

# Uklanjanje Cd(II) i Zn(II) iz binarne vodene otopine koncentracijskog omjera Cd/Zn=1,93 na nepomičnom sloju prirodnog zeolita visine H=8 cm

---

Nikolić, Marin

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:300912>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU**

**UKLANJANJE Cd(II) I Zn(II) IZ BINARNE VODENE OTOPINE**  
**KONCENTRACIJSKOG OMJERA Cd/Zn = 1,93 NA**  
**NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA VISINE  $H = 8$  cm**

**ZAVRŠNI RAD**

**MARIN NIKOLIĆ**  
**Matični broj: 1292**

**Split, listopad 2016.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI**

**UKLANJANJE Cd(II) I Zn(II) IZ BINARNE VODENE OTOPINE**  
**KONCENTRACIJSKOG OMJERA Cd/Zn = 1,93 NA**  
**NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA VISINE  $H = 8$  cm**

**ZAVRŠNI RAD**

**MARIN NIKOLIĆ**  
**Matični broj: 1292**

**Split, listopad 2016.**

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

**REMOVAL OF Cd(II) AND Zn(II) FROM BINARY AQUEOUS  
SOLUTION WITH THE CONCENTRATION RATIO OF  
Cd/Zn = 1.93 ONTO FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE WITH  
HEIGHT  $H = 8$  cm**

**BACHELOR THESIS**

**MARIN NIKOLIĆ**  
**Parent number: 1292**

**Split, October 2016**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Stručni studij kemijske tehnologije: Kemijska tehnologija i materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti  
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo  
Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Dr. sc. Ivona Nuić, znanstveni suradnik  
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Ivona Nuić, znanstveni suradnik

**UKLANJANJE Cd(II) I Zn(II) IZ BINARNE VODENE OTOPINE KONCENTRACIJSKOG  
OMJERA Cd/Zn = 1,93 NA NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA VISINE  $H = 8$  cm**

Marin Nikolić, matični broj: 1292

**Sažetak:** Ispitano je uklanjanje Cd i Zn iona postupkom u koloni iz binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije  $c_0(\text{Cd}+\text{Zn}) \approx 1$  mmol/L, a koncentracijskog omjera kadmija i cinka Cd/Zn = 1,93. Radni ciklus proveden je propuštanjem otopine s vrha prema dnu kolone kroz nepomičan sloj zeolita visine  $H = 8$  cm pri stalnom protoku od  $Q = 1$  mL/min. Tijek radnog ciklusa pratio se određivanjem koncentracije Cd i Zn iona te pH vrijednosti u efluentu. Nakon radnog ciklusa provedena je regeneracija sloja zeolita otopinom  $\text{NaNO}_3$   $c = 176,5$  mmol/L, uz iste radne uvjete. Rezultati su prikazani krivuljama proboja i krivuljama regeneracije, iz kojih su određene točka proboja, točka iscrpljenja, završetak regeneracije te su izračunati karakteristični parametri: kapacitet u točki proboja, kapacitet u točki iscrpljenja, efikasnost kolone te stupanj regeneracije. Proboj je postignut nakon  $\approx 44$  h pri čemu je obrađeno  $\approx 2,7$  L binarne otopine, a do točke proboja Cd i Zn ioni vezali su se istovremeno. Iscrpljenje je postignuto nakon  $\approx 65$  h do kada je obrađeno  $\approx 3,9$  L binarne otopine. Koncentracija Cd u efluentu neznatno prelazi njegovu koncentraciju u influentu, dok je koncentracija Zn znatno veća od one u influentu, što ukazuje na efekt istiskivanja već vezanih Zn iona iz strukture zeolita ionima Cd iz otopine. Ovo nije očekivano budući da Cd i Zn ioni imaju slična fizikalna svojstva kao hidratizirani ionski radijus, elektronegativnost i energiju hidratacije. Razlog istiskivanja može se pripisati većoj koncentraciji Cd iona u početnoj otopini, u odnosu na koncentraciju Zn iona, što znači da se promjenom koncentracije iona u influentu može utjecati na količinu vezanih iona u radnom ciklusu. Prema rezultatima ciklusa regeneracije veća je količina eluiranih Cd nego Zn iona, što potvrđuje da se u strukturi zeolita vezalo više Cd. Potpuna regeneracija sloja zeolita završena je već nakon  $\approx 5$  h pri čemu je utrošeno svega 0,31 L otopine  $\text{NaNO}_3$ . Visoki stupanj regeneracije  $\alpha_R$  ukazuje na uspješno provedenu regeneraciju čime je omogućeno ponovno korištenje istog sloja zeolita u novom radnog ciklusu, što je od izuzetne važnosti za primjenu u praksi.

**Ključne riječi:** kadmij, cink, binarna vodena otopina, nepomični sloj, prirodni zeolit

**Rad sadrži:** 38 stranica, 17 slika, 4 tablice, 26 literaturnih referenci

**Riječnik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović, izvanredni profesor - predsjednik
2. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znanstveni suradnik - član
3. Dr. sc. Ivona Nuić - znanstveni suradnik - član, mentor

**Datum obrane:** (18. listopada 2016.)

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Tehnology in Split  
Professional study of Chemical tehology: Chemical tehology and materials

Scientific area: Technical Sciences  
Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session No. 4

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate  
Technical assistance: Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate

### REMOVAL OF Cd(II) AND Zn(II) FROM BINARY AQUEOUS SOLUTION WITH THE CONCENTRATION RATIO OF Cd/Zn = 1.93 ONTO FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE WITH HEIGHT $H = 8$ cm

Marin Nikolić, parent number: 1292

**Abstract:** The removal of Cd and Zn ions by column method from binary aqueous solution with total initial concentration  $c_0(\text{Cd}+\text{Zn}) \approx 1$  mmol/L, and with concentration ratio  $\text{Cd}/\text{Zn} = 1.93$  has been investigated. Service cycle has been performed by passing the feeding solution from the top to the bottom of the column through the fixed zeolite bed of height  $H = 8$  cm at a constant flow rate of  $Q = 1$  mL/min. After service cycle, the regeneration of zeolite bed has been performed at the same experimental conditions with  $\text{NaNO}_3$  solution of  $c = 176.5$  mmol/L. The progress of the service and regeneration cycles was tracked by measuring the Cd and Zn concentrations and pH values in the effluents. The results are shown by breakthrough and regeneration curves from which the breakthrough and exhaustion points and the end of regeneration have been determined, as well as the characteristic parameters have been calculated: breakthrough and exhaustion capacities, removal efficiency, and the degree of regeneration. The breakthrough has been obtained after  $\approx 44$  h when  $\approx 2.7$  L of binary solution has been treated, and until breakthrough the Cd and Zn ions bound simultaneously. The exhaustion has been achieved after  $\approx 65$  h when  $\approx 3.9$  L of binary solution has been treated. The concentration of Cd in the effluent slightly exceeds its influent concentration, while Zn concentration is considerably higher than its influent concentration. This indicates the displacement of already bound Zn in zeolite structure by Cd from the feeding solution. This behaviour has not been expected since Cd and Zn ions have similar physical properties such as hydrated ionic radius, electronegativity and energy of hydration. The reason of displacement can be attributed to the higher inlet Cd concentration, compared to Zn. This means that changing the inlet concentration can affect the amount of bound ions in the service cycle. According to the results of the regeneration cycle the amount of eluted Cd is greater compared to Zn, which confirms that the zeolite structure bound more Cd. The regeneration of zeolite layer has been completed after  $\approx 5$  h wherein only 0.31 L of  $\text{NaNO}_3$  solution was spent. The high degree of regeneration  $\alpha_R$  indicates a successfully performed regeneration. This enables for reuse the same zeolite layer in a new service cycle, which is extremely important for practical application.

**Keywords:** Cadmium, Zinc, Binary Aqueous Solution, Fixed Bed, Natural Zeolite

**Thesis contains:** 38 pages, 17 figures, 4 tables, 26 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, Associate Professor - Chair person
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Research Associate - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate - Member, supervisor

**Defence date:** (18th October 2016)

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





*Završni rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Ivone Nuić, poslijedoktorandice, u vremenskom razdoblju od travnja 2015. do rujna 2016.*

Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ - NAZELLT IP-11-2013-4981.

*Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Ivoni Nuić, poslijedoktorandici, na uloženom trudu i vremenu pri izradi ovog završnog rada, a ponajviše na strpljenju i dobrim savjetima.*

*Zahvaljujem se i svojoj obitelji, posebice roditeljima i djevojci na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom moga studiranja.*

**Marin**

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitati uklanjanje kadmijevih i cinkovih iona postupkom u koloni ispunjenoj prirodnim zeolitom klinoptilolitom visine sloja  $H = 8$  cm iz binarne vodene otopine ukupne koncentracije  $c_o(\text{Cd}+\text{Zn}) = 0,979$  mmol/L, a pojedinačnih koncentracija  $c_o(\text{Cd}) = 0,645$  mmol/L i  $c_o(\text{Zn}) = 0,334$  mmol/L.
2. Provesti radni ciklus pri protoku otopine od  $Q = 1$  mL/min i na temelju dobivenih rezultata nacrtati krivulje proboja za ukupnu (Cd+Zn) i pojedinačne (Cd i Zn) koncentracije, odrediti točku proboja i točku iscrpljenja. Iz krivulja proboja izračunati kapacitete zeolita za Cd i Zn u točki proboja i točki iscrpljenja te efikasnost kolone.
3. Nakon radnog ciklusa provesti regeneraciju sloja zeolita otopinom natrijeva nitrata  $c(\text{NaNO}_3) = 176,5$  mmol/L, uz iste radne uvjete. Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata nacrtati krivulje regeneracije za ukupnu i pojedinačne koncentracije Cd i Zn iona, izračunati količinu eluiranih Cd i Zn iona te stupanj regeneracije.
4. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o selektivnosti zeolita prema kadmijevim i cinkovim ionima kao i o njihovu afinitetu vezanja na zeolit.

## SAŽETAK

Ispitano je uklanjanje kadmijevih i cinkovih iona postupkom u koloni iz binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije  $c_0(\text{Cd}+\text{Zn}) \approx 1 \text{ mmol/L}$ , a koncentracijskog omjera kadmija i cinka  $\text{Cd}/\text{Zn} = 1,93$ . Radni ciklus proveden je propuštanjem otopine (Cd+Zn) s vrha prema dnu kolone kroz nepomičan sloj zeolita visine  $H = 8 \text{ cm}$  pri stalnom protoku od  $Q = 1 \text{ mL/min}$ . Tijek radnog ciklusa pratio se određivanjem koncentracije Cd i Zn iona te pH vrijednosti u efluentima. Nakon radnog ciklusa provedena je regeneracija sloja zeolita otopinom  $\text{NaNO}_3$   $c = 176,5 \text{ mmol/L}$ , uz iste radne uvjete. Rezultati su prikazani krivuljama proboja i krivuljama regeneracije, iz kojih su određene točka proboja, točka iscrpljenja, završetak regeneracije te su izračunati karakteristični parametri: kapacitet u točki proboja, kapacitet u točki iscrpljenja, efikasnost kolone te stupanj regeneracije. Proboj je postignut nakon  $\approx 44 \text{ h}$  pri čemu je obrađeno  $\approx 2,7 \text{ L}$  binarne otopine, a do točke proboja Cd i Zn ioni vezali su se istovremeno. Iscrpljenje je postignuto nakon  $\approx 65 \text{ h}$  do kada je obrađeno  $\approx 3,9 \text{ L}$  binarne otopine. Koncentracija Cd u efluentu neznatno prelazi njegovu koncentraciju u influentu, dok je koncentracija Zn znatno veća od one u influentu, što ukazuje na efekt istiskivanja već vezanih Zn iona iz strukture zeolita ionima Cd iz otopine. Ovo nije očekivano budući da Cd i Zn ioni imaju slična fizikalna svojstva kao hidratizirani ionski radijus, elektronegativnost i energiju hidratacije. Razlog istiskivanja može se pripisati većoj koncentraciji Cd iona u početnoj otopini, u odnosu na koncentraciju Zn iona, što znači da se promjenom koncentracije iona u influentu može utjecati na količinu vezanih iona u radnom ciklusu. Prema rezultatima ciklusa regeneracije veća je količina eluiranih Cd nego Zn iona, što potvrđuje da se u strukturi zeolita vezalo više Cd. Potpuna regeneracija sloja zeolita završena je već nakon  $\approx 5 \text{ h}$  pri čemu je utrošeno svega  $0,31 \text{ L}$  otopine  $\text{NaNO}_3$ . Visoki stupanj regeneracije  $\alpha_R$  ukazuje na uspješno provedenu regeneraciju čime je omogućeno ponovno korištenje istog sloja zeolita u novom radnog ciklusu, što je od izuzetne važnosti za primjenu u praksi.

**Ključne riječi:** kadmij, cink, binarna vodena otopina, nepomični sloj, prirodni zeolit.

## SUMMARY

The removal of cadmium and zinc ions by column method from binary aqueous solution with total initial concentration  $c_0(\text{Cd}+\text{Zn}) \approx 1$  mmol/L, and with concentration ratio  $\text{Cd}/\text{Zn} = 1.93$  has been investigated. Service cycle has been performed by passing the feeding solution from the top to the bottom of the column through the fixed zeolite bed of height  $H = 8$  cm at a constant flow rate of  $Q = 1$  mL/min. After service cycle, the regeneration of zeolite bed has been performed at the same experimental conditions with  $\text{NaNO}_3$  solution of  $c = 176.5$  mmol/L. The progress of the service and regeneration cycle was tracked by measuring the Cd and Zn concentrations and pH values in the effluents. The results are shown by breakthrough and regeneration curves from which the breakthrough and exhaustion points and the end of regeneration have been determined, as well as the characteristic parameters have been calculated: breakthrough and exhaustion capacities, removal efficiency, and the degree of regeneration. The breakthrough has been obtained after  $\approx 44$  h when  $\approx 2.7$  L of binary solution has been treated, and until breakthrough the Cd and Zn ions bound simultaneously. The exhaustion has been achieved after  $\approx 65$  h when  $\approx 3.9$  L of binary solution has been treated. The concentration of Cd in the effluent slightly exceeds its influent concentration, while Zn concentration is considerably higher than its influent concentration. This indicates the displacement of already bound Zn in zeolite structure by Cd from the feeding solution. This behaviour has not been expected since Cd and Zn ions have similar physical properties such as hydrated ionic radius, electronegativity and energy of hydration. The reason of displacement can be attributed to the higher inlet Cd concentration, compared to Zn. This means that changing the inlet concentration can affect the amount of bound ions in the service cycle. According to the results of the regeneration cycle the amount of eluted Cd is greater compared to Zn, which confirms that the zeolite structure bound more Cd. The regeneration of zeolite layer has been completed after  $\approx 5$  h wherein only 0.31 L of  $\text{NaNO}_3$  solution was spent. The high degree of regeneration  $\alpha_R$  indicates a successfully performed regeneration. This enables for reuse the same zeolite layer in a new service cycle, which is extremely important for practical application.

**Keywords:** Cadmium, Zinc, Binary Aqueous Solution, Fixed Bed, Natural Zeolite

# **SADRŽAJ**

<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	3
1.1. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA	4
1.1.1. Cink	5
1.1.2. Kadmij	5
1.2. ZEOLITI	6
1.2.1. Struktura zeolita	8
1.2.2. Svojstva zeolita	9
1.2.2.1. Adsorpcijska svojstva zeolita	9
1.2.2.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita	9
1.2.3. Primjena zeolita	11
1.3. POSTUPCI UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA	12
1.3.1. Postupak u koloni	13
1.3.1.1. Radni ciklus	13
1.3.1.2. Ciklus regeneracije	15
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	18
2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA	19
2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA	19
2.2.1. Određivanje koncentracije kadmijevih i cinkovih iona	19
2.3. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI	23
2.3.1. Izvedba radnog ciklusa	23
2.3.2. Izvedba ciklusa regeneracije	25
<b>3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA</b>	26
3.1. ANALIZA REZULTATA RADNOG CIKLUSA	27
3.2. ANALIZA REZULTATA CIKLUSA REGENERACIJE	29
<b>4. ZAKLJUČAK</b>	32
<b>5. LITERATURA</b>	35

## UVOD

Kada razmišljamo o vodi, obično je doživljavamo kao tekućinu koje ima posvuda oko nas i koja nam služi za piće, u kojoj se kupamo, tuširamo i peremo ruke. Svjesni smo da je neophodna za pravilno funkcioniranje svih bioloških procesa u našem organizmu, kao i činjenice da svi ekosustavi ovise o njoj. Često čujemo krilaticu: "Bez vode nema života". Njezin kemijski sastav je jednostavan -  $H_2O$ . Ovdje uglavnom više-manje i završava naš interes po pitanju vode. Zadovoljavamo se elementarnim informacijama naučenima u osnovnoj i srednjoj školi i sukladno tome je počinjemo uzimati „zdravo za gotovo“. Za nas ona postaje tek „obična“ voda o kojoj, naizgled, nema potrebe posebno razmišljati osim u smislu njezine eventualne nestašice i pitkosti. No, promotrimo li malo bolje samu vodu, shvatit ćemo da se radi o doista posebnoj i jedinstvenoj tvari u cijelom svemiru koja je sve samo ne obična.<sup>1</sup>

Prisutnost metala i polumetala u vodi posljedica je geološkog sastava tla, ali oni mogu potjecati i iz drugih, tzv. antropogenih izvora koji su uzrokovani ljudskim djelovanjem (urbanizacija, poljodjelske aktivnosti, industrija itd.). Otpadne vode koje nastaju iz tehnoloških procesa predstavljaju najveću opasnost za prirodne vodotoke zbog znatnog sadržaja štetnih tvari, posebice teških metala, koje je prije ispuštanja nužno ukloniti.<sup>2</sup> Visoke koncentracije teških metala iz otpadnih voda uklanjaju se klasičnim postupcima prvog i drugog stupnja obrade kao što su neutralizacija i kemijsko taloženje te oksidacija i redukcija. Uklanjanje teških metala do koncentracija ispod maksimalno dopuštenih<sup>3</sup> provodi se procesima trećeg stupnja obrade kao što su adsorpcija, ionska izmjena i različite membranske tehnike (ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza). Zbog visoke cijene provođenja ovih postupaka, posljednjih su se godina istraživanja usmjerila na korištenje prirodnih materijala koji imaju jako dobar učinak uklanjanja različitih vrsta iona metala. Takvi materijali su prirodni zeoliti, koji su ekološki prihvatljivi i široko rasprostranjeni u prirodi. Zbog jednostavne eksploatacije, izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava te visokog kapaciteta adsorpcije i ionske izmjene, imaju široku primjenu u obradi otpadnih voda. U ovom radu ispitat će se učinkovitost prirodnog zeolita pri uklanjanju Cd i Zn iona postupkom u koloni iz binarne vodene otopine koncentracijskog omjera  $Cd/Zn = 1,93$ . Napravit će se radni ciklus, a zatim i ciklus regeneracije kojim se zeolit obnavlja i priprema za ponovnu upotrebu. Razjasnit će se ponašanje Cd i Zn iona pri vezanju na zeolit u ovisnosti o

njihovoj pojedinačnoj koncentraciji u binarnoj vodenoj otopini. Utvrdit će se afinitet iona Cd i Zn prema zeolitu kao i selektivnost zeolita prema ionima, što su vrlo važna svojstva za praktičnu primjenu zeolita kao ionskog izmjenjivača u obradi otpadnih voda.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA

Teški metali su grupa metala i metaloida s relativnom gustoćom  $> 5 \text{ g/cm}^3$ . Mogu u obliku finih čestica prašine dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. Talože se kao teško topljivi karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodnih sustava. Kada se adsorpcijski kapacitet sedimenata iscrpi, raste koncentracija iona metala u vodi.<sup>4</sup> U okoliš dopijevaju ispiranjem tla iz rudnika i poljoprivrede, ali najznajčajnija količina je rezultat urbanizacije te brojnih industrijskih procesa. Industrijske otpadne vode smatraju se najvećim izvorom onečišćenja teškim metalima. Kada 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>5</sup> U otpadnim se vodama (slika 1.1) nalaze u obliku iona, ne mogu se biološki razgraditi te predstavljaju ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju, biljnim i životinjskim vrstama.<sup>6</sup>



Slika 1.1. Ulijevanje otpadnih voda u prirodni recipijent.<sup>7</sup>

Cink i kadmij u prirodne recipijente najčešće dolaze reakcijama otapanja, adsorpcije i taloženja. U kojoj količini će biti prisutni u okolišu ovisi o njihovim svojstvima (ionska vrsta, valencija, ionski radijus, stupanj hidratacije, topljivost, stabilnost), fizikalno-kemijskim svojstvima okoliša (vrsta i pH vrijednost medija, temperatura i redoks potencijal), kao i o prisutnosti drugih metala i njihovim interakcijama u okolnom mediju.<sup>8</sup>

### 1.1.1. Cink

Cink (slika 1.2) je metal plavobijele boje koja potječe od finog površinskog sloja alkalijskog karbonata, a potpuno čisti cink je srebrnobijele boje. Glavna ruda za dobivanje cinka je cinkov sulfid.

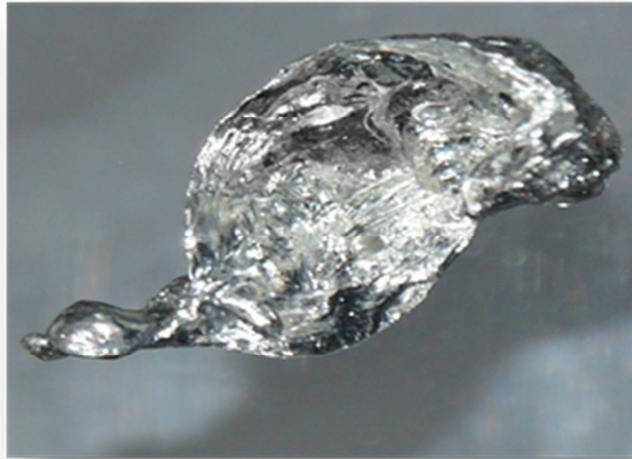


Slika 1.2. Cink.<sup>9</sup>

Cink se koristi za sprječavanje korozije, u katodnoj zaštiti, za izradu galvanskih članaka i u proizvodnji uljanih boja odakle otpadnim vodama može dospjeti u prirodne vodotoke.<sup>10</sup> Ukupna dozvoljena koncentracija cinka u površinskim vodama i sustavu javne odvodnje iznosi 2 mg/L.<sup>11</sup> Esencijalni je element (mikronutrijent) pa je u niskim koncentracijama nužan za normalan rast i razvoj svih živih bića. Pri visokim koncentracijama je toksičan i može izazvati neurološke poremećaje i povraćanje. Ukupna količina cinka u ljudskom organizmu kreće se u granicama 1,4 - 2,3 g. Nalazi se u svim dijelovima tijela, sadržan je u više od 300 enzima i utječe na hormone, diobu stanica, jača imunološki sustav, a najviše ga ima u eritrocitima, leukocitima, kostima, mišićima, jetri, gušterači i prostati. Povećana koncentracija cinka u ljudskom organizmu djeluje na bubrege te dovodi do poremećaja mineralnog sastava organizma. Simptomi trovanja cinkom su probavne tegobe, znojenje, drhtavica, bolovi u mišićima i umor.<sup>8</sup>

### 1.1.2. Kadmij

Kadmij je kovan, rastezljiv, plavkasto-bijeli do srebrnasto-bijeli dvovalentni metal (slika 1.3) koji se može rezati nožem. Sličan je cinku, ali stvara kompleksne spojeve. Nastaje kao nusproizvod pri suhom i elektrolitskom postupku dobivanja cinka.



Slika 1.3. Kadmij.<sup>12</sup>

Pri suhom dobivanju cinka kadmij se lakše reducira i isparava od cinka jer ima niže vrelište. Kao nusprodukt kadmij nastaje pri eksploataciji cinka, olova i bakra iz sulfidnih ruda. Za razliku od drugih metala, kadmij je otporan na koroziju i zato se koristi kao zaštitni sloj kada se stavlja na druge metale.<sup>13</sup> Upotrebljava se u galvanizaciji, industriji keramike, u proizvodnji akumulatora, boja, kemijskih spojeva i legura. Otpadne vode iz metalurške industrije najveći su onečišćivači površinskih voda s godišnjim uljevom od 100 do 430 t kadmija, zbog čega se sve više radi na metodama pročišćavanja otpadnih industrijskih voda.<sup>14</sup>

## 1.2. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani mikroporozni alumosilikatni minerali jedinstvene prostorne mrežaste tetraedarske strukture. Prvi prirodni zeolitni mineral je "stilbit" kojega je otkrio švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine. Naziv zeolit potječe od grčkih riječi *Zeo* - kipjeti i *Lithos* - kamen.<sup>15</sup> Prirodni zeoliti su minerali nastali kondenzacijom plinova i pare nakon vulkanskih erupcija te taloženjem kao vulkanske nakupine i stijene. Promjena temperature i geografske lokacije, sastav stijena, sadržaj vode i drugi uvjeti imali su utjecaj na kemijske reakcije između vulkanskog pepela, lave, vode i zraka (slika 1.4). To je uzrokovalo brojne razlike u sastavu i svojstvima zeolita. Nalazišta zeolita su vrlo rasprostranjena, a proces eksploatacije jednostavan. U svijetu je poznato oko 250 vrsta zeolita, od čega ih je u prirodi pronađeno gotovo 63.



Slika 1.4. Reakcija kondenzata vulkanskih para i oceanske vode u specifičnim geološkim uvjetima.<sup>16</sup>

Prirodni zeolit klinoptilolit se nalazi uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla. (slika 1.5). Zbog njegove rasprostranjenosti i izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava ima najširu praktičnu primjenu.

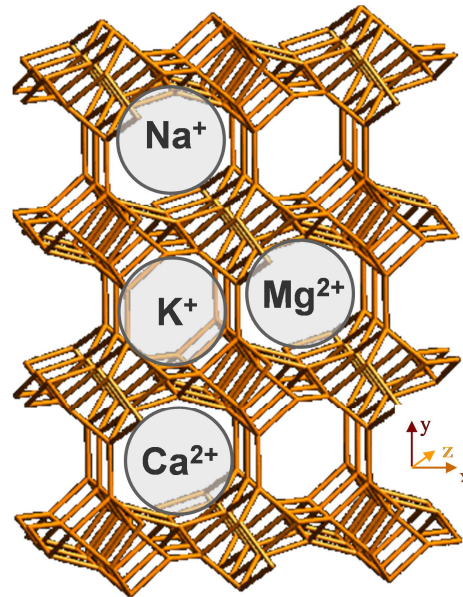


Slika 1.5. Zeolit klinoptilolit.<sup>5</sup>

Klinoptilolitom bogate stijene sadrže 60-90% klinoptilolita uz feldspate, gline, staklo i kvarc kao glavne mineralne nečistoće. Glavna nalazišta klinoptilolita rasprostranjena su diljem svijeta, posebice u Europi (Bugarska, Grčka, Mađarska, Italija, Rumunjska, Slovačka, Slovenija, Hrvatska, Turska i Srbija), zatim u Rusiji, Kini, Japanu, Australiji te u mnogim državama Amerike. U Hrvatskoj se naslage zeolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju, a udio klinoptilolita je 30-60%.<sup>5</sup>

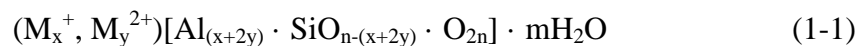
### 1.2.1. Struktura zeolita

Rešetka zeolita sastoji se od trodimenzionalne mreže  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedara, spojenih kisikovim atomima pa je odnos  $\text{O}/(\text{Al}+\text{Si}) = 2$ . Primarne strukturne jedinice tvore dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture (slika 1.6) karakteristične za zeolite.<sup>5</sup>



Slika 1.6. Prostorno mrežasta struktura zeolita klinoptilolita s 8 i 10-prstenastim kanalima u kojima su smješteni lako pokretljivi kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.<sup>5</sup>

Zeoliti imaju izrazitu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina pri čemu dolazi do neutralizacije negativnog naboja u  $\text{AlO}_4$  tetraedru. Kationi smješteni u šupljinama i kanalima imaju veliku pokretljivost. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja čini 10-25% njihove mase i ona se može ukloniti zagrijavanjem zeolita. Razlikuju se sljedeći tipovi vode u zeolitima: *higroskopna voda ili vlaga* koja se uklanja sušenjem do  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; *slabo vezana zeolitna voda* koja se kontinuirano oslobađa kroz strukturu u temperaturnom intervalu od  $100\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  i pokretna je te *jako vezana kristalna voda* koja se uklanja u temperaturnom intervalu od  $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>17</sup> Zeoliti se mogu prikazati općom formulom:<sup>18</sup>



gdje je:

$M^+$  - jednovalentni izmjenjivi kation ( $Na^+$  ili  $K^+$ ) stehiometrije x

$M^{2+}$  - dvovalentni izmjenjivi kation ( $Ca^{2+}$  ili  $Mg^{2+}$ ) stehiometrije y

m - broj molekula vode

n - ukupan broj atoma Si i Al.

Empirijska formula klinoptilolita je:<sup>18</sup>



a formula jedinične ćelije klinoptilolita je:



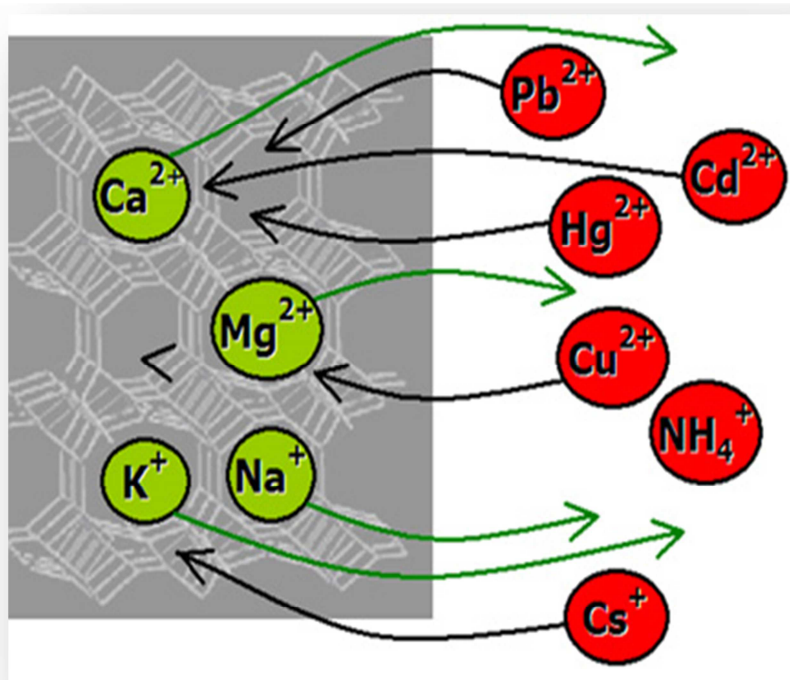
## 1.2.2. Svojstva zeolita

### 1.2.2.1. Adsorpcijska svojstva zeolita

Adsorpcija je prijenos tvari iz otopine na površinu adsorbenta bez prijenosa tvari s adsorbenta u otopinu. Omogućava uklanjanje ne samo ionskih nego i molekulskih vrsta koje adsorbent privlači Van der Walsovim silama.<sup>19</sup> O omjeru Si/Al ovisi broj adsorpcijskih mjesta u zeolitu, što znači da različite vrste zeolita imaju različita adsorpcijska svojstva.

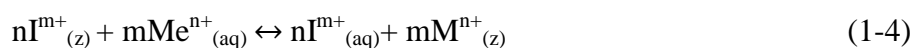
### 1.2.2.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Jedno od najvažnijih svojstava zeolita je sposobnost ionske izmjene. Ionska izmjena je proces reverzibilne izmjene iona iz strukture krutog zeolita s ekvivalentnom količinom iona iz vodene otopine elektrolita.



Slika 1.7. Ionska izmjena u strukturi zeolita.<sup>20</sup>

Za razliku od atoma aluminija i silicija, koji su međusobno vezani kemijskim (kovalentnim) vezama preko zajedničkih atoma kisika, hidratizirani izmjenjivi kationi su s alumosilikatnom strukturom vezani uglavnom slabijim elektrostatskim vezama. To omogućuje njihovu pokretljivost i zamjenu s kationima iz otopine (slika 1.7). Reakcija kationske izmjene općenito se prikazuje sljedećom jednadžbom:<sup>21</sup>



gdje je:

$I^{m+}$  - izmjenjivi kation 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.

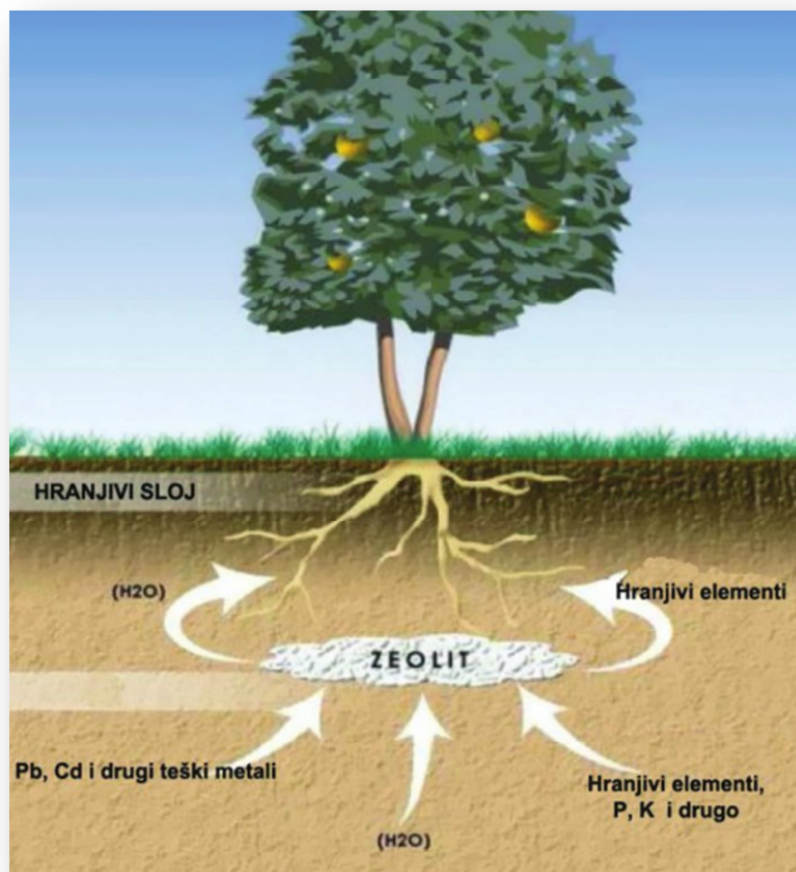
Za ionsku izmjenu bitan je i afinitet te brzina izmjene. *Afinitet* je svojstvo iona da se vežu na izmjenjivač, a ovisi o koncentraciji otopine, atomskom broju, naboju, temperaturi i hidratiziranom ionskom radijusu iona. U vodenim otopinama niskih



koncentracija, afinitet iona iz otopine prema izmjenjivaču raste s porastom naboja, tj. valencije kationa npr.  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ . Tako će na izmjenjivaču uvijek biti veća ravnotežna koncentracija viševalentnog iona, a u otopini ravnotežna koncentracija niževalentnog iona. **Selektivnost izmjene** je svojstvo zeolita prema kojemu različite ione iz otopine veže različitom jačinom. Selektivnost ovisi o strukturi zeolita, Si/Al omjeru, veličini, tj. hidratiziranom ionskom radijusu izmjenjivih kationa, valenciji (elektrostatski efekt) i 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 njihova hidratiziranog ionskog radijusa. 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  $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ).<sup>5</sup> Količina izmjenjivih kationa u zeolitu naziva se **kapacitet izmjene** i obično se iskazuje u mmol/g. Kapacitet izmjene može biti: teorijski, ukupni i radni. *Teorijski kapacitet* zeolita predstavlja kapacitet u slučaju kada bi se izmjenili svi izmjenjivi kationi iz strukture zeolita. *Ukupni kapacitet* predstavlja ukupnu količinu iona koju jedinična količina izmjenjivača može izmjeniti. *Radni kapacitet* određen je ukupnim kapacitetom, a ovisi o vrsti iona koji se izmjenjuju te o uvjetima i izvedbi procesa ionske izmjene.<sup>22</sup>

### 1.2.3. Primjena zeolita

Primjena zeolita temelji se na njihovim adsorpcijskim, ionoizmjenjivačkim, kemijskim, mehaničkim i toplinskim svojstvima. Prirodni zeoliti se primjenjuju u kemijskoj i petrokemijskoj industriji kao katalizatori u konverziji ugljikohidrata, hidrogenaciji i dehidrogenaciji, dehidraciji te kao katalizatori u drugim organskim i anorganskim reakcijama. Također se koriste u poljoprivredi (slika 1.8), biomedicini, obradi otpadnih voda te kao punila u industriji papira. Prirodni zeoliti su također učinkoviti pri pročišćavanju zraka onečišćenog opasnim tvarima, kao dodatak u proizvodnji cementa, kao dodatak stočnoj hrani, u proizvodnji lijekova i u kozmetici.



Slika 1.8. Primjena zeolita u uzgoju biljaka na pjeskovitom tlu.<sup>23</sup>

Zbog izvrsnih adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava, zeoliti se primjenjuju za uklanjanje iona teških metala (Pb, Hg, Cd, Cu, Cr, Zn) iz prirodnih i industrijskih otpadnih voda te radioaktivnih iona (Cs, Rb, Sr, U) iz otpadnih voda nuklearnih postrojenja.<sup>5</sup>

### 1.3. POSTUPCI UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda do vrlo niskih koncentracija se može provesti ionskom izmjenom na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Oba postupka temelje se na izmjeni iona teških metala iz vodenih otopina s izmjenjivim kationima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) iz strukture prirodnog zeolita. Učinkovitost oba postupka ovisi o načinu aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuju te o uvjetima provedbe eksperimenta. Šaržni postupak je diskontinuiran i pogodan za obradu manje količine vode. Postupak u koloni

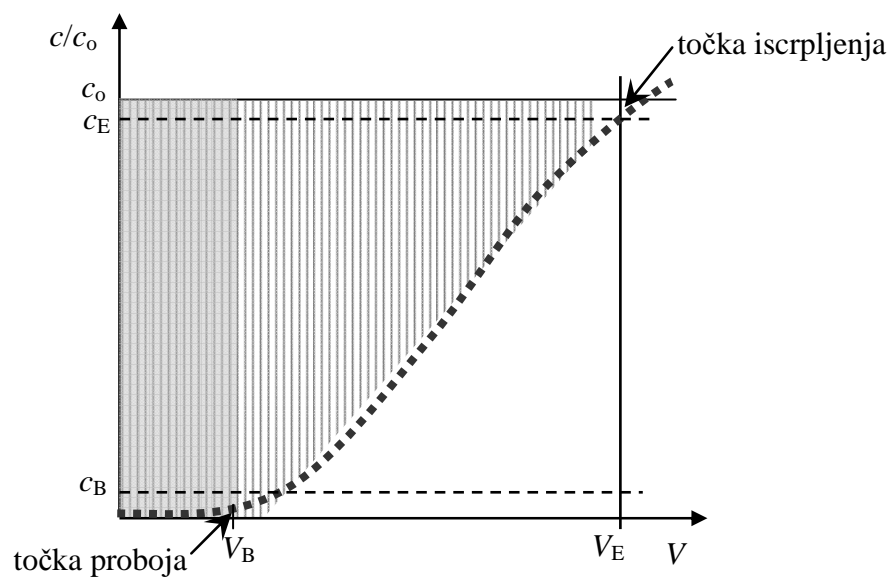
je kontinuiran što omogućuje njegovu primjenu u obradi većih količina vode. Zahtjeva manje investicijske i operativne troškove što ga čini ekonomski isplativijim u odnosu na šaržni.<sup>5</sup>

### 1.3.1. Postupak u koloni

Postupak u koloni sastoji se od radnog ciklusa (ciklus zasićenja) i ciklusa regeneracije. Provodi se propuštanjem otopine iona kroz nepomičan sloj zeolita od vrha prema dnu (*eng.* Down-flow Mode) ili od dna prema vrhu (*eng.* Up-flow Mode) kolone.<sup>24</sup>

#### 1.3.1.1. Radni ciklus

Radni ciklus provodi se sve dok se koncentracija iona metala u izlaznoj otopini (efluent) izjednači s koncentracijom u ulaznoj otopini (influent). Proces vezanja iona zbiva se u zoni sloja zeolita koja se naziva zona prijenosa tvari. Sloj zeolita koji se nalazi u neposrednom kontaktu s vodenom otopinom prvi se zasićuje ionima metala i čini zonu prijenosa tvari visine  $h_z$ . Tijekom procesa, zasićeni sloj spušta se prema dnu kolone brzinom koja treba biti znatno manja od linearne brzine protoka otopine. Praćenjem promjene koncentracije iona u efluentu dobiva se krivulja proboja (slika 1.9) koja je karakterizirana točkom proboja i točkom iscrpljenja.



Slika 1.9. Promjena koncentracije iona u efluentu - tipična krivulja proboja.<sup>5</sup>

Krivulja proboja ima karakterističan S-oblik. Proces vezanja iona metala na nepomičnom sloju zeolita zbiva se u zoni prijenosa tvari, gdje koncentracija iona raste od točke proboja  $c_B$  do točke iscrpljenja  $c_E$ . Postoji općenito pravilo da volumen u točki proboja,  $V_B$ , predstavlja volumen otopine kada je u efluentu postignuta vrijednost 5% od koncentracije u influentu. Volumen u točki iscrpljenja,  $V_E$ , predstavlja volumen otopine kada se u efluentu postiže vrijednost 95% od koncentracije u influentu. BV je broj volumena  $V_S$  gusto pakovanog sloja zeolita izražen preko volumena otopine, a izračunava se iz sljedeće jednadžbe:

$$BV = \frac{V}{V_S}, \quad (1-5)$$

gdje je:

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

$V_S$  - volumen sloja zeolita, mL.

Volumen sloja zeolita računa se prema jednadžbi:<sup>5</sup>

$$V_S = A \cdot H = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot H \quad (1-6)$$

gdje je:

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

$d$  - unutrašnji promjer kolone, cm

$H$  - visina sloja zeolita u koloni, cm.

Integracijom površine iznad krivulje proboja izračunaju 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>5</sup>

$$q_B = \frac{\int_0^{V_B} (c_0 - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_B}{m} = \frac{c_0 \cdot V_B}{m} \quad (1-7)$$

gdje je:

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

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

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

$m$  - masa zeolita u koloni, g.

Površina iznad krivulje proboja omeđena s ordinatom, vrijednošću početne koncentracije  $c_0$  i krivuljom proboja, odgovara kapacitetu u točki iscrpljenja:<sup>5</sup>

$$q_E = \frac{\int_0^{V_E} (c_0 - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_E}{m} \quad (1-8)$$

gdje je:

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

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

*Efikasnost kolone*,  $\eta$ , izračunava se iz omjera kapaciteta u točki proboja i kapaciteta u točki iscrpljenja:<sup>5</sup>

$$\eta = \frac{q_B}{q_E} \cdot 100 \quad (1-9)$$

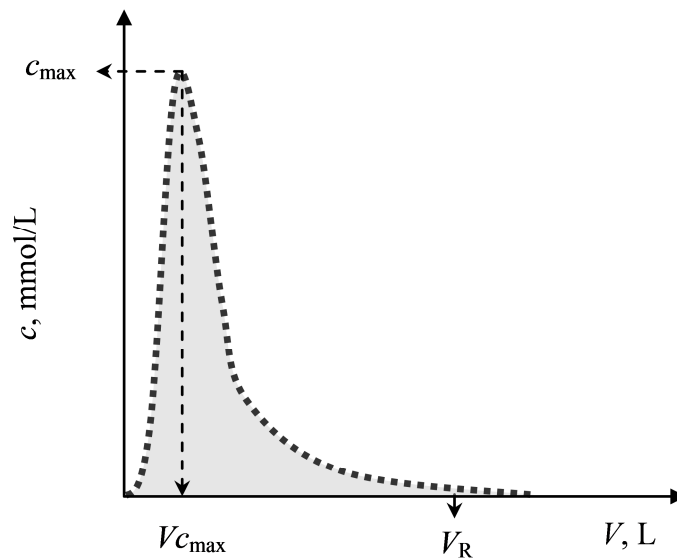
gdje je:

$\eta$  - efikasnost kolone, %.

### 1.3.1.2. Ciklus regeneracije

Nakon završenog radnog ciklusa provodi se regeneracija sloja zeolita. Regeneracijom se ioni, koji su se vezali u zeolitu tijekom radnog ciklusa, eluiraju iz sloja čime se zeolit priprema za sljedeći radni ciklus. Upravo mogućnost regeneracije, uz kontinuiranu izvedbu procesa, daje veliku prednost postupku u koloni pred šaržnim

postupkom. Regenerirani zeolit se tako može višestruko koristiti u više uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije. Ciklusom regeneracije dobije se otopina znatno manjeg volumena u odnosu na volumen obrađene otpadne vode u radnom ciklusu, zbog čega je koncentracija iona metala u njoj vrlo velika. Iz tako dobivene koncentrirane otopine, ioni metala se mogu ukloniti nekim od klasičnih postupaka, npr. kemijskim taloženjem. Ciklus regeneracije se kvantitativno opisuje krivuljom regeneracije (slika 1.10), tj. grafičkim ovisnošću  $c$  o  $t$ ,  $V$  ili  $BV$ .



Slika 1.10. Tipična krivulja regeneracije.

Količina iona koja se iz iscrpljenog sloja zeolita eluirala tijekom regeneracije izračunava se integracijom površine ispod krivulje regeneracije prema izrazu:<sup>5</sup>

$$n_R = \int_0^{V_R} c dV \quad (1-10)$$

gdje je:

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

$V_R$  - volumen efluenta u trenutku završetka regeneracije, L.

Uspješnost regeneracije sloja zeolita može se procijeniti izračunavanjem *stupnja regeneracije*,  $\alpha_R$ , koji predstavlja omjer broja molova eluiranih tijekom ciklusa regeneracije i broja molova vezanih u radnom ciklusu do točke iscrpljenja:

$$\alpha_R = \frac{n_R}{n_E} . \quad (1-11)$$

Regeneracija je uspješnija što se u kraćem vremenu eluira veća količina iona iz sloja zeolita, a  $\alpha_R$  može iznositi od 0 do 1.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**



## 2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA

Ispitivani prirodni zeolit (slika 2.1) s udjelom klinoptilolita do 80% potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji u Srbiji.



Slika 2.1. Uzorak zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm.\*

Uzorak zeolita je usitnjen i prosijan na veličinu čestica 0,6 - 0,8 mm, ispran ultračistom vodom kako bi se uklonile eventualne nečistoće, osušen u sušioniku pri 60 °C i pohranjen u eksikator.

## 2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA

Binarna vodena otopina kadmijevih i cinkovih iona pripravljena je otapanjem precizno odvaganih soli  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u ultračistoj vodi na način da ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona bude  $c_0(\text{Cd}+\text{Zn}) \approx 1 \text{ mmol/L}$  uz koncentracijski omjer  $c_0(\text{Cd})/c_0(\text{Zn})$ , odnosno  $\text{Cd}/\text{Zn} \approx 2$ .

### 2.2.1. Određivanje koncentracije kadmijevih i cinkovih iona

Ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u početnoj otopini te u efluentima radnih ciklusa i ciklusa regeneracije određena je metodom kompleksometrijske titracije korištenjem titratora "Metrohm 775 Dosimat" prikazanog na slici 2.2. Koncentracija kadmijevih iona u istim uzorcima određena je metodom

\*Uzorak zeolita snimio: D. Mustapić

ionske kromatografije na uređaju "Metrohm 761 Compact IC" (slika 2.3) u kationskoj koloni "Nucleosil 5SA". Koncentracija Zn iona izračunata je iz razlike ukupne koncentracije (Cd+Zn) dobivene kompleksometrijskom titracijom te koncentracije Cd dobivene ionskom kromatografijom.

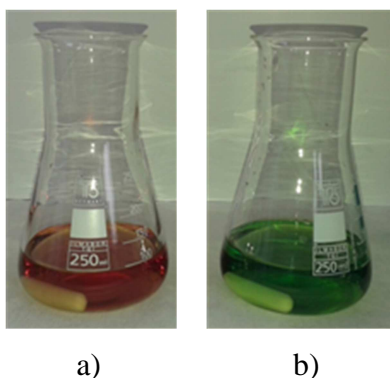


Slika 2.2. Manualni titrator "Metrohm 775 Dosimat".



Slika 2.3. Ionski kromatograf "Metrohm 761 Compact IC".

Postupak kompleksometrijskog određivanja ukupne koncentracije kadmija i cinka provodi se na sljedeći način: 5 mL binarne otopine kadmijevih i cinkovih iona otpipetira se u Erlenmayerovu tikvicu, doda se 100 mL ultračiste vode, jedna Kompleksin tableta i 1 mL 25% otopine amonijaka. Stavi se miješati na magnetsku miješalicu. Kada se tableta otopi, titrira se otopinom Kompleksona III  $c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ mol/L}$  do promjene boje iz crvene u zelenu (slika 2.4).



Slika 2.4. Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju ukupne koncentracije Cd i Zn iona: a) boja prije titracije i b) boja nakon titracije.

Potrebne kemikalije za određivanje koncentracije 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 i kadmija masenih koncentracija  $\gamma = 5, 10, 15$  i 20 mg/L.

Točna ukupna početna množinska koncentracija pripravljene otopine iznosila je  $c_o(\text{Cd}+\text{Zn}) = 0,979$  mmol/L, a pojedinačne množinske koncentracije kadmijevih i cinkovih iona  $c_o(\text{Cd}) = 0,645$  mmol/L i  $c_o(\text{Zn}) = 0,345$  mmol/L. Koncentracijski omjer kadmijevih i cinkovih iona u pripremljenoj početnoj otopini iznosio je  $\text{Cd}/\text{Zn} = 1,93$ . Osim koncentracije, u svim uzorcima je izmjerena i pH vrijednost.

***Primjer izračunavanja ukupne  $c_o(\text{Cd}+\text{Zn})$  i pojedinačnih koncentracija  $c_o(\text{Cd}^{2+})$  i  $c_o(\text{Zn}^{2+})$  u početnoj binarnoj otopini te u efluentima radnog ciklusa i ciklusa regeneracije***

Ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u početnoj binarnoj otopini te u efluentima radnog ciklusa i ciklusa regeneracije izračunata je prema izrazu:

$$c_o(\text{Cd}+\text{Zn}) = \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_u} \quad (2-1)$$

gdje je:

$c_o(\text{Cd}+\text{Zn})$  - ukupna koncentracija kadmija 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:

$V_1(\text{EDTA}) = 0,998$  mL

$V_2(\text{EDTA}) = 0,990$  mL

$V_3(\text{EDTA}) = 0,993$  mL

$$V_{\text{sr}}(\text{EDTA}) = 0,994 \text{ mL}$$

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

$$f(\text{EDTA}) = 0,9851$$

$$V_{\text{u}} = 5 \text{ mL} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\begin{aligned} c_{\circ}(\text{Cd}+\text{Zn}) &= \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_{\text{u}}} \\ &= \frac{0,994 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9851}{5 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \\ &= 9,792 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &= 0,979 \text{ mmol/L.} \end{aligned}$$

Koncentracija kadmijevih iona određena ionskom kromatografijom izračunata je na sljedeći način:

$$\gamma_1(\text{Cd}) = 73,129 \text{ mg/L}$$

$$\gamma_2(\text{Cd}) = 71,817 \text{ mg/L}$$

$$\gamma_{\text{sr}}(\text{Cd}) = 72,469 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned} c(\text{Cd}) &= \gamma_{\text{sr}}(\text{Cd}) : M(\text{Cd}) \\ &= 72,469 \text{ mg/L} : 112,41 \text{ mg/mmol} \\ &= 0,645 \text{ mmol/L.} \end{aligned}$$

Koncentracija cinkovih iona izračunata je iz razlike ukupne koncentracije i koncentracije kadmijevih iona:

$$\begin{aligned} c(\text{Zn}) &= c(\text{Cd}+\text{Zn}) - c(\text{Cd}) \\ &= 0,979 \text{ mmol/L} - 0,645 \text{ mmol/L} \\ &= 0,334 \text{ mmol/L.} \end{aligned}$$

Koncentracijski omjer Cd/Zn u početnoj binarnoj otopini izračunat je na sljedeći način:

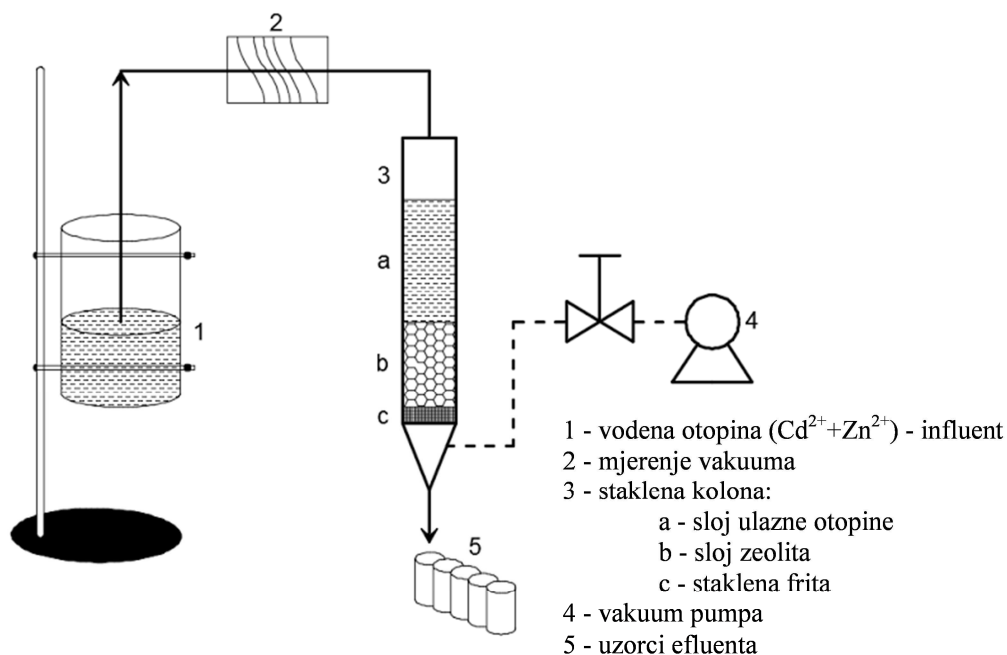
$$\frac{\text{Cd}}{\text{Zn}} = \frac{0,645 \text{ mmol/L}}{0,334 \text{ mmol/L}} = 1,93.$$

## 2.3. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI

Radni ciklus i ciklus regeneracije provedeni su u staklenoj koloni visine 500 mm i promjera 12 mm napunjenoj slojem zeolita visine  $H = 8$  cm, što odgovara masi zeolita  $m = 5,9$  g.

### 2.3.1. Izvedba radnog ciklusa

Radni ciklus provodio se propuštanjem binarne vodene otopine kadmijevih i cinkovih iona (influent) stalnim protokom s vrha kolone prema dnu kroz nepomičan sloj zeolita. Shematski prikaz radnog ciklusa dat je na slici 2.5.



Slika 2.5. Shematski prikaz postupka u koloni.

Vodena otopina na izlazu (efluent) kolone uzimala se u određenim vremenskim intervalima i u njoj se određivala koncentracija Cd i Zn iona te pH vrijednost. Postupak se prekinuo kada je koncentracija Cd i Zn iona u izlaznoj otopini bila približno jednaka koncentraciji u ulaznoj otopini, što znači da je sloj zeolita iscrpljen. Rezultati vezanja kadmija i cinka iz binarne vodene otopine postupkom u koloni za radni ciklus proveden na visini sloja zeolita  $H = 8$  cm i pri protoku  $Q = 1$  mL/min prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Eksperimentalni rezultati radnog ciklusa.

V, L	t, h	BV	c(Cd+Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd+Zn})}{c_o(\text{Cd+Zn})}$	c(Cd), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd})}{c_o(\text{Cd})}$	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Zn})}{c_o(\text{Zn})}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,97
0,53	8,83	58,61	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,39
0,81	13,50	89,57	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,42
1,17	19,50	129,38	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,53
1,42	23,58	156,47	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,65
1,66	27,58	183,01	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,76
1,91	31,75	210,66	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,87
2,19	36,50	242,17	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,94
2,58	42,92	284,74	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,81
2,65	44,17	293,04	0,110	0,112	0,000	0,000	0,110	0,329	6,96
2,75	45,83	304,10	0,138	0,140	0,003	0,005	0,135	0,403	7,02
2,85	47,42	314,60	0,159	0,162	0,019	0,030	0,139	0,417	6,92
2,95	49,08	325,66	0,175	0,179	0,031	0,048	0,144	0,432	6,75
3,06	51,00	338,38	0,214	0,218	0,123	0,191	0,091	0,272	6,38
3,18	53,00	351,65	0,284	0,289	0,173	0,268	0,111	0,332	6,19
3,24	53,92	357,73	0,357	0,364	0,255	0,396	0,101	0,303	6,12
3,27	54,50	361,60	0,441	0,450	0,284	0,440	0,158	0,472	6,17
3,38	56,25	373,21	0,520	0,531	0,328	0,509	0,192	0,574	6,15
3,43	57,17	379,29	0,625	0,638	0,378	0,586	0,246	0,738	6,15
3,48	58,00	384,82	0,688	0,702	0,423	0,655	0,265	0,793	6,16
3,50	58,33	387,03	0,760	0,776	0,446	0,692	0,314	0,941	6,21
3,60	60,00	398,09	0,879	0,897	0,520	0,806	0,359	1,075	6,17
3,66	60,92	404,17	0,958	0,978	0,557	0,864	0,400	1,198	6,16
3,91	65,08	431,82	1,009	1,030	0,559	0,929	0,409	1,226	6,16
3,98	66,33	440,11	1,023	1,044	0,612	0,948	0,411	1,230	6,19
4,14	69,00	457,80	1,032	1,054	0,623	0,966	0,409	1,226	6,22
4,25	70,83	469,97	1,036	1,058	0,646	1,001	0,391	1,169	6,19
4,43	73,75	489,32	1,058	1,080	0,654	1,014	0,404	1,209	6,26
4,72	78,67	521,94	1,080	1,102	0,665	1,031	0,415	1,241	6,25
4,95	82,42	546,82	1,088	1,110	0,678	1,050	0,410	1,228	6,23

### 2.3.2. Izvedba ciklusa regeneracije

Nakon radnog ciklusa provedena je regeneracija iscrpljenog sloja zeolita. Ioni kadmija i cinka eluiraju se iz sloja te se zeolit obnavlja za sljedeći radni ciklus, što je vrlo značajno za praktičnu primjenu. Regeneracija se provela otopinom natrijeva nitrata koncentracije  $c(\text{NaNO}_3) = 176,5 \text{ mmol/L}$ , uz protok od  $Q = 1 \text{ mL/min}$ . Zeolit je regeneriran kada koncentracija Cd i Zn iona u efluentu regeneracije postigne manju vrijednost od koncentracije u influentu prethodnog radnog ciklusa, tj.  $< 1 \text{ mmol/L}$ . Rezultati ciklusa regeneracije prikazani su u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Eksperimentalni rezultati ciklusa regeneracije.

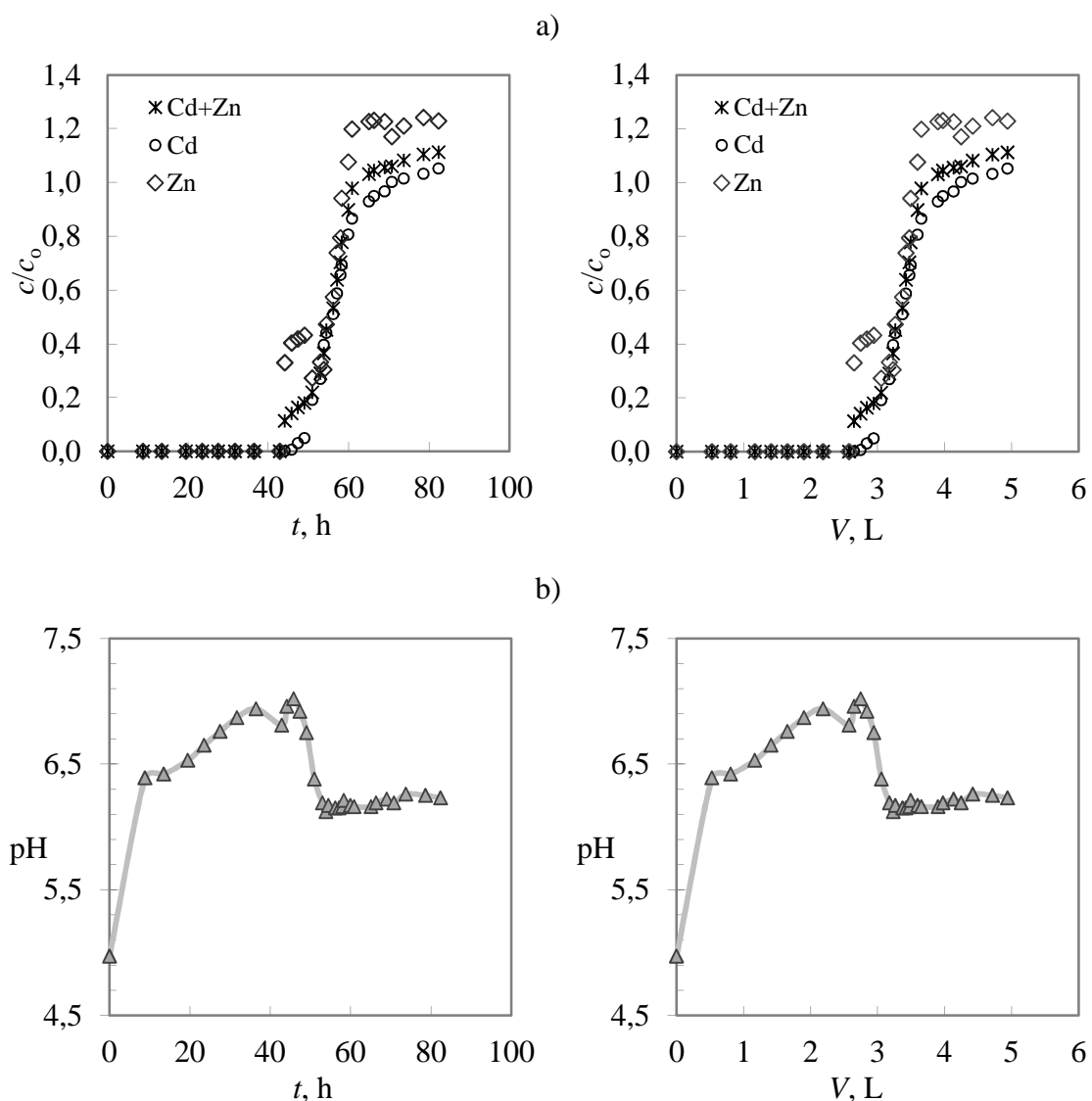
V, L	t, h	BV, -	c(Cd+Zn), mmol/L	c(Cd)	c(Zn)	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	-
0,010	0,17	1,11	3,743	2,028	1,715	5,59
0,020	0,33	2,21	25,888	17,254	8,635	5,60
0,030	0,50	3,32	44,694	30,399	14,295	5,47
0,040	0,67	4,42	52,880	35,712	17,169	5,25
0,050	0,83	5,53	51,580	32,917	18,663	5,06
0,060	1,00	6,63	42,083	26,102	15,981	5,07
0,070	1,17	7,74	33,139	20,542	12,596	5,22
0,100	1,67	11,06	19,426	11,189	8,237	5,30
0,120	2,00	13,27	10,708	5,705	5,003	5,39
0,130	2,17	14,38	7,841	3,833	4,009	5,49
0,215	3,58	23,77	2,630	0,289	1,807	5,60
0,260	4,33	28,75	1,566	0,103	1,277	5,59
0,310	5,17	34,28	1,103	0,055	1,000	5,60
0,340	5,67	37,60	0,808	0,021	0,753	5,70
0,455	7,58	50,31	0,798	0,002	0,777	5,69
0,510	8,50	56,40	0,719	0,000	0,717	5,73
0,535	8,92	59,16	0,650	0,000	0,650	5,74
0,590	9,83	65,24	0,601	0,000	0,601	5,76
0,635	10,58	70,22	0,522	0,000	0,522	5,79
0,665	11,08	73,54	0,493	0,000	0,493	5,73

### **3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA**



### 3.1. ANALIZA REZULTATA RADNOG CIKLUSA

Tijek radnog ciklusa pratio se određivanjem koncentracije kadmijevih i cinkovih iona te pH vrijednosti u efluentu. Radni ciklus se provodio do trenutka kada se vrijednost ukupne koncentracije (Cd+Zn) u efluentu gotovo izjednačila s vrijednosti u influentu. Eksperimentalni rezultati za radni ciklus prikazani su u tablici 2.1 u Eksperimentalnom dijelu te grafički na slici 3.1.



Slika 3.1. Krivulje proboja za ukupnu (Cd+Zn) i pojedinačne koncentracije Cd i Zn pri  $H = 8$  cm i  $Cd/Zn = 1,93$  izražene kao ovisnost: a) omjera koncentracije iona u efluentu i influentu o vremenu  $t$  i volumenu  $V$  i b) pH o vremenu  $t$  i volumenu  $V$ .

Rezultati radnog ciklusa na slici 3.1a prikazani su krivuljama proboja kao ovisnost omjera ukupne (Cd+Zn) i pojedinačnih koncentracija Cd i Zn iona u efluentu i influentu o vremenu i volumenu otopine koja je prošla kroz sloj. Također su rezultati prikazani kao ovisnost pH vrijednosti u efluentu o vremenu i volumenu (slika 3.1b). Iz slike 3.1a vidljivo je da sve tri krivulje proboja imaju S-oblik što ukazuje na postizanje stacionarnih uvjeta. Proboj je postignut pojavom prvih iona Cd i Zn u efluentu što se dogodilo nakon  $\approx 44$  h pri čemu je obrađeno  $\approx 2,7$  L binarne otopine. Do točke proboja Cd i Zn ioni su se vezali istovremeno, nakon čega njihova koncentracija u efluentu raste. Iscrpljenje je postignuto nakon  $\approx 65$  h do kada je obrađeno  $\approx 3,9$  L binarne otopine. Krivulja proboja za Cd se gotovo preklapa s ukupnom krivuljom te koncentracija Cd u efluentu neznatno prelazi njegovu koncentraciju u influentu, dok krivulja za Zn znatno prelazi vrijednost  $c/c_0 = 1$ . Koncentracija Zn iona u efluentu znatno veća od one u influentu ukazuje da je došlo do efekta istiskivanja. Naime, Cd ioni iz influenta istisnuli su već vezane Zn ione iz strukture zeolita i vezali se na njihovo mjesto. Ovi rezultati nisu bili očekivani budući da Cd i Zn ioni imaju slična fizikalna svojstva - hidratizirani ionski radijus, energiju hidratacije i elektronegativnost.<sup>26</sup> Razlog istiskivanja cinka kadmijem može se pripisati većoj koncentraciji Cd iona u početnoj otopini, u odnosu na koncentraciju Zn iona. To znači da se promjenom koncentracije iona u influentu može utjecati na količinu vezanih iona u radnom ciklusu. Iz dobivenih krivulja proboja određeni su parametri radnog ciklusa te su izračunati kapaciteti zeolita u točki proboja i točki iscrpljenja. Sve dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3.1.

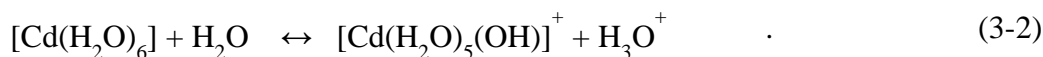
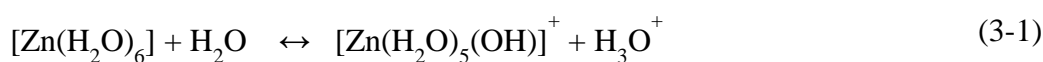
Tablica 3.1. Parametri radnog ciklusa izračunati iz krivulja na slikama 3.1a i 3.1b.

Cd/Zn	$V_B$ , L	$t_B$ , h		$q_B$ , mmol/g	$\frac{q_B(\text{Cd})}{q_B(\text{Zn})}$	$V_E$ , L	$t_E$ , h	$q_E$ , mmol/g	$\frac{q_E(\text{Cd})}{q_E(\text{Zn})}$	$\eta$ %
			Cd+Zn	0,395				0,496		
1,93	2,65	44,17	Cd	0,261	1,95	3,91	65,08	0,338	2,14	79,6
			Zn	0,134				0,158		

Kapacitet zeolita za (Cd+Zn) u točki proboja iznosi 0,395 mmol/g, u točki iscrpljenja 0,496 mmol/g, a njihov omjer koji predstavlja efikasnost kolone  $\eta$  iznosi  $\approx 80\%$ . Kapacitet zeolita u točki proboja,  $q_B$ , i u točki iscrpljenja,  $q_E$ , za Cd ione veći je od kapaciteta za Zn ione ukazujući da se vezala veća količina Cd u strukturu zeolita. Omjer

kapaciteta za Cd i Zn do točke proboja je gotovo potpuno jednak Cd/Zn omjeru u početnoj otopini, što potvrđuje istovremeno vezanje Cd i Zn do točke proboja. Omjer kapaciteta za Cd i Zn u točki iscrpljenja je veći od Cd/Zn omjera što ukazuje na efekt istiskivanja već vezanih iona Zn ionima Cd iz početne otopine.

Mjerenje pH vrijednosti u efluentima radnog ciklusa (slika 3.1b) omogućuje brzo, jednostavno i pouzdano određivanje točke proboja. Naime, uslijed porasta koncentracije Cd i Zn iona u efluentu u točki proboja, dolazi do naglog smanjenja pH vrijednosti uslijed hidrolize prema sljedećim reakcijama:



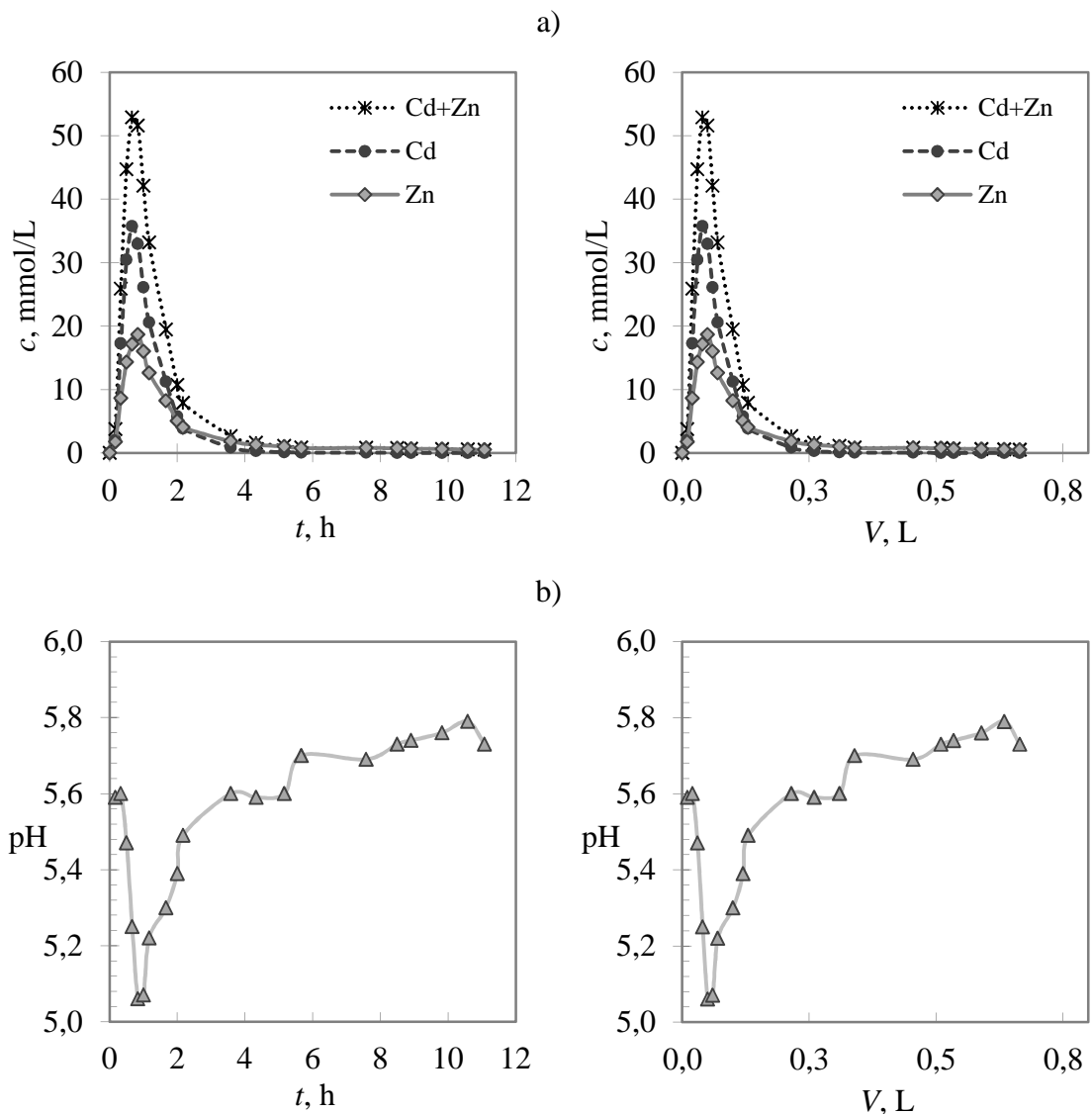
Nakon točke iscrpljenja porast koncentracije iona u efluentu je vrlo malen zbog čega pH vrijednost postaje stalna.

### 3.2. ANALIZA REZULTATA CIKLUSA REGENERACIJE

Nakon radnog ciklusa provedena je regeneracija sloja zeolita dok koncentracija Cd i Zn iona u izlaznoj otopini (efluent regeneracije) ne postigne manju vrijednost od koncentracije u ulaznoj otopini prethodnog radnog ciklusa, tj.  $< 1$  mmol/L. Regeneracijom se postiže eluiranje vezanih iona Cd i Zn iz sloja, što omogućuje ponovno korištenje istog uzorka zeolita u sljedećem radnom ciklusu. Regeneracija zeolita provedena je otopinom natrijeva nitrata  $c(\text{NaNO}_3) = 176,5$  mmol/L, uz protok od 1 mL/min. Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 2.1 u Eksperimentalnom dijelu te krivuljama regeneracije na slici 3.2, kao grafička ovisnost koncentracije eluiranih kadmijevih i cinkovih iona (slika 3.2a) te pH vrijednosti (slika 3.2b) u efluentima regeneracije, o volumenu i vremenu.

Sve krivulje regeneracije na slici 3.2a imaju asimetričan oblik. Na početku regeneracije koncentracija Cd i Zn iona u efluentu najprije naglo raste, a zatim naglo opada. Sloj zeolita je regeneriran nakon  $\approx 5$  h kada je koncentracija iona u efluentu

postala manja od početne koncentracije u prethodnom radnom ciklusu. Za potpunu regeneraciju utrošeno je svega 0,31 L otopine  $\text{NaNO}_3$



Slika 3.2. Krivulje regeneracije za ukupnu (Cd+Zn) i pojedinačne koncentracije Cd i Zn izražene kao ovisnost: a) koncentracije iona u efluentu regeneracije o vremenu  $t$  i volumenu  $V$  i b) pH efluenta regeneracije o vremenu  $t$  i volumenu  $V$ .

Kao i u radnom ciklusu, povećanje koncentracije Cd i Zn iona u efluentu regeneracije dovodi do smanjenja pH vrijednosti. Prema slikama 3.2a i 3.2b, maksimalna koncentracija iona odgovara minimalnoj pH vrijednosti, zbog čega su krivulje dobivene iz koncentracije i krivulje dobivene iz pH osno simetrične. Mjerenjem pH vrijednosti može se brzo i jednostavno procijeniti završetak regeneracije. Koncentracija Cd i Zn

iona u efluentu ciklusa regeneracije izrazito je visoka, te se ioni mogu izdvojiti nekom od klasičnih metoda obrade, npr. kemijskim taloženjem. Parametri ciklusa regeneracije određeni su iz krivulja regeneracije te je izračunata količina eluiranih iona iz sloja zeolita. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Parametri ciklusa regeneracije izračunati iz krivulja na slikama 3.2a i 3.2b.

$V_R$ , L	$t_R$ , h		$c_{max}$ , mmol/L	$n_R$ , mmol	$q_R$ , mmol/g	$\alpha_R$ -
0,31	5,17	Cd+Zn	52,88	4,163	0,706	1,42
		Cd	35,71	2,472	0,419	
		Zn	18,66	1,691	0,287	

Maksimalna koncentracija Cd u efluentu regeneracije iznosila je 35,71 mmol/L, a Zn 18,66 mmol/L. Prema dobivenim rezultatima veća je količina eluiranih kadmijevih nego cinkovih iona, što potvrđuje da se u strukturi zeolita vezalo više kadmija. Izračunata vrijednost stupnja regeneracije  $\alpha_R$  ukazuje na uspješno provedenu regeneraciju. Vrijednost  $\alpha_R$  znatno veća od 1 ukazuje da se više iona eluiralo iz sloja nego se vezalo do točke iscrpljenja. To potvrđuje da se vezanje iona u sloj nastavilo i nakon iscrpljenja zeolita ( $c/c_o \approx 0,95$ ), a prije početka regeneracije, budući da se radni ciklus nastavio gotovo do izjednačenja izlazne s ulaznom koncentracijom ( $c/c_o \approx 1$ ).

## **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju provedenog eksperimenta vezanja Cd i Zn iona iz binarne vodene otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita visine sloja 8 cm te regeneracije zeolita, može se zaključiti:

1. Prirodni zeolit iz nalazišta Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija) pokazao je dobra svojstva vezanja Cd i Zn iona iz binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije  $c_0 \approx 1$  mmol/L, a omjera pojedinačnih koncentracija Cd i Zn 1,93.
2. Dobivene krivulje proboja su karakterističnog S-oblika. Do proboja kolone, koji je postignut nakon  $\approx 44$  h, obrađeno je  $\approx 2,7$  L binarne otopine. Iscrpljenje sloja zeolita u koloni postignuto je nakon  $\approx 65$  h do kada je obrađeno  $\approx 3,9$  L binarne otopine.
3. Koncentracija Cd u efluentu neznatno prelazi njegovu koncentraciju u influentu. Koncentracija Zn iona u efluentu znatno je veća od one u influentu što ukazuje na efekt istiskivanja već vezanih iona cinka iz sloja zeolita ionima kadmija iz početne otopine. Ovo nije očekivano budući da Cd i Zn ioni imaju slična fizikalna svojstva - hidratizirani ionski radijus, energiju hidratacije i elektronegativnost.
4. Razlog istiskivanja cinka kadmijem najvjerojatnije je veća koncentracija Cd iona u početnoj otopini, u odnosu na koncentraciju Zn iona. To znači da se promjenom koncentracije iona u influentu može utjecati na količinu vezanih iona u radnom ciklusu.
5. Kapacitet zeolita u točki proboja i u točki iscrpljenja za Cd ione je veći od kapaciteta za Zn ione ukazujući da se vezala veća količina Cd u strukturu zeolita. Omjer kapaciteta za Cd i Zn do točke proboja je gotovo potpuno jednak Cd/Zn omjeru u početnoj otopini, što potvrđuje istovremeno vezanje Cd i Zn do točke proboja. Omjer kapaciteta za Cd i Zn u točki iscrpljenja je veći od Cd/Zn omjera što ukazuje na efekt istiskivanja već vezanih iona Zn ionima Cd iz početne otopine.

6. Potpuna regeneracija sloja zeolita trajala je  $\approx 5$  h, a utrošeno je svega 0,31 L otopine  $\text{NaNO}_3$ .
7. Veća je količina eluiranih kadmijevih nego cinkovih iona, što potvrđuje da se u strukturi zeolita vezalo više kadmija.
8. Stupanj regeneracije  $\alpha_R$  veći od 1 ukazuje na uspješno provedenu regeneraciju kao i da se više iona eluiralo iz sloja nego se vezalo do točke iscrpljenja. To znači da se vezanje iona u sloj nastavilo i nakon iscrpljenja zeolita.
9. Regeneracija omogućuje ponovno korištenje sloja zeolita u novom radnom ciklusu, a visoka koncentracija iona Cd i Zn u efluentu regeneracije omogućuje njihovo uklanjanje nekom od klasičnih metoda obrade, npr. kemijskim taloženjem.
10. Mjerenje pH vrijednosti u efluentima radnog ciklusa i ciklusa regeneracije omogućilo je brzo, jednostavno i pouzdano određivanje točke proboja i završetka regeneracije što je od velike važnosti u praktičnoj primjeni.



## **5. LITERATURA**

1. URL:<http://www.magicus.info/pr2.php?id=61881>. (20.06.2016)
2. J. Bošnjir, *Metali i polumetali u okolišu*, Priručnik za studij sanitarstva, Zdravstveno veleučilište, Zagreb 2005.
3. *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (N. N. br. 80/2013, 43/2014 i 27/2015).
4. URL:<http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx>. (14.03.2016)
5. I. Nuić, *Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata*, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
6. M. A. Barakat, *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*, Arab. J. Chem. **4** (2011) 361-377.
7. URL:[http://www.cin.ba/energopotencijal/istrazivacke\\_price/zivot\\_na\\_otrovnoj\\_zemlji.php](http://www.cin.ba/energopotencijal/istrazivacke_price/zivot_na_otrovnoj_zemlji.php).(5.06.2016)
8. M. Ugrina, *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita-analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.
9. URL:<http://www.salomon.si/oglas/gradnja/surovine-in-odpadni-material/odkup-nikelj-njobi-kositer/13.ND6EA>. (5.06.2016)
10. Lj. Kovačević, *Kemijski elementi*, Leksikonski priručnik, Media sci, Zagreb (1996) 29-32, 62-64.
11. *Zakon o vodama* (N. N. br. 153/09., 63/11., 130/11., 56/13 i 14/14.).
12. URL:<https://bs.wikipedia.org/wiki/Kadmij>. (25.05.2016)

13. URL:metalefile:///C:/Users/Korisnik/Downloads/10\_TEDI\_Drcic\_novo\_Logo.pdf. (20.05.2016)
14. B. Biškup, *Uklanjanje iona teških metala iz vodenih otopina s pomoću zeolita*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1999.
15. T. Filipan, S. Tišma, A. Farkaš, *Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša*, Institut za međunarodne odnose, Zagreb - IMO (2007) 13-24, 25-52.
16. URL:<http://www.svijetzeolita.eu/zeolit/sto-su-zeoliti-2/> (3.05.2016)
17. 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 Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 403-452.
18. R. T. Pabalan, F. P. Bertetti, *Cation-exchange properties of natural zeolites*, *Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry*, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 453-518.
19. D. Hendricks, *Water Treatment Unit Processes, Physical and Chemical*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York (2006) 93-117, 767-863, 865-910.
20. URL:[http://www.panaceo.hr/zeolit\\_5\\_princip.html](http://www.panaceo.hr/zeolit_5_princip.html). (24.05.2016)
21. Š. Cerjan-Stefanović, L. Ćurković, T. Filipan, *Metal ion exchange by natural zeolites*, *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 281-290.
22. V. J. Inglezakis, *The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems*, *J. Colloid Interface Sci.* **281** (2005) 68-79.

23. URL:[https://www.google.hr/search?q=primjena+zeolita&biw=1266&bih=660&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj53Jessr7MAhUEjCwKHQDA DlgQ\\_AUIBigB#imgrc=ZDgt5KoYLA7OyM%3A](https://www.google.hr/search?q=primjena+zeolita&biw=1266&bih=660&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj53Jessr7MAhUEjCwKHQDA DlgQ_AUIBigB#imgrc=ZDgt5KoYLA7OyM%3A) (3.05.2016.)
24. M. Miletić, *Analiza uzastopnog vezanja cinka i regeneracije zeolita postupkom u koloni*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2015.
25. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite*, Sep. Purif. Technol. **49** (2006) 237-244.
26. M. Minčeva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, *Comparative study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium of adsorption*, Separation Sci. Technol, **43** (2008) 2117-2143.