

Analiza ravnoteže sorpcije bakrovih iona na zeolitu različitih izvora teškog metala

Begović, Neda

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:061890>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-25**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ANALIZA RAVNOTEŽE SORPCIJE BAKROVIH IONA NA
ZEOLITU IZ RAZLIČITIH IZVORA TEŠKOG METALA**

DIPLOMSKI RAD

NEDA BEGOVIĆ

Matični broj: 278

Split, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

**ANALIZA RAVNOTEŽE SORPCIJE BAKROVIH IONA NA
ZEOLITU IZ RAZLIČITIH IZVORA TEŠKOG METALA**

DIPLOMSKI RAD

NEDA BEGOVIĆ

Matični broj: 278

Split, listopad 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS**

**EQUILIBRIUM ANALYSIS OF COPPER IONS SORPTION
ON ZEOLITE FROM VARIOUS HEAVY METAL SOURCES**

DIPLOMA THESIS

NEDA BEGOVIĆ

Parent number: 278

Split, October 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022.

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

ANALIZA RAVNOTEŽE SORPCIJE BAKROVIH IONA NA ZEOLITU IZ RAZLIČITIH IZVORA TEŠKOG METALA

Neda Begović, 278

Sažetak: Ispitana je sorpcija bakrovih iona na sintetskom zeolitu NaX u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovog(II) nitrata i bakrovog(II) klorida. Eksperiment je proveden u šaržnim reaktorima pri stalnoj temperaturi od 306 K, brzini miješanja od 200 okr min⁻¹, u trajanju od 3 h. Uočeno je da kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata kapacitet sorpcije naglo raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona do koncentracije od 22,909 mmol dm⁻³ te se neznatno mijenja daljnjim povećanjem početne koncentracije. Kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida kapacitet sorpcije cijelo vrijeme raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona te dostiže svoj maksimalni kapacitet sorpcije pri najvišoj odabranoj koncentraciji. Analizom dobivenih rezultata za obje otopine uočava se neprestani pad učinka sorpcije bakrovih iona na zeolitu s porastom početne koncentracije, a primijećeno je da je i učinak sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida uvijek viši od učinka sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata za sve početne koncentracije osim za najnižu odabranu početnu koncentraciju. Dobiveni eksperimentalni podatci su testirani različitim sorpcijskim modelima. Kako bi procjena kvalitete slaganja modela izoterma s eksperimentalnim podacima bila što preciznija uzeto je u obzir i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije bakrovih iona s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije bakrovih iona, kao i vrijednost statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2 . Uzimajući u obzir sve navedeno može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Tothova izoterma kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata, dok je kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida najbolje slaganje postignuto primjenom Langmuireve izoterme.

Ključne riječi: zeolit NaX, sorpcija, bakar, izoterme

Rad sadrži: 47 stranica, 19 slika, 6 tablica, 32 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednica
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 14. listopada 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Materials

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25.
(March 25th, 2022)

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

EQUILIBRIUM ANALYSIS OF COPPER IONS SORPTION ON ZEOLITE FROM VARIOUS HEAVY METAL SOURCES

Neda Begović, 278

Abstract: Sorption of copper ions on a synthetic zeolite NaX was examined depending on different initial concentrations of copper (II) nitrate and copper (II) chloride solutions. The experiment was conducted in batch reactors at a constant temperature of 306 K, stirring speed of 200 rpm, for 3 hours. It was observed that for the sorption of copper ions from a solution of copper (II) nitrate, the sorption capacity increases rapidly with an increase in the initial concentration of copper ions until the concentration of 22.909 mmol dm⁻³ and slightly changes at the higher concentrations. In the case of copper ions sorption from a solution of copper (II) chloride, the sorption capacity increases all the time with an increase in the initial concentration of copper ions and reaches its maximum sorption capacity at the highest selected concentration. The analysis of the obtained results for both solutions shows a constant decrease in the sorption efficiency of copper ions on the zeolite with an increase in the initial concentration. It was also observed that the sorption efficiency of copper ions from copper (II) chloride solution is consistently higher than the sorption efficiency of copper ions from copper (II) nitrate solution for all initial concentrations except for the lowest selected initial concentration. To make the assessment as precise as possible the maximum experimental capacity of sorption of copper ions and value of the statistical parameters calculated, RMSE and χ^2 were also taken into account. Taking everything into account all of the above, it can be concluded that the best agreement with the experimental data is shown by the Toth isotherm for the sorption of copper ions from a solution of copper (II) nitrate, while the best agreement with the sorption of copper ions from a solution of copper (II) chloride is achieved by using the Langmuir isotherm.

Keywords: zeolite NaX, sorption, copper, isotherms

Thesis contains: 47 pages, 19 pictures, 6 tables, 32 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, full prof. | chair person |
| 2. Franko Burčul, PhD, assistant prof. | member |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof. | supervisor |

Defence date: October 14th, 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marija Nikole
Mužeka u razdoblju od lipnja do rujna 2022. godine.*

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Mariju Nikoli Mužeku na pomoći i savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i potpori koju su mi pružali potporu tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Usitnjene čestice zeolita NaX osušiti na 105 °C kako bi se uklonila vlaga.
- Pripremiti otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata i bakrovog(II) klorida dihidrata u ultračistoj vodi različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti suspenzije dodatkom zeolita otopinama bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj promjene početnih koncentracija otopina bakrovih iona iz različitih izvora na ravnotežu sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX.
- Procijeniti učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka naći sorpcijsku izotermu koja najbolje opisuje ravnotežu sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX.
- Korištene su Langmuirova, Freundlichova, Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova izoterma.

SAŽETAK

Ispitana je sorpcija bakrovih iona na sintetskom zeolitu NaX u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovog(II) nitrata i bakrovog(II) klorida. Eksperiment je proveden u šaržnim reaktorima pri stalnoj temperaturi od 306 K, brzini miješanja od 200 okr min⁻¹, u trajanju od 3 h. Uočeno je da kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata kapacitet sorpcije naglo raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona do koncentracije od 22,909 mmol dm⁻³ te se neznatno mijenja daljnjim povećanjem početne koncentracije. Kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida kapacitet sorpcije cijelo vrijeme raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona te dostiže svoj maksimalni kapacitet sorpcije pri najvišoj odabranoj koncentraciji. Analizom dobivenih rezultata za obje otopine uočava se neprestani pad učinka sorpcije bakrovih iona na zeolitu s porastom početne koncentracije, a primijećeno je da je i učinak sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida uvijek viši od učinka sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata za sve početne koncentracije osim za najnižu odabranu početnu koncentraciju. Dobiveni eksperimentalni podaci su testirani različitim sorpcijskim modelima. Kako bi procjena kvalitete slaganja modela izoterma s eksperimentalnim podacima bila što preciznija uzeto je u obzir i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije bakrovih iona s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije bakrovih iona, kao i vrijednost statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2 . Uzimajući u obzir sve navedeno može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Tothova izoterma kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata, dok je kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida nabolje slaganje postignuto primjenom Langmuirove izoterme.

Ključne riječi: zeolit NaX, sorpcija, bakar, izoterme

SUMMARY

Sorption of copper ions on a synthetic zeolite NaX was examined depending on different initial concentrations of copper (II) nitrate and copper (II) chloride solutions. The experiment was conducted in batch reactors at a constant temperature of 306 K, stirring speed of 200 rpm, for 3 hours. It was observed that for the sorption of copper ions from a solution of copper (II) nitrate, the sorption capacity increases rapidly with an increase in the initial concentration of copper ions until the concentration of 22.909 mmol dm⁻³ and slightly changes at the higher concentrations. In the case of copper ions sorption from a solution of copper (II) chloride, the sorption capacity increases all the time with an increase in the initial concentration of copper ions and reaches its maximum sorption capacity at the highest selected concentration. The analysis of the obtained results for both solutions shows a constant decrease in the sorption efficiency of copper ions on the zeolite with an increase in the initial concentration. It was also observed that the sorption efficiency of copper ions from copper (II) chloride solution is consistently higher than the sorption efficiency of copper ions from copper (II) nitrate solution for all initial concentrations except for the lowest selected initial concentration. To make the assessment as precise as possible the maximum experimental capacity of sorption of copper ions and value of the statistical parameters calculated, RMSE and χ^2 were also taken into account. Taking everything into account all of the above, it can be concluded that the best agreement with the experimental data is shown by the Toth isotherm for the sorption of copper ions from a solution of copper (II) nitrate, while the best agreement with the sorption of copper ions from a solution of copper (II) chloride is achieved by using the Langmuir isotherm.

Keywords: zeolite NaX, sorption, copper, isotherms

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. OTPADNE VODE	4
1.2. TEŠKI METALI	8
1.2.1. Bakar (Cu).....	11
1.2.1.1. Dobivanje bakra.....	12
1.2.1.2. Upotreba bakra.....	12
1.2.1.3. Izvori onečišćenja bakrom	13
1.3. ZEOLITI	14
1.3.1. Struktura i sastav zeolita	14
1.3.2. Svojstva zeolita	16
1.4. SORPCIJA	17
1.4.1. Ionska izmjena	17
1.4.2. Adsorpcija	18
1.4.3. Adsorpcijska ravnoteža	20
1.4.3.1. Langmuirova izoterma.....	21
1.4.3.2. Freundlichova izoterma	21
1.4.3.3. Tothova izoterma.....	22
1.4.3.4. Redlich-Petersonova izoterma	22
1.4.3.5. Sipsova izoterma	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO	24
2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE	25
2.2. INSTRUMENTI	26
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA	28
2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona i učinkovitost sorpcije na zeolitu	28
2.3.2. Matematička obrada rezultata	29
3. REZULTATI I RASPRAVA	30
3.1. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVIH IONA IZ RAZLIČITIH OTOPINA NA KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA NA ZEOLITU	31
3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA SORPCIJSKIH IZOTERMI	35
4. ZAKLJUČAK	42

5.	LITERATURA.....	44
-----------	------------------------	-----------

UVOD

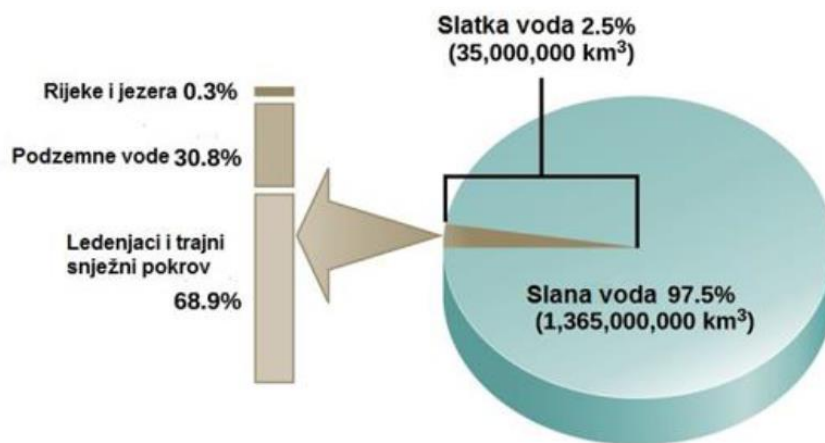
Onečišćenje voda teškim metalima postao je jedan od većih problema u svijetu, iako su teški metali i prirodno prisutni u okolišu. Problem predstavljaju njihovi antropogeni izvori kojima se izravno ili neizravno ispuštaju u okoliš gdje se daljnjim procesima šire i zagađuju tlo, zrak i vode. Među najčešćim teškim metalima u otpadnoj vodi su arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), srebro (Ag) i cink (Zn). Važna razlika između drugih onečišćenja i teških metala je to što oni nisu biorazgradivi i akumuliraju se u živim organizmima, a mnogi od njih poznati su kao toksični ili kancerogeni. Zahvaljujući svojoj visokoj topivosti u vodenim sustavima, teški metali mogu se apsorbirati u živim organizmima, a nakon što uđu u prehrambeni lanac, velike koncentracije teških metala mogu se akumulirati u ljudskom tijelu. Unošenje teških metala preko dopuštenih koncentracija, uzrokuje ozbiljne zdravstvene poremećaje. Neki od postupaka koji se koriste za uklanjanje teških metala su: kemijsko taloženje, koagulacija, flokulacija, ionska izmjena, adsorpcija i elektrokemijske metode. Na razvoju postupaka koji se koriste za uklanjanje teških metala se radi svakodnevno, uspješno su testirani različiti postupci u laboratorijima ili čak u pilot postrojenjima, ali još uvijek nije pronađen univerzalno učinkovit i primjenjiv postupak za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Odabir najprikladnijeg postupka ovisi o parametrima kao što su: vrsta metala koji se uklanja, njegova početna koncentracija, pH otopine, učinkovitost postupka, dostupna tehnologija i cijena pojedinog postupka.

Jedan od često korištenih i sve više istraživanih postupaka uklanjanja teških metala je sorpcija. Neke od prednosti koje je čine povoljnom za izbor su: visoka učinkovitost, niska cijena, svestranost i jednostavnost procesa te činjenice da iza sebe ne ostavlja toksične intermedijere ili nusprodukte. Posebno se istražuje sorpcija pri kojoj se koriste jeftini sorbensi u koje se mogu uvrstiti i prirodni zeoliti. Zeoliti koji se koriste u procesu sorpcije mogu biti prirodni ili sintetski poput NaX zeolita, koji je korišten tijekom izrade ovog diplomskog rada za uklanjanje bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata i bakrovog(II) klorida.

1. OPĆI DIO

1.1. OTPADNE VODE

Voda je dragocjeno dobro, bez koje nema života i prijeko je potrebna u svakoj ljudskoj djelatnosti. Pokriva čak 71% Zemljine površine od toga je 97,5% slana, a tek 2,5% slatka voda. Raspodjela vode na Zemlji prikazana je na slici 1.1. Budući da je voda neizostavni dio svakidašnjeg života posebnu pozornost je potrebno posvetiti gospodarenju vodama i njenom očuvanju. Republika Hrvatska je 2009. godine objavila dokument pod nazivom Strategija upravljanja vodama, koji predstavlja dugoročni planski dokument kojim se utvrđuju vizija, ciljevi i zadaće državne politike u upravljanju vodama. Ona daje strateška opredjeljenja i smjernice razvoja vodnoga gospodarstva polazeći od zatečenog stanja vodnog sektora, razvojnih potreba, gospodarskih mogućnosti, međunarodnih obveza, te potreba za očuvanjem i unapređenjem stanja voda, te vodnih i o vodi ovisnih ekosustava.¹



Slika 1.1. Raspodjela vode na Zemlji²

Općenito se slatka voda može podijeliti u tri kategorije:³

- prirodne
- obrađene i
- otpadne vode.

Otpadne vode nastaju uporabom vode za određene namjene, pri čemu se njena osnovna svojstva, fizikalno i/ili kemijski i/ili mikrobiološki mijenjaju. Nadalje, takve vode

izmijenjenih svojstava dalje sudjeluju u hidrološkom ciklusu; voda se nakon upotrebe odvodi na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš.⁴

Stoga je od neizmjerne važnosti da se otpadne vode prije vraćanja u prirodu obrade na primjeren način te da se iz njih u što većoj količini uklone tvari koje bi mogle dovesti do zagađenja okoliša.³

Otpadne vode se mogu podijeliti na:³

- gradske/komunalne ili kućanske otpadne vode
- industrijske otpadne vode
- oborinske i procjedne vode.

Gradske/komunalne ili kućanske otpadne vode nastaju u kućanstvima, ugostiteljskim obrtima, zdravstvu, školstvu, uslužnim i drugim neproizvodnim djelatnostima. Sadrže velike količine kako krupnih otpadnih tvari, tako i raspršene, koloidne i otopljene otpadne tvari pretežno organskog porijekla te bakterije i patogene organizme.³

Industrijske otpadne vode nastaju tijekom tehnoloških procesa i u energetskim pogonima. Njihov sastav ovisi o tehnološkim postupcima koji se odvijaju, rashladnim sustavima i često se miješaju sa sanitarnim vodama i vodama korištenim za čišćenje opreme i postrojenja. Karakterističan je vrlo složen sastav. Mogu sadržavati i organske i neorganske tvari i ne smiju se miješati s kućanskim otpadnim vodama.³

Oborinske i procjedne vode nastaju ispiranjem oborinama poljodjelskih površina, okućnica, prometnica, odlagališta otpada i dr. Posebnu opasnost predstavljaju procjedne vode sa odlagališta jer u tom slučaju odlagalište otpada predstavlja bioreaktor u kojem dolazi do djelomične razgradnje komunalnog otpada. Nastaju različiti plinovi i procjedne vode koje sadrže produkte razgradnje. Karakteriziraju ih visoke koncentracije organskih i hranjivih tvari, patogena i teških metala. Ukoliko nisu primjerenom tretirane mogu uzrokovati onečišćenje okolnog područja i podzemnih voda.

Onečišćenje prirodnih voda se dešava prilikom unosa tvari i/ili energije u vodene sustave uslijed čega se mijenjaju vrijednosti pokazatelja kakvoće svojstvenih prirodnim vodama, čime se smanjuje količina vode koja je primjerenom za vodoopskrbu, narušava kvaliteta uvjeta života ljudi i drugih živih organizama.³

Neke od onečišćujućih tvari, njihovi izvori i posljedice navedeni su u tablici na slici 1.2.

Onečišćujuće tvari	Posljedice	Izvori
Biorazgradljive tvari	Smanjenje koncentracije O ₂ , anaerobni uvjeti, pomor riba, neugodan miris	Šećerane, pivovare, mliječna industrija, mesna industrija, industrija papira, ...
Primarne toksične tvari, kao što su cijanidi, teški metali (Cr, Hg, Cd, Cu, Pb, Zn)	Pomor planktona i riba, nakupljanje otrova u tkivu riba i školjaka	Metalna industrija, rudarstvo i prerada ruda, proizvodnja baterija, proizvodnja kloro, ...
Kiseline i lužine	Velike promjene pH dovode do pomora riba. Manje promjene pH dovode do promjena ravnoteža. otapanje ili taloženje soli	Metalna industrija, kemijska industrija, proizvodnja umjetnih gnojiva, tekstilna industrija, ...
Cl ₂ , ClO ₂ , H ₂ O ₂ , fenoli, formalin, ...	Selektivni pomor mikroorganizama, neugodan miris, okus	Kemijska, petrokemijska, farmaceutska industrija; industrija sintetskih smola, boja i lakova, papira i tekstila, ...
Ionske vrste: Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ...	Promjena saliniteta, stvaranje inkrustacija	Metalurgija, industrija cementa i keramike, naftne bušotine, ...
Oksido-reducirajuće tvari: NH ₃ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , ...	Smanjenje sadržaja kisika, prekomjerno nastajanje hranjivih tvari, mikrobiološki rast, mirisi	Plinare i koksare, industrija umjetnih gnojiva, eksploziva; kemijska, drvna industrija, ...
Okom vidljive tvari, detergentski, ulja, masnoće	Smanjenje sadržaja kisika, pjena na površini, anaerobni talozi, neugodni mirisi, toksičnost	Komunalne otpadne vode, kožare, farme, petrokemijska ind., ind. detergenata, prehrambena ind., ...
Patogeni mikroorganizmi	Infekcija kod ljudi i životinja	Komunalne otpadne vode, klaonice, farme, ...

Slika 1.2. Izvori onečišćenja vode⁵

Kako bi se smanjio čovjekov utjecaj na okoliš, potrebno je aktivno provoditi i poboljšavati procese pročišćavanja otpadnih voda. Ciljevi ovih postupaka su poboljšanje kakvoće vode za njenu ponovnu uporabu ili za njeno ispuštanje u prirodne prijemnike bez štetnih posljedica. Potrebno je smanjiti na minimum sadržaj potencijalne kemijski i biološki vezane energije koja se unosi u vodoprijemnike, smanjiti ispuštanje ovakvih voda te smanjiti na minimum utjecaj toksičnih tvari na ekološko stanje prijemnika.³

Postupci obrade nisu jedinstveni i ovise o porijeklu, količini i karakteristikama otpadnih voda, zahtjevima i karakteristikama za pročišćenu vodu koji su propisani zakonski i standardima stabilnosti, pouzdanosti i prilagođenosti postupka/metode te ekonomskim uvjetima. Postupci obrade se najčešće dijele na:³

- prethodni stupanj obrade
- prvi stupanj pročišćavanja
- drugi stupanj pročišćavanja
- treći stupanj pročišćavanja
- napredne procese pročišćavanja.

S obzirom da će se u ovom diplomskom radu pozornost usmjeriti na teške metale i njihovo uklanjanje, pozornost će se posvetiti naprednim procesima pročišćavanja u koje

spada uklanjanje niskih koncentracija iona teških metala i drugih otopljenih anorganskih soli.

Napredni procesi pročišćavanja otpadnih voda obuhvaćaju fizikalne procese poput adsorpcije, ionske izmjene i membranskih procesa, kemijske procese poput oksidacije, biološke procese koji se koriste za uklanjanje dušika i fosfora. Prednosti ovih postupka su to što su u pravilu vrlo učinkoviti i često su jednostavni za izvedbu, vođenje, kontrolu i održavanje, ali glavni nedostatak je cijena pogotovo ako se radi o velikim količinama otpadnih voda.³

1.2. TEŠKI METALI

Iako Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), niti ijedno drugo mjerodavno tijelo nije definiralo izraz "teški metali" on se proteklih nekoliko desetljeća koristi za elemente koji se pojavljuju u prirodi, a imaju veliku atomsku masu i gustoću veću od 5 g cm^{-3} . Elementi koji spadaju u ovu skupinu ne razgrađuju se te izazivaju ozbiljne toksikološke simptome i u manjim koncentracijama. Njihovo ispuštanje u okoliš predstavlja veliku opasnost za biljni i životinjski svijet, a time i ljude. Teški metali važan su dio onečišćivača okoliša i izvora trovanja. U okoliš dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora te se mogu naći u tlu, zraku, vodi i namirnicama biljnog i životinjskog podrijetla. U ovu skupinu spadaju metali, ali i neki polumetali (metaloide), poput antimona (Sb) i arsena (As) te neki lantanoidi i aktinoidi. Najpoznatiji predstavnici teških metala su: bakar (Cu), krom (Cr), kadmij (Cd), živa (Hg), nikal (Ni), olovo (Pb) i cink (Zn). Usprkos svemu treba istaknuti da su neki od ovih elemenata u malim koncentracijama neophodno potrebni, kako za vodene organizme tako i za čovjeka, međutim, u suvišku su vrlo otrovni. Neki od njih su željezo, cink, nikal, mangan, krom, bakar i kobalt. Oni su neophodni za pravilno funkcioniranje organizma, dok njihov nedostatak može biti štetan, isto tako, štetna je i visoka koncentracija tih elemenata u organizmu.⁶

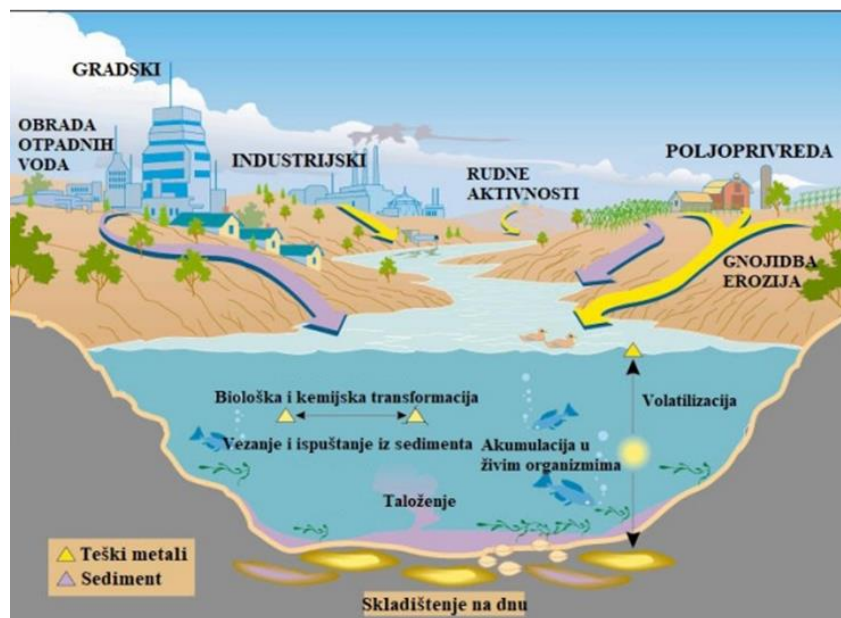


74,922 As Arsen 33	207,20 Pb Olovo 82	200,59 Hg Živa 80	112,41 Cd Kadmij 48	51,996 Cr Krom 24	63,546 Cu Bakar 29	58,693 Ni Nikal 28	107,87 Ag Srebro 47	65,39 Zn Cink 30
------------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------

Slika 1.3. Najčešći primjeri teških metala⁴

Među najčešćim teškim (polu)metalima u otpadnoj vodi su arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), srebro (Ag) i cink (Zn), slika 1.3. Važna razlika između organskih nečistoća i teških metala je to što teški metali nisu biorazgradivi i akumuliraju se u živim organizmima, a mnogi od njih su toksični ili kancerogeni. Imaju visoku topivost u vodenim sustavima, te se mogu apsorbirati u živim organizmima, a nakon što uđu u prehrambeni lanac, velike koncentracije teških metala mogu se akumulirati u ljudskom tijelu. Ako se unese tolika količina koja je izvan dopuštene koncentracije, mogu uzrokovati ozbiljne zdravstvene poremećaje.

Dva glavna prirodna izvora teških metala su vulkanska aktivnost i erozija tla. Vulkanskim erupcijama oslobađaju se razni organski spojevi i teški metali poput žive, rubidija, olova, bakra, cinka i niza drugih koji time dopijevaju u okoliš i dalje prodiru u tlo do podzemnih voda ili se oborinama ispiru i dalje dopijevaju u slatke vode koje se koriste u različite namjene. Erozijom tla, teški metali koji se nalaze u sedimentima, distribuiraju se u tlo i pomoću oborina se dalje prenose u loše sustave odvodnje, a zatim i u obližnje rijeke. Isti učinak ima i voda koja nastaje tijekom otjecanja uslijed erozije.⁴ Neki od glavnih antropogenih izvora su rudarska industrija, galvanizacija i završna obrada metala, tekstilna industrija, industrija proizvodnje poljoprivrednih zaštitnih sredstva i korištenje istih u poljoprivredi.⁷ Izvori teških metala prikazani su na slici 1.4. Tijekom ovih procesa dolazi do nastanka otpadnih voda bogatih teškim metalima koje ako se na primjeren način ne zbrinu završavaju u površinskim i podzemnim vodama. Također, tijekom čišćenja i ispiranja različitih pogona nastaju otpadne vode koje sadržavaju teške metale. Teški metali dopijevaju u okoliš i taloženjem iz atmosfere gdje dopijevaju izgaranjem fosilnih goriva i sličnih izvora. Od velike je važnosti skupe teške metale odvojiti iz otpadnih voda, koncentrirati i u konačnici reciklirati da bi se mogli primjenjivati u novom proizvodnom procesu.⁸



Slika 1.4. Izvori teških metala u okoliš⁹

Uklanjanje teških metala iz anorganskih otpadnih voda može se postići različitim metodama kao što su:⁴

- kemijsko taloženje
- koagulacija/flokulacija
- flotacija
- membranske metode
- ionska izmjena
- elektrokemijske metode
- adsorpcija.

Kemijsko taloženje je najčešće korištena metoda obrade otpadnih voda. Princip ove metode je prevođenje nepoželjnih topivih metalnih iona i određenih aniona dodatkom jednog ili više taložnih reagensa u poželjni netopivi oblik. Popraćeno je separacijskim metodama poput koagulacije i/ili sedimentacije.⁴

Koagulacija je fizikalno-kemijski proces prevođenja jednofaznog sustava u dvofazni sustav destabilizacijom koloidnih čestica dodatkom koagulansa, čime koloidne čestice gube svoju stabilnost i oblikuju nakupine čestica koje se, kada postignu određenu veličinu, zbog djelovanja sile gravitacije ili nametnute centrifugalne sile talože na dnu.⁴

Flotacija je proces odvajanja suspendiranih tvari podizanjem na površinu uz pomoć finih mjehurića. Mjehurići se vežu na čestice i podižu ih na površinu gdje se sakupljaju kao pjena koja se otklanja sa vrha flotacijske jedinice. Ovaj postupak pogodan je za odvajanje tvari manje gustoće od gustoće vode, ali se mogu odvojiti i tvari veće gustoće od gustoće vode uz primjenu posebnih parametara. Često se koristi kao alternativa sedimentaciji, filtraciji i sličnim metodama jer je često učinkovitija i jeftinija od tih metoda.¹⁰

Membranske operacije su operacije kod kojih se uz pomoć membrana ulazna kapljevina dijeli na dvije struje. Dio koji je prošao membranu zove se permeat, a dio koji membrana zadrži retentat. Ovisno o razlici u veličini i obliku čestica koje se mogu odvojiti i veličini pora membrane razlikuju se neke od membranskih filtracija: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza.²

Elektrokemijske metode su skup metoda koje se temelje na primjeni električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja dodatnih elektroda u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja u vodi. Neke od ovih metoda su: elektrodijaliza, elektrokoagulacija i elektroflotacija.⁴

Ionska izmjena je proces izmjene iona između tvari koje imaju sposobnost ionske izmjene i otopine. One vežu ione iz otopine dok u isto vrijeme otpuštaju ekvivalentnu količinu vlastitih istovrsno nabijenih iona.⁵

Adsorpcija je proces tijekom kojeg čvrste tvari zvane adsorbensi na svoju graničnu površinu vežu molekule plina ili otopljene tvari zvane adsorbat i time stvaraju molekulski ili atomski film na svojoj površini.⁵

U posljednje vrijeme istraživane su jeftinije i učinkovitije tehnologije kako bi se smanjila količina proizvedene otpadne vode i poboljšala kvaliteta obrađene vode. Uklanjanje teških metala pomoću adsorpcije provodi se sve više zbog visoke učinkovitosti, ekonomičnosti, mogućnosti široke primjene za uklanjanje različitih teških metala i jednostavnosti. Zeoliti su preporučljivi kao sredstvo za adsorpciju zbog svoje jedinstvene porozne strukture, velike specifične površine i pristupačne cijene.¹¹

1.2.1. Bakar (Cu)

Bakar (slika 1.5.) je svijetlo crvenkasti, sjajni metal. Na zraku je stabilan, ali dužim stajanjem na njegovoj površini se stvara zelena patina. U doba Rimljana zalihe bakra su gotovo isključivo dolazile s otoka Cipra. Bio je poznat kao *aes Cyprium* (metal sa Cipra) skraćeno *cyprium* i kasnije je dobio naziv *cuprum*.¹²



*Slika 1.5. Bakar*¹³

Bakar se u prirodi nalazi elementaran, ali se pretežno javlja kao halkopirit ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$), halkozin (Cu_2S), kovelin (CuS), kuprit (Cu_2O), malahit ($\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), azurit ($2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$) i bornit (Cu_5FeS_4).¹⁴

U elementarnom stanju je relativno mekan, vrlo žilav i rastezljiv. Lako je obradiv i kovak pa se kuje, valja i izvlači u vrlo tanke žice. Također se može meko i tvrdo lemiti i

zavarivati. Posjeduje svojstva vrlo visoke električne i toplinske vodljivosti. Otporan je prema koroziji. Poslije srebra najbolji je vodič električne struje, ali zbog veće zastupljenosti u Zemljinoj kori od srebra, oko pola njegove proizvodnje koristi se upravo za izradu vodiča električne struje. Njegove najvažnije legure su mjed/mesing (Cu-Zn-legura) i bronca (Cu-Sn-legura).¹²

1.2.1.1. Dobivanje bakra

Bakar se najčešće dobiva iz ruda u kojima je njegov udio 2-5% zbog čega se prethodno koncentrira postupkom flotacije pri kojem se uklanjanja jalovina. Ruda prvo prolazi kroz mehaničku i kemijsku obradu. Mehanička obrada uključuje operacije drobljenja, klasiranja, sušenja, briketiranja i miješanja sa talioničkim dodatkom. Kemijski dio obrade uključuje žarenje i podešavanje sastava talioničkim dodatkom. Postupak flotacije se izvodi tako da se sitno mljevena ruda pomiješa sa puno vode u kojoj je dodano sredstvo za pjenjenje. Ruda zaostaje u površinskom pjenastom sloju dok jalovina pada na dno. U idućem koraku izdvaja se sredstvo za pjenjenje koje se vraća natrag u proces flotacije, a nastali koncentrat ide na daljnju preradu. Postoji nekoliko metoda koje se koriste za dobivanje bakra:¹⁴

- suha ili metalurška
- mokra ili hidrometalurška
- i elektrometalurška.

1.2.1.2. Upotreba bakra

Bakar se zbog svojih svojstava najčešće koristi za izradu elektroinstalacija, dijelova za precizne alate, glazbenih instrumenata i sl. Zbog visoke električne i toplinske vodljivosti većina električnih vodova, osim dalekovoda izrađuje se od bakra. Nezamjenjiv je u elektrotehnici i često se koristi za izradu vodiča, ali i za izradu integriranih prekidačkih sklopova i komponenti za transformatore i zavojnice. Zbog svoje sposobnosti odbijanja infracrvenog dijela spektra koristi se kao ogledalo kod CO₂ lasera. U građevinarstvu se primjenjuje za izradu velikih pokrova koji, zbog svojstava bakrene patine, imaju veliku trajnost i specifičan izgled.¹³ Služi za izradu grijača, uparivača, cijevi i kotlova u prehrambenoj industriji, a u metalurgiji ima veliku primjenu kao legirajući metal.¹²

1.2.1.3. *Izvori onečišćenja bakrom*

U okoliš dospjeva iz prirodnih i iz antropogenih izvora. U prirodi se nalazi u tlu, vodi, zraku i samom hranidbenom lancu. Posebno je štetan za biljni i životinjski svijet iako rijetko dolazi do trovanja bakrom kod ljudi. Jedan od češćih načina dospijevanja bakra u tlo je pri korištenju njegovih spojeva u poljoprivredi kao zaštitnih sredstva za suzbijanje nametnika u voćarstvu i vinogradarstvu. Pojedine vrste biljaka ne mogu opstati u tlu onečišćenom bakrom dok su neke biljne vrste tolerantne na povećanu prisutnost bakra u tlu. Otrovnost bakra očituje se smanjenim rastom izdanaka i korijena, klorozom starijeg lišća i crvenkastom mrkom rubnom nekrozom.⁷

Prirodni izvori bakra u otpadnim vodama uključuju vulkanske aktivnosti, čestice aerosola, eroziju tla i urbano otjecanje vode. Ljudski faktori uključuju postupke obrade metala, proizvodnju zaštitnih sredstava za poljoprivredne svrhe, proizvodnje bakrenih spojeva, talionice, nuklearne elektrane i tekstilnu industriju koja u procesima bojanja koristi spojeve koji uključuju bakar. Otpadne vode navedenih industrija koje se nakon rada ispuštaju u površinske i podzemne vode predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš. Zbog visoke topivosti bakra u vodenom okolišu, može se apsorbirati u žive organizme te unošenjem u nedopuštenim koncentracijama, može uzrokovati ozbiljnije zdravstvene poremećaje. Konzumiranje vode onečišćene bakrom može dovesti do oštećenja jetre i bubrega, razvoja anemije, bolova u trbuhu, glavobolje i mučnina.⁶

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registara pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe u Republici Hrvatskoj propisana je u vodi za piće granična vrijednost ukupnog bakra koja iznosi $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.¹⁵ Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama propisuje graničnu vrijednost bakra koja iznosi $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.¹⁶

1.3. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski minerali. Radi se o hidratiziranim alumosilikatima trodimenzionalne kristalne strukture u čijim porama se nalaze voda, alkalijski i zemnoalkalijski kationi.¹⁷

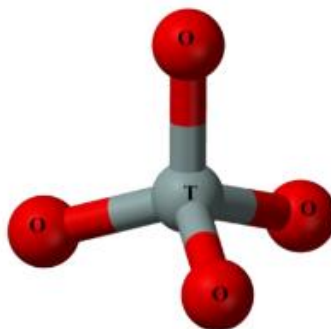
Prirodni zeoliti su otkriveni 1756. kada je švedski mineralog Axel Crönstedt promatrajući stilbit, prirodni mineral primijetio da on vidno gubi vodu kada se zagrijava te je takvim tvarima naziv dao prema grčkim riječima koje znače kipući kamen.¹⁸ Postoji preko 50 tipova prirodnih zeolita od kojih je samo 6 pronađeno u značajnijim količinama. Neki od njih su: klinoptilolit, analcim, habazit, natrolit, fillipsit i stilbit. Nastajali su tisućama i/ili milijunima godina hidrotermalnom kristalizacijom i djelovanjem vulkanskog pepela te slatke i slane vode. Iako prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, pronalasci velikih prirodnih depozita čine ih zanimljivim za komercijalnu primjenu zbog količine te jednostavne i ekonomski prihvatljive eksploatacije.¹⁷

Broj sintetskih zeolita se iz dana u dan povećava. U današnje vrijeme se pokušava njihova sinteza iz jeftinih sirovina ili otpadnih materijala kako bi se cijena njihove proizvodnje što više smanjila. Zeoliti na bazi NaX najčešće se koriste kao ionski izmjenjivači, adsorbensi ili katalizatori u kemijskoj, petrokemijskoj i plinskoj industriji. Sirovina za dobivanje ovih zeolita je kaolin, koji pripada grupi glina.¹⁹

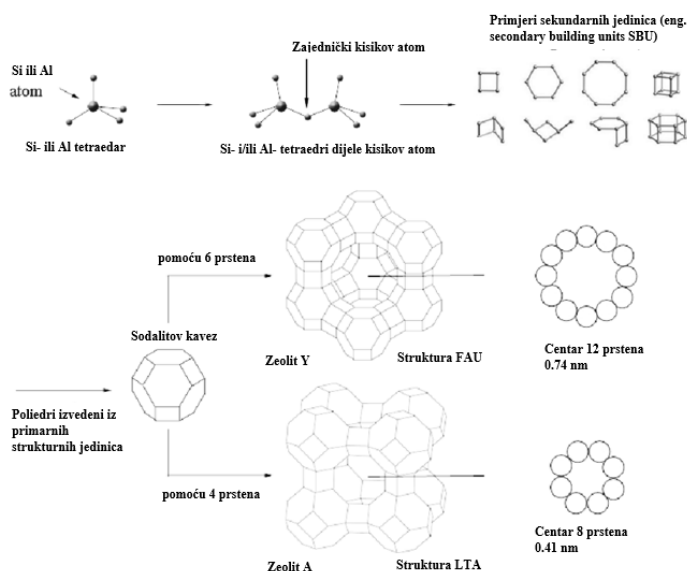
1.3.1. Struktura i sastav zeolita

Primarne strukturne jedinice zeolita su sastavljene od AlO_4 i SiO_4 tetraedara koji se međusobno povezuju preko zajedničkog atoma kisika čime nastaju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice. Primarne jedinice zeolita prikazane su na slici 1.6. One daljnjim povezivanjem stvaraju različite prostorno umrežene strukture koje imaju točno definirane dimenzije šupljina i kanala, slika 1.7.¹⁷

U odnosu na ostale alumosilikate, zeoliti imaju specifičnu strukturu koja se očituje u postojanju šupljina i pora koje su međusobno povezane kanalima točno određenih dimenzija.¹⁷



Slika 1.6. Primarna jedinica zeolita gdje je $T=Al$ ili Si^{20}

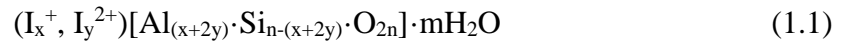


Slika 1.7. Povezivanje primarnih jedinica zeolita do prostorno mrežastih struktura²¹

Kako kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne izmjene četverovalentnog silicija sa trovalentnim aluminijem, u strukturu rešetku zeolita unutar šupljina i kanala ugrađuju se hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala koji su poznati kao izmjenjivi kationi kako bi se neutralizirao negativni naboj. Poroznost kristalne rešetke zeolita omogućuje pokretljivost izmjenjivih kationa i njihovu zamjenu s drugim ionima iz vodenih otopina. Moguća je i reverzibilna dehidratacija bez značajnijih promjena u strukturi zeolita. Zeoliti se međusobno razlikuju po molarnom omjeru Si/Al atoma u svojoj strukturi te po kristalnoj građi koja određuje veličinu, oblik i udio šupljina, kanala i pora, po udjelu vode koja može biti

higroskopna voda ili vlaga, slabo vezana zeolitna voda i jako vezana zeolitna voda te po vrsti i broju izmjenjivih kationa i njihovom stupnju hidratacije.²⁰

Općenito se zeoliti mogu prikazati općom formulom:²²



gdje su:

I^+ predstavlja jednovalentni izmjenjivi kation Na^+ ili K^+ stehiometrije x

I^{2+} predstavlja dvovalentni izmjenjivi kation Ca^{2+} ili Mg^{2+} stehiometrije y

n predstavlja ukupan broj atoma Si i Al

m predstavlja broj molekula vode.

1.3.2. Svojstva zeolita

Neka od karakterističnih svojstava zeolita koja su bitna za njihovu upotrebu su:²³

- ionsko-izmjenjivačka svojstva
- selektivnost izmjene
- afinitet izmjene
- kapacitet
- katalitička svojstva
- visoki stupanj hidratacije i laka dehidratacija
- mala gustoća i veliki slobodni volumen dehidratiziranih zeolita
- stabilnost strukture nakon dehidratacije
- jednolika veličina kanala
- adsorpcijska svojstva.

1.4. SORPCIJA

Sorpcija, kao općeniti pojam, je fizikalno-kemijski proces kojim se jedna tvar veže za drugu. U posebne slučajeve sorpcije ubrajaju se: adsorpcija, apsorpcija te ionska izmjena.^{24,25}

1.4.1. Ionska izmjena

Ionski izmjenjivači su krute tvari koje su netopljive u vodi, a imaju sposobnost izmjene vlastitih iona sa ionima iz otopine. Ionska izmjena je reverzibilan proces zamjene iona između izmjenjivača (krute faze) i otopine u kojoj je izmjenjivač netopljiv (tekuće faze). Prvi tip ionskog izmjenjivača bio je na bazi natrij-silikata. Prikaz strukture ionskog izmjenjivača nalazi se na slici 1.8. Ionski izmjenjivač sastoji se od iona vezanih kovalentnom vezom koji su nepokretni, te onih koji su vezani slabim elektrostatskim vezama tj. pokretnih iona čiji je naboj suprotan od iona na koji su vezani. U trenutku kada ionski izmjenjivač dođe u kontakt s otopinom koja sadrži ione suprotnog naboja od naboja nepokretnih iona, oni prodiru u ionski izmjenjivač dok se ne postigne ravnoteža koja je reverzibilna. Stehiometrijski broj iona koji su se otpustili u otopinu i stehiometrijski broj iona nanovo vezanih na ionski izmjenjivač je uvijek jednak. Tijekom ionske izmjene ne dolazi do promjene strukture ionskog izmjenjivača. Ionski izmjenjivači mogu se podijeliti na više načina, a neki od njih su po njihovoj prirodi, strukturi i prema vrsti iona kojeg izmjenjuju.²⁶

Prema prirodi ionskih izmjenjivača dijele se na:²⁶

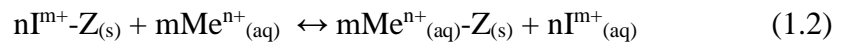
- I. grupu – silikatne ionske izmjenjivače
- II. grupu – ugljene ionske izmjenjivače
- III. grupu – smolne ionske izmjenjivače.

Ovisno o načinu dobivanja ionski izmjenjivači se dijele na anorganske izmjenjivače u koje spadaju prirodni i umjetni alumosilikati, među kojima i zeoliti, te organske izmjenjivače koji kao bazu imaju umjetnu masu.²⁶

Zeoliti imaju ionsko-izmjenjivačka svojstva koja se sve više istražuju i pokušavaju koristiti pri obradi otpadnih voda. Oni u svojim šuplinama i porama imaju alkalijske ili zemnoalkalijske katione koji su za kristalnu rešetku vezani slabim elektrostatskim

silama što uvjetuje njihovu veliku pokretljivost i mogućnost njihove zamjene s kationima iz otopine.¹⁷ Proces ionske izmjene kationa iz strukture zeolita sa kationima iz otopine prikazan je na slici 1.8.

Reakcija ionske izmjene na zeolitu može se prikazati jednadžbom:²⁷

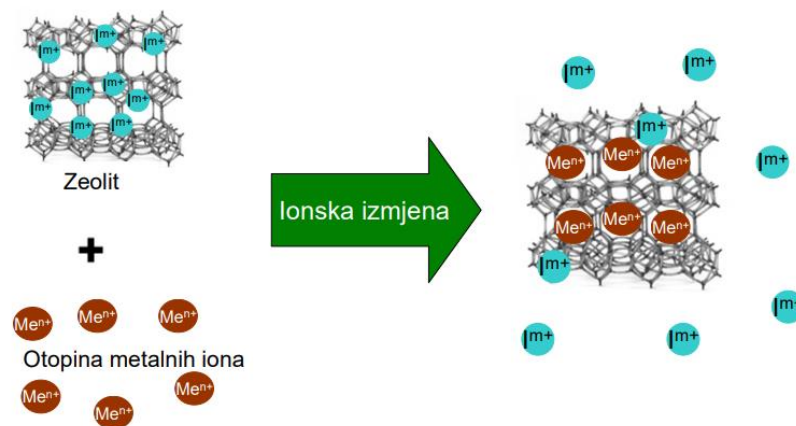


gdje su:

Z – matrica zeolita

I^{m+} – izmjenjivi kation koji se nalazi u strukturi zeolita naboja m

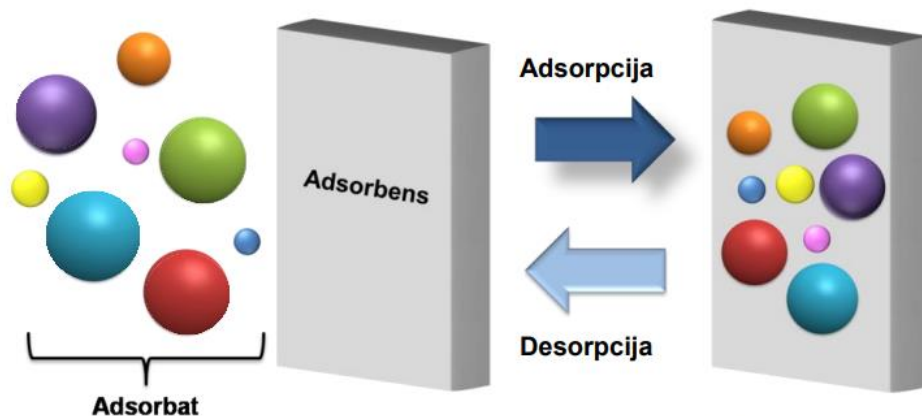
Me^{n+} – metalni kation iz otopine naboja n.



Slika 1.8. Prikaz izmjene metalnog kationa iz otopine s kationom koji se nalazi u strukturi zeolita²⁷

1.4.2. Adsorpcija

Adsorpcija je proces odvajanja tvari na graničnoj površini između dviju faza u koncentraciji koja je veća od koncentracije u unutrašnjosti drugih faza, a prikazana je na slici 1.9. Može se odvijati na granici faza: tekuće-plinovito, čvrsto-plinovito, čvrsto-tekuće i između dvije međusobno netopljive tekućine. Kruta tvar na čijoj površini se vezuju molekule plina ili otopljene tvari zove se adsorbens, a tvar koja se adsorbira na površinu adsorbensa zove se adsorbat.²⁸



Slika 1.9. Prikaz procesa adsorpcije²⁸

Proces adsorpcije može se podijeliti na fizikalnu adsorpciju (fizisorpcija) i kemijsku adsorpciju (kemisorpcija). Kod fizikalne adsorpcije adsorbirane tvari vežu se na adsorbens Van der Waalsovima silama koje su vrlo slabe, ali još uvijek je moguća adsorpcija udaljenih tvari. Za ovaj tip adsorpcije nije potrebna aktivacijska energija, do nje dolazi vrlo brzo te je reverzibilna. Kod kemijske adsorpcije postoje specifične interakcije između adsorbiranih tvari i adsorbensa. Zbog toga ovaj tip adsorpcije zahtjeva aktivacijsku energiju i odvija se sporije od fizikalne. Interakcije koje se ostvaruju su najčešće kovalentne, ali mogu biti i vodikove, elektrostatske i dr. Između adsorbata i adsorbensa dolazi do kemijske reakcije i nastaje kemijski spoj.²⁹

Adsorbensi su tvari koje imaju sposobnost adsorpcije. Odlikuje ih velika specifična površina koja je često posljedica njihove poroznosti. Specifična površina može im se povećati i usitnjavanjem. Neke od glavnih karakteristika su: specifična površina, kemijski sastav, veličina i raspodjela pora, stupanj usitnjena, mehanička svojstva i dr.²⁹ Najvažniji tehnički adsorbensi su:²⁹

- aktivni ugljen (ugljeni za plinske maske i respiratore, ugljeni za adsorpciju metala, medicinski ugljeni, kontaktni ugljeni)
- koštani ugljen (rafinacija šećera)
- gline za izbjeljivanje (adsorpcija masti, sluzi, boje i sl.)
- silika gel (adsorpcija vodene pare, sušenje struje zraka ili industrijskih plinova, za adsorpciju u plinskim maskama i respiratorima, uređaji za klimatizaciju, u mljevenom obliku za adsorpciju iz tekuće faze, adsorbens u kromatografiji)

- aktivirani aluminijev oksid i aktivirani boksit (adsorbiraju vodenu paru, uređaji za klimatizaciju, sušenje organskih tekućina, sušenje transformatorskog ulja, kromatografija)
- magnezijev oksid (čišćenje benzina, uklanjanje silicijske kiseline iz vode)
- molekulska sita (oštro odjeljivanje tvari s molekulama različitih dimenzija i konfiguracija, pročišćavanje lake benzinske frakcije, sušenje plina).

Čimbenici koji utječu na adsorpciju:²⁹

- karakteristike adsorbata
- kemijska struktura površine adsorbensa
- veličina čestica adsorbensa
- površina i struktura pora adsorbensa
- utjecaj temperature
- pH otopine.

1.4.3. Adsorpcijska ravnoteža

Adsorpcijska ravnoteža predstavlja maksimalnu količinu adsorbata koja se može vezati na površini određene količine adsorbensa (obično se uzima jedinica mase adsorbensa). Ovisi o prirodi adsorbensa, o temperaturi i tlaku (plinovitog adsorbata) ili koncentraciji (otopljenog). Mijenjanjem parametara o kojima ovisi mijenja se i položaj ravnoteže. Kada se postigne adsorpcijska ravnoteža brzina kojom se molekule adsorbiraju je jednaka brzini kojom se molekule desorbiraju. Procesi adsorpcije i desorpcije se kontinuirano odvijaju. Određuje se eksperimentalno, a rezultati se najčešće prikazuju adsorpcijskim izotermama.³⁰

Adsorpcijske izoterme pokazuju kako se mijenja adsorbirana količina tvari (po jedinici mase adsorbensa) kada se uz stalnu temperaturu mijenja tlak, odnosno koncentracija. Temeljni su izvor informacija o procesu adsorpcije. Parametri za modele adsorpcijskih izotermi su karakteristični za svaki sustav. Postoje modeli s dva do pet parametara te jednoslojne i višeslojne izoterme. Modeli adsorpcijskih izotermi koje se najčešće koriste su: Langmuir, Freundlich, Hill, Toth, Sips, Anderson, Halsey, Volmer i dr.³¹

1.4.3.1. Langmuirova izoterma

Radi se o dvoparametarskom, jednoslojnom modelu izoterma te je najjednostavnija i najčešće upotrebljavana od svih. Može se koristiti pri opisivanju i fizikalne i kemijske adsorpcije.³¹

Pri njenom korištenju uzima se da je adsorpcija moguća na konačan broj definiranih lokanih mjesta, koja su jednaka. Pretpostavlja se da je površina adsorbensa homogena i energija adsorpcije ujednačena te da je sama adsorpcija ograničena na jedan sloj molekula adsorbata na adsorbensu. Kada se molekula adsorbata adsorbira na adsorbensu na tom mjestu se ne može vezati niti jedna druga molekula te nema interakcije između susjednih adsorbiranih molekula.³²

Matematički izraz za Langmuirov izotermni model je:³²

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (1.3)$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet adsorbensa, mmol g⁻¹

K_L – konstanta Langmuirove izoterme

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³

q_{max} – maksimalni kapacitet jednoslojne pokrivenosti, maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹.

1.4.3.2. Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma je najranije poznati model koji opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju, a predložio ju je 1909. njemački kemičar H. Freundlich. Radi se o dvoparametarskom modelu koji se primjenjuje za opisivanje višeslojne adsorpcije, kada površina adsorbensa nije homogena i sva aktivna mjesta nemaju jednaku energiju aktivacije. Adsorbirana količina je suma adsorpcije na svim aktivnim mjestima, s tim da se adsorpcija odvija najprije na onim mjestima koja imaju veću energiju vezanja, dok se energija adsorpcije eksponencijalno smanjuje kako se bliži kraj procesa adsorpcije. Često se primjenjuje za opisivanje heterogenih sustava posebno kod organskih

komponenti, vrlo reaktivnih tvari i molekulskih sita. Freundlichova jednadžba dana je izrazom:³²

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^\beta \quad (1.4)$$

gdje je:

- q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹
- c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³
- K_F – Freundlichova konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta)
- β – konstanta (pokazatelj adsorpcijske "povoljnosti").

1.4.3.3. Tothova izoterma

Tothova izoterma troparametarski je model razvijen kako bi omogućio što bolje slaganje modela s eksperimentalnim podacima, a razvijena je po uzoru na Langmuirovu izotermu. Koristi se pri opisu heterogenih sustava te pruža dobro slaganje s eksperimentalnim podacima dobivenim pri nižim i višim koncentracijama.³² Tothova izoterma definirana je sljedećom jednadžbom:³²

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot c_e}{(K_T \cdot c_e)^\beta} \quad (1.5)$$

gdje je:

- q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹
- q_{max} – maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹
- c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³
- K_T – Tothova konstanta
- β – konstanta.

1.4.3.4. Redlich-Petersonova izoterma

Redlich-Petersonova izoterma je troparametarski hibridni model Langmuirove i Freundlichove izoterme. Pri visokim koncentracijama parametar β teži nuli i izoterma se približava Freundlichovoj, dok pri nižim koncentracijama β teži 1 te se približava

Langmuirovoj izotermi. Sadrži tri parametra q_{\max} , K i β . Jednadžba za Redlich-Petersonovu izotermu glasi:³²

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot c_e \cdot q_{\max}}{1 + (K_{RP} \cdot c_e)^\beta} \quad (1.6)$$

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹

q_{\max} – maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³

K_{RP} – Redlich-Petersonova konstanta

β – konstanta, faktor heterogenosti.

1.4.3.5. Sipsova izoterma

Sipsova izoterma je troparametarski model koji je kombinacija Langmuirove i Freundlichove izoterme. Pri niskim koncentracijama reducira se u Freundlichovu izotermu dok pri visokim koncentracijama prelazi u Langmuirovu izotermu. Jednadžba za Sipsovu izotermu glasi:³²

$$q_e = \frac{(K_S \cdot c_e)^\beta \cdot q_{\max}}{1 + (K_S \cdot c_e)^\beta} \quad (1.7)$$

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹

K_S – Sipsova konstanta

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³

β – konstanta (kreće se od 0 do 1)

q_{\max} – maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE

U radu je kao sorbens korišten zeolit NaX, proizvođača Sigma-Aldrich, koji je prosijan na veličinu čestica $< 50 \mu\text{m}$ (slika 2.1.).



Slika 2.1. Usitnjene čestice zeolita NaX

Kao izvor bakrovih iona kao odabranog teškog metala korištene su vodene otopine bakrovog(II) nitrata i bakrovog(II) klorida, proizvođača Kemika d. d., Hrvatska.

2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- ✓ Tehnička vaga Kern KB 3600-2N, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka (slika 2.2.).



Slika 2.2. Tehnička vaga

- ✓ Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22 (slika 2.3.)



Slika 2.3. Vodena kupelj s trešnjom

- ✓ UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (slika 2.4.).



Slika 2.4. Spektrofotometar

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Prosijane čestice zeolita ($< 50 \mu\text{m}$) je potrebno najprije osušiti na temperaturi od $105 \text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se uklonila vlaga. Vodene otopine bakrovih iona pripravljene su otapanjem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u ultračistoj vodi, svake zasebno, te one predstavljaju izvor bakrovih iona kao teškog metala. Pripremljeno je deset otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija: pet otopina bakrovog(II) nitrata – $4,418 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,899 \text{ mmol dm}^{-3}$, $13,347 \text{ mmol dm}^{-3}$, $22,909 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $29,139 \text{ mmol dm}^{-3}$ te pet otopina bakrovog(II) klorida – $3,834 \text{ mmol dm}^{-3}$, $7,664 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,328 \text{ mmol dm}^{-3}$, $19,050 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $28,557 \text{ mmol dm}^{-3}$.

U svakom šaržnom reaktoru pripravljena je suspenzija miješanjem 1 g zeolita s $0,200 \text{ dm}^3$ otopine bakrovih iona odgovarajuće koncentracije. Miješanje suspenzije je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 306 K i brzini okretaja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 3 h . Kako bi se odredio trenutak uspostave ravnoteže iz svakog šaržnog reaktora uzeli su se uzorci suspenzije u određenim vremenskim intervalima iz razloga što se radi o jako finim česticama zeolita pa se pretpostavlja uspostava ravnoteže vrlo brzo nakon miješanja zeolita sa otopinama. Nakon filtriranja, koncentracija bakrovih iona u otopinama je određena pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 815 nm .

2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona i učinkovitost sorpcije na zeolitu

Količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona u otopini i koncentracije bakrovih iona u otopini nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

gdje je:

c_0 – početna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

c_e – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

V – volumen bakrovog(II) nitrata ili bakrovog(II) klorida, $0,2 \text{ dm}^3$

m – masa sorbensa, 1 g .

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu izračunata je prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

2.3.2. Matematička obrada rezultata

Uz pomoć početnih (c_0) i ravnotežnih koncentracija (c_e) bakrovih iona u otopini izračuna se količina bakrovih iona sorbiranih iz odgovarajućih otopina na zeolitu (q_e) primjenom jednadžbe (2.1) te učinkovitost sorpcije primjenom jednadžbe (2.2). Preko podataka za q_e i c_e izvršeno je testiranje na različitim modelima sorpcijskih izoterma, jednadžbe (1.3) – (1.7), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Vrijednosti za q_e i učinkovitost sorpcije su obrađene programskim paketom Microsoft Excel 2015., dok je pri razvoju i testiranju modela korišten matematički programski paket Mathcad 15.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVIH IONA IZ RAZLIČITIH OTOPINA NA KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA NA ZEOLITU

Količine bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata te bakrovog(II) klorida sorbiranih na zeolitu računaju se prema jednadžbi (2.1) dok su u tablicama 3.1. i 3.2. prikazani eksperimentalni podatci za svaku suspenziju teškog metala (početna koncentracija bakrovih iona (c_0) i ravnotežna koncentracija bakrovih iona (c_e)) dobiveni pri temperaturi od 306 K, brzini okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanju eksperimenta 3 h.

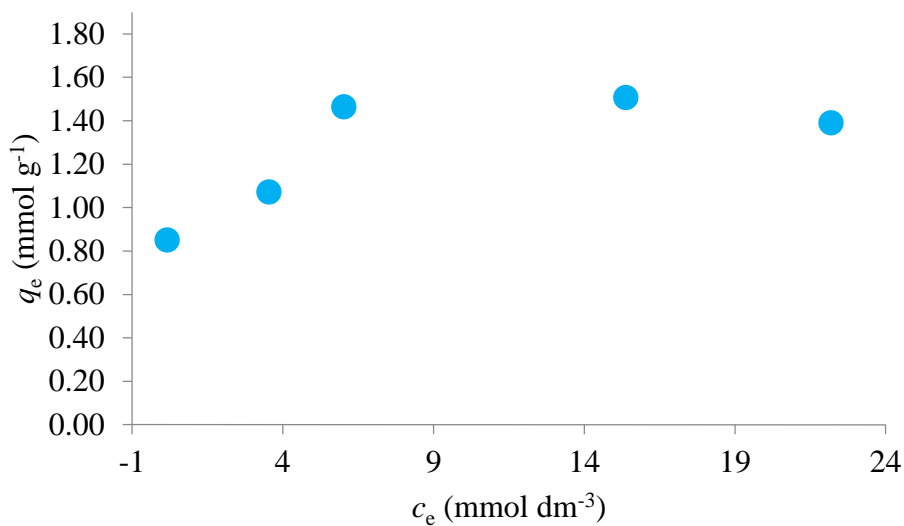
Na slikama 3.1. i 3.2. prikazana je ovisnost količine sorbiranih bakrovih iona (q_e) iz otopine bakrovog(II) nitrata te bakrovog(II) klorida na zeolitu o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u odgovarajućim otopinama (c_e).

Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 306 K, 200 okr min^{-1} i $t=3$ h za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) nitrata na zeolitu

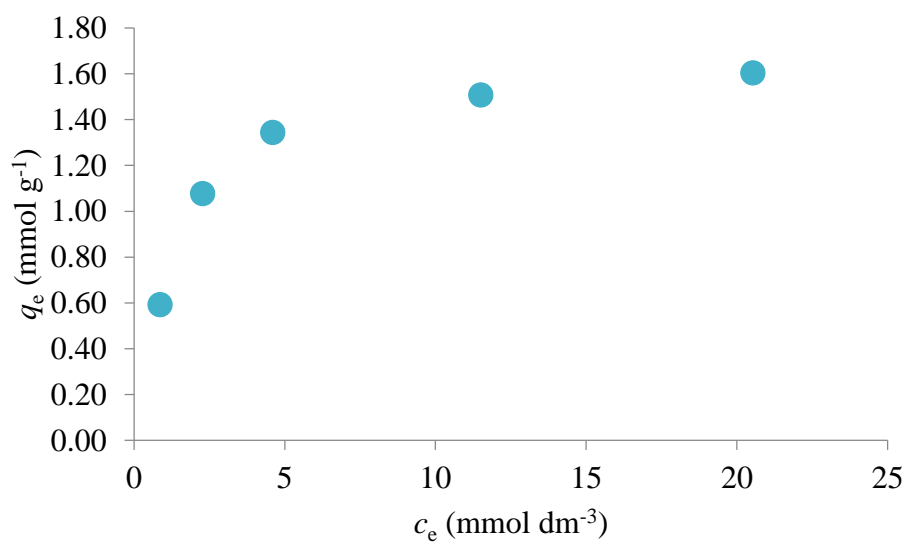
c_0 (mmol dm^{-3})	4,418	8,899	13,347	22,909	29,139
c_e (mmol dm^{-3})	0,167	3,543	6,029	15,380	22,189

Tablica 3.2. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 306 K, 200 okr min^{-1} i $t=3$ h za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na zeolitu

c_0 (mmol dm^{-3})	3,834	7,664	11,328	19,050	28,557
c_e (mmol dm^{-3})	0,874	2,284	4,610	11,519	20,543



Slika 3.1. Količina bakrovih iona sorbiranih iz bakrovog(II) nitrata na zeolitu u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini



Slika 3.2. Količina bakrovih iona sorbiranih iz bakrovog(II) klorida na zeolitu u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini

U tablicama 3.3. i 3.4. prikazana je učinkovitost sorpcije bakrovih iona iz odgovarajućih otopina na zeolitu izračunata prema jednadžbi (2.2).

Tablica 3.3. *Uspješnost uklanjanja bakrovih iona iz bakrovog(II) nitrata sorpcijom na zeolitu*

početna koncentracija otopine bakrovog(II) nitrata (mmol dm^{-3})	% sorpcije bakrovih iona
4,418	96,213
8,899	60,187
13,347	54,831
22,909	32,865
29,139	23,851

Tablica 3.4. *Uspješnost uklanjanja bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida sorpcijom na zeolitu*

početna koncentracija otopine bakrovog(II) klorida (mmol dm^{-3})	% sorpcije bakrovih iona
3,834	77,194
7,664	70,200
11,328	59,305
19,050	39,533
28,557	28,063

Na slikama 3.1. i 3.2. uočava se kako ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu (q_e) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e), neovisno o tome radi li se o otopini bakrovog(II) nitrata ili bakrovog(II) klorida kao izvora teškog metala.

Kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata kapacitet sorpcije naglo raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona do početne koncentracije od 22,909 mmol dm⁻³ te se neznatno mijenja pri višim koncentracijama bakrovih iona u otopini. Maksimalni kapacitet sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata postiže se pri koncentraciji od 22,909 mmol dm⁻³ te iznosi 1,506 mmol g⁻¹.

Kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida kapacitet sorpcije cijelo vrijeme raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona te dostiže svoj maksimalni kapacitet sorpcije pri najvišoj odabranoj koncentraciji od 28,557 mmol dm⁻³ te iznosi 1,603 mmol g⁻¹.

Međutim, analizom tablica 3.3. i 3.4. uočava se neprestani pad učinka sorpcije bakrovih iona na zeolitu s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini, neovisno o vrsti otopine koja je poslužila kao izvor teškog metala. Ono što se posebno uočava je da je učinak sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida neprestano viši od učinka sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata za sve početne koncentracije osim za najnižu odabranu početnu koncentracije. Kod najniže odabrane početne koncentracije ipak je učinak sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata znatno povoljniji od otopine bakrovog(II) klorida te iznosi čak ≈96%, a potrebno je naglasiti da su i pripremljene otopine približnog reda veličine za sve odabrane početne koncentracije.

3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA SORPCIJSKIH IZOTERMI

Najbolje slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima može se dobiti usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izotermi koje se koriste za opisivanje sorpcijske ravnoteže, jednačbe (1.3) – (1.7).

Naveden je primjer proračuna Langmuirove izoterme za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) nitrata na zeolitu:

$n := 5$	
$i := 1..n$	
$ce_i :=$	$qe_i :=$
0.1673	0.8501
3.5430	1.0712
6.0287	1.4637
15.3800	1.5058
22.1890	1.3900

$K := 1$ $M := 1.5$

Given

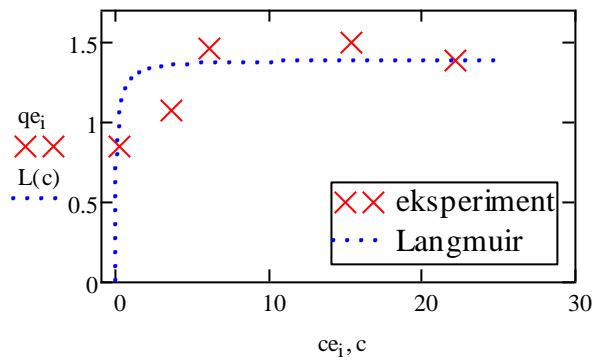
$$\frac{d}{dK} \sum_{i=1}^n \left[qe_i - \left(\frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i} \right) \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{dM} \sum_{i=1}^n \left[qe_i - \left(\frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i} \right) \right]^2 = 0$$

$$\begin{pmatrix} K \\ M \end{pmatrix} := \text{Minerr}(K, M) =$$

$c := 0, 0.01, 0.25$

$$L(c) := \frac{K \cdot c \cdot M}{1 + K \cdot c}$$



$$z_i := \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i}$$

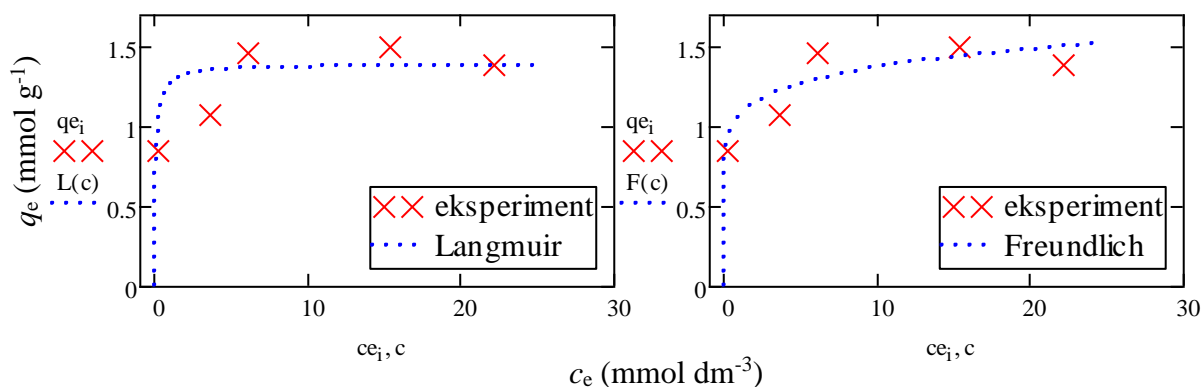
$$RMSE := \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^n [(qe_i) - z_i]^2}$$

$$RMSE = 0.1845$$

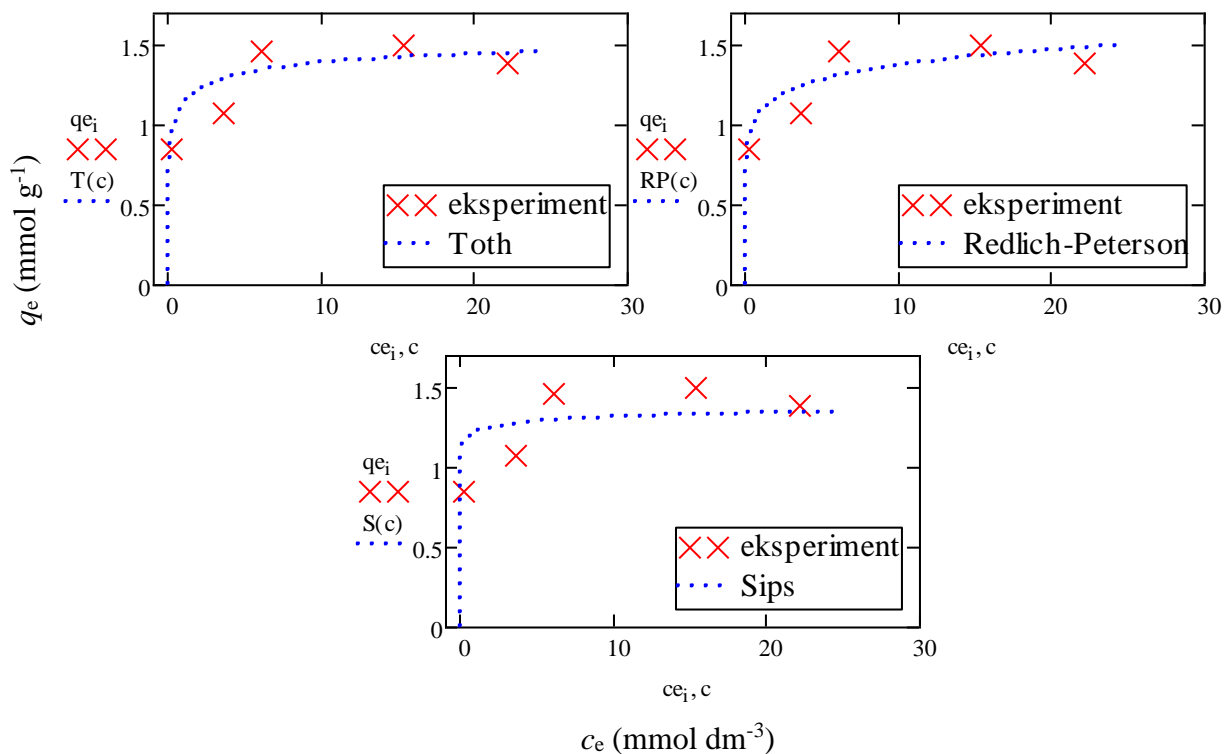
$$\chi := \sum_{i=1}^n \frac{[(qe_i) - z_i]^2}{z_i}$$

$$\chi = 0.0759$$

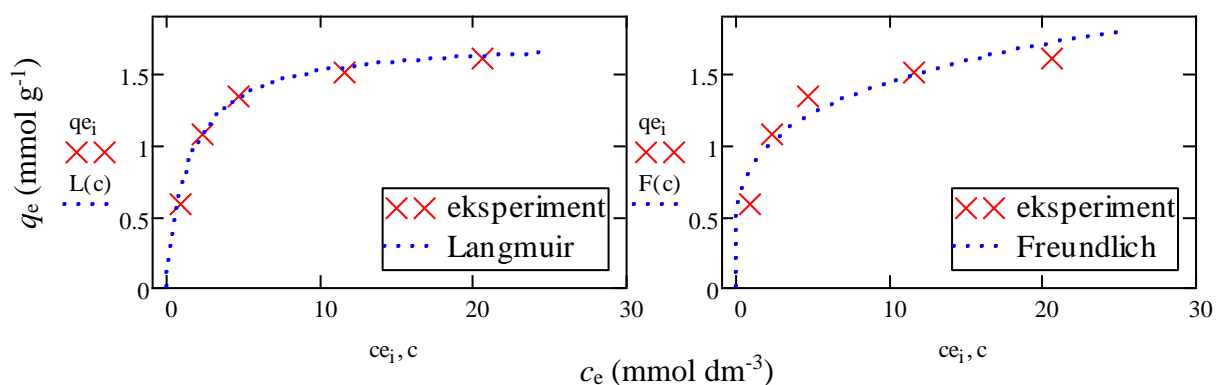
Na slikama 3.3. - 3.6. prikazano je slaganje dviju dvoparametarskih (Langmuirova i Freundlichova) i triju troparametarskih (Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova) izoterme s eksperimentalno dobivenim podacima sorpcije bakrovih iona na zeolitu iz odgovarajućih otopina.



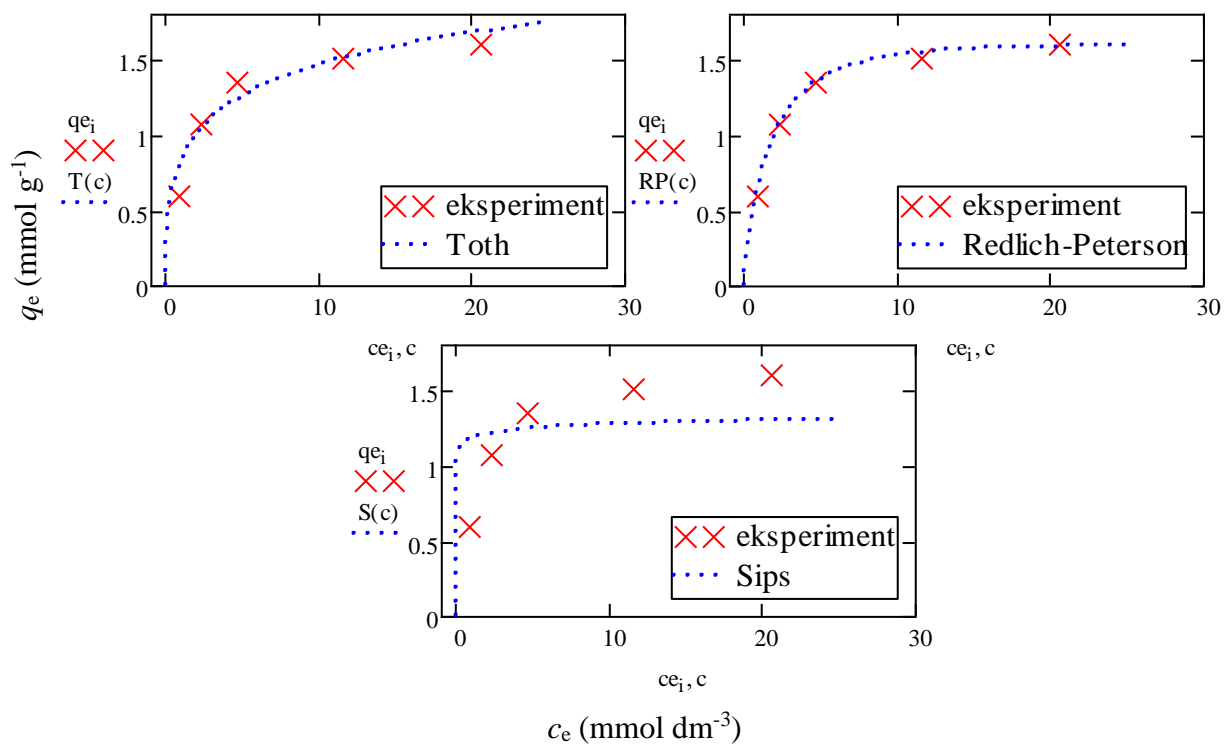
Slika 3.3. Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterme s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) nitrata na zeolitu



Slika 3.4. Slaganje odabranih troparametarskih izoterme s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) nitrata na zeolitu



Slika 3.5. Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na zeolitu



Slika 3.6. Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na zeolitu

Slike 3.3. i 3.4. prikazuju slaganje odabranih dvoparametarskih i troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata na zeolitu, dok slike 3.5. i 3.6. prikazuju slaganje odabranih dvoparametarskih i troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida na zeolitu. Iz navedenih slika je vidljivo jako dobro slaganje svih odabranih modela izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima i to u obje vrste otopina koje su predstavljale izvor teškog metala. Kako bi procjena kvalitete slaganja modela izoterma s eksperimentalnim podacima bila što preciznija potrebno je uzeti u obzir i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije bakrovih iona s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije bakrovih iona te vrijednosti izračunatih RMSE i χ^2 što je prikazano u tablicama 3.5. i 3.6.

Prema izračunatim statističkim parametrima slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata na zeolitu te uzimajući u obzir i slaganje vrijednosti eksperimentalno dobivenog kapaciteta sorpcije bakrovih iona na zeolitu i onog računski dobivenog, ističu se tri modela izoterma, i to Langmuirova, Freundlichova i Tothova izoterma. Budući da kod Freundlichove izoterme nije moguće usporediti maksimume kapaciteta sorpcije jer Freundlichova izoterma ne sadrži q_{\max} kao konstantu u svojoj jednadžbi u razmatranje su uzete Langmuirova i Tothova izoterma. S obzirom na kriterije procjene, Tothova izoterma se podudara u više promatranih parametara procjene te se može uzeti kao model izoterme koja najbolje opisuje slaganje eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata na zeolitu za odabrane eksperimentalne uvjete.

Uočeno slaganje, prikazano slikama 3.5. i 3.6., odabranih dvoparametarskih i troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida na zeolitu je potvrđeno vrijednostima statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2 kao i vrijednostima kapaciteta sorpcije bakrovih iona na zeolitu. Ponovo se ističu samo dva modela izoterma, i to Langmuirova izoterma i Freundlichova izoterma. Također, i u ovom slučaju Langmuirova izoterma najbolje opisuje slaganje eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida na zeolitu za odabrane eksperimentalne uvjete.

Tablica 3.5. Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) nitrata na zeolitu

izoterma	parametar	$T=306\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=3\text{ h}$
Eksperimentalni podatak	q_{\max}	1,506
Langmuirova	K_L	8,936
	q_{\max}	1,383
	RMSE	0,185
	χ^2	0,076
Freundlichova	K_F	1,049
	β	0,114
	RMSE	0,149
	χ^2	0,051
Tothova	K_T	146,025
	q_{\max}	1,645
	β	0,371
	RMSE	0,155
	χ^2	0,056
Redlich-Petersonova	K_{RP}	84,25
	q_{\max}	0,707
	β	0,902
	RMSE	0,149
	χ^2	0,052
Sipsova	K_S	981,854
	q_{\max}	1,570
	β	0,175
	RMSE	0,241
	χ^2	0,143

gdje su:

$K_L, K_F, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$ – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

χ^2 – hi-kvadrat test

q_{\max} – maksimum sorpcije, mmol g^{-1}

Tablica 3.6. Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na zeolitu

izoterma	parametar	$T=306\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=3\text{ h}$
Eksperimentalni podatak	q_{\max}	1,603
Langmuirova	K_L	0,672
	q_{\max}	1,728
	RMSE	0,042
	χ^2	0,006
Freundlichova	K_F	0,815
	β	0,243
	RMSE	0,165
	χ^2	0,084
Tothova	K_T	27,308
	q_{\max}	3,954
	β	0,236
	RMSE	0,134
	χ^2	0,058
Redlich-Petersonova	K_{RP}	0,498
	q_{\max}	1,990
	β	1,064
	RMSE	0,029
	χ^2	0,002
Sipsova	K_S	$1,125 \times 10^3$
	q_{\max}	1,568
	β	0,154
	RMSE	0,412
	χ^2	0,423

gdje su:

$K_L, K_F, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$ – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

χ^2 – hi-kvadrat test

q_{\max} – maksimum sorpcije, mmol g^{-1}

4. ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata i bakrovog(II) klorida, različitih početnih koncentracija na zeolitu u šaržnim reaktorima pri sljedećim ravnotežnim uvjetima: temperatura od 306 K, brzina okretaja od 200 okr min⁻¹ i trajanju eksperimenta od 3 h.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- ✓ Ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini. Maksimalni kapacitet sorpcije bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata postiže se pri koncentraciji od 22,909 mmol dm⁻³ te iznosi 1,506 mmol g⁻¹ dok se maksimalni kapacitet sorpcije bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida postiže se pri najvišoj odabranoj početnoj koncentraciji od 28,557 mmol dm⁻³ te iznosi 1,603 mmol g⁻¹ za zadane uvjete rada (306 K, 200 okr min⁻¹, 3 h).
- ✓ Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini, što se može pripisati zasićenju dostupnih mjesta za sorpciju. Maksimalan učinak sorpcije bakrovih iona je postignut pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji te za otopinu bakrovog(II) nitrata iznosi 96,213% dok za otopinu bakrovog(II) klorida iznosi 77,194%.
- ✓ Procjenom kvalitete slaganja sorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta sorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara RMSE i χ^2 -testa, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Tothova izoterma kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata, dok je kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida najbolje slaganje postignuto primjenom Langmuirove izoterme.

5. LITERATURA

1. Strategija upravljanja vodama, Hrvatske vode, Zagreb, ožujak 2009.
2. *K. Košutić*, Membranske tehnologije obrade voda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007., str. 3-6.
3. *N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina*, Inženjerstvo otpadnih voda, interna predavanja, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2020.
4. *K. Adlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski rad, Zagreb, 2016., str. 4-32.
5. *A. Štrkalj*, Onečišćenje i zaštita voda, Metalurški fakultet, Sisak, 2014., str. 2-60.
6. *A. B. Đukić*, Adsorpcija iona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan (IV) oksid, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku kemiju, Beograd, 2015., str. 2-12.
7. *M. Bašić*, Bakar kao onečišćivalo okoliša, završni rad, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2019., str. 2-20.
8. URL:<http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/449-458.pdf> (23.09.2022.)
9. *A. Vuger*, Kositar i antimoni kao onečišćivača na površinama uz željezničku prugu na području sjeverozapadne Hrvatske, diplomski rad, Geotehnički fakultet, Zagreb, 2020., str. 7.
10. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić*, Praktikum iz Inženjerstva otpadnih voda, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2012.
11. *M. K. Seliem, E. A. Mohamed, A. Q. Selim, M. G. Shahien, M. R. Abukhadra*, Synthesis of Na-A zeolites from natural and thermally activated egyptian kaolinite: characterization and competitive adsorption of copper ions from aqueous solutions, *Int. J. Bioassays*, 4 (2015) 4423-4430.
12. URL:<https://www.britannica.com/science/copper> (19.09.2022.)
13. URL:<https://hr.eferrit.com/bakrene-cinjenice-kemijska-i-fizikalna-svoystva> (18.09.2022.)
14. URL:<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html> (20.09.2022.)
15. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe. Narodne novine, 2015. Broj: 125/17
16. Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama. Narodne novine. 2013. Broj 40/99.

17. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit – vodena otopina olovova i cinkova nitrata, disertacija, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2013., str. 5-21.
18. URL:<https://www.lenntech.com/zeolites.htm> (19.09.2022.)
19. *D. Georgiev, B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov*, A study on the synthesis and structure of zeolite NaX, *J. Chem. Technol. Metall.* 48 (2013) 168-173.
20. *K. Dostal*, Istraživanje ravnoteže sorpcije bakrovih iona na zeolitu A, završni rad, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2017., str. 5-15.
21. URL:<https://www.researchgate.net/profile/CarlVercaemst/publication/292334257/figure/fig1/AS:669507056054280@1536634329586/Composition-of-zeolites-from-primary-building-unit-to-zeolite-cage-like-frameworks.png> (16.09.2022.)
22. *R. T. Pabalan, F. P. Bertetti*, Cation-exchange properties of natural zeolites, *Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry*, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg (2001) str. 453-518.
23. *P. Čerina*, UV stabilnost termokromne boje, završni rad, Grafički fakultet, 2014., str. 7-8.
24. *G. Crini, P.-M. Badot*, Sorption processes and pollution : conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters, *Presses universitaires de Franche-Comté, Besançon* (2010).
25. *V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos*, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier Science (2006).
26. *L. Baranović*, Ionski izmjenjivači i njihova primjena u demineralizaciji vode, završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020., str. 6-21.
27. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, disertacija, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2014., str. 5-19.
28. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Metalurški fakultet, završni rad, 2017., str. 2-12.
29. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010. str.49-130.

30. URL:<https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf>
(22.09.2022.)
31. *K. Y. Foo, B. H. Hameed*, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
32. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard*, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 787-799.