

# Analiza uzastopnog vezanja i regeneracije cinka na zeolitu postupkom u koloni

---

**Miletić, Marina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*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:167:499239>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-13**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU**

**ANALIZA UZASTOPNOG VEZANJA CINKA I  
REGENERACIJE ZEOLITA POSTUPKOM U KOLONI**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARINA MILETIĆ**

**Mat. br. 111**

Split, prosinac 2015.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU**

**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**ANALIZA UZASTOPNOG VEZANJA CINKA I  
REGENERACIJE ZEOLITA POSTUPKOM U KOLONI**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARINA MILETIĆ**

**Mat. br. 111**

Split, prosinac 2015.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**THE ANALYSIS OF SUCCESSIVE REMOVAL OF ZINC AND  
REGENERATION OF ZEOLITE BY COLUMN METHOD**

**DIPLOMA THESIS**

**MARINA MILETIĆ**  
**Parent number: 111**  
**Split, December 2015.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: zaštita okoliša u kemijskom inženjerstvu

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: **Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović**

Pomoć pri izradi: **dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik**

### ANALIZA UZASTOPNOG VEZANJA CINKA I REGENERACIJE ZEOLITA POSTUPKOM U KOLONI

Marina Miletić, broj indeksa: 111

#### Sažetak:

U ovom radu ispitana je regeneracija i višestruko korištenje prirodnog zeolita za vezanje cinka uzastopnim ponavljanjem više radnih ciklusa i ciklusa regeneracije postupkom u koloni. Kao uzorak korišten je Na-oblik prirodnog zeolita porijeklom iz nalazišta Vranjska Banja (Srbija). Rezultati su prikazani krivuljama proboja i krivuljama regeneracije. Integracijom područja iznad krivulja proboja i ispod krivulja regeneracije izračunate su količine vezanog i eluiranog cinka. Rezultati su pokazali da uzastopno ponavljanje ciklusa regeneracije nije dovelo do degradacije strukture zeolita koja bi utjecala na smanjenje količine vezanog cinka na zeolitu u radnom ciklusu. Nakon devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije zeolit nije u potpunosti iscrpljen te ima sposobnost provođenja još dodatnih ciklusa. Zbrajanjem kapaciteta u točki iscrpljenja tijekom devet radnih ciklusa ukupno je uklonjeno 6,208 mmol cinka po gramu zeolita (ili 406 mg cinka po gramu zeolita), odnosno ukupno je obrađeno 43,99 l otopine cinka na istom sloju zeolita. Upravo ovi rezultati ukazuju na prednost postupka u koloni u odnosu na šaržni postupak pri obradi veće količine otpadne vode niže početne koncentracije cinkovih iona te ističe uzorak prirodnog zeolita kao „magični mineral“.

**Ključne riječi:** cink, prirodni zeolit, uzastopna regeneracija zeolita, postupak u koloni, radni ciklus, ciklus regeneracije

**Rad sadrži:** 66 stranica, 21 slika, 24 tablica, 23 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - član
3. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - član, mentor

**Datum obrane:** 22. prosinca 2015.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology in Split**  
**Graduate study of Chemical Technology: Environmental protection**

**Scientific area: Chemical engineering**

**Scientific field: Environmental protection in Chemical engineering**

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.

**Mentor:** PhD, associate prof. Nediljka Vukojević Medvidović

**Technical assistance:** PhD Marin Ugrina, research associate

### ANALYSIS OF SUCCESSIVE REMOVAL OF ZINC AND REGENERATION OF ZEOLITE BY COLUMN METHOD

Marina Miletić, index number 111

#### **Abstract:**

This paper investigated the regeneration and multiplies reuse of natural zeolite for zinc removal from aqueous solution by successive repeating of service and regeneration cycle in fixed bed. The Na-form natural zeolite originates from the Vranjska Banja (Serbia) deposit is used as a sample. The results are presented by breakthrough and regeneration curves. By integration of the area above the breakthrough curve and under the regeneration curve, the amounts of bound and eluted zinc were calculated. Results showed that successive repetition of regeneration cycle didn't cause degradation of zeolite structure which may influence on reduction of zinc amount bound on zeolite in service cycle. After nine successive service and regeneration cycles, the zeolite bed hasn't completely exhausted and still has abilities for additional cycles. Summing up the capacities up to the exhaustion point, the total of 6,208 mmol Zn (or 406 mg Zn) was removed per gram of zeolite, and total of 43,99 l zinc solution was treated on the same zeolite bed. These results confirmed column method more effective in treatment of a large volume of wastewater with lower initial zinc concentration compared to the batch method, and impose zeolite as a "*roca magica*".

**Keywords:** zinc, natural zeolite, successive regeneration of zeolite, column method, service cycle, regeneration cycle

**Thesis contains:** 66 pages, 21 figures, 24 tables, 23 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

1. PhD, associate prof. Matko Erceg - chair person
2. PhD, associate prof. Sandra Svilović - member
3. PhD, associate prof. Nediljka Vukojević Medvidović - member, supervisor

**Defence date:** December 22, 2015.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

Rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nediljke Vukojević Medvidović u razdoblju od veljače do prosinca 2015.

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

*Veliko hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović, na znanstvenim i stručnim savjetima te strpljenju i razumijevanju pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem i svim profesorima, asistentima i laborantima Zavoda za inženjerstvo okoliša, koji su svojim znanjem i savjetima pridonijeli izradi ovog diplomskog rada.*

*Posebno hvala mojoj obitelji na nesebičnoj podršci i razumijevanju tijekom čitavog školovanja.*

*Marina Miletić*



## ZADATAK

1. U laboratoriju zeolit usitniti i prosijati na veličinu čestica 0,6-0,8 mm te osušiti pri temperaturi od 60°C i pohraniti u eksikator. Uzorak prirodnog zeolita prevesti u Na-oblik uravnoteženjem s otopinom NaCl,  $c(\text{NaCl})=2,00 \text{ mol/l}$ , pri 37°C tijekom pet dana.
2. Otopine cinkovih iona različitih početnih koncentracija (0,770-1,787 mol/l) pripremiti otapanjem odgovarajuće mase soli  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  u redestiliranoj vodi. Točne koncentracija cinkovih iona odrediti kompleksometrijskom titracijom.
3. Staklenu kolonu visine 500 mm i promjera 12 mm napuniti zeolitom do visine sloja od 12 cm, te propuštanjem otopine cinka kroz sloj zeolita osigurati konstantnost protoka korištenjem vakuum pumpe.
4. Radni ciklus provesti propuštanjem vodene otopine cinka koncentracije 1,031 mol/l kroz sloj zeolita od vrha kolone prema dnu. U odabranim vremenskim intervalima na dnu kolone sakupljati uzorke efluenta i u njima odrediti koncentraciju cinka i pH.
5. Nakon radnog ciklusa provesti ciklus regeneracije s otopinom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koncentracije 15 g/l, propuštanjem otopine od vrha kolone prema dnu uz protok od 1 ml/min. Tijekom procesa regeneracije prikupljati uzorke efluenta na dnu kolone, a koncentraciju cinkovih iona odrediti kompleksometrijskom titracijom.
6. Provesti ukupno devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije na istom sloju zeolita. Prva tri radna ciklusa provesti uz iste uvjete protoka i koncentracije otopine cinka te visine sloja zeolita, a u ostalim ciklusima mijenjati protoke otopine (1, 2 ili 3 ml/min), koncentracije otopine (0,770-1,787 mol/l) i visinu sloja zeolita (12, 8 i 4 cm).

## SAŽETAK

U ovom radu ispitana je regeneracija i višestruko korištenje prirodnog zeolita za vezanje cinka uzastopnim ponavljanjem više radnih ciklusa i ciklusa regeneracije postupkom u koloni. Kao uzorak korišten je Na-oblik prirodnog zeolita porijeklom iz nalazišta Vranjska Banja (Srbija). Rezultati su prikazani krivuljama proboja i krivuljama regeneracije. Integracijom područja iznad krivulja proboja i ispod krivulja regeneracije izračunate su količine vezanog i eluiranog cinka. Rezultati su pokazali da uzastopno ponavljanje ciklusa regeneracije nije dovelo do degradacije strukture zeolita koja bi utjecala na smanjenje količine vezanog cinka na zeolitu u radnom ciklusu. Nakon devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije zeolit nije u potpunosti iscrpljen te ima sposobnost provođenja još dodatnih ciklusa. Zbrajanjem kapaciteta u točki iscrpljenja tijekom devet radnih ciklusa ukupno je uklonjeno 6,208 mmol cinka po gramu zeolita (ili 406 mg cinka po gramu zeolita), odnosno ukupno je obrađeno 43,99 l otopine cinka na istom sloju zeolita. Upravo ovi rezultati ukazuju na prednost postupka u koloni u odnosu na šaržni postupak pri obradi veće količine otpadne vode niže početne koncentracije cinkovih iona te ističe uzorak prirodnog zeolita kao „magični mineral“.

**Ključne riječi:** cink, prirodni zeolit, uzastopna regeneracija zeolita, postupak u koloni, radni ciklus, ciklus regeneracije.

## SUMMARY

This paper investigated the regeneration and multiplies reuse of natural zeolite for zinc removal from aqueous solution by successive repeating of service and regeneration cycle in fixed bed. The Na-form natural zeolite originates from the Vranjska Banja (Serbia) deposit is used as a sample. The results are presented by breakthrough and regeneration curves. By integration of the area above the breakthrough curve and under the regeneration curve, the amounts of bound and eluted zinc were calculated. Results showed that successive repetition of regeneration cycle didn't cause degradation of zeolite structure which may influence on reduction of zinc amount bound on zeolite in service cycle. After nine successive service and regeneration cycles, the zeolite bed hasn't completely exhausted and still has abilities for additional cycles. Summing up the capacities up to the exhaustion point, the total of 6,208 mmol Zn (or 406 mg Zn) was removed per gram of zeolite, and total of 43,99 l zinc solution was treated on the same zeolite bed. These results confirmed column method more effective in treatment of a large volume of wastewater with lower initial zinc concentration compared to the batch method, and impose zeolite as a "*roca magica*".

**Keywords:** zinc, natural zeolite, successive regeneration of zeolite, column method, service cycle, regeneration cycle.

# SADRŽAJ

	Str.
<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	2
1.1. ČISTA I PITKA VODA–NEPROCJENJIV PRIRODNI RESURS	4
1.2. UREĐAJI ZA OBRADU OTPADNIH VODA I OTISAK UGLJIKA	5
1.3. PRIRODNI ZEOLITI KAO EKONOMSKI ISPLATIVI SORBENTI	7
1.4. STRUKTURA ZEOLITA	11
1.5. PRIMJENA ZEOLITA	13
1.6. SVJETSKA PROIZVODNJA ZEOLITA	14
1.7. PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA ZA UKLANJANJE METALNIH IONA	16
1.7.1. ŠARŽNI POSTUPAK	16
1.7.2. POSTUPAK U KOLONI	17
1.7.2.1. Opis postupka u koloni-radni ciklus i krivulja proboja	19
1.7.2.2. Opis postupka u kolon-ciklus regeneracije i krivulja regeneracije	22
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	24
2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA I OTOPINE CINKOVIH IONA	25
2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA IONSKE IZMJENE POSTUPKOM U KOLONI	25
<b>3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA</b>	50
3.1. ANALIZA KARAKTERISTIČNIH PARAMETARA CIKLUSA ZASIĆIVANJA I REGENERACIJE CINKA NA ZEOLITU	51
3.2. USPOREDBA VOLUMENA OTOPINA TIJEKOM DEVET UZASTOPNIH CIKLUSA I REGENERACIJE CINKA NA ZEOLITU	59
3.3. USPOREDBA KOLIČINA CINKOVIH IONA VEZANIH I ELUIRANIH IZ SLOJA ZEOLITA	60
<b>4. ZAKLJUČCI</b>	63
<b>5. LITERATURA</b>	65

## UVOD

Čista i pitka voda neprocjenjiv je prirodni resurs, koji u 21. stoljeću uslijed opće globalizacije i industrijalizacije nesumnjivo postaje značajno strateško i gospodarsko pitanje o kojem ovisi razvitak neke države. Zbog goleme potrošnje i sve većih onečišćenja, zdrave i čiste vode sve je manje, te je zato neki već nazivaju plavim (bijelim) zlatom, a posao s vodom biznisom stoljeća. Pretpostavlja se da će se do 2025. godine više od 2/3 stanovništva suočiti s vodnim stresom, potrošnja vode će sve više rasti i postati će glavni čimbenik upravljanja vodnim resursima, te glavni ekološki problem. Stoga vodnim resursima treba upravljati integralno i ostvarivati koncept održivog razvoja koji omogućuje zadovoljavanje potreba sadašnjih generacija bez ugrožavanja potreba budućih<sup>1,2</sup>. Voda nije komercijalni proizvod kao neki drugi, nego nasljeđe koje treba čuvati, zaštititi i shodno tome postupati<sup>3</sup>.

Postupci i metode za obradu otpadnih voda moraju osigurati izlaznu kvalitetu obrađene vode koja omogućuje njenu ponovnu uporabu. U tom smislu je nužna promjena naprednih procesa pročišćavanja otpadnih voda poput naprednih oksidacijskih procesa, adsorpcije i ionske izmjene, te membranskih procesa. Svi ovi procesi također doprinose, u manjoj ili većoj mjeri emisiji ugljikova dioksida, odnosno otisku ugljika, ali i omogućuju dobivanje visoko-kvalitetnog efluenta pročišćene vode i njeno ponovno korištenje. Stoga je ponovno korištenje vode glavni segment očuvanja vodnog portfelja i rješenje ka postupnom smanjenju potrošnje vode zamjenom unosa svježje vode<sup>4</sup>. Budući da visoka cijena naprednih procesa pročišćavanja otpadnih voda ograničava njihovu primjenu, znanstvena istraživanja posljednjih godina usmjerena su prema pronalaženju rješenja kojima bi ovi postupci postali i ekonomski prihvatljivi. U tom smislu se u novije vrijeme sve više istražuju ekonomski prihvatljiviji sorbenti tzv. *low-cost* sorbenti kao efikasna zamjena za skupe komercijalno dostupne ionske izmjenjivače i sorbente. Kao *low-cost* sorbenti mogu poslužiti prirodni materijali, te industrijski i poljoprivredni otpad. Među navedenim materijalima, posebno su atraktivni prirodni zeoliti. Razlog tome je što su depoziti prirodnih zeolita rasprostranjeni širom svijeta, eksploatacija im je jednostavna i ekonomski isplativa, a odlikuju se izrazitom selektivnošću prema amonijevim ionima, radioaktivnim ionima, te ionima teških metala<sup>4,5</sup>. U ovom radu ispitana je mogućnost

obnovljivosti iskoristivog kapaciteta prirodnog zeolita za vezanje cinka uzastopnim ponavljanjem više radnih ciklusa i ciklusa regeneracije postupkom u koloni.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. ČISTA I PITKA VODA – NEPROCJENJIV PRIRODNI RESURS

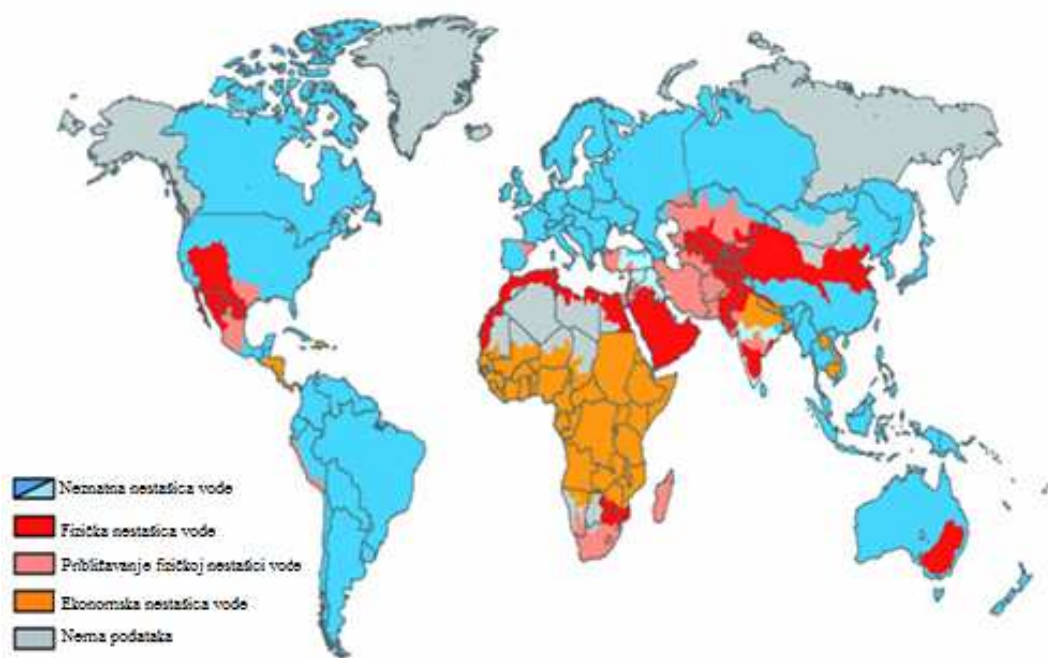
Čista i pitka voda neprocjenjiv je prirodni resurs koji u 21. stoljeću uslijed opće globalizacije i industrijalizacije nesumnjivo postaje značajno strateško i gospodarsko pitanje o kojem ovisi opći razvitak neke države. Važnost i značenje vode u bilo kojem kontekstu je neupitna. Voda je život. Gotovo šest tisuća godina, od nastanka prvih poznatih civilizacija, čovječanstvo je uključeno u borbu za kontrolu nad vodnim resursima. Razvojem tehnologije te eksponencijalnom demografskom ekspanzijom stanovništva, potrebe za vodom su rasle i rastu iz dana u dan<sup>1,2</sup>. Oko 70 % (1,4 milijarde km<sup>3</sup>) površine Zemlje zauzima voda, tako se Zemlja zahvaljujući svom izgledu, naziva vodeni ili plavi planet. Raspodjela vode na Zemlji slikovito je prikazana na slici 1.1<sup>6</sup>.



Slika 1.1. Raspodjela količine vode na Zemlji<sup>6</sup>

Iako slatke vode na Zemlji ima malo u odnosu na slanu vodu mora i oceana, ima je dovoljno za puno veći broj stanovnika nego što je danas. Međutim, ono što ju čini ranjivim resursom je njezina zastupljenost obzirom na gustoću naseljenosti<sup>2</sup>. Postoje dijelovi svijeta koji obiluju izvorima slatke vode, bilo zbog fizičke zastupljenosti veće količine slatke vode ili stupnja gospodarskog razvoja koji omogućava izgradnju vodoopskrbnih sustava, no činjenica je da nestašica vode najviše pogađa siromašne krajeve svijeta ograničavajući time još više njihov napredak<sup>7</sup>. Na slici 1.2 prikazana je nestašica vode na pojedinim kontinentima<sup>8</sup>.





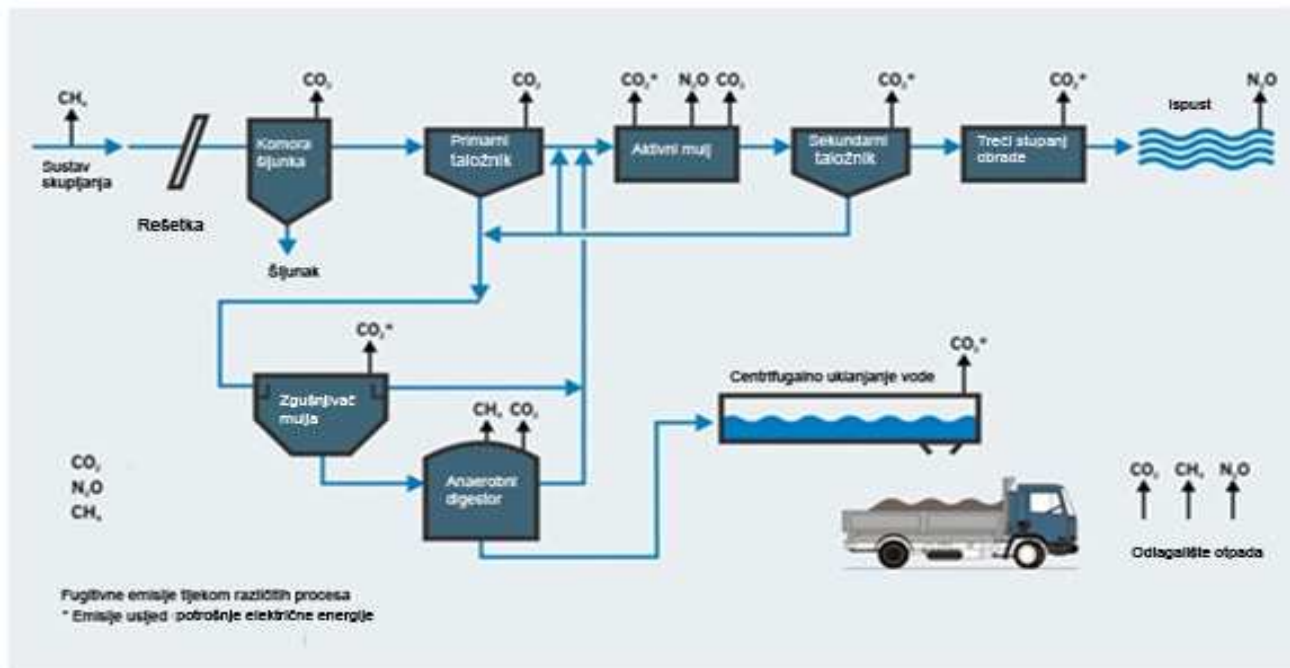
Slika 1.2. Nestašica vode na pojedinim kontinentima<sup>8</sup>

Danas postoje istraživanja koja dokazuju da su smanjena bioraznolikost, promijenjeni biološki ciklusi, klimatske promjene, krize energije te eksponencijalni rast broja stanovništva uzrok nestašice vode. Stoga je primarni cilj održivo i učinkovito upravljanje vodnim resursima kroz interdisciplinarni i holistički pristup koji je potreban za rješavanje sukoba između rastuće potražnje za vodom te smanjenjem i nedostatkom vodnih resursa. U tom pogledu novi koncepti i pokazatelji, kao što su virtualna voda (engl. *virtual water*) i vodeni otisak (engl. *water footprint*), dobivaju sve veću prepoznatljivost kao upravljački i planirani instrumenti<sup>9</sup>.

## 1.2. UREĐAJI ZA OBRADU OTPADNIH VODA I OTISAK UGLJIKA

Kvalitetno obrađena otpadna voda ima ogroman potencijal kao izvor vode za industrijske potrebe, čišćenje javnih površina, uzgoj usjeva te općenito pridonosi u prevenciji nestašice vode. Do danas su razvijeni različiti postupci obrade otpadnih voda u skladu s vrstama onečišćenja koja se nalaze u otpadnim vodama, a uključuju fizičke, biološke i kemijske procese te njihove kombinacije.

Međutim, poznato je da su postupci obrade otpadnih voda veliki potrošači energije, te da pridonose značajnoj emisiji ugljikova dioksida, bilo zbog različitih procesa razgradnje kojim nastaju plinovi, bilo zbog potrošnje električne energije. Tipična shema uređaja za obradu otpadnih voda i emisija CO<sub>2</sub> prikazana je na slici 1.3<sup>10</sup>.

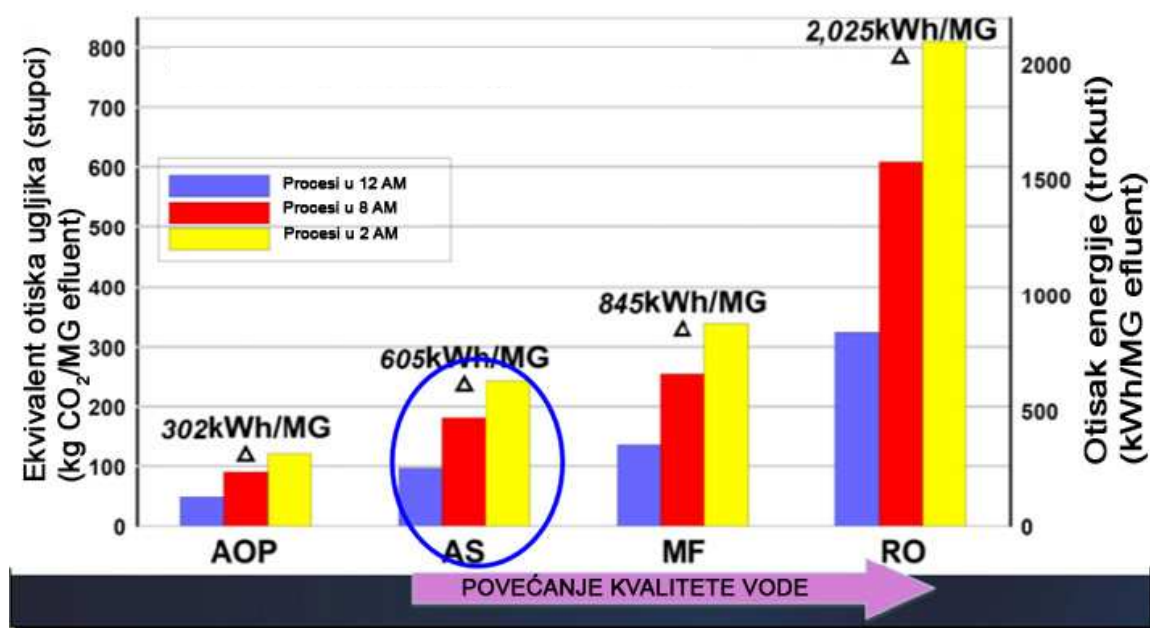


Slika 1.3. Tipična shema uređaja za obradu otpadnih voda i emisija CO<sub>2</sub><sup>10</sup>

Analiza otiska ugljika izražena u postotcima u klasičnom uređaju za obradu komunalnih otpadnih voda tehnologijom aktivnog mulja, pokazala je da je najveća emisija ugljikova dioksida upravo uslijed potrošnje električne energije za aeraciju<sup>4</sup>.

Kako bi se ublažila nestašica vode i smanjio otisak ugljika, novija rješenja moraju biti usmjerena prema razvoju novih ekološki prihvatljivih tehnologija obrade otpadnih voda. Među njima posebno su zanimljiva istraživanja usmjerena razvoju naprednih procesa pročišćavanja otpadnih voda poput naprednih oksidacijskih procesa (engl. *advanced oxidation process*, AOP), adsorpcije i ionske izmjene (engl. *adsorption and ion exchange*, AS), te membranskih procesa membranske filtracije i reverzne osmoze (engl. *membrane filtration*, MF; *reverse osmosis*, RO). Svi ovi procesi također doprinose, u manjoj ili većoj mjeri emisiji ugljikova dioksida, odnosno otisku ugljika, a čije su vrijednosti prikazane na slici 1.4<sup>4</sup>. No ovi procesi omogućuju dobivanje visoko kvalitetnog efluenta i njegovo

ponovno korištenje. Stoga je ponovno korištenje vode glavni segment očuvanja vodnog resursa i rješenje ka postupnom smanjenju potrošnje energije zamjenom unosa svježe vode. Naime, smanjivanjem unosa svježe vode (nema potrošnje svježe vode iz prirodnih izvora i nema potrošnje energije za dobavu i pripremu vode) i ponovnim korištenjem obrađene vode pridonosi se održivom upravljanju vodnim resursom<sup>10,11</sup>.



Slika 1.4. Potrošnja energije pri ponovnoj uporabi vode<sup>4</sup>


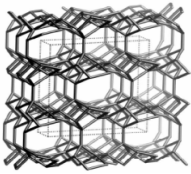

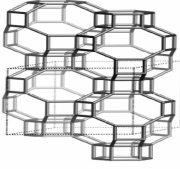

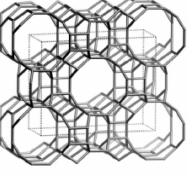

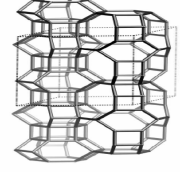
U ovom radu ćemo se više usredotočiti na primjenu procesa adsorpcije i ionske izmjene u obradi otpadnih voda za koje su novija istraživanja usmjerena pronalazenju tzv. *low cost* sorbenata, a koji bi zamijenili na tržištu dostupne i skupe komercijalne adsorbente i ionske izmjenjivače. Jedan od zanimljivih *low cost* sorbenata je svakako prirodni zeolit.

### 1.3. PRIRODNI ZEOLITI KAO EKONOMSKI PRIHVATLJIVI SORBENTI


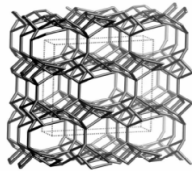
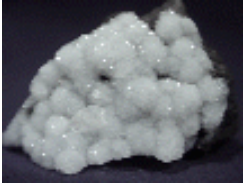
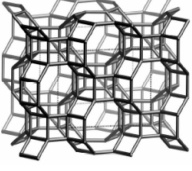
Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi. Prilikom erupcija vulkana, tekuća lava i gusti pepeo u kontaktu s morskom vodom, formirali su stvrdnutu alumosilikatnu lavu, iz koje se tisuće godina kasnije počeo formirati zeolit.

Varijacije temperature, geografskih lokacija i drugih uvjeta imali su utjecaj na milenijske kemijske reakcije između vulkanskog pepela, lave, vode i zraka, što je uvjetovalo brojne razlike u karakteristikama i sastavu različitih vrsta zeolita. U prirodi je pronađeno oko 50 zeolitnih minerala, a samo njih 6 je u većim količinama prisutno u sedimentnim naslagama, a to su klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit<sup>5</sup>. Tablica 1.1 prikazuje bruto kemijske formule i strukture nekih važnijih prirodnih zeolita<sup>12</sup>.

Tablica 1.1. Bruto kemijske formule i strukturna svojstva nekih prirodnih zeolita.

Zeolit	Kristalni sustav Struktura	Bruto formula jedinične ćelije Izmjenjivi kationi *CEC, meq/g
Klinoptilolit (CLI) 	Monoklinska 	$(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ Na, Ca, K, Sr, Ba 2,2
Habazit (CHA) 	Heksagonalna 	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Na, Ca, K 3,9
Mordenit (MOR) 	Ortorombska 	$\text{Na}_3\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ Na, Ca, K 2,2
Erionit (ERI) 	Heksagonalna 	$\text{NaK}_2\text{MgCa}_{1,5}(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ Na, K, Ca, Mg 2,8

Nastavak tablice 1.1.

<p>Heulandit (HEU)</p> 	<p>Monoklinska</p> 	<p><math>(\text{Na,K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 24</math>  <math>\text{H}_2\text{O}</math>            Na, Ca, K, Sr, Ba            3,2</p>
<p>Filipsit (PHI)</p> 	<p>Monoklinska</p> 	<p><math>\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12</math>  <math>\text{H}_2\text{O}</math>            Na, K, Ca            4,5</p>

Prvi zeolitni materijal, stilbit otkrio je davne 1756. godine švedski kemičar i mineralog Freiherr Axel Friedrich Cronstedt (slika 1.5)<sup>13</sup>. Budući da je mineral za vrijeme grijanja u plamenu bubrio, nazvao ga je *zeolit*, što dolazi od grčkih riječi *zein* što znači „kipjeti“ i *lithos* što znači „stijena“<sup>5</sup>.



Slika 1.5. Stilbit<sup>13</sup>

Nakon 1950. godine pokazalo se da zeoliti čine više od 90 % mnogih sedimentnih stijena vulkanskog porijekla i da su široko rasprostranjeni u cijelom svijetu. Za ekonomsku eksploataciju su svakako najzanimljiviji depoziti vulkanskih sedimentnih stijena prikazanih na slici 1.6<sup>14</sup>.



Slika 1.6. Depoziti prirodnih zeolita<sup>14</sup>

Ono što je vidljivo na slikama je da je tehnologija koja se koristi za eksploataciju zeolita prilično jednostavna (kopanje, mljevenje, prosijavanje, pakovanje), a time i ekonomski isplativa, što je svakako prednost ovih prirodnih minerala. Ležišta prirodnog zeolita su rasprostranjena širom svijeta: Amerika, Kuba, Japan, Sjeverna Koreja, Kina, Italija, Turska, Grčka, Danska, Češka, Bugarska, Mađarska, Srbija, Rusija, Armenija (slika 1.7).





Slika 1.7. Depoziti prirodnih zeolita u svijetu

U Hrvatskoj je poznato nekoliko lokacija zeolitnih depozita, ali su samo dva ekonomski zanimljiva za eksploataciju i oba su smještena na sjevernom dijelu zemlje. Prvi lokalitet se nalazi na sjeverozapadnom dijelu Hrvatskog zagorja na širem području Maceljske gore, a drugi lokalitet je u požeškoj dolini na sjevernom dijelu planine Papuk. Depozit sadrži glavnu mineralošku komponentu klinoptilolit, a uz njega analcim, mordenit, glinene minerale, kvarc i feldspate<sup>5</sup>.

#### 1.4. STRUKTURA ZEOLITA

Zeoliti su alumosilikatni minerali sastavljeni od tetraedarskih jedinica  $[AlO_4]^{5-}$  i  $[SiO_4]^{4-}$  koji su spojeni preko zajedničkih atoma kisika (slika 1.8)<sup>15</sup>. Tetraedri se mogu, u neograničenom broju kombinacija, povezati u pravilne strukture pri čemu nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice (slika 1.9)<sup>16</sup>, a njihovim kombinacijama nastaju prostorne strukture zeolita (slika 1.10)<sup>17</sup>.





Struktura zeolita se razlikuje od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina koje su međusobno povezane kanalima određene veličine i oblika. Kristalna rešetka ima negativan naboj koji nastaje uslijed izomorfne zamjene  $\text{Si}^{4+}$  s  $\text{Al}^{3+}$ . Negativni naboj se najčešće neutralizira prisutnošću izmjenjivih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ), a koji se smještaju u kanalima i šupljinama zeolitne strukture. Zahvaljujući šupljinama (kanalima) u kristalnoj strukturi, zeoliti pokazuju svojstvo molekulskih sita, tj. razdvajanja molekula na temelju veličine i oblika. Zbog fizikalno-kemijskih svojstava i specifičnosti strukture imaju vrlo široku primjenu. No ipak treba naglasiti da postoji razlika između prirodnih i sintetskih zeolita. Za razliku od sintetskih, kod prirodnih zeolita se sastav, čistoća i mineraloške karakteristike mijenjaju od nalazišta do nalazišta, pa čak i u samom nalazištu. Stoga je bitno ispitati svako nalazište (depozit) zeolita i sukladno tome prilagoditi primjenu<sup>5</sup>.

## 1.5. PRIMJENA ZEOLITA

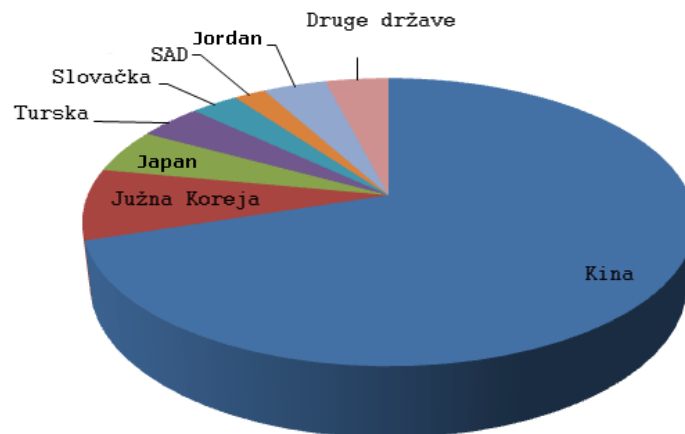
Primjena prirodnih zeolita temelji se na četiri osnovna strukturna i fizikalno-kemijska svojstva<sup>18,19</sup>:

- postojanje hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa koji imaju svojstvo ionske izmjene
  - zeoliti se primjenjuju u procesu mekšanja vode (uklanjanje  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$ ), zbog sposobnosti izmjene  $\text{Na}^+$  iz vlastite strukture sa kationima iz vodenih otopina
  - zeoliti se primjenjuju kod prirodnih i industrijskih otpadnih voda, gdje uklanjaju ione teških metala (Pb, Hg, Cd, Zn), ali i kod otpadnih voda nuklearnih postrojenja gdje se primjenjuju za uklanjanje radioaktivnih iona (Cs, U, Sr)
  - u sredstva za pranje se umjesto fosfata dodaju zeoliti čime se sprječava stvaranje kamenca na grijačima i mjestima gdje voda isparava
- postojanje strukturnih šupljina koje formiraju pore i kanale velike unutarnje specifične površine
  - zeoliti su vrlo dobri adsorbensi koji zbog svojih izuzetnih fizikalno-kemijskih svojstava te specifične strukture nalaze primjenu u poljoprivredi, uzgoju životinja, medicine, veterini, zaštiti okoliša, industrijskim primjenama i sl.

- zeolit je vrlo dobar prirodni adsorbent, te ima sposobnost da upijajna, zadržavanja i postepenog oslobađanja tekućine i plinove. Zbog toga se obično koristi u poljoprivredi kao poboljšivač tla (zasićen dušikovim spojevima omogućuje održavanje stalne razine dušika u tlu)
- postojanje jakih kiselinskih mjesta u strukturi zeolita
  - omogućuje uporabu zeolita (uglavnom sintetskih) kao katalizatora u kemijskoj i petrokemijskoj industriji
- sličnost u kemijskom sastavu s kompozitnim materijalima
  - omogućuje primjenu zeolita kao građevnog materijala ili kao dodatak materijalima za poboljšavanje njihovih svojstava. Dodaci materijalima nazvani su pucolani, a ime su dobili po nalazištu zeolita u blizini grada Pozzuoli (Italija).

## 1.6. SVJETSKA PROIZVODNJA ZEOLITA

Svjetska proizvodnja zeolita je porasla s 300 000 t od prije 25 godina na preko 3 milijuna tona danas. Proizvodnja zeolita je prikazana na slici 1.11 iz koje je vidljivo da dominira Kina<sup>20</sup>.



Slika 1.11. Proizvodnja zeolita u svijetu

Procjene za pojedine države su:

- Kina: 2,5 milijuna tona (primjena zeolita u pucolanskom cementu)
- Kuba: 500 000-600 000 tona (primjena zeolita u hrani za životinje, pucolanskom cementu, dodatak tlu...)
- Japan: 80 000-100 000 tona (primjena zeolita u agrikulturi, punilima za papir)
- SAD: 47 000 tona
- Južna Afrika: 10 000-15 000 tona
- Rusija: 10 000 tona
- Italija: 4 000 tona.

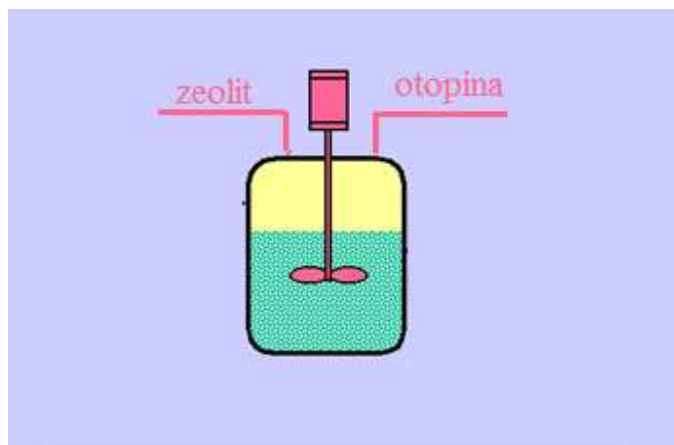
Cijena prirodnog zeolita ovisi o njegovom sastavu i načinu obrade. Za primjenu u industriji i poljoprivredi cijena iznosi oko 30-120 US \$/t. Za proizvode široke potrošnje (akvarij, dezodorans) cijena se kreće 0,5-4,50 US \$/kg. Međutim, treba napomenuti da su cijene koje su ovdje prikazane ilustrativne i ovise najviše o dogovoru između kupca i prodavača<sup>20</sup>.

## 1.7. PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA ZA UKLANJANJE METALNIH IONA IZ VODENIH OTOPINA

Uklanjanje iona teških metala iz vodenih otopina na zeolitu može se provesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni (kontinuirani postupak)<sup>21</sup>.

### 1.7.1. Šaržni postupak

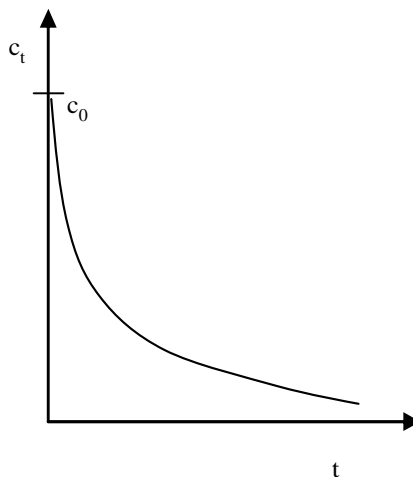
Kod šaržne izvedbe se određena masa adsorbenta miješa s određenom količinom adsorbata u vodenoj fazi, sve dok se koncentracija adsorbata ne smanji do željene (ravnotežne) vrijednosti ili do uspostave ravnoteže (slika 1.12).



Slika 1.12. Prikaz izvedbe šaržnog postupka

Ako se grafički prikaže promjena koncentracije metalnog iona u otopini s vremenom ( $c_t$ ), dobije se krivulja prikazana na slici 1.13. Što je početna koncentracija metalnih iona u otopini veća ( $c_0$ ), veća je pokretačka sila procesa ( $c_0 - c_t$ ) koja se s vremenom smanjuje. Stoga je šaržni postupak efikasan za uklanjanje visokih koncentracija metalnih iona. Zbog visokih investicijskih troškova ovaj postupak se koristi samo u slučajevima obrade manje količine otpadne vode. Ako je zeolit u obliku granula, njegovo izdvajanje nakon obrade je jednostavno, ali je potrebno dulje vrijeme kontakta s otopinom metalnih iona. Radi bolje efikasnosti procesa zeolit se koristi u praškastom obliku što može predstavljati dodatne probleme prilikom odjeljivanja zeolita od vodene faze filtracijom.

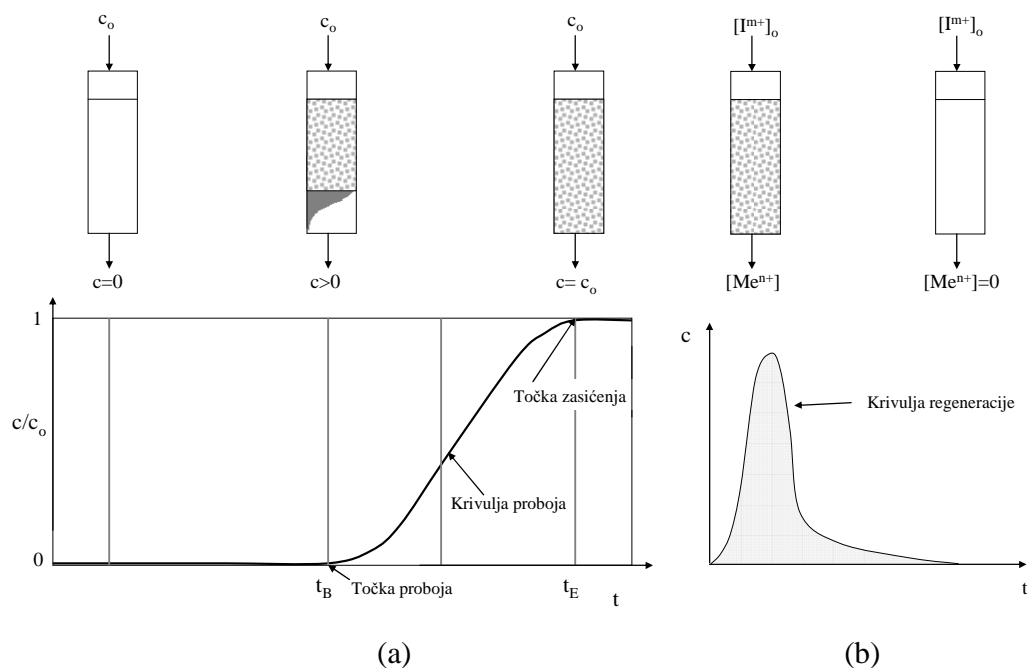
Nakon što se zeolit zasiti provodi se regeneracija s otopinom soli alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala<sup>21</sup>.



Slika 1.13. Prikaz promjene koncentracije metalnog iona u otopini s vremenom

### 1.7.2. Postupak u koloni

Postupak u koloni provodi se propuštanjem otopine adsorbata kroz nepomičan sloj adsorbenta u koloni od vrha prema dnu ili od dna prema vrhu. Propuštanje otopine kroz sloj se provodi sve dok se koncentracija metalnih iona u izlaznoj otopini ne izjednači s koncentracijom metalnih iona na ulazu što ukazuje da je zeolit zasićen. Time je završen radni ciklus<sup>22</sup>. Na slici 1.14 (a) shematski je prikazano zasićenje sloja zeolita s vremenom i opis tipične krivulje proboja. Nakon radnog ciklusa provodi se ciklus regeneracije s koncentriranom otopinom alkalijskih ili zemnoalkalijskih soli. Regeneracijom se provodi obnavljanje zeolita za novi radni ciklus, a regenerirana otopina sadrži visoku koncentraciju metalnih iona koji se mogu izdvojiti različitim postupcima, te ponovno upotrijebiti. Tipični opis krivulje regeneracije prikazan je na slici 1.14 (b)<sup>23</sup>.



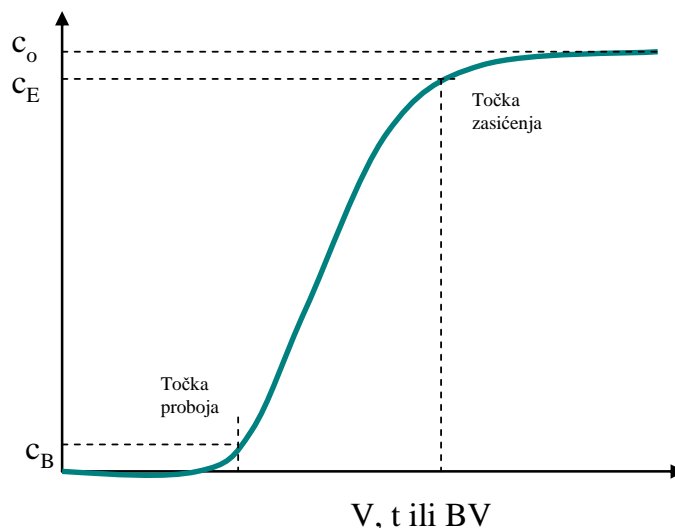
Slika 1.14. a) Shematski prikaz provedbe postupka u koloni i opis tipične krivulje proboja. b) Shematski prikaz provedbe regeneracije i opis tipične krivulje regeneracije<sup>23</sup>

Izbor optimalne veličine čestica zeolita je od iznimnog značaja. Naime, s manjom veličinom čestica raste kompaktnost i smanjuje se poroznost sloja, zbog čega može doći do porasta hidrauličkog otpora i stvaranja kanalića u sloju. Pri većoj veličini čestica dolazi do brzog protjecanja otopine kroz sloj zeolita čime se smanjuje vrijeme kontakta zeolit-otopina, a što se može odraziti na smanjenje efikasnosti uklanjanja metalnog iona. No unatoč tome što je postupak u koloni prikladan za obradu otpadne vode onečišćene nižom koncentracijom metalnih iona, ima širu primjenu od šaržnog postupka jer se uzastopnim ponavljanjem ciklusa zasićenja i regeneracije omogućava regeneracija istog sloja zeolita i njegovo ponovno korištenje, a time i obrada veće količine otpadne vode<sup>23</sup>.

### 1.7.2.1. Opis postupka u koloni – radni ciklus i krivulja proboja

Postupak u koloni sastoji se od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Radni ciklus (ciklus zasićenja) provodi se propuštanjem otopine s vrha kolone kroz nepomični sloj zeolita sve dok se koncentracija iona u efluentu ne izjednači s koncentracijom u influentu. Promjena koncentracije iona u efluentu opisuje se krivuljom proboja, tj. grafičkim ovisnošću mjerene i početne koncentracije ( $c/c_0$ ) o vremenu ( $t$ ) ili proteklom volumenu otopine izraženom preko broja volumena sloja (BV)<sup>23</sup>.

Proces vezanja iona zbiva u zoni sloja zeolita koja se naziva zona prijenosa tvari. Sloj zeolita koji se nalazi u neposrednom kontaktu s vodenom otopinom prvi se zasićuje metalnim ionima u vremenu  $t_I$  i čini zonu prijenosa tvari visine  $h_z$ . Tijekom procesa zasićeni sloj spušta se prema nižim slojevima zeolita brzinom koja treba biti znatno manja od linearne brzine protoka otopine kroz kolonu. Praćenjem promjene koncentracije iona u efluentu dobiva se krivulja proboja koja je karakterizirana točkom proboja i točkom iscrpljenja. Točka proboja se postiže kada se MTZ (engl. *mass transfer zone*) spusti na dno kolone i u efluentu pojave ioni, odnosno, kada koncentracija efluenta iznosi oko 5 % od koncentracije  $c_0$ <sup>23</sup>. Točka iscrpljenja je postignuta kada se koncentracija iona u efluentu izjednači s koncentracijom u influentu, odnosno, koncentracija iznosi 95 % od  $c_0$  (slika 1.15)<sup>21</sup>.



Slika 1.15. Shematski prikaz napredovanja postupka u koloni – krivulja proboja<sup>21</sup>

Prema slici, koncentracija iona  $c$  povećava se od nule do  $c_E$  oblikujući karakteristični S oblik krivulje na kojoj se uočavaju dva karakteristična vremena, vrijeme proboja  $t_B$  i vrijeme iscrpljenja  $t_E$ .

Kapacitet u točki proboja,  $q_B$ , označava količinu metalnih iona koji su se izmijenili do točke proboja, a odgovara površini omeđenoj s dvije koordinatne osi, početnom koncentracijom  $c_0$  i vrijednosti volumena u točki proboja  $V_B$ . Može se izraziti formulom:

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

gdje je:

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

$c_0$  - koncentracija metalnih iona u influentu, mmol/l

$c$  - koncentracija metalnih iona u vremenu  $t$ , mmol/l

$V_B$  - volumen efluenta do točke proboja, ml

$m$  - masa zeolita u koloni, g

$H$  - visina sloja zeolita u koloni, cm

$A$  - površina poprečnog presjeka sloja u koloni,  $\text{cm}^2$

$\rho$  - gustoća sloja,  $\text{g/cm}^3$

$n_B$  - količina metalnih iona vezana na zeolitu do točke proboja, mmol.

Površina iznad krivulje proboja, omeđena s dvije koordinatne osi, vrijednošću početne koncentracije  $c_0$  i same krivulje proboja, predstavlja ukupnu količinu cinkovih iona koja se vezala u sloju zeolita i odgovara kapacitetu u točki zasićenja  $q_E$ .



Kapacitet u točki zasićenja može se izraziti formulom:

$$q_E = \frac{\int_0^{V_E} (c_o - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{\int_0^{V_E} (c_o - c) dV}{m} = \frac{n_E}{m} \quad (1-2)$$

gdje je:

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

$n_E$  – ukupna količina metalnih iona vezana na sloju zeolita do točke iscrpljenja, mmol

$V_E$  – volumen efluenta do točke iscrpljenja, ml.

Efikasnost kolone,  $\eta$  je omjer kapaciteta u točki proboja  $q_B$  i kapaciteta u točki iscrpljenja  $q_E$ , a izražava se:

$$\eta = \frac{q_B}{q_E} \quad (1-3)$$

Visina zone prijenosa tvari izražava se:

$$h_Z = H \cdot \left[ \frac{V_E - V_B}{V_E - (1-F) \cdot (V_E - V_B)} \right] \quad (1-4)$$

Parametar  $F$  koji brojčano određuje simetriju krivulje proboja može imati vrijednost od 0 do 1. Definira se sljedećim izrazom:

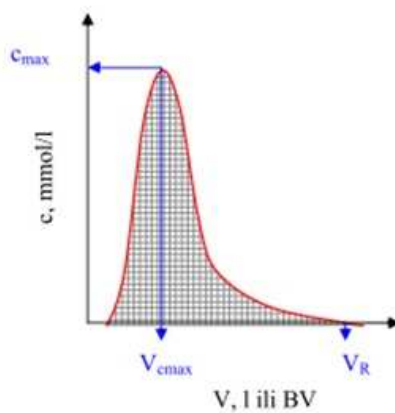
$$F = \frac{\int_0^{V_B} (c_o - c) dV}{c_o \cdot (V_E - V_B)} \quad (1-5)$$

Vrijeme kontakta može se izračunati iz odnosa visine sloja zeolita u koloni i linearne brzine otopine kroz sloj:

$$EBCT = \frac{H}{v} \quad (1-6)$$

### 1.7.2.2. Opis postupka u koloni – ciklus regeneracije i krivulja regeneracije

Nakon što se sloj zeolita u koloni zasiti s metalnim ionima, potrebno ga je regenerirati s koncentriranom otopinom soli. Visoka koncentracija otopine za regeneraciju preporuča se radi postizanja što bolje reverzibilnosti procesa. Ciklus regeneracije kvantitativno se može opisati krivuljom regeneracije, tj. grafičkim prikazom koncentracije o vremenu, volumenu ili broju volumena sloja (slika 1.16)<sup>21</sup>.



Slika 1.16. Tipična krivulja regeneracije<sup>21</sup>

Površina ispod krivulje na slici 1.16 predstavlja količinu metalnih iona koja se regeneracijom uklonila iz sloja  $n_R$ , te se može izraziti sljedećom jednadžbom:

$$n_R = \int_0^{V_R} c dV = q_R \cdot m \quad (1-7)$$

gdje je:

$c$  – koncentracija metalnih iona u efluentu u vremenu  $t$ , mmol/l

$n_R$  – ukupna količina metalnih iona koja se procesom regeneracije uklonila iz zeolita, mmol

$V_R$  – volumen efluenta u točki kad se proces regeneracije prekida, l

$q_R$  - ukupna količina metalnih iona koja se procesom regeneracije uklonila iz zeolita, mmol/g.

Regeneracija je to bolja što je veći skok krivulje regeneracije i izražava se preko koncentracijskog faktora CF:

$$CF = \frac{c_{max}}{c_o} \quad (1-8)$$

gdje je:

$CF$  – koncentracijski faktor

$c_{max}$  – najveća koncentracija metalnih iona u efluentu tijekom regeneracije, mmol/l

$c_o$  – koncentracija metalnih iona u otopini influenta u prethodnom radnom ciklusu, mmol/l.

Stupanj regeneracije  $\alpha_R$ , izračunava se prema slijedećem izrazu:

$$\alpha_R = \frac{n_R}{n_E} \quad (1-9)$$

Potpuna regeneracija u praksi nije moguća, a optimizacijom procesnih parametara se teži postići što veći stupanj regeneracije.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA I OTOPINE CINKOVIH IONA

Uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita s kojim je proveden eksperiment potječe iz nalazišta Vranjska Banja (Srbija). Uzorak sadrži oko 80 % klinoptilolita kao aktivne mineraloške komponente. U laboratoriju je zeolit usitnjen i prosijan na veličinu čestica 0,6-0,8 mm, osušen pri temperaturi od 60 °C. Zatim je uzorak prirodnog zeolita preveden u Na-oblik uravnoteženjem s otopinom NaCl,  $c(\text{NaCl})=2,00 \text{ mol/l}$ , pri 37 °C tijekom pet dana, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikatoru.

Otopine cinkovih iona različitih početnih koncentracija (0,770-1,787 mol/l) pripremljene su otapanjem odgovarajuće mase soli  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  u redestiliranoj vodi. Točne koncentracija cinkovih iona određene su kompleksometrijskom titracijom.

## 2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA IONSKE IZMJENE POSTUPKOM U KOLONI

Postupak u koloni sastoji se od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Za izvedbu postupka u koloni korištena je staklena kolona visine 500 mm i promjera 12 mm, te vakuum pumpa kojom je osiguravana konstantnost protoka. Uzorak zeolita je ispran u redestiliranoj vodi kako bi se uklonile eventualne nečistoće koje mogu izazvati začepljenje staklene frite na dnu kolone. Nakon ispiranja, uzorak je pažljivo stavljen u kolonu kako među česticama ne bi zaostalo zraka, čime je postignuta kompaktnost sloja.

Radni ciklus proveden je propuštanjem vodene otopina cinka se s vrha kolone prema dnu (engl. *down flow mode*). U odabranim se vremenskim intervalima na dnu kolone skupljaju uzorci efluenta i određuje koncentracija cinka i pH. Otopina se propušta kroz nepomičan sloj zeolita u koloni sve dok se koncentracija cinkovih iona u efluentu ne izjednači s koncentracijom u ulaznoj otopini (influentu).

Nakon radnog ciklusa je proveden ciklus regeneracije s otopinom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koncentracije 15 g/l, propuštanjem otopine od vrha kolone prema dnu uz protok od 1 ml/min.

Provedeno je ukupno devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije na istom sloju zeolita, a uvjeti provedbe ciklusa su sumirani u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Uvjeti provedbe devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije.

Radni ciklus				Ciklus regeneracije	
Opis uzorka	H, cm	$c_o(\text{Zn})$ , mmol/l	Q, ml/min	$c_o(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ , mmol/l	Q, ml/min
Na-zeolit	12	1,067*	1	105,600	1
Zeolit nakon 1. reg.	12	1,067*	1	105,600	1
Zeolit nakon 2. reg.	12	1,031*	1	105,600	1
Zeolit nakon 3. reg.	12	1,787	1	105,600	1
Zeolit nakon 4. reg.	8	0,770	1	105,600	1
Zeolit nakon 5. reg.	8	1,083*	1	105,600	1
Zeolit nakon 6. reg.	4	1,083*	1	105,600	1
Zeolit nakon 7. reg.	4	1,051*	2	105,600	1
Zeolit nakon 8. reg.	4	1,017*	3	105,600	1

*Napomena: \*za provedbu uzastopnih radnih ciklusa bilo je potrebno pripremiti veliki volumen otopine cinka iste početne koncentracije zbog čega je priprema otopina bila periodična te su dobivena mala odstupanja, a koncentracije su u rasponu 1,017-1,083 mmol/l.*

Rezultati određivanja koncentracije cinka i pH vrijednosti u efluentu tijekom devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije prikazani su u slijedećim tablicama.

Tablica 2.2. Rezultati prvog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,067 mmol/l i protoka od Q=1 ml/min na zeolitu visine sloja H=12 cm.

1. RADNI CIKLUS				
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	pH	c/c <sub>0</sub>
0,000	0,000	0,000	-	0,000
0,240	17,693	0,000	6,18	0,000
0,795	58,607	0,000	5,81	0,000
1,060	78,142	0,000	6,11	0,000
1,787	131,736	0,000	6,15	0,000
2,262	166,753	0,000	6,22	0,000
2,772	204,349	0,000	6,42	0,000
3,222	237,523	0,000	6,35	0,000
3,737	275,488	0,000	6,31	0,000
4,147	305,713	0,000	5,97	0,000
4,487	330,778	0,191	5,98	0,179
4,817	355,105	0,331	5,76	0,310
4,850	357,538	0,534	6,05	0,501
4,907	361,740	0,536	6,02	0,503
5,027	370,586	0,692	5,90	0,648
5,072	373,903	0,754	5,84	0,706
5,172	381,275	0,766	5,70	0,717
5,252	387,173	0,768	5,67	0,719
5,422	399,705	0,777	5,80	0,729
5,692	419,60	0,801	5,96	0,751
5,882	433,616	0,801	6,05	0,751
6,092	449,097	0,847	5,99	0,794

Nastavak tablice 2.2.

6,632	488,905	0,979	5,96	0,917
6,927	510,653	0,979	5,90	0,917
7,127	525,396	0,979	5,86	0,917

Tablica 2.3. Rezultati drugog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,031 mmol/l i protoka od  $Q=1$  ml/min na zeolitu visine sloja  $H=12$  cm.

2. RADNI CIKLUS S Zn				
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	pH	c/c <sub>0</sub>
0,000	-	0,000	-	-
0,440	32,436	0,000	6,40	0,000
1,040	76,668	0,000	6,48	0,000
1,350	99,521	0,000	6,59	0,000
1,820	134,169	0,000	6,57	0,000
2,190	161,445	0,000	6,51	0,000
2,545	187,615	0,000	6,48	0,000
3,025	223,000	0,000	-	0,000
3,430	252,857	0,000	6,51	0,000
3,950	291,191	0,000	6,24	0,000
4,180	308,146	0,000	6,35	0,000
4,610	339,845	0,000	5,70	0,000
5,150	379,654	0,204	5,83	0,191
5,190	382,602	0,293	5,76	0,274
5,540	408,404	0,499	5,66	0,465
5,810	428,308	0,630	5,72	0,590
5,980	440,840	0,778	5,79	0,729



Nastavak tablice 2.3.

6,400	471,802	0,905	5,78	0,848
6,900	508,662	0,944	5,78	0,884
7,320	539,624	0,994	5,77	0,931
7,345	541,467	0,994	-	0,931

Tablica 2.4. Rezultati trećeg radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,067 mmol/l i protoka od  $Q=1$  ml/min na zeolitu visine sloja  $H=12$  cm.

3. RADNI CIKLUS S Zn			
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	c/c <sub>o</sub>
0,000	-	0,000	-
0,520	38,334	0,000	0,000
0,970	71,508	0,000	0,000
1,220	89,937	0,000	0,000
1,565	115,370	0,000	0,000
1,715	126,428	0,000	0,000
2,155	158,865	0,000	0,000
2,445	180,243	0,000	0,000
2,745	202,359	0,000	0,000
3,170	233,690	0,000	0,000
3,610	266,126	0,000	0,000
3,830	282,344	0,000	0,000
4,185	308,515	0,000	0,000
4,420	325,839	0,000	0,000
4,550	335,422	0,000	0,000
4,870	359,012	0,000	0,000

Nastavak tablice 2.4.

5,120	377,442	0,000	0,000
5,360	395,135	0,000	0,000
5,630	415,039	0,069	0,065
5,850	431,257	0,295	0,276
6,035	444,895	0,532	0,498
6,220	458,533	0,585	0,549
6,380	470,328	0,659	0,617
6,425	473,645	0,691	0,648
6,475	477,331	0,753	0,706
6,525	481,017	0,849	0,796
6,835	503,870	0,936	0,877
6,945	511,979	1,007	0,944
7,110	524,143	1,015	0,951
7,260	535,201	1,015	0,951
7,280	536,675	1,015	0,951

Tablica 2.5. Rezultati četvrtog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,787 mmol/l i protoka od Q=1 ml/min na zeolitu visine sloja H=12 cm.

4. RADNI CIKLUS S Zn			
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	c/c <sub>o</sub>
0,000	-	0,000	-
0,280	20,641	0,000	0,000
0,630	46,443	0,000	0,000
0,970	71,508	0,000	0,000
1,280	94,361	0,000	0,000
1,825	134,537	0,000	0,000
2,445	180,243	0,000	0,000
2,715	200,147	0,000	0,000
2,845	209,731	0,098	0,055
2,885	212,680	0,507	0,284
3,105	228,898	0,680	0,381
3,145	231,847	0,702	0,393
3,275	241,430	1,177	0,658
3,325	245,116	1,206	0,675
3,365	248,065	1,229	0,688
3,405	251,014	1,269	0,710
3,455	254,700	1,337	0,748
3,495	257,648	1,441	0,807
3,535	260,597	1,556	0,871
3,575	263,546	1,782	0,997
3,625	267,232	1,792	1,003
3,650	269,075	1,792	1,003

Tablica 2.6. Rezultati petog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 0,770mmol/l i protoka od Q=1 ml/min na zeolitu visine sloja H=8 cm.

5. RADNI CIKLUS S Zn			
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	c/c <sub>o</sub>
0,000	-	0,000	-
0,350	38,703	0,000	0,000
0,550	60,819	0,000	0,000
0,750	82,935	0,000	0,000
0,900	99,522	0,000	0,000
1,050	116,109	0,000	0,000
1,225	135,461	0,000	0,000
1,350	149,283	0,000	0,000
1,550	171,400	0,000	0,000
1,750	193,516	0,000	0,000
1,950	215,632	0,000	0,000
2,150	237,748	0,000	0,000
2,370	262,075	0,000	0,000
2,580	285,297	0,000	0,000
2,780	307,413	0,000	0,000
2,980	329,529	0,000	0,000
3,190	352,751	0,000	0,000
3,395	375,420	0,000	0,000
3,595	397,536	0,000	0,000
3,795	419,652	0,000	0,000
3,995	441,768	0,273	0,376
4,045	447,297	0,411	0,567
4,095	452,826	0,484	0,667
4,145	458,355	0,495	0,683

Nastavak tablice 2.6.

4,195	463,885	0,501	0,691
4,245	469,414	0,522	0,720
4,295	474,943	0,501	0,691
4,345	480,472	0,545	0,752
4,395	486,001	0,572	0,789
4,445	491,530	0,618	0,853
4,495	497,059	0,599	0,826
4,545	502,588	0,580	0,800
4,595	508,117	0,578	0,797
4,645	513,646	0,611	0,842
4,695	519,175	0,678	0,935
4,745	524,704	0,691	0,954
4,795	530,233	0,664	0,916
4,845	535,762	0,663	0,914
4,895	541,291	0,670	0,924
4,945	546,820	0,666	0,919
4,995	552,349	0,691	0,954
5,045	557,878	0,674	0,930
5,095	563,407	0,686	0,946
5,145	568,936	0,737	1,017
5,195	574,465	0,739	1,020
5,245	579,994	0,697	0,961
5,295	585,523	0,749	1,033
5,345	591,052	0,672	0,927
5,395	596,581	0,709	0,977

Tablica 2.7. Rezultati šestog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,083 mmol/l i protoka od Q=1 ml/min na zeolitu visine sloja H=8 cm.

6. RADNI CIKLUS S Zn			
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	c/c <sub>o</sub>
0,000	-	0,000	-
0,150	16,587	0,000	0,000
0,270	29,857	0,000	0,000
0,430	47,551	0,000	0,000
0,580	64,138	0,000	0,000
0,730	80,725	0,000	0,000
0,890	98,419	0,000	0,000
1,180	130,488	0,000	0,000
1,340	148,181	0,000	0,000
1,500	165,874	0,000	0,000
1,620	179,144	0,000	0,000
1,820	201,261	0,000	0,000
2,010	222,271	0,000	0,000
2,180	241,070	0,000	0,000
2,360	260,975	0,000	0,000
2,540	280,880	0,000	0,000
2,680	296,362	0,000	0,000
2,840	314,055	0,000	0,000
3,000	331,748	0,000	0,000
3,150	348,336	0,057	0,053
3,270	361,606	0,154	0,142
3,410	377,087	0,240	0,221
3,460	382,616	0,251	0,232
3,510	388,146	0,271	0,250

Nastavak tablice 2.7.

3,560	393,675	0,321	0,296
3,610	399,204	0,397	0,366
3,760	415,791	0,465	0,429
3,810	421,320	0,517	0,477
3,930	434,590	0,551	0,509
3,980	440,119	0,609	0,562
4,030	445,649	0,677	0,625
4,080	451,178	0,757	0,699
4,130	456,707	0,810	0,748
4,180	462,236	0,884	0,816
4,230	467,765	0,947	0,875
4,280	473,294	1,059	0,978
4,330	478,823	1,107	1,022
4,380	484,353	1,184	1,094
4,540	502,046	1,083	1,000
4,590	507,575	1,075	0,993
4,730	523,057	1,075	0,993
4,840	535,221	1,075	0,993

Tablica 2.8. Rezultati sedmog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,083 mmol/l i protoka od  $Q=1$  ml/min na zeolitu visine sloja  $H=4$  cm.

7. RADNI CIKLUS S Zn			
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	c/c <sub>o</sub>
0,000	-	0,000	-
0,200	44,248	0,000	0,000
0,385	85,177	0,000	0,000
0,545	120,575	0,000	0,000
0,755	167,035	0,000	0,000
0,900	199,115	0,000	0,000
1,050	232,301	0,000	0,000
1,190	263,274	0,000	0,000
1,310	289,823	0,000	0,000
1,455	321,903	0,000	0,000
1,595	352,876	0,096	0,089
1,725	381,637	0,192	0,178
1,775	392,699	0,337	0,311
1,830	404,867	0,481	0,444
1,880	415,929	0,510	0,471
1,930	426,991	0,513	0,473
1,980	438,053	0,593	0,548
2,030	449,115	0,801	0,740
2,080	460,177	0,817	0,755
2,130	471,239	0,993	0,917
2,180	482,301	1,041	0,962
2,230	493,363	1,041	0,962



Tablica 2.9. Rezultati osmog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,051 mmol/l i protoka od  $Q=2$  ml/min na zeolitu visine sloja  $H=4$  cm.

8. RADNI CIKLUS S Zn			
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	c/c <sub>o</sub>
0,000	-	0,000	-
0,100	22,124	0,000	0,000
0,210	46,460	0,000	0,000
0,340	75,221	0,000	0,000
0,445	98,451	0,000	0,000
0,590	130,531	0,000	0,000
0,715	158,186	0,000	0,000
0,860	190,266	0,000	0,000
1,000	221,239	0,000	0,000
1,175	259,956	0,000	0,000
1,225	271,018	0,043	0,041
1,285	284,292	0,042	0,040
1,340	296,460	0,059	0,056
1,390	307,522	0,114	0,108
1,495	330,752	0,136	0,129
1,545	341,814	0,167	0,159
1,595	352,876	0,218	0,208
1,645	363,938	0,293	0,279
1,695	375,000	0,329	0,313
1,745	386,062	0,376	0,358
1,795	397,124	0,388	0,369
1,915	423,673	0,712	0,677
1,965	434,735	0,726	0,691

Nastavak tablice 2.9.

2,015	445,797	0,748	0,712
2,065	456,858	0,755	0,718
2,115	467,920	0,758	0,721
2,165	478,982	0,780	0,742
2,215	490,044	0,789	0,751
2,260	500,000	0,798	0,759
2,315	512,168	0,808	0,769
2,360	522,124	0,820	0,780
2,460	544,248	0,882	0,839
2,510	555,310	0,785	0,747
2,560	566,372	0,821	0,781
2,610	577,434	0,860	0,818
2,660	588,496	0,838	0,798
2,710	599,558	0,840	0,800
2,760	610,620	0,827	0,787
2,810	621,681	0,865	0,823
2,860	632,743	0,912	0,867
2,900	641,593	0,808	0,769
3,085	682,522	0,819	0,779
3,135	693,584	0,860	0,818
3,185	704,646	0,889	0,846
3,235	715,708	0,950	0,904
3,285	726,770	0,825	0,785
3,315	733,407	0,862	0,820

Tablica 2.10. Rezultati devetog radnog ciklusa vezanja Zn iona iz vodene otopine početne koncentracije cinka 1,017 mmol/l i protoka od  $Q=3$  ml/min na zeolitu visine sloja  $H=4$  cm.

9. RADNI CIKLUS S Zn			
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	c/c <sub>0</sub>
0,000	-	-	-
0,175	38,717	0,000	0,000
0,290	64,159	0,000	0,000
0,470	103,982	0,000	0,000
0,625	138,274	0,000	0,000
0,760	168,142	0,000	0,000
0,905	200,221	0,000	0,000
1,005	222,345	0,000	0,000
1,110	245,575	0,000	0,000
1,225	271,018	0,000	0,000
1,330	294,248	0,083	0,081
1,380	305,3100	0,094	0,093
1,425	315,266	0,119	0,117
1,485	328,540	0,150	0,148
1,530	338,496	0,181	0,178
1,580	349,558	0,210	0,206
1,630	360,620	0,296	0,291
1,680	371,681	0,333	0,327
1,775	392,699	0,369	0,363
1,830	404,867	0,415	0,408
1,880	415,929	0,454	0,446
1,930	426,991	0,508	0,499
1,980	438,053	0,552	0,543

Nastavak tablice 2.10.

2,030	449,12	0,604	0,594
2,090	462,389	0,615	0,605
2,140	473,451	0,646	0,635
2,190	484,513	0,667	0,656
2,240	495,575	0,690	0,679
2,340	517,699	0,721	0,709
2,445	540,929	0,748	0,736
2,545	563,053	0,767	0,755
2,640	584,071	0,787	0,773
2,740	606,195	0,788	0,775
2,835	627,212	0,819	0,806
2,885	638,274	0,829	0,815
2,935	649,336	0,844	0,831
2,985	660,398	0,834	0,820
3,100	685,841	0,827	0,813
3,150	696,903	0,8442	0,830
3,205	709,071	0,8269	0,813

Tablica 2.11. Rezultati prvog ciklusa regeneracije zeolita.

1. CIKLUS REGENERACIJE Zn			
BV	c (Zn), mmol/l	pH	$\gamma$ (Zn), mg/l
1,060	3,172	6,58	207,382
1,555	14,765	6,55	965,158
1,979	25,057	6,55	1637,968
2,403	31,383	6,03	2051,472
2,827	41,675	5,94	2724,282
3,251	48,809	5,78	3190,654
4,170	55,876	5,32	3652,621
4,664	64,291	5,14	4202,701
5,371	55,727	4,68	3642,865
7,845	27,006	4,80	1765,418
10,671	11,351	5,55	742,042
13,498	8,184	5,70	534,975
16,325	3,991	5,86	260,879
18,799	2,628	5,97	171,821
37,173	1,488	6,16	97,240
68,269	0,274	6,29	17,937
85,583	0,616	6,37	40,281
102,544	0,169	6,37	11,014

Tablica 2.12. Rezultati drugog ciklusa regeneracije zeolita.

2. CIKLUS REGENERACIJE Zn			
BV	c (Zn), mmol/l	pH	$\gamma$ (Zn) mg/l
0,737	1,391	5,63	90,946
1,327	20,378	5,56	1332,088
1,769	42,951	5,44	2807,675
2,359	62,524	5,21	4087,209
2,949	82,281	5,08	5378,702
3,539	86,965	4,82	5684,896
4,128	79,975	4,69	5227,965
6,340	27,555	4,80	1801,292
8,920	23,179	4,90	1515,238
11,869	14,187	4,89	927,395
14,818	10,480	5,10	685,083
17,766	6,403	5,34	418,539
26,613	3,144	5,66	205,493
36,933	0,578	5,91	37,763
47,991	0,481	6,00	31,469
59,786	0,385	6,02	25,175

Tablica 2.13. Rezultati trećeg ciklusa regeneracije zeolita.

3. CIKLUS REGENERACIJE Zn				
V, l	BV	c(Zn), mmol/l	pH	$\gamma$ (Zn), mg/l
0,008	0,590	4,298	6,17	281,020
0,016	1,180	13,410	5,80	876,730
0,024	1,769	44,171	5,22	2887,920
0,032	2,359	62,284	4,72	4072,100
0,047	3,465	82,865	4,48	5417,720
0,057	4,202	66,582	4,37	4353,120
0,067	4,939	40,080	4,36	2620,430
0,112	8,257	24,822	4,51	1622,860
0,157	11,574	13,304	4,72	869,810
0,207	15,260	7,932	4,90	518,610
0,377	27,792	1,940	5,22	126,820
0,502	37,007	0,785	5,53	51,290
0,552	40,693	0,491	5,80	32,100
0,592	43,642	0,481	5,90	31,470

Tablica 2.14. Rezultati četvrtog ciklusa regeneracije zeolita.

4. CIKLUS REGENERACIJE Zn s Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
V, l	BV	c (Zn), mmol/l	pH	γ (Zn), mg/l Zn
0,008	0,590	2,603	6,02	170,156
0,016	1,180	20,301	-	1327,278
0,024	1,769	46,552	4,81	3043,575
0,032	2,359	63,785	4,47	4170,255
0,040	2,949	80,694	4,74	5275,786
0,048	3,539	92,658	4,57	6057,989
0,056	4,128	93,320	4,55	6101,249
0,064	4,718	98,025	4,38	6408,875
0,072	5,308	66,490	4,67	4347,140
0,112	8,257	22,203	4,95	1451,610
0,152	11,205	14,336	5,05	937,298
0,192	14,154	8,278	5,43	541,229
0,342	25,212	2,078	5,65	135,868
0,482	35,533	0,485	5,73	31,724
0,632	46,590	0,270	5,89	17,624
0,762	56,174	0,123	-	8,011



Tablica 2.15. Rezultati petog ciklusa regeneracije zeolita.

5. CIKLUS REGENERACIJE Zn				
V, l	BV	c (Zn), mmol/l	pH	$\gamma$ (Zn), mg/l
0,000	0,000	0,000	-	0,000
0,008	0,886	37,102	-	2425,741
0,016	1,771	69,313	-	4531,711
0,024	2,657	77,929	-	5094,998
0,032	3,543	58,744	-	3840,704
0,040	4,429	58,288	5,05	3810,893
0,048	5,314	39,994	4,68	2614,800
0,056	6,200	34,937	5,01	2284,213
0,064	7,086	27,983	5,12	1829,505
0,072	7,972	21,210	-	1386,721
0,088	9,743	14,735	5,23	963,393
0,128	14,172	8,500	5,44	555,755
0,168	18,601	4,915	5,53	321,340
0,208	23,029	2,971	5,55	194,248
0,248	27,458	2,064	5,73	134,938
0,288	31,887	1,541	5,73	100,733
0,328	36,315	1,142	5,78	74,686
0,378	41,851	1,000	6,00	65,370
0,428	47,387	0,931	6,11	60,879
0,478	52,923	0,624	6,13	40,795
0,528	58,459	0,715	5,98	46,757
0,578	63,995	0,422	6,25	27,615
0,678	75,066	0,504	6,31	32,950
0,728	80,602	0,355	6,34	23,222
0,778	86,138	0,250	6,31	16,318

Nastavak tablice 2.15.

0,828	91,674	0,163	6,35	10,669
0,858	94,996	0,149	6,57	9,728

Tablica 2.16. Rezultati šestog ciklusa regeneracije zeolita.

6. CIKLUS REGENERACIJE Zn				
V, l	BV	c (Zn), mmol/l	pH	γ (Zn) mg/l
0,000	0,000	0,000	-	0,000
0,008	0,885	1,202	6,96	78,575
0,016	1,769	16,343	6,47	1068,473
0,024	2,654	30,523	5,98	1995,615
0,032	3,539	43,020	5,92	2812,675
0,040	4,423	55,278	5,91	3614,046
0,048	5,308	62,728	5,86	4101,183
0,056	6,192	61,046	5,24	3991,165
0,072	7,962	50,591	5,91	3307,657
0,088	9,731	33,047	5,80	2160,609
0,104	11,500	21,150	6,48	1382,772
0,120	13,270	13,699	6,50	895,634
0,136	15,039	12,017	6,44	785,682
0,296	32,732	2,884	6,45	188,527
0,476	52,636	1,562	6,52	102,108
0,596	65,906	0,841	6,64	54,996

Tablica 2.17. Rezultati sedmog ciklusa regeneracije zeolita.

7. CIKLUS REGENERACIJE Zn			
V, l	BV	c (Zn), mmol/l	$\gamma$ (Zn), mg/l
0,000	0,000	0,000	0,000
0,008	1,770	5,528	361,406
0,016	3,540	24,755	1618,471
0,024	5,310	28,841	1885,598
0,032	7,080	40,617	2655,550
0,040	8,850	39,896	2608,410
0,056	12,389	23,553	1539,905
0,072	15,929	13,940	911,372
0,122	26,991	6,970	455,686
0,172	38,053	3,365	219,986
0,222	49,115	2,163	141,420
0,272	60,177	1,202	78,567
0,322	71,239	0,961	62,853
0,372	82,301	0,721	47,140
0,472	104,425	0,481	31,427
0,564	124,779	0,000	-
0,656	145,133	0,000	-

Tablica 2.18. Rezultati osmog ciklusa regeneracije zeolita.

8. CIKLUS REGENERACIJE Zn				
V, l	BV	c (Zn), mmol/l	pH	$\gamma$ (Zn), mg/l
0,000	0,000	0,000	6,20	-
0,008	1,770	10,118	5,77	661,531
0,016	3,540	36,714	5,59	2400,366
0,024	5,310	46,823	5,55	3061,268
0,032	7,080	39,723	5,65	2597,096
0,040	8,850	25,904	5,82	1693,581
0,048	10,619	12,671	5,97	828,406
0,064	14,159	7,888	6,13	515,711
0,094	20,796	4,361	6,20	285,102
0,124	27,434	2,869	6,10	187,554
0,169	37,389	1,492	6,05	97,548
0,209	46,239	0,863	6,06	56,442
0,249	55,088	0,679	6,14	44,374
0,299	66,150	0,452	6,10	29,541
0,399	88,274	0,304	6,18	19,862
0,444	98,230	0,244	6,22	15,965
0,484	107,080	0,163	6,23	10,685
0,579	128,097	0,163	6,28	10,685
0,629	139,159	0,075	6,37	4,903
0,679	150,221	0,000	6,46	0,000
0,729	161,283	0,000	6,60	0,000

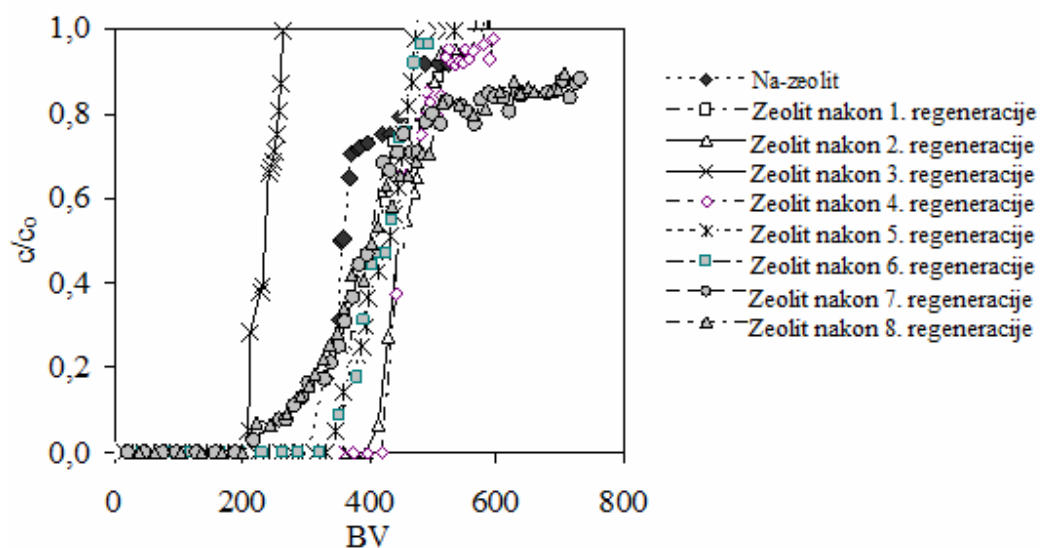
Tablica 2.19. Rezultati devetog ciklusa regeneracije zeolita.

9. CIKLUS REGENERACIJE Zn				
V, l	BV	c (Zn), mmol/l	pH	$\gamma$ (Zn), mg/l
0,000	0,000	0,000	6,20	-
0,008	1,770	7,979	5,74	521,682
0,016	3,540	33,854	5,42	2213,377
0,024	5,310	41,381	5,48	2705,518
0,032	7,080	29,355	5,52	1919,224
0,040	8,850	17,569	5,73	1148,643
0,056	12,389	10,094	5,81	659,959
0,072	15,929	6,412	5,91	419,231
0,092	20,354	4,218	5,98	275,800
0,112	24,779	2,525	6,00	165,053
0,132	29,204	1,650	6,00	107,856
0,182	40,265	1,069	6,00	69,893
0,232	51,327	0,544	5,99	35,575
0,282	62,389	0,419	6,02	27,404
0,332	73,451	0,283	6,08	18,479
0,382	84,513	0,211	6,10	13,828
0,472	104,425	0,181	6,25	11,816
0,522	115,487	0,000	6,21	0,000
0,542	119,912	0,000	6,28	0,000

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

### 3.1. ANALIZA KARAKTERISTIČNIH PRAMETARA CIKLUSA ZASIĆIVANJA I REGENERACIJE CINKA NA ZEOLITU

Uzorak Na-oblika zeolita zasićen je s Zn ionima postupkom u koloni. Cinkom zasićen zeolit je regeneriran s otopinom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nakon čega je regeneriran zeolit ponovno zasićen s otopinom Zn-iona. Regeneracija cinkom zasićenog zeolita je provedena devet puta uzastopno na istom sloju zeolita. Rezultati zasićivanja polaznog Na-oblika zeolita njegovih regeneriranih oblika s otopinom cinka su prikazani krivuljama proboja, a rezultati regeneracije cinka iz zasićenih zeolita krivuljama regeneracije. Na slici 3.1 su prikazane dobivene krivulje proboja.



Slika 3.1. Krivulje proboja vezanja Zn iona na Na-obliku zeolita te njegovim regeneriranim oblicima

Krivulje proboja predstavljene su grafičkom ovisnosti omjera  $c/c_0$  o volumenu otopine koja je prošla kroz sloj izražena preko broja BV (engl. *bed volume*). Iz grafičkog prikaza uočava se da je S-oblik krivulje proboja dobiven kako za uzorak Na-zeolita tako i za regenerirani zeolit, a što ukazuje na izvrsne sorpcijske i regeneracijske sposobnosti zeolita.

Zasićivanje Na-oblika zeolita te zeolita nakon prvog i drugog ciklusa regeneracije su provedeni pri istim uvjetima visine sloja zeolita, početne koncentracije otopine cinkovih iona te protoka otopine kroz kolonu. Uočava se da su dobivene krivulje proboja na regeneriranim oblicima zeolita nakon prvog i drugog ciklusa lagano pomaknute u desno, prema većim BV vrijednostima. To ukazuje da ponavljanje radnih ciklusa i ciklusa regeneracije na istom sloju zeolita utječe na bolju istreniranost sloja i veću pokretljivost iona koji sudjeluju u izmjeni.

Zasićivanje zeolita nakon trećeg, četvrtog do osmog ciklusa regeneracije su provedeni uz mijenjanje uvjeta visine sloja zeolita, početne koncentracije otopine cinkovih iona te protoka otopine kroz kolonu, te su dobivene i razlike u obliku i položaju krivulja proboja, a koji određuju količinu vezanog cinka na zeolitu. Krivulje proboja dobivene pri uvjetima manje visine sloja zeolita, niže početne koncentracije otopine cinkovih iona te većeg protoka otopine kroz kolonu su položnije, a omjer  $c/c_o$  nije dostigao vrijednost 1, već se kreće od 0,810 – 0,957. Razlog tome je što kod niže početne koncentracije otopine cinka je manja razlika koncentracija ( $c_o-c$ ) kao pokretačka sila procesa, što utječe na manju efikasnost procesa zasićivanja. Kod manje visine sloja i većeg protoka otopine kroz sloj je smanjeno vrijeme kontakta otopina-zeolit, a što se također odražava na smanjenu efikasnost zasićivanja. Vrijeme kontakta otopina-zeolit se izražava preko parametra EBCT (engl. *Empty Bed Contact Time*, EBCT).

Na temelju rezultata krivulja proboja prikazanih u tablicama 2.1-2.8 i na slici 3.1, izračunati su karakteristični parametri krivulja proboja (točka proboja, točka zasićenja, kapacitet u točki proboja i kapacitet u točki zasićenja, EBCT), primjenom jednadžbi iz općeg dijela od (1-1) do (1-9) te su prikazani u tablici 3.1.

*Primjer izračunavanja karakterističnih parametara krivulja.* Za krivulju proboja dobivenu za zeolitnakon 1. ciklusa regeneracije odnosno tijekom 2. Radnog ciklusa treba izračunati karakteristične parametre (točka proboja, točka zasićenja, kapacitet u točki proboja i kapacitet u točki zasićenja, EBCT) ako je:

$$\begin{array}{lll} c_o = 1,031 \text{ mmol/l} & H = 12 \text{ cm} & \dot{V} = 1 \text{ ml/min} \\ m = 9 \text{ g} & d = 1,2 \text{ cm} & F = 0,380 \end{array}$$



Tablica 3.1. Primjer određivanja  $V_B$ ,  $V_E$  te izračunavanja  $n_B$  i  $n_E$ .

V, l	c, mmol/l	$c_0-c$ , mmol/l	Integral, [( $V_2-V_1$ )/2]×[( $c_0-c$ ) <sub>2</sub> -( $c_0-c$ ) <sub>1</sub> ]	Suma integrala
0,000	0,000	1,031	-	-
0,440	0,000	1,031	0,454	0,454
1,040	0,000	1,031	0,618	1,072
1,350	0,000	1,031	0,320	1,391
1,820	0,000	1,031	0,484	1,876
2,190	0,000	1,031	0,381	2,257
2,545	0,000	1,031	0,366	2,623
3,025	0,000	1,031	0,495	3,118
3,430	0,000	1,031	0,417	3,535
3,950	0,000	1,031	0,536	4,071
4,180	0,000	1,031	0,237	4,308
<b>4,610≡<math>V_B</math></b>	0,000	1,031	0,443	<b>4,751≡<math>n_B</math></b>
5,150	0,204	0,827	0,501	5,253
5,190	0,293	0,738	0,031	5,284
5,540	0,499	0,532	0,222	5,506
5,810	0,630	0,401	0,126	5,632
5,980	0,778	0,253	0,056	5,688
6,400	0,905	0,126	0,079	5,767
6,900	0,944	0,087	0,053	5,820
<b>7,320≡<math>V_E</math></b>	0,994	0,037	0,026	<b>5,846≡<math>n_E</math></b>
7,345	0,994	0,037	0,001	5,847

Temeljem vrijednosti dobivenih u tablici 3.1, kapacitet u točki proboja,  $q_B$  će biti:

$$q_B = \frac{n_B}{m} = \frac{4,751}{9} = 0,528 \text{ mmol/g zeolita .}$$

Kapacitet u točki zasićenja,  $q_E$  će biti:

$$q_E = \frac{n_E}{m} = \frac{5,846}{9} = 0,650 \text{ mmol/g zeolita}$$

Efikasnost kolone,  $\eta$  izračunava se iz omjera kapaciteta u točki proboja  $q_B$  i kapaciteta u točki iscrpljenja  $q_E$ :

$$\eta = \frac{q_B}{q_E} = \frac{4,751}{5,846} = 0,813.$$

Za izračunavanje zone prijenosa tvari nužno je izračunati Parametar F koji brojčano određuje simetriju krivulje proboja, i može imati vrijednost od 0 do 1. Definiran je izrazom (1-5), a njegove vrijednosti su date u tablici 3.2. Za uvijete provedbe radnog ciklusa na zeolitu nakon 1. regeneracije odnosno tijekom 2. radnog ciklusa iznosi  $F=0,380$ .

Visina zone prijenosa tvari jednaka je:

$$h_Z = H \cdot \left[ \frac{V_E - V_B}{V_E - (1-F) \cdot (V_E - V_B)} \right] = 12 \cdot \left[ \frac{(7320 - 4610)}{7320 \cdot (1 - 0,380) \cdot (7320 - 4610)} \right] = 5,755 \text{ cm}.$$

Vrijeme kontakta može se izračunati iz odnosa visine sloja zeolita u koloni i linearne brzine otopine kroz sloj, te slijedi da je:

$$v = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{d^2 \cdot \pi} = \frac{4 \cdot 1 \text{ cm}^3/\text{min}}{1,2^2 \text{ cm}^2 \cdot 3,14} = 0,8846 \text{ cm/min}$$

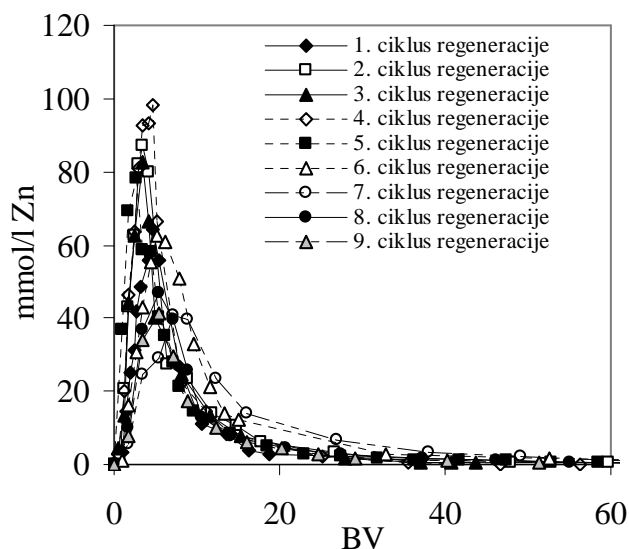
$$\text{EBCT} = \frac{H}{v} = \frac{12 \text{ cm}}{0,8846 \text{ cm/min}} = 13,575 \text{ min}.$$

Ostali rezultati su prikazani u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Karakteristični parametri krivulja proboja tijekom zasićivanja zeolita s Zn ionima.

Opis uzorka	$V_B$ , l	$V_E$ , l	$q_B$ , mmol/g	$q_E$ , mmol/g	$\eta$	F	$h_z$ , cm	EBCT, $\text{min}^{-1}$
Na-zeolit	4147	6632	0,451	0,547	0,825	0,498	5,538	13,575
Zeolit nakon 1. reg.	4610	7320	0,528	0,650	0,813	0,380	5,766	13,575
Zeolit nakon 2. reg.	5360	7110	0,604	0,692	0,873	0,445	3,421	13,575
Zeolit nakon 3. reg.	2845	3625	0,564	0,632	0,893	0,435	1,960	13,575
Zeolit nakon 4. reg.	3795	5145	0,624	0,726	0,860	0,319	3,833	9,050
Zeolit nakon 5. reg.	3150	4130	0,578	0,696	0,830	0,636	2,078	9,050
Zeolit nakon 6. reg.	1595	2180	0,593	0,703	0,843	0,520	1,232	4,525
Zeolit nakon 7. reg.	1225	2860	0,444	0,714	0,622	0,664	2,830	2,261
Zeolit nakon 8. reg.	1330	2935	0,482	0,759	0,635	0,474	3,070	1,507

Regeneracija cinkom zasićenog zeolita je provedena s otopinom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a krivulje regeneracije dobivene tijekom devet uzastopnih ciklusa regeneracije su prikazane na slici 3.2.



Slika 3.2. Krivulje regeneracije dobivene tijekom devet uzastopnih ciklusa regeneracije na istom sloju zeolita

Dobivene krivulje regeneraciju su slične i pokazuju asimetričan oblik. Prvo pokazuju nagli porast koncentracije cinka u efluentu, a koji je praćen postupnim smanjenjem sve dok koncentracija cinka u efluentu ne dosegne  $0,1 \text{ mmol/l}$ . Tijekom devet ciklusa regeneracije, volumen 36-71 BV otopine za regeneraciju bilo je potrebno za potpunu regeneraciju zeolita u sloju. Zbog smanjenja volumena, koncentracija cinka je veoma visoka i postiže vrijednost od  $40\text{-}98 \text{ mmolZn/l}$ , ovisno o uvjetima radnog ciklusa. Karakteristični parametri krivulja regeneracije cinkom zasićenog zeolita su prikazani u tablici 3.3.

Na temelju rezultata krivulja regeneracije prikazanih u tablicama 2.9-2.17 i na slici 3.3, izračunati su karakteristični parametri krivulja regeneracije.

*Primjer izračunavanja karakterističnih parametara krivulje regeneracije. Za krivulju regeneracije dobivenu tijekom 3. ciklusa regeneracije, treba izračunati karakteristične parametre ako je:*

$$V = 1 \text{ ml/min}$$

$$d = 1,2 \text{ cm}$$

$$H = 12 \text{ cm}$$

$$m = 9 \text{ g}$$

Tablica 3.3. Primjer određivanja  $c_{max}$ ,  $V_R$  i  $n_R$ .

V, l	c, mmol/l	BV	Integral, [(V <sub>2</sub> -V <sub>1</sub> )/2]×(c <sub>2</sub> -c <sub>1</sub> )	Suma integrala
0,000	0,000	-	-	-
0,008	4,299	0,590	0,017	0,017
0,016	13,412	1,180	0,071	0,088
0,024	44,178	1,769	0,230	0,318
0,032	62,293	2,359	0,426	0,744
0,035	62,582	2,580	0,187	0,932
0,047	<b>82,878≡c<sub>max</sub></b>	3,465	0,873	1,804
0,052	67,396	3,833	0,376	2,180
0,057	66,592	4,202	0,335	2,515
0,067	40,086	4,939	0,533	3,048
0,070	28,884	5,160	0,104	3,152
0,112	24,826	8,257	0,128	4,280
0,130	21,663	9,584	0,418	4,698
0,157	13,306	11,574	0,472	5,170
0,207	7,934	15,260	0,531	5,701
0,377	1,940	27,792	0,839	6,541
0,450	1,204	33,174	0,115	6,655
0,502	0,785	37,007	0,052	6,707
0,552	0,491	<b>40,693≡V<sub>R</sub></b>	0,032	<b>6,739≡n<sub>R</sub></b>
0,592	0,481	43,642	0,019	6,758

Ukupna količina metalnih izražena u mmol/g koja se procesom regeneracije uklonila iz zeolita je jednaka:

$$q_R = \frac{n_R}{m} = \frac{6,739}{9} = 0,749 \text{ mmol/g zeolita .}$$

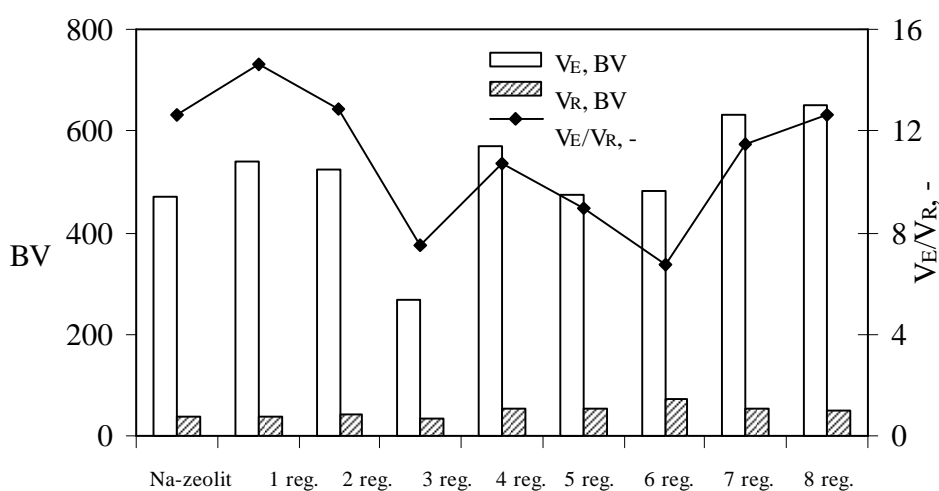
Ostali rezultati su prikazani u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Karakteristični parametri krivulja regeneracije.

Opis ciklusa	$V_R$ , BV	$C_{max}$ , mmol/l	$q_R$ , mmol/g
1. ciklus regeneracije	37,173	64,291	0,599
2. ciklus regeneracije	36,933	86,965	0,722
3. ciklus regeneracije	40,693	82,878	0,749
4. ciklus regeneracije	35,533	98,040	0,722
5. ciklus regeneracije	52,923	77,941	0,824
6. ciklus regeneracije	52,636	62,738	0,869
7. ciklus regeneracije	71,239	40,623	0,759
8. ciklus regeneracije	55,089	46,830	0,672
9. ciklus regeneracije	51,327	41,388	0,566

### 3.2. USPOREDBA VOLUMENA OTOPINA DOBIVENIH TIJEKOM DEVET UZASTOPNIH CIKLUSA ZASIĆIVANJA I REGENERACIJE CINKA NA ZEOLITU

Usporedba volumena otopine cinka obrađenih tijekom devet uzastopnih radnih ciklusu (volumeni do točke iscrpljenja) i volumena regenerirane otopine dobivene do točke potpune regeneracije sloja prikazana je na slici 3.3.



Slika 3.3. Usporedba volumena otopine obrađene u radnom ciklusu do točke zasićenja i volumena otopine dobivene regeneracijom na uzorku Na-zeolita i istog sloja zeolita nakon regeneracije

Rezultati na slici 3.3 pokazuju kako su volumeni regenerirane otopine potrebni za potpunu regeneraciju sloja oko 7-13 puta manji od otopine cinka obrađene tijekom devet uzastopnih radnih ciklusu (do točke iscrpljenja). Razlike su najveće kod Na-oblika zeolita te zeolita nakon 1. i 2. ciklusa regeneracije (12-13 puta). Porast početne koncentracije otopine cinka se odrazilo na smanjen omjer  $V_E/V_R$  (7 puta), a smanjenje početne koncentracije na porast omjera (usporedba zeolita nakon 3. i 4. ciklusa regeneracije). Daljnjim smanjenjem sloja omjer ponovno opada da bi porastom protoka otopine kroz sloj dosegao početnu vrijednost omjera. Ovi rezultati ukazuju da odabir uvjeta provedbe

ciklusa zasićivanja u velikoj mjeri utječe na omjer volumena otopina dobivenih tijekom ciklusa zasićivanja i regeneracije cinka na zeolitu.

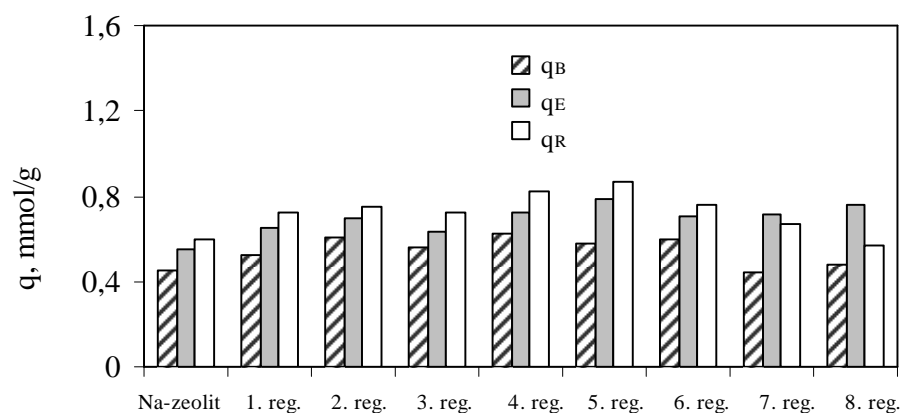
Zbog smanjenog volumena regenerirane otopine u odnosu na volumen otopine obrađene tijekom radnog ciklusa do točke zasićenja ( $V_R$  vs.  $V_E$ ), koncentracija cinkovih iona u  $V_R$  je povećana, što omogućuje da se cinkovi ioni iz regenerirane otopine ponovno koriste u nekom procesu. Zbrajanjem volumena otopine cinka obrađene do točke zasićenja, dobiveno je da je ukupno obrađeno 43,99 l otopine cinka na istom sloju zeolita. Ovaj rezultat ukazuje na prednost postupka u koloni u odnosu na šaržni postupak pri obradi veće količine otpadne vode niže početne koncentracije cinkovih iona.

### **3.3. USPOREDBA KOLIČINA CINKOVIH IONA VEZANIH I ELUIRANIH IZ SLOJA ZEOLITA**

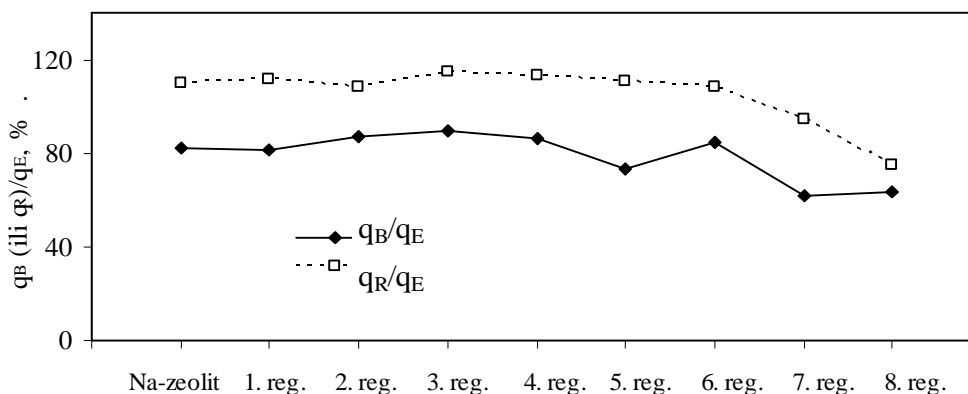
Kako bi se analizirala efikasnost istog sloja zeolita za vezanje cinkovih iona nakon regeneracije, zgodno je usporediti količine cinkovih iona vezanih do točke proboja ( $q_B$ ), točke iscrpljenja ( $q_E$ ) te količine cinkovih iona eluirane iz sloja do točke potpune regeneracije sloja ( $q_R$ ). Količine cinkovih iona vezanih do točke proboja ( $q_B$ ) i do točke iscrpljenja ( $q_E$ ) izračunate su integriranjem površine iznad krivulja proboja do točke  $V_B$  odnosno  $V_E$ , a količine cinkovih iona eluirane iz sloja do točke potpune regeneracije sloja ( $q_R$ ) su izračunate integriranjem površina ispod krivulja regeneracije to točke  $V_R$ .

Na slici 3.4 su prikazane usporedbe količina  $q_B$ ,  $q_E$  i  $q_R$ , a na slici 3.5 njihovi omjeri.





Slika 3.4. Usporedba količina cinkovih iona koja vezala na zeolitu do točke proboja ( $q_B$ ), do točke iscrpljenja ( $q_E$ ) te količina cinkovih iona eluiranog iz zeolita do točke potpune regeneracije ( $q_R$ )



Slika 3.5. Usporedba omjera  $q_B/q_E$  i  $q_R/q_E$

Male razlike između vrijednosti za  $q_B$ ,  $q_E$  i  $q_R$  prikazane na slici 3.4 ukazuju na to da tijekom devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije na istom sloju zeolita nije došlo do nikakvih promjena u strukturi (degradacija strukture) koje bi uvjetovale smanjenje njegovog kapaciteta, što ukazuje da zeolit nije potpuno iscrpljen te da ima sposobnost provođenja još dodatnih ciklusa zasićivanja i regeneracije. To potvrđuju i visoki omjeri  $q_R/q_E$  prikazani na slici 3.5, a koji se ovisno o uvjetima provedbe ciklusa zasićivanja kreću od 80-110 %. Omjeri  $q_B/q_E$  ukazuju na simetričnost krivulja proboja koja je izraženija što je razlika između vrijednosti  $q_B$  i  $q_E$  manja.

Zbrajanjem kapaciteta u točki zasićenja ( $q_E$ ) dobije se da je tijekom devet radnih ciklusa na istom uzorku zeolita ukupno uklonjeno oko 6,208 mmol Zn po jednom gramu zeolita (ili 406 mg Zn).

Dobiveni rezultati ukazuju da prirodni zeolit može efikasno ukloniti cinkove ione iz otpadne vode, pri čemu se isti sloj zeolita nakon regeneracije može ponovno upotrebiti, bez gubitka kapaciteta vezivanja. Pri tom je dobiven efluent u kojem je potpuno uklonjen cink do točke proboja, a koji se kao takav može ponovno upotrijebiti u nekom procesu i time izravno pridonjeti očuvanju vodnog resursa.

## **4. ZAKLJUČCI**

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata provedbe ionske izmjene postupkom u koloni mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Regeneracija cinkom zasićenog zeolita provedena je uzastopno devet puta na istom sloju zeolita. Tipični S-oblik krivulje proboja dobiven za sve cikluse zasićenja i tipičan pik oblik krivulja regeneracije je dobiven za devet uzastopnih ciklusa regeneracije zeolita, a što ukazuje na izvrsne sorpcijske i regeneracijske sposobnosti istog sloja zeolita.
- Tijekom devet ciklusa regeneracije, volumen 36-71 BV regenerirane otopine je bilo potrebno za potpunu regeneraciju zeolita u sloju.
- Volumeni regenerirane otopine potrebni za potpunu regeneraciju sloja su oko 7-13 puta manji od otopine cinka obrađene tijekom devet uzastopnih radnih ciklusa (do točke iscrpljenja). Zbog smanjenog volumena regenerirane otopine u odnosu na volumen otopine obrađene tijekom radnog ciklusa do točke zasićenja, koncentracija cinkovih iona u regeneratu je povećana, što omogućuje da se cinkovi ioni iz regenerirane otopine ponovno koriste u nekom procesu.
- Tijekom devet uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije na istom sloju zeolita nije došlo do smanjenja njegovog kapaciteta zasićenja, što ukazuje da zeolit nije potpuno iscrpljen te da ima sposobnost provođenja još dodatnih ciklusa zasićivanja i regeneracije.
- Tijekom devet radnih ciklusa i ciklusa regeneracije na istom sloju zeolita uklonjeno je ukupno 6,208 mmol Zn (ili 406 mg Zn) po gramu zeolita koji se tijekom regeneracije obnavlja.
- Zbrajanjem volumena otopine cinka obrađene do točke zasićenja, dobiveno je da je ukupno obrađeno 43,99 l otopine cinka na istom sloju zeolita.
- Iz provedenih analiza može se zaključiti kako je zeolit efikasan adsorbent i izmjenjivač koji se može primjenjivati u obradi otpadnih voda opterećenih cinkom za dobivanje efluenta visoke kakvoće čime pridonosi održivom gospodarenju vodama i očuvanju vodnog resursa.

## **5. LITERATURA**

1. D. Mayer, *Voda: od nastanka do uporabe*, Prosvjeta d.o.o., Zagreb, 2004.
2. Važnost vode:  
[http://www.pmf.unizg.hr/\\_download/repository/Geostratesko\\_znacenje\\_pitke\\_vode\\_%2081%29.pdf](http://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/Geostratesko_znacenje_pitke_vode_%2081%29.pdf), 13. rujna 2015.
3. Zakon o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14).
4. D. A. Nolasco, *Energy savings in waste water treatment plants: optimization and modelling*, IWA Workshop, Water and Energy/Water Loss (powerpoint presentation), 2005.
5. M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, *Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u koloni polutanata grafičke industrije*, *Kem. Ind.*, 53 (2004) 449-458.
6. G. Ostojić, M. Blagojević, *Priprema hegemonije u sporovima oko resursa pijaće vode*, *MP 3*, 2001, (str. 360-361).
7. B. Tušar, *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*, Croatia knjiga, Zagreb, 2004.
8. D. Molden, *A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture*, IWMI London, 2007.
9. I. Tomašević, *Program upravljanja raspoloživom vodom za upravljanjem vodnim resursima u poljoprivredi*, *Hrvatske vode*, 22(2014), (str. 361-363).
10. F. Lui, A. Ouedraogo, S. Manghee, A. Danilenko, *A primer on energy efficiency for municipal water and waste water utilities*, ESMAP, Technical Report 001/12.
11. K. Geogres, A. Thornton, R. Sadler, *Transforming waste water treatment to reduce carbone missions*, *Environment Agency*, 2009.
12. R. T. Palaban, F. P. Beretti, *Cation-Exchange Properties of Natural Zeolite*, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg 45 (2001) 453-518.
13. Stilbit: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_8\\_9.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html), 05. listopada 2015.
14. Depoziti prirodnih zeolita: <http://www.inza.unina.it/>, 05. listopada 2015.
15. Structure of zeolite: <http://pixshark.com/zeolite-structure.htm>, 05. listopada 2015.
16. Structure of zeolite:

- [http://www.mdpi.com/sensors/sensors-12-05170/article\\_deploy/html/images/sensors-12-05170f1-1024.png](http://www.mdpi.com/sensors/sensors-12-05170/article_deploy/html/images/sensors-12-05170f1-1024.png), 05. listopada 2015.
17. Structure of zeolite: <http://www.zeoliteguide.com/zeolite-reflect.jpg>, 05. listopada 2015.
18. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. AntoniĆ, C. Kosanović, *Zeolita: svojstva, uporaba, istraživanje*, Kem. Ind. 43 (1994) 475-487.
19. K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš, *Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective Their Use*, Water treatment, Elshorbagy, Walid, Chowdhury, Rezaul Kabir (ur.), Rijeka: InTech, (2013) 81-112.
20. Svjetska proizvodnja zeolita:  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeomyb01.pdf>,  
07. listopada, 2015.
21. M. Ugrina, *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita-analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, Doktorski rad, Split, 2014.
22. M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, J. Perić, *The effect of process parameters on removal of lead from a aqueous solutions using fixed bed of natural zeolite clinoptilolite*, Proceedings of 12<sup>th</sup> International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB 07, K. Grilec (ur.) Zagreb, Croatian Society of Materials and Tribology, 2007, 248-255.
23. 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.