

# Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit - vodena otopina olovova i cinkova nitrata

---

**Nuić, Ivona**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2013**

*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:167:465529>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-06**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Ivona Nuić

**ISTRAŽIVANJE PROCESA U KOLONI S NEPOMIČNIM  
SLOJEM U SUSTAVU PRIRODNI ZEOLIT - VODENA  
OTOPINA OLOVOVA I CINKOVA NITRATA**

Doktorski rad

Split, lipanj 2013.

SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnica Ivona Nuić, dipl. ing. predala je izrađeni doktorski rad dana

\_\_\_\_\_ .

Povjerenstvo u sastavu:

Dr. sc. Jelena Perić, red. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Dr. sc. Ana Lončarić Božić, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i  
tehnologije u Zagrebu

Dr. sc. Marina Trgo, izv. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

prihvatilo je izrađeni doktorski rad dana \_\_\_\_\_.

Obrana doktorskog rada održat će se dana \_\_\_\_\_.

Predsjednica Povjerenstva:

Dr. sc. Jelena Perić, red. prof.

SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se Povjerenstvo za obranu doktorskog rada pristupnice Ivone Nuić, dipl.ing. u  
sastavu:

Dr. sc. Jelena Perić, red. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Dr. sc. Ana Lončarić Božić, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i  
tehnologije u Zagrebu

Dr. sc. Marina Trgo, izv. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana \_\_\_\_\_.

Dekan:

Dr. sc. Nenad Kuzmanić, red. prof.

UDK:	546.1/.98(043.3)
	549.67(043.3)
	628.31(043.3)
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana:	Zaštita okoliša u kemijskom inženjerstvu
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Kemijsko-tehnološki fakultet Zavod za inženjerstvo okoliša
Voditeljica rada:	Dr. sc. Marina Trgo, izv. prof.
Broj stranica:	190
Broj slika:	82
Broj tablica:	25
Broj literaturnih referenci:	147
Broj priloga:	2

Doktorski rad je pohranjen u:

- knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10/V
- Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31
- Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4 p.p. 550.



Tema rada prihvaćena je na 6. sjednici Fakultetskog vijeća  
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana  
28. veljače 2012.

## SAŽETAK

Ispitan je proces uklanjanja olova i cinka postupkom u koloni iz binarnih vodenih otopina ukupnih početnih koncentracija  $c_o(\text{Pb}+\text{Zn}) \approx 1$  mmol/l, a uz mijenjanje omjera  $c_o(\text{Pb})/c_o(\text{Zn})$  od 0,18 do 2,15. Eksperimenti su provedeni izotermno u staklenim kolonama s nepomičnim slojem prirodnog zeolita klinoptilolita visine 4, 8 i 12 cm. Tijek radnog ciklusa i ciklusa regeneracije pratio se određivanjem koncentracije Pb i Zn iona, te pH vrijednosti u efluentu i regeneratu. Monitoringom pH vrijednosti može se pouzdano i brzo procijeniti točka proboja i završetak regeneracije, što je za praktičnu primjenu od velikog značaja. Rezultati su prikazani krivuljama proboja i krivuljama regeneracije iz kojih su izračunati karakteristični parametri: kapacitet u točki proboja i iscrpljenja, efikasnost uklanjanja, simetrija krivulje proboja, visina zone prijenosa tvari, vrijeme kontakta, količina eluiranih iona, stupanj regeneracije i koncentracijski faktor. Uzastopnim ponavljanjem 12 radnih ciklusa i ciklusa regeneracije postignuto je višestruko iskorištenje zeolita bez smanjenja njegova kapaciteta.

Do točke proboja Pb i Zn ioni vežu se istovremeno i razmjerno njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini, a u točki iscrpljenja udio vezanog Pb je veći zbog istiskivanja već vezanih Zn iona Pb ionima iz ulazne otopine. Ovaj je efekt potvrđen regeneracijom zeolita pri kojoj su omjeri količina eluiranih iona  $n_R(\text{Pb})/n_R(\text{Zn})$  značajno veći od Pb/Zn omjera, kao i SEM snimkama čestica zeolita te elementarnom EDS analizom.

Regeneracijom zeolita postignuto je potpuno eluiranje iona, a volumeni regenerata su i do 10 puta manji od volumena izvorne otopine. To je od osobitog značaja za primjenu prirodnih zeolita u obradi otpadnih voda.

Eksperimentalne krivulje proboja testirane su prema Thomasovu i ADR modelu. Utvrđeno je dobro slaganje eksperimentalnih s modelnim krivuljama proboja, te se dobio uvid u kinetiku i mehanizme prijenosa tvari tijekom procesa izmjene.

**Ključne riječi:** postupak u koloni, olovo, cink, binarna vodena otopina, prirodni zeolit, klinoptilolit, Thomas model, ADR model.

## ABSTRACT

Removal of lead and zinc from binary aqueous solutions with total initial concentrations  $c_o \approx 1$  mmol/l, at different ratios of  $c_o(\text{Pb})/c_o(\text{Zn})$  from 0,18 to 2,15 has been examined using the column method. Experiments were carried out isothermally in glass columns filled with natural zeolite up to bed depths of 4, 8 and 12 cm. Service and regeneration cycles were studied by monitoring of the Pb and Zn concentrations and pH values in the effluent and regenerate solutions. The measurement of pH values allows efficient determination of the breakthrough point and the end of regeneration. The results are shown by breakthrough curves and regeneration curves and the following characteristic parameters have been calculated: breakthrough and exhaustion capacities, removal efficiency, symmetry of breakthrough curves, height of the mass transfer zone, empty bed contact time, quantity of eluted ions, degree of regeneration, and the concentration factor. Twelve successful service and regeneration cycles were carried out without reducing zeolite capacity.

Up to breakthrough, Pb and Zn ions were bound simultaneously according to their concentrations in the influent, while at the exhaustion point the quantity of bound Pb was higher. This is due to the displacement of bound Zn by Pb from the feeding solution. This effect has been confirmed by regeneration of zeolite where the ratio of quantities of eluted ions  $n_R(\text{Pb})/n_R(\text{Zn})$  was much higher than the Pb/Zn ratio in the influent. The displacement effect has also been confirmed by SEM images of zeolite particles and elemental EDS analysis.

The regeneration of zeolite provides for complete elution of bound ions and the volumes of regenerates were up to 10 times lower compared to the volume of solutions in service cycles. This contributes to the application of natural zeolites in wastewater treatment processes. The experimentally obtained breakthrough curves have been tested according to the Thomas and the ADR models. The modelled curves showed very good agreement with the experimental ones, and were helpful in estimation of kinetic parameters and mechanisms of mass transfer during the overall process.

**Key words:** *fixed bed column, lead, zinc, binary aqueous solution, natural zeolite, clinoptilolite, Thomas model, ADR model.*

*Zahvaljujem se dragoj profesoric, predstojnici Zavoda za inženjerstvo okoliša, dr. sc. Jeleni Perić, red. prof., te mojoj mentorici dr. sc. Marini Trgo, izv. prof., na osmišljavanju eksperimentalnog dijela rada, trudu, vremenu te na pomoći i korisnim savjetima tijekom izrade ovog doktorskog rada.*

*Hvala članici Povjerenstva dr. sc. Ani Lončarić Božić, izv. prof. na korisnim sugestijama pri završnoj obradi ovoga rada.*

*Također, ostalim kolegama i prijateljima hvala na pomoći i podršci kada god je bilo potrebno.*

*Zahvaljujem Ministarstvu znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske te Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu na potpori pri izradi rada.*

*I na kraju od srca veliko hvala cijeloj mojoj obitelji na pomoći, strpljenju, razumijevanju i podršci, a posebice mom suprugu Štefanu te najvećim radostima, mojoj djeci Luki, Ivanu i Ani.*

*Ivona Nuić*

*Na kraju svoga života nećemo biti suđeni po tome koliko smo stekli diploma,  
koliko smo zaradili novca ili koliko smo velikih dijela učinili.*

*Bit' ćemo suđeni prema:*

*"Bio sam gladan i nahranili ste me,*

*bio sam gol i zaogruli ste me,*

*bio sam beskućnik i primili ste me".*

*Nije važno činiti velike stvari,*

*već male stvari s velikim srcem...*

*Majka Tereza*

# S A D R Ź A J

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	4
<b>2.1. Teški metali u biosferi</b> .....	5
<b>2.2. Zeoliti</b> .....	7
2.2.1. Porijeklo prirodnih zeolita.....	7
2.2.2. Struktura zeolita.....	10
2.2.2.1. <i>Struktura klinoptilolita</i> .....	13
2.2.3. Svojstva zeolita.....	14
2.2.3.1. <i>Adsorpcijska svojstva zeolita</i> .....	15
2.2.3.2. <i>Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita</i> .....	15
2.2.3.3. <i>Kinetika ionske izmjene</i> .....	19
2.2.3.4. <i>Hidroliza i utjecaj pH</i> .....	19
2.2.3.5. <i>Katalitička svojstva zeolita</i> .....	20
2.2.4. Primjena zeolita.....	20
<b>2.3. Uklanjanje iona metala iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu...</b>	23
2.3.1. Šaržni postupak.....	23
2.3.2. Postupak u koloni.....	24
2.3.2.1. <i>Radni ciklus</i> .....	24
2.3.2.2. <i>Ciklus regeneracije</i> .....	31
<b>2.4. Kinetika vezanja iona na prirodnom zeolitu</b> .....	33
2.4.1. Kinetika vezanja iona postupkom u koloni.....	34
2.4.2. Kinetički modeli.....	41
2.4.2.1. <i>Thomasov matematički model</i> .....	41
2.4.2.2. <i>Model aksijalne disperzije</i> .....	43
<b>3. METODOLOGIJA</b> .....	46
<b>3.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita</b> .....	47

<b>3.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzorka prirodnog zeolita.....</b>	<b>47</b>
<b>3.3. Priprava binarnih otopina olova i cinka.....</b>	<b>50</b>
3.3.1. Određivanje ukupne koncentracije olova i cinka.....	50
3.3.2. Određivanje pojedinačnih koncentracija olova i cinka.....	52
<b>3.4. Laboratorijska izvedba uklanjanja olova i cinka iz binarnih vodenih otopina postupkom u koloni.....</b>	<b>54</b>
3.4.1. Radni ciklusi.....	56
3.4.2. Ciklusi regeneracije.....	56
3.4.3. Eksperimentalni uvjeti izvedbe postupka u koloni.....	57
<b>4. REZULTATI.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzorka prirodnog zeolita.....</b>	<b>59</b>
<b>4.2. Rezultati pripreme binarnih otopina olova i cinka.....</b>	<b>63</b>
<b>4.3. Rezultati vezanja olova i cinka iz binarnih vodenih otopina na nepomičnom sloju prirodnog zeolita.....</b>	<b>64</b>
4.3.1. Rezultati radnih ciklusa.....	64
4.3.2. Rezultati regeneracije zeolita nakon radnih ciklusa.....	77
<b>4.4. Rezultati SEM/EDS analize uzoraka zeolita.....</b>	<b>88</b>
<b>5. RASPRAVA.....</b>	<b>98</b>
<b>5.1. Analiza rezultata fizikalno-kemijske karakterizacije uzorka prirodnog zeolita.....</b>	<b>99</b>
<b>5.2. Analiza rezultata vezanja olova i cinka iz binarnih vodenih otopina na nepomičnom sloju prirodnog zeolita.....</b>	<b>99</b>
5.2.1. Radni ciklusi.....	100
5.2.1.1. Rezultati za visinu sloja zeolita $H = 4$ cm za različite Pb/Zn omjere u ulaznoj otopini.....	100
5.2.1.2. Rezultati za visinu sloja zeolita $H = 8$ cm za različite Pb/Zn omjere u ulaznoj otopini.....	107
5.2.1.3. Rezultati za visinu sloja zeolita $H = 12$ cm za različite Pb/Zn omjere u ulaznoj otopini.....	114

5.2.1.4. Utjecaj Pb/Zn omjera na krivulje proboja za svaku visinu sloja zeolita.....	122
5.2.1.5. Utjecaj visine sloja zeolita na krivulje proboja za svaki Pb/Zn omjer	124
5.2.2. Ciklusi regeneracije.....	126
5.2.2.1. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja $H = 4$ cm.....	126
5.2.2.2. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja $H = 8$ cm.....	133
5.2.2.3. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja $H = 12$ cm.....	140
5.2.2.4. Utjecaj Pb/Zn omjera na krivulje regeneracije za svaku visinu sloja zeolita.....	147
5.2.3. Analiza mjerenja pH vrijednosti tijekom radnih ciklusa i ciklusa regeneracije.....	154
<b>5.3. Analiza SEM/EDS rezultata uzoraka zeolita.....</b>	<b>154</b>
<b>5.4. Modeliranje procesa u koloni.....</b>	<b>155</b>
5.4.1. Primjena Thomasova modela.....	156
5.4.1.1. Analiza deriviranih modelnih krivulja proboja.....	160
5.4.1.2. Analiza prirasta količine iona vezanih na zeolitu.....	162
5.4.2. Primjena modela aksijalne disperzije.....	165
<b>6. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>170</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>174</b>
<b>8. PRILOZI.....</b>	<b>186</b>
<b>8.1. Lista simbola.....</b>	<b>187</b>
<b>8.2. Životopis.....</b>	<b>190</b>



# **1. UVOD**

Neprestan porast broja stanovnika i razvoj industrijskih procesa uvelike su pridonijeli porastu koncentracije teških metala u biosferi, a industrijske otpadne vode smatraju se najvećim izvorom onečišćenja teškim metalima. U otpadnim vodama nalaze se u obliku iona, nisu biorazgradljivi i imaju težnju ka bioakumulaciji, uzrokujući različite bolesti i poremećaje<sup>1,2</sup>. Zakonske odredbe za ispušt obrađenih industrijskih otpadnih voda propisuju sve niže granične dopuštene koncentracije<sup>3</sup>, što prisiljava industrijske proizvođače na modifikaciju tehnoloških procesa i uvođenje naprednih metoda obrade otpadnih voda. Visoke koncentracije teških metala iz otpadnih voda uklanjaju se klasičnim postupcima kao što su neutralizacija i kemijsko taloženje, te oksidacija i redukcija<sup>4</sup>. Za njihovo uklanjanje do ispod graničnih dopuštenih koncentracija koriste se procesi trećeg stupnja obrade: adsorpcija, ionska izmjena i različite membranske tehnike (ultrafiltracija, reverzna osmoza, nanofiltracija) čija se djelovanja temelje na selektivnom propuštanju iona<sup>5</sup>. Znanstvena istraživanja su posljednjih godina usmjerena prema uporabi prirodnih materijala koji su jeftini, učinkoviti i prihvatljivi za okoliš. Takvi materijali su prirodni zeoliti koji zbog svojih izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava, velikog kapaciteta izmjene iona, široke rasprostranjenosti u prirodi, lake dostupnosti te niske cijene ionsku izmjenu čine jednom od atraktivnijih metoda u obradi otpadnih voda<sup>5</sup>.

Procesi vezanja iona metala na prirodnim zeolitima intenzivno se istražuju i uglavnom se provode iz jednokomponentnih vodenih otopina "batch" postupkom. Međutim, za primjenu u praksi, kontinuirana izvedba ima značajnu prednost jer omogućuje obradu veće količine otpadne vode, posebice ukoliko se istovremeno veže više iona metala. U literaturi objavljena istraživanja s dvokomponentnim i trokomponentnim otopinama uglavnom koriste otpadne materijale kao adsorbente, koji se nakon uporabe ne mogu regenerirati. Za razliku od njih zeoliti se mogu regenerirati i višestruko koristiti, a nakon iscrpljenja zbrinuti kao dodaci u različite građevinske materijale. Uklanjanje iona teških metala iz višekomponentnih sustava vrlo je složeno jer različiti ioni imaju različiti afinitet prema klinoptilolitu, a također klinoptilolit ima različitu selektivnost prema ionima.

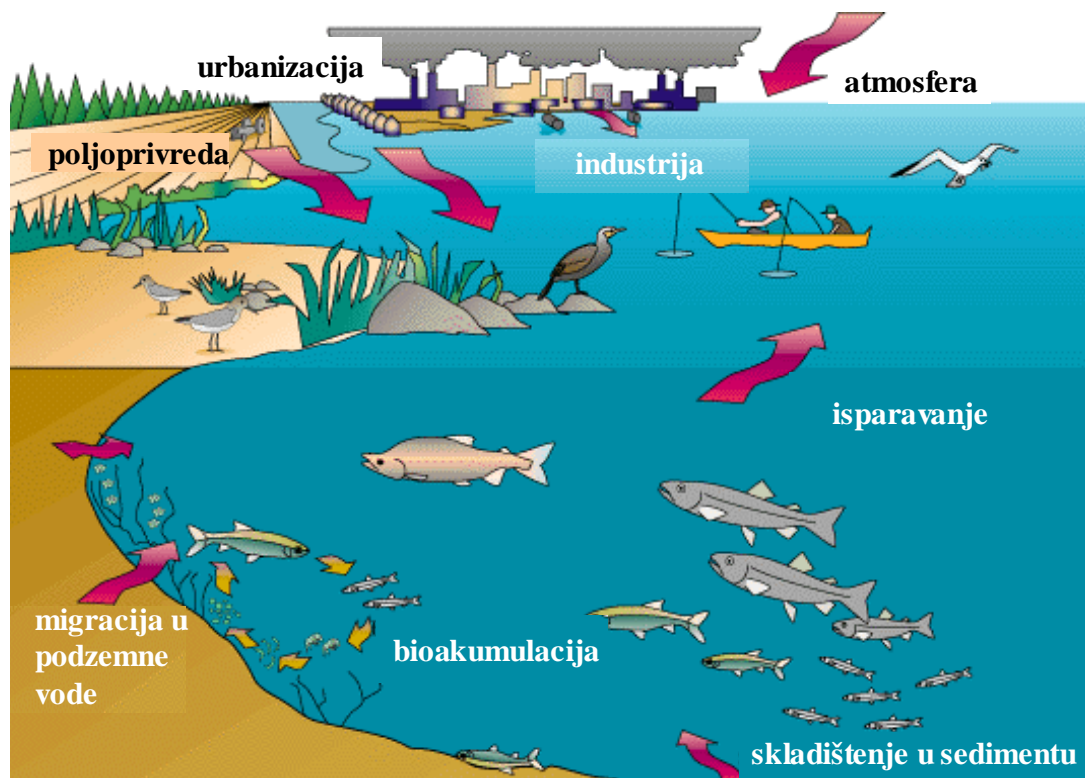
Cilj ovog istraživanja je ispitati utjecaj eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost uklanjanja teških metala postupkom u koloni napunjenoj prirodnim zeolitom. Očekuje se da će ispitivanje promjene uvjeta provedbe eksperimenata kao što su različite koncentracije iona metala u binarnim otopinama, te visina sloja zeolita u koloni objasniti njihov utjecaj na iscrpljenje kapaciteta zeolita, odnosno učinkovitost uklanjanja. Nakon svakog radnog ciklusa provodit će se regeneracija sloja zeolita, ispitati potpunost regeneracije i mogućnost

korištenja zeolita u više uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije. Eksperimentalni rezultati predstaviti će se u obliku krivulja proboja i regeneracije. Matematički oblik krivulja proboja definirati će se testiranjem s različitim empirijskim kinetičkim modelima, a temeljem izračunatih parametara dobiti će se modelne krivulje proboja, što je važno kod predviđanja ponašanja sustava pri uvećanju iz laboratorijskog u veće mjerilo. Primjenom matematičkih modela izračunati će se koeficijenti prijenosa tvari da bi se dobio uvid u kinetiku procesa i mehanizme prijenosa tvari u koloni s nepomičnim slojem zeolita. Budući da praktična primjena zeolita podrazumijeva isključivo izvedbu u koloni, ovo istraživanje uz znanstveni interes predstavlja i doprinos uvođenju zeolita u napredne procese obrade otpadnih voda.

## **2. OPĆI DIO**

## 2.1. Teški metali u biosferi

Pojam teški metali primjenjuje se na skupinu metala s gustoćom većom od  $5 \text{ g/cm}^3$  kao što su Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn. Navedeni metali su toksični već pri malim koncentracijama zbog čega se najčešće povezuju s onečišćenjem okoliša. Od prirodnih izvora posebno su značajne vulkanske erupcije koje dovode do značajnog onečišćenja atmosfere. Prisutni su u geološkim depozitima, u stijenama Zemljine kore, u rudama, kao nečistoće u mineralima, a određena količina teških metala postoji u tlu, sedimentu, vodama i živim organizmima. U okoliš dospijevaju ispiranjem tla iz rudnika i poljoprivrede, ali najznačajnija količina je rezultat urbanizacije te brojnih industrijskih procesa (slika 2.1. i tablica 2.1.). Kada jedanput dospiju u okoliš u njemu se nakupljaju dugo vremena jer nisu biorazgradljivi. Posebnu opasnost predstavljaju za žive organizme jer se bioakumuliraju uzrokujući različite bolesti i poremećaje<sup>1,2,4,5</sup>.



Slika 2.1. Izvori teških metala u okolišu<sup>6</sup>.

Teški metali kao cink, bakar, željezo, nikal, selen i mangan su kao mikroelementi neophodni-esencijalni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu (rast, razvoj, razmnožavanje). Nedovoljna opskrba organizma mikroelementima rezultira nedostatkom

enzima koji dovodi do metaboličkih disfunkcija uzrokujući razne bolesti. Najbolji primjeri su anemija zbog manjka željeza, problemi u rastu zbog manjka nikla te smetnje u funkciji hipofize, štitnjače, nadbubrežne žlijezde, jajnika i testisa zbog manjka cinka. U većim koncentracijama ovi metali postaju opasni, dok su olovo, živa, kadmij, arsen i talij izuzetno toksični već u malim koncentracijama. Kada ove tvari jednom dospiju u organizam, talože se u masnom tkivu, jetri, bubrezima i mozgu odakle djeluju na biokemijske i hormonske procese kao što su metabolizam i rast stanica, te plodnost<sup>1,7,8</sup>.

Tablica 2.1. Prirodni i antropogeni izvori teških metala u okolišu<sup>1,2,7</sup>.

Izvori teških metala u okolišu	Teški metali											
	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Prirodni izvori												
vulkanske erupcije	+				+		+	+	+	+		+
šumski požari		+			+		+		+	+		+
geološki depoziti		+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
pustinjska prašina				+		+		+	+	+		+
Poljoprivredni izvori												
gnojiva i fungicidi		+		+					+	+		+
pesticidi										+		+
Industrijski izvori												
rudnici	+	+					+	+		+		
metalurgija i galvanizacija		+		+	+		+		+	+		+
kemijska industrija		+		+	+	+	+			+	+	+
bojila i pigmenti	+	+		+	+	+				+		+
tekstilna industrija	+	+			+	+	+		+			
rafinacija nafte	+	+		+		+	+		+	+		
Ostali izvori												
otpadne vode iz kućanstava			+	+		+		+				+
komunalni otpad	+				+	+				+	+	+
prijevoz	+	+		+	+	+	+		+	+		+

Olovo je neesencijalni element, izrazito toksičan (neurotoksin) i može oštetiti bubrege, jetru te živčani i reproduktivni sustav. Vrlo je dobar primjer multimedijalne štetne tvari koja onečišćuje i zrak i vodu i tlo. Najčešći izvori onečišćenja olovom u okolišu su:

izgaranje fosilnih goriva, upotreba pesticida, rudnici, proces proizvodnje baterija, pigmenta, goriva, fotografskog materijala, municije i eksploziva, automobilska i avionska industrija, te industrija željeza i čelika<sup>1,4</sup>. Za razliku od olova cink je mikronutrient, ali bioakumuliran u većim koncentracijama može biti kancerogen te uzrokovati probleme u rastu i razvoju. Najveći izvori onečišćenja cinkom su metalurški procesi, galvanizacija te proizvodnja pigmenta, legura i baterija<sup>9</sup>.

Industrijske otpadne vode, u kojima su teški metali prisutni u obliku iona, smatraju se najvećim izvorom onečišćenja što prisiljava industrije na modifikaciju tehnoloških procesa i uvođenje naprednih metoda obrade otpadnih voda. Za uklanjanje visokih koncentracija teških metala iz otpadnih voda primjenjuju se oksidacija, redukcija i neutralizacija uz kemijsko taloženje. Proces trećeg stupnja obrade, tj. adsorpcija, ionska izmjena i membranske tehnike primjenjuju se za uklanjanje teških metala do ispod graničnih dopuštenih koncentracija<sup>3</sup>. Znanstvena istraživanja posljednjih godina usmjerena su prema uporabi prirodnih materijala, kao što su zeoliti, koji su jeftini, učinkoviti i prihvatljivi za okoliš.

## 2.2. Zeoliti

### 2.2.1. Porijeklo prirodnih zeolita

Riječ *zeolit* potječe od grčkih riječi *Zeo*, što znači “kipjeti”, i *Lithos* što znači “kamen”. Zeolit je prvi pronašao švedski mineralog, kemičar i metalurg Axel Fredrik Cronstedt 1756. godine. Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikatni minerali porozne strukture koji imaju izrazitu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina. Prirodni zeoliti nastajali su tisućama pa čak i milijunima godina hidrotermalnom kristalizacijom, i djelovanjem vulkanskog pepela te slane i slatke vode. Zeolitni minerali pojavljuju se u okolišu bogatom vodom, pri temperaturama i tlakovima nižim od 250°C, odnosno 200 MPa<sup>10,11</sup>. Iako prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, pronalaženje velikih prirodnih depozita širom svijeta čini ih vrlo interesantnima za komercijalnu primjenu zbog jednostavne i ekonomski prihvatljive eksploatacije budući da se radi o površinskim kopovima (slika 2.2.). U prirodi je pronađeno gotovo 50 vrsta zeolitnih minerala, a samo ih je šest prisutno u znatnijim količinama u sedimentnim naslagama, i to su: klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit (slika 2.3.). Klinoptilolit je prirodni zeolitni

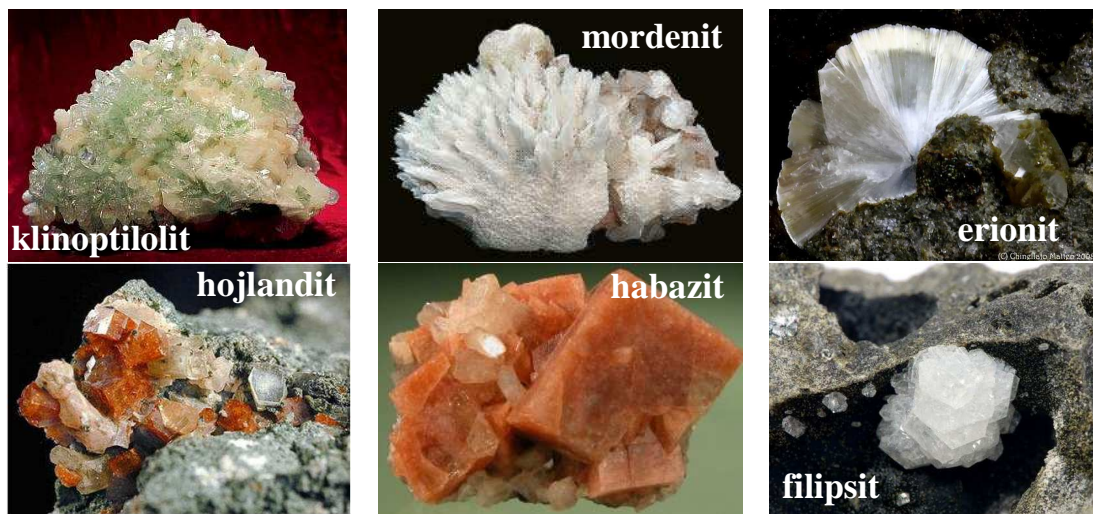
mineral koji ima najširu praktičnu primjenu, a nalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla.



Slika 2.2. a) St. Cloud rudnik klinoptilolita, New Mexico i b) površinski kop klinoptilolita<sup>22</sup>.

Klinoptilolitom bogate stijene sadrže 60 - 90% klinoptilolita uz feldspate, gline, staklo i kvarc kao glavne mineralne nečistoće. Glavna nalazišta klinoptilolita rasprostranjena su diljem svijeta, posebno u Europi (Bugarska, Grčka, Mađarska, Italija, Rumunjska, Slovačka, Slovenija, Hrvatska, Turska i Srbija), zatim u Rusiji, Kini, Japanu, Australiji te u mnogim državama Amerike (Argentina, Kuba, Meksiko i SAD). U Hrvatskoj se naslage zeolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju, a udio klinoptilolita je 30 - 60%<sup>12-21</sup>.





Slika 2.3. Zeolitni minerali najzastupljeniji u prirodi<sup>23-27</sup>.

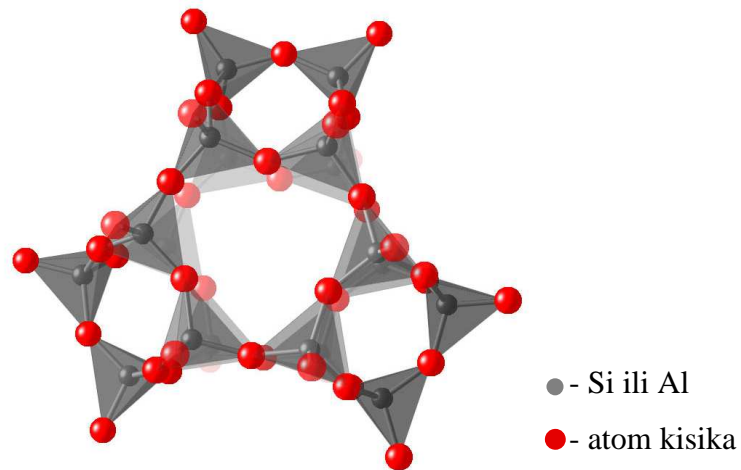
Različitosti u geografskoj lokaciji, temperaturi, sastavu vulkanskih stijena te slane i slatke vode rezultirale su nastajanjem različitih kristalnih oblika prirodnih zeolita<sup>12,28-30</sup>.



Slika 2.4. Prirodni zeolit klinoptilolit iz različitih svjetskih nalazišta<sup>23-27</sup>.

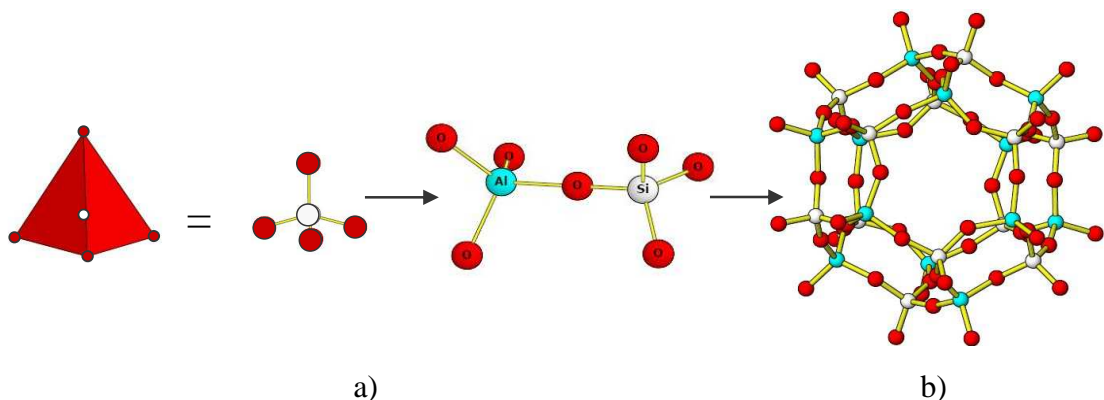
### 2.2.2. Struktura zeolita

Kristalna rešetka zeolita sastavljena je od primarnih strukturnih jedinica  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara prikazanih na slici 2.5. U centru svakog tetraedra je atom relativno male elektronegativnosti, četverovalentni Si ili trovalentni Al, a u kutevima su smještena četiri atoma kisika<sup>10,31-35</sup>.

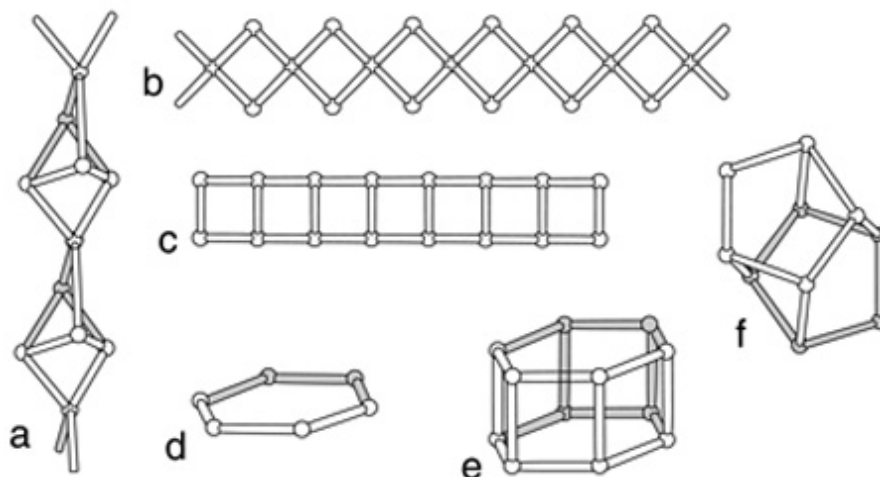


Slika 2.5. Primarne strukturne jedinice  $\text{SiO}_4$  ili  $\text{AlO}_4$  tetraedri u kristalnoj rešetki zeolita<sup>36</sup>.

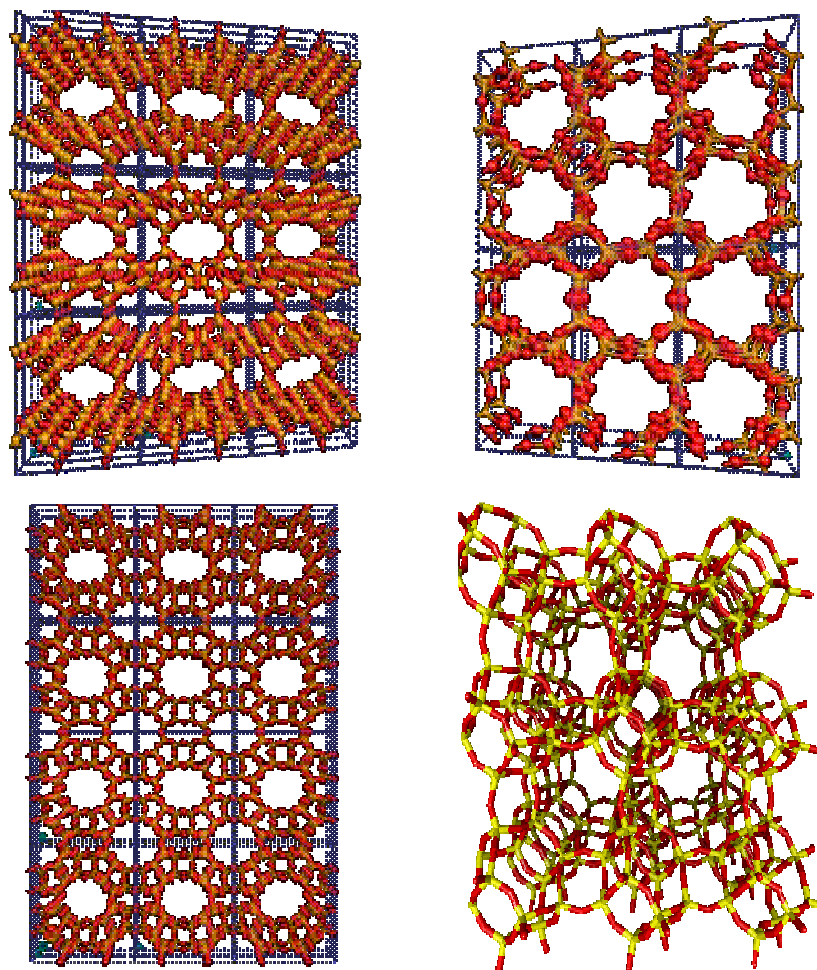
Povezivanjem tetraedara preko zajedničkih atoma kisika (slika 2.6.a) nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice (slika 2.7.) čijim se povezivanjem stvaraju različite prostorno mrežaste strukture (slike 2.6.b i 2.8.), s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala.



Slika 2.6. a) Povezivanje  $\text{SiO}_4$  ili  $\text{AlO}_4$  tetraedara preko zajedničkog atoma kisika, b) prostorno mrežasta struktura zeolita<sup>37,38</sup>.



Slika 2.7. Sekundarne strukturne jedinice; Si i Al atomi smješteni su na sjecištima bridova, a kisikovi atomi između njih na polovištima bridova<sup>39</sup>.



Slika 2.8. Prostorne strukture zeolita<sup>40,41</sup>.

Specifičnost strukture zeolita u odnosu na ostale alumosilikate očituje se u postojanju strukturnih šupljina i pora međusobno povezanih kanalima točno određenog oblika i veličine, koji predstavljaju strukturni parametar određenog tipa zeolita<sup>33,38</sup>. Kanali se ispresijecaju stvarajući dvodimenzionalne i trodimenzionalne sustave kanala koji omogućuju prolazak molekulama i ionima unutar strukture. Veličina pora je važno svojstvo zeolitnih minerala o kojem ovisi veličina molekula koje mogu prolaziti kroz mikropore zeolita<sup>34,35</sup>.

Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem. Radi neutralizacije negativnog naboja u  $\text{AlO}_4$  tetraedru, u strukturnu rešetku zeolita unutar šupljina i kanala, ugrađuju se hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , rjeđe  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$ ) poznati kao izmjenjivi kationi. Poroznost kristalne rešetke zeolita omogućuje pokretljivost ovih hidratiziranih kationa i time kationsku zamjenu s drugim ionima iz vodene otopine, kao i reverzibilnu dehidrataciju bez značajnijih promjena u njegovoj strukturi. Zeoliti se međusobno razlikuju po molarnom omjeru Si/Al atoma u svojoj strukturi, po kristalnoj građi koja određuje veličinu, oblik i udio šupljina, kanala i pora, po udjelu vode te vrsti i broju izmjenjivih kationa i njihovom stupnju hidratacije. Posljedica ovoga je njihova sposobnost adsorpcije i ionske izmjene te mogućnost regeneracije<sup>17,31-33,42</sup>. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja može biti<sup>43-45</sup>:

- *higroskopna voda* ili *vlaga* - uklanja se sušenjem do 100°C
- *slabo vezana zeolitna voda* - pokretna je kroz strukturu te se kontinuirano oslobađa u temperaturnom intervalu od 100 - 300°C
- *jako vezana kristalna voda* - uklanja se pri temperaturi 350 - 400°C nakon čega preostaje struktura s točno definiranom veličinom šupljina i pora koje se ponovno mogu ispuniti vodom. Budući da je adsorpcijska selektivnost zeolita prema molekuli vode veća nego prema ijednoj drugoj molekuli, to zeolite čini izvrsnim sredstvom za sušenje.

Zeoliti se mogu prikazati općom formulom<sup>46</sup>:



gdje je:

- $I^+$  - jednovalentni izmjenjivi kation  $Na^+$  ili  $K^+$  stehiometrije  $x$   
 $I^{2+}$  - dvovalentni izmjenjivi kation  $Ca^{2+}$  ili  $Mg^{2+}$  stehiometrije  $y$   
 $n$  - ukupan broj atoma Si i Al  
 $m$  - broj molekula vode;  $n/2 < m < n$ .

Obzirom na broj atoma Al, Si, i O, izmjenjivih kationa I, te molekula vode, prirodni zeoliti imaju različite molekulske formule, kao što je prikazano u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Molekulske formule pojedinih prirodnih zeolita<sup>46</sup>.

Vrsta zeolita	Molekulska formula
klinoptilolit	$(Na, K)_6 (Al_6 Si_{30} O_{72}) \cdot 20 H_2O$
mordenit	$Na_3 K Ca_2 (Al_8 Si_{40} O_{96}) \cdot 28 H_2O$
habazit	$Ca_2 (Al_4 Si_8 O_{24}) \cdot 12 H_2O$
filipsit	$K_2 (Ca_{0,5}, Na)_4 (Al_6 Si_{10} O_{32}) \cdot 12 H_2O$
erionit	$Na K_2 Mg Ca_{1,5} (Al_8 Si_{28} O_{72}) \cdot 28 H_2O$
heulandit	$(Na, K) Ca_4 (Al_9 Si_{27} O_{72}) \cdot 24 H_2O$

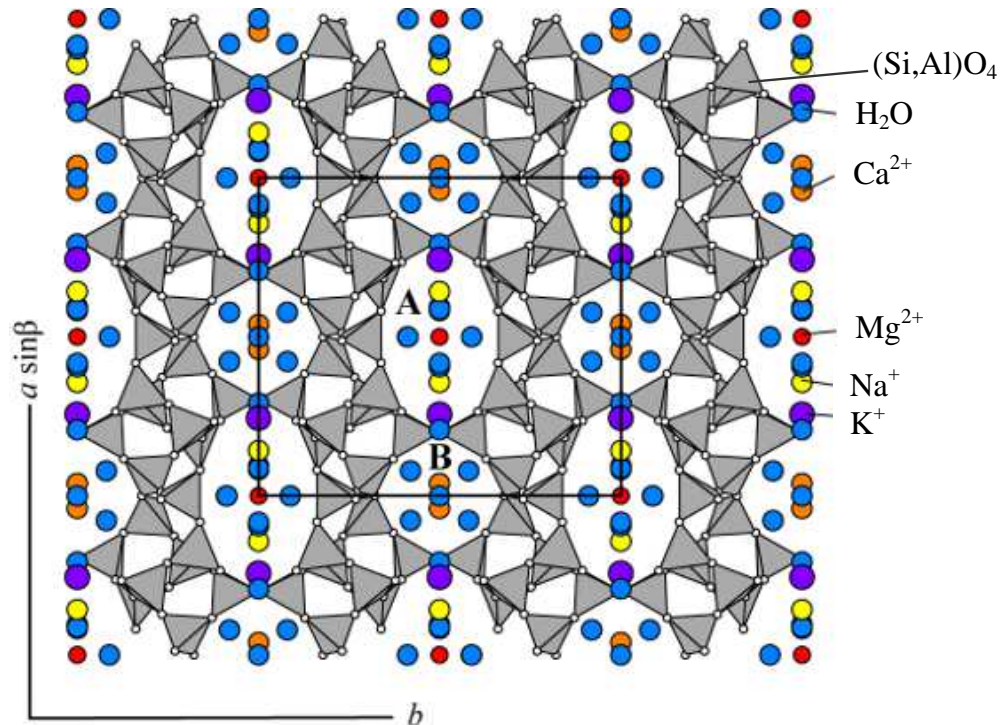
Zeoliti koji se trenutno koriste kao kationski izmjenjivači su: klinoptilolit, mordenit, filipsit i habazit. Sve ove vrste mogu se klasificirati kao silikatni zeoliti budući da se njihov Si/Al omjer kreće između 2,5-4,0 za filipsit i habazit, te od 4,0-6,0 za klinoptilolit i mordenit<sup>47</sup>.

### 2.2.2.1. Struktura klinoptilolita

Klinoptilolit je prirodni zeolitni mineral koji ima najširu praktičnu primjenu, član je heulanditne skupine zeolita, a pronalazi se u sedimentnim depozitima diljem svijeta. Heulandit i klinoptilolit su monoklinski zeolitni minerali s identičnom kristalnom strukturom, ali se razlikuju po vrsti i razmještaju izmjenjivih kationa te po Si/Al omjeru. Klinoptilolit je visoko silikatni član heulanditne skupine s omjerom  $Si/Al \geq 4,0$  dok je heulandit zeolitni mineral s omjerom  $Si/Al < 4,0$ <sup>16,46,48,49</sup>. Na slici 2.9. prikazana je



prostorna struktura klinoptilolita s primarnim jedinicama  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedrima koje povezivanjem stvaraju poliedre, čijim daljnjim povezivanjem nastaje trodimenzionalna rešetka.



Slika 2.9. Prostorna struktura klinoptilolita sa smještajem izmjenjivih kationa<sup>50</sup>.

Formiraju se tri tipa kanala tako da se u istoj ravnini nalaze dva tipa kanala, a treći ih okomito presijeca. Paralelni kanali A (10-eročlani prsteni) i B (8-eročlani prsteni) okomito su presječeni kanalom C (8-eročlani prsteni), u kojima hidratizirani kationi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) koordiniraju s kisikovim atomima iz kristalne rešetke i s molekulama vode, o čemu ovisi njihova pokretljivost i položaj u strukturi klinoptilolita<sup>50,51</sup>.

### 2.2.3. Svojstva zeolita

Kristalna struktura, veličina i udio pora, udio vode, te vrsta i broj izmjenjivih kationa na različitim lokacijama u strukturi od velikog su utjecaja na adsorpcijska, ionoizmjenjivačka i katalitička svojstva zeolita<sup>16,46</sup>. Adsorpciju i ionsku izmjenu često prati stvaranje ionskih kompleksa i moguća precipitacija na površini zeolitne čestice. Na složenost procesa utječe i porozna struktura zeolita, naboj na unutarnjoj i vanjskoj strani površine, mineraloška heterogenost, kristalne nepravilnosti, prekinute veze, bridovi te

ostale nepravilnosti površine<sup>48,52-54</sup>. Ostali faktori kao veličina čestica, temperatura otopine, te vrsta i koncentracija iona također utječu na proces ionske izmjene<sup>52-57</sup>.

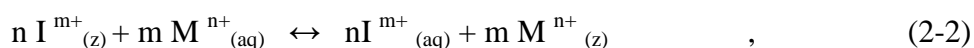
### 2.2.3.1. Adsorpcijska svojstva zeolita

Kod procesa *adsorpcije* dolazi do prijenosa tvari iz otopine na površinu adsorbenta, a da se pri tome istovremeno ne zbiva i prijenos tvari s adsorbenta u otopinu. Na ovaj se način osim ionskih vrsta mogu ukloniti i molekulske vrste koje adsorbent privlači Van der Walsovim silama<sup>58</sup>. Adsorpcijska svojstva zeolita temelje se na Brønsted-Lewisovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u mikroporoznoj strukturi<sup>59-62</sup>. Kisikov atom u Si-O-Al strukturi proton je akceptor te nosi njen negativan naboj i predstavlja potencijalno mjesto za adsorpciju pozitivno nabijenih iona. Može adsorbirati metalne katione kao i organske molekule, zbog čega se zeolit u prirodi ponaša i kao biosorbent. Broj adsorpcijskih mjesta ovisi o Si/Al omjeru, što znači da različite vrste zeolita imaju različita adsorpcijska svojstva. Za opis ravnoteže procesa adsorpcije u sustavu vodena otopina-zeolit, uspješno se primjenjuju empirijske adsorpcijske izoterme od kojih su najčešće<sup>56,58,63-67</sup>:

- Langmuirova adsorpcijska izoterma
- Freundlichova adsorpcijska izoterma.

### 2.2.3.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

*Ionska izmjena* je proces izmjene iona između zeolita kao krute faze i otopine elektrolita kao tekuće faze. Budući da su izmjenjivi kationi s alumosilikatnom strukturom vezani uglavnom slabijim elektrostatskim vezama, to uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Za kationsku izmjenu vrijedi da je sustav u ravnoteži i da je proces izmjene reverzibilan. Prijenos iona između vodene otopine i zeolita uvjetovan je održavanjem elektroneutralnosti, koncentracijom iona u obje faze te selektivnošću<sup>18</sup>. Ravnotežna izmjena iona na kationskom izmjenjivaču (slika 2.10.) zbiva se stehiometrijski prema jednadžbi<sup>47,56,58,63,68-70</sup>:



gdje je:

$I^{m+}$  - izmjenjivi kation, tj. protuion na zeolitu ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ )

$M^{n+}$  - kation u vodenoj otopini koji se izmjenjuje

$m^+$ ,  $n^+$  - naboji iona koji se izmjenjuju

$z$  - zeolit

$aq$  - vodena otopina.

Ionska izmjena ovisi o temperaturi, pH vrijednosti i koncentraciji otopine, a posebice o hidratiziranom ionskom radijusu iona koji sudjeluju u izmjeni. Budući da je reakcija (2-2) reverzibilna, na nju se može primijeniti zakon o djelovanju masa, pri čemu se dobije izraz za termodinamičku konstantu ravnoteže<sup>46,56,58,63,68-70</sup>:

$$K_a = \frac{(a_{I^{m+}})_{aq}^n \cdot (a_{M^{n+}})_z^m}{(a_{I^{m+}})_z^n \cdot (a_{M^{n+}})_{aq}^m}, \quad (2-3)$$

gdje je:

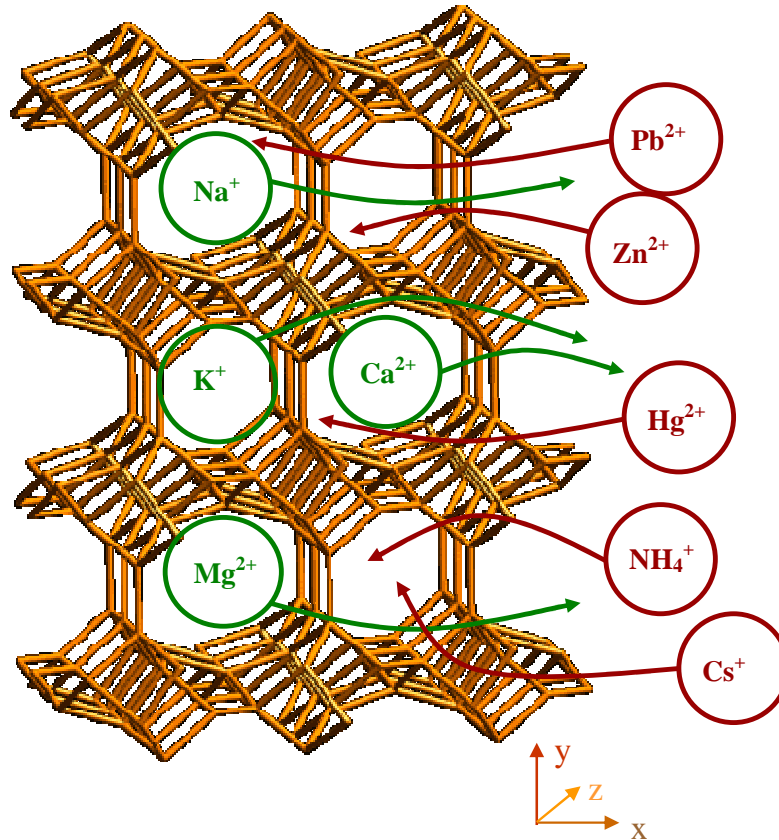
$K_a$  - termodinamička konstanta ravnoteže

$(a_{M^{n+}})_z^m$  i  $(a_{I^{m+}})_z^n$  - aktiviteti kationa metala i izmjenjivih kationa na zeolitu, mmol/l

$(a_{M^{n+}})_{aq}^m$  i  $(a_{I^{m+}})_{aq}^n$  - aktiviteti kationa metala i izmjenjivih kationa u otopini, mmol/l.

Vrijednost termodinamičke konstante ravnoteže uvijek je različita od jedinice, što znači da se jedan od iona čvršće veže na zeolitu, tj. njegov afinitet prema zeolitu je veći. Stoga nam ona može poslužiti kao mjera afiniteta pojedinih iona prema zeolitu. Na slici 2.10. prikazana je ionska izmjena različitih kationa iz vodene otopine s izmjenjivim kationima iz strukture klinoptilolita.





Slika 2.10. Ionska izmjena u strukturi klinoptilolita.

Osnovne veličine koje karakteriziraju ionoizmjenjivačka svojstva zeolita su *kapacitet* i *selektivnost* prema protuionima te *afinitet* protuiona.

*Selektivnost izmjene* zeolita je svojstvo prema kojemu zeolit različite ione iz otopine veže različitom jačinom, i to je vrlo koristan parametar u predviđanju ponašanja zeolita u bilo kojoj praktičnoj primjeni<sup>58,69,70</sup>. Selektivnost zeolita ovisi o<sup>47,69</sup>:

- strukturi zeolita
- Si/Al omjeru
- veličini, tj. hidratiziranom ionskom radijusu izmjenjivih kationa
- valenciji kationa (elektrostatski efekt)
- koncentraciji kationa u tekućoj fazi.

Primarno ovisi o naboju iona i njegovoj veličini pa se razlikuje selektivnost prema ionima istog ili različitog naboja, te prema veličini njihovog hidratiziranog ionskog radijusa. Specifičnost primjene zeolita upravo leži u tako izraženoj selektivnosti prema određenim

kationima. U vodenim otopinama niskih koncentracija i pri sobnoj temperaturi, selektivnost raste porastom valencije izmjenjivih iona ( $\text{Th}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ ) jer se smanjuje hidratizirani ionski radijus. U vodenim otopinama niskih koncentracija, pri sobnoj temperaturi i za ione iste valencije selektivnost raste porastom atomskog broja (smanjenjem hidratiziranog radijusa) izmjenjivih iona ( $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  i  $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ). U otopinama visokih koncentracija razlike u selektivnosti iona različitih valencija su smanjene, i u nekim slučajevima ion niže valencije ima veći potencijal izmjene<sup>47,56,63,68,71-74</sup>.

**Afinitet izmjene** je svojstvo iona da se vežu na izmjenjivač, a ovisi o koncentraciji iona u otopini, naboju, atomskom broju iona te njihovom hidratiziranom ionskom radijusu. U vodenim otopinama niskih koncentracija potencijal izmjene, tj. afinitet iona iz otopine prema izmjenjivaču raste s porastom naboja, tj. s porastom valencije kationa npr.  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ . Tako će u otopini uvijek biti veća ravnotežna koncentracija niževalentnog iona dok će na izmjenjivaču biti veća ravnotežna koncentracija viševalentnog iona, u odnosu na koncentraciju niževalentnog. Međutim, i unutar niza iona iste valencije postoje znatne razlike u afinitetu vezanja. Prednost izmjene viševalentnih iona ovisna je o koncentraciji, tj. s povećanjem koncentracije otopine njihov afinitet opada<sup>69,74</sup>. Poznavanje veličine afiniteta za različite ione od velikog je značaja za praktičnu uporabu izmjenjivača<sup>58,68</sup>.

**Kapacitet zeolita** predstavlja količinu kationa koju zeolit može izmijeniti, a najčešće se izražava u mmol/g zeolita, i može biti<sup>56,58,63,68,75,76</sup>:

- *teorijski kapacitet* zeolita podrazumijeva kapacitet kada bi se izmijenili svi kationi prisutni u strukturi zeolita, a izračunava se iz molekulske formule zeolitnog minerala
- *ukupni kapacitet* predstavlja ukupnu količinu iona koju jedinična količina izmjenjivača može izmijeniti
- *radni kapacitet* ovisi o vrsti iona koji se izmjenjuju te o izvedbi i uvjetima procesa ionske izmjene, a određen je ukupnim kapacitetom.

### 2.2.3.3. Kinetika ionske izmjene

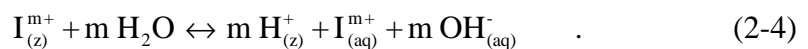
U praktičnoj primjeni zeolita od velikog je značaja brzina kojom se odvija ionska izmjena. Ona prvenstveno ovisi o pokretljivosti izmjenjivih iona, tj. o procesu difuzije, o razlici koncentracije izmjenjivih iona, o njihovom radijusu, te o fizikalnim svojstvima zeolita (oblik zrna, poroznost i sposobnost bubrenja)<sup>77</sup>. Kinetika ionske izmjene u heterogenim sustavima ovisi o sljedećim procesima<sup>56,58,63,69,78,79</sup>:

- prijenosu tvari iz otopine do difuzijskog graničnog sloja stvorenog na površini čestice (prijenos tvari u otopini)
- prijenosu tvari iz otopine kroz granični sloj do vanjske površine čestice
- prijenosu tvari od površine čestice kroz makro i mikro pore (do mjesta aktivne izmjene)
- ionskoj izmjeni.

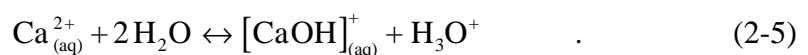
Ovisno o hidrodinamici sustava, veličini čestica zeolita i temperaturi, ovi procesi mogu imati različitu brzinu, a najsporiji od njih kontrolira ukupnu brzinu ionske izmjene.

### 2.2.3.4. Hidroliza i utjecaj pH

U sustavu prirodni zeolit-voda izmjenjivi kationi izlaze iz strukture zeolita uslijed izmjene s  $H^+$  iz vode. Pri tome dolazi do naglog porasta pH vrijednosti zbog oslobađanja  $OH^-$ <sup>71,72,80-84</sup>.



Dokaz reakciji (2-4) neprekidan je porast električne provodnosti zbog porasta koncentracije  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  u vodenoj fazi<sup>72</sup>. U otopini prisutni ioni Ca mogu pri povišenom pH, ovisno o konstanti stabilnosti svojih hidroksi specija, hidrolizirati prema izrazu:



Nastali  $H_3O^+$  neutralizira već prisutni  $OH^-$  iz reakcije (2-4), uslijed čega ne dolazi do povećanja pH vrijednosti. Prema reakciji hidrolize (2-5), snižavanjem pH vrijednosti

povećava se koncentracija izmjenjivih iona u otopini, što znači da je ionska izmjena povoljnija u kiselijem mediju, tj. pri  $\text{pH} = 5 - 6$ . U jako kiselom mediju zbog vrlo visoke koncentracije  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona dolazi do puknuća Al-O veza i razaranja strukture zeolita<sup>81,82,85,86</sup>. U lužnatom mediju, prisutni izmjenjivi kationi mogu s anionima nastalim otapanjem površinskih slojeva zeolitnih čestica ili reakcijom hidrolize, stvarati manje ili više stabilne komplekse. Nastali kompleksi mogu se adsorbirati na površinu zeolita, precipitirati ili stvarati kompleks negativnog naboja koji se neće vezati. Formiranje različitih kompleksa je nepovoljno jer smanjuje selektivnost i brzinu ionske izmjene<sup>68,83,84</sup>.

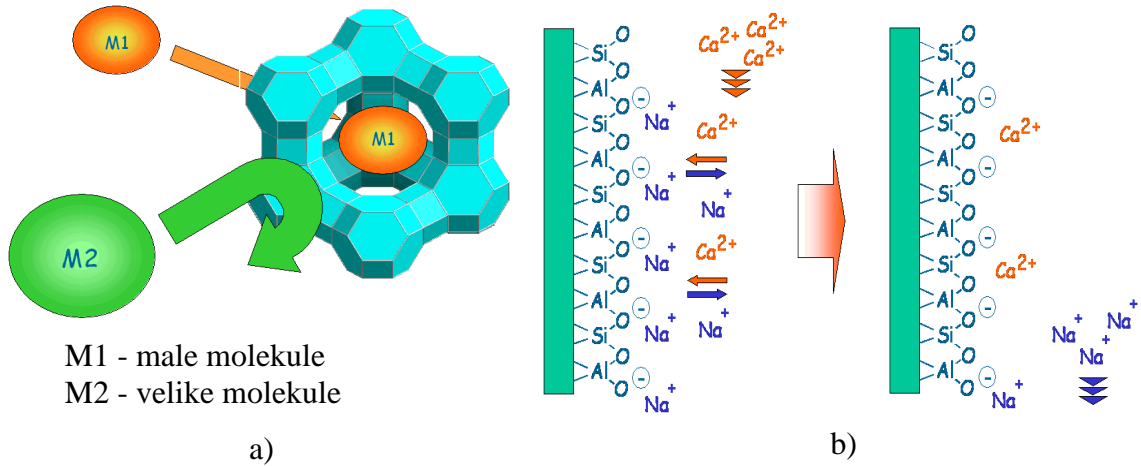
### 2.2.3.5. Katalitička svojstva zeolita

Zeoliti su odlični industrijski katalizatori zbog postojanja kiselih mjesta u strukturi i vjeruje se da je upravo prijenos pozitivnog naboja iz zeolitne rešetke prvi korak u njihovoj aktivaciji<sup>87-89</sup>. Lewis-ova kisela mjesta u strukturi zeolita predstavljaju elektron akceptore pri interakciji s molekulama i od velike su važnosti u mnogim katalitičkim procesima<sup>61</sup>. Katalitička svojstva prirodnih zeolita uvelike ovise o njihovom porijeklu<sup>87</sup>. Uz prirodne, u katalitičkim procesima sve se više primjenjuju sintetski zeoliti jer su porozniji pa su aktivni u cjelini, za razliku od prirodnih koji su aktivni uglavnom površinski. Također, u prirodnim zeolitima prisutni su tragovi Fe i drugih elemenata koji umanjuju njihova katalitička svojstva<sup>42</sup>.

### 2.2.4. Primjena zeolita

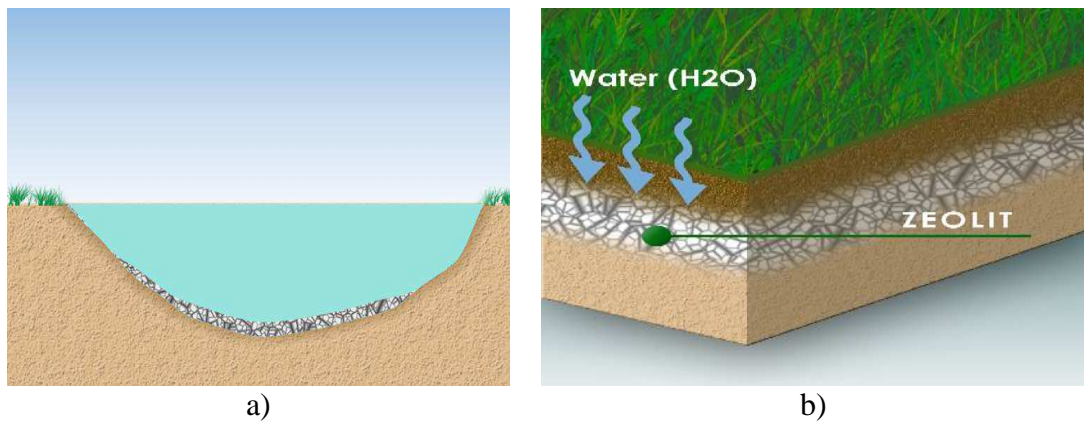
Široka industrijska primjena zeolita temelji se na njihovim izvrsnim fizikalno-kemijskim svojstvima. Imaju sposobnost reverzibilno oslobađati i vezati vodu (dehidracija i rehidracija) kao i izmjenjivati katione bez promjene kristalne strukture<sup>16,43</sup>. Uklanjanjem vode iz zeolita zagrijavanjem pri  $350 - 400^\circ\text{C}$ , oslobađaju se kanalići unutar njihove strukture zbog kojih zeoliti imaju svojstvo *molekulskih sita* (slika 2.11.a). Kroz tako male pore mogu proći samo molekule manjih dimenzija koje se snažno adsorbiraju i ostaju zarobljene. To se svojstvo zeolita primjenjuje za uklanjanje vlage iz prirodnih i tehničkih plinova te organskih spojeva, za adsorpciju freona u hladnjacima, te za selektivno uklanjanje plinova kao  $\text{CO}_2$  iz prirodnog plina, razdvajanje  $\text{N}_2$  iz zraka od  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  od  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  iz prirodnih i tehničkih plinova, a također i za uklanjanje neugodnih mirisa<sup>16,42,90</sup>.

Zbog mogućnosti zamjene najčešće  $\text{Na}^+$  iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina (slika 2.11. b) zeoliti se primjenjuju u procesu *mekšanja vode* (uklanjanje  $\text{Ca}^{2+}$  i/ili  $\text{Mg}^{2+}$ )<sup>22,33</sup>.

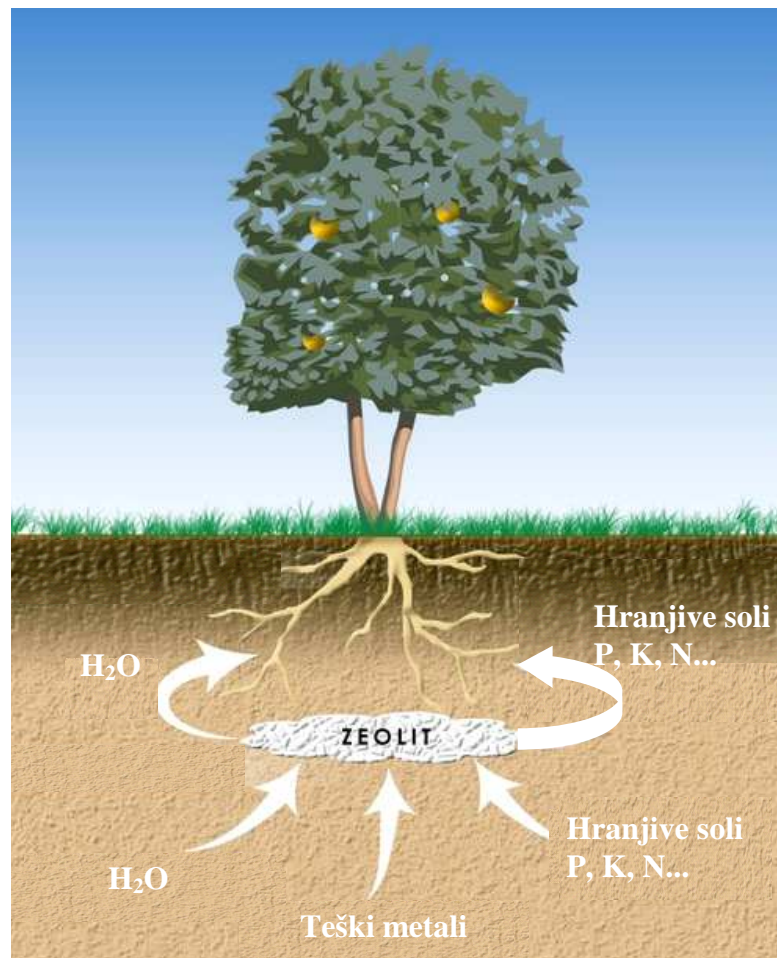


Slika 2.11. Primjena zeolita: a) kao molekulskih sita, b) u procesu mekšanja vode<sup>22</sup>.

Također se primjenjuju za uklanjanje  $\text{NH}_4^+$  u postupcima trećeg stupnja obrade otpadnih voda i kod pripreme vode za piće, te kao filteri u akvarijima umjesto kvarcnog pijeska i drugih filtrirajućih materijala (slika 2.12.a)<sup>42,47,91-94</sup>. Zbog sposobnosti da adsorbiraju i zadržavaju vodu kao i mnoge hranjive tvari iz gnojiva (nitrati, fosfati, kalij), zeoliti se primjenjuju u poljoprivredi, u obradi tla pri uzgoju biljaka, travnjaka na stadionima i sportskim terenima. Njihovim umješavanjem u zemlju u količini od 70 - 90%, povećava se biološka aktivnost tla jer se osigurava kontinuirano doziranje vode i nutrienata u poljoprivredno zemljište (slike 2.12.b i 2.13.)<sup>16,42,47,94-97</sup>. Uslijed izmjene  $\text{H}^+$  iz tla s kationima iz strukture zeolita smanjuje se kiselost tla. Ovakvom primjenom zeolita smanjuje se ispiranje dušika i njegovih spojeva u podzemne vode kao i teških metala te radioaktivnih elemenata. Također, štetne tvari prisutne u tlu ne ulaze u biljke što pridonosi njihovom zdravom rastu i razvoju<sup>98</sup>. Zeoliti se primjenjuju i u stočarstvu kao *aditivi u stočnoj hrani* gdje adsorbiraju toksine koje su proizvele plijesni i paraziti, zatim u kućanstvu u pripremi toaleta za kućne ljubimce, za adsorpciju raznih mirisa (npr. u hladnjacima, u obući) te u čišćenju bazena vezivanjem amonijevih iona<sup>16,42,94,95</sup>. Posljednjih tridesetak godina zeoliti su zamijenili fosfate kao tvari za mekšanje vode u detergentima, a dodaju se u udjelu od 15 - 25%<sup>94</sup>.



Slika 2.12. Primjena prirodnih zeolita: a) u filtraciji vode; b) u obradi tla<sup>94</sup>.



Slika 2.13. Primjena zeolita u uzgoju biljaka na pjeskovitom tlu<sup>94</sup>.

Upotrebljavaju se kao *izmjenjivači topline* u solarnim hladnjacima te kao *katalizatori* u kemijskoj i petrokemijskoj industriji<sup>42,98</sup>. Kao katalizatori služe u konverziji ugljikohidrata (alkilacija, kreking, hidrokreking, izomerizacija), hidrogenaciji i dehidrogenaciji, dehidraciji, prevođenju metanola u benzin, te kao katalizatori u drugim organskim i anorganskim reakcijama. Osim navedenog prirodni zeoliti se sve češće koriste kao punila u industriji papira, a nakon zasićenja teškim metalima kao dodatak cementima i betonima, čime je riješen problem njihovog zbrinjavanja<sup>99</sup>. Zbog izvrsnih *adsorpcijskih* i *ionoizmjenjivačkih svojstava*, zeoliti se primjenjuju za uklanjanje iona teških metala iz prirodnih i industrijskih otpadnih voda (Pb, Hg, Cd, Cu, Cr, Zn) te radioaktivnih iona iz otpadnih voda nuklearnih postrojenja (Cs, Rb, Sr, U)<sup>42,47,91,92</sup>.

### **2.3. Uklanjanje iona metala iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu**

Za uklanjanje iona metala iz vodenih otopina razvijene su i ispitane razne metode kao što su neutralizacija, kemijsko taloženje, oksidacija i redukcija. Za uklanjanje do ispod graničnih dopuštenih koncentracija koriste se procesi trećeg stupnja obrade voda kao adsorpcija, ionska izmjena i različite membranske tehnike (ultrafiltracija, reverzna osmoza, nanofiltracija), čija se djelovanja temelje na selektivnom propuštanju iona<sup>5</sup>. Visoka cijena ovih tehnika ograničava njihovu primjenu, međutim uporaba prirodnih zeolita ionsku izmjenu čini jednom od atraktivnijih metoda u obradi voda. Razlog tome je što su prirodni zeoliti široko rasprostranjeni u prirodi, lako dostupni, jeftini, učinkoviti i prihvatljivi za okoliš, te imaju izvrsna fizikalno-kemijska svojstava i veliki kapacitet izmjene iona<sup>19,56,63,100-102</sup>. Uklanjanje iona metala iz vodenih otopina do ispod graničnih dopuštenih koncentracija može se izvesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Učinkovitost oba postupka ovisi o načinu aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuju te o uvjetima provedbe eksperimenta<sup>57,67,68,103-105</sup>. Šaržni postupak je diskontinuiran i pogodan za obradu manje količine vode. Postupak u koloni je kontinuiran što omogućuje njegovu primjenu u obradi većih količina vode. Zahtjeva manje investicijske i operativne troškove što ga čini ekonomski isplativijim u odnosu na šaržni.

#### **2.3.1. Šaržni postupak**

U šaržnom postupku određena se masa zeolita miješa s određenim volumenom otopine iona metala u zatvorenoj posudi, dok se ne uspostavi ravnoteža. Nakon toga se

zeolit odvaja gravitacijskim taloženjem i/ili filtracijom. Potrebno vrijeme kontakta zeolit-vodena otopina ovisi o veličini čestica zeolita, stoga, ukoliko se koristi zeolit veće granulacije, potrebno je dulje vrijeme kontakta nego kod praškastih zeolitnih tufova. Međutim, kod uporabe praškastog zeolita potreban je dugotrajniji postupak odjeljivanja filtracijom. U šaržnom postupku koncentracija iona metala u otopini s vremenom opada što umanjuje djelotvornost ove izvedbe pa se ona koristi za obradu manje količine vode<sup>103,104</sup>.

### 2.3.2. Postupak u koloni

Postupak u koloni provodi se propuštanjem otopine iona kroz nepomični sloj zeolita određene visine, od vrha kolone prema dnu (engl. *Down Flow*). Vremenska promjena koncentracije iona metala u efluentu opisuje se krivuljom proboja. Postupak u koloni sastoji se od:

- radnog ciklusa
- ciklusa regeneracije.

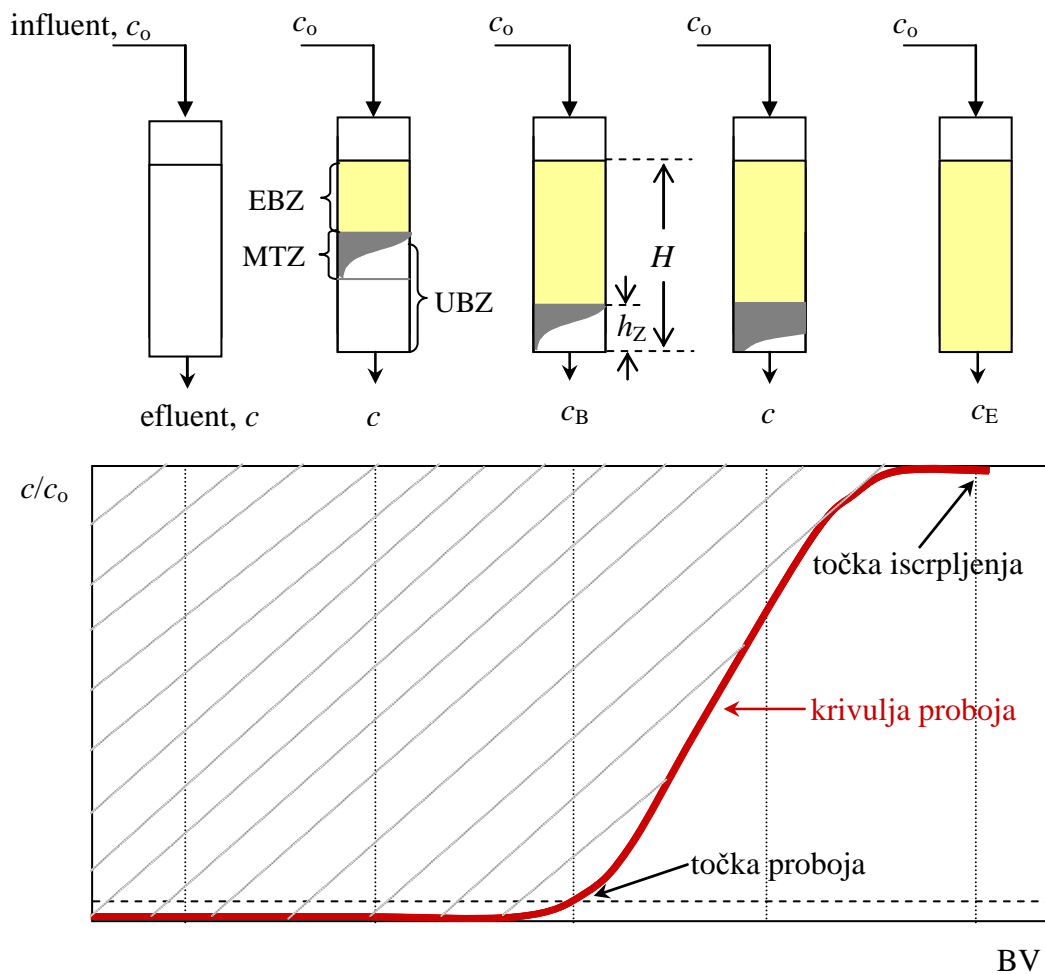
Tijekom radnog ciklusa ioni iz otopine vezuju se na zeolit, a nakon njegovog iscrpljenja provodi se ciklus regeneracije. Time se zeolit priprema za sljedeći radni ciklus čime je omogućeno višestruko korištenje iste mase zeolita. Osim toga, regeneracijom se dobije koncentrirana otopina iona znatno manjeg volumena u odnosu na volumen obrađene vode. Iz tako koncentrirane otopine ioni se mogu vratiti u proces ili ukloniti klasičnim postupcima kemijskog taloženja<sup>47,56,104,106,107</sup>. Uzastopnim ponavljanjem radnog ciklusa i ciklusa regeneracije postiže se bolje iskorištenje zeolita po jedinici mase<sup>56</sup>.

#### 2.3.2.1. Radni ciklus

Radni ciklus sastoji se od propuštanja otopine (influenta) kroz nepomični sloj zeolita određene visine, od vrha kolone prema dnu sve dok se koncentracija iona metala u efluentu izjednači s koncentracijom u influentu. Proces vezanja iona metala može se matematički opisati metodom koju je predložio Michaels (1952.). Ova metoda pretpostavlja da se visina sloja zeolita u koloni, pri određenim konstantnim uvjetima, može podijeliti na tri zone, kako je prikazano na slici 2.14.<sup>75,106,108-111</sup>:



- zona ravnoteže EBZ (engl. *Equilibrium Bed Zone*) u kojoj je zeolit potpuno zasićen i u ravnoteži s influentom
- zona prijenosa tvari MTZ (engl. *Mass Transfer Zone*) u kojoj se zbiva proces vezanja
- zona nezasićenog sloja UBZ (engl. *Unused Bed Zone*) u kojoj proces vezanja još nije počeo.



Slika 2.14. Shematski prikaz krivulje proboja i spuštavanja MTZ u nepomičnom sloju zeolita<sup>56,103,111-113</sup>,

gdje je:

$c_0$  - koncentracija iona metala u influentu,  $c$  - koncentracija iona metala u efluentu u vremenu  $t$ ,  $c_B$  - koncentracija iona metala u efluentu u točki proboja,  $c_E$  - koncentracija iona metala u efluentu u točki iscrpljenja,  $H$  - visina sloja zeolita u koloni i  $h_Z$  - visina zone prijenosa tvari.

Najprije se zasićuje sloj zeolita koji se nalazi u neposrednom kontaktu s vodenom otopinom i on čini primarnu zonu prijenosa tvari. Zasićena zona zeolita kreće se od vrha prema dnu kolone i formira se *zona prijenosa tvari*. Brzina spuštanja zasićenog sloja zeolita treba biti znatno manja od linearne brzine otopine kroz sloj. Kada se MTZ spusti na dno kolone, u efluentu se pojavljuju ioni metala koji ukazuju da je postignuta *točka proboja* (engl. *Breakthrough Point*). Kada se MTZ zasiti, koncentracija iona metala u efluentu izjednači se s onom u influentu te je postignuta *točka iscrpljenja* (engl. *Exhaustion Point*). Znači da je sloj zeolita potpuno zasićen ionima metala iz influenta te ih više ne može vezati<sup>56,58,103,108,109,111-113</sup>.

Promjena koncentracije iona metala u efluentu opisuje se krivuljom proboja (engl. *Breakthrough Curve*), koja predstavlja grafičku ovisnost  $c/c_0$  o vremenu  $t$ , volumenu  $V$  ili broju volumena sloja BV (engl. *Bed Volume*)<sup>58,103,106,109,111,113-115</sup>. BV je broj volumena  $V_S$  gusto pakovanog sloja zeolita izražen preko volumena otopine  $V$ , a izračunava se prema:

$$BV = \frac{V}{V_S} \quad , \quad (2-6)$$

gdje je:

$V$  - volumen efluenta u vremenu  $t$ , ml

$V_S$  - volumen sloja zeolita, ml.

Volumen sloja zeolita računa se prema jednadžbi:

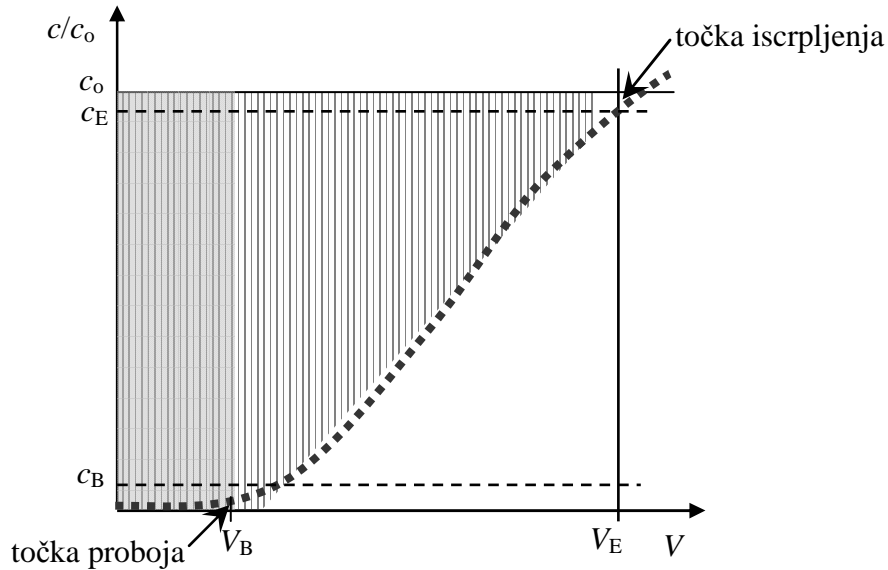
$$V_S = A \cdot H = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot H \quad , \quad (2-7)$$

gdje je:

$A$  - površina poprečnog presjeka kolone,  $\text{cm}^2$

$d$  - unutrašnji promjer kolone, cm.

Iz krivulje proboja vidljivo je da koncentracija iona metala u efluentu raste od vrijednosti blizu nula tvoreći karakterističan S oblik krivulje prikazan na slici 2.15.



Slika 2.15. Promjena koncentracije iona u efluentu - tipična krivulja proboja, gdje je:

$V_B$  - volumen efluenta u točki proboja,  $V_E$  - volumen efluenta u točki iscrpljenja.

Općenito vrijedi da volumen u točki proboja,  $V_B$ , predstavlja volumen protekle otopine do vremena kada se u efluentu postiže vrijednost 5% od koncentracije u influentu. Volumen u točki iscrpljenja,  $V_E$ , predstavlja volumen protekle otopine do vremena kada se u efluentu postiže vrijednost 95% od koncentracije u influentu<sup>56,106,112,114,115</sup>. Integracijom površine iznad krivulje proboja izračuna se *kapacitet u točki proboja* i *kapacitet u točki iscrpljenja*. Površina omeđena s dvije koordinatne osi, vrijednostima početne koncentracije  $c_0$  i volumena u točki proboja  $V_B$ , odgovara kapacitetu u točki proboja<sup>77,106,108,111</sup>:

$$q_B = \frac{\int_0^{V_B} (c_0 - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_B}{m} = \frac{c_0 \cdot V_B}{m}, \quad (2-8)$$

gdje je:

$q_B$  - kapacitet u točki proboja, mmol/g

$n_B$  - ukupna količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke proboja, mmol

$m$  - masa zeolita u koloni, g

$\rho$  - gustoća sloja zeolita, g/cm<sup>3</sup>.

Površina iznad krivulje proboja omeđena s ordinatom, vrijednošću početne koncentracije  $c_0$  i krivuljom proboja, odgovara kapacitetu u točki iscrpljenja<sup>77,106,108,111</sup>:

$$q_E = \frac{\int_0^{V_E} (c_0 - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_E}{m}, \quad (2-9)$$

gdje je:

$q_E$  - kapacitet u točki iscrpljenja, mmol/g

$n_E$  - ukupna količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke iscrpljenja, mmol.

Iz omjera kapaciteta u točki proboja i kapaciteta u točki iscrpljenja izračuna se *efikasnost kolone*<sup>106,108</sup>:

$$\eta = \frac{q_B}{q_E}, \quad (2-10)$$

gdje je:

$\eta$  - efikasnost kolone, -.

Vrijeme  $t_Z$  potrebno da se MTZ spusti za svoju visinu, i vrijeme potrebno da se MTZ spusti niz cijelu visinu sloja, tj. vrijeme u točki iscrpljenja,  $t_E$ , mogu se izraziti jednadžbama<sup>56,106,108,116-118</sup>:

$$t_Z = \frac{V_E - V_B}{Q} = \frac{V_E - V_B}{v \cdot A} \quad (2-11)$$

i

$$t_E = \frac{V_E}{Q} = \frac{V_E}{v \cdot A}, \quad (2-12)$$

gdje je:

$t_Z$  - vrijeme potrebno da se MTZ spusti za svoju visinu, h

$t_E$  - vrijeme u točki iscrpljenja, h

$Q$  - volumni protok otopine kroz nepomičan sloj zeolita u koloni, m<sup>3</sup>/h

$v$  - linearna brzina otopine kroz sloj zeolita, m/h.

Brzina spuštanja MTZ jednaka je:

$$v_Z = \frac{h_Z}{t_Z} = \frac{H}{t_E - t_F}, \quad (2-13)$$

gdje je:

$v_Z$  - brzina spuštanja zone prijenosa tvari, m/h

$t_F$  - vrijeme potrebno za nastajanje MTZ, h.

Preuređenjem jednadžbe (2-13) dobiva se izraz za visinu zone prijenosa tvari  $h_Z$ , koja je vrlo važan parametar u dizajniranju kolone<sup>56,106,108,116,117</sup>:

$$h_Z = H \cdot \left[ \frac{t_Z}{t_E - t_F} \right] \quad (2-14)$$

Svi izrazi iz jednadžbe (2-14), osim  $t_F$ , vrlo se lako mogu procijeniti provođenjem laboratorijskih testiranja u koloni.

Udio zeolita koji nakon točke proboja još uvijek može vezati ione metala, određuje oblik krivulje proboja i naziva se parametrom simetrije  $F$ , a izražava se jednadžbom<sup>56,106,116,117</sup>:

$$F = \frac{\int_{V_B}^{V_E} (c_o - c) dV}{c_o \cdot (V_E - V_B)} \quad (2-15)$$

odnosno

$$F = \int_0^1 \left(1 - \frac{c}{c_o}\right) d\left(\frac{V - V_B}{V_E - V_B}\right) \quad (2-16)$$

Parametar  $F$  može imati vrijednost od 0 do 1. Ukoliko se MTZ zasiti već u točki proboja, vrijednost parametra  $F \cong 0$  i vrijeme potrebno za nastajanje MTZ biti će približno jednako vremenu potrebnom da se MTZ spusti za svoju visinu, tj.  $t_F \cong t_Z$ . Ako je MTZ nezasićena ionima metala u točki proboja, parametar  $F \cong 1$ , i vrijeme potrebno za nastajanje MTZ je vrlo kratko. Ako je gradijent koncentracije karakteriziran tipičnim S oblikom krivulje,  $F \cong 0.5$ , i tada vrijedi<sup>56,106</sup>:

$$t_F = (1 - F) \cdot t_Z \quad (2-17)$$

odnosno

$$t_F = 0,5 \cdot t_Z \quad (2-18)$$

Uvrštavanjem izraza (2-17) u jednadžbu (2-14) dobiva se:

$$h_z = H \cdot \frac{t_z}{t_E - (1-F) \cdot t_z} \quad , \quad (2-19)$$

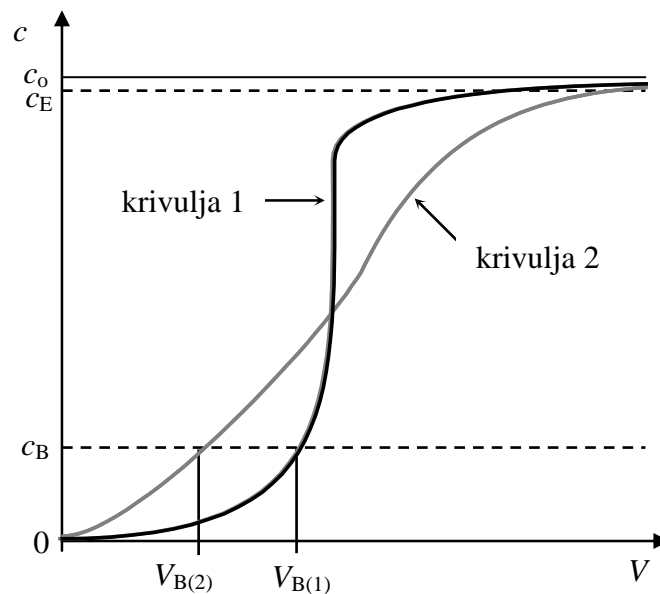
odnosno

$$h_z = H \cdot \left[ \frac{V_E - V_B}{V_E - (1-F) \cdot (V_E - V_B)} \right] \quad . \quad (2-20)$$

Kombinacijom izraza (2-17), odnosno (2-18) i (2-19) dobije se:

$$h_z = 2 \cdot H \cdot \left[ \frac{V_E - V_B}{V_E + V_B} \right] \quad . \quad (2-21)$$

Oblik krivulje proboja ovisi o prirodi iona u otopini koja se obrađuje. Ukoliko je prisutna samo jedna komponenta, MTZ će biti kratka, a krivulja proboja strma kao krivulja 1 na slici 2.16. Ukoliko je otopina smjesa više komponenata koje imaju različiti afinitet prema zeolitu, MTZ će biti duža, a krivulja proboja polegnuta poput krivulje 2 na slici 2.16. Kada je krivulja strma, točka proboja je vrlo blizu točke iscrpljenja (krivulja 1) te je proces izvodljiv s jednom kolonom. Međutim, kada se točka proboja javi mnogo prije potpunog iscrpljenja sloja u koloni (krivulja 2), preporučuje se instalacija više kolona<sup>56</sup>.



Slika 2.16. Tipične krivulje proboja<sup>56</sup>.

Vrijeme kontakta EBCT (engl. *Empty Bed Contact Time*) između krute i tekuće faze vrlo je važan parametar u procesu ionske izmjene u koloni. Ukoliko je vrijeme kontakta prekratko (veliki protok otopine ili premala visina sloja) doći će ranije do točke proboja, jer ioni metala iz otopine nemaju dovoljno vremena za kontakt sa slojem zeolita. Dulje vrijeme kontakta omogućava bolji prijenos tvari između tekuće i krute faze, ali produljuje trajanje radnog ciklusa. Vrijeme kontakta određeno je volumenom otopine iona metala koju treba obraditi, volumenom sloja zeolita, dimenzijama kolone, itd., a može se izračunati iz odnosa visine sloja zeolita u koloni i linearne brzine otopine kroz sloj<sup>58,106,114,115,119</sup>:

$$EBCT = \frac{H}{v} = \frac{H}{Q/A} = \frac{H \cdot A}{Q} = \frac{H \cdot \frac{d^2 \cdot \pi}{4}}{Q} = \frac{H \cdot d^2 \cdot \pi}{4 \cdot Q}, \quad (2-22)$$

gdje je:

EBCT - vrijeme kontakta, h.

Prema izrazu (2-22) vrijednost EBCT biti će veća što je veća visina sloja zeolita i manji protok otopine kroz sloj.

### 2.3.2.2. Ciklus regeneracije

Nakon što se sloj zeolita u koloni zasiti ionima metala potrebno ga je regenerirati. Visoka koncentracija otopine za regeneraciju preporučuje se radi postizanja što bolje reverzibilnosti procesa. Regeneracijom se postiže eluiranje vezanih iona iz zeolita u otopinu i obnavljanje zeolita za sljedeći radni ciklus, što je vrlo značajno za praktičnu primjenu<sup>67,101,107,120</sup>. Ciklus regeneracije kvantitativno se može opisati krivuljom regeneracije, tj. grafičkim prikazom ovisnosti  $c$  o  $t$ ,  $V$  ili  $BV$ . Na slici 2.17. prikazana je ovisnost  $c$  o  $V$ . Krivulja regeneracije ima asimetričan oblik, najprije nagli skok koncentracije iona u izlaznoj otopini, a zatim nagli, pa lagani pad, sve dok se koncentracija iona u regeneratu spusti ispod koncentracije početne otopine prethodnog radnog ciklusa. Količina iona koja se eluira tijekom regeneracije izračunava se integracijom površine ispod krivulje regeneracije prema izrazu:

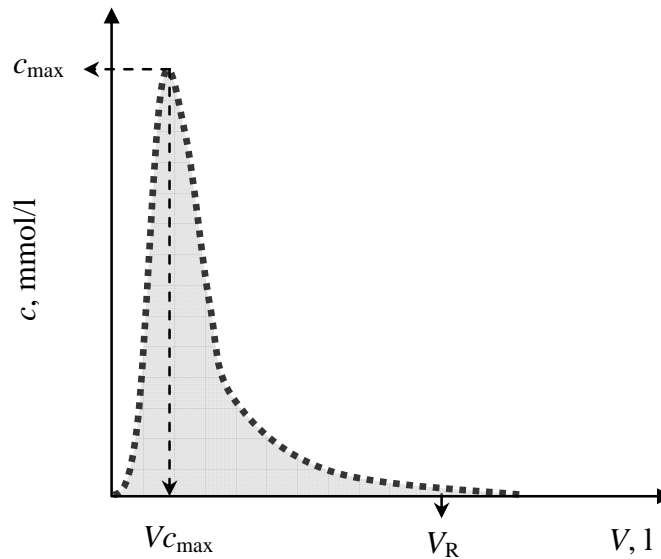
$$n_R = \int_0^{V_R} c dV, \quad (2-23)$$

gdje je:

$n_R$  - ukupna količina iona metala eluirana regeneracijom, mmol

$V_R$  - volumen efluenta do kraja ciklusa regeneracije, l

$c_{\max}$  - najveća koncentracija iona metala u efluentu tijekom regeneracije, mmol/l.



Slika 2.17. Tipična krivulja regeneracije.

Regeneracija je to bolja što je veći skok krivulje regeneracije koji se izražava preko koncentracijskog faktora<sup>120</sup>:

$$CF = \frac{c_{\max}}{c_o}, \quad (2-24)$$

gdje je:

CF - koncentracijski faktor, -.

Stupanj regeneracije predstavlja omjer broja molova eluiranih tijekom ciklusa regeneracije i broja molova vezanih u radnom ciklusu do točke iscrpljenja, a izračunava se iz izraza:

$$\alpha_R = \frac{n_R}{n_E}, \quad (2-25)$$

gdje je:

$\alpha_R$  - stupanj regeneracije, -.

Regeneracija je uspješnija što se u kraćem vremenu eluira veća količina iona iz sloja zeolita u otopinu, čime  $\alpha_R$  postaje bliži 1. Potpuna regeneracija u praksi nije moguća, a optimizacijom procesnih parametara teži se postići što veći stupanj regeneracije<sup>67,120</sup>.

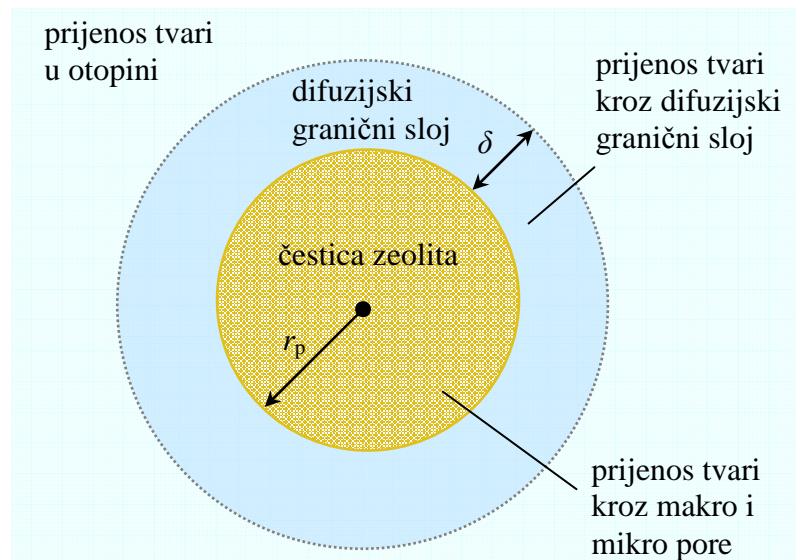


## 2.4. Kinetika vezanja iona na prirodnom zeolitu

Brzina kojom se zbiva proces vezanja iona iz vodene otopine na zeolit vrlo je važan faktor u praktičnoj primjeni. Da bi se optimizirali troškovi izvedbe procesa nužno je osim cijene zeolita razmotriti i učinkovitost procesa, koja je povezana s postizanjem ravnoteže te s kinetikom. Naime, u tehnološkom procesu otopina i zeolit su u kontaktu ograničeno vrijeme zbog čega je brzina prijenosa otopljene tvari iz otopine na česticu zeolita od primarne važnosti<sup>121</sup>. U šaržnom postupku čestice zeolita miješaju se s vodenom otopinom, i s vremenom reakcije koncentracijski gradijent se smanjuje do postizanja ravnoteže. Kod postupka u koloni čestice zeolita su nepomične, a koncentracijski gradijent konstantan, jer tijekom procesa na vrhu kolone kontinuirano ulazi otopina iste početne koncentracije. Proces vezanja iona iz vodene otopine na zeolit zbiva se u nekoliko stupnjeva<sup>58,69,79,122,123</sup>:

- prijenos tvari iz otopine do difuzijskog graničnog sloja
- prijenos tvari kroz granični sloj čija debljina ovisi o intenzitetu miješanja
- prijenos tvari unutar čestice zeolita kroz makro i mikro pore
- vezanje iona na aktivnim mjestima unutar strukture zeolitne čestice.

Navedeni stupnjevi prijenosa tvari shematski su prikazani na slici 2.18.



Slika 2.18. Stupnjevi prijenosa tvari u sustavu zeolit-vodena otopina,

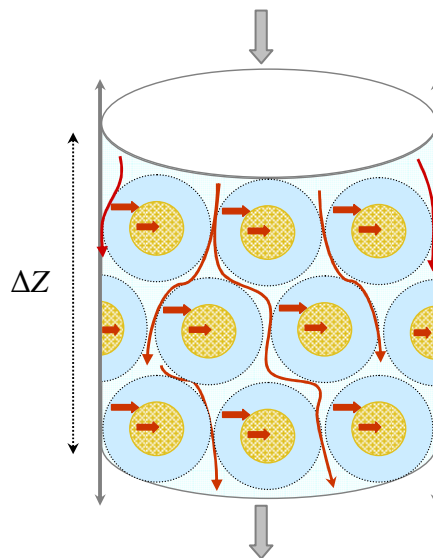
gdje je:

$\delta$  - debljina difuzijskog graničnog sloja,  $r_p$  - polumjer čestice zeolita.

Poznavanje kinetike i mogućnost njezinog teorijskog opisa od velike su važnosti za praktičnu primjenu, te omogućuju dizajniranje opreme i uvjeta procesa u svrhu postizanja optimalne učinkovitosti<sup>121</sup>. Vezanje iona može se zbivati ionskom izmjenom i/ili adsorpcijom, i u pravilu su to najbrži stupnjevi pa će ukupna brzina prijenosa tvari ovisiti o difuziji. Na difuziju utječu fizikalno-kemijska svojstva sustava kao što su priroda i koncentracija iona u otopini, temperatura i veličina čestica zeolita. Pri uvjetima intenzivnog miješanja u šaržnom postupku, debljina difuzijskog graničnog sloja je manja pa difuzija nema utjecaja na brzinu cjelokupnog procesa prijenosa tvari. Pri tim uvjetima najvjerojatnije difuzija kroz makro i mikro pore kao najsporiji stupanj određuje ukupnu brzinu procesa<sup>58,69,122-124</sup>. Za matematički opis prijenosa tvari kroz makro i mikro pore najčešće se koristi *homogeni difuzijski model* koji je izveden na temelju prvog Fickovog zakona<sup>58,69,125-127</sup>. Ovaj model pretpostavlja da difuzija iona u česticu zeolita određuje ukupnu brzinu procesa, uz uvjet da se veličina čestica i koeficijent difuzije ne mijenjaju značajno<sup>126</sup>.

#### 2.4.1. Kinetika vezanja iona postupkom u koloni

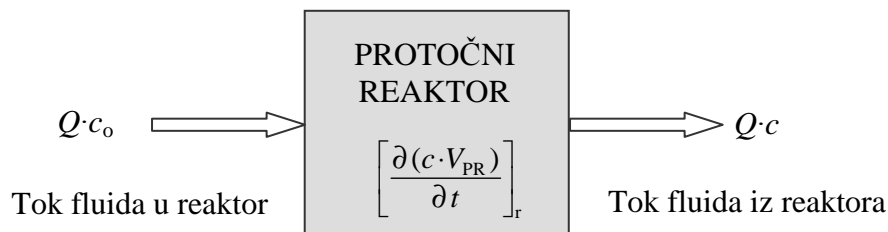
Kinetika procesa vezanja iona ovisi o brzini prijenosa tvari do mjesta vezanja, te o brzini same reakcije. Kako je već ranije spomenuto, adsorpcija i ionska izmjena su najbrži stupnjevi procesa pa ukupna brzina ovisi o jednom od mehanizama prijenosa tvari.



Slika 2.19. Mehanizmi prijenosa tvari postupkom u koloni.

Prijenos tvari postupkom u koloni napunjenoj nepomičnim slojem prirodnog zeolita visine  $\Delta Z$ , prikazan na slici 2.19., ovisi o konvekciji, tj. protoku otopine kroz sloj i o aksijalnoj disperziji, odnosno gibanju otopine zaobilaznjem (engl. *Bypass*) oko čestica u sloju, i to u smjeru osi kolone<sup>58</sup>. Kod određivanja brzine procesa pretpostavlja se da je čestica zeolita okrugla, iako nikada nije pravilnog oblika. Kinetika reakcije i materijalna bilanca predstavljaju osnovu za analizu i dizajniranje procesa u koloni. Materijalna bilanca primjenjiva je samo na element volumena čiji sastav mora biti homogen, tj. koncentracija mora biti konstantna.

Na slici 2.20. i jednadžbom (2-27) prikazana je osnovna materijalna bilanca u protočnom reaktoru s punjenjem<sup>58</sup>.



Slika 2.20. Materijalna bilanca za infinitezimalni volumen<sup>58</sup>.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Promjena} \\ \text{koncentracije iona} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Tok iona} \\ \text{u reaktor} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Tok iona} \\ \text{iz reaktora} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Količina} \\ \text{vezanih iona} \end{array} \right], \quad (2-26)$$

što se matematički može napisati na sljedeći način:

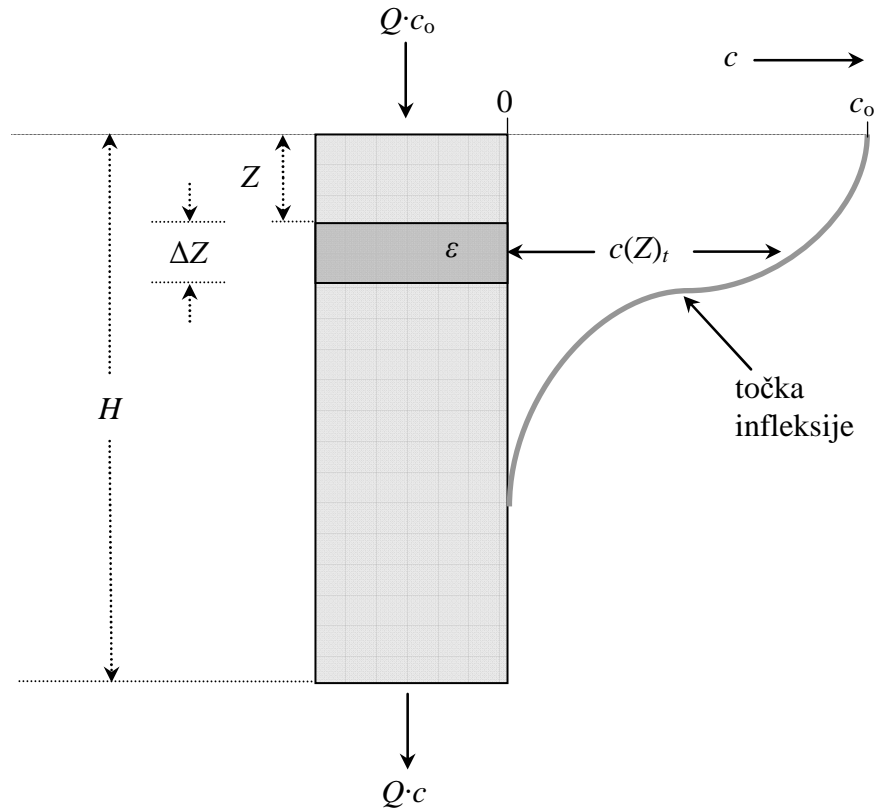
$$\left[ \frac{\partial(c \cdot V_{PR})}{\partial t} \right] = Q \cdot c_0 - Q \cdot c - \left[ \frac{\partial(c \cdot V_{PR})}{\partial t} \right]_r, \quad (2-27)$$

gdje je:

$V_{PR}$  - volumen protočnog reaktora, m<sup>3</sup>

r - indeks koji označava vezanje iona zbog kemijske reakcije.

Ako bi ovaj model primjenili na kolonu napunjenu nepomičnim slojem zeolita, imali bi promjenu koncentracije iona metala od ulaza do izlaza, kao što je prikazano na slici 2.21.

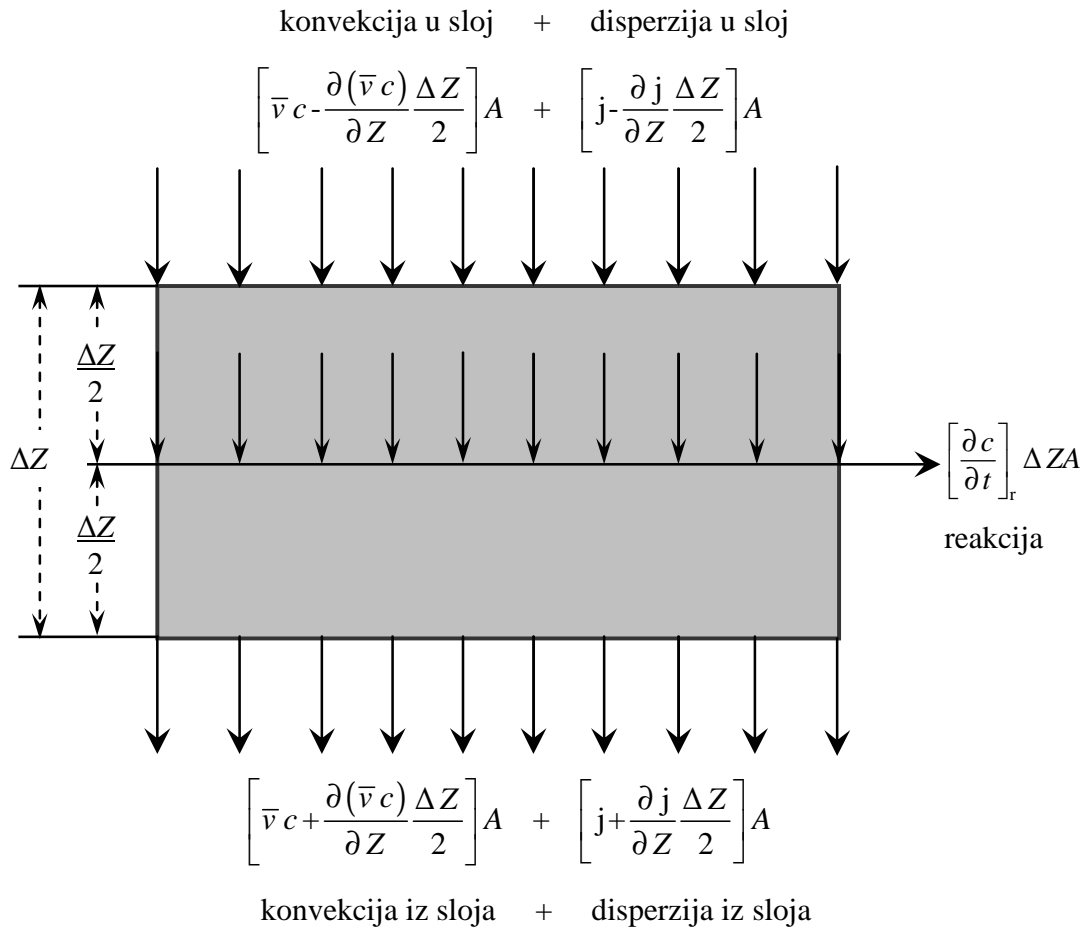


Slika 2.21. Koncentracijski profil u koloni napunjenoj nepomičnim slojem zeolita<sup>58</sup>, gdje je:

$Z$  - udaljenost od ulaza u kolonu do nepomičnog sloja zeolita,  $\varepsilon$  - poroznost nepomičnog sloja zeolita u koloni,  $c(Z)_t$  - koncentracijski profil u vremenu  $t$ .

Jasno se vidi da se koncentracija iona koji ulaze u kolonu mijenja s udaljenosti  $Z$  uzduž kolone i dobiven je koncentracijski profil u određenom vremenu  $t$ ,  $c(Z)_t$ . Ako s vremenom nema promjene protoka otopine  $Q$  i koncentracije iona na ulazu,  $c_0$ , koncentracijski profil će ostati konstantan. Međutim, ukoliko porozni medij postane zasićen, koncentracijski profil će napredovati s vrha prema dnu kolone s vremenom. Kolona s nepomičnim slojem zeolita je kao reaktor nehomogena zbog ovisnosti  $c(Z)_t$  te se proces ionske izmjene u koloni ne zbiva pri stacionarnim uvjetima. Zbog toga se materijalna bilanca ne može postaviti u cijelosti već za element volumena čiji sastav mora biti homogen. Infinitesimalni sloj visine  $\Delta Z$  i površine  $A$  predstavlja element volumena sloja zeolita<sup>58,128</sup>.

Na slici 2.22. dat je shematski prikaz materijalne bilance za infinitesimalni sloj, a za njeno postavljanje nužno je odrediti ulazni i izlazni maseni fluks.



Slika 2.22. Materijalna bilanca infinitezimalnog sloja visine  $\Delta Z$  s elementima za jednadžbu bilance materijala<sup>58</sup>.

Prema slici 2.22. za bilancu prijenosa tvari u koloni odgovorni su:

$$\text{konvekcija u sloj: } \bar{v} c_{ul} = \bar{v} c - \frac{\partial(\bar{v} c)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad , \quad (2-28)$$

$$\text{konvekcija iz sloja: } \bar{v} c_{iz} = \bar{v} c + \frac{\partial(\bar{v} c)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad , \quad (2-29)$$

te

$$\text{disperzija u sloj: } j_{ul} = j - \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad , \quad (2-30)$$

$$\text{disperzija iz sloja: } j_{iz} = j + \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad , \quad (2-31)$$

gdje je:

$\bar{v}$  - brzina među česticama u sloju zeolita, m/h

$j$  - gustoća disperzijskog fluksa u centru infinitezimalnog sloja, mol/(m<sup>2</sup>·s)

$j_{ul}$  - gustoća disperzijskog fluksa u element sloja, mol/(m<sup>2</sup>·s)

$j_{iz}$  - gustoća disperzijskog fluksa iz elementa sloja, mol/(m<sup>2</sup>·s).

Prema navedenom, materijalna bilanca za infinitezimalni sloj zeolita u koloni može se matematički prikazati sljedećom parcijalnom diferencijalnom jednačbom<sup>58</sup>:

$$\left[ \frac{\partial(c \cdot \Delta Z \cdot A)}{\partial t} \right] = \bar{v} \cdot A \cdot c_o - \bar{v} \cdot A \cdot c + j_{ul} \cdot A - j_{iz} \cdot A - \left[ \frac{\partial(c \cdot \Delta Z \cdot A)}{\partial t} \right]_r \quad (2-32)$$

Uvrštavanjem jednačbi (2-28) do (2-31) u jednačbu (2-32) dobije se:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right] \cdot \Delta Z = & \left[ \bar{v} c - \frac{\partial(\bar{v} c)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right]_{ul} - \left[ \bar{v} c + \frac{\partial(\bar{v} c)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right]_{iz} \\ & + \left[ j - \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right]_{ul} - \left[ j + \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right]_{iz} \\ & - \left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right]_r \cdot \Delta Z \quad (2-33) \end{aligned}$$

Uz uvjet da je  $\bar{v}$  konstantna, jednačba (2-33) ima sljedeći oblik:

$$\left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right] = -\bar{v} \frac{\partial c}{\partial Z} - \frac{\partial j}{\partial Z} - \left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right]_r \quad (2-34)$$

Brzina prijenosa tvari disperzijom analogna je prvom Fickovom zakonu i može se izraziti kao:

$$j = -D_L \frac{\partial c}{\partial Z} \quad (2-35)$$

gdje je:

$D_L$  - koeficijent disperzije kroz nepomični sloj, m<sup>2</sup>/s.

Uvrštavanjem jednačbe (2-35) u jednačbu (2-34) dobiva se konačan oblik jednačbe materijalne bilance za nehomogeni reaktor, za infinitezimalni sloj zeolita:

$$\left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right]_r = -\bar{v} \frac{\partial c}{\partial Z} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right]_r \quad (2-36)$$

Prema jednadžbi (2-36) brzina promjene promatrane mase iona metala u infinitezimalnom sloju jednaka je zbroju brzine konvekcije i disperzije umanjenoj za brzinu reakcije vezanja iona.

Uzimajući u obzir poroznost sloja kojim je kolona napunjena, brzina vezanja iona u sloju može se prikazati izrazom:

$$\left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right]_r = \rho \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right] \quad (2-37)$$

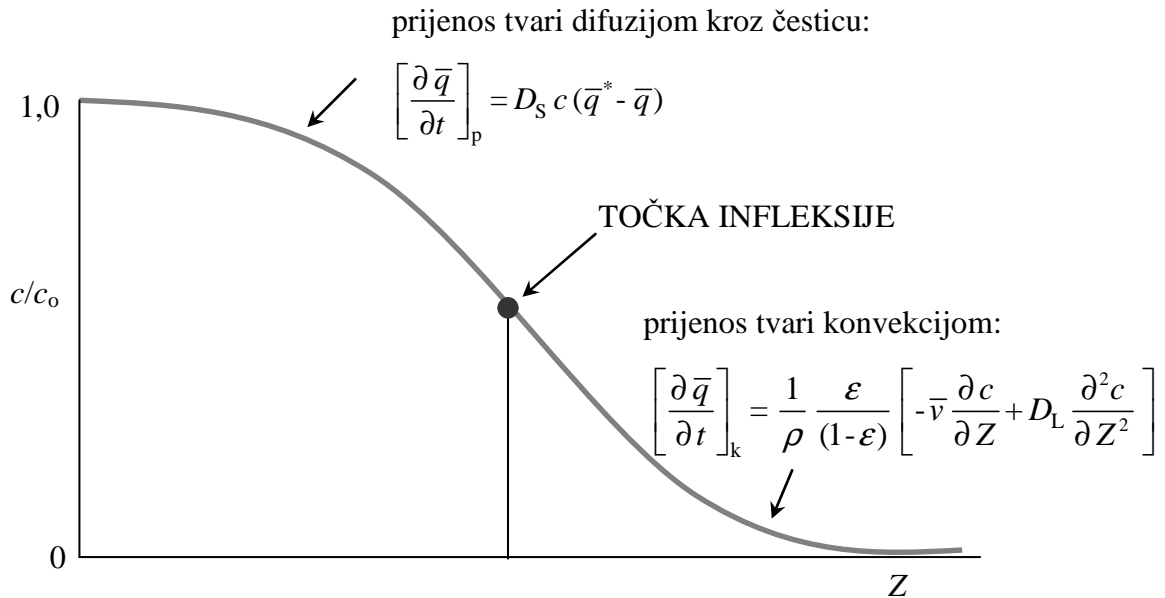
gdje je:

$\bar{q}$  - količina iona vezanih po jedinici mase čvrste faze u vremenu  $t$ , mmol/g ili mol/kg.

Uvrštavanjem jednadžbe (2-37) u jednadžbu (2-36) dobije se osnovni matematički oblik bilance materijala za kolonu napunjenu nepomičnim slojem zeolita<sup>58</sup>:

$$\left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right]_r = -\bar{v} \frac{\partial c}{\partial Z} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \rho \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right]_r \quad (2-38)$$

U slučaju niskih koncentracija iona metala u influentu, prijenos tvari konvekcijom kroz sloj zeolita sporiji je od prijenosa tvari difuzijom kroz česticu i kontrolira ukupnu brzinu procesa. Za niske koncentracije iona vezanih u sloju svi ioni koji dođu do površine zeolitne čestice bivaju i vezani. Porastom koncentracije iona u sloju prijenos tvari kroz zeolitnu česticu postaje značajno sporiji i kontrolira ukupnu brzinu prijenosa tvari, što se događa od točke proboja do točke iscrpljenja sloja. Promjena mehanizma prijenosa tvari u dijelu sloja  $Z$  ovisno o koncentraciji iona shematski je prikazana na slici 2.23. Slika prikazuje krivulju koncentracijskog profila čiji se oblik mijenja s vremenom. U **točki infleksije** dolazi do promjene mehanizma prijenosa tvari. Nagomilavanjem iona u graničnom sloju zeolitne čestice, prijenos tvari difuzijom kroz česticu postaje sporiji stupanj procesa od prijenosa tvari konvekcijom i određuje ukupnu brzinu procesa.



Slika 2.23. Shematski prikaz promjene mehanizma prijenosa tvari<sup>58</sup>,

gdje je:

$k$  - indeks koji označava konvekciju.

Lijevo od točke infleksije difuzija kroz česticu postaje sporiji stupanj procesa i vrijedi jednačica:

$$\left[ \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right]_p = D_s c (\bar{q}^* - \bar{q}) \quad , \quad (2-39)$$

gdje je:

$D_s$  - koeficijent difuzije u čvrstoj fazi,  $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{mol})$

$\bar{q}^*$  - količina iona vezanih po jedinici mase čvrste faze u ravnoteži,  $\text{mmol/g}$  ili  $\text{mol/kg}$ .

Desno od točke infleksije prijenos tvari konvekcijom postaje sporiji stupanj procesa i koncentracijski profil  $c(Z)_t$  u tom području je približno stalan. Promjena koncentracije u tekućoj fazi jednaka je nuli, tj.  $[dc/dt] = 0$  i jednačica (2-38) poprima oblik:

$$\left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right] = 0 = -\bar{v} \frac{\partial c}{\partial Z} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \rho \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right]_k \quad , \quad (2-40)$$

a rješavanjem za  $[\partial \bar{q} / \partial t]_k$  dobije se:



$$\left[ \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right]_k = \frac{1}{\rho} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \left[ -\bar{v} \frac{\partial c}{\partial Z} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} \right] \quad (2-41)$$

Prema jednadžbi (2-41), brzina vezanja iona metala  $[\partial \bar{q}/\partial t]_k$ , ovisna je o njihovom prijenosu konvekcijom  $[\bar{v} \partial c/\partial Z]$  i disperzijom  $[D_L \partial^2 c/\partial Z^2]$ .

## 2.4.2. Kinetički modeli

Iako je proces u koloni vrlo koristan za praktičnu primjenu, njegov matematički opis je kompleksan. Proces u koloni je pod utjecajem ravnotežnih (izoterma, kapacitet), kinetičkih (difuzijski i konveksijski koeficijenti) i hidrauličkih faktora (poroznost sloja)<sup>129</sup>. Za njegovu primjenu važno je predviđanje oblika krivulje proboja, pojave točke proboja i definiranje procesnih parametara kao što su: veličina čestica, visina sloja, protok, koncentracija otopine i kapacitet vezanja. Odabrani uvjeti važni su za procjenu trajanja samoga procesa i njegovu primjenu u praksi. Cilj laboratorijskih ispitivanja je predvidjeti što veći broj parametara procesa, koji su bitni za predviđanje ponašanja sustava pri uvećanju iz laboratorijskog u veće mjerilo. U tu svrhu razvijeni su različiti matematički modeli koji opisuju krivulje proboja, a njihova primjena je složena jer zahtijevaju niz ulaznih parametara koji se moraju eksperimentalno odrediti<sup>129,130</sup>. Najčešće korišteni matematički modeli su: Bohart-Adamsov, Clarkov, Thomasov, Yoon-Nelsonov i Wolborskin model<sup>128-132</sup>, a u novije vrijeme i model aksijalne disperzije, tj. ADR model (engl. *Advection-Dispersion-Reaction Model*)<sup>133</sup>.

### 2.4.2.1. Thomasov matematički model

Jedan od najčešće korištenih modela za matematički opis krivulje proboja je Thomasov model koji je primjenjiv u sustavu s konstantnim protokom i bez aksijalne disperzije. Vezanje iona iz otopine na nepomični sloj zeolita u skladu je s pretpostavkama Langmuirove izoterme i kinetike reakcije II. reda. Thomas je predložio jednadžbu<sup>128,129,131,132</sup>:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{k_{Th} \cdot q \cdot m}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot c_o \cdot V}{Q} \right]} \quad (2-42)$$

odnosno, budući da je  $V = Q \cdot t$ , vrijedi:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th} \cdot q \cdot m}{Q} - k_{Th} \cdot c_0 \cdot t\right]}, \quad (2-43)$$

gdje je:

$k_{Th}$  - konstanta brzine Thomasova modela, l/(mmol·h).

Linearizacijom jednadžbe (2-43) dobije se:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q \cdot m}{Q} - k_{Th} \cdot c_0 \cdot t \quad . \quad (2-44)$$

Iz linearne ovisnosti  $\ln[(c_0/c) - 1]$  o vremenu  $t$ , uz zadanu brzinu protoka i početnu koncentraciju otopine, mogu se izračunati kapacitet vezanja  $q$  i konstanta brzine  $k_{Th}$ .

Uvrštavanjem  $k_{Th}$  i  $q$  u jednadžbu (2-43), koja predstavlja matematički opis krivulje proboja, uz proizvoljno odabrane vrijednosti  $t$  i zadanu vrijednost  $c_0$ , mogu se izračunati vrijednosti  $c/c_0$ , odnosno nacrtati modelna krivulja proboja.

Uvođenjem supstitucije:  $\frac{k_{Th} \cdot q \cdot m}{Q} = k_1$  i  $k_{Th} \cdot c_0 = k_2$ , jednadžba (2-43) može se

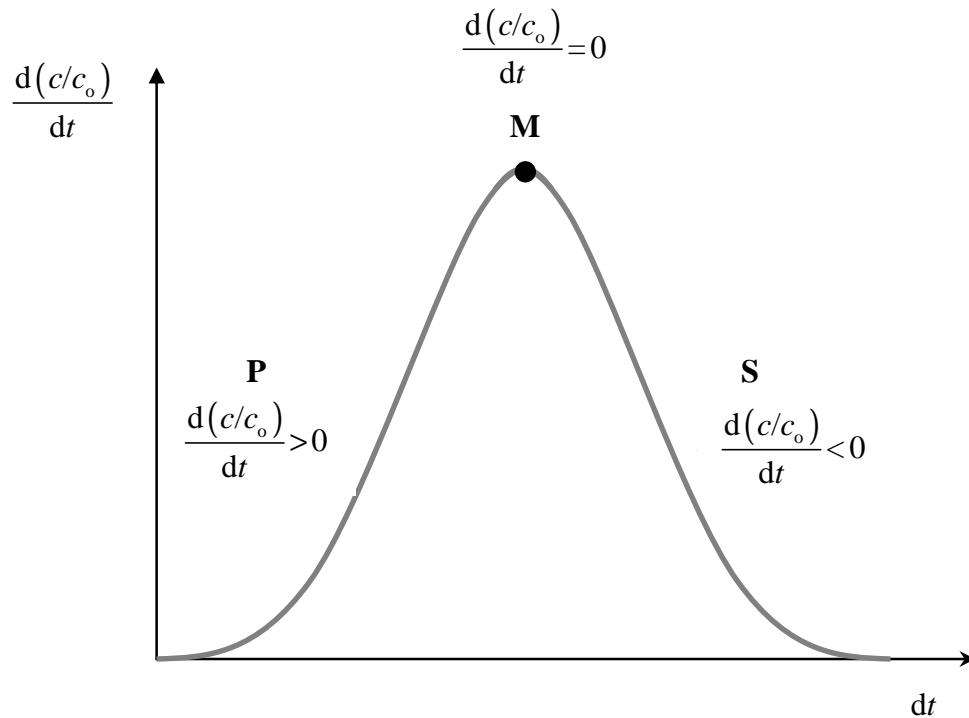
napisati u obliku:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_1 + k_2 \cdot t)} \quad , \quad (2-45)$$

a derivacijom jednadžbe (2-45) dobije se:

$$\frac{d(c/c_0)}{dt} = \frac{k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t + k_2}}{(e^{-k_1 \cdot t + k_2} + 1)^2} \quad . \quad (2-46)$$

Derivacijom modelne krivulje prema izrazu  $d(c/c_0)/dt = f(t)$  dobije se derivirani oblik krivulje proboja prikazan na slici 2.24.



Slika 2.24. Derivirani oblik krivulje proboja.

Na slici 2.24. uočavaju se tri područja. U području označenom s P derivacija funkcije  $d(c/c_0)/dt$  raste s porastom nezavisne varijable, što znači da od početka procesa do točke M koja označava maksimum krivulje, brzina raste. S kinetičkog aspekta ovo je ubrzavajući period. U točki M derivacija je jednaka nuli jer se brzina procesa ne mijenja, tj.  $d(c/c_0)/dt = 0$ . Za područje S, od točke M do kraja procesa, derivacija funkcije  $d(c/c_0)/dt$  manja je od nule što znači da se brzina smanjuje, odnosno nastupa usporavajući period.

#### 2.4.2.2. Model aksijalne disperzije

Ovaj model za razliku od Thomasova uzima u obzir aksijalnu disperziju otopine kroz pore sloja zeolita, koja može imati znatan utjecaj na koeficijent prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj zeolitne čestice<sup>133</sup>. Temeljen je na materijalnoj bilanci prikazanoj jednačinom (2-38), a izveden je na sljedećim pretpostavkama:

- temperatura, linearna brzina i koncentracija otopine po presjeku kolone su stalni
- disperzija je ista kroz cijeli sloj
- u sloju zeolita nema zadržavanja otopine niti njenog zaobilaženja oko čestica

- u otopini ne dolazi do kemijske reakcije
- prijenos tvari konvekcijom je značajan, a radijalna disperzija je zanemariva.

Za dovoljno veliku visinu sloja zeolita i za konstantnu početnu koncentraciju otopine, do točke proboja koncentracija iona u efluentu jednaka je nuli te se rješenje jednadžbe (2-38) može napisati kao<sup>133-135</sup>:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \left( \frac{\bar{v} \cdot H}{4 \cdot D_L} \right) \cdot \frac{V_i - V_{\min}}{(V_i \cdot V_{\min})^{1/2}} \right] \right\}, \quad (2-47)$$

gdje je:

$D_L$ - koeficijent aksijalne disperzije,  $m^2/h$

$V_i$  - ukupni volumen otopine po površini poprečnog presjeka sloja,  $m^3/m^2$

$$V_i = \bar{v} \cdot \varepsilon \cdot t, \quad (2-48)$$

gdje se poroznost sloja zeolita izračunava iz relacije<sup>136</sup>:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_p}, \quad (2-49)$$

$V_{\min}$  - minimalni volumen otopine potreban za zasićenje sloja po površini poprečnog presjeka sloja,  $m^3/m^2$

$$V_{\min} = \bar{v} \cdot \varepsilon \cdot t_{\min}, \quad (2-50)$$

$t_{\min}$  - minimalno vrijeme potrebno za zasićenje sloja po površini poprečnog presjeka sloja, h.

Model aksijalne disperzije podrazumijeva izračunavanje koeficijenta aksijalne disperzije  $D_L$  te parametara  $V_{\min}$  i  $t_{\min}$ . Oni se računaju metodom nelinearne regresijske analize u MathCAD professional programu uvrštavanjem eksperimentalnih podataka u derivirani oblik jednadžbe (2-47):

$$\frac{d}{dX} = \sum_{i=1}^N \left\{ f_i - \left[ \frac{1}{2} \cdot \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \left( \frac{\bar{v} \cdot H}{4 \cdot D_L} \right) \cdot \frac{V_i - V_{\min}}{(V_i \cdot V_{\min})^{1/2}} \right) \right) \right] \right\}, \quad (2-51)$$

gdje je:

$X$  - parametar modela  $D_L$  i  $V_{\min}$

$f_i$  - zavisna varijabla  $c/c_o$ ,

$N$  - broj eksperimentalnih točaka.

Dobiveni parametri uvrstavaju se u jednadžbu (2-47) za odabrane vrijednosti volumena  $V_i$  da se dobiju modelne krivulje proboja. Slaganje modelnih krivulja s eksperimentalnim točkama kvantificirano je izračunavanjem statističkih pogrešaka primjenom jednadžbi:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^N \left| (c/c_o)_{\text{eksp.}} - (c/c_o)_{\text{model}} \right|}{N} \cdot 100 \quad , \quad (2-52)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N \left[ (c/c_o)_{\text{eksp.}} - (c/c_o)_{\text{model}} \right]^2} \quad , \quad (2-53)$$

gdje je:

$E$  - srednja vrijednost sume apsolutne pogreške, %

$\text{RMSE}$  - korijen srednje kvadratne pogreške (engl. *Root Mean Square Error*), -.

Koeficijent aksijalne disperzije važan je i za procjenu koeficijenta prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj koji se izračunava iz jednadžbe<sup>134,135</sup>:

$$\frac{c}{c_o} = \exp \left[ \frac{\text{Pe}}{2} - \sqrt{\frac{\text{Pe}^2}{4} + \frac{(1-\varepsilon) \cdot k_f \cdot p \cdot H^2}{\varepsilon \cdot D_L}} \right] \quad , \quad (2-54)$$

gdje je:

$k_f$  - koeficijent prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj, m/h

$\text{Pe}$  - Pecletova značajka koja se računa iz relacije:

$$\text{Pe} = \frac{\bar{v} \cdot H}{D_L} \quad , \quad (2-55)$$

$p$  - vanjska površina čestice zeolita po jedinici volumena čestice,  $\text{m}^{-1}$ , koja se izračunava iz jednadžbe:

$$p = \frac{6 \cdot (1-\varepsilon)}{d_p} \quad . \quad (2-56)$$

### **3. METODOLOGIJA**

### 3.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Ispitivani prirodni zeolit (PZ) potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. U laboratoriju je usitnjen u kugličnom mlinu te prosijan na uređaju “*Retsch AS200 basic*” na veličinu čestica 0,6 - 0,8 mm. Uzorak je zatim ispran u ultračistoj vodi kako bi se uklonile moguće nečistoće, osušen u sušioniku pri 60°C, te spremljen u eksikator za daljnja ispitivanja. Pripremljenom uzorku prirodnog zeolita odgovarajuće veličine čestica (slika 3.1.) određen je kemijski i mineraloški sastav.



Slika 3.1. Uzorak prirodnog zeolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm.

### 3.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzorka prirodnog zeolita

**Kemijski sastav** određen je klasičnom kemijskom analizom alumosilikata i metodom plamene atomske apsorpcijske spektroskopije - FAAS (engl. *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*)<sup>137</sup>.

**Gustoća i poroznost** određene su metodom po Erdmenger-Mannu<sup>136</sup>.

**Specifična adsorpcijska površina i volumen pora** određeni su porozimetrom *Gemini 2360 Surface Area Analyser - Micrometrics*, uz otplinjavanje uzoraka preko noći (tijekom 12 sati), pri 20°C.

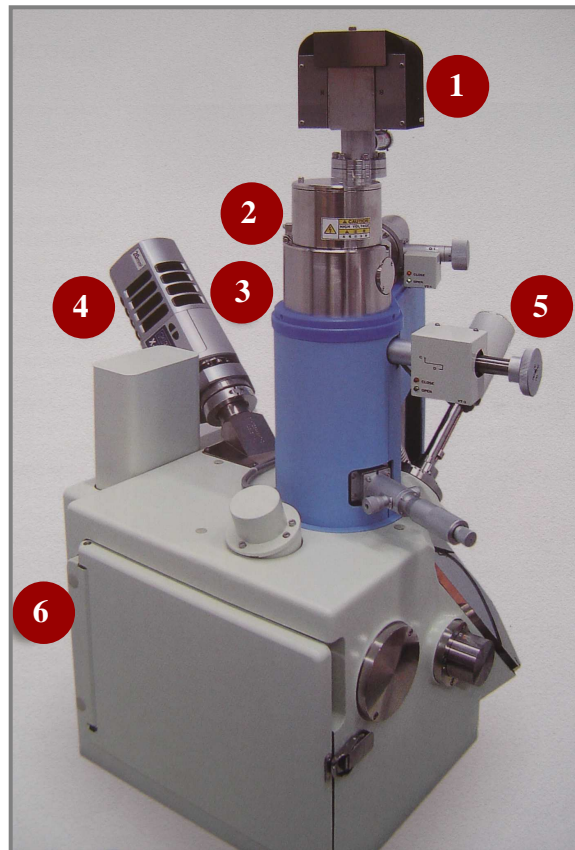
**Rendgenska difrakcijska analiza - XRD** (engl. *X-Ray Diffraction*) provedena je na uređaju “*Philips - CubiX XRD*” korištenjem Cu K $\alpha$  zračenja, u području  $2\theta = 0 - 60^\circ$  i/ili  $5 - 45^\circ$ , s brzinom snimanja 0,03  $2\theta/s$ . Kvalitativna mineraloška analiza izvedena je

korištenjem baze podataka *JCPDS - International Center for Diffraction Data* (Reference pattern: 39-1383, 25-1349, 47-1870)<sup>138,139</sup>.

**Pretražna mikroskopska analiza - SEM** (engl. *Scanning Electron Microscopy*) i **energijsko-disperzivna spektrometrija - EDS** (engl. *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*) početnog uzorka prirodnog zeolita izvedene su na uređaju “Zeiss DSM 962”. Snimanje elektronskim mikroskopom izvedeno je pri uvećanju od  $\approx 2\ 000$  puta. Analiza SEM snimaka kombinirana je s kvalitativnom elementarnom EDS analizom po čitavoj površini slike ili po proizvoljno povučenoj liniji na slici. Kvalitativna identifikacija elemenata izvršena je na osnovu  $K\alpha$  energije zračenja elektrona karakteristične za svaki element.

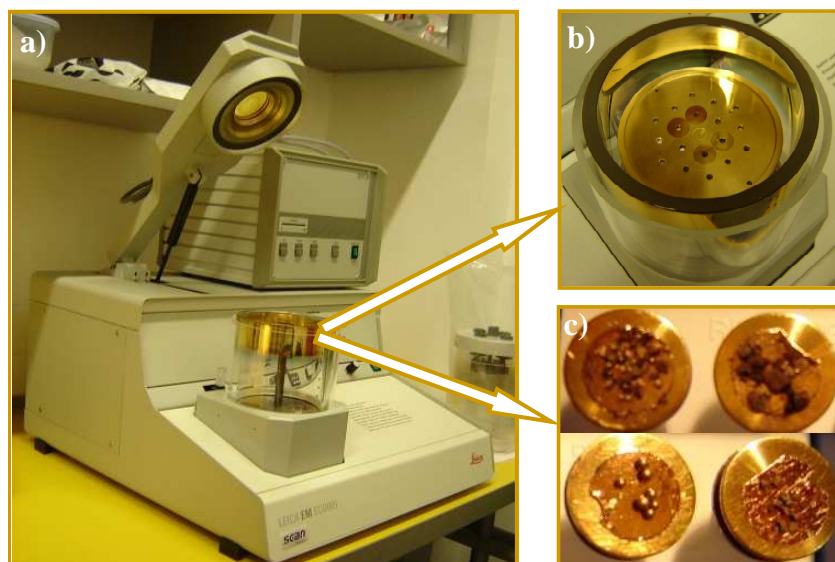
SEM/EDS analiza svih ostalih uzoraka zeolita nakon provedenih eksperimenata izvedena je na pretražnom elektronskom mikroskopu model “*JEOL JSM-6610LV*”, koji je prikazan na slici 3.2. Neposredno prije mikroskopske analize uzorci su se neparili tankim slojem zlata (elektroprovodni materijal) u uređaju za neparivanje uzoraka, model “*LEICA SCD005*”, koji je prikazan na slici 3.3. Mjerenja su provedena skeniranjem površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona pri uvećanjima od 85 do 7500 puta. Kvalitativna ili semi-kvantitativna elementarna analiza izvedena je EDS analizom po proizvoljno odabranoj površini na čestici.





- 1 - izvor elektrona**
- 2 - elektronski top**
- 3 - kolona**
- 4 - EDS detektor**
- 5 - CL detektor**
- 6 - komora za uzorke.**

Slika 3.2. Pretražni elektronski mikroskop (SEM).



Slika 3.3. a) Uređaj za neparivanje uzoraka elektroprovodnim materijalom (zlatom ili ugljikom), b) komora za uzorke i c) uzorci napareni zlatom.

### 3.3. Priprava binarnih otopina olova i cinka

Binarne vodene otopine olova i cinka ukupne početne množinske koncentracije  $c_0 \approx 1$  mmol/l pripremljene su otapanjem u ultračistoj vodi soli  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , koje su precizno odvagane na analitičkoj vagi. Mase soli Pb i Zn odabrane su na način da sve binarne otopine imaju istu ukupnu početnu množinsku koncentraciju, ali različite omjere množinskih koncentracija olova i cinka  $c_0(\text{Pb})/c_0(\text{Zn})$ , u daljnjem tekstu, tablicama i slikama označeni kao Pb/Zn. Ultračista voda dobivena je korištenjem uređaja “*Millipore Simplicity Simpapakod 2*”. U pripremljenim početnim otopinama određene su točna ukupna i pojedinačne koncentracije olova i cinka, te je izmjerena pH vrijednost. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 4.3. u Rezultatima.

#### 3.3.1. Određivanje ukupne koncentracije olova i cinka

Ukupne koncentracije olova i cinka u početnoj otopini određene su metodom kompleksometrijske titracije<sup>140</sup> korištenjem titratora “*Metrohm 775 Dosimat*” prikazanog na slici 3.4.



Slika 3.4. Titrator Metrohm 775 Dosimat.

*Potrebne kemikalije za kompleksometrijsko određivanje:*

- otopina EDTA,  $c = 0,005$  mol/l

- askorbinska kiselina u prahu
- trietanolamin
- pufer otopina , pH = 10
- eriokrom crno T, alkoholna otopina,  $c = 0,008 \text{ mol/l}$ .

*Postupak određivanja:*

5 ml otopine razrijeđeno je u Erlenmayerovoj tikvici do 50 ml redestiliranom vodom, na vrh špatule dodana je askorbinska kiselina, 5 ml trietanolamina, 10 ml pufer otopine i 3 kapi indikatora eriokrom crno T. Titracija je izvršena otopinom EDTA do promjene boje iz ljubičaste u plavu.

Ukupna koncentracija olova i cinka u početnoj otopini izračunata je prema izrazu:

$$c_o(\text{Pb+Zn}) = \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_u} \quad (3-1)$$

gdje je:

$c_o(\text{Pb+Zn})$  - ukupna koncentracija olova i cinka u početnoj otopini, mmol/l

$c(\text{EDTA})$  - koncentracija EDTA, mmol/l

$V(\text{EDTA})$  - utrošak EDTA, l

$f(\text{EDTA})$  - faktor EDTA

$V_u$  - volumen uzorka, l.

***Primjer izračunavanja ukupne koncentracije olova i cinka u binarnoj otopini***

Za utrošak EDTA,  $V = 1,106 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ , ukupna koncentracija olovovih i cinkovih iona u početnoj otopini izračunata je pomoću jednadžbe (3-1).

$$c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ mol/l}$$

$$f(\text{EDTA}) = 0,9588$$

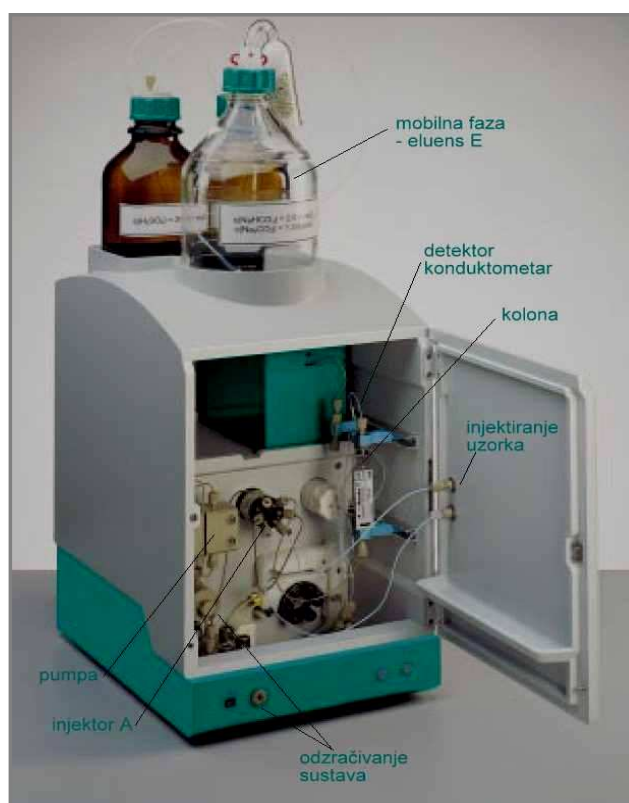
$$V(\text{EDTA}) = 1,106 \text{ ml} = 1,106 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$V_u = 5 \text{ ml} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$\begin{aligned}
 c_o(\text{Pb+Zn}) &= \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_u} \\
 &= \frac{1,106 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,005 \text{ mol/l} \cdot 0,9588}{5 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \\
 &= 1,060 \text{ mmol/l.}
 \end{aligned}$$

### 3.3.2. Određivanje pojedinačnih koncentracija olova i cinka

Koncentracija cinkovih iona određena je metodom ionske kromatografije na uređaju “Metrohm 761 Compact IC”, prikazanom na slici 3.5., u kationskoj koloni “Nucleosil 5SA”.



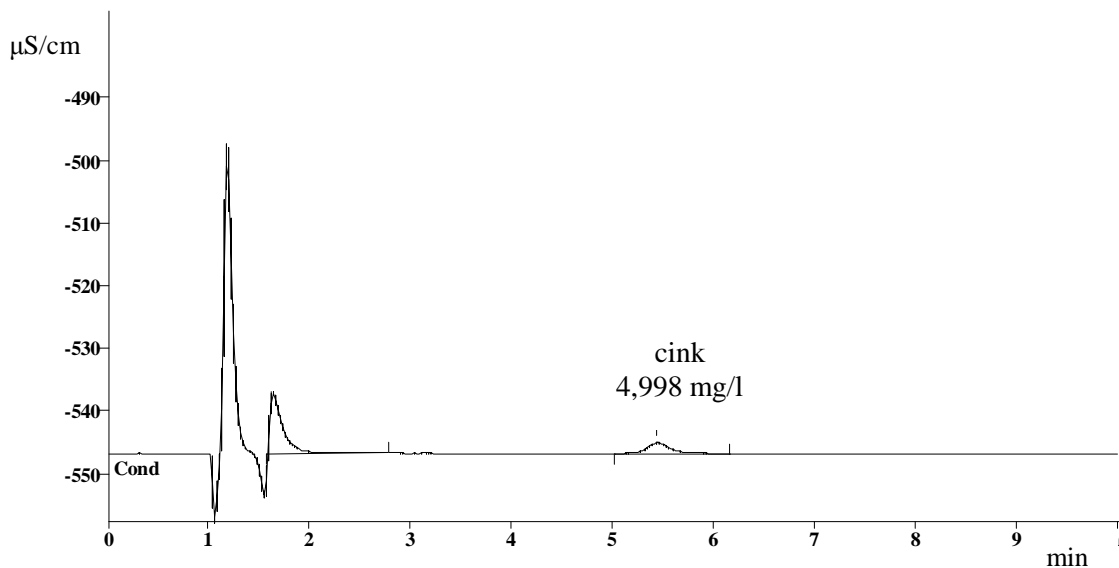
Slika 3.5. Ionski kromatograf Metrohm 761 Compact IC.

*Potrebne kemikalije za određivanje na ionskom kromatografu:*

- eluens kao mobilna faza sastava: tartarna kiselina  $c = 4$  mmol/l, limunska kiselina  $c = 0,5$  mmol/l, etilendiamin  $c = 3$  mmol/l i 5% vodena otopina acetona
- standardne otopine cinka masenih koncentracija  $\gamma = 5, 10$  i  $15$  mg/l.

### *Postupak određivanja*

Pripremljena je 1 l eluensa navedenog sastava u ultračistoj vodi. Eluens je profiltriran kroz mikrofilter 0,45  $\mu\text{m}$  i odzračen od mjehurića vakuum pumpom. Nekoliko sati prije mjerenja kroz kolonu je propuštana eluens protokom od 1 ml/min. Nakon toga injektirane su standardne otopine cinka masenih koncentracija  $\gamma = 5, 10$  i 15 mg/l. Nakon kalibracije u tri točke injektirani su uzorci volumena 10  $\mu\text{l}$ , a rezultati su očitani iz kromatograma (slika 3.6.).



Slika 3.6. Primjer kromatograma kolone Nucleosil 5SA pri određivanju koncentracije cinka.

Koncentracija olovovih iona u početnim binarnim otopinama određena je iz razlike ukupne koncentracije (Pb+Zn) i koncentracije Zn.

### ***Primjer izračunavanja početnih koncentracija olova i cinka u binarnoj otopini***

Koncentracija cinkovih iona očitana je iz kromatograma, i za binarnu otopinu početne koncentracije 1,060 mmol/l iznosi:  $c_0(\text{Zn}) = 0,448$  mmol/l.

Koncentracija olovovih iona u istoj otopini izračunata je iz razlike ukupne koncentracije (Pb+Zn) određene kompleksometrijski i koncentracije Zn određene ionskom kromatografijom na način:

$$\begin{aligned}
 c_o(\text{Pb}) &= c_o(\text{Pb+Zn}) - c_o(\text{Zn}) & (3-2) \\
 &= (1,060 - 0,448) \text{ mmol/l} \\
 &= 0,612 \text{ mmol/l}.
 \end{aligned}$$

U svim binarnim vodenim otopinama mjerena je pH vrijednost korištenjem pH metra "Mettler Toledo". Prije samog mjerenja pH-metar je baždaren u dvije točke standardnim pufer otopinama pH = 4 i pH = 10.

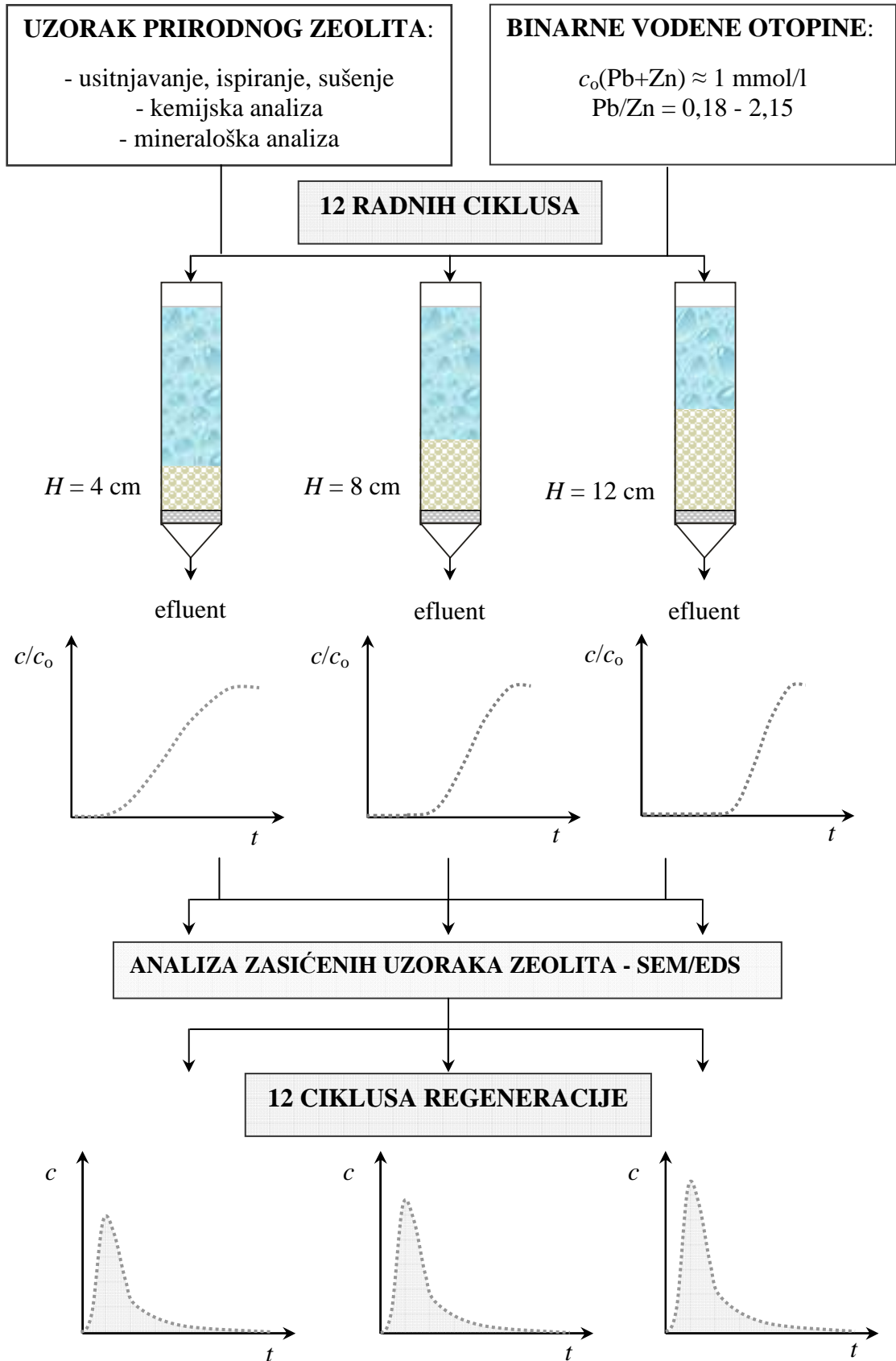
### 3.4. Laboratorijska izvedba uklanjanja olova i cinka iz binarnih vodenih otopina postupkom u koloni

Za provedbu eksperimenata uklanjanja Pb i Zn iona iz binarnih vodenih otopina korištene su tri staklene kolone istih dimenzija - unutrašnjeg promjera 1,2 cm i visine 50 cm. Zeolit je prije stavljanja u kolone ispran u ultračistoj vodi da se uklone moguće nečistoće koje bi mogle začepiti staklenu fritu na dnu kolone. Pri stavljanju uzorka u kolone treba izbjeći stvaranje mjehurića zraka da se postigne što bolja kompaktnost sloja. Kolone su napunjene precizno odvagano masom prirodnog zeolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm, tako da je prva napunjena do visine sloja od  $H = 4$  cm, druga do visine sloja od  $H = 8$  cm, a treća do visine sloja od  $H = 12$  cm. Volumen sloja zeolita  $V_S$  izračunat je prema izrazu (2-7) iz Općeg dijela. Podaci su prikazani u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Visina, masa i volumen sloja zeolita.

$H$ , cm	$m$ , g	$V_S$ , cm <sup>3</sup>
4	2,9	4,52
8	5,9	9,04
12	8,9	13,56

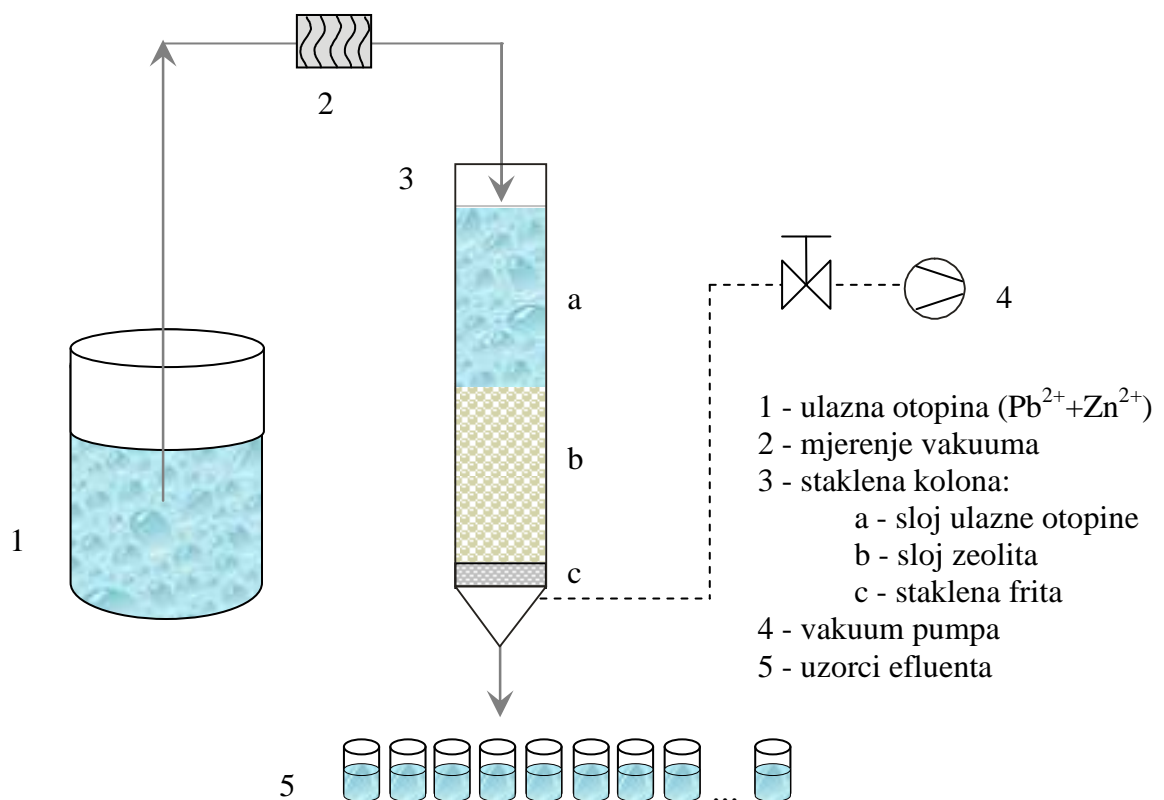
Eksperimenti su provedeni izotermno, pri sobnoj temperaturi ( $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) propuštanjem binarne otopine s vrha prema dnu kolone konstantnim protokom  $Q = 1$  ml/min, koji je održavan vakuum pumpom. Shematski prikaz plana izvedbe svih eksperimenata dat je na slici 3.7.



Slika 3.7. Shematski prikaz plana izvedbe svih eksperimenata.

### 3.4.1. Radni ciklusi

Radni ciklusi provodili su se propuštanjem binarnih vodenih otopina olovovih i cinkovih iona (influent) konstantnog protoka s vrha kolone prema dnu kroz nepomičan sloj zeolita. Shematski prikaz radnog ciklusa dat je na slici 3.8. Vodena otopina na izlazu (efluent) s dna kolone uzimala se u određenim vremenskim intervalima, te je u njoj određena koncentracija Pb i Zn iona i pH vrijednost, prema postupcima opisanim u poglavlju 3.3.2.



Slika 3.8. Shema izvedbe postupka u koloni.

Postupak se prekida kada je koncentracija olovovih i cinkovih iona u izlaznoj otopini približno jednaka koncentraciji u ulaznoj otopini, što znači da je sloj zeolita potpuno zasićen. Na temelju koncentracija i pH vrijednosti određenih u efluentu nacrtane su krivulje proboja.

### 3.4.2. Ciklusi regeneracije

Nakon svakog radnog ciklusa provodila se regeneracija zasićenog zeolita otopinom  $\text{NaNO}_3$  koncentracije  $c(\text{NaNO}_3) = 176,5 \text{ mmol/l}$ , propuštanjem otopine kroz sloj zeolita uz



iste radne uvjete kao kod radnog ciklusa, prema shemi na slici 3.7. U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci efluenta-regenerata, te je u njima određena koncentracija olovovih i cinkovih iona i pH vrijednost, prema postupcima opisanim u poglavlju 3.3.2. Regeneracija je završena kada je ukupna koncentracija olovovih i cinkovih iona u regeneratu manja od ukupne početne koncentracije otopine u radnom ciklusu, odnosno manja od 1 mmol/l. Na temelju određenih koncentracija i pH vrijednosti nacrtane su krivulje regeneracije.

### 3.4.3. Eksperimentalni uvjeti izvedbe postupka u koloni

Eksperimentalni uvjeti izvedbe svih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije za visine sloja zeolita 4, 8 i 12 cm, i za različite Pb/Zn omjere prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Eksperimentalni uvjeti svih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije.

Ciklus br.	Radni ciklus					Ciklus regeneracije	
	$c_o(\text{Pb+Zn})$ , mmol/l	$c_o(\text{Pb})$ , mmol/l	$c_o(\text{Zn})$ , mmol/l	Pb/Zn	$Q$ , ml/min	$c(\text{NaNO}_3)$ , mmol/l	$Q$ , ml/min
<b>Visina sloja zeolita <math>H = 4</math> cm</b>							
I	1,031	0,165	0,866	0,19	1,0	176,5	1,0
II	1,149	0,478	0,671	0,71	1,0	176,5	1,0
III	1,062	0,516	0,546	0,95	1,0	176,5	1,0
IV	1,060	0,612	0,448	1,37	1,0	176,5	1,0
<b>Visina sloja zeolita <math>H = 8</math> cm</b>							
I	1,026	0,169	0,857	0,19	1,0	176,5	1,0
II	1,004	0,348	0,656	0,53	1,0	176,5	1,0
III	1,001	0,517	0,484	1,07	1,0	176,5	1,0
IV	1,011	0,690	0,321	2,15	1,0	176,5	1,0
<b>Visina sloja zeolita <math>H = 12</math> cm</b>							
I	1,031	0,159	0,872	0,18	1,0	176,5	1,0
II	1,064	0,380	0,684	0,55	1,0	176,5	1,0
III	1,048	0,564	0,484	1,16	1,0	176,5	1,0
IV	1,004	0,667	0,337	1,98	1,0	176,5	1,0

## **4. REZULTATI**

#### 4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzorka prirodnog zeolita

Rezultati ispitivanja kemijskog sastava i fizikalnih parametara uzorka prirodnog zeolita (PZ) prikazani su u tablicama 4.1. i 4.2.

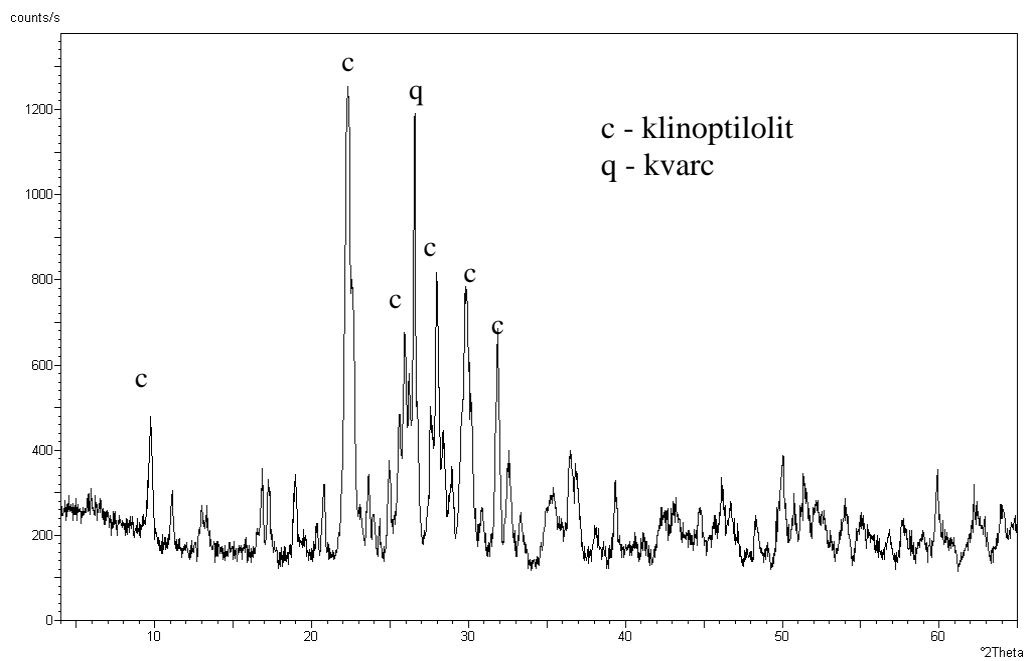
Tablica 4.1. Rezultati kemijske analize uzorka prirodnog zeolita.

Komponenta	mas %			Srednja vrijednost, mas %
	uzorak 1	uzorak 2	uzorak 3	
SiO <sub>2</sub>	66,30	66,16	66,61	66,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,44	12,38	12,38	12,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68	1,68	1,72	1,69
MgO	1,01	1,04	1,04	1,03
CaO	3,72	3,61	3,61	3,65
K <sub>2</sub> O	0,97	1,01	0,98	0,99
Na <sub>2</sub> O	0,87	1,02	1,19	1,03
g. ž.	13,35	13,38	13,46	13,40

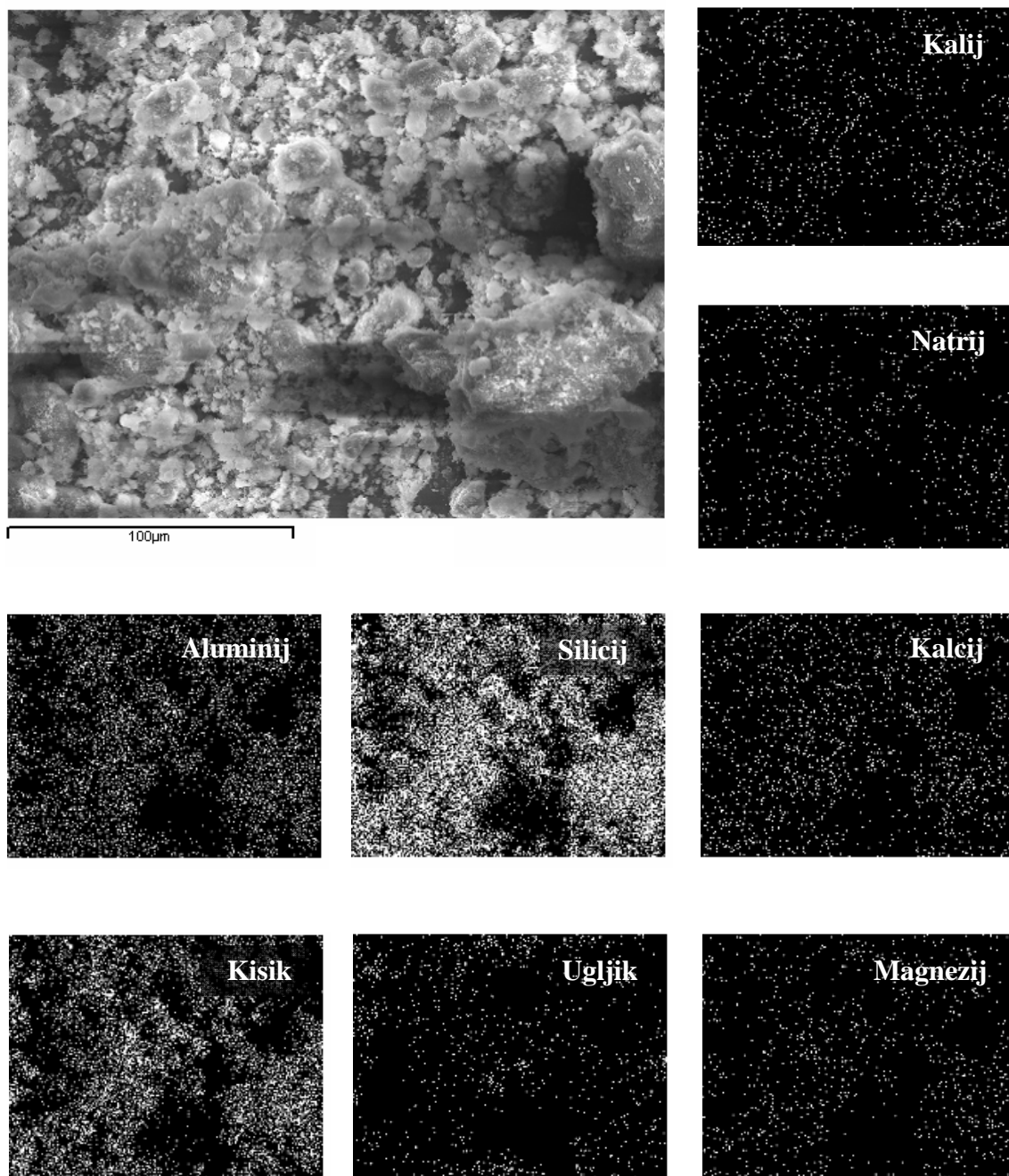
Tablica 4.2. Rezultati fizikalnih parametara uzorka prirodnog zeolita i sloja zeolita.

Fizikalni parametar, oznaka, jedinica	Vrijednost
specifična adsorpcijska površina, BET, m <sup>2</sup> /g	17,8911
volumen pora, V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> /g	0,0406
gustoća čestice zeolita s porama, ρ <sub>p</sub> , g/cm <sup>3</sup>	2,273
poroznost čestice zeolita, ε <sub>p</sub> , -	0,137
gustoća čestice zeolita bez pora, ρ <sub>s</sub> , g/cm <sup>3</sup>	2,634
gustoća sloja zeolita, ρ, g/cm <sup>3</sup>	0,699
poroznost sloja zeolita, ε, -	0,693

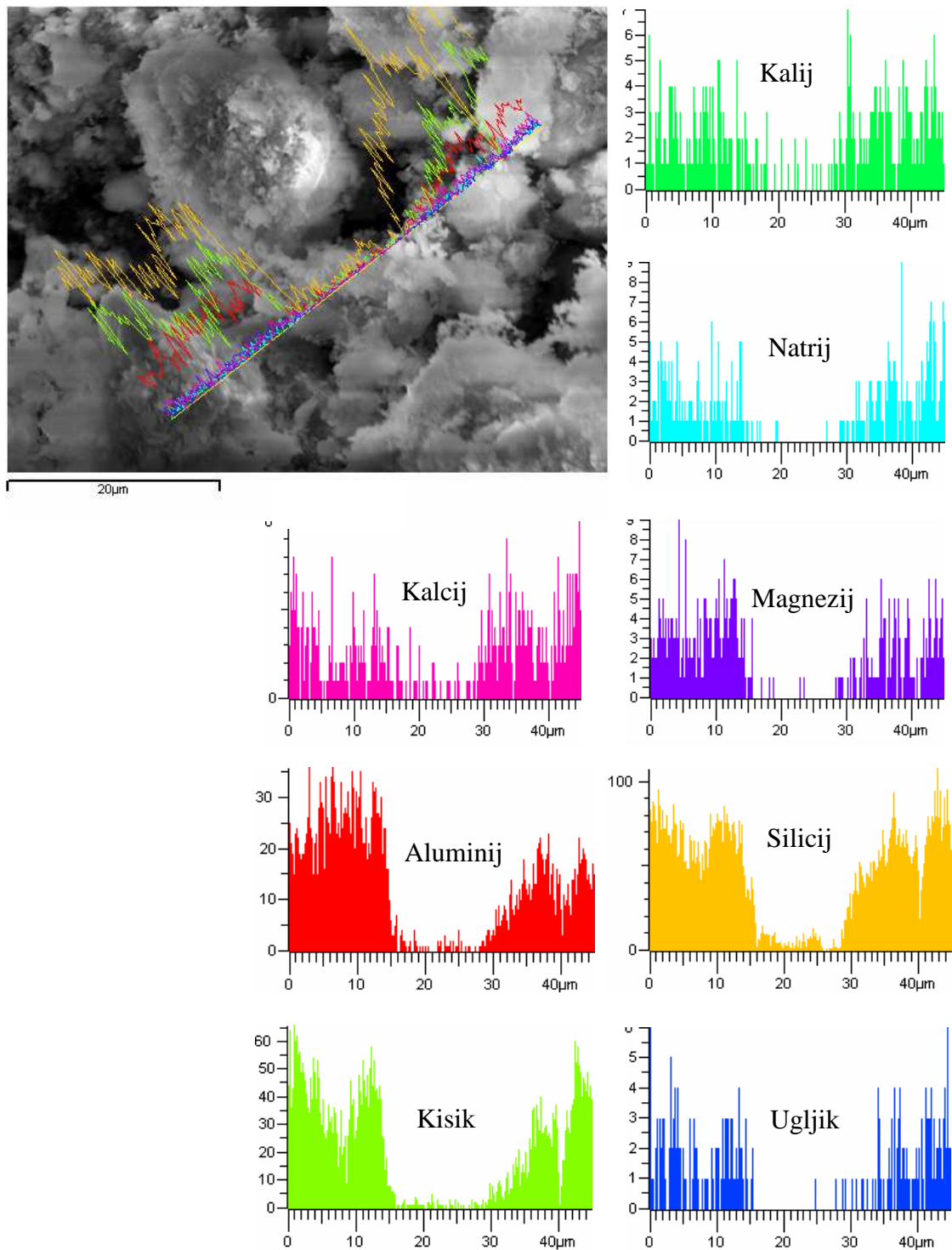
Rendgenogram, SEM snimka i EDS analiza uzorka prirodnog zeolita prikazani su na slikama 4.1.- 4.3.



Slika 4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) uzorka prirodnog zeolita.



Slika 4.2. SEM snimka i EDS analiza po cijeloj površini čestice uzorka prirodnog zeolita (mapping analiza).



Slika 4.3. Elementarna analiza uzorka prirodnog zeolita po odabranoj liniji na SEM snimci.

## 4.2. Rezultati priprave binarnih otopina olova i cinka

Rezultati priprave početnih binarnih otopina olova i cinka prikazani su u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Mase soli  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  za pripravu početnih binarnih otopina te njihova početna koncentracija i pH vrijednost za svaku visinu sloja zeolita.

Odvagane mase Pb i Zn soli		$V_{\text{otopine}}$ , l	$c_0(\text{Pb}+\text{Zn})$ , mmol/l	$c_0(\text{Pb})$ , mmol/l	$c_0(\text{Zn})$ , mmol/l	Pb/Zn	pH
Pb-sol, g	Zn-sol, g						
H = 4 cm							
0,1732	1,6298	6	1,031	0,165	0,866	0,19	5,75
0,4972	1,0418	5	1,149	0,478	0,671	0,71	5,04
0,9937	0,8920	6	1,062	0,516	0,546	0,95	4,72
1,1597	0,4451	5	1,060	0,612	0,448	1,37	5,16
H = 8 cm							
0,2307	2,1729	8	1,026	0,169	0,857	0,19	5,73
0,7950	1,6671	8	1,004	0,348	0,656	0,53	4,60
1,6565	1,4880	10	1,001	0,517	0,484	1,07	4,66
1,7227	0,8337	8	1,011	0,690	0,321	2,15	4,70
H = 12 cm							
0,2886	2,7160	10	1,031	0,159	0,872	0,18	4,90
0,9937	2,0827	10	1,064	0,380	0,684	0,55	5,43
1,6564	1,4878	10	1,048	0,564	0,484	1,16	4,43
2,1529	1,0419	10	1,004	0,667	0,337	1,98	4,25

### 4.3. Rezultati vezanja olova i cinka iz binarnih vodenih otopina na nepomičnom sloju prirodnog zeolita

#### 4.3.1. Rezultati radnih ciklusa

Rezultati vezanja olova i cinka postupkom u koloni za sve ispitane visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere prikazani su u tablicama 4.4.- 4.6. Broj volumena sloja BV i volumen sloja zeolita  $V_s$ , izračunati su prema izrazima (2-6) i (2-7) u Općem dijelu.

Tablica 4.4. Rezultati vezanja olova i cinka na nepomičnom sloju zeolita visine  $H = 4$  cm, za cikluse od I do IV.

Radni ciklus I									
$H = 4$ cm $Pb/Zn = 0,19$									
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,75
0,08	1,25	16,59	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,62
0,19	3,17	42,02	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,38
0,33	5,50	72,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,35
0,39	6,50	86,25	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,70
0,52	8,67	115,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,55
0,68	11,25	149,28	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,31
0,78	13,00	172,51	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,26
0,87	14,42	191,30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,23
0,95	15,75	209,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,32
0,99	16,50	218,95	0,096	0,057	0,039	0,093	0,730	0,045	6,31
1,09	18,17	241,07	0,165	0,102	0,064	0,160	0,616	0,074	6,12
1,25	20,75	275,35	0,218	0,117	0,101	0,212	0,711	0,117	6,21
1,37	22,75	301,88	0,336	0,123	0,212	0,325	0,748	0,245	6,18
1,41	23,50	311,84	0,398	0,090	0,308	0,386	0,548	0,355	6,34
1,47	24,42	324,00	0,466	0,085	0,382	0,452	0,514	0,441	6,28
1,52	25,25	335,06	0,562	0,078	0,483	0,545	0,473	0,558	6,23
1,57	26,17	347,22	0,642	0,092	0,550	0,623	0,559	0,635	6,42
1,61	26,83	356,07	0,736	0,144	0,592	0,713	0,872	0,683	6,21



Nastavak tablice 4.4.

1,66	27,67	367,13	0,789	0,166	0,624	0,766	1,004	0,720	6,29
1,85	30,75	408,04	0,839	0,157	0,682	0,814	0,952	0,788	6,20
2,00	33,25	441,22	0,902	0,159	0,742	0,875	0,966	0,857	6,28
2,05	34,17	453,38	0,928	0,159	0,769	0,900	0,963	0,888	6,30
2,15	35,75	474,39	0,922	0,118	0,804	0,894	0,716	0,928	6,10
2,55	42,50	563,96	1,005	0,184	0,821	0,975	1,117	0,948	6,20
2,60	43,33	575,02	1,008	0,179	0,829	0,977	1,084	0,957	6,21
2,76	45,92	609,30	1,103	0,245	0,858	1,069	1,485	0,991	6,26
2,81	46,75	620,36	1,070	0,196	0,874	1,038	1,190	1,009	6,29
2,85	47,50	630,31	1,039	0,172	0,867	1,008	1,043	1,001	6,26
3,05	50,83	674,54	1,031	0,126	0,905	1,000	0,764	1,045	6,38
3,26	54,25	719,88	1,033	0,137	0,896	1,002	0,828	1,035	6,24
3,37	56,17	745,31	1,027	0,125	0,902	0,996	0,759	1,041	6,25
3,52	58,67	778,49	1,023	0,112	0,911	0,992	0,680	1,052	6,21
3,68	61,33	813,87	1,029	0,075	0,954	0,998	0,455	1,101	6,26
3,79	63,17	838,20	1,014	0,051	0,963	0,984	0,309	1,113	6,27
<b>Radni ciklus II</b>									
<b><math>H = 4 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 0,71</math></b>									
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,03
0,17	2,83	37,60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,04
0,34	5,67	75,19	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,19
0,45	7,50	99,52	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,37
0,62	10,33	137,12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,39
0,76	12,58	166,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,42
0,90	14,92	197,94	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,39
0,94	15,58	206,79	0,133	0,119	0,014	0,115	0,249	0,020	6,25
0,98	16,33	216,74	0,183	0,165	0,018	0,159	0,345	0,026	6,35
1,03	17,08	226,69	0,215	0,182	0,033	0,187	0,381	0,050	6,28
1,08	18,00	238,85	0,265	0,212	0,053	0,231	0,444	0,079	6,29
1,18	19,58	259,86	0,355	0,251	0,104	0,309	0,525	0,154	6,40
1,28	21,25	281,98	0,419	0,212	0,207	0,365	0,443	0,309	6,40
1,33	22,17	294,14	0,527	0,214	0,313	0,459	0,448	0,466	6,57
1,39	23,08	306,31	0,718	0,329	0,390	0,625	0,687	0,581	6,45
1,46	24,33	322,89	0,776	0,302	0,474	0,675	0,631	0,707	6,40

Nastavak tablice 4.4.

1,70	28,33	375,97	0,950	0,320	0,630	0,827	0,669	0,939	5,87
1,84	30,58	405,83	1,042	0,314	0,728	0,907	0,658	1,085	5,95
1,95	32,42	430,16	1,061	0,288	0,773	0,924	0,603	1,152	5,89
2,13	35,42	469,97	1,136	0,377	0,760	0,989	0,788	1,132	5,80
2,40	40,00	530,79	1,165	0,312	0,853	1,014	0,653	1,272	5,79
2,64	44,00	583,86	1,147	0,273	0,874	0,998	0,571	1,303	5,85
2,69	44,75	593,82	1,240	0,367	0,874	1,079	0,767	1,302	5,95
2,74	45,58	604,87	1,290	0,415	0,875	1,123	0,869	1,304	5,94
2,84	47,33	628,10	1,298	0,404	0,894	1,130	0,845	1,333	5,91
3,08	51,25	680,07	1,319	0,487	0,832	1,148	1,020	1,239	5,93
3,21	53,42	708,82	1,250	0,405	0,845	1,088	0,846	1,260	5,88
3,34	55,67	738,68	1,200	0,355	0,845	1,044	0,743	1,259	6,01
3,45	57,50	763,00	1,190	0,339	0,851	1,036	0,709	1,269	5,95
3,54	59,00	782,91	1,200	0,348	0,852	1,044	0,729	1,269	6,17
<b>Radni ciklus III</b>									
<b><math>H = 4 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 0,95</math></b>									
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,72
0,16	2,67	35,39	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,21
0,31	5,17	68,56	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,09
0,46	7,67	101,73	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,95
0,62	10,33	137,12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,88
0,81	13,42	178,03	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,16
0,95	15,75	209,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,13
1,00	16,67	221,16	0,081	0,065	0,017	0,077	0,125	0,031	5,88
1,05	17,50	232,22	0,137	0,107	0,030	0,129	0,207	0,055	5,94
1,15	19,17	254,33	0,168	0,097	0,070	0,158	0,189	0,129	5,86
1,25	20,83	276,45	0,241	0,088	0,153	0,227	0,170	0,280	5,78
1,41	23,50	311,84	0,287	0,118	0,168	0,270	0,229	0,308	5,80
1,46	24,33	322,89	0,349	0,191	0,158	0,329	0,370	0,290	5,80
1,51	25,17	333,95	0,411	0,139	0,272	0,387	0,270	0,498	5,83
1,56	26,00	345,01	0,496	0,094	0,402	0,467	0,182	0,736	5,89
1,61	26,83	356,07	0,625	0,141	0,485	0,589	0,272	0,888	6,17
1,66	27,67	367,13	0,655	0,112	0,543	0,617	0,217	0,994	6,01
1,76	29,33	389,24	0,707	0,148	0,559	0,665	0,287	1,023	5,71

Nastavak tablice 4.4.

1,86	31,00	411,36	0,758	0,138	0,620	0,714	0,268	1,136	5,55
1,91	31,83	422,42	0,796	0,166	0,629	0,749	0,323	1,153	5,35
2,02	33,67	446,74	0,816	0,143	0,673	0,768	0,278	1,232	5,57
2,12	35,33	468,86	0,858	0,154	0,704	0,808	0,299	1,289	5,72
2,28	38,00	504,25	0,870	0,190	0,680	0,819	0,368	1,245	5,37
2,43	40,50	537,42	0,884	0,082	0,802	0,832	0,158	1,469	5,76
2,53	42,17	559,54	0,916	0,164	0,751	0,862	0,318	1,376	5,53
2,73	45,50	603,77	0,928	0,195	0,733	0,874	0,377	1,343	5,63
2,78	46,33	614,83	1,029	0,298	0,731	0,969	0,578	1,338	5,83
2,89	48,17	639,15	0,957	0,244	0,713	0,901	0,473	1,306	5,66
3,04	50,67	672,33	0,960	0,214	0,746	0,904	0,415	1,366	5,69
3,24	54,00	716,56	0,972	0,350	0,622	0,915	0,679	1,139	5,69
<b>Radni ciklus IV</b>									
<b><math>H = 4 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,37</math></b>									
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,16
0,18	3,00	39,81	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,43
0,31	5,08	67,45	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,49
0,54	8,92	118,32	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,38
0,76	12,58	166,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,24
0,85	14,08	186,88	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,22
0,95	15,75	209,00	0,094	0,076	0,018	0,089	0,125	0,039	6,19
0,98	16,25	215,63	0,107	0,084	0,024	0,101	0,137	0,052	6,17
1,16	19,25	255,44	0,291	0,263	0,028	0,275	0,430	0,063	6,07
1,29	21,50	285,30	0,347	0,283	0,064	0,327	0,463	0,143	5,96
1,53	25,50	338,38	0,455	0,225	0,230	0,430	0,368	0,514	5,64
1,58	26,25	348,33	0,493	0,216	0,277	0,465	0,353	0,618	5,67
1,76	29,25	388,14	0,636	0,218	0,418	0,600	0,356	0,932	5,59
1,86	31,00	411,36	0,669	0,201	0,468	0,631	0,329	1,045	5,47
1,96	32,58	432,37	0,721	0,225	0,496	0,680	0,368	1,107	5,50
2,15	35,83	475,50	0,828	0,139	0,689	0,782	0,227	1,539	5,93
2,35	39,17	519,73	0,893	0,376	0,517	0,842	0,614	1,153	5,48
2,45	40,83	541,84	0,924	0,438	0,486	0,872	0,715	1,086	5,43
2,55	42,50	563,96	0,952	0,495	0,457	0,898	0,809	1,020	5,36
2,59	43,17	572,81	0,966	0,459	0,507	0,911	0,750	1,131	5,40

Nastavak tablice 4.4.

2,79	46,42	615,93	1,051	0,530	0,521	0,991	0,866	1,163	5,25
2,98	49,58	657,95	1,053	0,509	0,544	0,993	0,831	1,214	5,15
3,12	51,92	688,92	1,045	0,484	0,561	0,986	0,791	1,253	5,28
3,27	54,50	723,20	1,068	0,522	0,547	1,008	0,852	1,220	5,28
3,41	56,75	753,05	1,047	0,513	0,534	0,988	0,838	1,193	5,29

Tablica 4.5. Rezultati vezanja olova i cinka na nepomičnom sloju zeolita visine  $H = 8$  cm, za cikluse od I do IV.

Radni ciklus I									
$H = 8$ cm $Pb/Zn = 0,19$									
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,73
0,59	9,75	64,69	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
1,16	19,25	127,72	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,70
1,54	25,58	169,74	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,82
1,88	31,25	207,34	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,81
2,12	35,33	234,43	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,76
2,42	40,25	267,05	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,87
2,57	42,83	284,19	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,69
2,62	43,67	289,72	0,150	0,064	0,087	0,146	0,377	0,101	6,56
2,67	44,50	295,25	0,201	0,086	0,115	0,196	0,508	0,134	6,51
2,73	45,50	301,88	0,233	0,091	0,142	0,228	0,540	0,166	6,43
2,92	48,67	322,89	0,367	0,018	0,350	0,358	0,104	0,408	6,23
2,98	49,67	329,53	0,438	0,020	0,417	0,427	0,121	0,487	6,23
3,10	51,58	342,25	0,633	0,055	0,579	0,617	0,323	0,675	6,24
3,15	52,50	348,33	0,717	0,086	0,630	0,699	0,511	0,736	6,24
3,20	53,33	353,86	0,769	0,063	0,706	0,750	0,373	0,824	6,24
3,33	55,50	368,23	0,814	0,071	0,743	0,794	0,423	0,867	6,29
3,52	58,67	389,24	0,894	0,105	0,789	0,871	0,619	0,921	6,26
3,67	61,17	405,83	0,903	0,052	0,851	0,880	0,308	0,993	6,33
4,00	66,58	441,77	0,966	0,074	0,893	0,942	0,437	1,042	6,30
4,42	73,58	488,21	0,986	0,022	0,965	0,961	0,129	1,125	6,29
4,58	76,25	505,90	0,995	0,030	0,966	0,970	0,176	1,127	6,30

Nastavak tablice 4.5.

4,71	78,42	520,28	0,986	0,030	0,956	0,961	0,178	1,116	6,31
4,92	82,00	544,06	0,994	0,014	0,980	0,968	0,082	1,143	6,32
5,04	84,00	557,32	1,037	0,056	0,981	1,011	0,329	1,145	6,37
5,26	87,58	581,10	1,039	0,052	0,987	1,013	0,307	1,152	6,38
5,52	91,92	609,85	1,048	0,061	0,987	1,021	0,361	1,151	6,39
5,72	95,25	631,97	1,037	0,027	1,010	1,011	0,159	1,179	6,39
6,19	103,08	683,94	1,050	0,030	1,019	1,023	0,180	1,189	6,37
6,36	105,92	702,74	1,041	0,023	1,018	1,014	0,136	1,187	6,34
<b>Radni ciklus II</b>									
<b><math>H = 8 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 0,53</math></b>									
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,60
0,35	5,75	38,15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,69
0,83	13,75	91,23	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,00
1,15	19,08	126,61	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,18
1,40	23,33	154,81	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,57
1,70	28,33	187,99	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,38
1,93	32,17	213,42	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,62
2,08	34,58	229,45	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,64
2,26	37,58	249,36	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,61
2,42	40,33	267,60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,66
2,54	42,33	280,87	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,54
2,64	43,92	291,38	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,38
2,68	44,67	296,36	0,176	0,043	0,133	0,175	0,123	0,203	6,23
2,80	46,67	309,62	0,281	0,069	0,213	0,280	0,197	0,324	6,06
2,97	49,42	327,87	0,409	0,019	0,390	0,407	0,056	0,594	6,08
3,02	50,25	333,40	0,501	0,029	0,472	0,499	0,084	0,720	6,10
3,07	51,17	339,48	0,577	0,000	0,586	0,575	0,000	0,893	6,08
3,12	51,92	344,46	0,677	0,026	0,651	0,674	0,074	0,993	6,06
3,18	52,92	351,09	0,726	0,041	0,684	0,723	0,119	1,043	6,08
3,23	53,75	356,62	0,753	0,040	0,713	0,750	0,114	1,087	6,19
3,28	54,58	362,15	0,800	0,064	0,735	0,797	0,185	1,121	6,16
3,37	56,17	372,66	0,821	0,020	0,800	0,817	0,058	1,220	6,15
3,56	59,25	393,11	0,856	0,021	0,835	0,853	0,061	1,272	6,15
3,89	64,75	429,60	0,863	0,000	0,881	0,860	0,000	1,343	6,14

Nastavak tablice 4.5.

4,11	68,50	454,49	0,871	0,000	0,888	0,867	0,000	1,353	6,22
4,42	73,67	488,77	0,881	0,000	0,918	0,878	0,000	1,400	6,26
4,56	75,92	503,69	0,881	0,000	0,950	0,878	0,000	1,448	6,24
4,76	79,33	526,36	0,932	0,000	0,981	0,928	0,000	1,496	6,22
4,82	80,33	533,00	0,943	0,000	0,984	0,939	0,000	1,500	6,24
4,96	82,67	548,48	0,952	0,000	0,976	0,948	0,000	1,488	6,26
5,14	85,58	567,83	0,950	0,000	0,968	0,946	0,000	1,475	6,25
5,52	91,92	609,85	0,952	0,000	0,986	0,948	0,000	1,503	6,25
5,71	95,08	630,86	0,947	0,000	0,964	0,943	0,000	1,470	6,25
6,00	100,00	663,48	0,950	0,000	1,008	0,946	0,000	1,537	6,25
<b>Radni ciklus III</b>									
<b><math>H = 8 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,07</math></b>									
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,66
0,35	5,83	38,70	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,85
0,91	15,08	100,08	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,22
1,27	21,08	139,88	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,46
1,65	27,42	181,90	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,51
2,09	34,83	231,11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,56
2,46	40,92	271,47	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,49
2,60	43,25	286,96	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,20
2,66	44,33	294,14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,10
2,72	45,25	300,23	0,167	0,017	0,149	0,166	0,033	0,308	6,09
2,78	46,25	306,86	0,228	0,030	0,198	0,228	0,057	0,410	6,03
2,86	47,67	316,26	0,340	0,030	0,311	0,340	0,057	0,642	5,91
2,99	49,75	330,08	0,538	0,007	0,531	0,537	0,013	1,097	5,88
3,06	50,92	337,82	0,619	0,003	0,616	0,618	0,006	1,272	5,96
3,24	53,92	357,73	0,725	0,034	0,690	0,724	0,067	1,426	5,91
3,32	55,33	367,13	0,747	0,016	0,732	0,747	0,030	1,512	5,99
3,56	59,33	393,67	0,789	0,014	0,775	0,788	0,027	1,602	5,95
3,69	61,42	407,49	0,824	0,023	0,801	0,824	0,044	1,656	6,01
3,98	66,25	439,56	0,862	0,032	0,830	0,862	0,062	1,716	5,94
4,18	69,67	462,23	0,896	0,042	0,854	0,895	0,081	1,764	5,98
4,25	70,83	469,97	0,910	0,023	0,888	0,909	0,044	1,834	5,96
4,33	72,08	478,26	0,923	0,028	0,895	0,922	0,054	1,850	5,87

Nastavak tablice 4.5.

4,39	73,08	484,89	0,932	0,027	0,905	0,931	0,051	1,871	5,90
4,65	77,50	514,20	0,947	0,034	0,912	0,946	0,067	1,885	5,90
4,73	78,75	522,49	0,947	0,041	0,906	0,946	0,079	1,872	5,96
4,84	80,67	535,21	0,939	0,052	0,887	0,938	0,101	1,833	5,93
4,90	81,58	541,29	0,923	0,040	0,883	0,922	0,077	1,825	5,98
5,06	84,25	558,98	0,918	0,004	0,914	0,917	0,007	1,888	5,96
5,18	86,25	572,25	0,914	0,027	0,887	0,913	0,052	1,833	5,97
5,30	88,33	586,08	0,907	0,049	0,858	0,906	0,094	1,773	5,91
<b>Radni ciklus IV</b>									
<b><math>H = 8 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 2,15</math></b>									
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_0(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_0(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_0(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,70
0,45	7,50	49,76	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,21
1,24	20,58	136,57	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,44
1,66	27,58	183,01	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,58
2,05	34,08	226,14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,68
2,49	41,42	274,79	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,66
2,65	44,17	293,04	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,62
2,77	46,08	305,75	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,61
2,88	47,92	317,92	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,48
2,91	48,50	321,79	0,154	0,042	0,111	0,152	0,062	0,347	6,34
3,01	50,08	332,29	0,210	0,088	0,122	0,208	0,127	0,381	6,37
3,06	50,92	337,82	0,239	0,070	0,168	0,236	0,102	0,525	6,32
3,19	53,17	352,75	0,373	0,067	0,306	0,369	0,097	0,954	6,21
3,23	53,75	356,62	0,431	0,067	0,364	0,426	0,097	1,133	6,26
3,38	56,25	373,21	0,581	0,033	0,548	0,575	0,047	1,708	6,16
3,47	57,83	383,71	0,666	0,029	0,637	0,659	0,042	1,984	6,13
3,59	59,75	396,43	0,735	0,053	0,681	0,727	0,077	2,123	6,13
3,97	66,08	438,45	0,822	0,079	0,742	0,813	0,115	2,313	6,15
4,21	70,17	465,54	0,869	0,118	0,751	0,859	0,170	2,340	6,12
4,34	72,33	479,92	0,883	0,155	0,728	0,874	0,225	2,267	6,07
4,71	78,42	520,28	0,901	0,190	0,711	0,891	0,275	2,216	5,76
4,84	80,58	534,66	0,903	0,266	0,637	0,893	0,386	1,985	5,40
5,06	84,33	559,54	0,927	0,291	0,636	0,917	0,421	1,981	5,32
5,12	85,25	565,62	0,956	0,352	0,603	0,945	0,511	1,879	5,36

Nastavak tablice 4.5.

5,22	87,00	577,23	0,972	0,423	0,549	0,961	0,613	1,711	5,34
5,42	90,25	598,79	0,979	0,479	0,500	0,968	0,694	1,558	5,29
5,55	92,42	613,17	0,981	0,499	0,482	0,970	0,723	1,502	5,22
5,75	95,83	635,84	0,983	0,523	0,460	0,972	0,758	1,433	5,31
5,82	96,92	643,02	1,003	0,555	0,448	0,992	0,804	1,396	5,27
6,03	100,50	666,80	1,023	0,627	0,396	1,011	0,908	1,233	5,24
6,10	101,58	673,99	1,021	0,632	0,389	1,010	0,916	1,211	5,22
6,15	102,50	680,07	1,012	0,624	0,388	1,001	0,905	1,207	5,19

Tablica 4.6. Rezultati vezanja olova i cinka na nepomičnom sloju zeolita visine  $H = 12$  cm, za cikluse od I do IV.

Radni ciklus I									
$H = 12$ cm $Pb/Zn = 0,18$									
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_0(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_0(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_0(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,90
0,36	6,00	26,54	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,50
1,07	17,75	78,51	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,66
1,83	30,50	134,91	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,54
2,48	41,25	182,46	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,53
3,24	54,00	238,85	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,64
3,83	63,75	281,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,51
4,19	69,83	308,89	0,187	0,042	0,145	0,182	0,263	0,167	6,51
4,25	70,75	312,94	0,204	0,031	0,173	0,198	0,193	0,199	6,53
4,30	71,58	316,63	0,223	0,030	0,193	0,216	0,192	0,221	6,61
4,35	72,42	320,31	0,264	0,023	0,240	0,256	0,148	0,276	6,65
4,40	73,33	324,37	0,330	0,072	0,258	0,320	0,451	0,296	6,61
4,57	76,17	336,90	0,426	0,032	0,394	0,413	0,201	0,452	6,55
4,68	78,00	345,01	0,576	0,040	0,536	0,559	0,251	0,615	6,49
4,80	79,92	353,49	0,698	0,071	0,627	0,677	0,447	0,719	6,51
4,85	80,75	357,17	0,747	0,059	0,688	0,724	0,370	0,789	6,51
4,96	82,67	365,65	0,836	0,076	0,761	0,811	0,476	0,872	6,46
5,08	84,67	374,50	0,857	0,057	0,800	0,831	0,360	0,917	6,48
5,36	89,25	394,77	0,896	0,036	0,860	0,869	0,229	0,986	6,48



Nastavak tablice 4.6.

5,68	94,58	418,36	0,939	0,068	0,871	0,911	0,429	0,998	6,53
5,98	99,58	440,48	0,972	0,061	0,911	0,942	0,382	1,045	6,51
6,05	100,83	446,01	0,983	0,069	0,913	0,953	0,437	1,047	6,46
6,31	105,17	465,17	1,000	0,062	0,938	0,970	0,390	1,076	6,51
6,48	108,00	477,71	1,008	0,074	0,935	0,978	0,465	1,072	6,53
6,62	110,33	488,03	1,015	0,058	0,957	0,985	0,365	1,098	6,50
6,71	111,83	494,66	1,015	0,062	0,953	0,985	0,390	1,093	6,51
6,89	114,83	507,93	1,024	0,048	0,976	0,994	0,302	1,120	6,54
7,34	122,33	541,11	1,033	0,052	0,982	1,002	0,326	1,126	6,48
7,86	131,00	579,44	1,048	0,067	0,981	1,017	0,424	1,125	6,47
8,13	135,50	599,35	1,052	0,066	0,986	1,021	0,414	1,131	6,47
8,77	146,08	646,16	1,051	0,057	0,994	1,020	0,360	1,140	6,52
8,96	149,33	660,53	1,047	0,041	1,006	1,016	0,258	1,154	6,51
9,03	150,42	665,32	1,043	0,024	1,019	1,012	0,150	1,169	6,50
<b>Radni ciklus II</b>									
<b><math>H = 12 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 0,55</math></b>									
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,43
0,53	8,83	39,07	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,71
1,54	25,67	113,53	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,71
2,54	42,33	187,25	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,91
2,99	49,75	220,05	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,63
3,10	51,58	228,16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,81
3,27	54,50	241,07	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,95
3,36	56,00	247,70	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	7,15
3,47	57,75	255,44	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,80
3,61	60,17	266,13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,66
3,72	61,92	273,87	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,84
3,77	62,75	277,56	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,85
3,87	64,50	285,30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,66
3,92	65,33	288,98	0,188	0,061	0,127	0,177	0,161	0,185	6,71
4,07	67,75	299,67	0,279	0,068	0,211	0,262	0,178	0,309	6,61
4,26	71,00	314,05	0,424	0,100	0,324	0,399	0,264	0,473	6,61
4,33	72,08	318,84	0,468	0,081	0,387	0,440	0,212	0,566	6,59
4,38	72,92	322,53	0,555	0,082	0,474	0,522	0,214	0,693	6,58

Nastavak tablice 4.6.

4,45	74,08	327,69	0,625	0,090	0,536	0,588	0,236	0,783	6,58
4,56	75,92	335,80	0,763	0,087	0,675	0,717	0,230	0,987	6,58
4,62	76,92	340,22	0,804	0,086	0,718	0,756	0,227	1,050	6,60
4,68	77,92	344,64	0,910	0,157	0,753	0,855	0,414	1,100	6,63
4,74	78,92	349,07	0,948	0,163	0,785	0,891	0,429	1,147	6,69
4,87	81,17	359,02	0,978	0,145	0,833	0,919	0,380	1,218	6,62
5,07	84,50	373,76	0,976	0,127	0,849	0,917	0,333	1,241	6,61
5,21	86,75	383,71	0,980	0,105	0,874	0,921	0,277	1,278	6,55
5,60	93,33	412,83	0,999	0,101	0,898	0,939	0,266	1,313	6,52
5,66	94,33	417,26	1,007	0,094	0,913	0,947	0,248	1,335	6,50
5,79	96,50	426,84	1,019	0,086	0,933	0,958	0,226	1,365	6,49
6,07	101,17	447,48	1,009	0,072	0,937	0,949	0,190	1,370	6,47
6,30	105,00	464,44	1,019	0,066	0,954	0,958	0,173	1,394	6,45
6,46	107,67	476,23	1,037	0,084	0,953	0,975	0,222	1,393	6,50
6,84	114,00	504,25	1,043	0,074	0,969	0,981	0,195	1,417	6,44
7,06	117,58	520,10	1,051	0,065	0,987	0,988	0,170	1,442	6,46
7,35	122,50	541,84	1,041	0,032	1,009	0,979	0,085	1,475	6,46
7,55	125,75	556,22	1,055	0,053	1,002	0,992	0,140	1,465	6,46
7,76	129,33	572,07	1,065	0,088	0,978	1,001	0,231	1,429	6,49
7,84	130,67	577,97	1,061	0,072	0,989	0,997	0,190	1,446	6,49
8,14	135,67	600,08	1,067	0,058	1,009	1,003	0,154	1,475	6,37
8,35	139,08	615,20	1,057	0,053	1,004	0,994	0,139	1,468	6,29
8,61	143,42	634,36	1,057	0,046	1,011	0,994	0,122	1,478	6,31
8,70	144,92	641,00	1,055	0,070	0,985	0,992	0,185	1,440	6,33
8,73	145,50	643,58	1,051	0,047	1,004	0,988	0,124	1,468	6,30
<b>Radni ciklus III</b>									
<b><math>H = 12 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,16</math></b>									
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,43
0,38	6,25	27,65	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,28
1,06	17,58	77,77	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,40
2,25	37,50	165,87	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,50
3,00	50,00	221,16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,55
3,59	59,75	264,29	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,60
4,05	67,50	298,57	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,73

Nastavak tablice 4.6.

4,26	71,00	314,05	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,91
4,46	74,25	328,42	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,43
4,51	75,08	332,11	0,203	0,080	0,123	0,194	0,142	0,254	6,39
4,61	76,75	339,48	0,245	0,068	0,177	0,234	0,120	0,366	6,39
4,72	78,58	347,59	0,400	0,098	0,303	0,382	0,173	0,625	6,18
4,78	79,58	352,01	0,432	0,062	0,370	0,412	0,109	0,765	6,26
4,83	80,42	355,70	0,488	0,063	0,425	0,465	0,111	0,879	6,21
4,89	81,50	360,49	0,607	0,081	0,526	0,579	0,143	1,088	6,19
4,95	82,42	364,55	0,637	0,037	0,600	0,608	0,066	1,239	6,22
5,06	84,33	373,02	0,711	0,041	0,670	0,678	0,073	1,383	6,27
5,18	86,33	381,87	0,778	0,042	0,737	0,743	0,074	1,522	6,23
5,43	90,50	400,30	0,896	0,093	0,803	0,855	0,164	1,660	6,27
5,57	92,75	410,25	0,934	0,103	0,830	0,891	0,183	1,716	6,30
5,73	95,42	422,05	0,956	0,110	0,846	0,912	0,195	1,748	6,26
5,90	98,33	434,95	0,964	0,101	0,862	0,920	0,180	1,782	6,30
6,11	101,83	450,43	0,966	0,073	0,893	0,921	0,129	1,845	6,30
6,59	109,75	485,45	0,974	0,050	0,924	0,929	0,089	1,908	6,34
6,74	112,33	496,87	0,982	0,059	0,922	0,937	0,105	1,905	6,33
6,91	115,08	509,04	0,980	0,049	0,931	0,935	0,087	1,923	6,36
7,08	117,92	521,57	0,991	0,072	0,919	0,945	0,127	1,899	6,39
7,41	123,42	545,90	0,988	0,057	0,931	0,942	0,100	1,923	6,39
7,89	131,50	581,65	0,995	0,047	0,947	0,949	0,084	1,957	6,40
8,29	138,17	611,14	0,982	0,025	0,956	0,937	0,045	1,976	6,32
<b>Radni ciklus IV</b>									
<b><math>H = 12 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,98</math></b>									
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\frac{c(Pb+Zn)}{c_o(Pb+Zn)}$	$\frac{c(Pb)}{c_o(Pb)}$	$\frac{c(Zn)}{c_o(Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,25
0,33	5,50	24,33	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,41
1,65	27,42	121,27	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,56
2,99	49,83	220,42	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,59
3,89	64,83	286,77	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,64
4,12	68,58	303,36	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,72
4,32	71,92	318,10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,91
4,48	74,58	329,90	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,48
4,60	76,67	339,11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,54

Nastavak tablice 4.6.

4,72	78,58	347,59	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,41
4,83	80,42	355,70	0,239	0,063	0,176	0,238	0,094	0,523	6,20
4,89	81,42	360,12	0,318	0,039	0,278	0,316	0,059	0,826	6,14
4,95	82,42	364,55	0,358	0,021	0,337	0,357	0,032	1,000	6,13
5,00	83,25	368,23	0,400	0,000	0,400	0,399	0,001	1,186	6,14
5,04	84,00	371,55	0,470	0,023	0,447	0,468	0,034	1,327	6,06
5,22	86,92	384,45	0,571	0,022	0,550	0,569	0,033	1,631	6,10
5,52	92,00	406,94	0,693	0,023	0,670	0,690	0,034	1,989	6,04
5,70	94,92	419,84	0,769	0,022	0,747	0,765	0,032	2,216	6,09
5,85	97,42	430,89	0,838	0,066	0,772	0,835	0,099	2,291	6,13
6,04	100,67	445,27	0,886	0,079	0,807	0,882	0,118	2,395	6,12
6,31	105,17	465,17	0,900	0,024	0,876	0,896	0,036	2,600	6,15
6,71	111,83	494,66	0,936	0,070	0,865	0,932	0,105	2,568	6,10
6,90	114,92	508,30	0,905	0,066	0,839	0,901	0,098	2,491	6,12
7,14	119,00	526,36	0,879	0,086	0,793	0,876	0,128	2,354	5,85
7,20	120,00	530,79	0,887	0,126	0,761	0,883	0,189	2,258	5,65
7,28	121,33	536,68	0,875	0,121	0,754	0,872	0,182	2,236	5,48
7,65	127,50	563,96	0,954	0,254	0,700	0,950	0,380	2,078	5,30
8,05	134,08	593,08	0,949	0,292	0,657	0,945	0,438	1,949	5,15
8,18	136,33	603,03	0,979	0,420	0,558	0,975	0,630	1,656	4,99
8,40	140,00	619,25	1,039	0,491	0,549	1,035	0,736	1,628	4,99
8,56	142,58	630,68	1,016	0,524	0,492	1,012	0,786	1,460	4,91
8,70	144,92	641,00	1,039	0,576	0,463	1,035	0,864	1,375	4,89

### 4.3.2. Rezultati regeneracije zeolita nakon radnih ciklusa

Rezultati regeneracije zeolita nakon svakog radnog ciklusa za sve visine sloja i sve Pb/Zn omjere prikazani su u tablicama 4.7.- 4.9.

Tablica 4.7. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja  $H = 4$  cm nakon radnih ciklusa od I do IV.

Regeneracija nakon radnog ciklusa I								
$H = 4$ cm $Pb/Zn = 0,19$								
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\gamma$ (Pb), mg/l	$\gamma$ (Zn), mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,012	0,20	2,65	8,230	0,349	7,882	72,29	515,37	6,93
0,020	0,33	4,42	21,759	1,220	20,539	252,81	1343,02	6,28
0,028	0,47	6,19	18,139	3,045	15,094	630,90	986,98	6,06
0,036	0,60	7,96	12,581	2,609	9,973	540,52	652,10	6,04
0,044	0,73	9,73	10,192	2,691	7,501	557,55	490,49	6,05
0,060	1,00	13,27	7,048	2,090	4,957	433,14	324,16	6,09
0,076	1,27	16,81	5,658	1,769	3,889	366,62	254,30	6,14
0,092	1,53	20,35	4,610	1,362	3,248	282,21	212,41	6,21
0,108	1,80	23,89	3,639	1,056	2,584	218,70	168,95	6,27
0,124	2,07	27,42	2,899	0,945	1,954	195,87	127,75	6,32
0,170	2,83	37,60	2,190	0,436	1,754	90,42	114,69	6,32
0,220	3,67	48,66	1,552	0,411	1,141	85,17	74,60	6,39
0,255	4,25	56,40	1,185	0,494	0,691	102,28	45,18	6,43
0,340	5,67	75,19	0,991	0,422	0,570	87,36	37,25	6,44
0,390	6,50	86,25	0,794	0,332	0,462	68,86	30,20	6,45
0,440	7,33	97,31	0,686	0,287	0,399	59,40	26,08	6,48
0,490	8,17	108,37	0,542	0,236	0,306	48,95	20,01	6,51
0,535	8,92	118,32	0,420	0,215	0,205	44,63	13,39	6,51
0,585	9,75	129,38	0,361	0,186	0,174	38,58	11,40	6,50
0,630	10,50	139,33	0,409	0,270	0,139	55,95	9,07	6,56
0,690	11,50	152,60	0,345	0,230	0,115	47,68	7,53	6,42
0,750	12,50	165,87	0,343	0,235	0,108	48,74	7,06	6,46
0,810	13,50	179,14	0,309	0,222	0,087	45,92	5,69	6,45

Nastavak tablice 4.7.

0,875	14,58	193,52	0,255	0,179	0,076	37,10	4,95	6,47
0,995	16,58	220,05	0,280	0,209	0,071	43,30	4,63	6,47
1,045	17,42	231,11	0,250	0,167	0,083	34,62	5,42	6,46
1,095	18,25	242,17	0,250	0,177	0,073	36,77	4,74	6,38
1,145	19,08	253,23	0,184	0,116	0,068	23,94	4,46	6,39
1,195	19,92	264,29	0,263	0,201	0,063	41,64	4,09	6,35
1,240	20,67	274,24	0,248	0,177	0,071	36,59	4,67	6,39
1,315	21,92	290,83	0,217	0,156	0,062	32,27	4,02	6,50
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa II</b>								
<b><math>H = 4 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 0,71</math></b>								
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\gamma(Pb),$ mg/l	$\gamma(Zn),$ mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,012	0,20	2,65	9,437	5,773	3,664	1196,19	239,59	5,11
0,020	0,33	4,42	18,889	13,049	5,840	2703,67	381,88	4,72
0,028	0,47	6,19	20,071	15,568	4,503	3225,66	294,48	4,80
0,036	0,60	7,96	17,562	13,678	3,884	2834,09	253,96	4,83
0,044	0,73	9,73	16,504	13,618	2,886	2821,62	188,73	4,95
0,060	1,00	13,27	9,903	8,103	1,800	1678,96	117,73	5,00
0,076	1,27	16,81	7,942	6,434	1,508	1333,02	98,64	5,19
0,092	1,53	20,35	7,529	6,214	1,314	1287,58	85,95	5,34
0,108	1,80	23,89	7,788	6,706	1,082	1389,55	70,74	5,28
0,124	2,07	27,42	7,019	6,035	0,984	1250,42	64,35	5,53
0,170	2,83	37,60	6,009	5,121	0,888	1061,07	58,09	5,49
0,220	3,67	48,66	5,894	5,100	0,794	1056,64	51,95	5,48
0,255	4,25	56,40	3,202	2,533	0,669	524,87	43,72	5,63
0,340	5,67	75,19	2,673	2,071	0,602	429,08	39,37	5,91
0,390	6,50	86,25	2,591	2,082	0,509	431,38	33,30	5,78
0,440	7,33	97,31	1,365	1,003	0,362	207,81	23,70	5,73
0,490	8,17	108,37	0,692	0,417	0,275	86,41	18,00	5,84
0,535	8,92	118,32	0,648	0,430	0,218	89,15	14,24	5,82
0,585	9,75	129,38	0,537	0,423	0,114	87,59	7,44	6,06
0,630	10,50	139,33	0,535	0,436	0,099	90,32	6,45	6,00
0,690	11,50	152,60	0,467	0,372	0,096	77,01	6,25	5,99
0,750	12,50	165,87	0,373	0,294	0,079	60,94	5,16	6,03
0,810	13,50	179,14	0,362	0,316	0,047	65,46	3,04	6,01

Nastavak tablice 4.7.

0,875	14,58	193,52	0,308	0,270	0,037	56,02	2,44	6,15
0,995	16,58	220,05	0,337	0,257	0,080	53,19	5,22	6,13
1,045	17,42	231,11	0,335	0,283	0,051	58,70	3,35	5,90
1,095	18,25	242,17	0,317	0,275	0,042	57,06	2,74	5,90
1,145	19,08	253,23	0,279	0,245	0,034	50,71	2,23	5,88
1,195	19,92	264,29	0,302	0,266	0,036	55,01	2,38	5,89
1,240	20,67	274,24	0,290	0,262	0,029	54,24	1,87	5,91
1,315	21,92	290,83	0,229	0,205	0,024	42,46	1,56	5,86
1,370	22,83	302,99	0,213	0,191	0,022	39,66	1,44	5,82
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa III</b>								
<b><math>H = 4 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 0,95</math></b>								
<b>V,</b> <b>l</b>	<b>t,</b> <b>h</b>	<b>BV,</b> <b>-</b>	<b>c(Pb+Zn),</b> <b>mmol/l</b>	<b>c(Pb),</b> <b>mmol/l</b>	<b>c(Zn),</b> <b>mmol/l</b>	<b><math>\gamma</math>(Pb),</b> <b>mg/l</b>	<b><math>\gamma</math>(Zn),</b> <b>mg/l</b>	<b>pH</b>
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	1,77	9,761	5,914	3,847	1225,39	251,53	4,95
0,016	0,27	3,54	22,198	19,592	2,606	4059,48	170,41	4,62
0,024	0,40	5,31	18,087	16,942	1,145	3510,30	74,88	-
0,032	0,53	7,08	12,501	11,737	0,764	2431,86	49,96	4,72
0,040	0,67	8,85	9,703	9,036	0,667	1872,34	43,59	-
0,056	0,93	12,38	7,156	6,611	0,546	1369,77	35,68	5,31
0,072	1,20	15,92	5,667	5,167	0,500	1070,50	32,70	5,50
0,088	1,47	19,46	4,226	3,737	0,489	774,36	31,98	5,34
0,104	1,73	23,00	3,553	3,077	0,476	637,62	31,12	5,38
0,120	2,00	26,54	3,042	2,595	0,448	537,63	29,26	5,41
0,170	2,83	37,60	2,138	1,788	0,350	370,48	22,89	5,54
0,370	6,17	81,83	1,091	0,824	0,267	170,81	17,44	5,22
0,430	7,17	95,10	0,692	0,440	0,252	91,15	16,50	5,73
0,505	8,42	111,69	0,674	0,426	0,248	88,18	16,25	5,81
0,580	9,67	128,27	0,629	0,430	0,199	89,17	12,99	5,90
0,630	10,50	139,33	0,635	0,536	0,099	111,01	6,47	5,91
0,680	11,33	150,39	0,535	0,445	0,090	92,21	5,89	5,97
0,730	12,17	161,45	0,430	0,349	0,081	72,24	5,29	5,13
0,780	13,00	172,51	0,437	0,362	0,075	74,96	4,93	5,51
0,830	13,83	183,56	0,451	0,378	0,073	78,25	4,77	5,90
0,940	15,67	207,89	0,453	0,382	0,071	79,06	4,64	5,60
0,990	16,50	218,95	0,361	0,293	0,068	60,61	4,45	5,94

Nastavak tablice 4.7.

1,040	17,33	230,01	0,387	0,326	0,061	67,62	3,99	5,92
1,080	18,00	238,85	0,418	0,358	0,060	74,17	3,93	5,95
1,120	18,67	247,70	0,353	0,305	0,047	63,29	3,10	5,98
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa IV</b>								
<b><math>H = 4 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,37</math></b>								
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\gamma(Pb),$ mg/l	$\gamma(Zn),$ mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	1,77	6,755	5,398	1,356	1118,55	88,69	4,90
0,016	0,27	3,54	19,569	18,801	0,768	3895,58	50,22	4,73
0,024	0,40	5,31	21,798	21,459	0,339	4446,34	22,18	4,92
0,032	0,53	7,08	18,457	18,211	0,246	3773,30	16,08	5,16
0,040	0,67	8,85	12,973	12,823	0,150	2656,89	9,79	5,32
0,056	0,93	12,38	9,684	9,556	0,127	1980,10	8,33	5,22
0,072	1,20	15,92	6,975	6,852	0,124	1419,65	8,09	5,31
0,088	1,47	19,46	5,537	5,431	0,106	1125,36	6,92	5,00
0,104	1,73	23,00	4,271	4,166	0,106	863,18	6,90	5,51
0,120	2,00	26,54	3,495	3,399	0,096	704,34	6,25	5,63
0,170	2,83	37,60	2,583	2,490	0,093	515,96	6,07	5,58
0,210	3,50	46,44	1,985	1,899	0,085	393,57	5,57	5,58
0,255	4,25	56,40	1,709	1,629	0,079	337,59	5,19	5,62
0,305	5,08	67,45	1,283	1,206	0,076	249,97	5,00	5,64
0,365	6,08	80,72	1,204	1,129	0,075	234,01	4,89	5,75
0,415	6,92	91,78	0,936	0,866	0,070	179,48	4,55	5,76
0,520	8,67	115,00	0,828	0,648	0,180	134,28	11,79	5,81
0,570	9,50	126,06	0,752	0,564	0,187	116,91	12,26	5,88
0,620	10,33	137,12	0,617	0,497	0,120	102,99	7,87	5,85
0,670	11,17	148,18	0,547	0,452	0,094	93,69	6,17	5,81
0,720	12,00	159,24	0,525	0,461	0,064	95,53	4,21	5,77
0,775	12,92	171,40	0,506	0,456	0,050	94,48	3,29	5,81
0,835	13,92	184,67	0,522	0,472	0,050	97,75	3,26	5,81
0,890	14,83	196,83	0,506	0,449	0,057	93,13	3,71	5,77
0,930	15,50	205,68	0,485	0,428	0,057	88,73	3,72	5,76
0,975	16,25	215,63	0,439	0,385	0,054	79,86	3,51	5,75



Tablica 4.8. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja  $H = 8$  cm nakon radnih ciklusa od I do IV.

<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa I</b>								
<b><math>H = 8</math> cm    <math>Pb/Zn = 0,19</math></b>								
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\gamma$ (Pb), mg/l	$\gamma$ (Zn), mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,88	1,946	0,355	1,590	73,65	103,98	6,00
0,016	0,27	1,77	15,048	0,233	14,815	48,38	968,75	5,47
0,024	0,40	2,65	44,000	0,561	43,439	116,28	2840,46	5,43
0,032	0,53	3,54	53,000	0,634	52,366	131,47	3424,18	4,90
0,040	0,67	4,42	35,753	1,057	34,696	219,02	2268,74	4,80
0,056	0,93	6,19	24,749	4,093	20,656	848,06	1350,70	4,95
0,072	1,20	7,96	19,184	4,637	14,547	960,85	951,20	5,05
0,088	1,47	9,73	14,759	3,907	10,852	809,59	709,59	5,06
0,104	1,73	11,50	12,343	3,499	8,843	725,07	578,28	5,18
0,120	2,00	13,27	9,882	2,953	6,929	611,80	453,08	5,21
0,155	2,58	17,14	7,040	2,283	4,758	472,93	311,10	5,42
0,205	3,42	22,67	5,574	2,130	3,444	441,38	225,20	5,45
0,245	4,08	27,09	4,199	1,907	2,292	395,09	149,87	5,61
0,295	4,92	32,62	3,013	1,440	1,573	298,33	102,89	5,61
0,410	6,83	45,34	1,946	1,121	0,824	232,35	53,89	5,72
0,480	8,00	53,08	1,475	1,033	0,442	214,01	28,91	5,83
0,535	8,92	59,16	1,366	1,081	0,285	224,08	18,63	5,79
0,595	9,92	65,80	1,095	0,923	0,172	191,19	11,26	5,82
0,660	11,00	72,98	0,914	0,914	0,000	189,37	0,00	5,93
0,805	13,42	89,02	0,977	0,977	0,000	202,49	0,00	5,95
0,880	14,67	97,31	0,869	0,869	0,000	180,00	0,00	5,99
0,930	15,50	102,84	0,742	0,742	0,000	153,75	0,00	6,00
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa II</b>								
<b><math>H = 8</math> cm    <math>Pb/Zn = 0,53</math></b>								
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\gamma$ (Pb), mg/l	$\gamma$ (Zn), mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,88	2,145	0,404	1,741	83,66	113,84	5,11

Nastavak tablice 4.8.

0,016	0,27	1,77	17,202	0,925	16,277	191,70	1064,35	5,08
0,032	0,53	3,54	30,278	13,410	16,868	2778,54	1103,00	4,46
0,040	0,67	4,42	26,821	16,281	10,541	3373,37	689,24	4,59
0,048	0,80	5,31	23,328	13,903	9,425	2880,72	616,32	4,67
0,064	1,07	7,08	19,492	11,609	7,883	2405,35	515,45	4,74
0,090	1,50	9,95	12,994	7,100	5,894	1471,22	385,40	4,94
0,106	1,77	11,72	9,800	4,881	4,919	1011,29	321,68	5,08
0,122	2,03	13,49	8,488	4,001	4,487	829,00	293,41	5,21
0,138	2,30	15,26	7,574	3,486	4,088	722,26	267,33	5,22
0,154	2,57	17,03	6,217	2,693	3,523	558,07	230,39	5,28
0,210	3,50	23,22	4,398	2,467	1,931	511,18	126,25	5,36
0,260	4,33	28,75	3,167	1,920	1,247	397,79	81,56	5,41
0,315	5,25	34,83	2,525	1,728	0,796	358,09	52,08	5,48
0,370	6,17	40,91	2,036	1,451	0,585	300,55	38,29	5,60
0,420	7,00	46,44	1,837	1,342	0,495	278,06	32,36	5,60
0,470	7,83	51,97	1,728	1,317	0,411	272,97	26,87	5,60
0,530	8,83	58,61	1,439	1,110	0,329	230,03	21,49	5,62
0,600	10,00	66,35	1,267	1,069	0,198	221,47	12,95	5,68
0,745	12,42	82,38	1,104	1,104	0,000	228,74	0,00	5,74
0,800	13,33	88,46	0,941	0,941	0,000	195,00	0,00	5,78
0,850	14,17	93,99	0,860	0,860	0,000	178,12	0,00	5,79
0,910	15,17	100,63	0,733	0,733	0,000	151,87	0,00	5,76
0,945	15,75	104,50	0,670	0,670	0,000	138,75	0,00	5,78
1,110	18,50	122,74	0,769	0,769	0,000	159,37	0,00	5,78
1,175	19,58	129,93	1,041	1,041	0,000	215,62	0,00	5,90
1,230	20,50	136,01	0,742	0,742	0,000	153,75	0,00	5,90
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa III</b>								
<b><math>H = 8 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,07</math></b>								
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\gamma(Pb),$ mg/l	$\gamma(Zn),$ mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,88	1,909	0,642	1,267	133,01	82,88	5,02
0,016	0,27	1,77	14,234	8,783	5,451	1819,90	356,43	4,49
0,024	0,40	2,65	27,183	23,143	4,040	4795,19	264,20	4,30
0,032	0,53	3,54	33,988	31,157	2,831	6455,80	185,10	4,30
0,040	0,67	4,42	32,169	29,840	2,329	6182,87	152,30	4,32

Nastavak tablice 4.8.

0,056	0,93	6,19	24,776	22,782	1,994	4720,42	130,40	4,47
0,072	1,20	7,96	17,546	15,820	1,726	3277,87	112,88	4,58
0,088	1,47	9,73	12,723	11,120	1,603	2304,11	104,80	4,62
0,104	1,73	11,50	12,198	10,817	1,381	2241,29	90,30	4,87
0,120	2,00	13,27	8,796	7,498	1,297	1553,62	84,84	4,85
0,170	2,83	18,80	7,158	6,058	1,100	1255,18	71,93	4,95
0,220	3,67	24,33	4,515	3,759	0,757	778,82	49,48	5,04
0,300	5,00	33,17	3,059	3,059	0,000	633,73	0,00	5,12
0,450	7,50	49,76	2,027	2,027	0,000	419,99	0,00	5,37
0,510	8,50	56,40	1,547	1,547	0,000	320,62	0,00	5,37
0,575	9,58	63,58	1,484	1,484	0,000	307,49	0,00	5,42
0,650	10,83	71,88	1,357	1,357	0,000	281,24	0,00	5,38
0,710	11,83	78,51	1,213	1,213	0,000	251,24	0,00	5,43
0,775	12,92	85,70	1,167	1,167	0,000	241,87	0,00	5,44
0,840	14,00	92,89	1,086	1,086	0,000	224,99	0,00	5,46
1,015	16,92	112,24	0,950	0,950	0,000	196,87	0,00	5,43
1,080	18,00	119,43	0,905	0,905	0,000	187,50	0,00	5,59
1,155	19,25	127,72	0,878	0,878	0,000	181,87	0,00	5,60
1,260	21,00	139,33	0,769	0,769	0,000	159,37	0,00	5,57
1,445	24,08	159,79	0,751	0,751	0,000	155,62	0,00	5,71
1,525	25,42	168,63	0,742	0,742	0,000	153,75	0,00	5,67
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa IV</b>								
<b><math>H = 8 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 2,15</math></b>								
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\gamma(Pb),$ mg/l	$\gamma(Zn),$ mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,88	1,756	0,896	0,860	185,59	56,22	5,22
0,016	0,27	1,77	16,116	14,039	2,077	2908,87	135,84	4,60
0,024	0,40	2,65	33,355	32,451	0,904	6723,77	59,11	4,40
0,032	0,53	3,54	36,884	36,208	0,676	7502,25	44,20	4,36
0,040	0,67	4,42	33,165	32,723	0,441	6780,29	28,85	4,48
0,056	0,93	6,19	25,980	25,587	0,393	5301,53	25,71	4,47
0,072	1,20	7,96	18,315	17,945	0,370	3718,24	24,19	4,61
0,088	1,47	9,73	13,555	13,205	0,350	2736,16	22,89	4,72
0,104	1,73	11,50	9,764	9,453	0,310	1958,75	20,30	4,83
0,120	2,00	13,27	7,855	7,588	0,267	1572,23	17,43	4,92

Nastavak tablice 4.8.

0,136	2,27	15,04	6,932	6,679	0,253	1383,79	16,54	5,06
0,171	2,85	18,91	5,158	4,922	0,236	1019,74	15,46	5,14
0,210	3,50	23,22	4,280	4,045	0,235	838,07	15,40	5,25
0,250	4,17	27,65	3,303	3,106	0,197	643,64	12,85	5,35
0,320	5,33	35,39	2,742	2,589	0,153	536,46	9,99	5,35
0,455	7,58	50,31	1,710	1,601	0,109	331,82	7,12	5,52
0,515	8,58	56,95	1,502	1,502	0,000	311,24	0,00	5,58
0,580	9,67	64,14	1,484	1,484	0,000	307,49	0,00	5,57
0,650	10,83	71,88	1,213	1,213	0,000	251,24	0,00	5,60
0,720	12,00	79,62	1,013	1,013	0,000	209,99	0,00	5,70
0,790	13,17	87,36	0,968	0,968	0,000	200,62	0,00	5,74
0,860	14,33	95,10	0,814	0,814	0,000	168,75	0,00	5,69
0,930	15,50	102,84	0,805	0,805	0,000	166,87	0,00	5,77
1,090	18,17	120,53	0,661	0,661	0,000	136,87	0,00	-
1,155	19,25	127,72	0,652	0,652	0,000	135,00	0,00	-
1,205	20,08	133,25	0,615	0,615	0,000	127,50	0,00	-

Tablica 4.9. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja  $H = 12$  cm nakon radnih ciklusa od I do IV.

<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa I</b>								
<b><math>H = 12</math> cm    <math>Pb/Zn = 0,18</math></b>								
$V$ , l	$t$ , h	BV, -	$c(Pb+Zn)$ , mmol/l	$c(Pb)$ , mmol/l	$c(Zn)$ , mmol/l	$\gamma(Pb)$ , mg/l	$\gamma(Zn)$ , mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,59	1,921	0,688	1,233	142,53	80,66	6,25
0,016	0,27	1,18	23,802	0,847	22,955	175,57	1501,03	6,01
0,032	0,53	2,36	64,319	0,410	63,909	85,03	4179,00	5,34
0,040	0,67	2,95	50,133	0,502	49,631	104,00	3245,40	5,06
0,072	1,20	5,31	27,232	6,322	20,910	1309,91	1367,30	5,03
0,088	1,47	6,49	21,637	5,406	16,231	1120,19	1061,34	5,10
0,104	1,73	7,67	18,745	4,319	14,426	894,93	943,32	5,16
0,120	2,00	8,85	15,261	3,424	11,837	709,37	774,05	5,22
0,180	3,00	13,27	9,619	2,169	7,449	449,45	487,11	5,28

Nastavak tablice 4.9.

0,220	3,67	16,22	6,341	1,732	4,609	358,88	301,40	5,32
0,275	4,58	20,27	4,529	1,314	3,215	272,19	210,22	5,41
0,330	5,50	24,33	3,829	1,101	2,727	228,22	178,33	5,49
0,385	6,42	28,38	3,030	0,881	2,150	182,46	140,57	5,50
0,430	7,17	31,70	2,473	0,824	1,649	170,78	107,80	5,52
0,600	10,00	44,23	1,338	0,643	0,695	133,22	45,45	5,74
0,725	12,08	53,45	1,031	0,631	0,401	130,69	26,20	5,73
0,825	13,75	60,82	0,808	0,523	0,285	108,34	18,67	5,77
0,930	15,50	68,56	0,683	0,523	0,160	108,39	10,45	5,78
1,125	18,75	82,94	0,673	0,673	0,000	139,44	0,00	5,83
1,235	20,58	91,04	0,552	0,552	0,000	114,27	0,00	5,88
1,335	22,25	98,42	0,500	0,500	0,000	103,55	0,00	5,94
1,385	23,08	102,10	0,492	0,492	0,000	101,90	0,00	-
1,430	23,83	105,42	0,468	0,468	0,000	96,95	0,00	-
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa II</b>								
<b><math>H = 12 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 0,55</math></b>								
<b>V,</b> <b>l</b>	<b>t,</b> <b>h</b>	<b>BV,</b> <b>-</b>	<b>c(Pb+Zn),</b> <b>mmol/l</b>	<b>c(Pb),</b> <b>mmol/l</b>	<b>c(Zn),</b> <b>mmol/l</b>	<b><math>\gamma</math>(Pb),</b> <b>mg/l</b>	<b><math>\gamma</math>(Zn),</b> <b>mg/l</b>	<b>pH</b>
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,59	1,692	0,196	1,497	40,53	97,87	6,30
0,016	0,27	1,18	17,623	0,995	16,628	206,11	1087,31	5,28
0,024	0,40	1,77	34,957	10,426	24,531	2160,21	1604,10	4,82
0,032	0,53	2,36	41,020	26,036	14,984	5394,58	979,80	4,73
0,040	0,67	2,95	40,358	29,429	10,928	6097,75	714,60	4,57
0,056	0,93	4,13	33,252	24,942	8,310	5167,99	543,40	4,74
0,072	1,20	5,31	26,625	19,495	7,130	4039,39	466,20	4,82
0,088	1,47	6,49	20,530	14,215	6,315	2945,34	412,92	4,95
0,104	1,73	7,67	16,640	11,303	5,337	2341,94	348,98	4,97
0,120	2,00	8,85	13,773	8,896	4,877	1843,22	318,90	5,09
0,175	2,92	12,90	6,144	2,515	3,629	521,06	237,33	5,21
0,245	4,08	18,06	4,585	1,914	2,672	396,50	174,70	5,40
0,295	4,92	21,75	4,552	2,424	2,128	502,31	139,16	5,47
0,360	6,00	26,54	3,568	1,937	1,631	401,25	106,67	5,55
0,465	7,75	34,28	2,373	1,165	1,208	241,45	78,99	5,78
0,515	8,58	37,97	1,837	1,040	0,797	215,49	52,10	5,77
0,575	9,58	42,39	1,661	0,912	0,749	189,03	48,99	5,75

Nastavak tablice 4.9.

0,620	10,33	45,71	1,575	0,915	0,660	189,59	43,15	5,78
0,680	11,33	50,13	1,388	0,953	0,435	197,44	28,44	5,81
0,730	12,17	53,82	1,149	0,872	0,277	180,66	18,11	5,77
0,825	13,75	60,82	1,042	0,863	0,179	178,77	11,74	5,91
1,100	18,33	81,09	0,852	0,714	0,138	147,89	9,05	5,84
1,240	20,67	91,41	0,738	0,634	0,104	131,30	6,80	5,96
1,350	22,50	99,52	0,701	0,701	0,000	145,21	0,00	5,89
1,560	26,00	115,00	0,624	0,624	0,000	129,33	0,00	6,04
1,660	27,67	122,38	0,584	0,584	0,000	121,08	0,00	5,97
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa III</b>								
<b><math>H = 12 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,16</math></b>								
$V,$ l	$t,$ h	BV, -	$c(Pb+Zn),$ mmol/l	$c(Pb),$ mmol/l	$c(Zn),$ mmol/l	$\gamma(Pb),$ mg/l	$\gamma(Zn),$ mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,59	2,847	1,517	1,330	314,35	86,97	5,19
0,016	0,27	1,18	13,559	4,317	9,241	894,53	604,30	4,79
0,024	0,40	1,77	38,078	29,255	8,822	6061,72	576,90	4,37
0,032	0,53	2,36	48,222	43,192	5,030	8949,34	328,93	4,30
0,040	0,67	2,95	46,629	42,612	4,017	8829,16	262,70	4,25
0,056	0,93	4,13	35,241	31,332	3,909	6491,96	255,60	4,25
0,072	1,20	5,31	25,335	21,511	3,824	4457,18	250,05	4,44
0,088	1,47	6,49	18,218	14,638	3,580	3032,91	234,10	4,53
0,106	1,77	7,81	14,076	11,017	3,059	2282,78	200,03	4,63
0,124	2,07	9,14	10,960	8,208	2,753	1700,64	180,00	4,83
0,142	2,37	10,47	9,875	7,356	2,520	1524,12	164,76	4,83
0,177	2,95	13,05	7,207	5,252	1,955	1088,30	127,84	4,96
0,252	4,20	18,58	5,286	3,764	1,522	779,87	99,54	5,05
0,321	5,35	23,66	3,962	3,009	0,953	623,50	62,31	5,14
0,474	7,90	34,94	2,558	2,134	0,425	442,13	27,76	5,29
0,585	9,75	43,13	1,852	1,576	0,276	326,53	18,03	5,30
0,725	12,08	53,45	1,374	1,374	0,000	284,65	0,00	5,43
0,840	14,00	61,92	1,274	1,274	0,000	264,02	0,00	5,42
1,130	18,83	83,30	0,846	0,846	0,000	175,33	0,00	5,54
1,190	19,83	87,73	0,826	0,826	0,000	171,20	0,00	-
1,245	20,75	91,78	0,717	0,717	0,000	148,51	0,00	-
1,400	23,33	103,21	0,697	0,697	0,000	144,39	0,00	-

Nastavak tablice 4.9.

1,480	24,67	109,11	0,697	0,697	0,000	144,39	0,00	-
1,570	26,17	115,74	0,697	0,697	0,000	144,39	0,00	-
<b>Regeneracija nakon radnog ciklusa IV</b>								
<b><math>H = 12 \text{ cm}</math>    <math>Pb/Zn = 1,98</math></b>								
V, l	t, h	BV, -	c(Pb+Zn), mmol/l	c(Pb), mmol/l	c(Zn), mmol/l	$\gamma$ (Pb), mg/l	$\gamma$ (Zn), mg/l	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	-
0,008	0,13	0,59	1,772	0,718	1,054	148,82	68,91	5,26
0,016	0,27	1,18	19,731	16,443	3,287	3407,08	214,96	4,33
0,024	0,40	1,77	50,507	48,941	1,565	10140,67	102,35	4,09
0,032	0,53	2,36	65,534	64,687	0,847	13403,05	55,40	4,17
0,040	0,67	2,95	63,692	63,035	0,657	13060,86	42,97	4,27
0,056	0,93	4,13	42,513	41,928	0,585	8687,46	38,25	4,37
0,081	1,35	5,97	25,102	24,522	0,579	5080,99	37,89	4,50
0,097	1,62	7,15	16,914	16,340	0,573	3385,72	37,48	4,64
0,115	1,92	8,48	13,280	12,709	0,571	2633,35	37,32	4,74
0,131	2,18	9,66	10,980	10,442	0,539	2163,51	35,23	4,88
0,176	2,93	12,97	8,372	7,852	0,520	1626,97	34,00	4,94
0,226	3,77	16,66	5,839	5,339	0,500	1106,16	32,70	4,98
0,276	4,60	20,35	4,255	3,805	0,449	788,47	29,39	5,08
0,321	5,35	23,66	3,498	3,074	0,424	636,98	27,72	5,15
0,371	6,18	27,35	2,913	2,532	0,380	524,73	24,87	5,29
0,566	9,43	41,73	1,676	1,424	0,252	295,10	16,49	5,53
0,661	11,02	48,73	1,457	1,314	0,143	272,35	9,35	5,41
0,856	14,27	63,10	1,111	0,987	0,124	204,48	8,12	5,55
0,976	16,27	71,95	0,960	0,910	0,049	188,63	3,22	5,53
1,101	18,35	81,17	0,786	0,786	0,000	162,95	0,00	5,54
1,395	23,25	102,84	0,655	0,655	0,000	135,72	0,00	5,63
1,580	26,33	116,48	0,642	0,642	0,000	133,04	0,00	5,66
1,670	27,83	123,11	0,540	0,540	0,000	111,80	0,00	5,76
1,765	29,42	130,12	0,498	0,498	0,000	103,13	0,00	5,78

#### 4.4. Rezultati SEM/EDS analize uzoraka zeolita

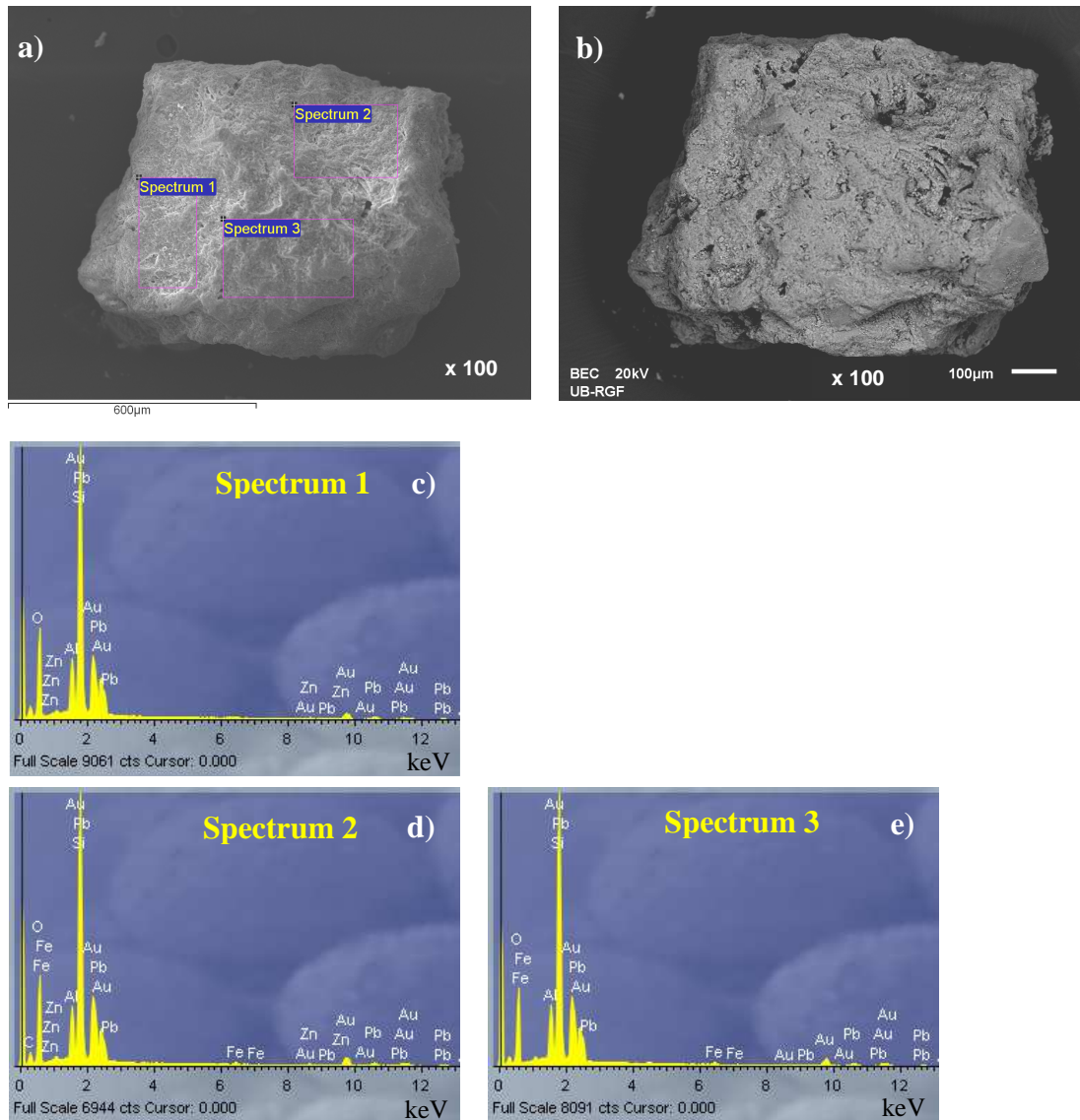
Uzorci zeolita iz kolone, nakon svakog radnog ciklusa, a neposredno prije regeneracije, analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom uz uvećanja od 85 - 7500 puta, te energijsko-disperzivnom spektrometrijom. SEM snimanjem zrnatih čestica (0,6 - 0,8 mm) dobiven je uvid u morfologiju površine čestice, a EDS analizom na odabranoj površini čestice uvid u semi-kvantitativni elementarni sastav. Snimanje je izvedeno na odabranim mjestima na slici ili po cijeloj površini slike (mapping analiza). Dobivene su dvije vrste snimaka uzoraka: SEI snimci (engl. *Secondary Electrons Images*), tj. snimci sekundarnih elektrona i BEC snimci (engl. *Back Scattered Electrons*), tj. snimci povratno rasutih elektrona. SEI snimak daje uvid u morfologiju uzorka dok se na BEC snimci vide faze različitog kemijskog sastava i uočava se kemijska slojevitost uzorka. Dio uzoraka veličine čestica 0,6 - 0,8 mm ručno je usitnjen u tarioniku, te je na usitnjenim uzorcima ponovno provedena SEM/EDS analiza da se dobije uvid u približnu raspodjelu elemenata unutar čestice. Oznake svih uzoraka analiziranih ovom tehnikom prikazane su u tablici 4.10.

Tablica 4.10. Oznake uzoraka na kojima je izvedena SEM/EDS analiza.

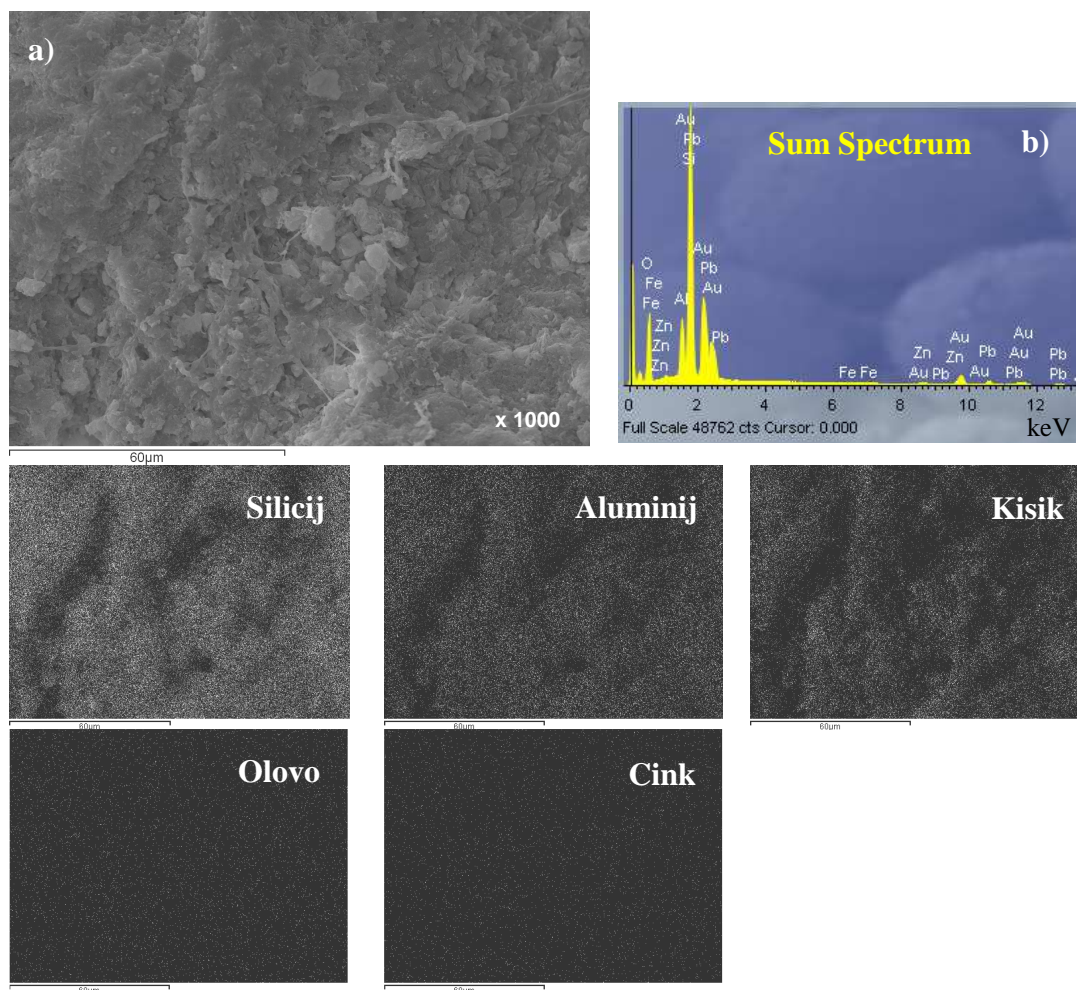
Uvjeti eksperimenta			Oznaka uzorka		
			analiza površine čestice	mapping analiza površine	usitnjeni uzorak
$H = 8 \text{ cm}$	Pb/Zn	0,19	H8_019	H8_019 ma	H8_019 p
		0,53	H8_053	H8_053 ma	H8_053 p
		1,07	H8_107	H8_107 ma	H8_107 p
		2,15	H8_215	H8_215 ma	H8_215 p
$H = 12 \text{ cm}$	Pb/Zn	0,18	H12_018	H12_018 ma	H12_018 p
		0,55	H12_055	H12_055 ma	H12_055 p
		1,16	H12_116	H12_116 ma	H12_116 p
		1,98	H12_198	H12_198 ma	H12_198 p



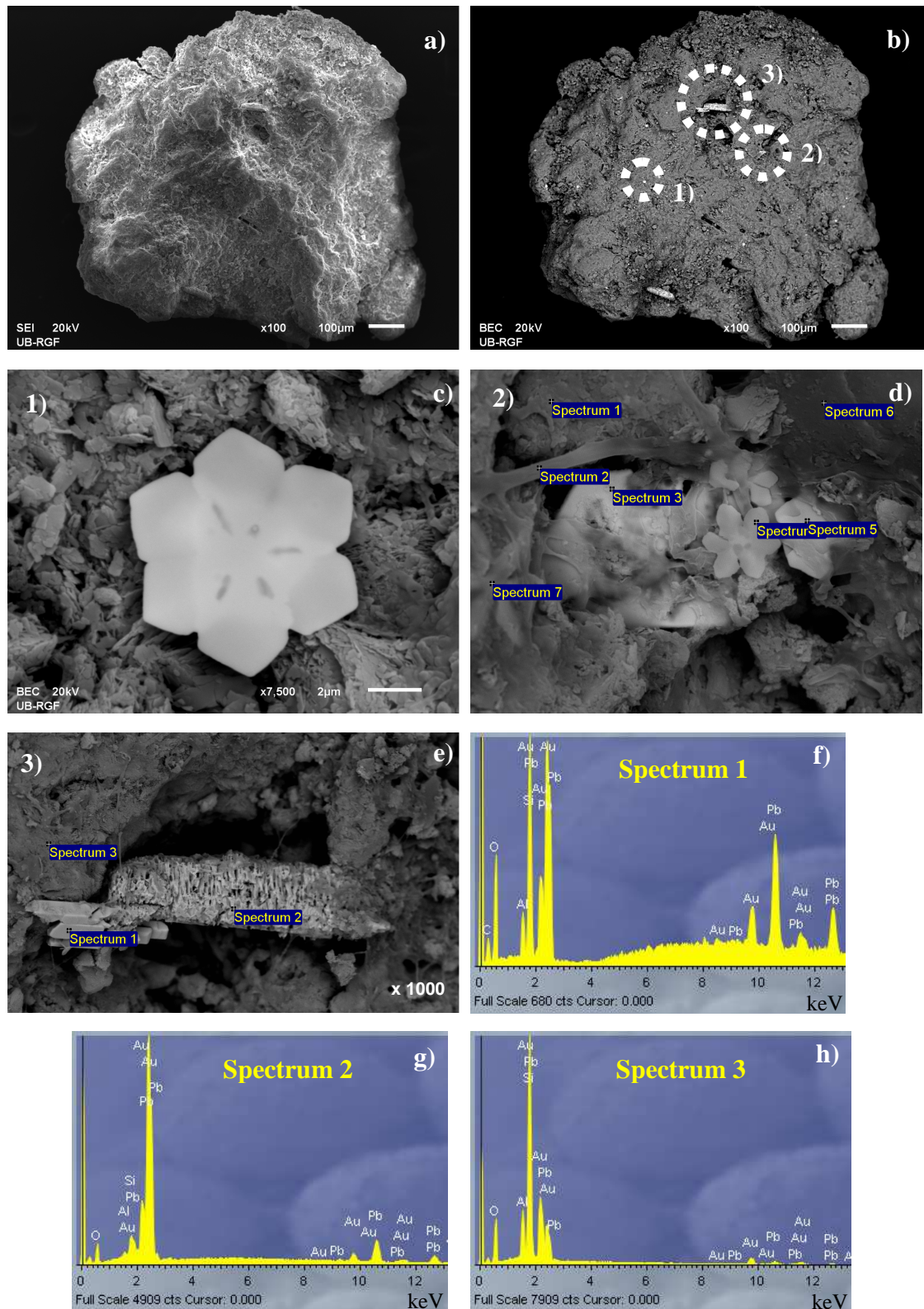
Na slikama od 4.4.- 4.8. prikazane su SEM snimke i EDS spektrogrami odabranih uzoraka, dok su rezultati provedenih analiza (A1, A2,...) za sve ispitane uzorke prikazani u tablicama 4.11. i 4.12.



Slika 4.4. SEM snimka čestice uzorka H8\_019 i EDS analiza A1 na tri odabrane površine čestice: a) SEI snimka, b) BEC snimka, c) Spectrum 1, d) Spectrum 2 i e) Spectrum 3.

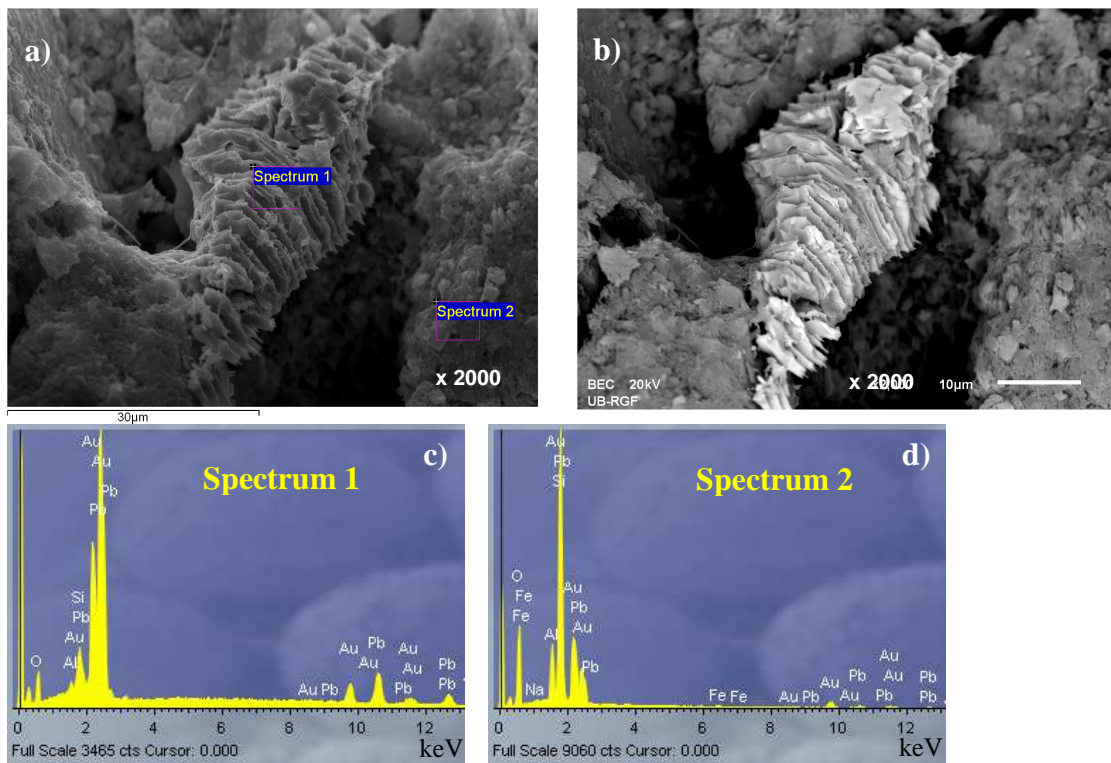


Slika 4.5. a) SEM snimka i b) EDS mapping analiza po cijeloj površini čestice uzorka H8\_019 ma.

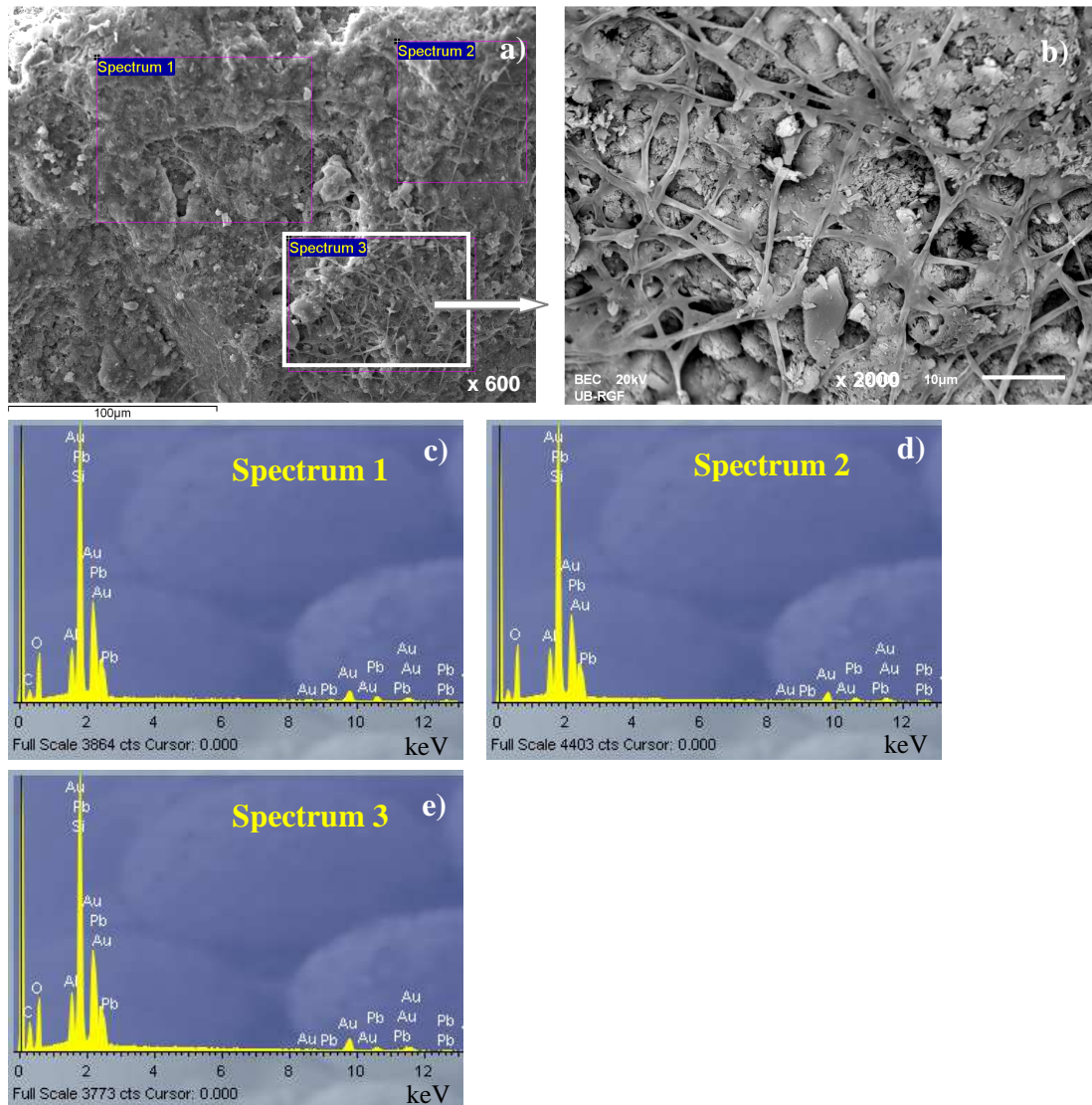


Slika 4.6. SEM snimke čestice uzorka H8\_053: a) SEI snimka, b) BEC snimka s tri uočena kristala, c) BEC snimka prvog kristala, d) BEC snimka drugog kristala, e) BEC snimka trećeg kristala i njegova EDS analiza A2 na tri odabrane površine: f) Spectrum 1, g) Spectrum 2 i h) Spectrum 3.





Slika 4.7. SEM snimka kristala na površini čestice uzorka H8\_107: a) SEI snimka, b) BEC snimka i EDS analiza A4 na dvije odabrane površine: c) Spectrum 1 i d) Spectrum 2.



Slika 4.8. SEM snimka čestice uzorka H12\_116: a) SEI snimka, b) BEC snimka Spectruma 3 i EDS analiza A2 na tri odabrane površine: c) Spectrum 1, d) Spectrum 2 i e) Spectrum 3.

Rezultati semi-kvantitativne EDS analize za sve ispitane uzorke i analize provedene na istom uzorku prikazani su u tablicama 4.11. i 4.12.

Tablica 4.11. Rezultati semi-kvantitativne EDS analize uzoraka zeolita uzetih s vrha sloja visine  $H = 8$  cm. Uzorci u tablici s oznakom \* prikazani su na slikama 4.5.- 4.8.

Analiza		Element, mas %									
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O
<b>H8_019</b>											
A1 *	Spectrum 1	0,33	0,00	6,06	30,32	0,21	0,00	0,48	1,27	19,29	42,03
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,09	31,19	0,23	0,00	1,03	1,65	16,81	43,00
	Spectrum 3	0,27	0,00	6,00	30,89	0,00	0,11	1,07	0,96	18,09	42,61
	Srednja vrij.	0,20	0,00	6,05	30,80	0,15	0,04	0,86	1,30	18,06	42,55
A2	Spectrum 1	0,00	0,00	6,10	30,97	0,00	0,14	0,59	0,80	18,81	42,59
	Spectrum 2	0,23	0,00	6,11	30,71	0,00	0,00	0,43	1,25	18,87	42,39
	Spectrum 3	0,57	0,00	7,04	30,15	0,21	0,83	1,28	2,19	14,51	43,21
	Srednja vrij.	0,27	0,00	6,42	30,61	0,07	0,32	0,77	1,42	17,40	42,73
A3	Spectrum 1	0,29	0,00	6,51	30,80	0,22	0,16	0,00	1,26	17,96	42,79
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,40	30,75	0,13	0,00	0,29	1,73	18,04	42,65
	Spectrum 3	0,27	0,00	6,31	30,07	0,18	0,15	0,31	0,72	20,11	41,88
	Srednja vrij.	0,19	0,00	6,41	30,54	0,18	0,10	0,20	1,24	18,71	42,44
<b>H8_019 ma</b>											
Sum Spectrum *	0,14	0,00	6,38	30,52	0,09	0,00	0,44	1,29	18,75	42,40	
<b>H8_019 p</b>											
Spectrum 1	0,45	0,00	6,36	32,33	0,44	0,19	1,21	1,57	12,91	44,54	
Analiza		Element, mas %									
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O
<b>H8_053</b>											
A1	Spectrum 1	0,00	0,00	6,64	29,75	0,12	0,10	0,91	0,51	20,17	41,81
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,34	29,91	0,12	0,00	0,76	0,00	21,29	41,59
	Spectrum 3	0,20	0,00	6,16	30,11	0,00	0,00	0,73	0,64	20,37	41,79
	Srednja vrij.	0,07	0,00	6,38	29,92	0,08	0,03	0,80	0,38	20,61	41,73
A2 *	Spectrum 1	0,00	0,00	3,38	14,90	0,00	0,00	0,00	0,00	57,30	24,41
	Spectrum 2	0,00	0,00	0,54	2,20	0,00	0,00	0,00	0,00	87,51	9,75
	Spectrum 3	0,00	0,00	6,37	30,08	0,18	0,15	0,00	0,35	21,11	41,75
	Srednja vrij.	0,00	0,00	3,43	15,73	0,06	0,05	0,00	0,12	55,31	25,30
A3 *	Spectrum 1	0,00	0,15	5,94	29,69	0,00	0,00	0,29	0,62	22,16	41,15
	Spectrum 2	0,00	0,18	5,38	27,43	0,00	0,24	0,49	0,78	26,85	38,65
	Spectrum 3	0,00	0,00	2,43	11,35	0,00	0,00	0,87	0,72	64,16	20,47
	Spectrum 4	0,00	0,00	3,05	12,30	0,00	0,00	0,43	0,00	62,55	21,67
	Spectrum 5	0,00	0,00	3,09	13,24	0,00	0,00	0,35	0,00	60,70	22,62
	Spectrum 6	0,55	0,43	5,58	26,19	0,00	0,00	1,32	0,00	28,11	37,82

Nastavak tablice 4.11.

	Spectrum 7	0,00	0,00	3,48	19,01	0,24	0,14	0,54	0,52	47,28	28,79
	Srednja vrij.	0,08	0,11	4,13	19,89	0,03	0,05	0,61	0,38	44,55	30,17
Analiza		Element, mas %									
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O
<b>H8_107</b>											
A1	Spectrum 1	0,00	0,00	6,10	28,75	0,50	0,13	1,82	0,00	22,13	40,57
	Spectrum 2	0,00	0,00	5,53	28,65	0,38	0,00	2,35	0,00	22,99	40,09
	Spectrum 3	0,00	0,17	6,17	29,37	0,66	0,00	1,89	0,00	20,43	41,31
	Srednja vrij.	0,00	0,06	5,93	28,93	0,51	0,04	2,02	0,00	21,85	40,66
A2	Spectrum 1	0,52	0,00	3,51	15,87	0,00	0,00	0,00	0,49	53,94	25,67
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,03	28,99	0,00	0,00	1,24	0,00	23,20	40,54
	Srednja vrij.	0,26	0,00	4,77	22,43	0,00	0,00	0,62	0,24	38,57	33,10
A3	Spectrum 1	0,00	0,00	6,43	30,43	0,11	0,00	0,79	0,00	20,05	42,19
	Spectrum 2	0,30	0,20	5,70	29,74	0,28	0,00	2,09	1,00	19,11	41,57
	Spectrum 3	0,21	0,00	5,91	28,82	0,25	0,00	1,12	0,38	22,92	40,40
	Srednja vrij.	0,17	0,07	6,01	29,67	0,21	0,00	1,33	0,46	20,69	41,39
A4*	Spectrum 1	0,00	0,00	1,11	3,46	0,00	0,00	0,00	0,00	84,02	11,41
	Spectrum 2	0,55	0,00	6,31	30,78	0,31	0,22	0,70	0,49	17,91	42,73
	Srednja vrij.	0,28	0,00	3,71	17,12	0,15	0,11	0,35	0,24	50,96	27,07
<b>H8_107 ma</b>											
Sum Spectrum		0,08	0,00	6,09	29,51	0,16	0,00	1,95	0,76	20,06	41,39
<b>H8_107 p</b>											
Spectrum 1		0,54	0,00	6,59	30,52	0,33	0,46	0,93	0,00	17,90	42,72
Analiza		Element, mas %									
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O
<b>H8_215</b>											
A1	Spectrum 1	0,00	0,00	6,24	30,04	0,00	0,00	0,79	0,00	21,29	41,65
	Spectrum 2	0,00	0,00	5,95	30,83	0,00	0,00	0,00	0,00	21,17	42,05
	Spectrum 3	0,25	0,00	6,22	29,98	0,19	0,00	0,56	0,00	21,19	41,61
	Srednja vrij.	0,08	0,00	6,14	30,28	0,06	0,00	0,45	0,00	21,22	41,77
A2	Spectrum 1	0,00	0,00	6,09	29,97	0,00	0,00	0,49	0,00	22,04	41,41
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,19	30,21	0,37	0,00	0,66	0,00	20,77	41,79
	Spectrum 3	0,23	0,00	6,19	30,40	0,14	0,34	0,55	0,00	20,04	42,09
	Srednja vrij.	0,08	0,00	6,16	30,19	0,17	0,11	0,57	0,00	20,95	41,76
A3	Spectrum 1	0,00	0,00	6,33	30,28	0,20	0,00	0,41	0,00	20,88	41,90
	Spectrum 2	0,44	0,00	6,33	30,36	0,29	0,00	0,55	0,00	19,91	42,13
	Spectrum 3	0,25	0,00	6,18	29,93	0,00	0,00	0,33	0,70	21,03	41,58
	Srednja vrij.	0,23	0,00	6,28	30,19	0,16	0,00	0,43	0,23	20,60	41,87

Nastavak tablice 4.11.

<b>H8_215 p</b>										
Spectrum 1	0,37	0,00	6,10	31,11	0,26	0,44	0,84	0,00	18,01	42,86

Tablica 4.12. Rezultati semi-kvantitativne EDS analize uzoraka zeolita uzetih s vrha sloja visine  $H = 12$  cm. Uzorci u tablici s oznakom \* prikazani su na slikama 4.5.- 4.8.

Analiza	Element, mas %										
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O	
<b>H12_018</b>											
A1	Spectrum 1	0,27	0,00	5,88	30,38	0,24	0,12	1,20	0,66	19,23	42,02
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,36	30,68	0,12	0,00	0,75	0,72	18,89	42,48
	Spectrum 3	0,00	0,00	6,29	29,67	0,00	0,18	2,57	0,56	18,94	41,80
	Srednja vrij.	0,09	0,00	6,18	30,24	0,12	0,10	1,51	0,65	19,02	42,10
A2	Spectrum 1	0,30	0,00	5,39	29,32	0,24	0,00	4,75	1,08	17,59	41,33
	Spectrum 2	0,00	0,15	6,24	30,24	0,16	0,16	1,07	1,26	18,46	42,24
	Spectrum 3	0,54	0,32	6,00	30,02	0,00	0,00	0,00	3,00	18,06	42,06
	Srednja vrij.	0,28	0,16	5,87	29,86	0,13	0,05	1,94	1,78	18,04	41,88
A3	Spectrum 1	0,30	0,00	6,41	29,97	0,19	0,00	2,03	0,63	18,32	42,15
	Spectrum 2	0,47	0,00	6,40	30,54	0,00	0,23	1,53	0,98	17,13	42,73
	Spectrum 3	0,37	0,00	6,15	31,02	0,21	0,00	0,84	0,71	17,91	42,79
	Spectrum 4	0,00	0,00	6,59	30,09	0,16	0,13	1,14	0,80	18,86	42,21
	Srednja vrij.	0,28	0,00	6,39	30,41	0,14	0,09	1,38	0,78	18,05	42,47
<b>H12_018 p</b>											
Spectrum 1	0,40	0,00	6,33	31,36	0,11	0,32	0,79	0,48	16,92	43,29	
Analiza	Element, mas %										
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O	
<b>H12_055</b>											
A1	Spectrum 1	0,27	0,00	5,97	30,00	0,18	0,11	1,23	0,49	20,07	41,69
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,28	30,31	0,15	0,17	0,85	0,42	19,73	42,09
	Spectrum 3	0,33	0,25	5,97	29,99	0,20	0,10	0,74	0,90	19,74	41,79
	Srednja vrij.	0,20	0,08	6,07	30,10	0,18	0,13	0,94	0,60	19,85	41,85
A2	Spectrum 1	0,19	0,17	6,01	30,45	0,00	0,00	0,66	0,62	19,83	42,08
	Spectrum 2	0,23	0,00	5,72	30,79	0,22	0,00	1,16	0,77	18,85	42,27
	Spectrum 3	0,00	0,00	5,93	31,04	0,00	0,00	0,93	0,00	19,68	42,42
	Srednja vrij.	0,14	0,06	5,89	30,76	0,07	0,00	0,91	0,46	19,45	42,26
A3	Spectrum 1	0,23	0,00	6,15	30,02	0,17	0,22	1,67	0,00	19,66	41,88
	Spectrum 2	0,00	0,00	5,84	29,68	0,31	0,00	1,15	1,09	20,68	41,26



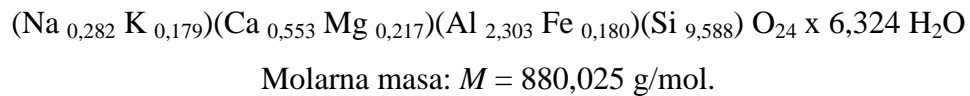
Nastavak tablice 4.12.

	Spectrum 3	0,36	0,15	5,92	29,85	0,19	0,00	1,76	0,00	20,18	41,60
	Srednja vrij.	0,20	0,05	5,97	29,85	0,22	0,07	1,52	0,36	20,17	41,58
Analiza		Element, mas %									
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O
<b>H12_116</b>											
A1	Spectrum 1	0,00	0,00	5,57	30,64	0,00	0,26	0,40	0,82	20,46	41,86
	Spectrum 2	0,59	0,00	6,80	30,72	0,00	0,41	0,00	0,00	18,63	42,85
	Spectrum 3	0,39	0,00	6,17	30,54	0,17	0,00	0,38	0,55	19,59	42,21
	Srednja vrij.	0,33	0,00	6,18	30,63	0,06	0,22	0,26	0,46	19,56	42,31
A2*	Spectrum 1	0,00	0,00	5,15	31,26	0,24	0,00	0,77	0,00	20,54	42,05
	Spectrum 2	0,00	0,00	5,40	31,83	0,00	0,00	0,58	0,00	19,45	42,74
	Spectrum 3	0,00	0,00	5,49	30,92	0,38	0,17	0,43	0,00	20,63	41,97
	Srednja vrij.	0,00	0,00	5,35	31,34	0,21	0,06	0,59	0,00	20,21	42,25
A3	Spectrum 1	0,32	0,00	7,34	28,61	0,00	0,00	1,44	0,41	20,54	41,34
	Spectrum 2	0,00	0,00	6,66	29,15	0,00	0,00	1,51	0,00	21,47	41,22
	Spectrum 3	0,00	0,13	7,09	28,75	0,00	0,20	2,04	0,74	19,53	41,51
	Srednja vrij.	0,11	0,04	7,03	28,84	0,00	0,07	1,66	0,38	20,51	41,35
<b>H12_116 p</b>											
	Spectrum 1	0,20	0,00	6,36	30,51	0,12	0,24	0,43	0,00	19,89	42,26
Analiza		Element, mas %									
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Pb	O
<b>H12_198</b>											
A1	Spectrum 1	0,32	0,00	5,75	30,92	0,22	0,00	1,03	0,00	19,48	42,29
	Spectrum 2	0,28	0,00	6,25	29,91	0,43	0,42	0,92	0,73	19,16	41,91
	Spectrum 3	0,29	0,13	6,12	31,06	0,92	0,22	0,47	0,00	17,98	42,82
	Srednja vrij.	0,30	0,04	6,04	30,63	0,52	0,21	0,80	0,24	18,87	42,34
A2	Spectrum 1	0,00	0,00	6,09	30,61	0,00	0,00	0,36	0,00	20,92	42,01
	Spectrum 2	0,00	0,00	5,57	30,60	0,00	0,00	1,24	0,00	20,80	41,78
	Spectrum 3	0,21	0,00	5,95	29,65	0,17	0,00	1,75	0,00	20,95	41,31
	Srednja vrij.	0,07	0,00	5,87	30,29	0,06	0,00	1,12	0,00	20,89	41,70
A3	Spectrum 1	0,00	0,00	6,23	30,05	0,00	0,00	0,26	0,00	21,92	41,54
	Spectrum 2	0,00	0,00	5,38	25,60	0,00	0,00	11,11	0,37	18,85	38,68
	Spectrum 3	0,00	0,00	6,11	30,07	0,00	0,00	0,38	0,00	21,96	41,49
	Spectrum 4	0,00	0,00	6,10	30,51	0,00	0,00	0,40	0,00	21,05	41,93
	Srednja vrij.	0,00	0,00	5,96	29,06	0,00	0,00	3,04	0,09	20,95	40,91
<b>H12_198 p</b>											
	Spectrum 1	0,21	0,00	6,23	30,44	0,15	0,26	1,22	0,00	19,21	42,27

## **5. RASPRAVA**

## 5.1. Analiza rezultata fizikalno-kemijske karakterizacije uzorka prirodnog zeolita

Na temelju rezultata kemijske analize prikazanih u tablici 4.1. i semi-kvantitativne mineraloške analize, utvrđeno je da uzorak prirodnog zeolita (PZ) sadrži  $\approx 80\%$  klinoptilolita kao aktivne mineraloške komponente. Izračunata je empirijska molekulska formula klinoptilolita u uzorku PZ koja, uz pretpostavku da cjelokupni gubitak žarenjem odgovara sadržaju zeolitne vode i preračunato na 24 atoma kisika, ima oblik:



Iz empirijske formule izračunat je omjer  $\text{Si}/\text{Al} = 4,16$ , koji prema Passagliu & Shepardu<sup>32</sup> potvrđuje da se radi o zeolitu klinoptilolitu, mineralu heulanditne skupine za koji vrijedi omjer  $\text{Si}/\text{Al} \geq 4$ . Prema empirijskoj formuli, sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  veći je od ukupnog sadržaja ( $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ ) te se radi o Ca-obliku klinoptilolita<sup>136</sup>.

Rendgenska difrakcijska analiza uzorka prirodnog zeolita na slici 4.1. pokazuje pikove karakteristične za klinoptilolit<sup>136</sup>. Iz SEM slike (slika 4.2.) i elementarnom analizom po cijeloj površini čestice uzorka prirodnog zeolita (mapping analiza) utvrđen je najveći sadržaj silicija, kisika i aluminija, a u manjoj količini i ravnomjerno raspoređeni po površini su natrij, kalij, kalcij i magnezij. Elementarnom analizom po proizvoljno odabranoj liniji na SEM snimci, na slici 4.3, također je utvrđen najveći sadržaj silicija, zatim kisika pa aluminija, a njihovu reljefnu liniju prati pojava natrija, kalija, kalcija i magnezija.

## 5.2. Analiza rezultata vezanja olova i cinka iz binarnih vodenih otopina na nepomičnom sloju prirodnog zeolita

Vezanje iona olova i cinka iz binarnih vodenih otopina ukupnih početnih koncentracija  $c_0(\text{Pb}+\text{Zn}) \approx 1 \text{ mmol/l}$ , a različitih omjera početnih koncentracija olova i cinka  $c_0(\text{Pb})/c_0(\text{Zn})$ , provodilo se u tri staklene kolone napunjene nepomičnim slojem prirodnog zeolita visine 4, 8 i 12 cm. Eksperimenti su se provodili uzastopnim ponavljanjem radnih ciklusa i ciklusa regeneracije.

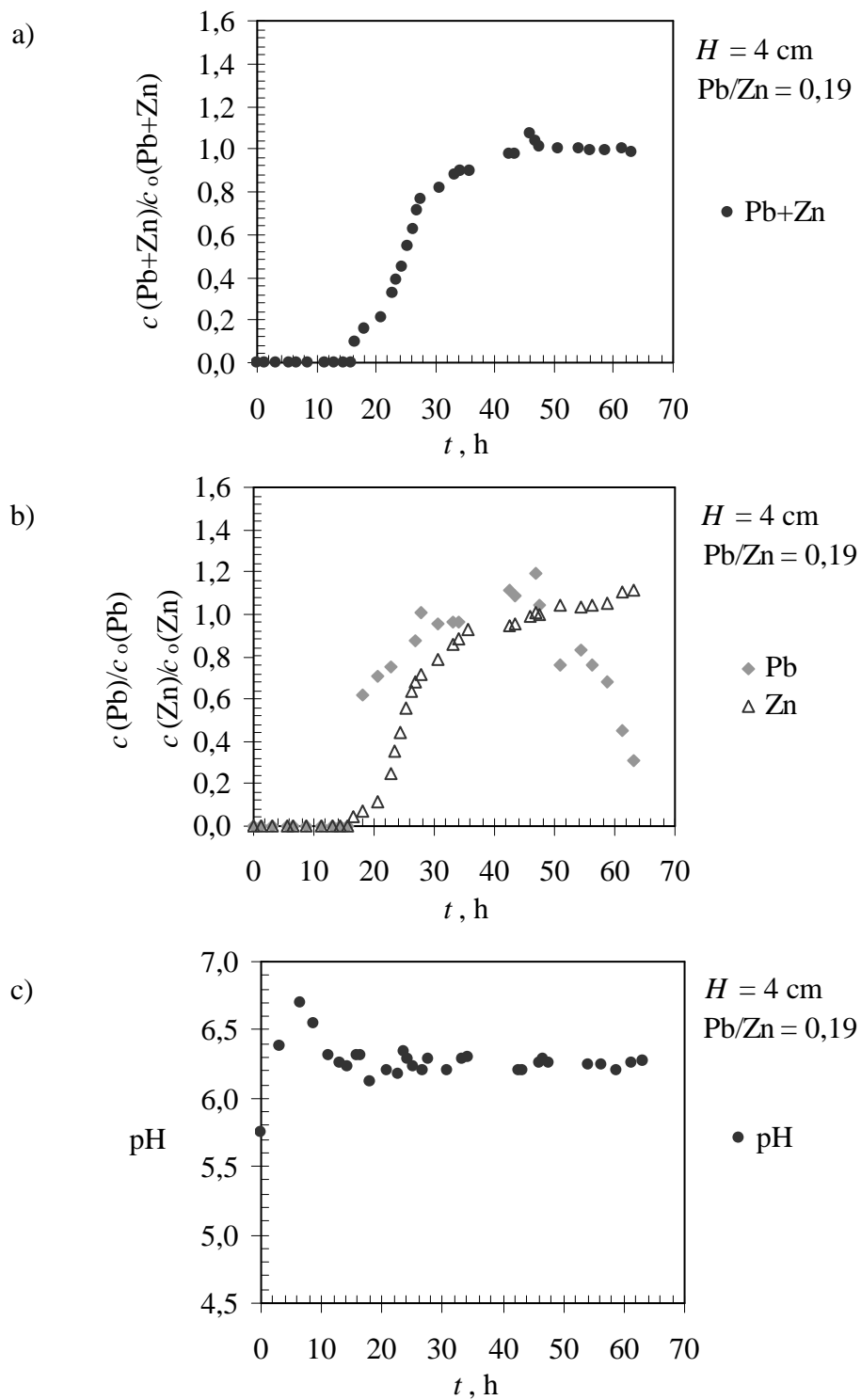
### 5.2.1. Radni ciklusi

Tijek radnih ciklusa pratio se određivanjem koncentracije olovovih i cinkovih iona, te pH vrijednosti u efluentu. Radni ciklus se provodio do trenutka kada su se vrijednosti ukupne koncentracije (Pb+Zn) i pH u efluentu gotovo izjednačile s vrijednostima u ulaznoj otopini. Eksperimentalni rezultati svih radnih ciklusa za sve ispitane visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere prikazani su u tablicama 4.3.- 4.5. Promjene koncentracije olovovih i cinkovih iona u efluentu prikazane su kao ovisnost  $c(\text{Pb+Zn})/c_o(\text{Pb+Zn})$ , te  $c(\text{Pb})/c_o(\text{Pb})$  i  $c(\text{Zn})/c_o(\text{Zn})$  o vremenu. Također je u ovisnosti o vremenu prikazana i promjena pH vrijednosti u efluentu.

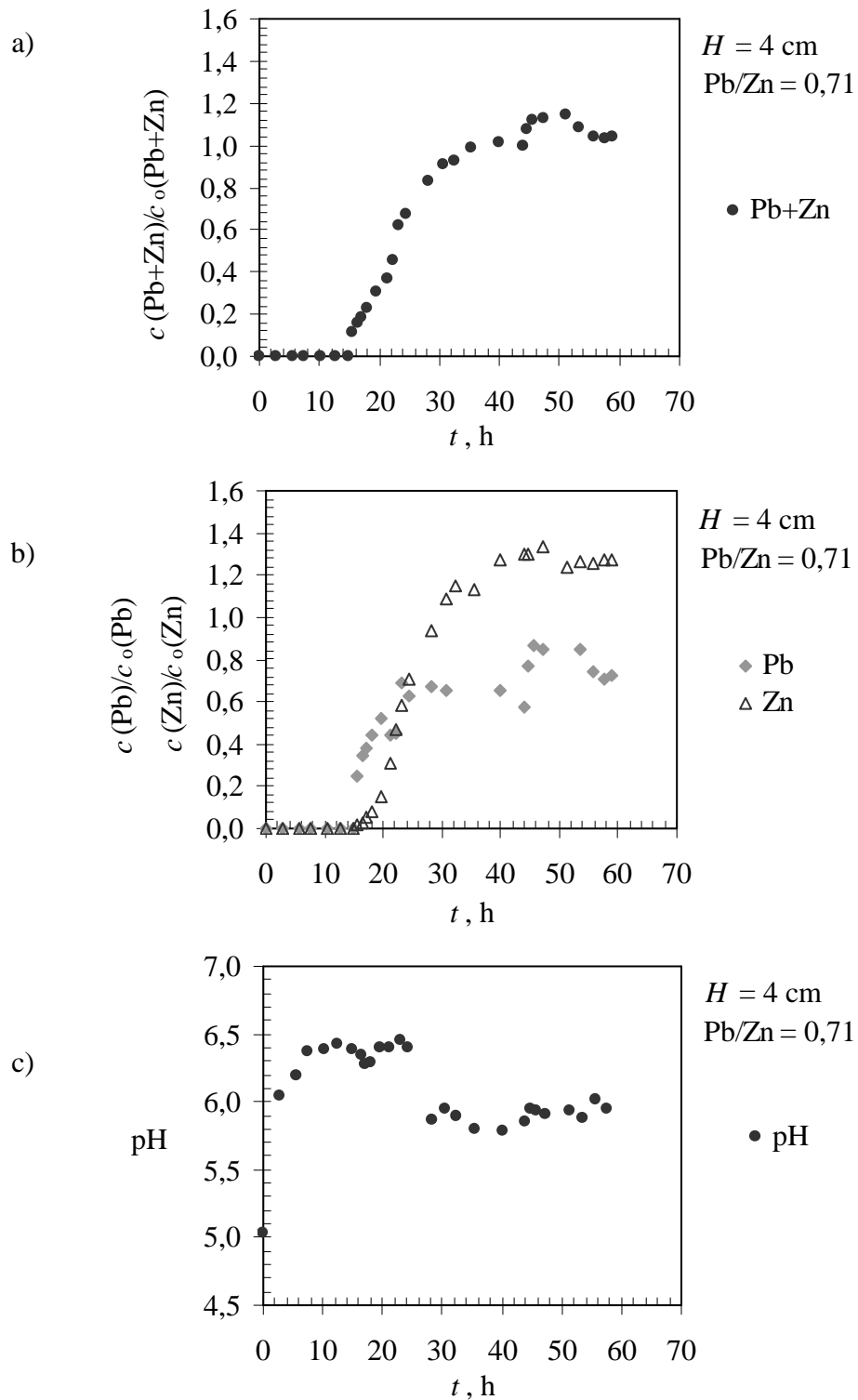
Krivulje proboja određene su karakterističnim parametrima: kapacitetom u točki proboja  $q_B$ , kapacitetom u točki iscrpljenja  $q_E$ , efikasnosti uklanjanja  $\eta$ , simetrijom krivulje proboja  $F$ , visinom zone prijenosa tvari  $h_Z$ , te vremenom kontakta EBCT. Navedeni parametri izračunati su iz jednadžbi datih u poglavlju 2.3.2.1. u Općem dijelu, a vrijednosti parametara za dobivene krivulje za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere prikazane su u tablicama 5.1.- 5.3.

#### 5.2.1.1. Rezultati za visinu sloja zeolita $H = 4$ cm za različite Pb/Zn omjere u ulaznoj otopini

Na slici 5.1.a prikazana je krivulja proboja tipičnog S oblika za visinu sloja zeolita od 4 cm i Pb/Zn = 0,19. S pojavom prvih iona Pb i Zn u efluentu postignuta je točka proboja. Nakon proboja koncentracija iona raste i približava se ulaznoj, a kada dostigne 95% od njene vrijednosti postignuta je točka iscrpljenja. Nakon iscrpljenja koncentracija u efluentu premašuje očekivanu vrijednost  $c/c_o = 1$ . Iz slike 5.1.b uočava se istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja, nakon koje obje koncentracije naglo rastu. Koncentracija Pb iona neznatno prelazi vrijednost  $c/c_o = 1$ , dok koncentracija Zn iona ne dostiže vrijednost koncentracije u ulaznoj otopini. U trenutku kada koncentracija olova u efluentu od točke iscrpljenja počinje opadati, koncentracija cinka neprekidno raste te je  $c/c_o$  za cink veći od 1. Upravo zbog razlike u tijeku pojedinačnih krivulja od točke iscrpljenja za pretpostaviti je da dolazi do zamjene cinkovih iona vezanih na zeolitu ionima olova iz otopine.



Slika 5.1. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 4 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 0,19$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

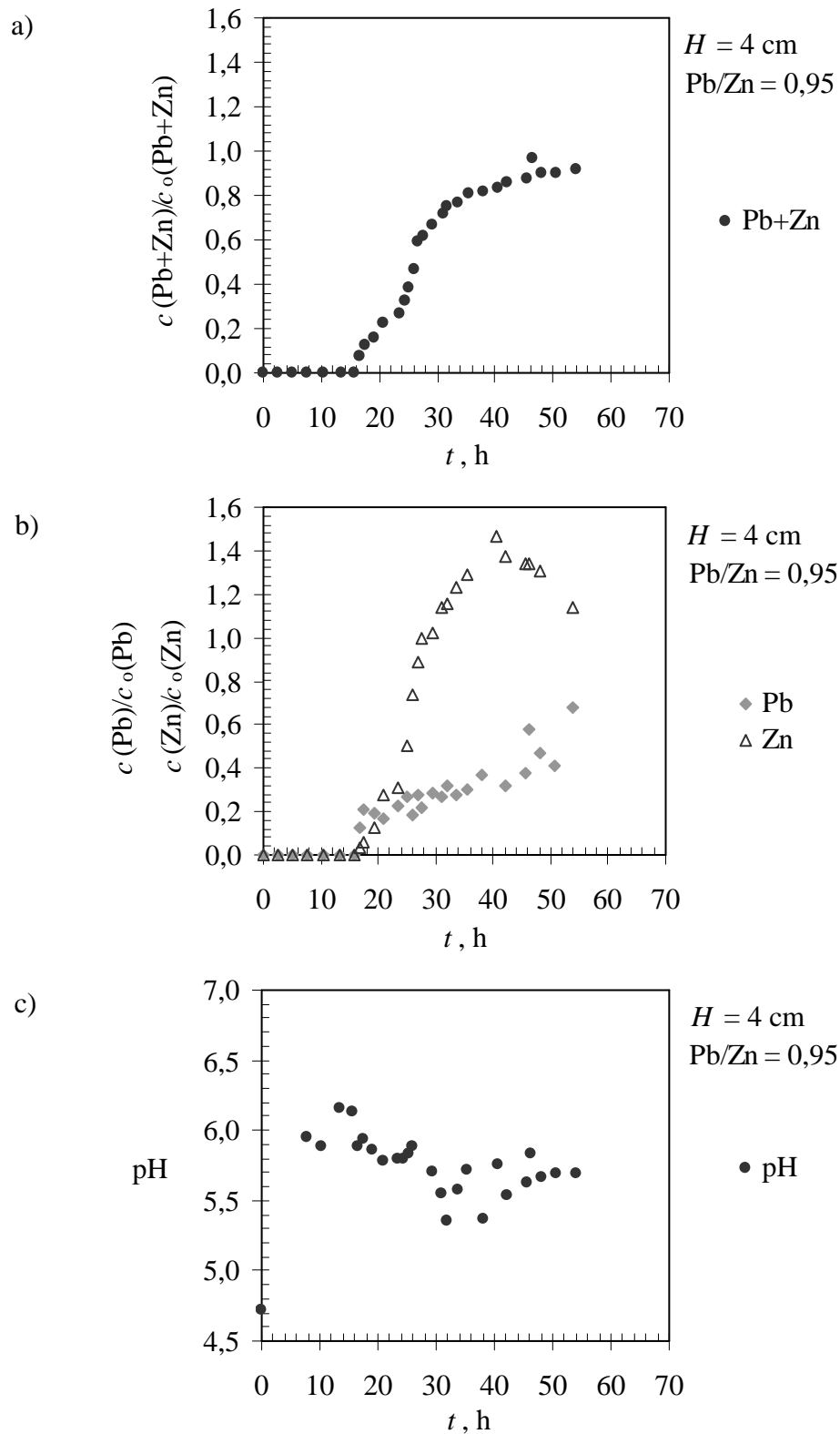


Slika 5.2. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 4 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 0,71$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

Na slici 5.2.a prikazana je krivulja proboja za Pb/Zn omjer od 0,71. Od točke proboja ukupna koncentracija iona (Pb+Zn) u efluentu naglo raste do točke iscrpljenja, nakon koje nastavlja rasti i premašuje očekivanu vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.2.b uočava se istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja, nakon koje njihove koncentracije u efluentu naglo rastu do vrijednosti  $c/c_0 \approx 0,7$ . Nakon te vrijednosti dolazi do razdvajanja krivulja, koncentracija Zn iona naglo raste do točke iscrpljenja, dok koncentracija Pb iona lagano raste i ne dostiže koncentraciju u influentu, zbog čega je za olovo  $c/c_0 = 0,87$ . Koncentracija Zn iona u efluentu veća je od one u influentu te je  $c/c_0 = 1,33$ , što se objašnjava istiskivanjem cinkovih iona vezanih na zeolitu ionima olova iz otopine.

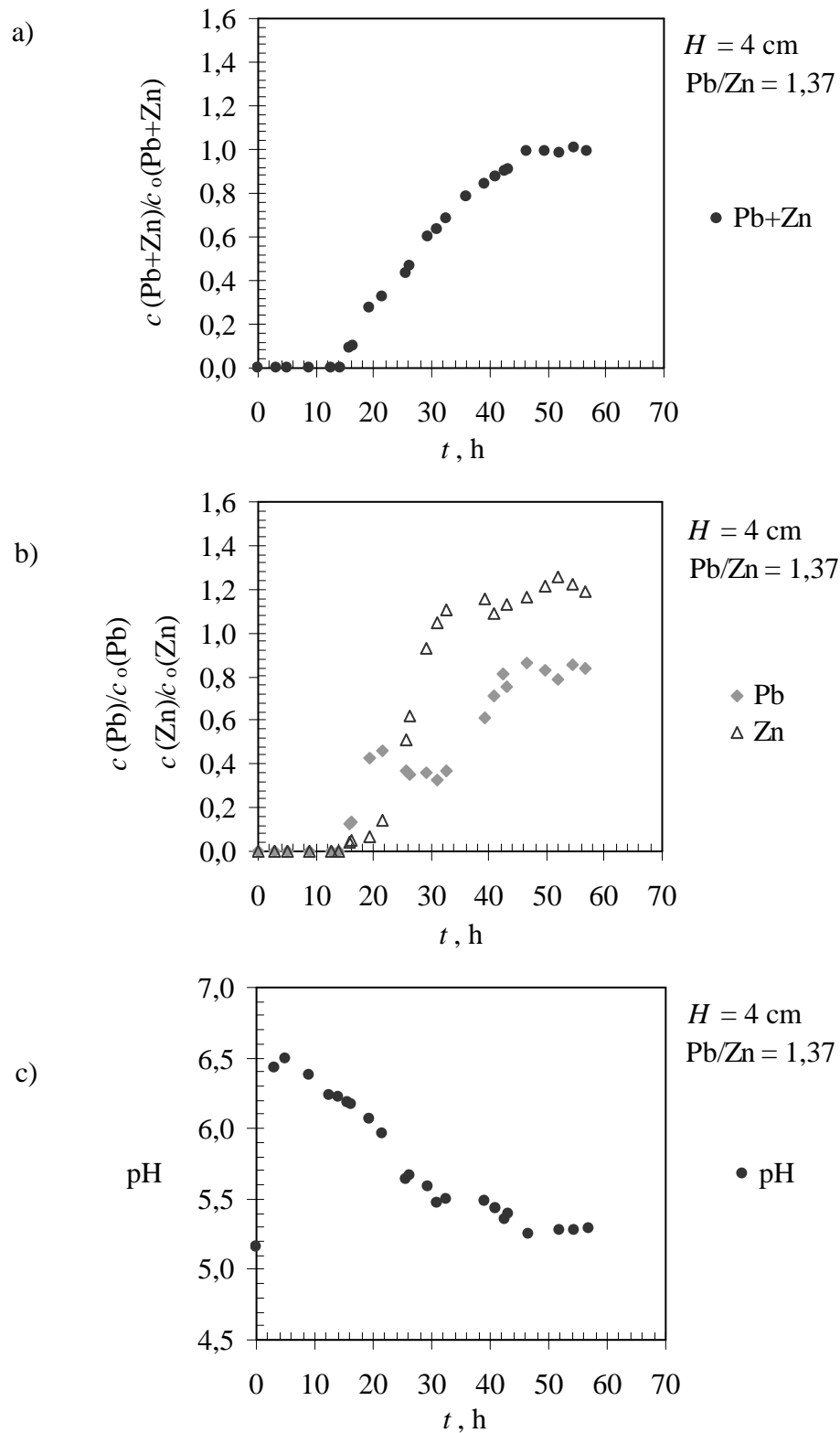
Za približno ekvimolarnu ulaznu otopinu u kojoj je Pb/Zn = 0,95, krivulja proboja prikazana je na slici 5.3.a. U točki proboja pojavljuju se prvi ioni Pb i Zn u efluentu, a nakon nje ukupna koncentracija raste i postiže vrijednost  $c/c_0 = 0,97$ . Iz slike 5.3.b uočava se istovremeno pojavljivanje iona Pb i Zn u efluentu u točki proboja. Nakon proboja koncentracija Pb iona neprekidno raste i ne dostiže očekivanu vrijednost koncentracije u influentu, te je  $c/c_0 = 0,68$ . Koncentracija Zn iona naglo raste i znatno je veća od koncentracije u influentu, te dostiže vrijednost  $c/c_0 = 1,47$ . Krivulje se razdvajaju već pri  $c/c_0 \approx 0,3$  kada vjerojatno dolazi do istiskivanja cinka olovom. To objašnjava iznimno visoku koncentraciju cinkovih iona u efluentu, iako su u ulaznoj otopini ioni Pb i Zn bili prisutni približno u jednakoj koncentraciji.

Za najveći Pb/Zn omjer od 1,37, na krivulji proboja prikazanoj na slici 5.4.a vidi se porast ukupne koncentracije u efluentu od proboja do iscrpljenja, nakon kojeg koncentracija neznatno raste te postiže vrijednost  $c/c_0 = 1,01$ . Iz slike 5.4.b vidi se istovremeno vezanje iona olova i cinka do točke proboja. Nakon proboja koncentracije oba iona nastavljaju rasti te Zn premašuje vrijednost početne koncentracije, a Pb ne dostiže svoju početnu koncentraciju. To potvrđuje istiskivanje Zn iona vezanih na zeolitu Pb ionima iz otopine. Do razdvajanja krivulja dolazi već pri  $c/c_0 \approx 0,1$ .



Slika 5.3. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 4 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 0,95$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.





Slika 5.4. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 4 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 1,37$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

Promatrajući ukupne krivulje proboja na slikama 5.1.a, 5.2.a, 5.3.a i 5.4.a za visinu sloja zeolita od 4 cm, te rezultate u tablici 5.1., uočava se da se za sve Pb/Zn omjere točka proboja i točka iscrpljenja pojavljuju u isto vrijeme, i da su volumeni obrađene otopine do točke proboja i iscrpljenja približno jednaki. Iz pojedinačnih krivulja proboja na slikama 5.1.b, 5.2.b, 5.3.b i 5.4.b zapaža se ranije razdvajanje krivulja s porastom Pb/Zn omjera, a time i veća razlika u koncentraciji Pb i Zn iona u efluentu, što je posebice značajno za približno ekvimolarnu otopinu s Pb/Zn omjerom od 0,95. To znači da je efekt istiskivanja Zn iona izraženiji što je koncentracija Pb iona u ulaznoj otopini veća. Zanimljivo je da je taj efekt prisutan i za ulaznu otopinu s najmanjom koncentracijom Pb iona.

### **Parametri krivulja proboja za $H = 4$ cm**

Za visinu sloja zeolita od 4 cm iz izračunatih parametara prikazanih u tablici 5.1. za sve Pb/Zn omjere uočavaju se bliske vrijednosti kapaciteta u točki proboja  $q_B(\text{Pb}+\text{Zn})$ . Omjeri pojedinačnih kapaciteta u točki proboja  $q_B(\text{Pb})/q_B(\text{Zn})$  rastu porastom Pb/Zn omjera, odnosno gotovo su identični omjerima koncentracija Pb i Zn iona u ulaznim otopinama. To potvrđuje da se do točke proboja Pb i Zn ioni vezuju istovremeno, razmjerno njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini. Zbog toga su i kapaciteti za pojedinačne ione u točki proboja proporcionalni njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini. Kapaciteti u točki iscrpljenja  $q_E(\text{Pb}+\text{Zn})$  imaju bliske vrijednosti za sve ispitane Pb/Zn omjere što znači da u izmjeni sudjeluje isti broj izmjenjivih mjesta na zeolitu neovisno o vrsti i afinitetu iona koji se izmjenjuju. Omjeri pojedinačnih kapaciteta u točki iscrpljenja  $q_E(\text{Pb})/q_E(\text{Zn})$  rastu porastom Pb/Zn omjera, ali taj porast nije proporcionalan koncentraciji u ulaznoj otopini kao u slučaju točke proboja. Taj je omjer značajno veći što znači da je udio Pb iona vezan u točki iscrpljenja veći od njegovog udjela u ulaznoj otopini. To potvrđuje efekt istiskivanja Zn iona koji je izraženiji porastom Pb/Zn omjera. Efikasnost kolone  $\eta$  smanjuje se porastom Pb/Zn omjera što je u skladu s vrijednošću visine zone prijenosa tvari,  $h_Z$ , koja je vrlo bliska visini sloja  $H$ .

Tablica 5.1. Parametri krivulja proboja za visinu sloja zeolita  $H = 4$  cm.

		Pb/Zn			
		0,19	0,71	0,95	1,37
$t_B$ , h		16,50	15,58	16,67	15,75
$V_B$ , l		0,99	0,94	1,00	0,95
$t_E$ , h		42,50	44,00	46,33	43,17
$V_E$ , l		2,55	2,64	2,78	2,59
$q_B$ , mmol/g	Pb+Zn	0,338	0,336	0,336	0,312
	Pb	0,054	0,140	0,163	0,180
	Zn	0,284	0,196	0,173	0,132
$\frac{q_B(\text{Pb})}{q_B(\text{Zn})}$		0,190	0,714	0,942	1,364
$q_E$ , mmol/g	Pb+Zn	0,542	0,521	0,594	0,581
	Pb	0,080	0,264	0,394	0,388
	Zn	0,462	0,257	0,200	0,193
$\frac{q_E(\text{Pb})}{q_E(\text{Zn})}$		0,173	1,027	1,970	2,010
$\eta$		0,62	0,65	0,57	0,54
$F$		0,369	0,274	0,396	0,448
EBCT, min		4,52	4,52	4,52	4,52
$h_Z$ , cm		3,99	4,87	4,18	3,91
$\frac{H}{h_Z}$		1,00	0,82	0,96	1,02

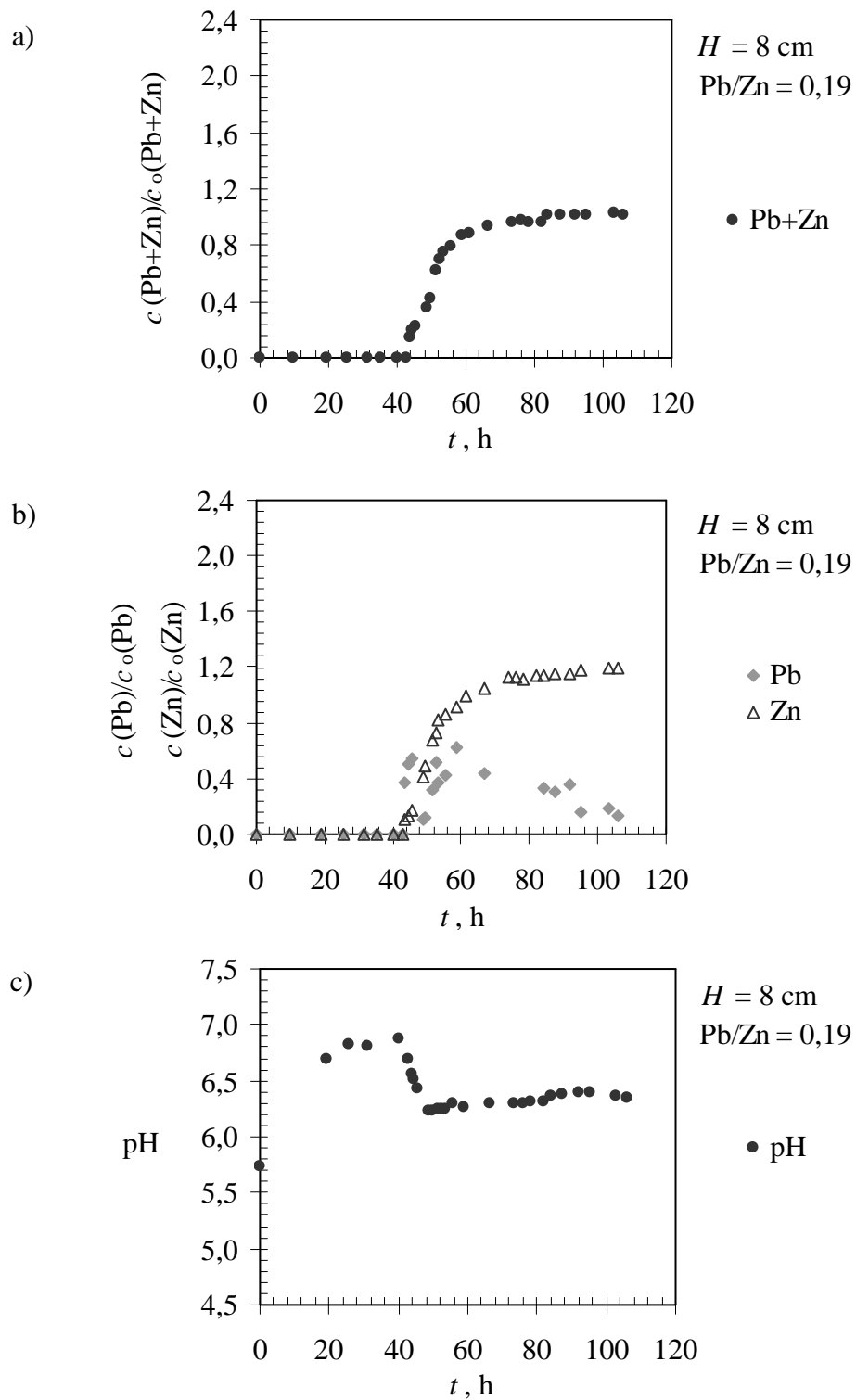
### 5.2.1.2. Rezultati za visinu sloja zeolita $H = 8$ cm za različite Pb/Zn omjere u ulaznoj otopini

Iz krivulje proboja na slici 5.5.a za najmanji Pb/Zn omjer od 0,19 uočava se porast ukupne koncentracije iona od točke proboja do točke iscrpljenja. Nakon iscrpljenja koncentracija u efluentu lagano raste te neznatno premašuje vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.5.b uočava se istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja, a zatim nagli rast

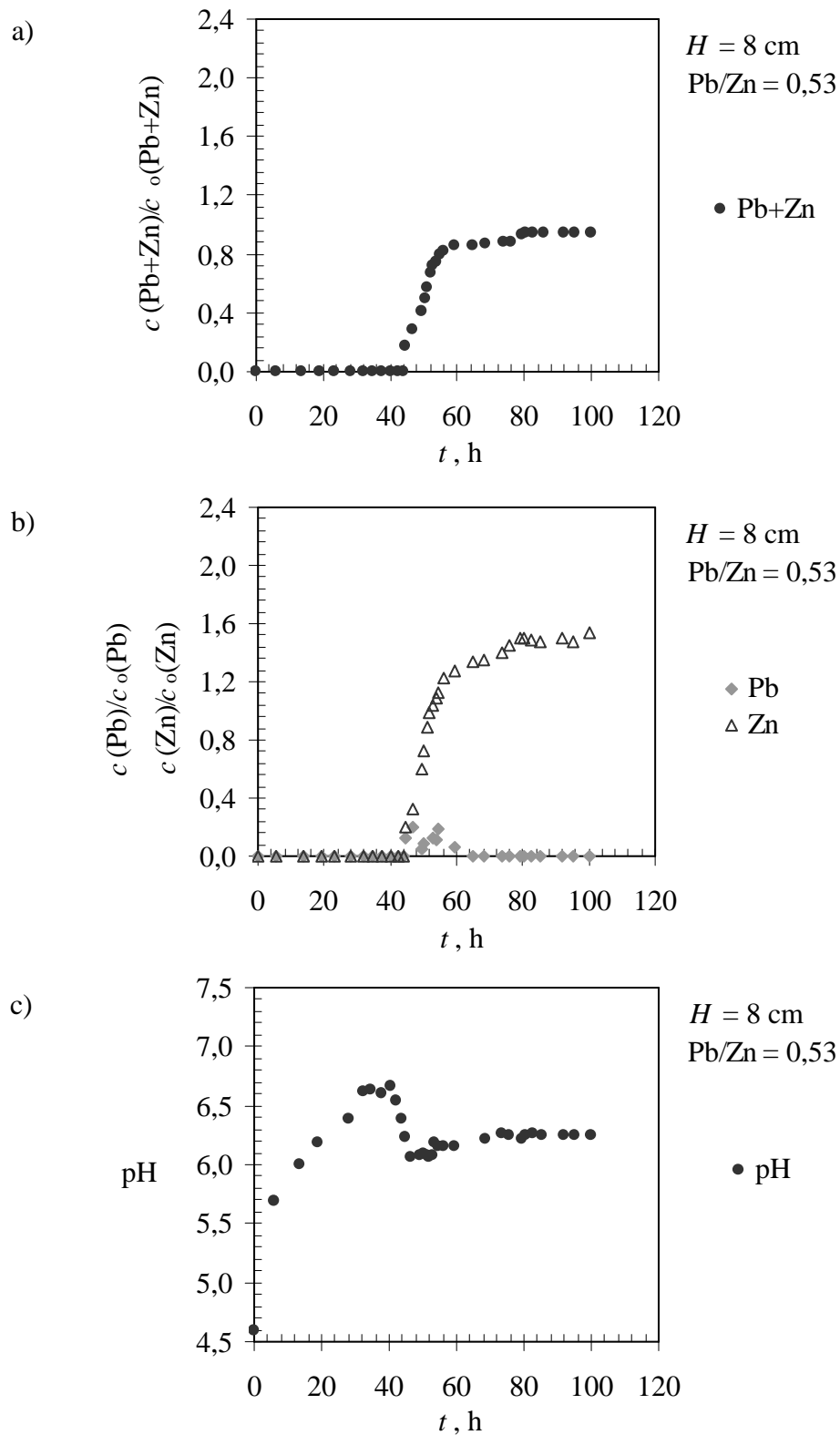
njihovih koncentracija u efluentu. Koncentracija Pb iona ne dostiže vrijednost koncentracije u influentu pa je za olovo maksimalna vrijednost  $c/c_0 = 0,62$ . Koncentracija Zn iona neprekidno raste i premašuje koncentraciju u influentu, te je za cink maksimalna vrijednost  $c/c_0 = 1,19$ . Krivulje se razdvajaju pri  $c/c_0 \approx 0,5$  pa je za pretpostaviti da od toga trenutka dolazi do zamjene cinka vezanog na zeolitu olovom iz otopine.

Za ulaznu otopinu s Pb/Zn omjerom od 0,53 dobivena je krivulja proboja prikazana na slici 5.6.a. U točki proboja pojavljuju se prvi ioni Pb i Zn u efluentu, a nakon proboja njihova koncentracija raste do točke iscrpljenja. Nakon iscrpljenja sloja zeolita koncentracija u efluentu lagano raste, ali ne premašuje vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.6.b uočava se istovremeno vezanje iona Pb i Zn do točke proboja. Koncentracija Zn iona u efluentu raste naglo i neprekidno, te  $c/c_0$  za cink u točki iscrpljenja dostiže vrijednost od 1,5 što se može objasniti efektom istiskivanja. Koncentracija Pb iona u efluentu neznatno raste nakon točke proboja. Dvadesetak sati poslije njegova je koncentracija u efluentu jednaka nuli što znači da su se svi Pb ioni prisutni u ulaznoj otopini i vezali. Koncentracija Pb iona ne dostiže očekivanu vrijednost koncentracije u influentu pa je za olovo maksimalna vrijednost  $c/c_0 \approx 0,2$ . Pri toj vrijednosti dolazi do razdvajanja krivulja nakon čega krivulja za Zn prati tijek rasta ukupne krivulje, dok koncentracija Pb opada do vrijednosti nula.

Za približno ekvimolarnu ulaznu otopinu s Pb/Zn omjerom od 1,07 dobivena je krivulja na slici 5.7.a iz koje se vidi porast ukupne koncentracije iona (Pb+Zn) u efluentu od proboja do točke iscrpljenja. Nakon iscrpljenja koncentracija u efluentu lagano opada i ne premašuje vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.7.b vidi se istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja, nakon koje koncentracija Zn iona u efluentu raste naglo i znatno iznad koncentracije u influentu, dok koncentracija Pb iona raste neznatno. To nije očekivano jer je koncentracija Pb i Zn iona u ulaznoj otopini približno jednaka. Maksimalna vrijednost  $c/c_0$  za olovo iznosi 0,1, a za cink 1,89 što znači da je došlo do zamjene cinka olovom. Do razdvajanja krivulja dolazi odmah nakon proboja iona.



Slika 5.5. Krivulje proboga za visinu sloja  $H = 8 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 0,19$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



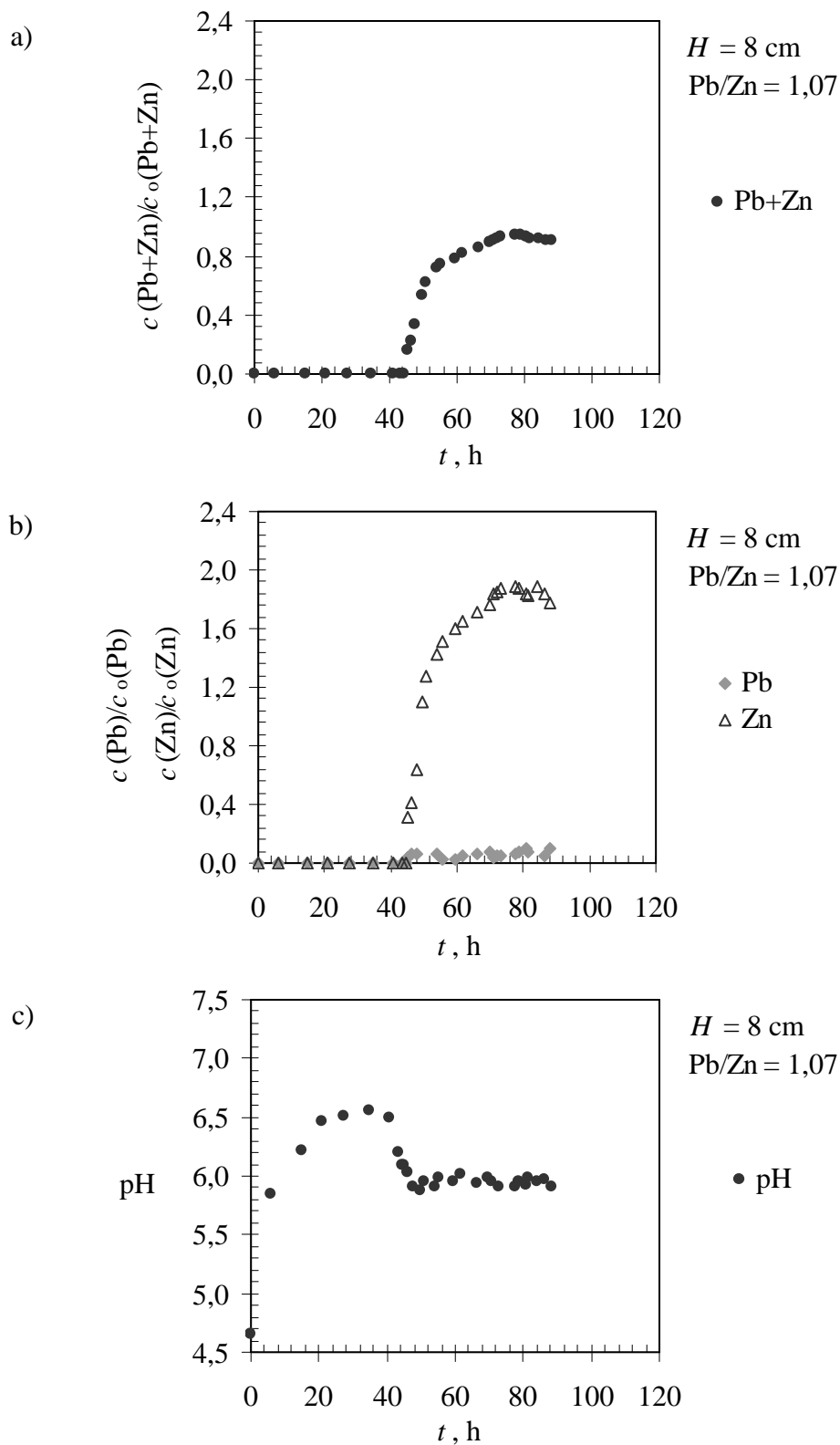
Slika 5.6. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 8 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 0,53$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

Za ulaznu otopinu s najvećim Pb/Zn omjerom od 2,15 ukupna krivulja proboja prikazana je na slici 5.8.a. Koncentracija Pb i Zn iona u efluentu raste naglo od točke proboja do točke iscrpljenja, nakon koje raste lagano te dostiže maksimalnu vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.8.b zapaža se potpuno drugačija tendencija rasta od ukupne krivulje. Koncentracija Zn iona u efluentu raste naglo, približno 22 sata nakon proboja dostiže maksimalnu vrijednost  $c/c_0 = 2,34$ , a zatim naglo opada. Koncentracija Pb iona u efluentu najprije raste polagano, a zatim naglo od trenutka kada koncentracija Zn iona počinje opadati. Krivulje se razdvajaju odmah nakon proboja iona, a nakon više od 100 sati od početka eksperimenta gotovo se spajaju u području vrijednosti  $c/c_0 = 1$ .

Promatrajući ukupne krivulje proboja na slikama 5.5.a, 5.6.a, 5.7.a i 5.8.a za visinu sloja zeolita od 8 cm, i rezultate u tablici 5.2., uočava se mala razlika u pojavi točke proboja s porastom Pb/Zn omjera. Vrijeme pojave točke iscrpljenja te volumeni obrađene otopine do točke proboja i iscrpljenja blago rastu s Pb/Zn omjerom, osim za Pb/Zn = 0,53. Iz pojedinačnih krivulja proboja na slikama 5.5.b, 5.6.b, 5.7.b i 5.8.b uočava se ranije razdvajanje krivulja s porastom Pb/Zn omjera, a time i veća razlika u koncentraciji Pb i Zn iona u efluentu, što je posebice značajno za približno ekvimolarnu otopinu s Pb/Zn omjerom od 1,07. Efekt istiskivanja Zn iona uočen je i za otopinu s najmanjom koncentracijom Pb iona, a izraženiji je s porastom Pb/Zn omjera.

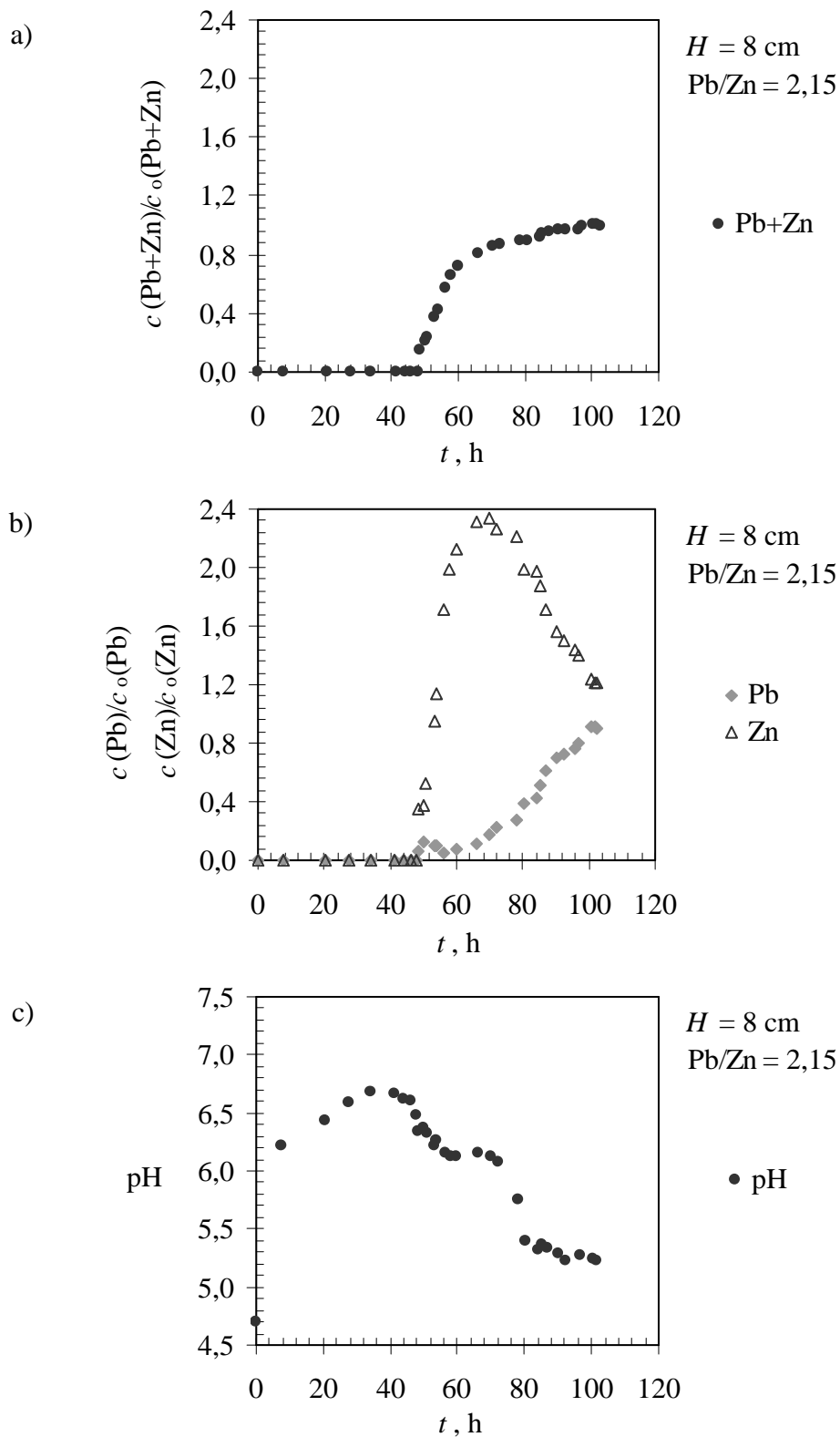
### **Parametri krivulja proboja za $H = 8$ cm**

Izračunati parametri krivulja proboja za visinu sloja zeolita od 8 cm prikazani su u tablici 5.2. Uočava se porast vrijednosti ukupnog kapaciteta u točki proboja  $q_B(\text{Pb}+\text{Zn})$  s porastom Pb/Zn omjera. Omjeri kapaciteta za pojedinačne ione u točki proboja  $q_B(\text{Pb})/q_B(\text{Zn})$  rastu porastom Pb/Zn omjera i gotovo su im identični, što potvrđuje da se do točke proboja ioni Pb i Zn vežu istovremeno i razmjerno njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini. Kapaciteti u točki iscrpljenja  $q_E(\text{Pb}+\text{Zn})$  blago rastu s Pb/Zn omjerom. Omjeri kapaciteta za pojedinačne ione u točki iscrpljenja  $q_E(\text{Pb})/q_E(\text{Zn})$ , značajno su veći od Pb/Zn omjera i rastu porastom koncentracije Pb iona u ulaznoj otopini. To potvrđuje efekt istiskivanja Zn iona čak i za najmanji Pb/Zn omjer. Omjer  $q_E(\text{Pb})/q_E(\text{Zn})$  za otopinu s Pb/Zn = 2,15 je čak 6,3 puta veći od  $q_B(\text{Pb})/q_B(\text{Zn})$ , odnosno od Pb/Zn omjera u ulaznoj otopini. Efikasnost kolone  $\eta$  ima bliske vrijednosti za sve Pb/Zn omjere kao i visina zone prijenosa tvari,  $h_Z$ , koja je otprilike upola manja od visine sloja  $H$ .



Slika 5.7. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 8 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 1,07$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.





Slika 5.8. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 8 \text{ cm}$  i  $Pb/Zn = 2,15$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

Tablica 5.2. Parametri krivulja proboja za visinu sloja zeolita  $H = 8$  cm.

		Pb/Zn			
		0,19	0,53	1,07	2,15
$t_B$ , h		43,67	44,67	45,25	48,50
$V_B$ , l		2,62	2,68	2,72	2,91
$t_E$ , h		73,58	80,33	77,50	85,25
$V_E$ , l		4,42	4,82	4,65	5,12
$q_B$ , mmol/g	Pb+Zn	0,404	0,426	0,430	0,459
	Pb	0,066	0,148	0,223	0,314
	Zn	0,338	0,278	0,207	0,146
$\frac{q_B(\text{Pb})}{q_B(\text{Zn})}$		0,195	0,532	1,077	2,151
$q_E$ , mmol/g	Pb+Zn	0,487	0,515	0,512	0,564
	Pb	0,099	0,275	0,390	0,525
	Zn	0,388	0,240	0,122	0,039
$\frac{q_E(\text{Pb})}{q_E(\text{Zn})}$		0,255	1,145	3,196	13,462
$\eta$		0,83	0,83	0,84	0,82
$F$		0,265	0,243	0,246	0,275
EBCT, min		9,04	9,04	9,04	9,04
$h_Z$ , cm		4,64	5,35	4,85	5,02
$\frac{H}{h_Z}$		1,72	1,50	1,65	1,59

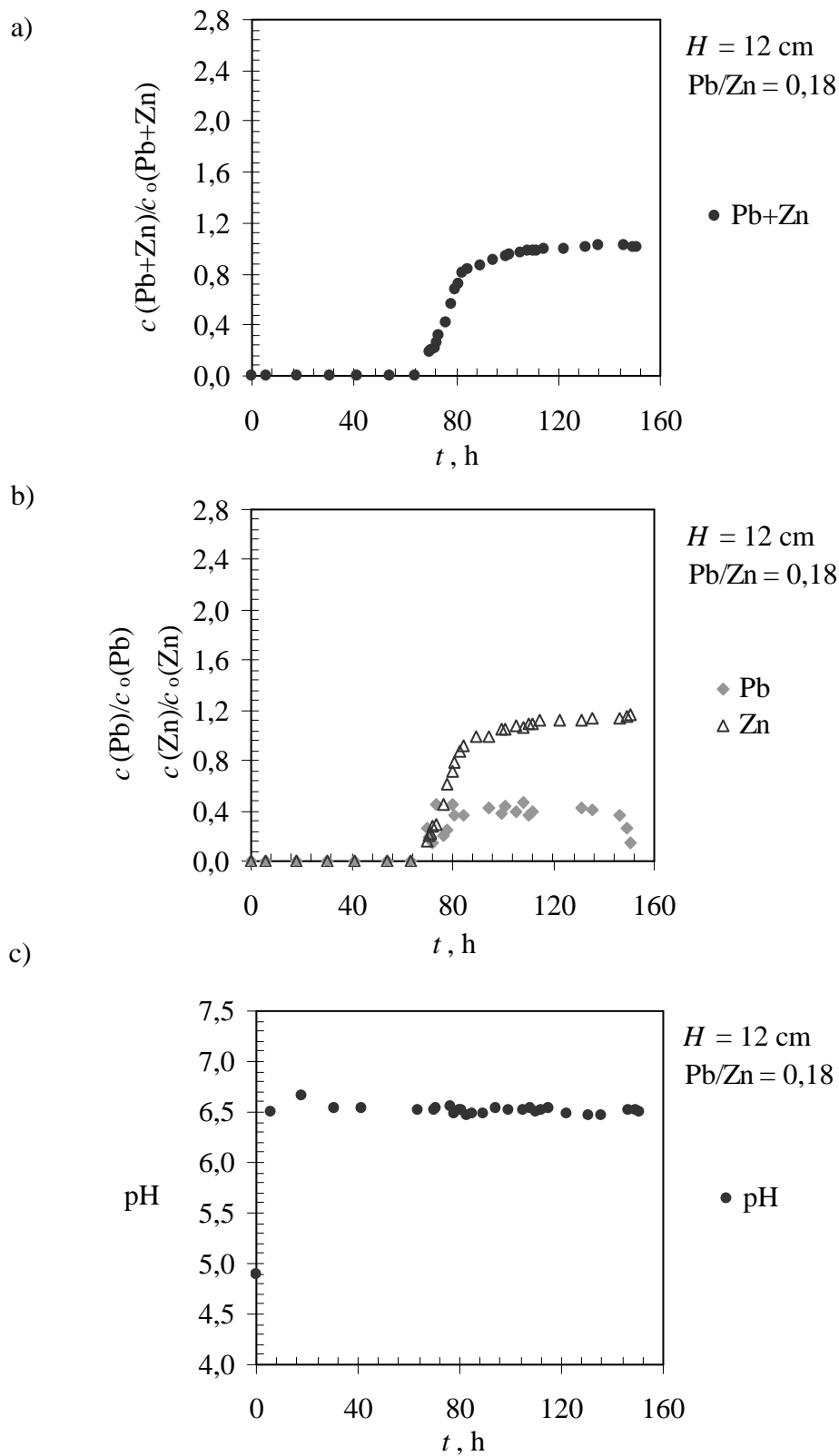
### 5.2.1.3. Rezultati za visinu sloja zeolita $H = 12$ cm za različite Pb/Zn omjere u ulaznoj otopini

Krivulja proboja za ulaznu otopinu s najmanjim Pb/Zn omjerom od 0,18 prikazana je na slici 5.9.a. Uočava se porast ukupne koncentracije Pb i Zn iona u efluentu od točke proboja do točke iscrpljenja. Nakon iscrpljenja koncentracija lagano raste približno sljedeća 22 sata nakon čega jedva premašuje vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.9.b vidi se

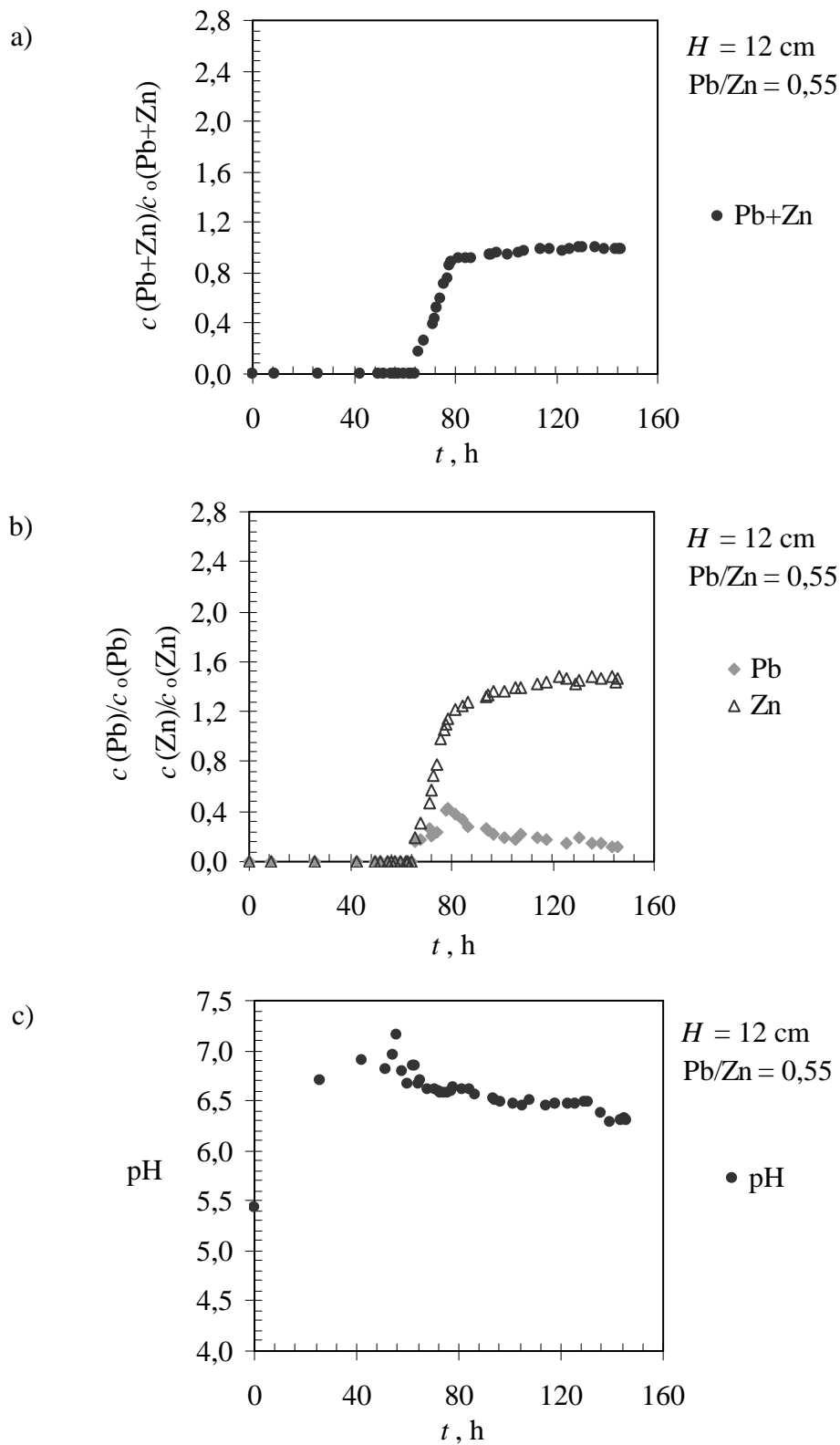
istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja, a zatim rast njihovih koncentracija. Koncentracija Pb iona raste, ali ne dostiže vrijednost koncentracije u influentu, pa je za olovo maksimalna vrijednost  $c/c_0 = 0,47$ . Nakon približno 46 sati od pojave iscrpljenja sloja zeolita koncentracija Pb iona naglo opada. Koncentracija Zn iona neprekidno raste u skladu s porastom ukupne koncentracije, i već u točki iscrpljenja premašuje koncentraciju u influentu, te je za cink  $c/c_0 = 1,05$ . Krivulje se razdvajaju pri  $c/c_0 \approx 0,45$ , te je za pretpostaviti da dolazi do zamjene cinka vezanog na zeolitu olovom iz otopine.

Prema krivulji proboja za Pb/Zn omjer od 0,55, prikazanoj na slici 5.10.a uočava se nagli porast koncentracije Pb i Zn iona u efluentu od točke proboja do točke iscrpljenja, nakon koje koncentracija lagano raste i jedva dostiže vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.10.b zapaža se istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja. Koncentracija Zn iona u efluentu neprekidno raste te je za cink približno 11 sati od pojave točke proboja  $c/c_0 > 1$ , a do kraja eksperimenta dostiže vrijednost od 1,47. Koncentracija Pb iona u efluentu nakon proboja raste, a zatim opada od trenutka kada je Zn dostigao vrijednost koncentracije u influentu. Do razdvajanja krivulja dolazi pri  $c/c_0 \approx 0,3$  pa je za pretpostaviti da je došlo do efekta istiskivanja cinkovih iona vezanih na zeolitu ionima olova iz otopine.

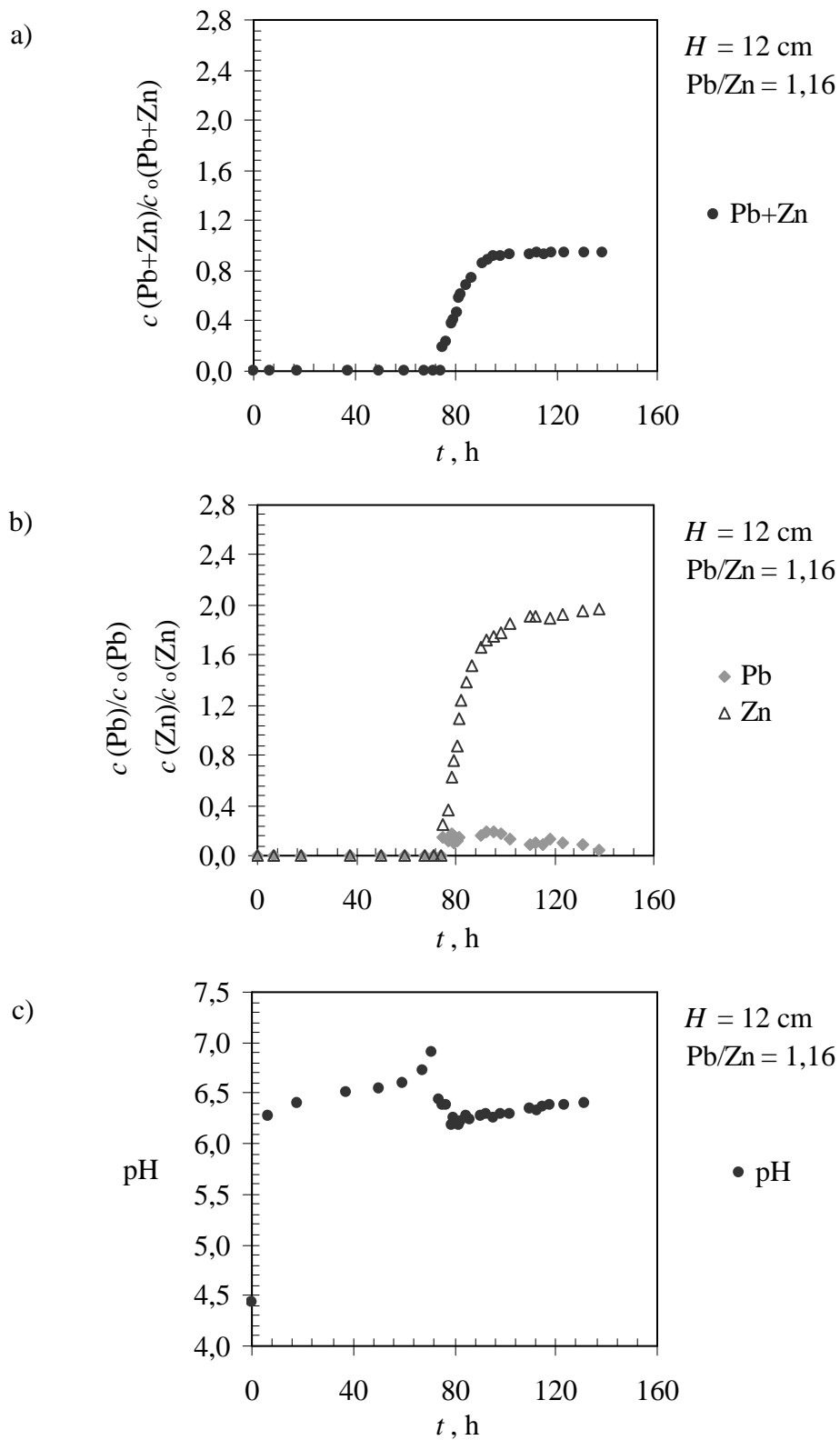
Iz krivulje proboja na slici 5.11.a za približno ekvimolarnu ulaznu otopinu s Pb/Zn omjerom od 1,16 uočava se porast ukupne koncentracije iona Pb i Zn u efluentu od točke proboja do iscrpljenja sloja zeolita. Nakon točke iscrpljenja koncentracija lagano raste i ne premašuje vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.11.b zapaža se istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja. Koncentracija iona Zn u efluentu raste i premašuje koncentraciju u influentu već približno 6 sati nakon proboja, a do kraja eksperimenta  $c/c_0$  za cink iznosi čak 1,97. Koncentracija iona Pb u efluentu ne dostiže vrijednost koncentracije u influentu, te je maksimalna vrijednost  $c/c_0$  za olovo svega  $\approx 0,19$ . Iako se radi o otopini s približno jednakom koncentracijom Pb i Zn iona, došlo je do velikog skoka koncentracije Zn iona u efluentu. Pretpostavlja se da je razlog tome efekt istiskivanja cinka olovom.



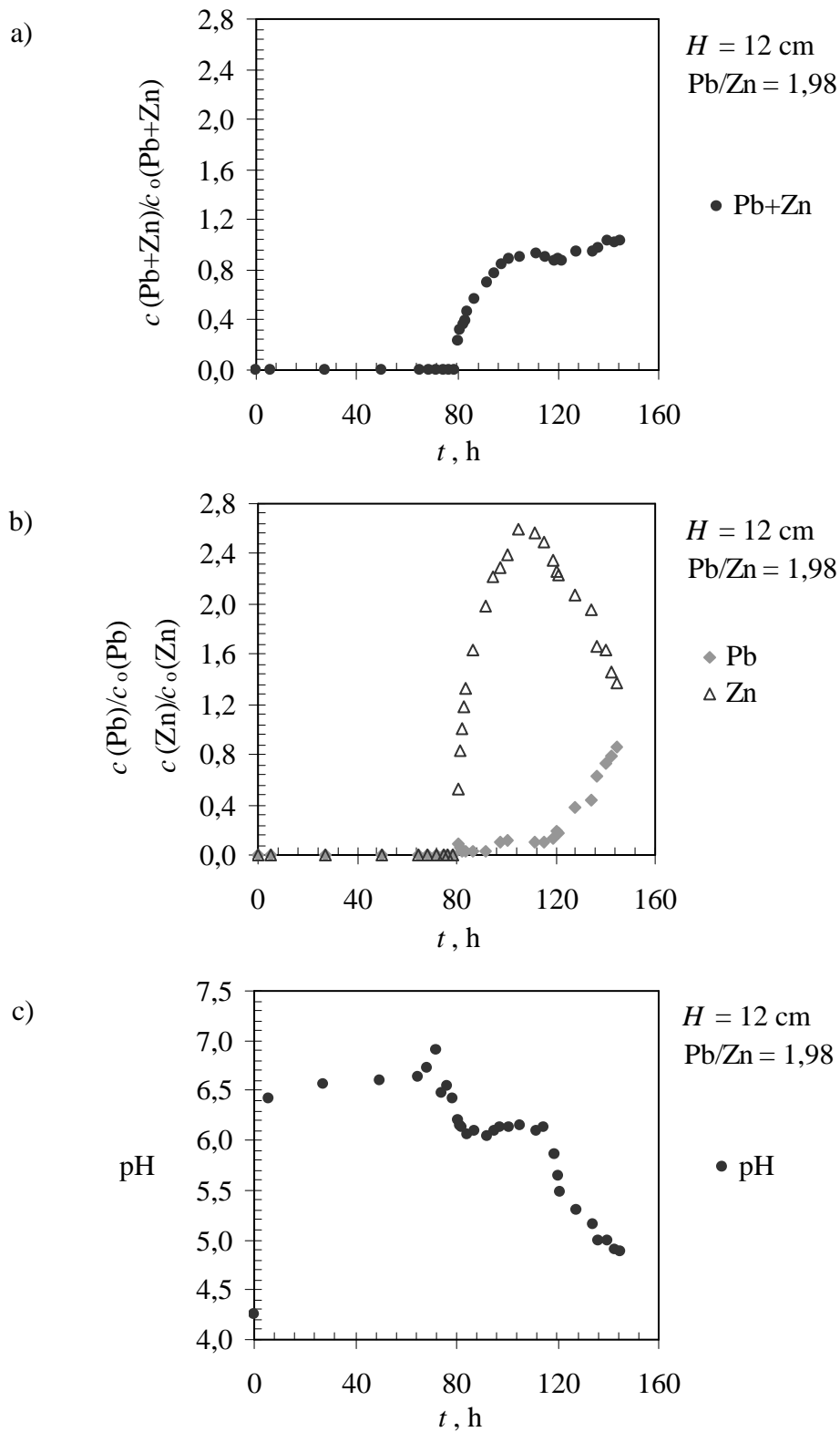
Slika 5.9. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 12 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 0,18$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



Slika 5.10. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 12 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 0,55$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



Slika 5.11. Krivulje proboga za visinu sloja zeolita  $H = 12 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 1,16$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



Slika 5.12. Krivulje proboja za visinu sloja zeolita  $H = 12 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 1,98$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

Krivulja proboja za najveći Pb/Zn omjer od 1,98 prikazana na slici 5.12.a. pokazuje porast koncentracije Pb i Zn iona u efluentu od proboja iona do točke iscrpljenja. Nakon iscrpljenja sloja zeolita koncentracija opada, a približno 16 sati nakon počinje rasti i premašuje vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz krivulja na slici 5.12.b primjećuje se potpuno drugačija tendencija rasta od ukupne krivulje. Koncentracija Zn iona u efluentu raste naglo do točke iscrpljenja u kojoj dostiže vrijednost  $c/c_0 = 2,6$ , nakon koje naglo opada. Koncentracija Pb iona u efluentu najprije polagano raste, a potom naglo od trenutka kada koncentracija Zn iona počinje opadati. Pri završetku eksperimenta krivulje imaju tendenciju spajanja u području vrijednosti  $c/c_0 = 1,0$ .

Iz krivulja proboja na slikama 5.9.a, 5.10.a, 5.11.a i 5.12.a za visinu sloja zeolita od 12 cm i iz parametara prikazanih u tablici 5.3. uočava se da s porastom Pb/Zn omjera u influentu dolazi do kasnije pojave točke proboja i točke iscrpljenja, te do primjetnijeg porasta volumena obrađene otopine do točke proboja i iscrpljenja, izuzev za Pb/Zn = 0,55. Iz pojedinačnih krivulja proboja na slikama 5.9.b, 5.10.b, 5.11.b i 5.12.b uočava se ranije razdvajanje krivulja s porastom Pb/Zn omjera, i veća razlika u koncentraciji Pb i Zn iona u efluentu. Efekt istiskivanja Zn iona prisutan je i za otopinu s najmanjim Pb/Zn omjerom, a izraženiji je s porastom Pb/Zn omjera.

### **Parametri krivulja proboja za $H = 12$ cm**

Promatrajući izračunate parametre krivulja proboja iz tablice 5.3., ukupni kapacitet u točki proboja  $q_B(\text{Pb}+\text{Zn})$  raste s Pb/Zn omjerom, osim za otopinu s Pb/Zn = 0,55. Omjeri kapaciteta za pojedinačne ione u točki proboja  $q_B(\text{Pb})/q_B(\text{Zn})$  gotovo su jednaki Pb/Zn omjerima u ulaznim otopinama, što znači da se ioni Pb i Zn do točke proboja vežu istovremeno. Kapacitet u točki iscrpljenja  $q_E(\text{Pb}+\text{Zn})$  raste s Pb/Zn omjerom osim malog odstupanja za Pb/Zn = 0,55. Omjeri kapaciteta za pojedinačne ione u točki iscrpljenja  $q_E(\text{Pb})/q_E(\text{Zn})$  rastu porastom Pb/Zn omjera i u odnosu na  $q_B(\text{Pb})/q_B(\text{Zn})$  su veći što je veća koncentracija Pb iona u ulaznoj otopini. To potvrđuje efekt istiskivanja cinka olovom. Efikasnost kolone  $\eta$  ima bliske vrijednosti i blago raste pri višim Pb/Zn omjerima, što je u skladu s visinom zone prijenosa tvari  $h_Z$ .



Tablica 5.3. Parametri krivulja proboja za visinu sloja zeolita  $H = 12$  cm.

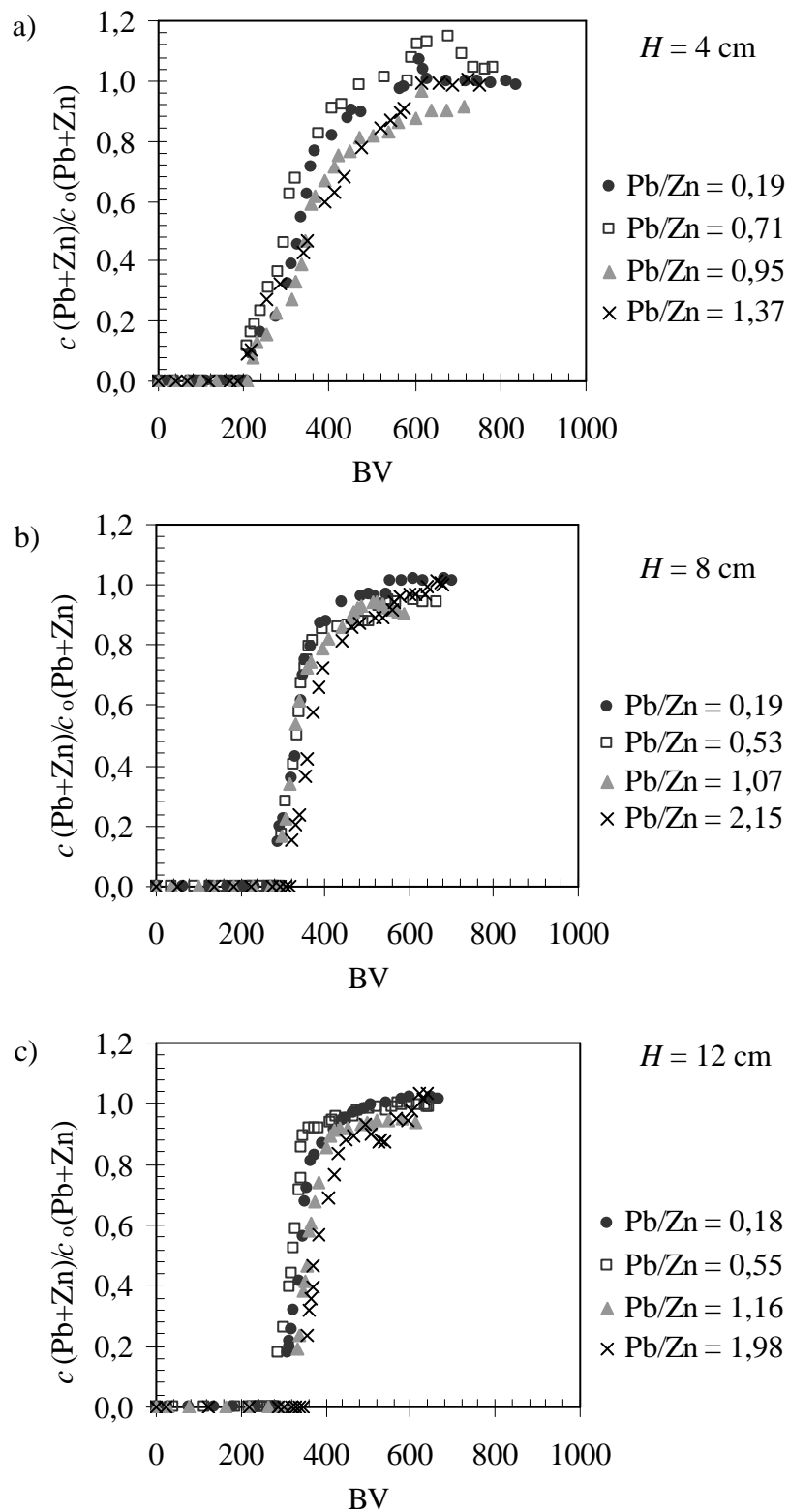
		Pb/Zn			
		0,18	0,55	1,16	1,98
$t_B$ , h		69,83	65,33	75,08	80,42
$V_B$ , l		4,19	3,92	4,51	4,83
$t_E$ , h		99,58	94,33	101,83	111,83
$V_E$ , l		5,98	5,66	6,11	6,71
$q_B$ , mmol/g	Pb+Zn	0,461	0,436	0,508	0,524
	Pb	0,071	0,156	0,273	0,349
	Zn	0,390	0,280	0,235	0,175
$\frac{q_B(\text{Pb})}{q_B(\text{Zn})}$		0,182	0,557	1,162	1,994
$q_E$ , mmol/g	Pb+Zn	0,522	0,494	0,562	0,581
	Pb	0,092	0,209	0,361	0,482
	Zn	0,430	0,285	0,201	0,099
$\frac{q_E(\text{Pb})}{q_E(\text{Zn})}$		0,214	0,733	1,796	4,868
$\eta$		0,88	0,88	0,90	0,90
$F$		0,298	0,278	0,288	0,269
EBCT, min		13,56	13,56	13,56	13,56
$h_Z$ , cm		4,54	4,74	3,88	4,24
$\frac{H}{h_Z}$		2,64	2,53	3,09	2,83

Prema rezultatima prikazanim u tablicama 5.1.- 5.3., za sve ispitane visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere, omjeri kapaciteta za olovo i cink u točki proboja  $q_B(\text{Pb})/q_B(\text{Zn})$  jednaki su Pb/Zn omjerima u ulaznim otopinama. To potvrđuje da se Pb i Zn do točke proboja vežu istovremeno. Omjeri kapaciteta za Pb i Zn u točki iscrpljenja  $q_E(\text{Pb})/q_E(\text{Zn})$ , veći su od Pb/Zn omjera u ulaznim otopinama za sve tri visine sloja zeolita, i ta je razlika značajnija s povećanjem Pb/Zn omjera. To objašnjava veliku razliku u koncentraciji iona Pb i Zn u efluentu. Velika razlika u vrijednosti kapaciteta za pojedinačne Pb i Zn ione u

točki iscrpljenja potvrđuje veću selektivnost klinoptilolita prema Pb ionima. Naime, svojstva silikatnih zeolita kao što je klinoptilolit ovise o entalpiji hidratacije kationa koji se izmjenjuju. Klinoptilolit uglavnom preferira katione s manjom entalpijom hidratacije ( $\text{Pb}^{2+}$  umjesto  $\text{Zn}^{2+}$ )<sup>47,141,142</sup>. Zbog toga ioni Pb iz ulazne otopine zamjenjuju već vezane ione Zn u sloju zeolita, istiskuju ih i zauzimaju većinu mjesta u strukturi, čak i za cikluse u kojima je olovo u influentu prisutno u znatno manjoj koncentraciji u odnosu na cink. Iz pojedinačnih krivulja proboja na slikama 5.1.-5.12. pod b, za sve Pb/Zn omjere i visine sloja zeolita primjećuje se da skok koncentracije Zn iona u efluentu raste s Pb/Zn omjerom, tj. s porastom koncentracije Pb iona u influentu, a najizraženiji je za visinu sloja zeolita od 12 cm. Efekt istiskivanja čini proces uklanjanja iona iz višekomponentnih otopina vrlo složenim, a uočen je i u drugim sustavima s različitom selektivnošću ionskog izmjenjivača prema izmjenjivim ionima<sup>101,143-146</sup>. Promatrajući pojedinačne krivulje proboja za sve ispitane visine sloja zeolita za pretpostaviti je da se zamjena cinka olovom događa između točke proboja i točke iscrpljenja, a izraženija je za veće Pb/Zn omjere u ulaznoj otopini i za veće visine sloja zeolita. Navedene pretpostavke potvrdit će se analizom rezultata ciklusa regeneracije.

#### 5.2.1.4. Utjecaj Pb/Zn omjera na krivulje proboja za svaku visinu sloja zeolita

Za svaku visinu sloja zeolita napravljena je usporedba ukupnih krivulja proboja za sva četiri Pb/Zn omjera u ulaznoj otopini kao ovisnost  $c(\text{Pb}+\text{Zn})/c_0(\text{Pb}+\text{Zn})$  o BV. Iz slike 5.13.a za visinu sloja zeolita od 4 cm uočava se pojava točke proboja i točke iscrpljenja u isto vrijeme za sve Pb/Zn omjere. Za pojedine radne cikluse koncentracija u efluentu nakon iscrpljenja premašuje očekivanu vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Iz slike 5.13.b za visinu sloja zeolita od 8 cm uočava se mala razlika u pojavi točke proboja i točke iscrpljenja s porastom Pb/Zn omjera, kao i vrijednosti  $c/c_0 > 1$  za pojedine krivulje. Iz slike 5.13.c za visinu sloja zeolita od 12 cm zapaža se primjetnije razdvajanje krivulja, a time i razlika u pojavi točke proboja i točke iscrpljenja za sve Pb/Zn omjere. Što je Pb/Zn omjer veći, proboj i iscrpljenje postižu se kasnije uz iznimku Pb/Zn = 0,55. Također se za pojedine krivulje uočavaju vrijednosti  $c/c_0 > 1$ . Porastom visine sloja zeolita postižu se manje vrijednosti  $c/c_0$  za ukupne krivulje i blago razdvajanje krivulja. Također, točka proboja i točka iscrpljenja su bliže jedna drugoj pa krivulje postaju strmije i imaju bolji oblik, što je potvrđeno porastom  $\eta$ ,  $h_Z$  i  $H/h_Z$ , te smanjenjem parametra F.

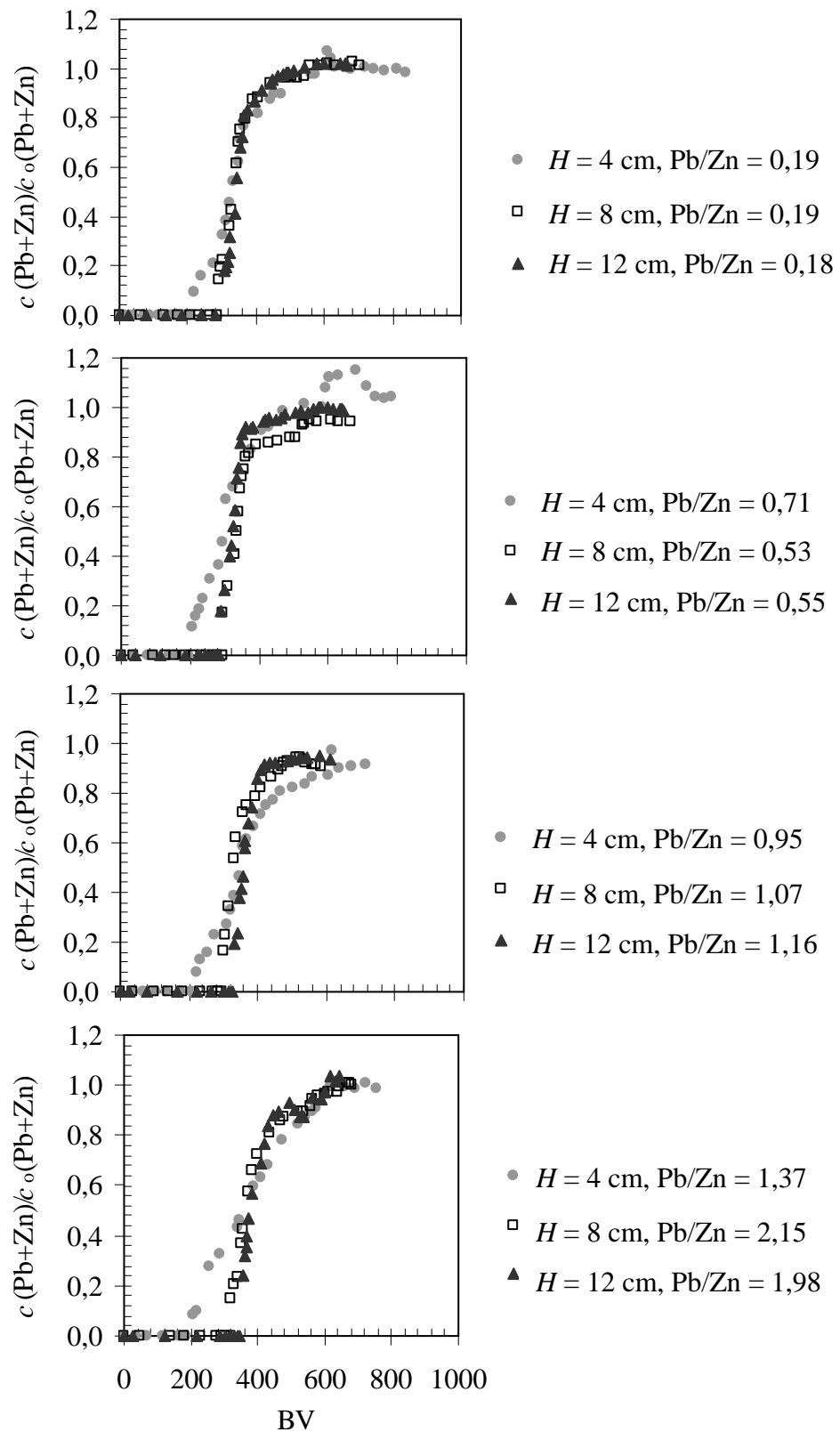


Slika 5.13. Utjecaj Pb/Zn omjera u ulaznoj otopini na ukupne krivulje proboga izražen kao ovisnost  $c/c_o$  o BV na visinama sloja zeolita: a)  $H = 4$  cm, b)  $H = 8$  cm i c)  $H = 12$  cm.

### 5.2.1.5. Utjecaj visine sloja zeolita na krivulje proboja za svaki Pb/Zn omjer

S ciljem razmatranja utjecaja visine sloja zeolita na efikasnost uklanjanja olovovih i cinkovih iona iz binarnih vodenih otopina, na slici 5.14. međusobno su uspoređene ukupne krivulje proboja za svaki Pb/Zn omjer u ulaznoj otopini za visine sloja zeolita od 4, 8 i 12 cm, kao ovisnost  $c(\text{Pb}+\text{Zn})/c_0(\text{Pb}+\text{Zn})$  o BV.

Iz krivulja proboja na slici 5.14. kao i iz rezultata u tablicama 5.1.-5.3. vidi se da se za sve Pb/Zn omjere porastom visine sloja zeolita obradi veći volumen otopine, te se točka proboja i točka iscrpljenja pojavljuju kasnije. Tako je volumen obrađene otopine do točke proboja  $V_B$ , za visine sloja zeolita od 8 i 12 cm, za više od 2, odnosno 3 puta veći od  $V_B$  za visinu od 4 cm, a  $V_E$  za 1,8, odnosno 2,3 puta. To se događa zbog veće mase zeolita u koloni što osigurava dulje vrijeme kontakta između sloja zeolita kao čvrste faze i ulazne otopine kao tekuće faze, a koje se izražava preko vremena kontakta EBCT opisanog jednačinom (2-22). Prema toj jednačini vrijeme kontakta je kraće što je linearna brzina otopine kroz sloj veća, tj. što je protok otopine veći. Budući da su protok i linearna brzina ulazne otopine jednaki u svim eksperimentima, vrijednosti EBCT su proporcionalne visini sloja zeolita. Prema rezultatima prikazanim u tablicama 5.1.-5.3., visina zone prijenosa tvari  $h_Z$  približno je jednaka na svim visinama sloja zeolita, pa je broj jedinica prijenosa tvari  $H/h_Z$  na visini od 12 cm za oko tri puta veći nego na visini od 4 cm. To osigurava dulje vrijeme kontakta, a time i veću mogućnost zamjene iona. Iz toga je razloga istjerivanje cinka olovom najizraženije za  $H = 12$  cm, što potvrđuju pojedinačne krivulje proboja prikazane na slikama od 5.1. do 5.12. pod b kao i vrijednosti  $c/c_0$  za cink. Također, na temelju rezultata prikazanih u tablicama 5.1.-5.3 uočava se porast efikasnosti kolone  $\eta$  s porastom visine sloja zeolita.



Slika 5.14. Usporedba krivulja proboja za različite visine sloja zeolita i Pb/Zn omjere u ulaznim otopinama.

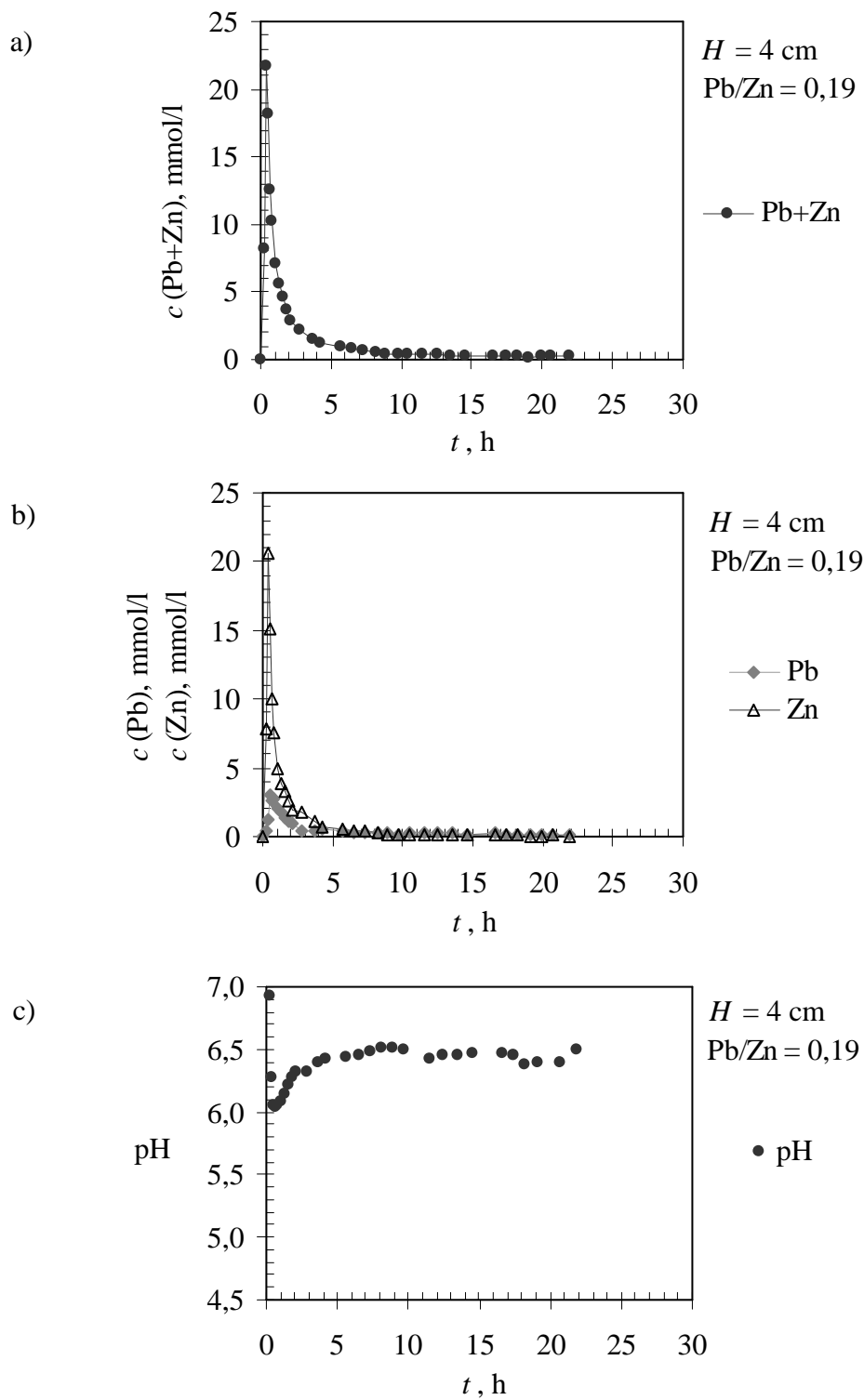
## 5.2.2. Ciklusi regeneracije

Nakon svakog radnog ciklusa provedena je regeneracija sloja zeolita dok koncentracija olovovih i cinkovih iona u izlaznoj otopini (regenerat) postigne vrijednost koncentracije u ulaznoj otopini prethodnog radnog ciklusa, tj. približno 1 mmol/l. Regeneracijom se postiže eluiranje vezanih iona olova i cinka te obnavljanje zeolita za sljedeći radni ciklus, što je vrlo značajno za praktičnu primjenu. Regeneracija je provedena otopinom natrijeva nitrata koncentracije  $c(\text{NaNO}_3) = 176,5$  mmol/l, uz protok od 1 ml/min. Dobiveni rezultati prikazani su krivuljama regeneracije te pH krivuljama na slikama 5.15.-5.26. kao grafička ovisnost  $c$  o vremenu  $t$ , odnosno pH o  $t$ .

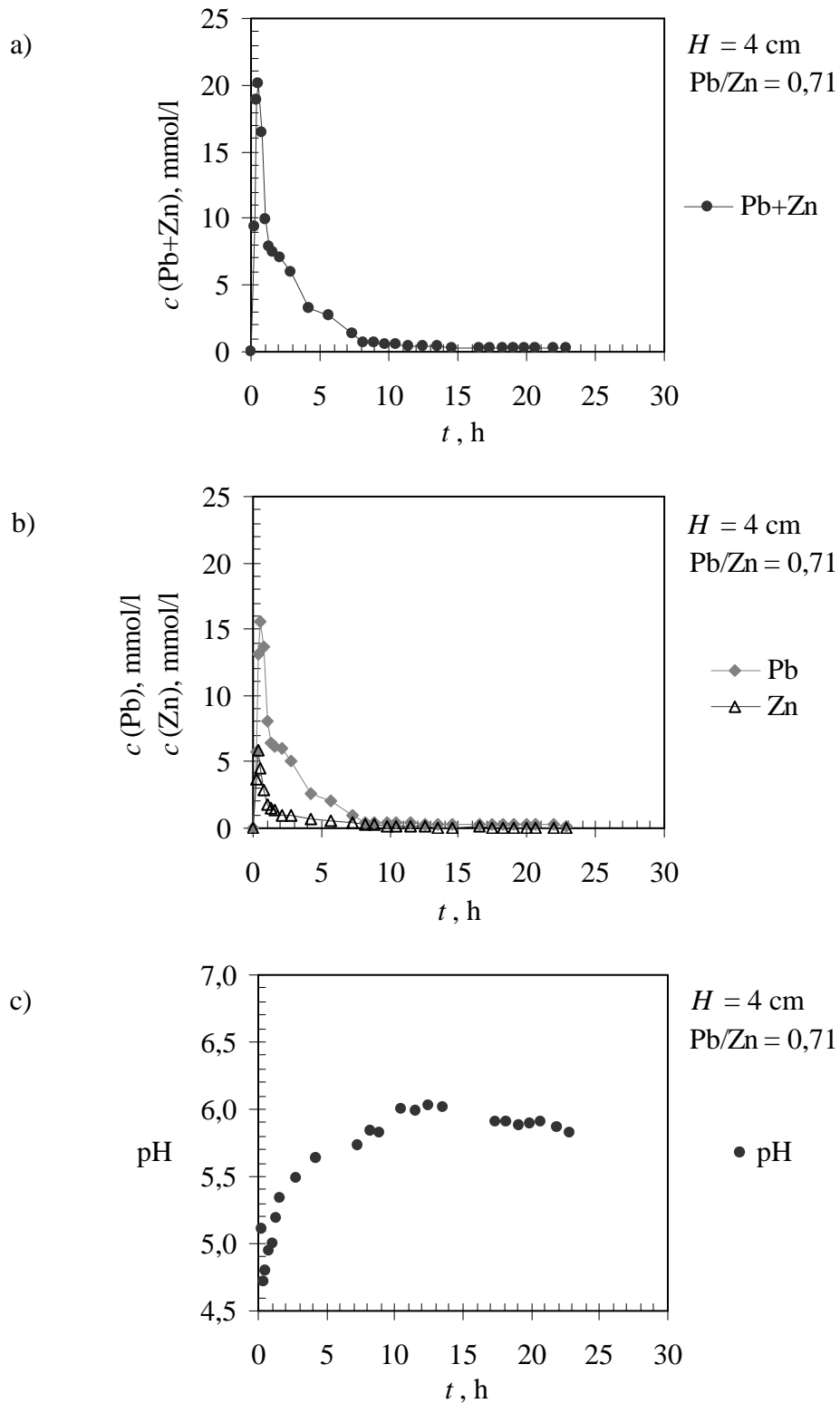
Najznačajniji parametri krivulja regeneracije su: ukupna količina eluiranih  $n_R$  olovovih i cinkovih iona, maksimalna koncentracija iona u efluentu  $c_{\max}$  tijekom regeneracije, stupanj regeneracije  $\alpha_R$ , te koncentracijski faktor CF. Navedeni parametri izračunati su iz jednadžbi (2-23), (2-24) i (2-25) u Općem dijelu, a iz krivulja regeneracije očitane su vrijednosti  $c_{\max}$ , volumena pri postizanju maksimalne koncentracije iona u regeneratu  $V_{c_{\max}}$ , te volumena pri završetku regeneracije  $V_R$ . Vrijednosti parametara krivulja regeneracije za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere prikazane su u tablicama 5.4.-5.6.

### 5.2.2.1. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja $H = 4$ cm

Na slici 5.15.a prikazana je krivulja regeneracije za najmanji Pb/Zn omjer u ulaznoj otopini. Uočava se nagli porast ukupne koncentracije iona (Pb+Zn) u regeneratu, a zatim nagli pa lagani pad kako se regeneracija približava kraju. Regeneracija sloja zeolita je završena kada je ukupna koncentracija Pb i Zn iona u regeneratu  $\leq 1$  mmol/l. Iz krivulja regeneracije na slikama 5.15.a i b vidi se da je maksimum koncentracije eluiranih iona postignut već u prvim minutama procesa, s prvim mililitrima otopine za regeneraciju, što znači da je regeneracija vrlo brz proces. Iz slike 5.15.b zapaža se da krivulja za Zn prati tijek ukupne krivulje i ima puno veći maksimum od krivulje za Pb. To ukazuje da su u većoj količini eluirani ioni cinka, odnosno da je na zeolitu većim dijelom bio vezan Zn.



Slika 5.15. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 4 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 0,19$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



Slika 5.16. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 4 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 0,71$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

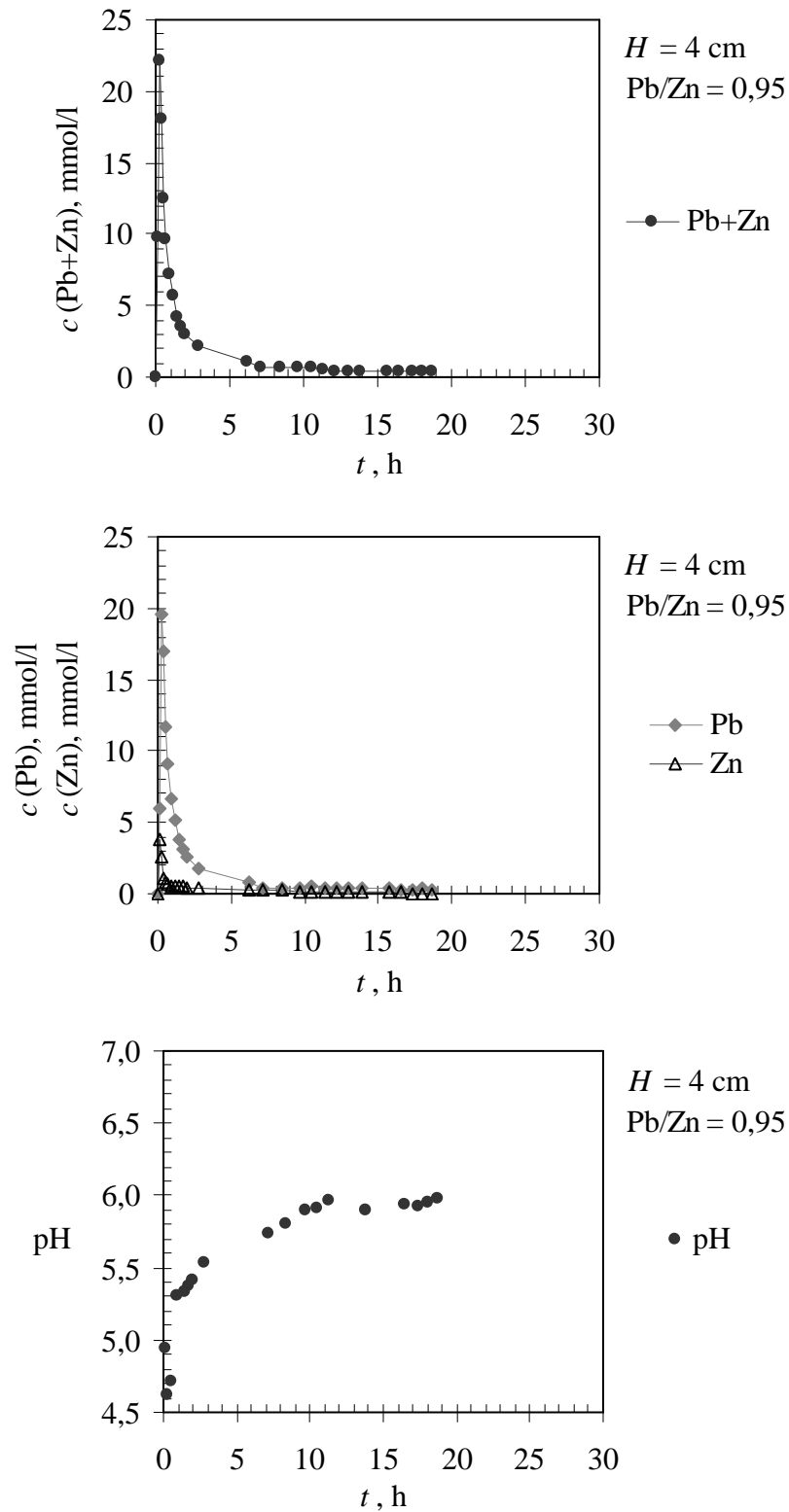


Za ulaznu otopinu s Pb/Zn omjerom od 0,71 dobivena je krivulja regeneracije na slici 5.16.a iz koje se uočava nagli porast ukupne koncentracije eluiranih Pb i Zn iona na samom početku procesa, a zatim nagli pa lagani pad kako se regeneracija približava kraju. Pojedinačne krivulje regeneracije na slici 5.16.b ukazuju na puno veću koncentraciju Pb iona u regeneratu u odnosu na Zn ione, što znači da je na zeolitu većinom bilo vezano olovo. Veća količina Pb iona nije očekivana obzirom da je u ulaznoj otopini radnog ciklusa bio manji udio olova u odnosu na cink. To se može objasniti efektom istiskivanja Zn iona iz sloja zeolita Pb ionima iz ulazne otopine.

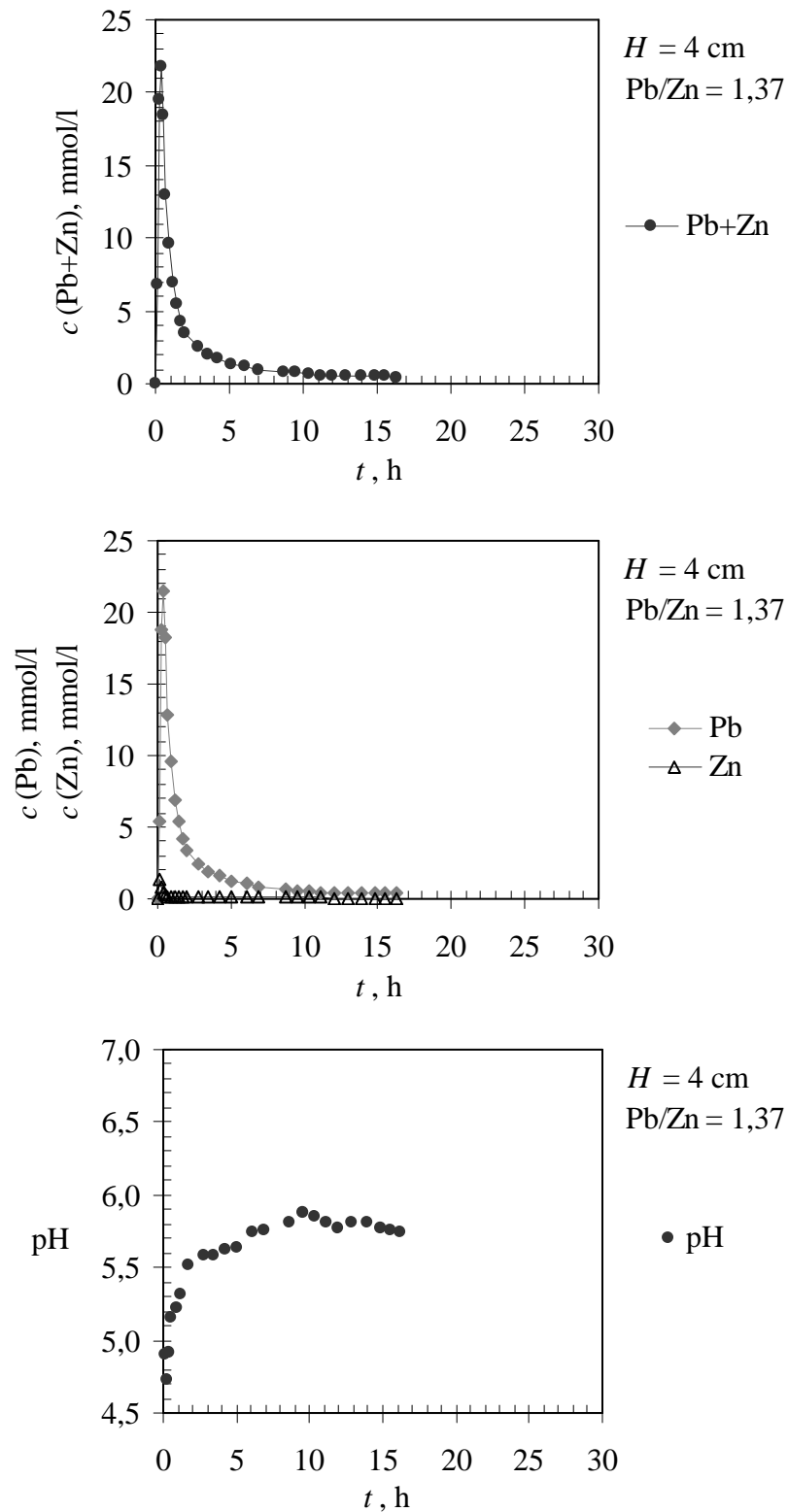
Iz slike 5.17.a koja prikazuje krivulju regeneracije za približno ekvimolarnu otopinu s Pb/Zn omjerom od 0,95 uočava se nagli porast koncentracije iona u regeneratu, a zatim nagli pa lagani pad. Iz slike 5.17.b zapaža se da krivulja za Pb prati tijek ukupne krivulje. Maksimalna koncentracija eluiranog Pb značajno je veća od maksimalne koncentracije eluiranog Zn, što znači da je na zeolitu u većoj količini bilo vezano olovo. Iako se radi o ulaznoj otopini s približno jednakom koncentracijom Pb i Zn iona, u radnom je ciklusu došlo do efekta istiskivanja cinka olovom.

Iz krivulje regeneracije za najveći Pb/Zn omjer od 1,37 prikazane na slici 5.18.a vidi se nagli porast koncentracije iona u regeneratu, a zatim pad s približavanjem završetka regeneracije. Iz slike 5.18.b uočava se da krivulja za Pb potpuno prati tijek ukupne krivulje. Maksimalna koncentracija eluiranog Pb značajno je veća od maksimalne koncentracije eluiranog Zn, što znači da je u sloju zeolita uglavnom bilo vezano olovo.

Iz krivulja regeneracije na slikama 5.15.a, 5.16.a, 5.17.a i 5.18.a za visinu sloja zeolita od 4 cm, te iz izračunatih parametara prikazanih u tablici 5.4., uočava se da ukupna maksimalna koncentracija iona (Pb+Zn) u regeneratu ima bliske vrijednosti za sve Pb/Zn omjere. Vrijeme regeneracije, volumen regenerata te broj volumena sloja u točki završetka regeneracije ne mijenjaju se značajno s Pb/Zn omjerom, a tek manje odstupanje zapaža se u ciklusu s najmanjim Pb/Zn omjerom. Iz krivulja regeneracije na slikama 5.15.b, 5.16.b, 5.17.b i 5.18.b uočava se da se maksimum krivulje za Pb povećava, a za Zn smanjuje porastom Pb/Zn omjera. Također, jedino za ciklus s najmanjim Pb/Zn omjerom u regeneratu je prisutna veća koncentracija Zn iona, dok je u svim ostalim ciklusima prisutna veća koncentracija Pb iona.



Slika 5.17. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 4 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 0,95$  za: a) ukupnu koncentraciju ( $\text{Pb}+\text{Zn}$ ), b) pojedinačne koncentracije  $\text{Pb}$  i  $\text{Zn}$  i c)  $\text{pH}$  vrijednost.



Slika 5.18. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 4$  cm i  $Pb/Zn = 1,37$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.

**Parametri krivulja regeneracije zeolita visine sloja  $H = 4$  cm**

Prema rezultatima u tablici 5.4. omjeri  $n_R(\text{Pb})/n_R(\text{Zn})$  veći su od Pb/Zn omjera u ulaznim otopinama radnih ciklusa, što potvrđuje zamjenu Zn iona vezanih na zeolitu ionima Pb iz ulazne otopine. Omjeri količina su veći što je Pb/Zn omjer veći.

Tablica 5.4. Parametri krivulja regeneracije zeolita visine sloja  $H = 4$  cm.

		Pb/Zn			
		0,19	0,71	0,95	1,37
$t_R$ , h		4,25	7,33	6,17	6,08
$V_R$ , l		0,255	0,440	0,370	0,365
$V_R$ , BV		56,40	97,31	81,83	80,72
$n_R$ , mmol	Pb+Zn	1,241	2,568	1,423	1,616
	Pb	0,268	2,069	1,231	1,564
	Zn	0,974	0,499	0,192	0,052
$\frac{n_R(\text{Pb})}{n_R(\text{Zn})}$		0,275	4,146	6,411	30,077
$c_{\max}$ , mmol/l	Pb+Zn	21,759	20,071	22,198	21,798
	Pb	3,045	15,568	19,592	21,459
	Zn	20,539	5,840	3,847	1,356
$V_{C_{\max}}$ , l	Pb+Zn	0,020	0,028	0,016	0,024
	Pb	0,028	0,028	0,016	0,024
	Zn	0,020	0,020	0,008	0,008
CF, -	Pb+Zn	21,105	17,468	20,902	20,564
	Pb	18,455	32,569	37,969	35,064
	Zn	23,717	8,703	7,046	3,027
$\alpha_R$ , -	Pb+Zn	0,789	1,701	0,826	0,959
	Pb	1,160	2,707	1,076	1,391
	Zn	0,727	0,669	0,331	0,093

Iz očitane vrijednosti volumena regenerata pri  $c_{\max}$  uočava se da je regeneracija najvećim dijelom postignuta već s prvim mililitrima otopine za regeneraciju. Regeneracija je uspješnija što je veći skok krivulje regeneracije, tj. što je  $c_{\max}$  veća u odnosu na  $c_0$  u ulaznoj otopini radnog ciklusa, a što se izražava koncentracijskim faktorom CF. Stupanj regeneracije  $\alpha_R$  daje uvid u efikasnost ciklusa regeneracije i njegove su vrijednosti za ukupnu krivulju vrlo bliske za sve Pb/Zn omjere. Za Pb  $\alpha_R$  prelazi vrijednost 1 za sve Pb/Zn omjere i ne ovisi o njima, dok je  $\alpha_R$  za Zn manji od 1 i smanjuje se porastom koncentracije Pb iona u ulaznoj otopini. Manja prekoračenja vrijednosti  $\alpha_R$  mogu se pripisati pogreškama pri izračunavanju površine ispod krivulje regeneracije zbog njenog asimetričnog oblika. Međutim, razlog velikih odstupanja  $\alpha_R(\text{Pb})$  od maksimalne vrijednosti 1 je nastavljanje izmjene iona i nakon točke iscrpljenja, kada dolazi do istiskivanja već vezanih iona cinka iz sloja zeolita i njihove zamjene olovovim ionima iz ulazne otopine.

#### 5.2.2.2. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja $H = 8$ cm

Iz krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita od 8 cm i Pb/Zn omjer od 0,19 prikazane na slici 5.19.a uočava se nagli porast koncentracije iona (Pb+Zn) u regeneratu već u prvim minutama procesa, zatim nagli pad, te vrijednosti blizu nula pri samom završetku regeneracije. Iz slike 5.19.b vidi se da krivulja za Zn prati tijek ukupne krivulje i ima puno veći maksimum od krivulje za Pb, što ukazuje da je na zeolitu većim dijelom bio vezan Zn.

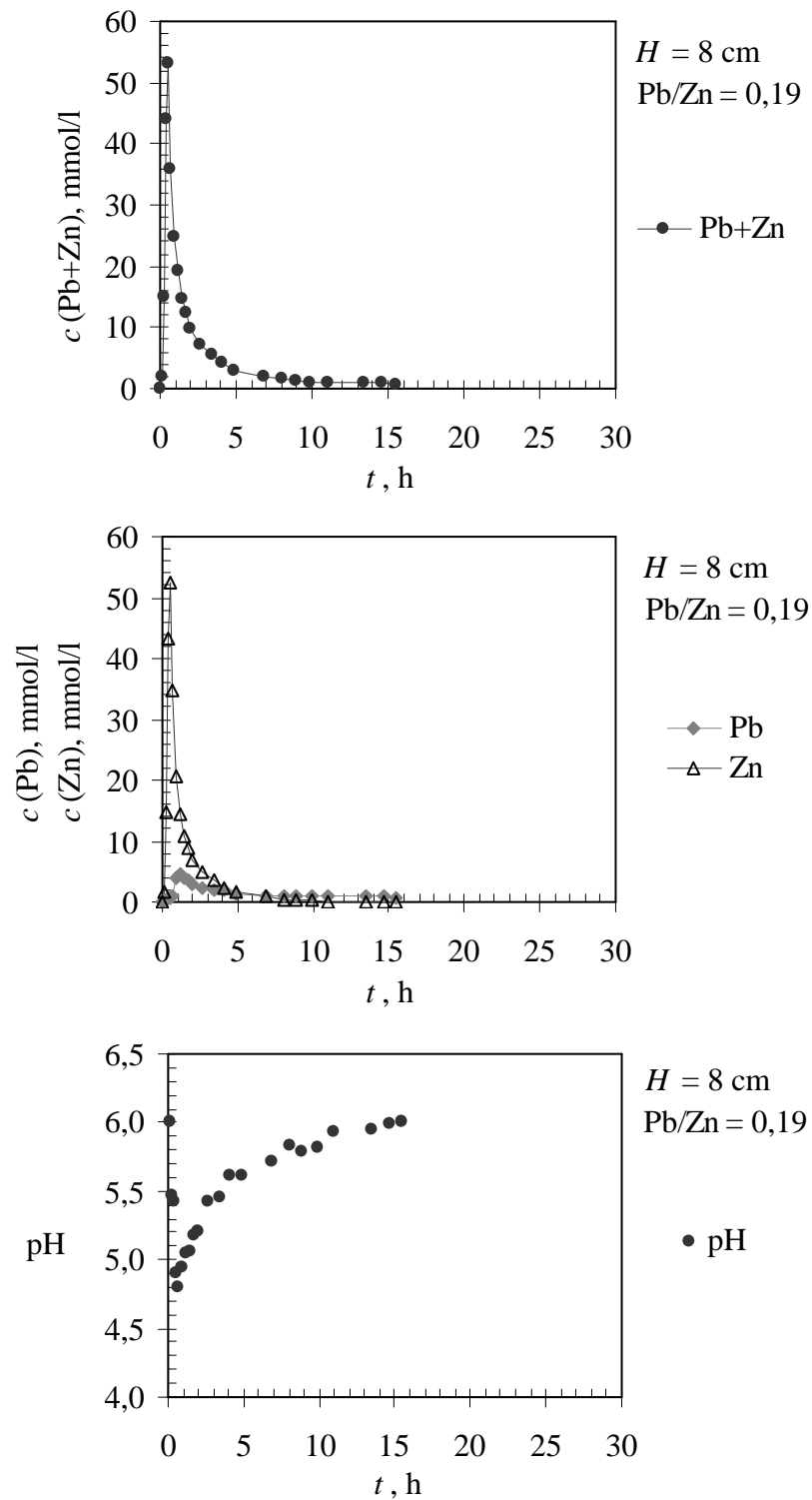
Porastom Pb/Zn omjera na vrijednost 0,53 dobivena je krivulja regeneracije na slici 5.20.a. iz koje se uočava nagli porast ukupne koncentracije eluiranih iona Pb i Zn, a zatim nagli pa lagani pad pri samom kraju regeneracije. Iz slike 5.20.b uočava se vrlo bliska maksimalna koncentracija eluiranih Pb i Zn iona, što ukazuje da su u sloju zeolita bili vezani približno u jednakoj količini. To nije očekivano jer se radi o ulaznoj otopini s većom koncentracijom Zn iona u odnosu na Pb ion.

Na slici 5.21.a prikazana je krivulja regeneracije za približno ekvimolarnu otopinu s Pb/Zn omjerom od 1,07. Uočava se nagli porast ukupne koncentracije u prvim minutama regeneracije, a zatim nagli pa lagani pad kako se regeneracija približava kraju. Iz slike 5.21.b. primjećuje se da krivulja za Pb prati tijek ukupne krivulje, te je maksimalna koncentracija Pb iona veća od maksimalne koncentracije Zn iona. To nije očekivano jer se

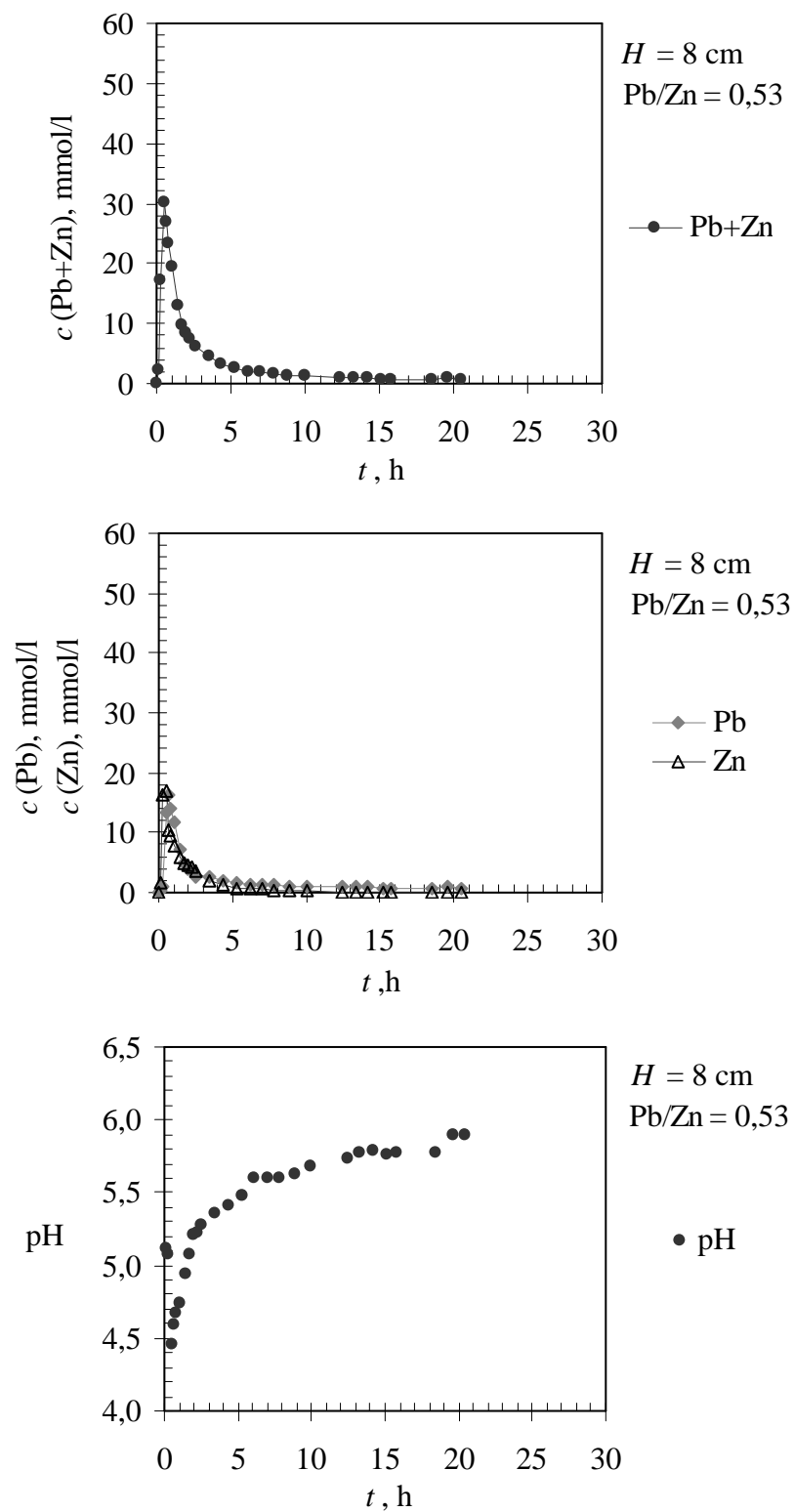
radi o ulaznoj otopini s približno jednakom koncentracijom Pb i Zn iona, što upućuje na pojavu efekta istiskivanja Zn iona iz sloja Pb ionima iz otopine u radnom ciklusu.

Ukupna krivulja regeneracije za otopinu s najvećim Pb/Zn omjerom od 2,15 prikazana je na slici 5.22.a. Ukupna koncentracija eluiranih iona naglo raste na samom početku regeneracije, a zatim naglo pada te se polagano približava vrijednosti nula pri završetku regeneracije. Iz slike 5.22.b zapaža se da krivulja za Pb prati tijek ukupne krivulje, dok krivulja za Zn ukazuje na vrlo malu količinu eluiranog cinka. Maksimalna koncentracija eluiranog Pb znatno je veća od maksimalne koncentracije eluiranog Zn, što je i očekivano.

Promatrajući krivulje regeneracije na slikama 5.19.a, 5.20.a, 5.21.a i 5.22.a za visinu sloja zeolita od 8 cm, te parametre krivulja prikazane u tablici 5.5. uočava se da ukupna maksimalna koncentracija iona (Pb+Zn) u regeneratu ima bliske vrijednosti za sve Pb/Zn omjere, s malim odstupanjem za najmanji. Vrijeme regeneracije, volumen regenerata te broj volumena sloja u točki završetka regeneracije imaju bliske vrijednosti i ne ovise o Pb/Zn omjeru, dok manje odstupanje postoji u ciklusu s najmanjom koncentracijom Pb iona u ulaznoj otopini. Iz krivulja regeneracije na slikama 5.19.b, 5.20.b, 5.21.b i 5.22.b uočava se da je jedino za ciklus s najmanjim Pb/Zn omjerom u regeneratu prisutna veća koncentracija Zn iona u odnosu na Pb ion. U svim ostalim ciklusima u regeneratu je prisutna veća koncentracija Pb iona. Maksimum krivulje za Zn se smanjuje, a za Pb povećava porastom Pb/Zn omjera.

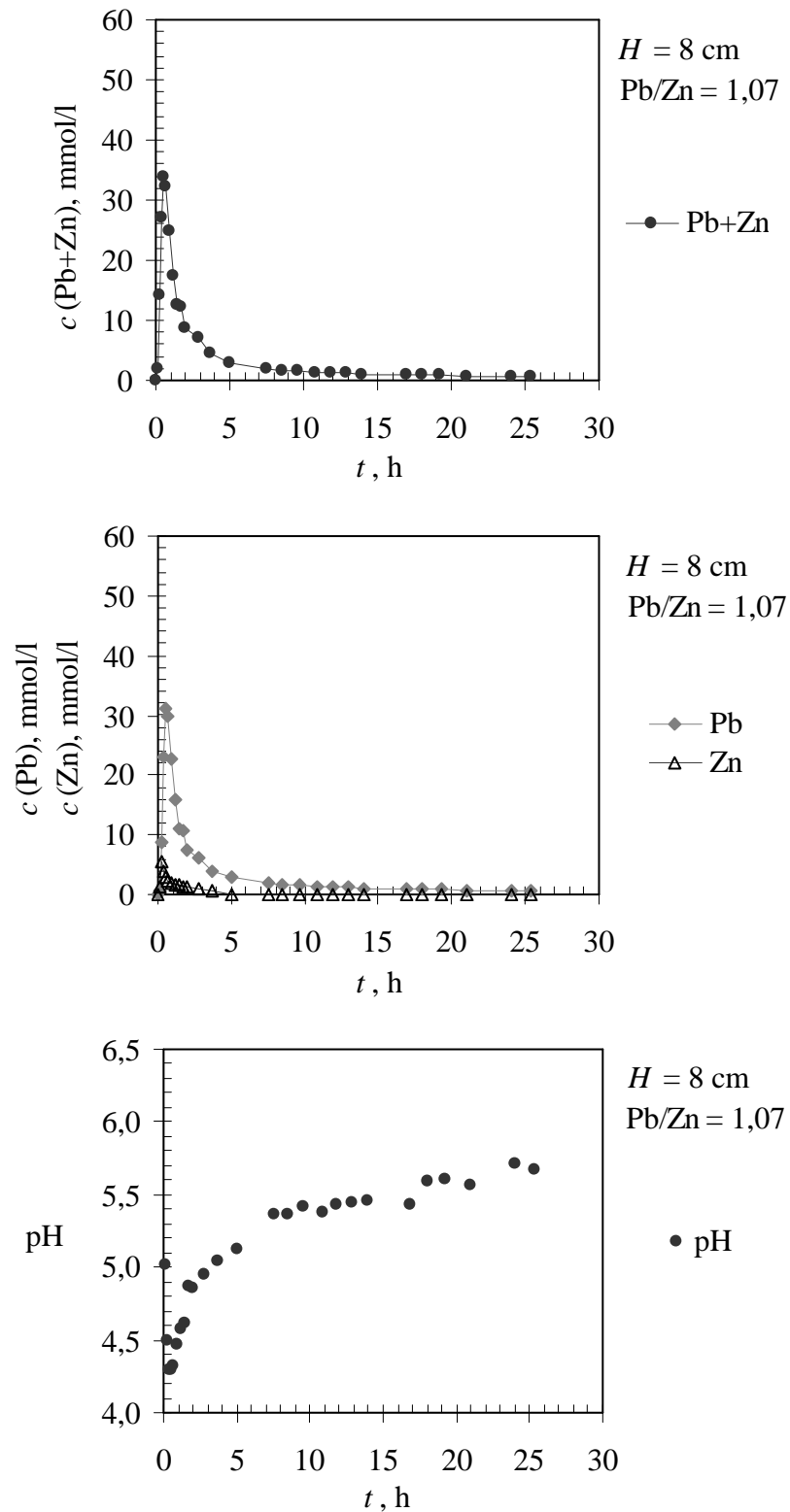


Slika 5.19. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 8 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 0,19$  za: a) ukupnu koncentraciju ( $\text{Pb}+\text{Zn}$ ), b) pojedinačne koncentracije  $\text{Pb}$  i  $\text{Zn}$  i c) pH vrijednost.

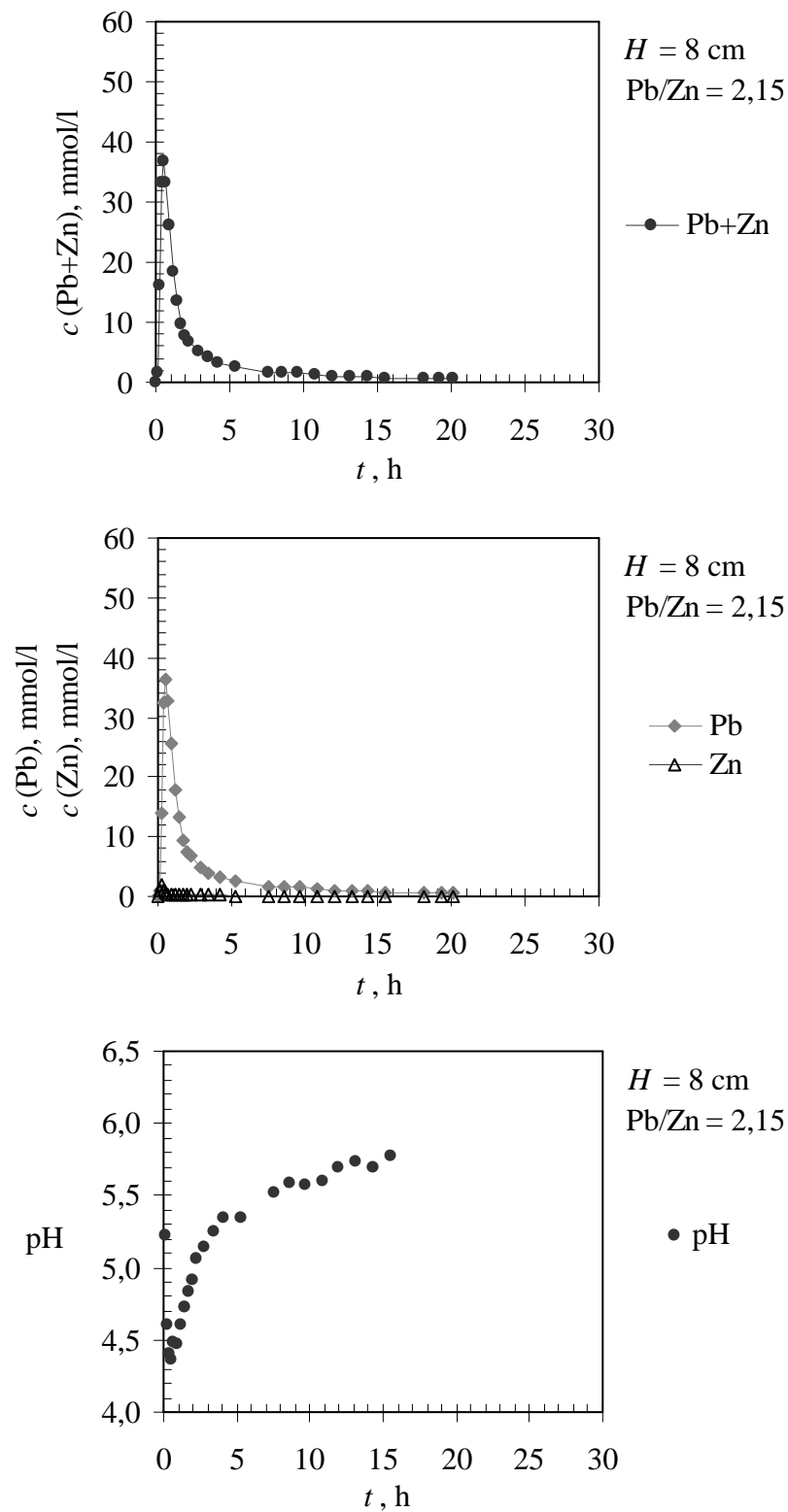


Slika 5.20. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 8$  cm i  $Pb/Zn = 0,53$  za: a) ukupnu koncentraciju ( $Pb+Zn$ ), b) pojedinačne koncentracije  $Pb$  i  $Zn$  i c) pH vrijednost.





Slika 5.21. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 8$  cm i  $Pb/Zn = 1,07$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



Slika 5.22. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 8 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 2,15$  za: a) ukupnu koncentraciju ( $\text{Pb}+\text{Zn}$ ), b) pojedinačne koncentracije  $\text{Pb}$  i  $\text{Zn}$  i c) pH vrijednost.

### Parametri krivulja regeneracije zeolita visine sloja $H = 8$ cm

Prema rezultatima u tablici 5.5. uočava se da su omjeri  $n_R(\text{Pb})/n_R(\text{Zn})$  značajno veći od Pb/Zn omjera u ulaznim otopinama, što potvrđuje efekt istiskivanja Zn iona. Iz vrijednosti volumena regenerata pri  $c_{\max}$  vidi se da je za sve Pb/Zn omjere regeneracija vrlo brz proces i završava već s prvim mililitrima otopine  $\text{NaNO}_3$  koja prođe kroz sloj zeolita.

Tablica 5.5. Parametri krivulja regeneracije zeolita visine sloja  $H = 8$  cm.

		Pb/Zn			
		0,19	0,53	1,07	2,15
$t_R$ , h		9,92	12,42	14,00	12,00
$V_R$ , l		0,595	0,745	0,840	0,720
$V_R$ , BV		65,80	82,38	92,89	79,62
$n_R$ , mmol	Pb+Zn	4,101	3,543	4,066	3,791
	Pb	1,016	1,970	3,675	3,661
	Zn	3,085	1,574	0,391	0,130
$\frac{n_R(\text{Pb})}{n_R(\text{Zn})}$		0,329	1,252	9,399	28,162
$c_{\max}$ , mmol/l	Pb+Zn	53,000	30,278	33,988	36,884
	Pb	4,637	16,281	31,157	36,208
	Zn	52,366	16,868	5,451	2,077
$V_{C_{\max}}$ , l	Pb+Zn	0,032	0,032	0,032	0,032
	Pb	0,072	0,040	0,032	0,032
	Zn	0,032	0,032	0,016	0,016
CF, -	Pb+Zn	51,657	30,157	33,954	36,483
	Pb	27,438	46,784	60,265	52,475
	Zn	61,104	25,713	11,262	6,470
$\alpha_R$ , -	Pb+Zn	1,427	1,167	1,349	1,140
	Pb	1,737	1,217	1,622	1,182
	Zn	1,348	1,111	0,523	0,570

Stupanj regeneracije  $\alpha_R$  za ukupnu koncentraciju veći je od 1 za sve Pb/Zn omjere. Vrijednosti  $\alpha_R$  za Pb veće su od vrijednosti  $\alpha_R$  za Zn, i ta je razlika izraženija što je Pb/Zn omjer veći. Sve vrijednosti  $\alpha_R$  za Pb su veće od 1 kao i pojedine  $\alpha_R$  za Zn. To znači da su se uz Pb ione i Zn ioni unatoč efektu istiskivanja, u određenoj količini uspijevali vezati u sloj i nakon točke iscrpljenja, i to za radne cikluse s većom koncentracijom Zn iona u ulaznoj otopini, što nije bio slučaj za visinu sloja zeolita od 4 cm.

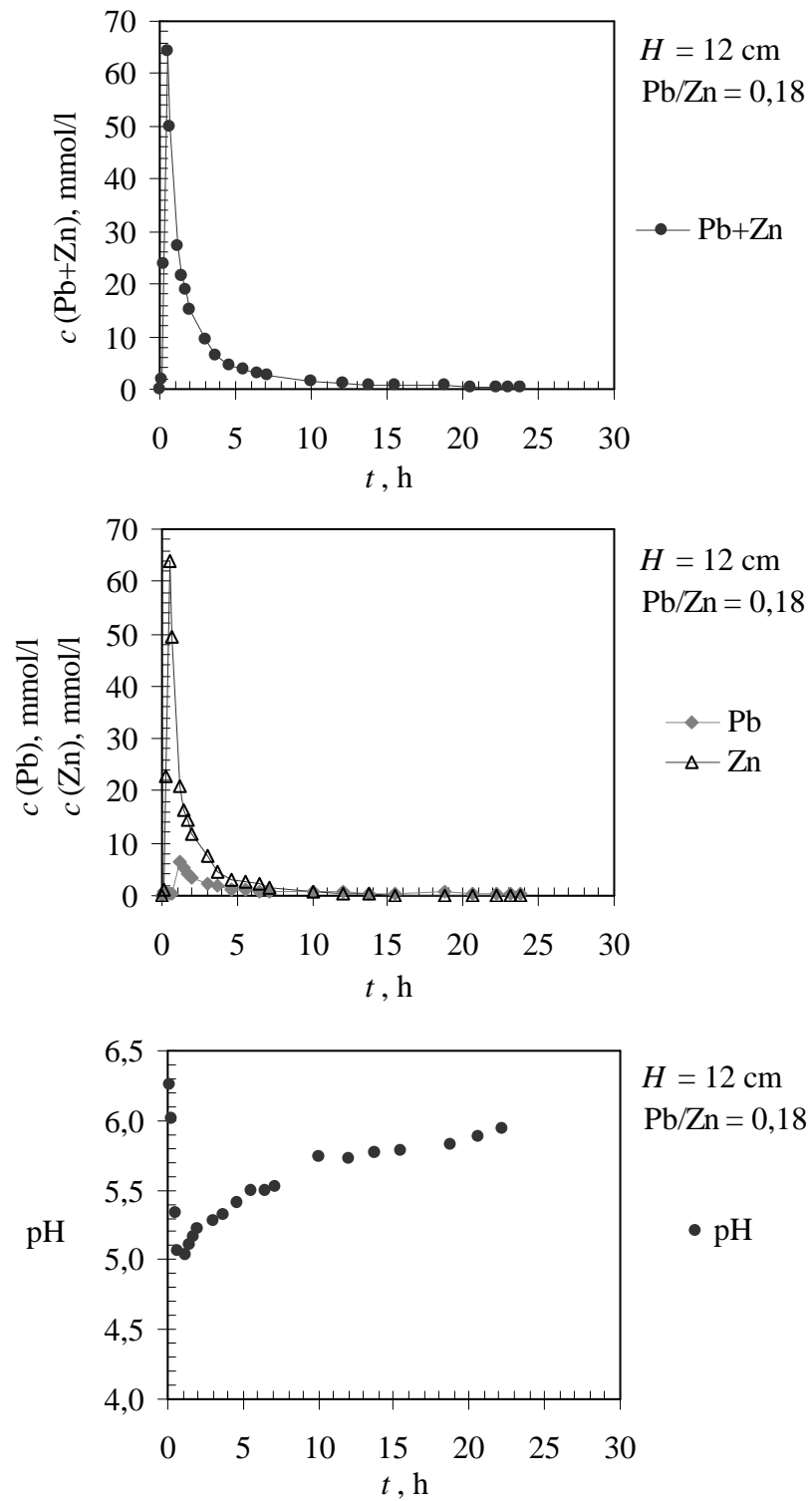
### 5.2.2.3. Rezultati regeneracije zeolita visine sloja $H = 12$ cm

Iz ukupne krivulje regeneracije na slici 5.23.a za visinu sloja zeolita od 12 cm i za najmanji Pb/Zn omjer od 0,18 uočava se nagli porast ukupne koncentracije Pb i Zn iona u regeneratu. Zatim dolazi do pada koncentracije ispod vrijednosti od 1 mmol/l, koja odgovara završetku regeneracije. Iz slike 5.23.b vidi se da krivulja za Zn potpuno prati tijek ukupne krivulje i ima puno veći maksimum od krivulje za Pb, što znači da je u sloju zeolita većinom bio vezan Zn.

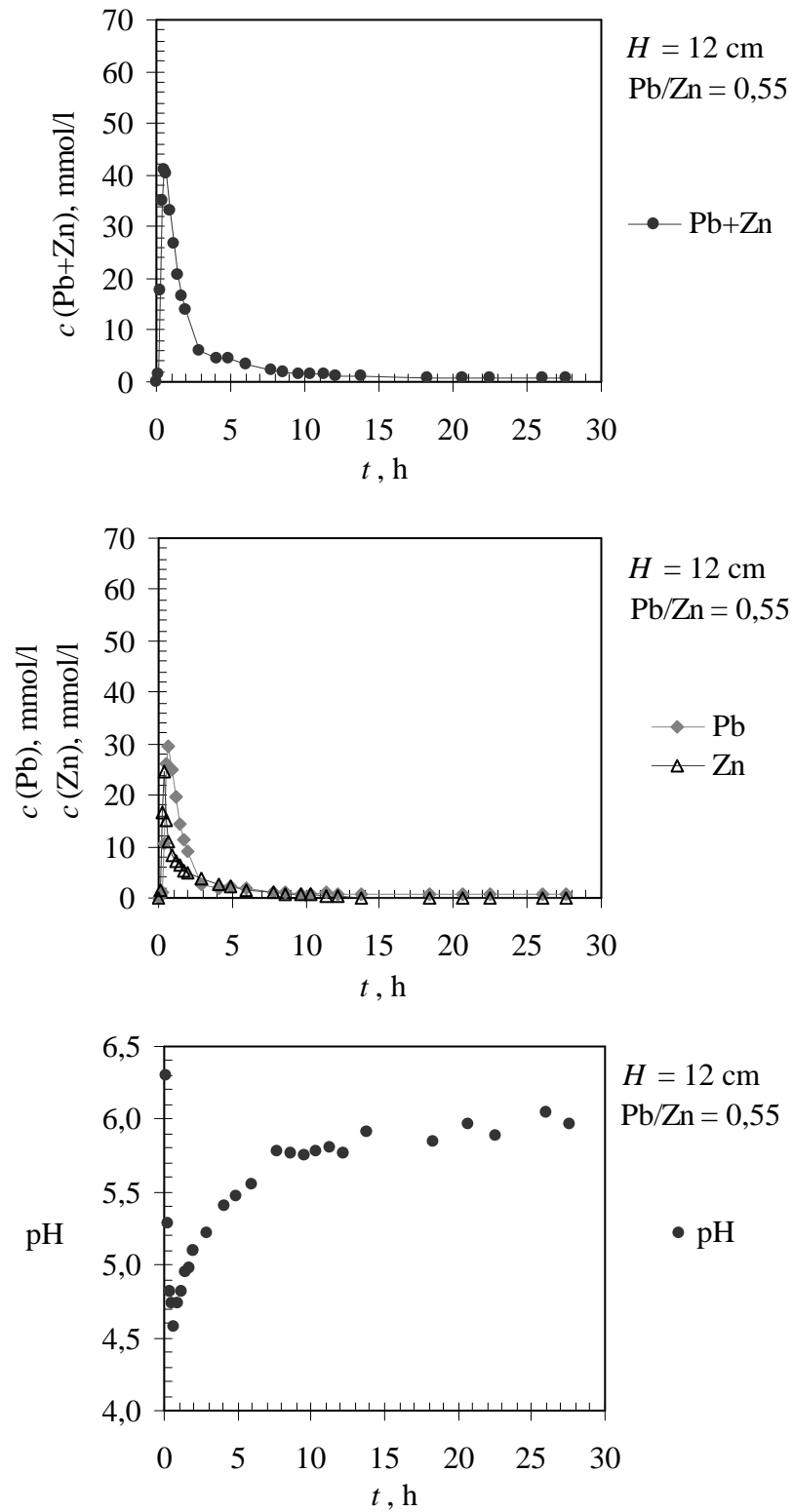
Ukupna krivulja regeneracije za Pb/Zn omjer od 0,55 prikazana je na slici 5.24.a. Koncentracija eluiranih iona najprije naglo raste, a zatim naglo pa lagano pada do završetka regeneracije. Krivulje regeneracije na slici 5.24.b imaju približno jednake maksimume, što znači da su Pb i Zn ioni u sloju zeolita bili vezani približno u jednakoj količini iako se radi o ulaznoj otopini s većom koncentracijom Zn iona.

Na slici 5.25.a prikazana je krivulja regeneracije za približno ekvimolarnu otopinu s Pb/Zn omjerom od 1,16. Primjećuje se nagli rast ukupne koncentracije na samom početku procesa, a zatim nagli, pa lagani pad pri završetku regeneracije. Promatrajući maksimume krivulja na slici 5.25.b uočava se da je iz sloja zeolita eluirano više Pb iona iako su olovo i cink u ulaznoj otopini bili zastupljeni približno u jednakoj koncentraciji.

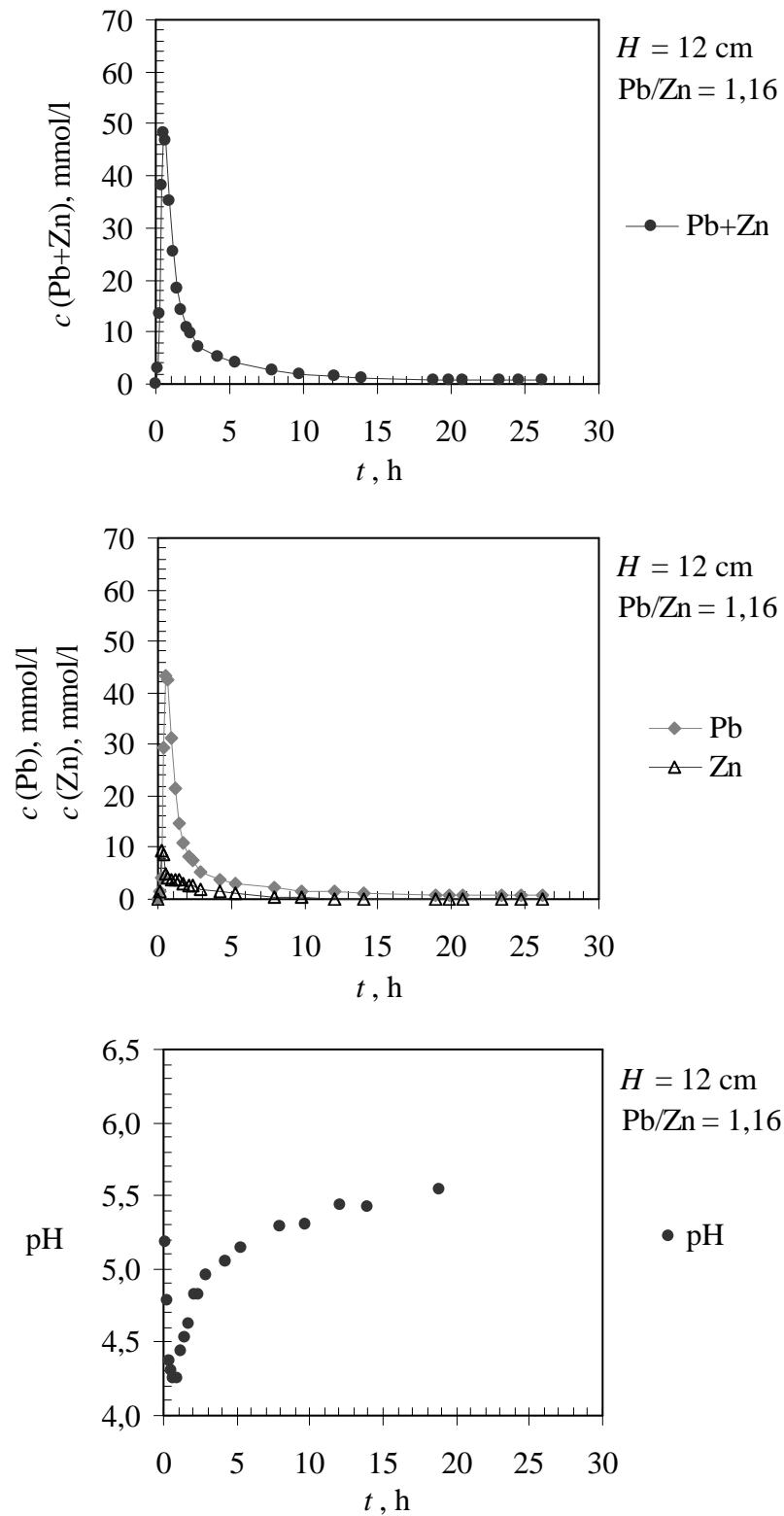
Iz krivulje regeneracije na slici 5.26.a. za otopinu s najvećim Pb/Zn omjerom od 1,98 uočava se da ukupna koncentracija eluiranih iona naglo raste u prvim minutama regeneracije, a zatim pada kako se regeneracija približava kraju. Iz slike 5.26.b uočava se da krivulja za Pb potpuno prati tijek ukupne krivulje te je njen maksimum znatno veći od maksimuma krivulje za Zn, što znači da je na zeolitu uglavnom bilo vezano olovo.



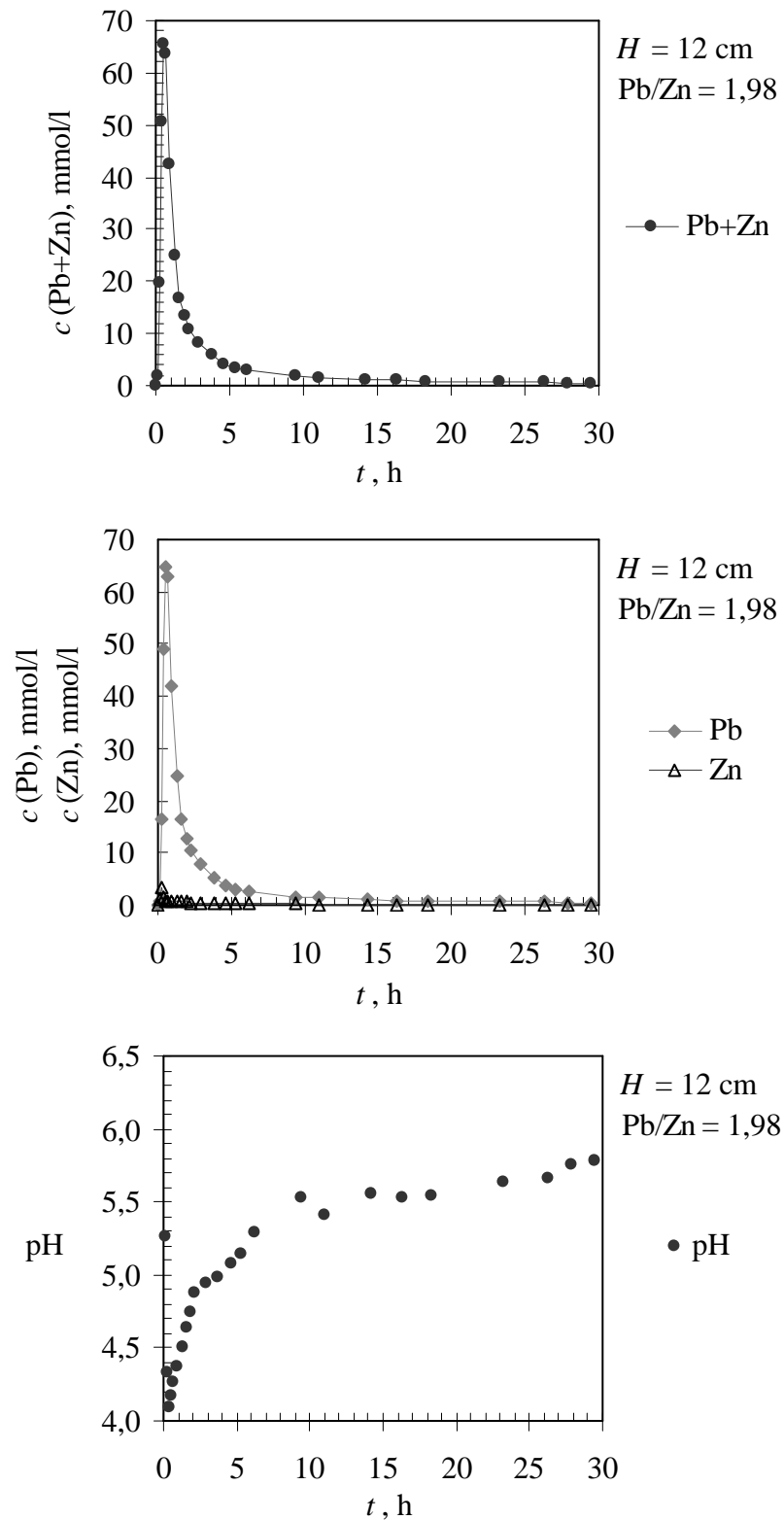
Slika 5.23. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 12$  cm i  $Pb/Zn = 0,18$  za: a) ukupnu koncentraciju ( $Pb+Zn$ ), b) pojedinačne koncentracije  $Pb$  i  $Zn$  i c)  $pH$  vrijednost.



Slika 5.24. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 12 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 0,55$  za: a) ukupnu koncentraciju ( $\text{Pb+Zn}$ ), b) pojedinačne koncentracije  $\text{Pb}$  i  $\text{Zn}$  i c) pH vrijednost.



Slika 5.25. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 12 \text{ cm}$  i  $\text{Pb/Zn} = 1,16$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



Slika 5.26. Krivulje regeneracije za visinu sloja zeolita  $H = 12 \text{ cm}$  i  $\text{Pb}/\text{Zn} = 1,98$  za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn), b) pojedinačne koncentracije Pb i Zn i c) pH vrijednost.



Iz krivulja na slikama 5.23.a, 5.24.a, 5.25.a i 5.26.a za visinu sloja zeolita od 12 cm, te iz parametara krivulja regeneracije u tablici 5.6. uočava se da ukupna maksimalna koncentracija iona (Pb+Zn) u regeneratu ne ovisi o Pb/Zn omjeru u ulaznoj otopini, te ima vrlo bliske vrijednosti za najmanji i najveći Pb/Zn omjer. Vrijeme regeneracije, volumen regenerata te broj volumena sloja u točki završetka regeneracije rastu porastom Pb/Zn omjera. Iz krivulja regeneracije na slikama 5.23.b, 5.24.b, 5.25.b i 5.26.b uočava se da je jedino za najmanji Pb/Zn omjer u regeneratu prisutna veća koncentracija Zn iona, dok je za sve ostale Pb/Zn omjere veća koncentracija Pb iona. Maksimum krivulje za Pb se povećava, a za Zn smanjuje porastom Pb/Zn omjera.

### **Parametri krivulja regeneracije zeolita visine sloja $H = 12$ cm**

Iz parametara izračunatih iz ukupne i pojedinačnih krivulja regeneracije za visinu sloja zeolita od 12 cm prikazanih u tablici 5.6., uočava se da omjeri  $n_R(\text{Pb})/n_R(\text{Zn})$  rastu porastom Pb/Zn omjera u ulaznim otopinama radnih ciklusa i veći su od njih, što potvrđuje efekt istiskivanja Zn iona. Sukladno manjim visinama sloja, iz vrijednosti volumena regenerata pri  $c_{\max}$  vidi se da je za sve Pb/Zn omjere regeneracija vrlo brz proces i završava već s prvim mililitrima otopine za regeneraciju. Stupanj regeneracije za ukupnu koncentraciju je veći od 1 za sve Pb/Zn omjere. Vrijednosti  $\alpha_R$  za Pb veće su od vrijednosti  $\alpha_R$  za Zn za sve Pb/Zn omjere osim za najmanji, i ta je razlika izraženija što je Pb/Zn omjer veći. Sukladno rezultatima za visinu sloja zeolita od 8 cm, i za visinu od 12 cm sve vrijednosti  $\alpha_R$  za Pb i pojedine  $\alpha_R$  za Zn su veće od 1, što ukazuje na vezanje oba iona i nakon točke iscrpljenja. Ioni Zn su se unatoč efektu istiskivanja u određenoj količini uspijevali vezati u sloj i nakon iscrpljenja, i to u radnom ciklusu s najvećom koncentracijom Zn iona u ulaznoj otopini.

Tablica 5.6. Parametri krivulja regeneracije zeolita visine sloja  $H = 12$  cm.

		Pb/Zn			
		0,18	0,55	1,16	1,98
$t_R$ , h		10,00	12,17	14,00	14,27
$V_R$ , l		0,600	0,730	0,840	0,856
$V_R$ , BV		44,23	53,82	61,92	63,10
$n_R$ , mmol	Pb+Zn	5,728	5,072	5,408	6,076
	Pb	0,979	2,983	4,395	5,748
	Zn	4,749	2,089	1,013	0,329
$\frac{n_R(\text{Pb})}{n_R(\text{Zn})}$		0,206	1,428	4,338	17,471
$c_{\max}$ , mmol/l	Pb+Zn	64,319	41,020	48,222	65,534
	Pb	6,322	29,429	43,192	64,687
	Zn	63,909	24,531	9,241	3,287
$V_{C_{\max}}$ , l	Pb+Zn	0,032	0,032	0,032	0,032
	Pb	0,072	0,040	0,016	0,032
	Zn	0,032	0,024	0,032	0,016
CF, -	Pb+Zn	62,385	38,553	46,013	65,273
	Pb	39,761	77,445	76,582	96,982
	Zn	73,290	35,864	19,093	9,754
$\alpha_R$ , -	Pb+Zn	1,232	1,153	1,081	1,174
	Pb	1,195	1,599	1,368	1,340
	Zn	1,240	0,824	0,565	0,371

Uspoređujući dobivene rezultate regeneracije za sve visine sloja zeolita uočava se da vrijeme potrebno za potpunu regeneraciju, volumen utrošenog  $\text{NaNO}_3$ , te broj volumena sloja ne ovise o Pb/Zn omjeru. Broj volumena sloja BV za visine od 4 i 8 cm ima bliske vrijednosti, dok je za visinu od 12 cm nešto manji, što znači da je regeneracija za najveću visinu sloja zeolita najučinkovitija.

Usporedbom pojedinačnih krivulja regeneracije na slikama 5.15.-5.26. pod b može se zaključiti da je za sve visine sloja zeolita samo kod najmanjeg Pb/Zn omjera u regeneratu prisutna veća koncentracija eluiranog cinka nego olova, a za sve ostale Pb/Zn omjere vrijedi obrnuto. To potvrđuje vezanje iona Pb u većoj količini u odnosu na Zn ion. Vrijednosti omjera količina Pb i Zn eluiranih iz sloja zeolita  $n_R(\text{Pb})/n_R(\text{Zn})$ , rastu porastom Pb/Zn omjera za sve visine sloja zeolita, a smanjuju se porastom visine sloja. Za visine sloja zeolita od 8 i 12 cm, sve vrijednosti  $\alpha_R$  za Pb su veće od 1 kao i pojedine  $\alpha_R$  za Zn, što znači da su se osim Pb iona i Zn ioni unatoč efektu istiskivanja, u određenoj količini uspijevali vezati i nakon točke iscrpljenja, i to u ciklusima s većom koncentracijom Zn iona u ulaznoj otopini.

Volumeni dobivenih regenerata u svim su ciklusima i do 10 puta manji od volumena otopina obrađenih u radnim ciklusima. Koncentracija iona u regeneratima je i do 10 puta veća od početne, što je vrlo značajno za primjenu prirodnih zeolita u obradi otpadnih voda.

#### 5.2.2.4. Utjecaj Pb/Zn omjera na krivulje regeneracije za svaku visinu sloja zeolita

S ciljem razmatranja utjecaja visine sloja na efikasnost regeneracije, na slici 5.27. međusobno su uspoređene ukupne krivulje regeneracije za sve visine sloja zeolita i za svaki Pb/Zn omjer u ulaznoj otopini radnog ciklusa. Na slici se uočava da porastom visine sloja zeolita raste pik krivulja regeneracije, što znači da raste maksimalna ukupna koncentracija (Pb+Zn) u regeneratu. Količina eluiranih iona povećava se proporcionalno povećanju visine sloja zeolita, a maksimumi krivulja regeneracije ne ovise o Pb/Zn omjeru za pojedinu visinu. Također se uočava da su u točki završetka regeneracije vrijednosti broja volumena sloja BV za najveću visinu sloja zeolita manje od vrijednosti na visinama sloja od 4 i 8 cm.

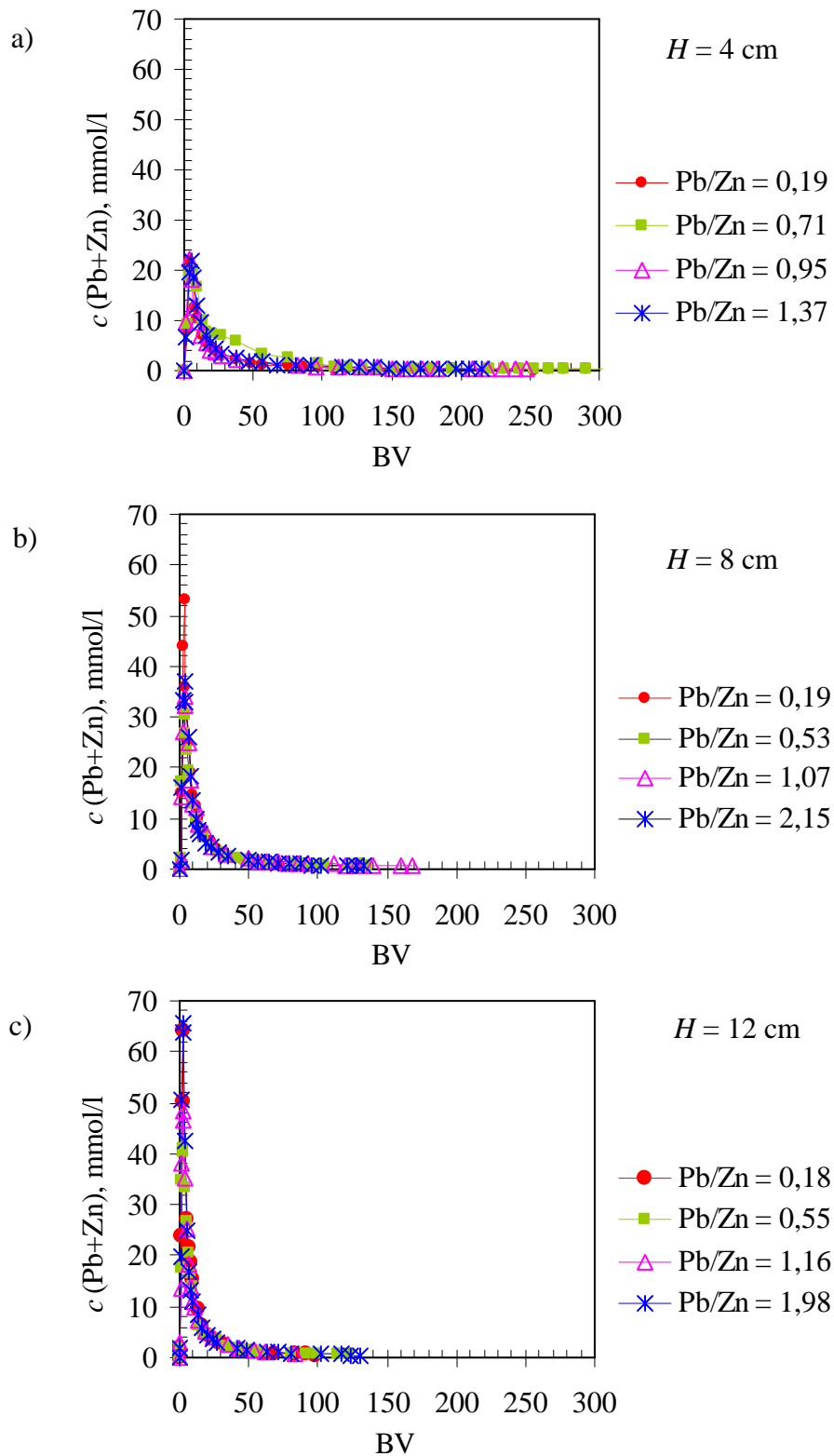
U tablici 5.7. i na slikama 5.28.-5.30. za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere prikazana je usporedba količina iona Pb i Zn  $n_S$  unesenih u kolonu s ulaznom otopinom, vezanih u sloju do točke proboja  $n_B$  i do točke iscrpljenja  $n_E$ , te eluiranih iz sloja u ciklusu regeneracije  $n_R$ . Količina iona Pb i Zn unesenih u kolonu odgovara Pb/Zn omjeru u ulaznoj otopini, a izračunava se iz jednadžbe:

$$n_S = c_o \cdot Q \cdot t_E \quad (5-1)$$

gdje je:

$n_s$  - količina iona unesenih u kolonu s ulaznom otopinom, mmol.

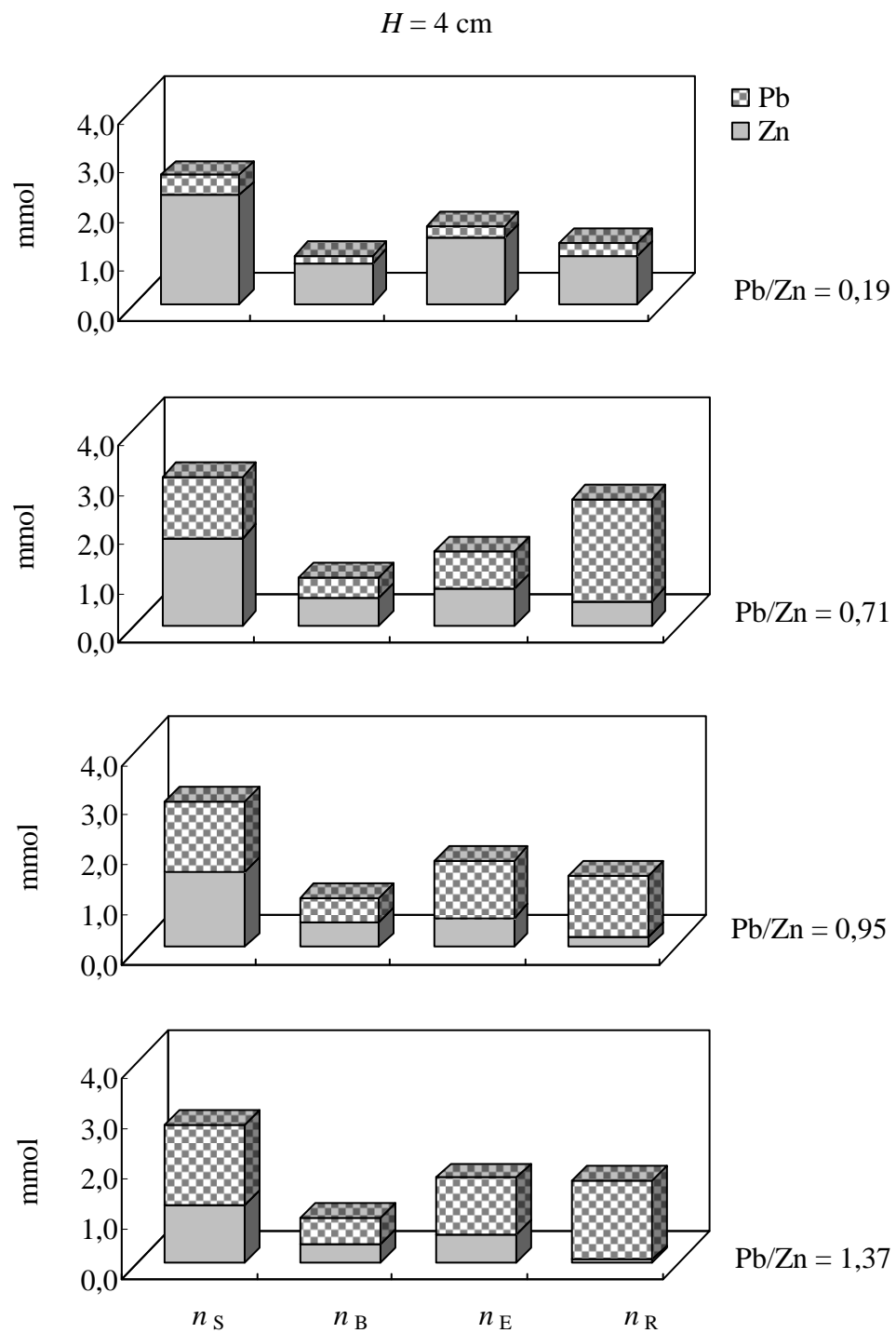
Omjeri količina vezanih iona Pb i Zn do točke iscrpljenja veći su od Pb/Zn omjera u ulaznim otopinama, što potvrđuje efekt istiskivanja. Ukupna količina eluiranih iona nešto je veća od ukupne količine iona vezanih do točke iscrpljenja za visine sloja zeolita od 8 i 12 cm, što znači da se i nakon iscrpljenja nastavlja vezanje oba iona. Iz vrijednosti količina pojedinačnih iona eluiranih iz sloja zeolita primjećuje se da je količina Zn iona u regeneratu najčešće manja od količine vezane do točke iscrpljenja, dok je količina Pb uglavnom veća, što je dodatna potvrda efekta istiskivanja Zn iona.



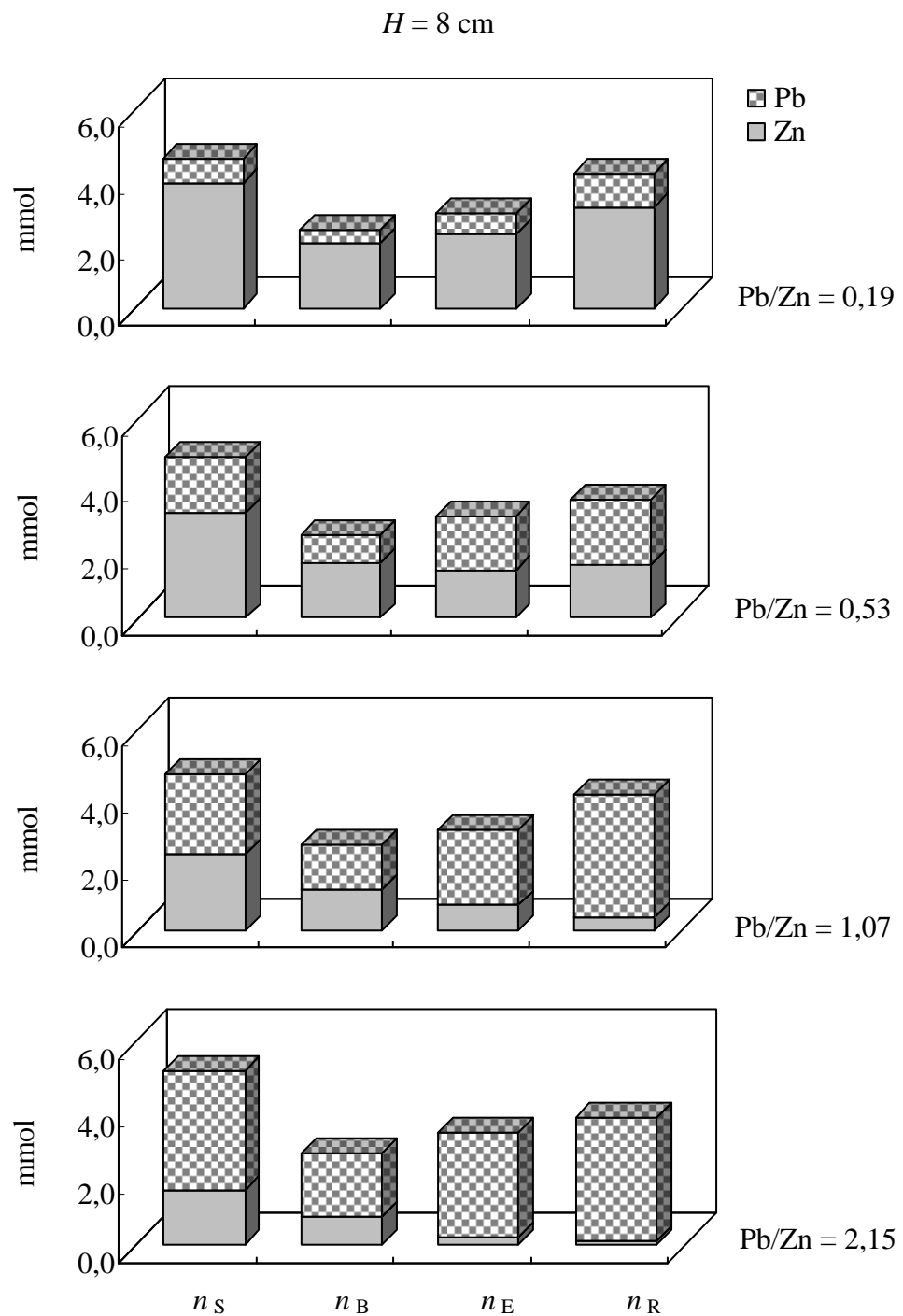
Slika 5.27. Utjecaj Pb/Zn omjera u ulaznoj otopini na ukupne krivulje regeneracije za visine sloja zeolita: a)  $H = 4 \text{ cm}$ , b)  $H = 8 \text{ cm}$  i c)  $H = 12 \text{ cm}$ .

Tablica 5.7. Vrijednosti  $n_S$ ,  $n_B$ ,  $n_E$  i  $n_R$  za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere.

$H = 4 \text{ cm}$					
		Pb/Zn			
		0,19	0,71	0,95	1,37
$n_S$ , mmol/g	Pb+Zn	2,629	3,033	2,952	2,746
	Pb	0,421	1,262	1,434	1,585
	Zn	2,208	1,771	1,517	1,160
$n_B$ , mmol/g	Pb+Zn	0,980	0,974	0,975	0,904
	Pb	0,156	0,404	0,473	0,521
	Zn	0,824	0,570	0,502	0,383
$n_E$ , mmol/g	Pb+Zn	1,573	1,510	1,724	1,685
	Pb	0,231	0,764	1,144	1,124
	Zn	1,340	0,745	0,580	0,561
$n_R$ , mmol/g	Pb+Zn	1,241	2,568	1,423	1,616
	Pb	0,268	2,069	1,231	1,564
	Zn	0,974	0,499	0,192	0,052
$H = 8 \text{ cm}$					
		Pb/Zn			
		0,19	0,53	1,07	2,15
$n_S$ , mmol/g	Pb+Zn	4,530	4,839	4,655	5,171
	Pb	0,746	1,677	2,404	3,529
	Zn	3,784	3,162	2,251	1,642
$n_B$ , mmol/g	Pb+Zn	2,384	2,514	2,538	2,712
	Pb	0,392	0,872	1,313	1,852
	Zn	1,993	1,642	1,225	0,860
$n_E$ , mmol/g	Pb+Zn	2,873	3,036	3,014	3,324
	Pb	0,585	1,619	2,266	3,096
	Zn	2,288	1,417	0,747	0,228
$n_R$ , mmol/g	Pb+Zn	4,101	3,543	4,066	3,791
	Pb	1,016	1,970	3,675	3,661
	Zn	3,085	1,574	0,391	0,130
$H = 12 \text{ cm}$					
		Pb/Zn			
		0,18	0,55	1,16	1,98
$n_S$ , mmol/g	Pb+Zn	6,160	6,022	6,403	6,736
	Pb	0,950	2,151	3,446	4,475
	Zn	5,210	3,871	2,957	2,261
$n_B$ , mmol/g	Pb+Zn	4,100	3,884	4,519	4,666
	Pb	0,630	1,387	2,433	3,105
	Zn	3,470	2,497	2,086	1,561
$n_E$ , mmol/g	Pb+Zn	4,648	4,399	5,005	5,174
	Pb	0,819	1,865	3,213	4,288
	Zn	3,829	2,534	1,792	0,886
$n_R$ , mmol/g	Pb+Zn	5,728	5,072	5,408	6,076
	Pb	0,979	2,983	4,395	5,748
	Zn	4,749	2,089	1,013	0,329

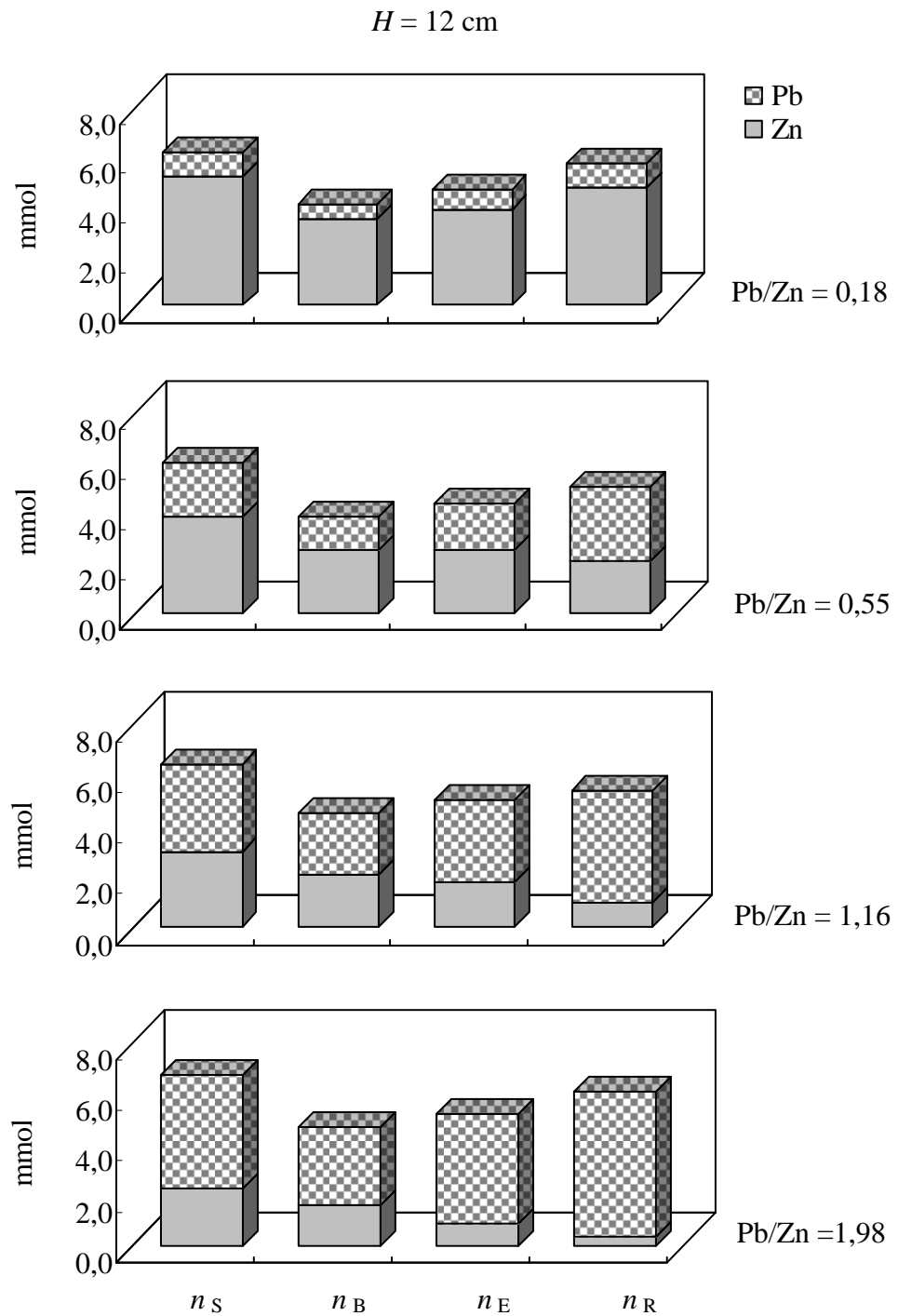


Slika 5.28. Usporedba  $n_S$ ,  $n_B$ ,  $n_E$  i  $n_R$  za ukupnu (Pb+Zn) i pojedinačne količine iona (Pb i Zn) za visinu sloja zeolita od 4 cm i sve Pb/Zn omjere.



Slika 5.29. Usporedba  $n_S$ ,  $n_B$ ,  $n_E$  i  $n_R$  za ukupnu (Pb+Zn) i pojedinačne količine iona (Pb i Zn) za visinu sloja zeolita od 8 cm i sve Pb/Zn omjere.

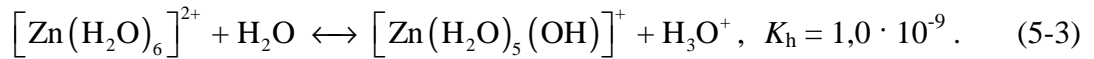
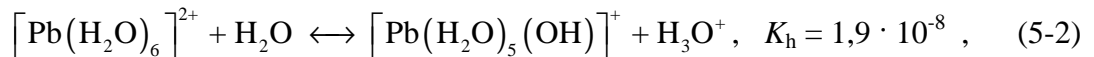




Slika 5.30. Usporedba  $n_S$ ,  $n_B$ ,  $n_E$  i  $n_R$  za ukupnu (Pb+Zn) i pojedinačne količine iona (Pb i Zn) za visinu sloja zeolita od 12 cm i sve Pb/Zn omjere.

### 5.2.3. Analiza mjerenja pH vrijednosti tijekom radnih ciklusa i ciklusa regeneracije

Kao što je prikazano na slikama od 5.1. do 5.26. pod c, radni ciklusi i regeneracija praćeni su mjerenjem pH vrijednosti u efluentu i regeneratu. Iz grafičkih prikaza promjene pH vrijednosti može se procijeniti točka proboja i završetak regeneracije sloja zeolita. Porast koncentracije Pb i Zn iona u efluentu i regeneratu dovodi do smanjenja pH vrijednosti zbog reakcija hidrolize<sup>56,141,142,147</sup>:



Za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere u točki proboja i u maksimumu krivulja regeneracije zabilježen je pad pH vrijednosti. Završetak regeneracije odgovara minimalnoj koncentraciji iona u regeneratu, odnosno porastu pH vrijednosti pa su krivulje dobivene iz koncentracije i krivulje dobivene iz pH vrijednosti osno simetrične. Budući da je vrijednost konstante hidrolize  $\text{Pb}^{2+}$  veća od vrijednosti konstante za  $\text{Zn}^{2+}$ , to je pH vrijednost u efluentu i regeneratu s većom koncentracijom Pb iona manja. Ovo je potvrđeno pH krivuljama na slikama 5.1.-5.12. pod c za sve radne cikluse i 5.15.-5.26. pod c za sve cikluse regeneracije, iz kojih se uočavaju niže pH vrijednosti u efluentu i regeneratu s većom koncentracijom Pb iona. To se posebice zapaža iz slika 5.8.c i 5.12.c za visine sloja zeolita od 8 i 12 cm, za radne cikluse s najvećom koncentracijom Pb iona u ulaznoj otopini. U ovim se radnim ciklusima u efluentu osim u točki proboja zapaža značajniji pad pH vrijednosti u trenutku naglog porasta koncentracije Pb iona. Mjerenje pH vrijednosti od izuzetne je važnosti za primjenu u praksi jer se na vrlo brz, jednostavan i pouzdan način može procijeniti točka proboja i završetak regeneracije.

### 5.3. Analiza SEM/EDS rezultata uzoraka zeolita

Neposredno prije regeneracije, s vrha sloja visine 8 i 12 cm uzeto je nekoliko zrna zeolita koji su analizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energijsko-disperzivnom spektrometrijom (EDS), a rezultati su prikazani na slikama 4.4.- 4.8. i u tablicama 4.11. i 4.12. u poglavlju Rezultati. Ovim ispitivanjem želio se dobiti uvid u

morfologiju čestice i u semi-kvantitativni elementarni sastav, a time i raspodjelu olova i cinka. Iz rezultata u tablicama 4.11. i 4.12., za visine sloja zeolita od 8 i 12 cm za sve ispitane uzorke, maseni udjeli Pb i Zn iona ukazuju da je na zeolitu u značajno većoj količini vezano olovo, čak i za ulazne otopine s najmanjim Pb/Zn omjerom. Razlog tome najvjerojatnije je uzorkovanje zrnaca zeolita s vrha kolone gdje je u kontaktu svježa ulazna otopina i zasićeni sloj zeolita, pa se vezani Zn ioni izmjenjuju s Pb ionima iz otopine. Također se primjećuje da u strukturi zaostaju izmjenjivi kationi među kojima prevladava  $\text{Na}^+$ , zatim  $\text{K}^+$  pa  $\text{Ca}^{2+}$ , dok  $\text{Mg}^{2+}$  gotovo da nije prisutan. Natrijev ion je prisutan u većem masenom udjelu jer se regeneracija provodi otopinom  $\text{NaNO}_3$ . Također se uočava da je za sve ispitane uzorke omjer masenih udjela  $\text{Si}/\text{Al} \approx 5$ . Usitnjavanjem čestica omogućen je uvid u raspodjelu elemenata unutar cijele čestice i analiza rezultata potvrđuje gotovo isti semi-kvantitativni elementarni sastav, uz dominantan sadržaj Pb iona u odnosu na druge izmjenjive katione. To znači da je ionska izmjena glavni mehanizam vezanja iona i da se zbiva unutar cijele čestice. Na SEM snimci prikazanoj na slici 4.6. uočavaju se kristali na površini čestice u kojima je EDS analizom utvrđen iznimno visoki sadržaj Pb (i do 87 mas%). Za pretpostaviti je da su zbog povećane koncentracije Pb na aktivnim mjestima stvoreni centri kristalizacije, te je došlo do stvaranja kristala olovova hidroksida (slike 4.6. i 4.7.). Pravilni oblici kristala ukazuju na polaganu kristalizaciju u uvjetima bez miješanja, kakvi upravo vrijede za proces u koloni. Prema rezultatima u tablici 4.11., na mjestima gdje su identificirani kristali s visokim sadržajem olova, cink je prisutan u vrlo malom masenom udjelu ili uopće nije identificiran.

#### 5.4. Modeliranje procesa u koloni

Za primjenu prirodnih zeolita u procesima uklanjanja teških metala iz otpadnih voda nužna su temeljna znanja o mehanizmu prijenosa tvari između faza. Budući da se proces vezanja olovovih i cinkovih iona na nepomičnom sloju zeolita najbolje opisuje krivuljama proboja, za praktičnu ih je primjenu od velike važnosti pouzdano predvidjeti i izračunati točku proboja i točku iscrpljenja za različite parametre procesa. U tu svrhu razvijeni su različiti matematički modeli koji olakšavaju dizajniranje i analizu sorpcijskih sustava, ali njihova primjena je dosta složena jer zahtjevaju niz ulaznih parametara od kojih se pojedini mogu dobiti samo eksperimentalno. Pojedini matematički modeli za opis sorpcije uzimaju u obzir njenu kinetiku i mehanizme prijenosa tvari, i kao takvi najčešće se

koriste: Bohart-Adamsov, Clarkov, Thomasov, Yoon-Nelsonov i Wolborska model. U novije se vrijeme razrađuju modeli koji uzimaju u obzir dinamiku fluida, tj. aksijalnu disperziju otopine, kao što je model aksijalne disperzije, tj. ADR model. U ovom su radu krivulje proboja vezanja olova i cinka na zeolitu testirane prema Thomasovu i ADR modelu. Thomasov model je primjenjiv za sustav s konstantnim protokom i u kojemu se može zanemariti otpor prijenosu tvari kroz difuzijski granični sloj i česticu<sup>129</sup>. Ovaj model je u skladu s Langmuirovom izotermom i kinetikom reakcije II. reda, a dat je jednadžbama (2-43) i (2-44) u Općem dijelu. Testirane su eksperimentalne krivulje proboja dobivene za ukupnu koncentraciju (Pb+Zn) te su izračunati karakteristični parametri modela, nakon čega je njihovom provjerom provedena procjena pouzdanosti i smislenosti modela. Korištenjem izračunatih parametara modela opisane su modelne krivulje proboja te su uspoređene s eksperimentalnim točkama.

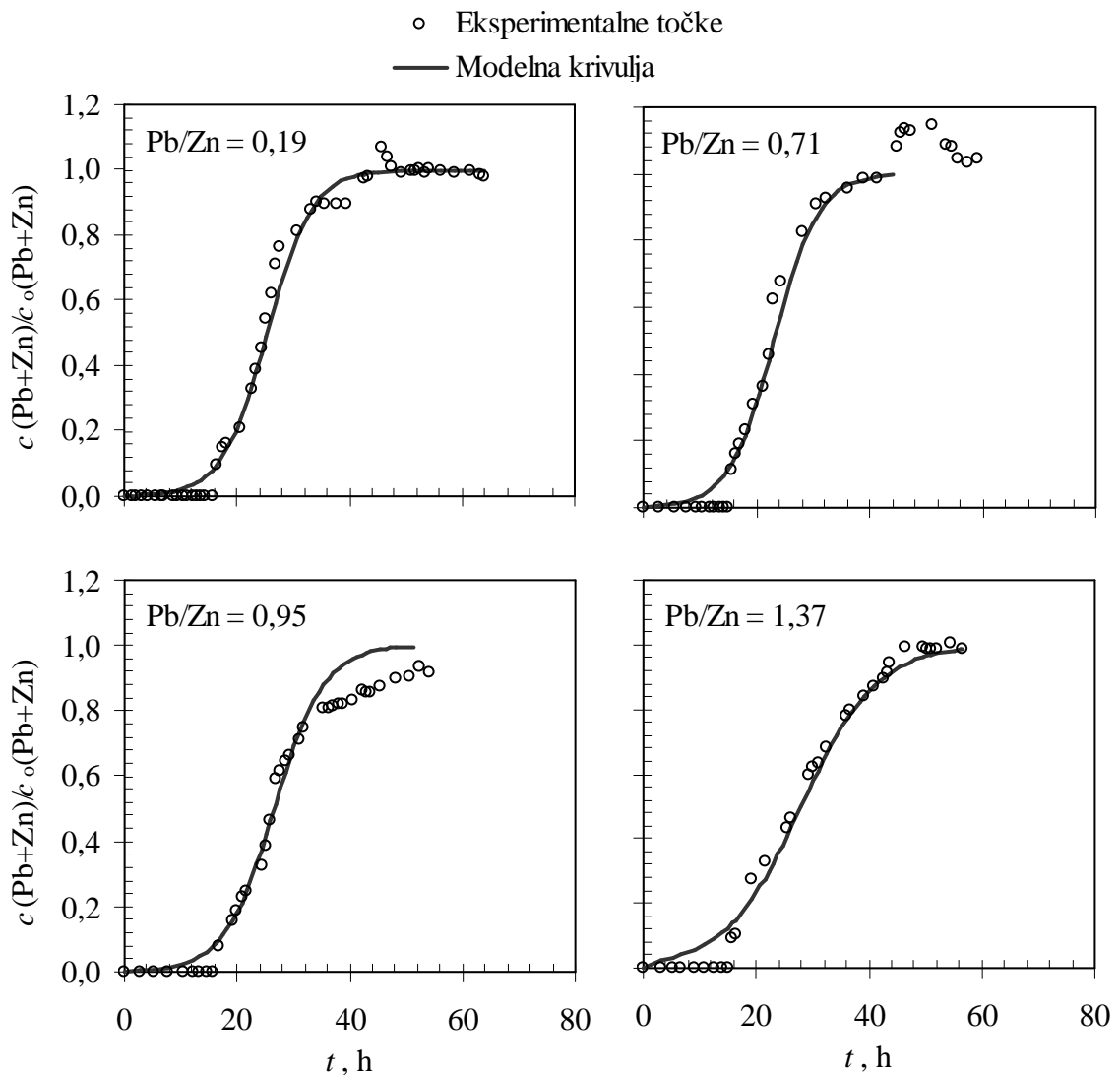
#### 5.4.1. Primjena Thomasova modela

Thomasov empirijski model primijenjen je za matematičko opisivanje eksperimentalnih ukupnih krivulja proboja, za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere.

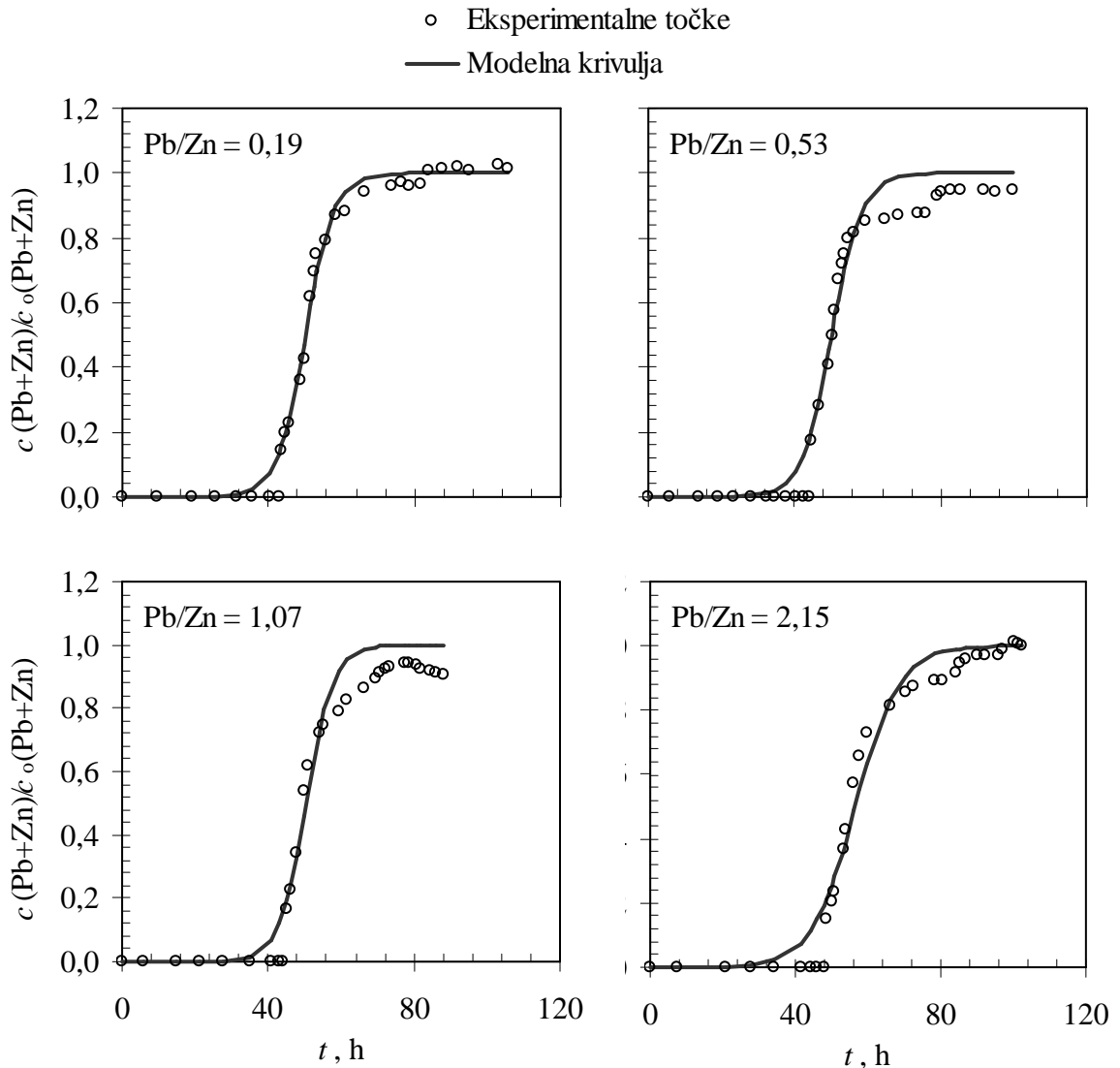
Tablica 5.8. Parametri Thomasova modela.

$H$ , cm	Pb/Zn	$q_E(\text{Pb+Zn})$ , mmol/g	$k_{Th}$ , l/mmol h	$q(\text{Pb+Zn})$ , mmol/g	$R^2$
4	0,19	0,542	0,245	0,542	0,947
	0,71	0,521	0,221	0,549	0,964
	0,95	0,594	0,215	0,584	0,979
	1,37	0,581	0,141	0,613	0,963
8	0,19	0,487	0,251	0,523	0,979
	0,53	0,515	0,247	0,512	0,946
	1,07	0,512	0,272	0,513	0,949
	2,15	0,564	0,165	0,581	0,922
12	0,18	0,522	0,228	0,533	0,993
	0,55	0,494	0,249	0,517	0,978
	1,16	0,562	0,179	0,576	0,972
	1,98	0,581	0,145	0,586	0,982

Eksperimentalne točke uvrštene su u jednadžbu (2-44) iz Općeg dijela čime je dobivena linearna ovisnost  $\ln[(c_0/c)-1]$  o vremenu  $t$ , za svaku visinu sloja zeolita u koloni. Iz nagiba pravaca te odsječka na osi y izračunati su za svaku krivulju proboga parametri modela: Thomasova konstanta brzine  $k_{Th}$  i kapacitet  $q$ . Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 5.8. Kao pokazatelj dobrog slaganja eksperimentalnih točaka s modelom, izračunat je i u tablici 5.8. prikazan koeficijent korelacije  $R^2$ . Dobiveni rezultati za  $k_{Th}$  i  $q(Pb+Zn)$  uvršteni su u jednadžbu (2-43) iz Općeg dijela i za odabrane vrijednosti  $t$  izračunate su vrijednosti  $c/c_0$  te nacrtane modelne krivulje proboga prikazane na slikama 5.31.-5.33., za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere.

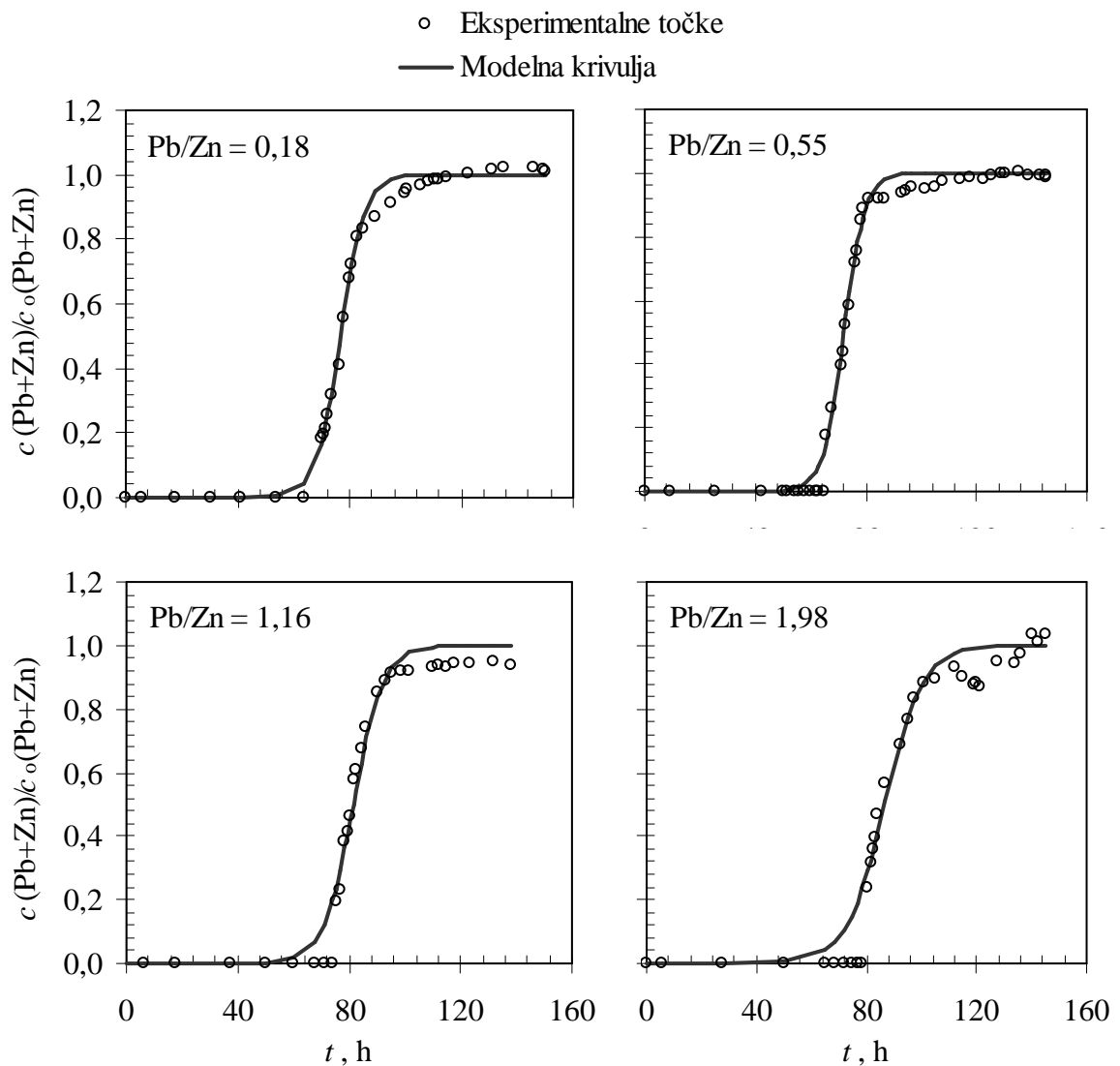


Slika 5.31. Usporedba eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja proboga prema Thomasovu modelu za visinu sloja zeolita od  $H = 4$  cm za različite Pb/Zn omjere.



Slika 5.32. Usporedba eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja proboja prema Thomasovu modelu za visinu sloja zeolita od  $H = 8$  cm za različite Pb/Zn omjere.

Slaganje eksperimentalnih točaka s modelnim krivuljama proboja zadovoljavajuće je od početka eksperimenta do područja infleksije krivulje, s malim odstupanjima oko točke proboja. Odstupanja koja nastaju nakon područja infleksije prisutna su neovisno o visini sloja i Pb/Zn omjeru. Mogu se objasniti međusobnom zamjenom već vezanih iona Zn s ionima Pb, odnosno visokom koncentracijom iona koji sudjeluju u izmjeni i utječu na brzinu difuzije kroz granični sloj. Naime, zbog visoke koncentracije iona, prijenos tvari kroz difuzijski granični sloj znatno je sporiji, a Thomasov model je empirijska jednadžba koja zanemaruje otpor tom prijenosu.

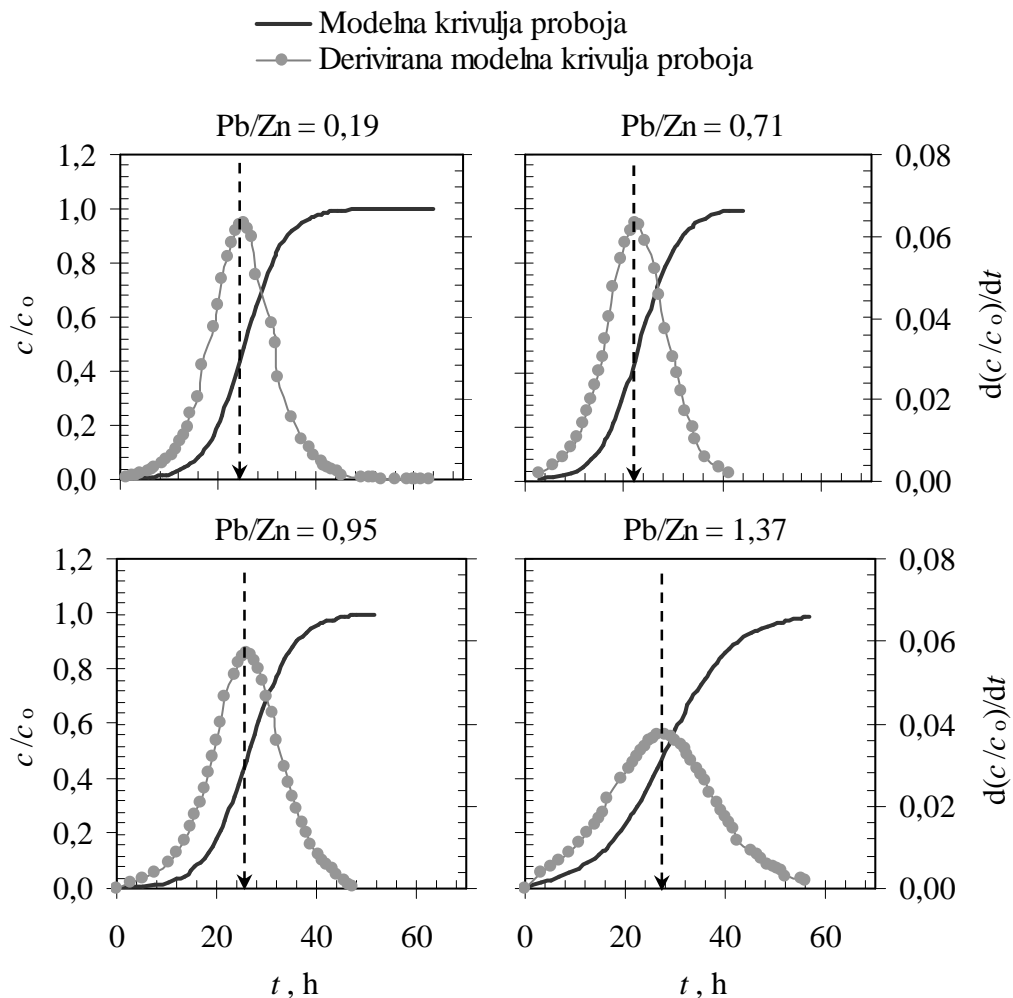


Slika 5.33. Usporedba eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja proboja prema Thomasovu modelu za visinu sloja zeolita od  $H = 12$  cm za različite Pb/Zn omjere.

Temeljem dobrog slaganja eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja možemo zaključiti kako Thomasov model ima praktičnu primjenu u procjeni krivulja proboja za zadane uvjete koncentracije, protoka i visine sloja zeolita. Deriviranjem modelnih krivulja dobiva se uvid u kinetiku procesa, odnosno moguću promjenu mehanizma prijenosa tvari tijekom radnog ciklusa. Derivacija modelne krivulje proboja opisana je u Općem dijelu jednadžbom (2-46).

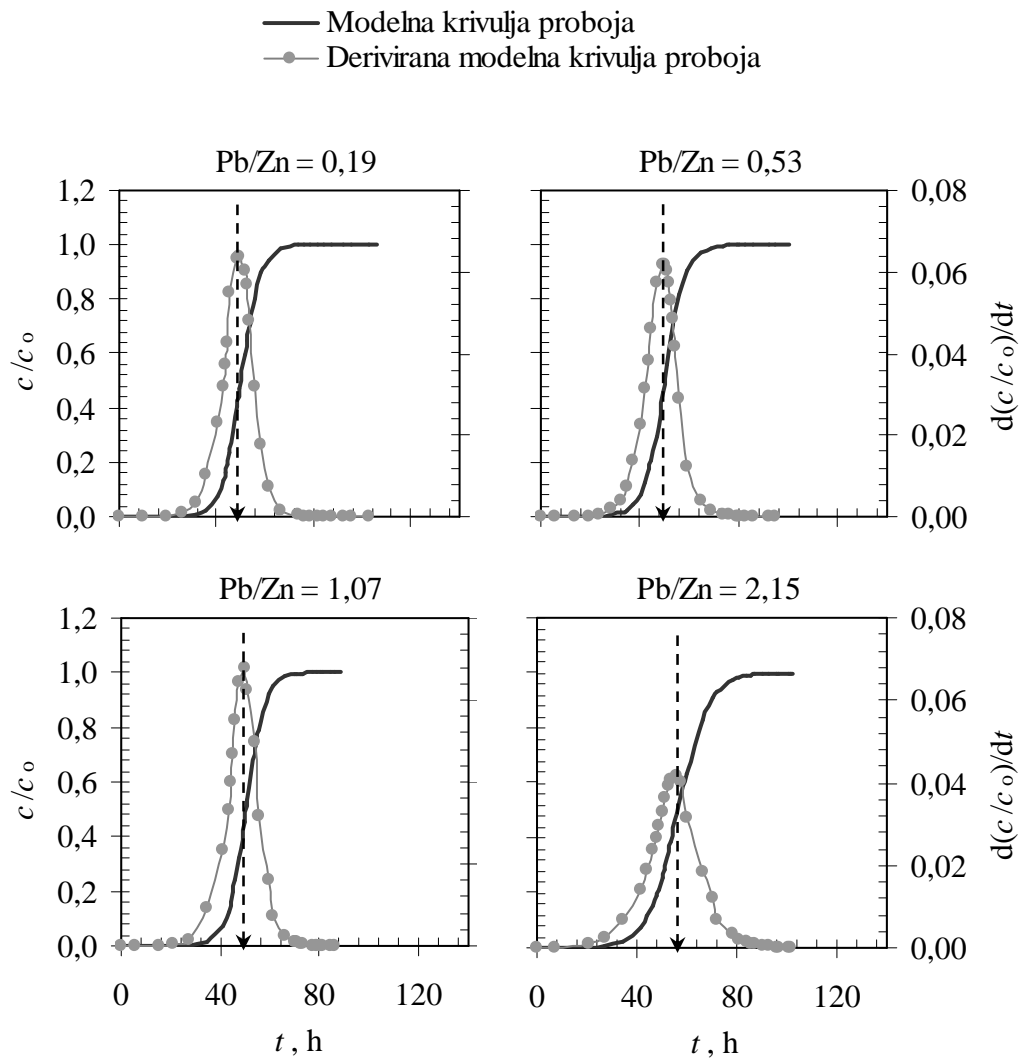
### 5.4.1.1. Analiza deriviranih modelnih krivulja proboja

Na slikama 5.34.-5.36. prikazana je usporedba modelnih krivulja proboja i njihovih derivacija za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere. Iz prikazanih se slika uočava da se za sve visine sloja zeolita maksimum derivirane modelne krivulje proboja pojavljuje u točki infleksije modelne krivulje. Od početka procesa do maksimuma derivirane modelne krivulje brzina promjene  $c/c_0$  s vremenom raste, u maksimumu krivulje jednaka je nuli nakon čega se smanjuje. Maksimum derivirane modelne krivulje pojavljuje se za svaku visinu sloja zeolita u isto vrijeme i smanjuje se porastom Pb/Zn omjera. Za pretpostaviti je da u maksimumu derivirane modelne krivulje dolazi do promjene mehanizma prijenosa tvari, tj. difuzijskog procesa čija brzina utječe na ukupnu brzinu prijenosa tvari.

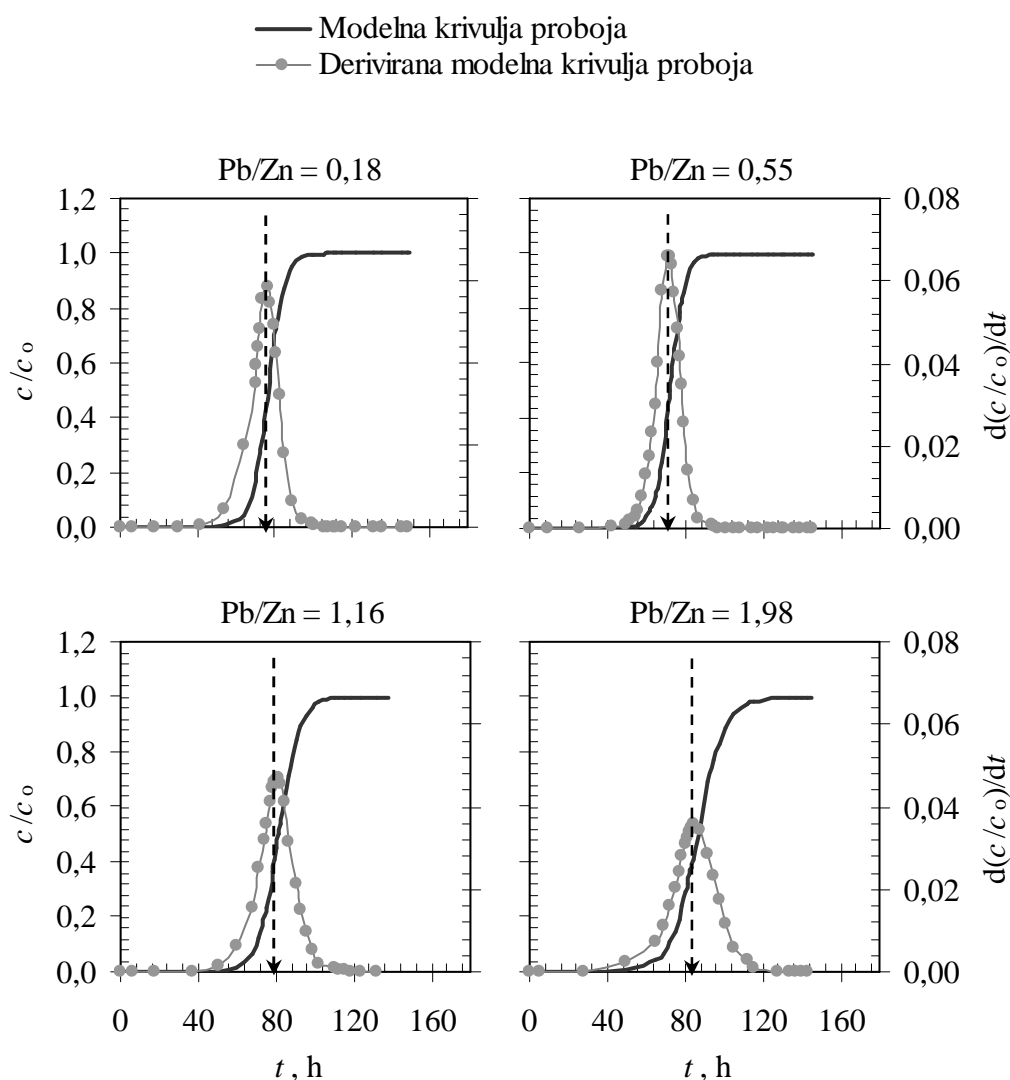


Slika 5.34. Usporedba modelnih krivulja proboja i njihovih derivacija za visinu sloja zeolita  $H = 4$  cm za različite Pb/Zn omjere.





Slika 5.35. Usporedba modelnih krivulja proboja i njihovih derivacija za visinu sloja zeolita  $H = 8$  cm za različite Pb/Zn omjere.

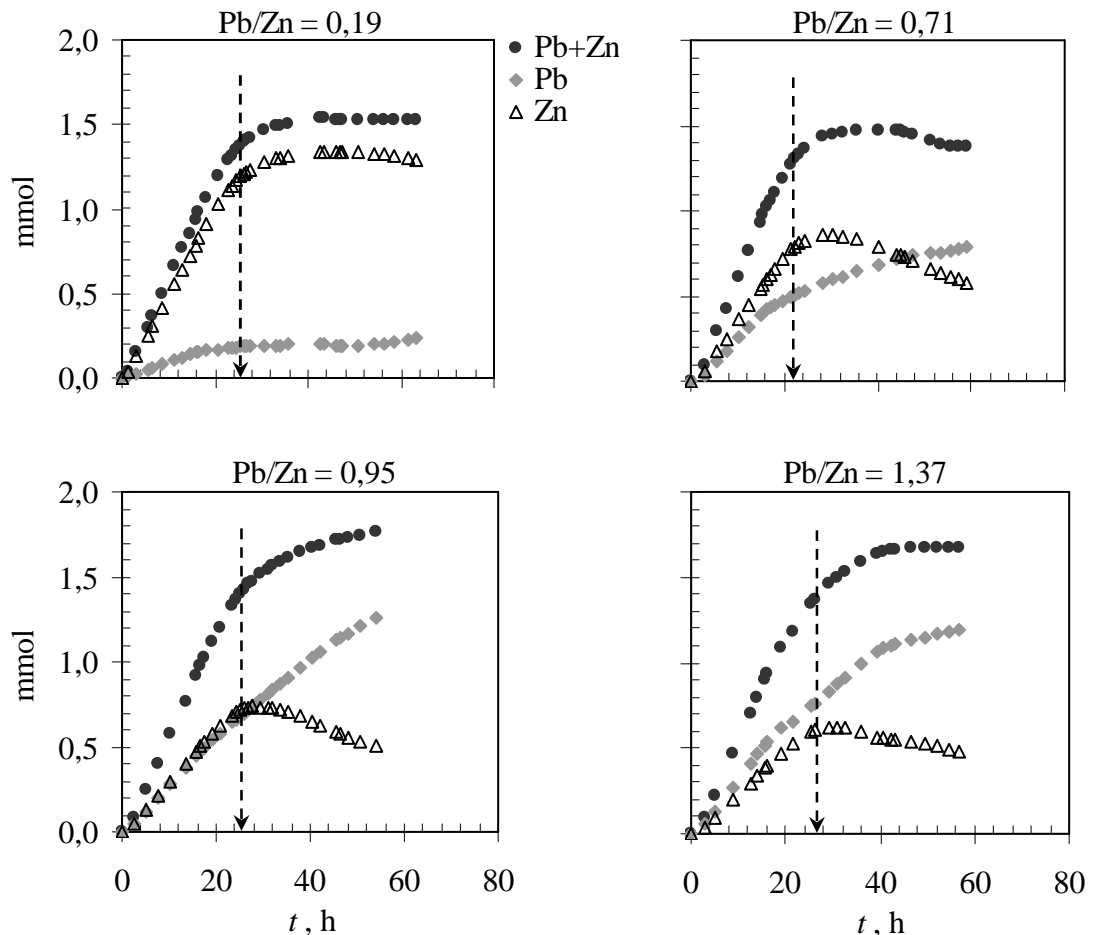


Slika 5.36. Usporedba modelnih krivulja proboja i njihovih derivacija za visinu sloja zeolita  $H = 12$  cm za različite Pb/Zn omjere.

#### 5.4.1.2. Analiza prirasta količine iona vezanih na zeolitu

Značajan doprinos tumačenju promjene koja nastaje u maksimumu derivirane modelne krivulje može dati prirast količine Pb i Zn iona vezanih na zeolitu, a koji je prikazan na slikama 5.37.-5.39. Strelice na slikama označavaju vrijeme  $t_1$  koje odgovara području infleksije krivulja proboja u radnim ciklusima. Može se uočiti da je do područja infleksije prirast količine Pb i Zn iona vezanih na zeolitu linearan i proporcionalan njihovim udjelima u ulaznim otopinama. Za svaku visinu sloja zeolita porastom Pb/Zn omjera, tj. udjela olova u ulaznoj otopini raste količina Pb vezanog na zeolitu, a smanjuje

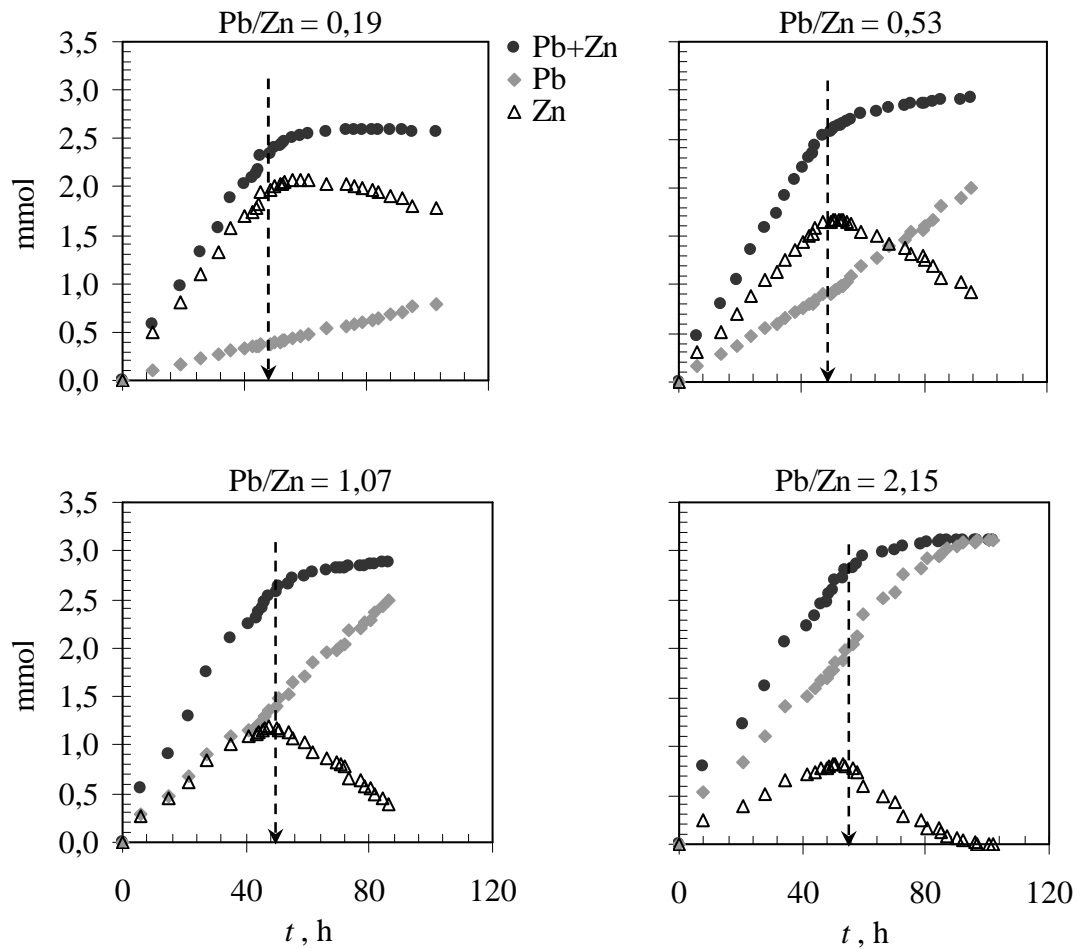
se količina Zn. To se može objasniti većim afinitetom izmjene Pb iona u odnosu na Zn ion kao i većom selektivnošću zeolita prema Pb ionima. Nakon područja infleksije prirast količine Pb iona raste, a Zn iona opada jer Pb ioni iz otopine zamjenjuju već vezane ione Zn, što dodatno potvrđuje razliku u selektivnosti zeolita prema olovu i cinku.



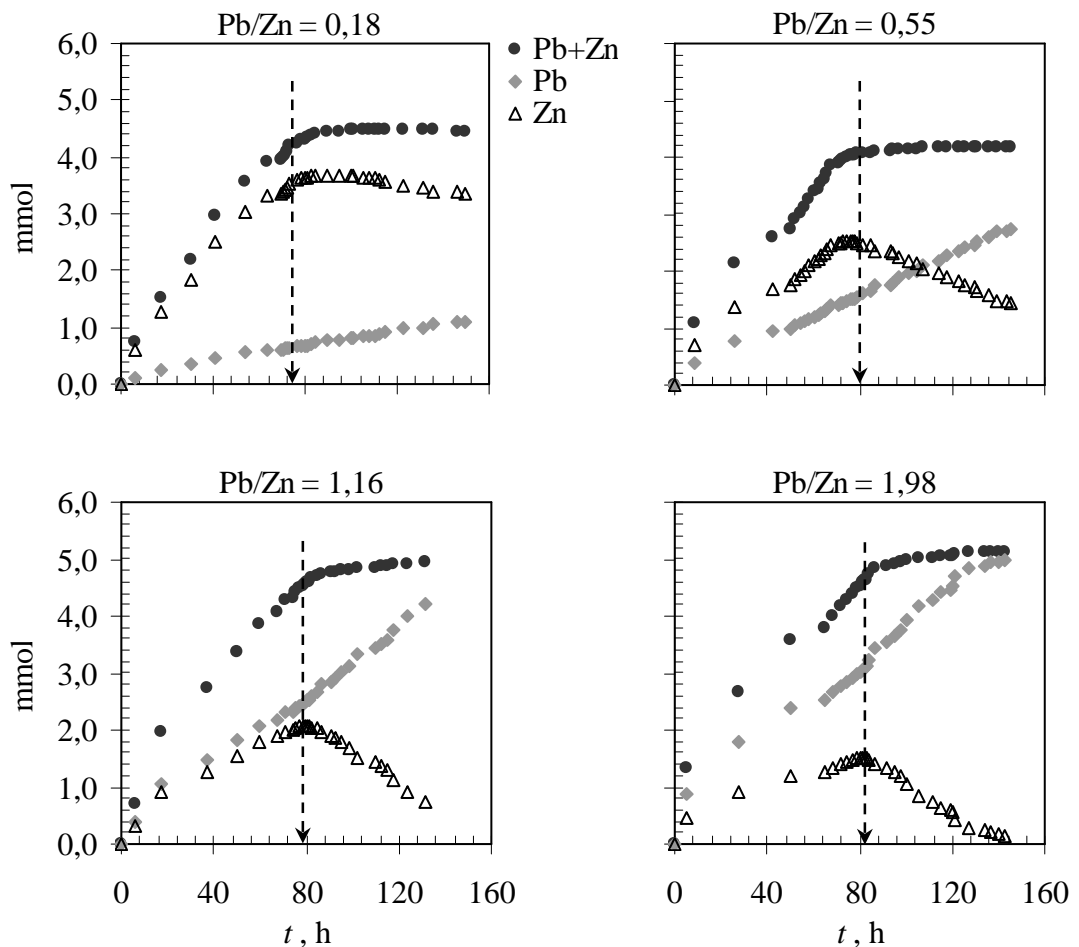
Slika 5.37. Prirast ukupne količine (Pb+Zn) i količina pojedinačnih iona Pb i Zn vezanih na zeolitu, za visinu sloja zeolita  $H = 4$  cm i za različite Pb/Zn omjere.

Ukupna količina iona vezanih na zeolitu linearno raste s vremenom od početka eksperimenta do područja infleksije, nakon čega taj rast postaje paraboličan. Promjena iz linearnog u paraboličan prirast ukazuje na promjenu u brzini prijenosa tvari, odnosno na promjenu mehanizma koji kontrolira ukupnu brzinu prijenosa tvari. Naime, u području infleksije najvjerojatnije dolazi do usporavanja procesa vezanja iona na zeolit zbog nagomilavanja iona u graničnom sloju zeolitne čestice. Za pretpostaviti je da do područja infleksije brzinu procesa kontrolira prijenos tvari konvekcijom, a nakon područja infleksije

prijenos tvari difuzijom kroz česticu. Ova promjena prikazana je shematski na slici 2.24. u Općem dijelu.



Slika 5.38. Prirast ukupne količine (Pb+Zn) i količina pojedinačnih iona Pb i Zn vezanih na zeolitu, za visinu sloja zeolita  $H = 8$  cm i za različite Pb/Zn omjere.



Slika 5.39. Prirast ukupne količine (Pb+Zn) i količina pojedinačnih iona Pb i Zn vezanih na zeolitu, za visinu sloja zeolita  $H = 12$  cm i za različite Pb/Zn omjere.

#### 5.4.2. Primjena modela aksijalne disperzije

Thomasov model ne uzima u obzir aksijalnu disperziju otopine kroz pore sloja zeolita, a ona može imati znatan utjecaj na koeficijent prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj zeolitne čestice. Kako prijenos tvari iz otopine može biti limitiran aksijalnom disperzijom, odnosno koeficijentom aksijalne disperzije  $D_L$ , u ovom se radu želio testirati njen utjecaj. Primijenjen je ADR model prema kojemu na brzinu ukupnog procesa prijenosa tvari utječe stvaranje difuzijskog graničnog sloja oko zeolitne čestice i prijenos tvari difuzijom kroz česticu<sup>133</sup>. Primjenom ADR modela metodom nelinearne regresijske analize izračunati su koeficijenti aksijalne disperzije  $D_L$  te parametri  $V_{\min}$  i  $t_{\min}$ , uvrštavanjem eksperimentalnih podataka  $t$ , odnosno  $V$  i  $c/c_0$  u jednadžbu (2-51) iz Općeg

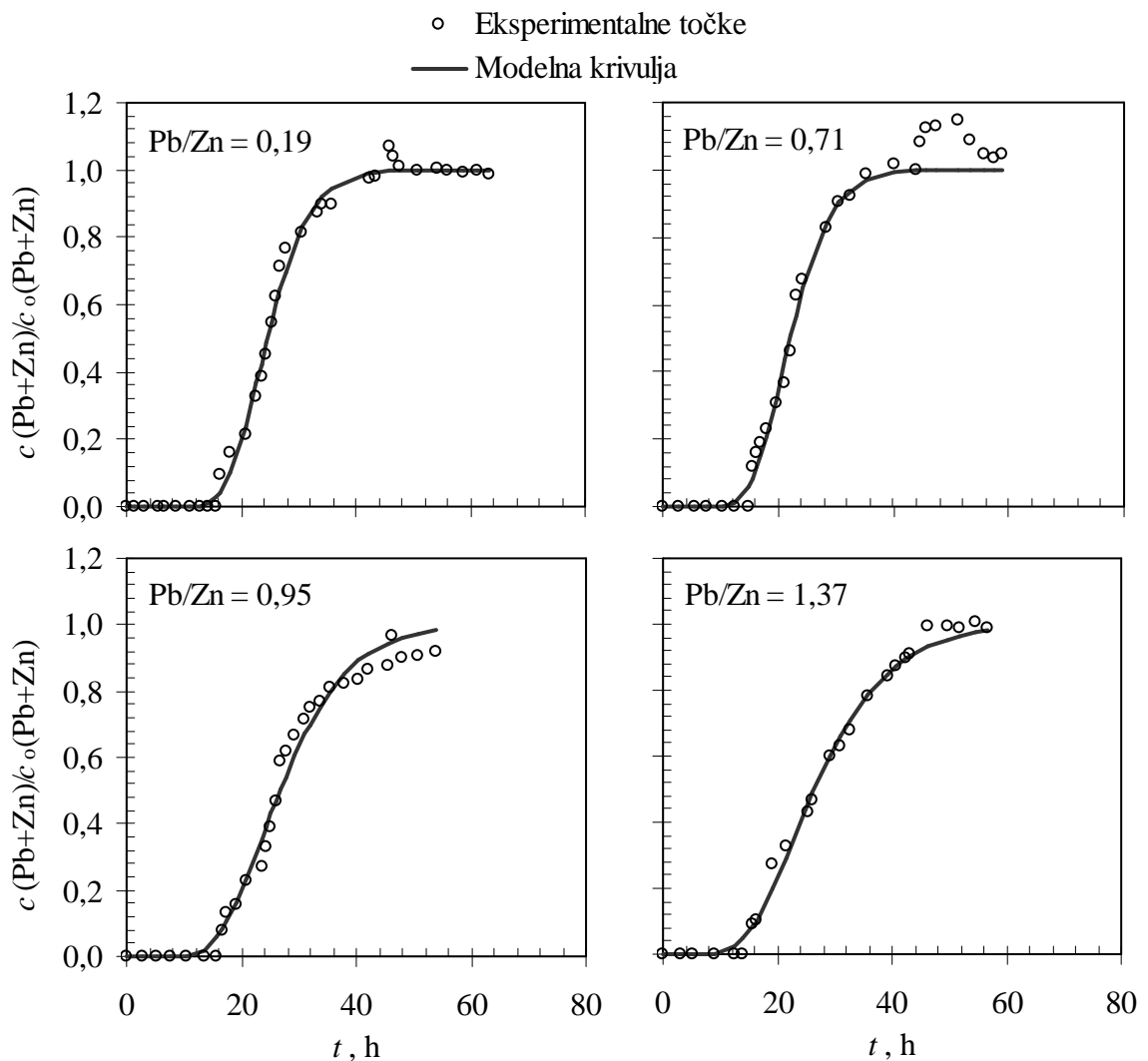
dijela. Dobivene vrijednosti parametara modela prikazane su u tablici 5.9., a njihovim uvrštavanjem u jednadžbu (2-47) iz Općeg dijela, za odabrane vrijednosti volumena  $V_i$  izračunate su vrijednosti  $c/c_o$  te nacrtane modelne krivulje. Usporedba modelnih krivulja s eksperimentalnim točkama prikazana je na slikama 5.40.-5.42. Vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj  $k_f$ , izračunate su za sve eksperimentalne točke od proboja do iscrpljenja, uvrštavanjem eksperimentalno dobivenih vrijednosti  $c/c_o$  u jednadžbu (2-54) iz Općeg dijela. Vrijednosti  $k_f$  u točki proboja ( $k_{fB}$ ), točki infleksije ( $k_{fI}$ ) i točki iscrpljenja ( $k_{fE}$ ), za sve visine sloja i sve Pb/Zn omjere prikazane su u tablici 5.9.

Tablica 5.9. Parametri krivulja proboja izračunati iz ADR modela.

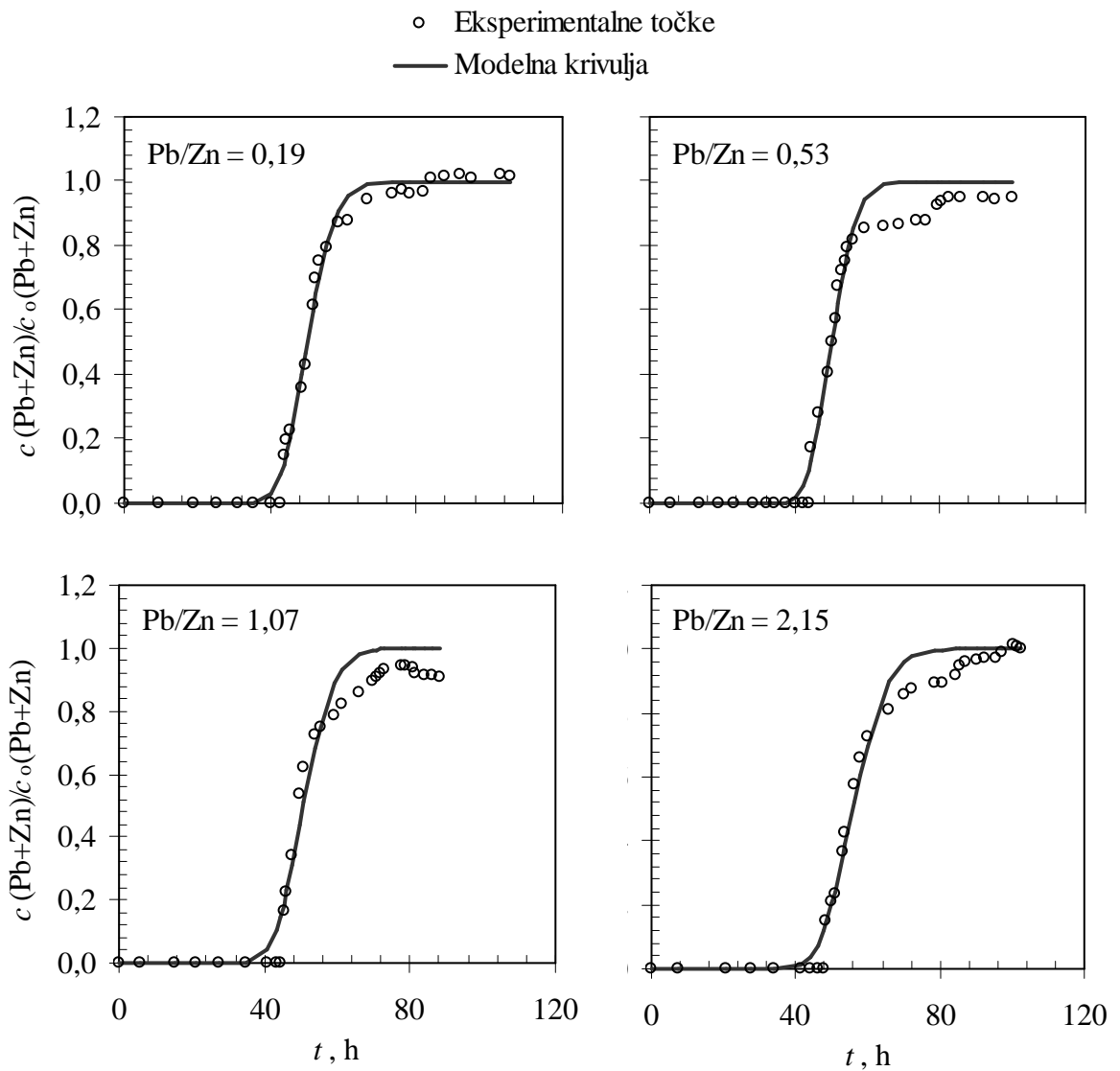
H, cm	Pb/Zn	$D_L \cdot 10^4$ , m <sup>2</sup> /h	$V_{min}$ , m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	$t_{min}$ , h	E, %	RMSE, -	$t_1$ , h	$k_f \cdot 10^2$ , m/h		
								( $k_{fB}$ )	( $k_{fI}$ )	( $k_{fE}$ )
4	0,19	8,50	13,05	24,58	2,23	0,033	25,25	4,159	1,015	0,042
	0,71	9,78	11,72	22,08	4,07	0,059	22,17	3,791	1,313	0,003
	0,95	17,7	14,17	26,70	3,71	0,048	26,00	4,847	1,307	0,052
	1,37	22,2	14,06	26,48	2,06	0,029	28,00	4,680	1,328	0,155
8	0,19	4,26	26,63	50,15	2,83	0,037	49,67	1,599	0,704	0,032
	0,53	3,41	26,67	50,23	4,36	0,062	49,42	1,446	0,742	0,052
	1,07	4,96	26,94	50,75	6,10	0,077	49,75	1,495	0,513	0,046
	2,15	5,28	29,63	55,81	4,00	0,057	56,25	1,572	0,457	0,046
12	0,18	4,41	40,84	76,92	2,04	0,029	76,17	0,942	0,486	0,033
	0,55	3,08	38,47	72,46	2,26	0,033	72,08	0,955	0,451	0,030
	1,16	3,20	43,13	81,24	4,02	0,053	81,50	0,904	0,300	0,045
	1,98	4,96	46,10	86,82	5,36	0,071	84,00	0,792	0,417	0,038

Na slikama 5.40.-5.42., te prema rezultatima u tablici 5.9 uočava se izvrsno slaganje eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja, od početka eksperimenta do područja infleksije. Za sve krivulje uočeno je odstupanje od infleksije do iscrpljenja. Vrijednosti koeficijenta aksijalne disperzije  $D_L$  i koeficijenta prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj  $k_f$ , istog su reda veličine za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere. Međutim, njihove brojčane vrijednosti su nešto veće za najmanju visinu sloja zeolita, kod koje je visina zone prijenosa tvari jednaka visini sloja, vrijeme kontakta ja najmanje kao i otpor protoku otopine pa nisu ostvareni stacionarni uvjeti protoka. Minimalno vrijeme  $t_{min}$  potrebno za zasićenje sloja odgovara eksperimentalno utvrđenom vremenu infleksije  $t_1$  na

krivulji proboja. Upravo je u tom vremenu utvrđena promjena mehanizma prijenosa tvari primjenom deriviranih modelnih krivulja Thomasova modela. Za pretpostaviti je da ADR model vrijedi od točke proboja do područja infleksije, što je potvrđeno izračunatim parametrima  $D_L$ ,  $V_{\min}$  i  $t_{\min}$ . Najveća vrijednost koeficijenta  $k_f$  utvrđena je u točki proboja, a potom opada prema točki iscrpljenja. To znači da se povećava otpor prijenosu tvari kroz granični sloj, odnosno dolazi do povećanja debljine graničnog sloja oko zeolitne čestice uslijed povećanja koncentracije izmjenjivih kationa. Za pretpostaviti je da upravo u području infleksije prijenos tvari kroz granični sloj značajno utječe na ukupnu brzinu prijenosa tvari, što je također utvrđeno derivacijom krivulja proboja prema jednadžbi Thomasova modela.

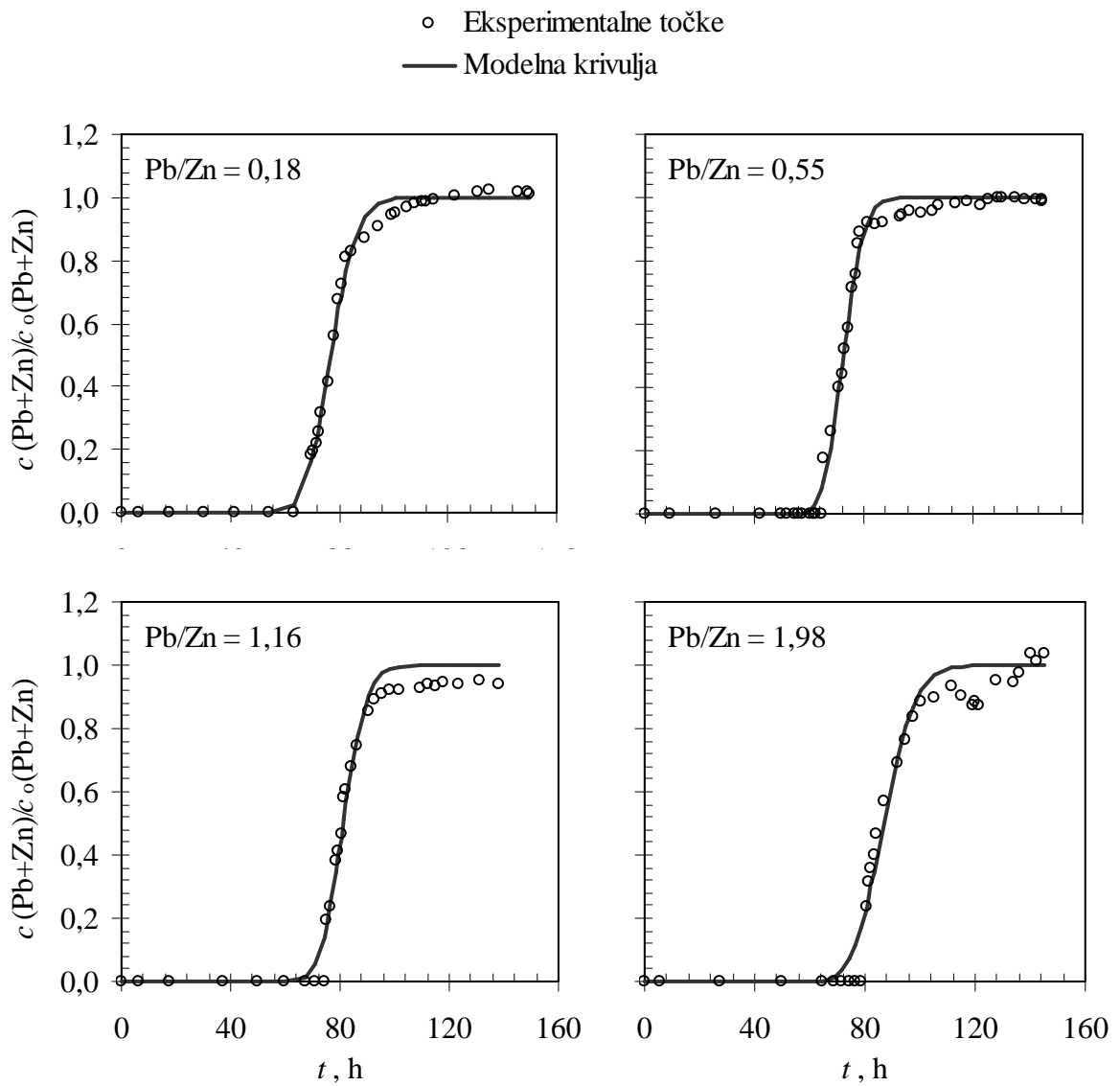


Slika 5.40. Usporedba eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja proboja prema ADR modelu za visinu sloja zeolita od  $H = 4$  cm i različite Pb/Zn omjere.



Slika 5.41. Usporedba eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja proboja prema ADR modelu za visinu sloja zeolita od  $H = 8$  cm i različite Pb/Zn omjere.





Slika 5.42. Usporedba eksperimentalnih točaka i modelnih krivulja proboja prema ADR modelu za visinu sloja zeolita od  $H = 12$  cm i različite Pb/Zn omjere.

## **6. ZAKLJUČCI**

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja uklanjanja olovovih i cinkovih iona iz binarnih vodenih otopina postupkom u koloni na nepomičnom sloju prirodnog zeolita klinoptilolita, može se zaključiti:

1. Prirodni zeolit s udjelom klinoptilolita od  $\approx 80\%$  pokazao je dobra svojstva vezanja olovovih i cinkovih iona iz binarnih vodenih otopina, iste ukupne početne koncentracije  $c(\text{Pb}+\text{Zn}) \approx 1$  mmol/l uz različite omjere koncentracija Pb i Zn iona, postupkom u koloni. Uzastopnim ponavljanjem 12 radnih ciklusa i ciklusa regeneracije u koloni napunjenoj prirodnim zeolitom visine sloja 4, 8 i 12 cm postignuto je višestruko iskorištenje iste mase zeolita bez smanjenja njegova kapaciteta.
2. Eksperimentalni rezultati prikazani su krivuljama proboja i krivuljama regeneracije za ukupnu (Pb+Zn) i pojedinačne (Pb i Zn) koncentracije iona, praćenjem koncentracije i pH vrijednosti. Pb i Zn se u točki proboja pojavljuju istovremeno u svim radnim ciklusima, nakon čega njihova koncentracija raste do točke iscrpljenja.
3. Koncentracija Zn iona u efluentu svih radnih ciklusa postiže veće vrijednosti od onih u ulaznoj otopini, što se može objasniti istiskivanjem Zn iona već vezanih na zeolitu ionima Pb iz ulazne otopine. Efekt istiskivanja Zn iona izraženiji je što je koncentracija Pb iona u ulaznoj otopini veća, a prisutan je i za najmanji Pb/Zn omjer.
4. Omjeri kapaciteta u točki proboja za olovo i cink  $q_B(\text{Pb})/q_B(\text{Zn})$  jednaki su Pb/Zn omjerima u ulaznim otopinama za sve ispitane visine sloja zeolita. To potvrđuje istovremeno vezanje Pb i Zn iona do točke proboja, razmjerno njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini. Međutim, u točki iscrpljenja omjeri  $q_E(\text{Pb})/q_E(\text{Zn})$  veći su od Pb/Zn omjera u ulaznim otopinama za sve visine sloja zeolita, i ta je razlika veća porastom koncentracije Pb iona u ulaznoj otopini. To potvrđuje efekt istiskivanja cinka s olovom.
5. Regeneracijom sloja zeolita u vrlo kratkom vremenu postignuto je potpuno eluiranje olova i cinka bez smanjenja kapaciteta zeolita, što je za praktičnu primjenu od velikog značaja. Broj volumena sloja BV za visine od 4 i 8 cm ima

bliske vrijednosti, dok je za visinu od 12 cm nešto manji, što znači da je regeneracija za najveću visinu sloja zeolita najučinkovitija.

6. U regeneratima je prisutna veća koncentracija eluiranog Pb u odnosu na Zn, osim za najmanji Pb/Zn omjer. To potvrđuje vezanje iona Pb u većoj količini u odnosu na Zn ion, odnosno efekt istiskivanja.
7. Vrijednosti omjera količina Pb i Zn eluiranih iz sloja zeolita  $n_R(\text{Pb})/n_R(\text{Zn})$  rastu porastom Pb/Zn omjera za svaku visinu sloja zeolita, a smanjuju se porastom visine sloja i značajno su veći od Pb/Zn omjera. To potvrđuje efekt istiskivanja Zn iona.
8. Vrijednosti stupnja regeneracije veće od 1 ukazuju da je ukupna količina eluiranih iona veća od ukupne količine iona vezanih do točke iscrpljenja, za visine sloja zeolita od 8 i 12 cm. To znači da se i nakon iscrpljenja nastavlja vezanje oba iona. Količina Zn iona u regeneratu najčešće je manja od količine vezane do točke iscrpljenja, dok je količina Pb uglavnom veća, što potvrđuje efekt istiskivanja.
9. Volumen dobivenog regenerata u svim je ciklusima i do 10 puta manji od volumena otopine obrađene u radnim ciklusima. To je od osobitog značaja za primjenu prirodnih zeolita u obradi otpadnih voda.
10. Zbog reakcija hidrolize Pb i Zn iona, monitoringom pH vrijednosti u efluentu i regeneratu moguće je na vrlo brz i pouzdan način procijeniti točku proboja i završetak regeneracije, što je od izuzetne važnosti za primjenu u praksi.
11. SEM/EDS analiza čestica zeolita uzetih s vrha sloja visine 8 i 12 cm pokazale su značajno veću količinu vezanog Pb, čak i za ulazne otopine s većom koncentracijom Zn iona. SEM/EDS analiza istih, usitnjenih čestica potvrdile su gotovo isti sadržaj Pb i Zn, što ukazuje da se ionska izmjena zbiva unutar cijele čestice. Na određenim mjestima na površini čestice uočeni su kristali definiranog oblika, u kojima je utvrđen sadržaj Pb i do 87 mas%, dok je Zn prisutan u vrlo malom masenom udjelu ili uopće nije identificiran. Pravilni oblici kristala ukazuju na polaganu kristalizaciju u uvjetima bez miješanja, kakvi upravo vrijede za proces u koloni.

12. Obradom eksperimentalnih rezultata primjenom Thomasova modela dobivene su modelne krivulje proboja čije je slaganje s eksperimentalnim točkama zadovoljavajuće od početka eksperimenta do područja infleksije. To je potvrđeno vrlo bliskim vrijednostima kapaciteta izračunatih iz Thomasova modela i kapaciteta određenih u točki iscrpljenja. Odstupanja koja nastaju nakon područja infleksije prisutna su neovisno o visini sloja zeolita i Pb/Zn omjeru, a mogu se objasniti zamjenom već vezanih iona Zn s Pb ionima, odnosno utjecajem koncentracije na brzinu difuzije iona koji sudjeluju u izmjeni.
13. Usporedbom Thomasovih modelnih krivulja proboja i njihovih derivacija uočeno je da se maksimum derivirane modelne krivulje pojavljuje u točki infleksije modelne krivulje. Maksimum derivirane modelne krivulje ukazuje na promjenu mehanizma prijenosa tvari. Do područja infleksije brzinu prijenosa tvari kontrolira prijenos tvari konvekcijom, a nakon područja infleksije prijenos tvari difuzijom kroz česticu.
14. Za testiranje utjecaja aksijalne disperzije otopine na prijenos tvari u koloni primjenjen je model aksijalne disperzije. Modelne krivulje pokazale su izvrsno slaganje s eksperimentalnim točkama od proboja do područja infleksije na krivulji.
15. Vrijednosti koeficijenta aksijalne disperzije i koeficijenta prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj istog su reda veličine za sve visine sloja zeolita i sve Pb/Zn omjere. Njihove brojčane vrijednosti nešto su veće za najmanju visinu sloja zeolita kod koje je visina zone prijenosa tvari jednaka visini sloja, vrijeme kontakta je najmanje kao i otpor protoku otopine, pa nisu ostvareni stacionarni uvjeti protoka.
16. Vrijednost koeficijenta prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj smanjuje se od točke proboja prema točki iscrpljenja. Nakon iscrpljenja nastavlja se vezanje iona iz ulazne otopine, ali i zamjena vezanih iona Zn s Pb ionima. Time se značajno povećava koncentracija iona u graničnom sloju, njegova debljina, i otpor prijenosu tvari. To rezultira smanjenjem koeficijenta prijenosa tvari kroz granični sloj, što utječe na brzinu cjelokupnog procesa.

## **7. LITERATURA**

1. B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ, UK (1993) 140-164.
2. P.C. Nagajyoti, K.D. Lee, T.V.M. Sreekanth, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*, Environ. Chem. Lett. **8** (2010) 199-216.
3. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, N. N. br. 87/10.
4. B.Y.M. Bueno, M.L.Torem, F. Molina, L.M.S. de Mesquita, *Bisorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by R. opacus: Equilibrium and kinetic studies*, Miner. Eng. **21** (2008) 65-75.
5. M.A. Barakat, *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*, Arabian J. Chem. **4** (2011) 361-377.
6. <http://2010qe-science10.wikispaces.com/KueB>, (21.2.2012.).
7. [http://www.poliklinika-harni.hr teme/ekoteme/05teski\\_metali.asp](http://www.poliklinika-harni.hr teme/ekoteme/05teski_metali.asp), (21.2.2012.).
8. <http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavymetals.htm&usg>, (20.2.2012.).
9. E. I. El-Shafey, *Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk*, J. Hazard. Mater. **175** (2010) 319-327.
10. W.A. Deer, R.A. Howie, W.S. Wise, J. Zussman, *Rock-forming minerals: Framework silicates: Silica minerals, feldspathoids and the zeolites (2<sup>nd</sup> edition)*, The Geological Society, London, (2004) 493-523.
11. T. Weisenberger, S. Spürgin, *Zeolites in alkaline rocks of the Kaiserstuhl volcanic complex, SW Germany - New microprobe investigation and the relationship of zeolite mineralogy to the host rock*, Geologica Belgica **12/1-2** (2009) 75-91.
12. [http://www.zeoinc.com/zeolite\\_formation.html&usg=](http://www.zeoinc.com/zeolite_formation.html&usg=), (21.2.2012.).
13. R.L. Hay, R.A. Sheppard, *Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 217-234.
14. A. Langella, P. Cappelletti, M. de Genero, *Zeolites in closed hydrologic systems*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 235-260.
15. R.A. Sheppard, R.L. Hay, *Formation of zeolites in open hydrologic systems*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and

- geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polttechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 261-275.
16. T. Armbruster, *Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research*, Stud. Surf. Sci. Catal. **135** (2001) 13-27.
  17. D.W. Breck, *Crystalline molecular sieves*, J. Chem. Educ. **41** (1964) 678-689.
  18. M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, *Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije*, Kem. Ind. **53** (2004) 449-458.
  19. F.A. Mumpton, *Natural zeolites: Where have we been, where are we going?*, Natural zeolites for the third millennium, C. Colella, F. A. Mumpton (eds.), Napoli (2000) 19-34.
  20. C. Colella, *Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications*, Stud. Surf. Sci. Catal. **125** (1999) 641-655.
  21. R.T. Pabalan, *Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolite and aqueous solution of  $Na^+/K^+$  and  $Na^+/Ca^{2+}$* , Geochim. Cosmochim. Acta **58** (1994) 4573-4590.
  22. [http://www.mpimuelheim.mpg.de/kofo/institut/arbeitsbereiche/schmidt/zeolites\\_ea.htm](http://www.mpimuelheim.mpg.de/kofo/institut/arbeitsbereiche/schmidt/zeolites_ea.htm), (10.8.2010.).
  23. <http://www.galleries.com/minerals/silicate/clinopti/clinopti.htm>, (10.8.2010.).
  24. <http://www.ekologija.rs/mineral-zeolit-protiv-radioaktivnog-i-drugih-zracenja>, (21.2.2012.).
  25. [http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Natural zeolites.htm](http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Natural%20zeolites.htm), (21.2.2012.).
  26. <http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>, (21.2.2012.).
  27. <http://www.cs.cmu.edu/~adg/adg-psstimages.html#clinop>, (21.2.2012.).
  28. <http://www.zcallc.com/evolution.html&usg=>, (21.2.2012.).
  29. <http://www.zeoliteproducer.com/zeolite.htm>, (10.8.2010.).
  30. <http://www.stcloudmining.com/what-is-zeolite.html>, (10.8.2010.).
  31. T. Ambruster, M.E. Gunter, *Crystal structure of natural zeolites*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polttechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 1-67.
  32. E. Passaglia, R.A. Shepard, *Crystal chemistry of zeolites*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L.



- Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polttechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 69-116.
33. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, *Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje*, Kem. Ind. **43** (12) (1994) 475-487.
34. R.F. Lobo, *Introduction to the structural chemistry of zeolites*, Handbook of Zeolite Science and Technology, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (2003) 80-112.
35. P. Payra, P.K. Dutta, *Zeolites: A primer*, Handbook of Zeolite Science and Technology, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (2003) 1-24.
36. [http://www.europhysicsnews.org/doc\\_journal/images/ejn/hl/424/Wells.jpg&imgref url=](http://www.europhysicsnews.org/doc_journal/images/ejn/hl/424/Wells.jpg&imgref url=), (21.2.2012.).
37. <http://www.p-ng.si/~mvalant/downloadable/zeoliti.pdf>, (10.8.2010.).
38. *Atlas of zeolite framework types*, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson (eds.), 6<sup>th</sup> Revised Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
39. <http://www.tobias-weisenberger.de/5Zeolites.html&usg>., (21.2.2012.).
40. <http://www.themolecularuniverse.com>, (21.2.2012.).
41. [http://www.ch.ic.ac.uk/nicholson/tg\\_chab.gif](http://www.ch.ic.ac.uk/nicholson/tg_chab.gif), (5.3.2012.).
42. F.A. Mumpton, *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **96** (1999) 3463-3470.
43. D.L. Bish, *Thermal behaviour of natural zeolites*, Proceedings of Zeolite '93 Conference: 4th International conference on the occurrence, properties and utilization of natural zeolites, Boise, Idaho (1993) 1-17.
44. D.L. Bish. J.W. Carey, *Thermal behaviour of natural zeolites*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polttechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 403-452.
45. P. Sidheswaran, A.N. Bhat, *Impact of zeolitic water content on exchange of calcium ions*, Thermochim. Acta **298** (1997) 55-58.
46. 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 Polttechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 453-518.
47. C. Colella, *Environmental application of natural zeolitic materials based on their ion exchange properties*, Natural Microporous Materials in Environmental

- Technology, P. Misaelides, F. Macašek, T.J. Pinnavaia, C. Colella (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999) 207-224.
48. A. Godelitsas, T. Armbruster, *HEU-type zeolites modified by transition elements and lead*, Microporous Mesoporous Mat. **61** (2003) 3-24.
49. D.L. Bish, J.M. Boak, *Clinoptilolite-heulandite nomenclature*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 207-216.
50. <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.html&usg>, (21.2.2012.).
51. A. Arcoya, J.A. Gonzales, G. Liabre, X.L. Seoane, N. Travieso, *Role of the counteranions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite*, Microporous Mesoporous Mat. **7** (1996) 1-13.
52. M. Trgo, J. Perić, *Interaction of the zeolite tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions*, J. Colloid Interface Sci. **260** (2003) 166-175.
53. B. Ersoy, M. S. Çelik, *Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes*, Microporous Mesoporous Mat. **55** (2002) 305-312.
54. K.V. Ragnarsdóttir, *Dissolution kinetics of heulandite at pH 2-12 and 25°C*, Geochim. Cosmochim. Acta **57** (1992) 2439-2449.
55. Š. Cerjan-Stefanović, *Fizikalno kemijske karakteristike zeolita Donje Jesenje*, Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, T. Filipan, S. Tišma, A. Farkaš, Institut za međunarodne odnose, Zagreb (2007) 25-52.
56. L.D. Benefield, J.F. Judkins, B.L. Weand, *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall Inc. (1982) 191-210, 307-364, 368-404.
57. M. Turan, U. Mart, B. Yuksel, M.S. Celik, *Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite*, Chemosphere **60** (2005) 1487-1492.
58. D. Hendricks, *Water treatment unit processes, physical and chemical*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York (2006) 93-117, 767-863, 865-910.
59. S.R. Mistry, K.C. Maheria, *Synthesis of diarylpyrimidinones (DAPMs) using large pore zeolites*, J. Mol. Catal. A - Chem. **355** (2012) 210-215.
60. <http://ars.sciencedirect.com/content/image/1-s2.0-S1381116911005322-gr1.jpg>, (5.3.2012.).
61. R.C. Deka, *Acidity in zeolites and their characterisation by different spectroscopic methods*, Indian J. Chem. Technol. **5** (1998) 109-123.
62. <http://www.univie.ac.at/qccd/hpsc/2002/Kresse/benco.gif>, (10.8.2010.).

63. R.D. Noble, P.A. Terry, *Principles of chemical separation with environmental application*, Cambridge University Press, Cambridge (2004) 34-85, 182-213, 214-233.
64. J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, *Removal of zinc, copper and lead by natural zeolites-a comparison of adsorption isotherms*, Water Res. **38** (2004) 1893-1899.
65. J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*, J. Hazard. Mater. **162** (2009) 616-645.
66. F. Luo, Y. Li, X. Li, Z. Xuan, J. Ma, *Biosorption of lead ions by chemically-modified biomass of marine brown algae Laminaria japonica*, Chemosphere **64** (2006) 1122-1127.
67. A. Demir, A. Günay, E. Debik, *Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite*, Water SA. **28** (3) (2002) 329-335.
68. K.F. Shultz, *Ionski izmjenjivači u analitičkoj kemiji*, Laboratorijski priručnik - I dio - knjiga druga, I. Filipović, P. Sabioncello (eds.), Tehnička knjiga, Zagreb (1960) 283-297.
69. F. Helfferich, *Ion exchange*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1962) 151-170, 250-265.
70. R. Harjula, J. Lehto, *Harmonisation of ion exchange formulations and nomenclature: What can be done?*, A. Dyer, M.J. Hudson, P.A. Williams, Progress in Ion Exchange, Advances and Applications, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997) 439-447.
71. Š. Cerjan-Stefanović, L. Ćurković, T. Filipan, *Metal ion exchange by natural zeolites*, Croat. Chem. Acta **69** (1996) 281-290.
72. V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Ion exchange of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  on natural clinoptilolite, selectivity determination and influence of acidity on metal uptake*, J. Colloid Interface Sci. **261** (2003) 49-54.
73. M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, *Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites*, Sep. Sci. Technol. **25** (1990) 1555-1569.
74. S. Ahmed, S. Chughtai, M.A. Keane, *The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite*, Sep. Purif. Technol. **13** (1998) 57-64.
75. V.J. Inglezakis, *The concept of capacity in zeolite ion - exchange system*, J. Colloid Interface Sci. **281** (2005) 68-79.

76. M.C. Gottlieb, *Ion Exchange Applications in Water Treatment*, E. E. Baruth, American Water Works Association, American Society of Civil Engineers, *Water Treatment Plant Design*, Fourth Edition, McGraw-Hill, Inc., USA (2005) Chapter 12.
77. J. Hagen, *Industrial catalysis - A practical approach*, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (1999) 225-245.
78. E. Malliou, M. Loizidou, N. Spyrellis, *Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite*, *Sci. Total Environ.* **149** (1994) 139-144.
79. S.M. Robinson, W.D. Arnold, C.H. Byers, *Mass-transfer mechanisms for zeolite ion exchange in wastewater treatment*, *AIChE J.* **40** (1994) 2045-2054.
80. L. Ćurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, M. Modrić, *Utjecaj obrade prirodnog zeolita na djelotvornost uklanjanja bakrovih (II) iona*, *Kem. Ind.* **48** (12) (1999) 441-445.
81. O.N. Ergun, G. Bakan, N.G.Gokbulut, S. Coruh, *Copper removal from wastewater using zeolitized tuffs*, *International Symposium in Environmental Menagement the Mediteranean Region*, Antalga, Turkey (1998) 653-662.
82. R.M. Carland, F.F. Aplan, *Stability and ion exchange capacity of natural sedimentary zeolites in acidic solutions*, *Perspectives in Molecular Sieve Science*, 195<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society, W.H. Flank, T.E. Whyte (eds.) (1988) 292-305.
83. H. Farrah, W.F. Pickering, *The sorption of zinc species by clay minerals*, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 1649-1656.
84. H. Farrah, W.F. Pickering, *Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels*, *Water Air Soil Pollut.* **8** (1977) 189-197.
85. A. Filippidis, A. Godelitsas, D. Charistos, P. Misaelides, A. Kassoli-Fournaraki, *The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values*, *Appl. Clay Sci.* **11** (1996) 199-209.
86. E. Dumitriu, C. Cobzaru, V. Hulea, A. Rotariu, S. Oprea, *Dealuminated natural zeolites for applications in catalytic processes with formation of C-C bonds*, *Rev. Chim.* **60** (2009) 297-300.
87. A. Arcoya, J.A. Gonzáles, N. Travieso, X.L. Seoane, *Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite*, *Clay Minerals* **29** (1994) 123-131.
88. R. Shah, M.C. Payne, M.-H. Lee, J.D. Gale, *Understanding the catalytic behaviour of zeolites: A first-principles study of the adsorption of methanol*, *Science, New Series* **271** (1996) 1395-1397.

89. C.F. Linares, M.R. Goldwasser, F.J. Machado, A. Rivera, G. Rodríguez-Fuentes, J. Barrault, *Advantages of base exchanged natural clinoptilolite as a catalyst for the Knoevenagel reaction*, Microporous Mesoporous Mat. **41** (2000) 69-77.
90. S. Yasyerli, I.Ar.G. Dogu, T. Dogu, *Removal of hydrogen sulphide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber*, Chem. Eng. Process. **41** (2002) 785-792.
91. D. Kalló, *Application of natural zeolites in water and wastewater treatment*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 519-550.
92. S. Wang, Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, Chem. Eng. J. **156** (2010) 11-24.
93. C. Galindo Jr., D.W. Ming, M.J. Carr, A. Morgan, K.D. Pickering, *Use of Ca-exchanged clinoptilolite for ammonium removal from Nasa's advanced life-support wastewater system*, Natural zeolites for the third millennium, C. Colella, F.A. Mumpton (eds.), Napoli (2000) 363-371.
94. <http://www.ceolit.ru/gazon.jpg&imgrefurl=http://ceolit.ru/eng/use.html&usg>, (5.8.2012.).
95. D.W. Ming, E.R. Allen, *Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation*, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 619-654.
96. D.W. Ming, E.R. Allen, *Recent advances in the United states in the use of natural zeolites in plant growth*, Natural zeolites for the third millennium, C. Colella, F.A. Mumpton (eds.), Napoli (2000) 417-426.
97. D.W. Ming, E.R. Allen, *Zeoponic substrates for space applications: Advances use of natural zeolites for plant growth*, Natural Microporous Materials in Environmental Technology, P. Misaelides, F. Macašek, T.J. Pinnavaia, C. Colella (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999) 157-176.
98. <http://www.chemistryexplained.com/Va-Z/Zeolites.html> Uses of Zeolites, (5.8.2012.).
99. B.A. Fursenko, L.K. Kazantseva, I.A. Belitsky, *Recent advances in the use of zeolitic tuffs in Russia for manufacturing building materials*, Natural zeolites for the third millennium, C. Colella, F.A. Mumpton (eds.), Napoli (2000) 337-349.
100. M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić, *Primjena prirodnih zeolita u trećem stupnju obrade otpadnih voda*, Tehnologije obrade voda, Salopek, Branko (ur.), Akademija tehničkih znanosti, Zagreb (2007) 30-33.

101. R. Han, W. Zou, H. Li, Y. Li, J. Shi, *Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite*, J. Hazard. Mater. **137** (2006) 934-942.
102. M.A.S.D. Barros, E.A. Silva, P.A. Arroyo, C.R.G. Tavares, R.M. Schneider, M. Suszek, E.F. Sousa-Aguiar, *Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX*, Chem. Eng. Sci. **59** (2004) 5959-5966.
103. W.J. Weber Jr., *Adsorption processes*, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, Michigan, USA (1972) 375-392.
104. V.K. Gupta, S.K. Srivastava, D. Mohan, *Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization and column operation for removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag*, Ind. Eng. Chem. Res. **36** (1997) 2207-2218.
105. V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Equilibrium and kinetic ion exchange studies of  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  on natural clinoptilolite*, Water Res. **36** (2002) 2784-2792.
106. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *Column performance in lead removal from aqueous solution by fixed bed of natural zeolites-clinoptilolite*, Sep. Purif. Technol. **49** (2006) 237-244.
107. R. Han, L. Zou, X. Zhao, Y. Xu, F. Xu, Y. Li, Y. Wang, *Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) form solution in fixed bed column*, Chem. Eng. J. **149** (2009) 123-131.
108. A. Abusafa, H. Yucel, *Removal of  $^{137}Cs$  from aqueous solutions using different cations forms of a natural zeolites: clinoptilolite*, Sep. Purif. Technol. **28** (2002) 103-116.
109. A. Namane, A. Hellal, *The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon*, J. Hazard. Mater. **137** (2006) 618-625.
110. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, M. N. Mužek, *Removal of lead ions by fixed bed of clinoptilolite - The effect of flow rate*, Microporous Mesoporous Mat. **105** (2007) 298-304.
111. P.N. Fanfan, N. Mabon, P. Thonart, G. Lognay, A. Copin, J.P. Barthelemy, *Investigation of cationic exchange capacity and unused bed zone according to operational condition in a fixed bed reactor for water lead removal by a natural zeolite*, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. **10** (2006) 93-99.
112. V.J. Inglezakis, H.P. Grigoropoulou, *Effect of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors*, J. Hazard. Mater. **B112** (2004) 37-43.
113. I.A. Basheer, Y.M. Najjar, *Predicting dynamic response of adsorption columns with neural nets*, J. Comput. Civil Eng. **10** (1996) 31-39.

114. J.P. Chen, J.T. Yoon, S. Yiacoumi, *Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns*, Carbon **41** (2003) 1635-1644.
115. J.P. Chen, M.L. Chua, B. Zhang, *Effect of competitive ions, humic acid, and pH on removal ammonium and phosphorous from the synthetic industrial effluent by ion exchange resin*, Waste Manage. **22** (2002) 711-719.
116. A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal, *Fixed bed column study for the removal of crystal violet (C. I. Basic Violet 3) dye from aquatic environment by surfactant-modified alumina*, Dyes and Pigments **69** (2006) 245-251.
117. A. Ayoob, A.K. Gupta, P.B. Bhakat, *Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB)*, Sep. Purif. Technol. **52** (2007) 430-438.
118. M. Sarkar, A. Banerjee, P.P. Pramanick, A.R. Sarkar, *Design and operation of fixed bed laterite column for removal of fluoride from water*, Chem. Eng. J. **131** (2007) 329-335.
119. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, *Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system*, Water Res. **38** (2004) 71-78.
120. P. Lodeiro, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, *Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated sargassum muticum*, J. Hazard. Mater. **B137** (2006) 1649-1655.
121. W. Rudzinski, W. Plazinski, *Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 5827-5840.
122. M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović, *Investigations of different kinetic models for zinc ions uptake by a natural zeolitic tuff*, J. Environ. Manage. **79** (2006) 298-304.
123. J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, *A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead-natural zeolite clinoptilolite systems*, J. Hazard. Mater. **136** (2006) 938-945.
124. M. Trgo, *Izmjena Zn<sup>2+</sup> iona na prirodnom zeolitu*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 1999.
125. P.M. Jardine, D.L. Sparks, *Pottassium-calcium exchange in a multireactive soil system: I kinetics*, Soil. Sci. Soc. Am. J. **48** (1984) 39-45.

126. C. Aharoni, D.L. Sparks, S. Levinson, I. Ravina, *Kinetics of soil chemical reaction: relationships between empirical equation and diffusion models*, Soil. Sci. Soc. Am. J. **55** (1991) 1307-1312.
127. E. Guibal, C. Milot, J.M. Tobin, *Metal anion sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and kinetic studies*, Ind. Eng. Chem. Res. **37** (1998) 1454-1463.
128. Z. Aksu, *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*, Process. Biochem. **40** (2005) 997-1026.
129. V.J. Inglezakis, *Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - Part I: Modeling fundamentals and hydraulics analysis*, J. Eng. Stud. Res. **16** (2010) No. 3, 29-41.
130. T.S. Singh, K.K. Pant, *Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution*, Sep. Purif. Technol. **48** (2006) 288-296.
131. Z. Aksu, F. Gönen, *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curve*, Process. Biochem. **39** (2004) 599-613.
132. M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, J. Perić, *Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column*, Indian J. Chem. Technol. **18** (2011) 123-131.
133. A. Kogej, B. Likozar, A. Pavko, *Lead biosorption by self-immobilized Rhizopus nigricans pellets in a laboratory scale packed bed column: Mathematical model and experiment*, Food Technol. Biotechnol. **48** (2010) 344-351.
134. Y.A. Alhamed, *Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones*, J. Hazard. Mater. **170** (2009) 763-770.
135. G. Vázquez, R. Alonso, S. Freire, J. González-Álvarez, G. Antorrena, *Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a Pinus pinaster bark packed bed*, J. Hazard. Mater. **B 133** (2006) 61-67.
136. N. Vukojević Medvidović, *Uklanjanje Pb<sup>2+</sup> na prirodnom zeolitu - modeliranje procesa u koloni*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2007.
137. I. Voinovitch, J. Debrad-Guedon, J. Louvrier, *The analysis of silicates*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966) 127-129, 359-364.
138. *Databases JCPDS*, International Center for Diffraction Data, Philips Analytical (1993).



139. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites*, 4<sup>th</sup> revised (edc.), Elsevier, Structure Commission of the International Zeolite association, The Netherlands (2001) 182-185, 368.
140. Complexometric Assay Methods with Triplex, E. Merck (ed.) Darmstadt (1982) 42-43.
141. I. Persson, *Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures?*, Pure Appl. Chem. **82** (2010) 1901-1917.
142. G. Wulfsberg, *Inorganic chemistry*, University science book (eds.), Sausalito, CA (2000) 55-88.
143. D. Kratochvil, B. Volesky, *Advances in the biosorption of heavy metals*, Tibtech **16** (1998) 291-300.
144. G. Naja, B. Volesky, *Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column*, Colloids Surf. A. **281** (2006) 194-201.
145. M.M. Figueira, B. Volesky, K. Azarian, V.S.T. Ciminelli, *Biosorption column performance with a metal mixture*, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 4320-4326.
146. Sağ, I. Ataçoğlu, T. Kutsal, *Equilibrium parameters for the single- and multicomponent biosorption of Cr(VI) and Fe(III) ions on R. arrhizus in a packed column*, Hydrometallurgy **55** (2000) 165-179.
147. K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, A.-K. Leuz, S. Sjöberg, H. Wanner, *Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The  $Pb^{2+}+OH$ ,  $Cl$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , and  $PO_4^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report)\**, Pure Appl. Chem. **82** (2009) 2425-2476.

## **8. PRILOZI**

## 8.1. Lista simbola

$a$	aktivitet kationa metala na zeolitu, mmol/l
aq	vodena otopina
$A$	površina poprečnog presjeka sloja, $\text{cm}^2$
BET	specifična adsorpcijska površina, $\text{m}^2/\text{g}$
BV	broj volumena sloja $V_s$ , -
$c_o$	koncentracija iona metala u influentu, mmol/l
$c$	koncentracija iona metala u efluentu u vremenu $t$ , mmol/l
$c_B$	koncentracija iona metala u efluentu u točki proboja, mmol/l
CF	koncentracijski faktor, -
$c_{\max}$	najveća koncentracija iona metala u efluentu tijekom regeneracije, mmol/l
$c_E$	koncentracija iona metala u efluentu u točki iscrpljenja, mmol/l
$d$	unutrašnji promjer kolone, cm
$d_p$	promjer čestice, cm
$D_L$	koeficijent aksijalne disperzije u otopini, $\text{m}^2/\text{h}$
$D_S$	koeficijent difuzije u čvrstoj fazi, $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{mol})$
$E$	srednja vrijednost sume apsolutne pogreške, %
EBCT	vrijeme kontakta, h
EBZ	zona ravnoteže potpuno zasićenog zeolita s influentom u koloni
$F$	parametar simetrije krivulje proboja
$H$	visina sloja zeolita u koloni, cm
$h_Z$	visina zone prijenosa tvari - MTZ, cm
$i_z$	indeks koji označava izlaz, -
$I^{\text{m}+}$	izmjenjivi kation, tj. protuion na zeolitu
$j$	gustoća disperzijskog fluksa u centru infinitezimalnog sloja, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
$k$	indeks koji označava prijenos tvari konvekcijom, -
$K_a$	termodinamička konstanta ravnoteže, -
$K_h$	konstanta hidrolize, -
$k_f$	koeficijent prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj, m/h
$k_{\text{Th}}$	konstanta brzine Thomasova modela, $l/(\text{mmol} \cdot \text{h})$
$m$	masa, g

$M$	molarna masa, g/mol
$M^{n+}$	kation metala u vodenoj otopini koji se izmjenjuje
MTZ	zona prijenosa tvari u sloju zeolita u koloni
$m^+$	valencija izmjenjivog kationa (protuiona na izmjenjivaču)
$n$	ukupan broj atoma Si i Al
$n^+$	valencija kationa metala iz vodene otopine koji se izmjenjuje
$N$	broj eksperimentalnih točaka
$n_B$	količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke proboja, mmol
$n_E$	količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke iscrpljenja, mmol
$n_S$	količina iona metala unesena s ulaznom otopinom u kolonu, mmol
$n_R$	ukupna količina iona metala eluirana regeneracijom, mmol
$Q$	volumni protok otopine iona metala kroz nepomičan sloj zeolita u koloni, l/h
$q_B$	kapacitet zeolita u točki proboja, mmol/g
$q_E$	kapacitet zeolita u točki iscrpljenja, mmol/g
$q_o$	ukupna količina iona metala nužna za stvaranje monomolekuskog sloja na površini čestice zeolita, mmol/g
$Pe$	Pecletova značajka, -
$p$	vanjska površina čestice zeolita po jedinici volumena čestice, $m^{-1}$
$r$	indeks koji označava vezanje iona zbog kemijske reakcije, -
$R^2$	koeficijent korelacije Thomasova modela, -
$r_p$	polumjer čestice, cm
RMSE	korijen srednje kvadratne pogreške, -
$t$	vrijeme, h
$t_B$	vrijeme u točki proboja, h
$t_E$	vrijeme u točki iscrpljenja, h
$t_F$	vrijeme potrebno za nastajanje MTZ, h
$t_I$	vrijeme u točki infleksije, h
$t_{min}$	minimalno vrijeme potrebno za zasićenje sloja po površini poprečnog presjeka sloja, h
$t_Z$	vrijeme potrebno da se MTZ spusti za svoju visinu, h
$T$	temperatura, °C
$\bar{q}$	količina iona vezanih po jedinici mase čvrste faze u vremenu $t$ , mmol/g ili mol/kg.
$\bar{q}^*$	količina iona vezanih po jedinici mase čvrste faze u ravnoteži, mmol/g ili mol/kg.

UBZ	zona nezasićenog sloja zeolita u koloni
$u_l$	indeks koji označava ulaz, -
$v$	linearna brzina otopine kroz sloj zeolita, m/h
$\bar{v}$	brzina među česticama zeolita u sloju, m/h
$V$	volumen efluenta u vremenu $t$ , l ili BV
$V_B$	volumen efluenta do točke proboja, l ili BV
$V_{c_{max}}$	volumen efluenta u točki $c_{max}$ , l ili BV
$V_E$	volumen efluenta do točke iscrpljenja, l ili BV
$V_{min}$	minimalni volumen otopine potreban za zasićenje sloja po površini poprečnog presjeka sloja, $m^3/m^2$
$V_p$	volumen pora, $cm^3/g$
$V_{PR}$	volumen protočnog reaktora, $m^3$
$V_R$	volumen efluenta do kraja ciklusa regeneracije, l ili BV
$V_S$	volumen sloja zeolita, ml
$V_u$	volumen otopine pri kompleksometrijskom određivanju koncentracije, l
$v_Z$	brzina spuštanja MTZ, m/h
$Z$	udaljenost od ulaza u kolonu napunjenu nepomičnim slojem, cm
$z$	zeolit
$\Delta Z$	debljina infinitezimalnog sloja zeolita, cm

### Grčka slova

$\alpha$	faktor separacije, -
$\alpha_R$	stupanj regeneracije, -
$\delta$	debljina difuzijskog graničnog sloja, cm
$\gamma$	masena koncentracija iona metala u efluentu u vremenu $t$ , mg/l
$\varepsilon$	poroznost nepomičnog sloja zeolita, -
$\varepsilon_p$	poroznost čestice zeolita, -
$\eta$	efikasnost kolone, -
$\rho$	gustoća sloja zeolita, $g/cm^3$
$\rho_p$	gustoća čestice zeolita s porama, $g/cm^3$
$\rho_s$	gustoća čestice zeolita bez pora, $g/cm^3$

## 8.2. Životopis

Ivona Nuić rođena je 16. siječnja 1979. u Berlinu, Njemačka. Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu upisala je 1997. i tijekom studiranja dobila je jednu rektorovu i četiri fakultetske nagrade. Diplomirala je u travnju 2003. godine i stekla naziv Diplomirani inženjer kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša.

Od rujna 2003. do kraja prosinca 2006. godine radila je u tvornici polimer-bitumenskih hidroizolacijskih materijala Bitumina d.o.o. u Muću na radnom mjestu tehnologa u proizvodnji, kao voditelj proizvodnje i razvoja. Od 29. prosinca 2006. godine zaposlena je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu kao znanstvena novakinja-asistentica u Zavodu za inženjerstvo okoliša na znanstveno-istraživačkom projektu "Prirodni zeoliti u zaštiti okoliša". Od 2008.-2010. bila je suradnica na međunarodnom bilateralnom hrvatsko-srpskom projektu "Development of new Fe(III) modified natural zeolite for environmental application".

U rujnu 2007. pohađala je The 1<sup>st</sup> Croatian Radiation Summer School (SynCro '07) u Rijeci, a u listopadu 2011. boravila je na Institutu za istraživanje nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu.

Predstavila je 16 radova na 9 međunarodnih i 8 radova na 7 domaćih skupova. Kao koautorica objavila je tri znanstvena rada u časopisima koje referira Current Contents, jedan u knjizi sa serijskom publikacijom koju referira SCI expanded, te 11 radova u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom. Koautorica je skripte za vježbe iz kolegija *Inženjerstvo otpadnih voda*. Sudjeluje u nastavi kao voditeljica seminara i vježbi iz kolegija *Inženjerstvo otpadnih voda* i *Industrijske otpadne vode*, te vježbi iz kolegija *Tehnologija vode*, *Voda u industriji*, *Industrija i okoliš* i *Zaštita voda*. Također je pomagala pri izradi 9 završnih i diplomskih radova.

Članica je Hrvatskog kemijskog društva (HKD), Hrvatske zeolitne udruge (HZU) te Udruge bivših studenata i prijatelja KTF-a (ALUMNI).

*Budi kao voda.*

*Budi prilagodljiv svakoj situaciji, bilo to hladno, vruće, toplo.*

*Prilagodi se svemu.*

*Neka ti duh bude kao voda.*

*Neka bude jak da ga ne može porezati niti najjača oštrica, niti razbiti najjači malj.*