEKTRANA

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS
SOLUTIONS THROUGH THE USE OF MODIFIED FLY ASH
AND BOTTOM ASH FROM THERMAL POWER PLANT

Milica KARANAC,

**Inovacioni centar Tehnološko - metalurškog fakulteta u Beogradu,
Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija, mkaranac@tmf.bg.ac.rs,**

Maja ĐOLIĆ,

**Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, Beograd,
Srbija, mdjolic@vinca.rs,**

Vladana N. RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ

**Građevinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija,
vladana@grf.bg.ac.rs,**

Jovan DESPOTOVIĆ

**Građevinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija,
ihp.unesco.rs@grf.bg.ac.rs,**

Stefan MANDIĆ-RAJČEVIĆ

**Inovacioni centar Tehnološko - metalurškog fakulteta u Beogradu,
Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija,**

stefan.mandicrajcevic@gmail.com,

Dragan POVRENOVIĆ

**Tehnološko - metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija,
povrenovic@tmf.bg.ac.rs**

Zagađujuće materije iz otpadnih voda mogu se ukloniti različitim naprednim tehnikama prečišćavanja. Proces adsorpcije može se primeniti za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda primenom brojnih materijala. U termoelektranama (TE) kao sporedni proizvod procesa sagorevanja uglja nastaju pepeo i šljaka. Cilj ovog rada je ispitivanje adsorpcionih svojstava pepela i šljake dodatkom cementa i kreča za uklanjanje jona teških metala (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+}) iz vodenih rastvora. U radu su predstavljeni rezultati ispitivanja upotrebe modifikovanih oblika pepela i šljake kao adsorpcionog materijala. Najveću efikasnost uklanjanja ispitivanih jona pokazali su uzorci pepela i šljake iz TE Kostolac i TE Morava uz dodatak kreča, dok je uzorak pepela iz TE Kostolac uz dodatak cementa pokazao najmanji stepen izluživanja.

Izvršena je selekcija materijala za dalja istraživanja koja obuhvataju optimizaciju procesa adsorpcije i karakterizaciju materijala.

Ključne reči: *otpadne vode, adsorpcija, pepeo i šljaka, uklanjanje teških metala*

Pollutants can be removed from wastewater by a variety advanced techniques for wastewater treatment. The adsorption process can be utilized for the removal of heavy metals from wastewater using numerous of materials. Fly ash and bottom ash are produced as a by-products of coal combustion in thermal power plants (TPP). The aim of this work has been to investigate the adsorption properties of a mixture made by adding cement and lime in fly ash and bottom ash to remove heavy metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+}) from aqueous solutions. This paper presents the results of a modified form of fly ash and bottom ash used as an adsorbent material. The highest removal efficiency of investigated ions has been found in samples of fly ash and bottom ash from TPP Kostolac and TPP Morava with the addition of lime, while the pattern of ash from TPP Kostolac with the addition of cement showed the smallest leaching level. A selection of the material needs to be made in order to carry out further research that includes the optimization of the adsorption process and better characterizing of adsorbent materials.

Key words: *wastewater, adsorption, fly ash, bottom ash, removal of heavy metals*

I. Uvod

Različitim antropogenim aktivnostima dolazi do stvaranja velike količine otpadnih voda koje je neophodno prečistiti pre upuštanja u recipijent. Postoje brojne tehnike za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora [1, 2]. Poslednjih godina koriste se napredne tehnike za prečišćavanje otpadnih voda. Adsorpcija se izdvaja kao najpoželjniji način za uklanjanje teških metala zbog svoje visoke efikasnosti i niske cene. Veliki broj radova usmeren je na ispitivanje adsorpcionih karakteristika različitih prirodnih i sintetičkih materijala za adsorpciju [3, 4]. Zagađujuće materije iz otpadne vode, kao što su teški metali i organske materije, mogu da uđu u lanac ishrane što dovodi do genotoksičnih efekata na DNK. Kako niske koncentracije teških metala predstavljaju rizik za zdravlje u fokusu naučnih istraživanja jeste njihovo uklanjanje iz životne sredine.

Kao sporedni proizvod procesa sagorevanja uglja u termoelektranama (TE) nastaju leteći i kotlovski pepeo, šljaka, i otpad nakon odsumporavanja dimnih gasova. Prema Agenciji za zaštitu životne sredine SAD (*eng. Environmental Protection Agency, US EPA*) navedeni otpadni materijali nemaju karakteristike opasnog otpada [5]. Pepeo se često upotrebljava kao adsorbent za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz otpadne vode [4, 6]. Cilj ovog rada je ispitivanje adsorpcionih svojstava mešavine letećeg (elektrofilterski) pepela i

šljake sa krečom i cementom za uklanjanje jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora.

II. Poreklo i štetnost teških metala, granične vrednosti za ispuštanje u recipijent

Bakar (Cu) je esencijalni biološki element. Pri akutnoj izloženosti višim koncentracijama veoma je toksičan i kancerogen. Mnoge studije pokazale su viši nivo Cu kod pacijenata obolelih od raka dojke, materice, jajnika, pluća, prostate, raka želuca ili leukemije. Emisije Cu potiču iz hemijske industrije, metalurgije, poljoprivrede, proizvodnje đubriva, baterija, pigmenata, katalizatora, stabilizatora, gume itd. Cink (Zn) je takođe esencijalni element kod ljudi, ima važnu ulogu u razvoju i održavanju imunog sistema. Nedostatak Zn može uzrokovati retardaciju, dermatitis, oslabljenu reprodukciju i sporo zarastanje rana [7]. Olovo (Pb) je usled antropogenih aktivnosti postalo najrasprostranjeniji toksičan metal širom sveta. Ima izuzetno štetan uticaj na razvoj dece, mentalnih sposobnosti, akumulira se u posteljici trudnica u 12. nedelji trudnoće, akumulira se u bubrezima i kostima, ima visok uticaj na neurotoksične efekte, razvoj kancera i leukemije. Kadmijum (Cd) se koristi u industriji čelika, pigmenata, plastike i baterija. Akumulira se u plućima, jetri, pankreasu, bubrezima i koži [7].

Prema direktivi EU o zagađenju izazvanom ispuštanjem određenih opasnih materija u vodu sredinu (Directive 2006/11/EC) kadmijum se nalazi na listi I prioritarnih supstanci koje je potrebno u potpunosti eliminisati iz vodenih tokova. Olovo, cink i bakar nalaze se na listi II za koje se zahteva smanjenje količina u budućnosti. Agencija za zaštitu životne sredine (eng. Environmental Protection Agency, EPA) ustanovila je granične vrednosti Cd, Pb i Zn u otpadnim vodama za ispuštanje u recipijent: 0,01; 0,006 i 0,80 mg/l, respektivno.

Prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo postizanje ("Sl. Glasnik RS", broj 67/2011 i 48/2012) granične vrednosti emisija za ispuštanje u recipijent su 0,05 mg/l za Pb, Cd i Cu, a 1 mg/l za Zn.

III. Eksperimentalni deo

Ispitivanja adsorpcionih svojstva vršena su u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu. Za reagense pripremljeni su standardni rastvori teškog metala, odmeren je po 1 g soli u 1 L destilovane vode: Cu (Cuprum Sulfurium Cryst. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ =249,68, Zorka Šabac); Zn (Zinc sulphate $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ =287,56, Analar standards for laboratory chemicals, Hopkin&Williams LTD St.Cross Street, London E.C.I); Cd (Cadmium Chloride $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ =228,36, Made in Poland) i Pb (Plumbum Nitricum $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ =331,23 Pliva Tvornica lijekova

Zagreb). Kao adsorbenti korišćeni su elektrofilterski (leteći) pepeo i šljaka iz TE Kostolac, Morava i Kolubara modifikovani uz dodatak cementa ili kreča.

IV. Priprema uzoraka i adsorpcioni eksperimenti

Uzorci su pripremljeni mešanjem elektrofilterskog pepela i šljake sa cementom ili krečom u određenim procentima. Nakon pravljenja smeša, po 10 g uzorka-adsorbenta sušeno je 2 h na 105 °C. Uzorci su potom homogenizovani u avanu sa tučkom. U laboratorijskim čašama sjedinjeni su 1 g sorbenta i 100 ml standardnog rastvora. Proces je podstaknut mešanjem na orbitalnom šejkeru (Rotamax 120, Heidolph Instruments). Vršeno je kontinualno mešanje na 170 rpm, na sobnoj T u vremenu od 24 h. Nakon mešanja svaka suspenzija ostavljena je da se istaloži, nakon čega je rastvor pažljivo odliven iz čaše i profiltriran na filtarskom papiru (MF – Millipore membrane filter, 0,45 µm). Filtarski papir sa uzorkom sušen je 24 h na ambijentalnom vazduhu, a potom 2 h u sušnici na 105 °C, nakon čega je urađeno merenje mase uzorka na analitičkoj vagi (Radwag model mza5.3y, Radom, Poland). Koncentracija teških metala u vodenim rastvorima određena je pomoću optičkog emisionog spektrometra sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES).

Adsorpcioni kapacitet adsorbenta, odnosno masa teškog metala koja je adsorbovana po jedinici mase uzorka, izračunata je prema sledećoj jednačini:

$$q_a = \frac{C_0 - C_1}{m} \times V \quad (1)$$

Gde je: q_a – masa teškog metala adsorbovana po jedinici mase adsorbenta (mg/g); C_0 i C_1 – koncentracije teškog metala na početku i na kraju eksperimenta (mg/L); V – zapremina rastvora (L) i m – masa adsorbenta (g).

Nakon procesa adsorpcije, osušeni i izmereni uzorci korišćeni su u procesu desorpcije. Kontaktna zapremina od 100 ml destilovane vode korišćena je za desorpciju izmerenih uzoraka. Desorpcija je podstaknuta mešanjem na 50 rpm u trajanju od 24 h. Nakon toga suspenzija je filtrirana, a uzorci su osušeni, istim postupkom kao kod procesa adsorpcije, i izmereni.

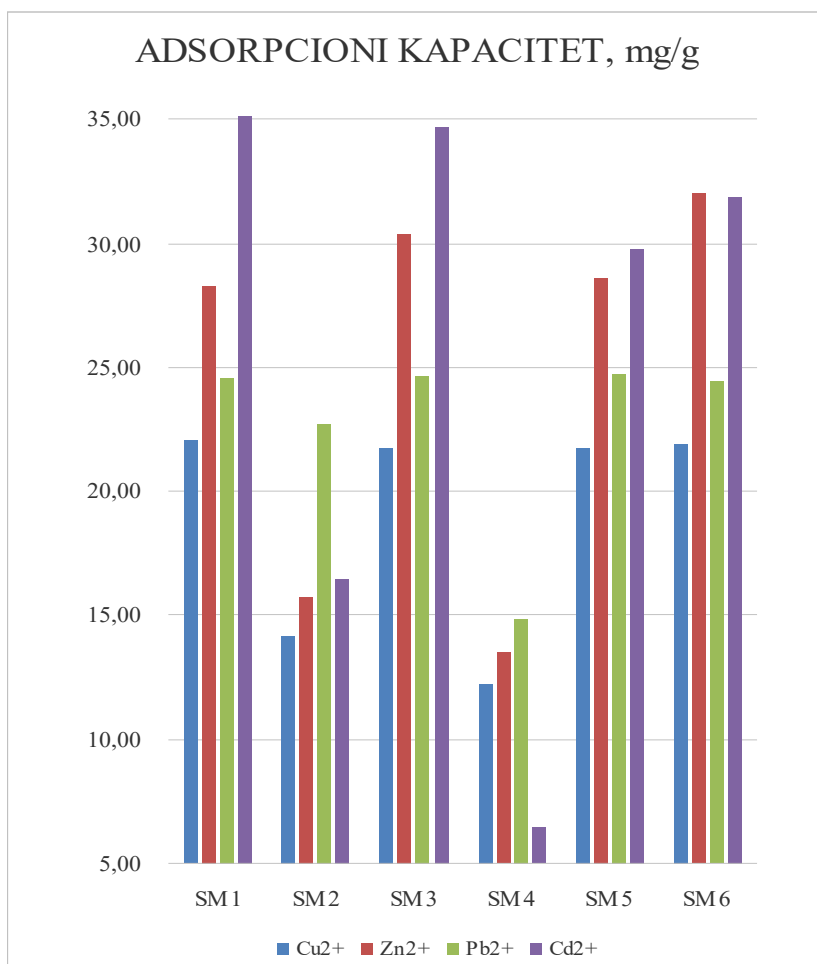
Desorpcioni kapacitet, odnosno masa teškog metala koja je izlužena po jedinici mase uzorka, izračunata je prema jednačini:

$$q_d = \frac{C_2}{m_a} \times V_d \quad (2)$$

Gde je: q_d – masa teškog metala desorbovana po jedinici mase adsorbenta (mg/g); C_2 – koncentracija teškog metala na kraju eksperimenta (mg/L); V_d – zapremina destilovane vode (L) i m_a – masa adsorbenta nakon procesa adsorpcije (g).

V. Rezultati i diskusija

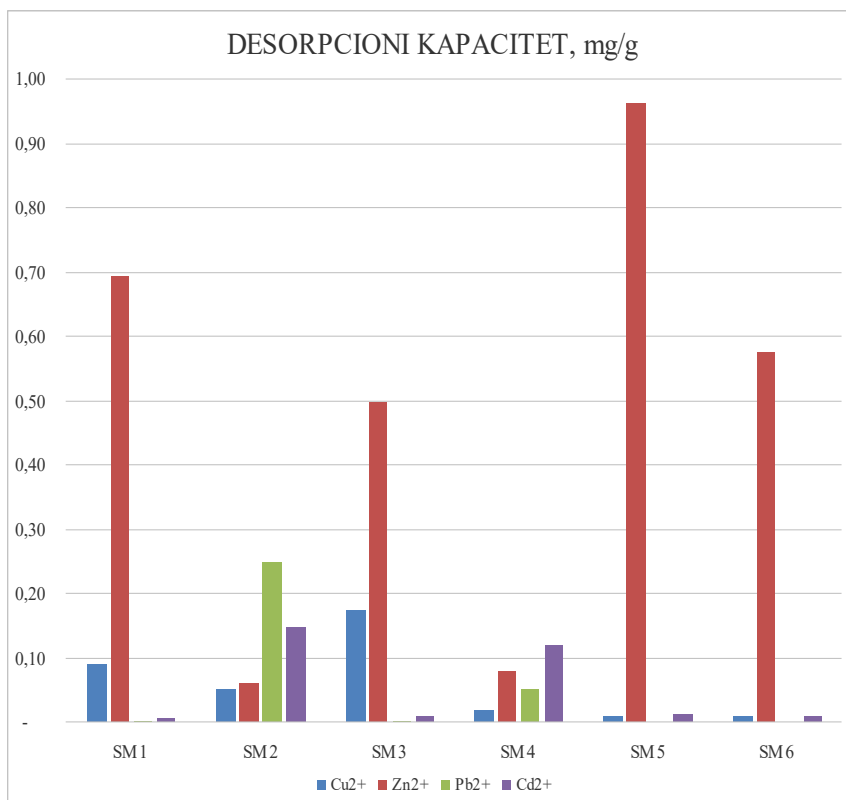
Adsorpcioni i desorpcioni kapaciteti nakon 24 h trajanja procesa adsorpcije i desorpcije jona teških metala Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} na uzorcima mešavina prikazani su na Dijagramima 1 i 2. Gde su SM1 – TE Kolubara, leteći pepeo/hidratirani kreč Jelen Do 7%, SM2 – TE Kolubara, leteći pepeo/cement 32,5, n 5%, SM3 – TE Kostolac, leteći pepeo/hidratirani kreč Jelen Do 6,8%, SM4 – TE Kostolac, leteći pepeo/cement 32,5 5%, SM5 – TE Morava, šljaka/hidratirani kreč Jelen Do 7% i SM6 – TE Morava, šljaka/hidratirani kreč Jelen Do 5%.



Dijagram 1. Adsorpcioni kapaciteti za jone metala Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} nakon 24 h adsorpcije

Diagram 1. Adsorption capacity of metal ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} after 24 hours adsorption process

Na osnovu vrednosti prikazanih na Dijagramu 1, najveći adsorpcioni kapacitet za sve ispitivane jone metala postignut je primenom letećeg pepela iz TE Kostolac uz dodatak kreča (21,81; 30,45; 24,73 i 34,7 mg/g respektivno). Najmanji stepen uklanjanja svih ispitivanih jona zabeležen je na uzorku letećeg pepela iz TE Kostolac uz dodatak cementa sa vrednostima adsorpcionih kapaciteta 12,30; 13,55; 14,90 i 6,5 mg/g respektivno.



Dijagram 2. Desorpcioni kapaciteti za jone metala Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ i Cd²⁺ nakon 24 h desorpcije

Diagram 2. Desorption capacity of metal ions Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ i Cd²⁺ after 24 hours desorption process

Na osnovu vrednosti desorpcionih kapaciteta prikazanih na Dijagramu 2, najveće izluživanje jona Cu²⁺ zabeleženo je testiranjem uzorka el. pepela iz TE Kostolac uz dodatak kreča (0,17 mg/g). Najveća desorpcija jona Zn²⁺ (0,96 mg/g) izražena je na uzorku šljake iz TE Morava uz dodatak kreča od 7%, a jona Pb²⁺ i Cd²⁺ na uzorku el. pepela iz TE Kolubara uz dodatak cementa (0,25 i 0,15 mg/g respektivno). Najmanji stepen isluživanja jona Cu²⁺ zabeležen je na uzorku šljake iz TE Morava uz dodatak kreča od 7% i od 5% (0,01 i 0,01 mg/g respektivno), za jone Zn²⁺ na uzorku el. pepela iz TE Kostolac uz dodatak ce-

menta (0,06 mg/g). Najniže vrednosti desorpcionih kapaciteta, odnosno najmanje izluživanje jona Pb^{2+} imale su mešavine el. pepela iz TE Kolubara i Kostolac uz dodatak kreča, kao i uzorak šljake iz TE Morava uz dodatak kreča od 7% i 5%.

VI. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja adsorpcionih i desorpcionih kapaciteta uzoraka elektrofilterskog pepela i šljake iz termoelektrana modifikovanih sa krečom ili cementom. Najbolji adsorpcioni kapacitet za jone Cu^{2+} (22,07 mg/g) imao je uzorak el. pepela iz TE Kolubara uz dodatak kreča. Najveće izluživanje za jone Zn^{2+} (0,96 mg/g) imao je uzorak šljake iz TE Morava uz dodatak kreča od 7%. Na osnovu rezultata ispitivanja za dalju analizu odabrani su pepeo iz TE Kostolac i šljaka iz TE Morava modifikovanih sa krečom ili cementom. Dalja istraživanja biće usmerena ka definisanju optimalnih uslova procesa adsorpcije teških metala iz vodenih rastvora, određivanju adsorpcionih izoterma i karakterizaciji odabranih materijala. Cilj istraživanja je upotreba pepela i šljake kao ekonomski isplativog i ekološki prihvatljivog adsorbenta.

VII. Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu izvršena su u okviru aktivnosti na projektu TR 34009, 1653014 i III 43009 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

VIII. Literatura

- [1] Barakat M.A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (2011) 361-377.
- [2] Kurniawan T.A., G.Y.S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118 (2006) 83-98.
- [3] Kurniawan T.A., G.Y. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *The Science of the total environment*, 366 (2006) 409-426.
- [4] Hegazi H.A., Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents, *HBRC Journal*, 9 (2013) 276-282.
- [5] Hazardous and Solid Waste Management System; Disposal of Coal Combustion Residuals From Electric Utilities; Final Rule, in: Federal Register, *Environmental Protection Agency*, 2015.
- [6] Visa M., L. Isac, A. Duta, Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6345-6352.
- [7] Lee J.-C., Y.-O. Son, P. Pratheeshkumar, X. Shi, Oxidative stress and metal carcinogenesis, *Free Radical Bio Med*, 53 (2012) 742-757.