

Ravnoteža sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru

Vučenović, Petra

Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:356736>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKROVIH IONA NA
MODIFICIRANOM GEOPOLIMERU

DIPLOMSKI RAD

PETRA VUČENović

Matični broj: 153

Split, srpanj 2016.

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

RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKROVIH IONA NA
MODIFICIRANOM GEOPOLIMERU

DIPLOMSKI RAD

PETRA VUČENOVIĆ

Matični broj: 153

Split, srpanj 2016.

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

EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER IONS ON
MODIFIED GEOPOLYMER

DIPLOMA THESIS

PETRA VUČENOVIĆ

Parent number: 153

Split, July 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

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

Mentor: dr. sc. Mario Nikola Mužek, znanstveni suradnik
Pomoć pri izradi:

RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKROVIH IONA NA MODIFICIRANOM GEOPOLIMERU

Petra Vučenočić, 153

Sažetak: U ovom diplomskom radu je proučavana sorpcija bakrovih iona na modificiranom geopolimeru u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ($3,458 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $13,627 \text{ mmol dm}^{-3}$, $18,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $23,881 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $29,983 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri stalnoj temperaturi od 300 K, brzini miješanja od 150 okr min^{-1} , u trajanju od 48 h. Korištene su čestice modificiranog geopolimera, sintetiziranog iz letećeg pepela klase F, promjera $d < 90 \text{ }\mu\text{m}$. Dobiveni rezultati ukazuju na porast ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona na modificiranom geopolimeru (q_e) s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e) do određene vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru pri zadanim uvjetima (300 K, 150 okr min^{-1} , 48 h) i ona iznosi $q_{max} = 1,186 \text{ mmol g}^{-1}$. Dobiveni eksperimentalni podatci su testirani Langmuirovom, Hillovom, Bauduovom i Fritz-Schlünderovom adsorpcijskom izotermom. Iako sve odabrane izoterme pokazuju dobro slaganje, ipak Langmuirova adsorpcijska izoterma pokazuje najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima što upućuje na zaključak kako se radi o monomolekularnoj sorpciji bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata na aktivno mjesto homogene površine sorbensa koje može primiti samo jedan atom ili molekulu i ima jednak afinitet prema adsorbatu.

Ključne riječi: modificirani geopolimer, sorpcija, bakar, izoterme.

Rad sadrži: 47 stranica, 16 slika, 6 tablica, 0 priloga, 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Jelica Zelić - član
3. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan. sur. - član-mentor

Datum obrane: 13. srpnja 2016.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Tehnical sciences

Scientific field: Chemical engineering

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

Mentor: dr. sc. Mario Nikola Mužek, research associate

Technical assistance:

EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER IONS ON MODIFIED GEOPOLYMER

Petra Vučenović, 153

Abstract: In this diploma thesis the sorption of copper ions on modified geopolymer depending on various initial concentrations of copper ions solutions ($3,458 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $13,627 \text{ mmol dm}^{-3}$, $18,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $23,881 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $29,983 \text{ mmol dm}^{-3}$) at a constant temperature of 300 K, a stirring speed of 150 rpm, in a period of 48 h was investigated. Particles of modified geopolymer, synthesized from fly ash Class F, with a diameter $d < 90 \text{ }\mu\text{m}$ were used. The results indicated an increase in the equilibrium amount of copper ions sorbed on geopolymers (q_e) with the increase of equilibrium concentration of copper ions in the solution (c_e) to a certain value, which represents the maximum experimental sorption capacity of copper ions on the modified geopolymer in given conditions (300 K, 150 rpm, 48 h) and is $q_{max} = 1,186 \text{ mmol g}^{-1}$. The experimental data obtained are tested using Langmuir, Hill, Baudum and Fritz-Schlünder adsorption isotherms. Although all of the selected isotherms show good agreement, however, Langmuir adsorption isotherm shows the best agreement with the experimental data suggesting that this is a monolayer sorption of copper ions from an aqueous solution of copper(II) nitrate trihydrate on the active site of homogeneous surface of sorbent that can accommodate only one atom or molecule and has the same affinity for the adsorbate..

Keywords: modified geopolymer, sorption, copper, isotherms.

Thesis contains: 47 pages, 16 pictures, 6 tables, 0 contributions, 27 literary references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Jelica Zelić, PhD, full prof. | member |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD | supervisor |

Defence date: July 13th, 2016.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Maria Nikole
Mužeka, znan. sur. u razdoblju od siječnja do lipnja 2016. godine.*

Zahvala

Prvenstveno se želim zahvaliti svom mentoru dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku bez kojeg ovaj diplomski rad ne bi bio moguć, također se želim zahvaliti i izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović te prof. dr. sc. Jelici Zelić koje su svojim stručnim i znanstvenim savjetima pomogle u izradi ovog diplomskog rada.

Posebno se želim zahvaliti svojim roditeljima te baki i djedu koji su me tokom čitavog školovanja podupirali i poticali moju težnju k ostvarenju mojih ciljeva.

Želim se zahvaliti i svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu koji su svojim radom pomogli u stjecanju moga znanja.

I na kraju se želim zahvaliti svim svojim kolegama koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti otopine bakrova(II) nitrata trihidrata u destiliranoj vodi različitih početnih koncentracija.
- Provesti sorpciju bakrovih iona na modificiranom geopolimeru u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj različitih početnih koncentracija bakrova(II) nitrata trihidrata na ravnotežu sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka odrediti sorpcijsku izotermu koja najbolje opisuje ravnotežu sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru.

SAŽETAK

U ovom diplomskom radu je proučavana sorpcija bakrovih iona na modificiranom geopolimeru u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ($3,458 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $13,627 \text{ mmol dm}^{-3}$, $18,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $23,881 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $29,983 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri stalnoj temperaturi od 300 K, brzini miješanja od 150 okr min^{-1} , u trajanju od 48 h. Korištene su čestice modificiranog geopolimera, sintetiziranog iz letećeg pepela klase F, promjera $d < 90 \text{ }\mu\text{m}$. Dobiveni rezultati ukazuju na porast ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona na modificiranom geopolimeru (q_e) s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e) do određene vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru pri zadanim uvjetima (300 K, 150 okr min^{-1} , 48 h) i ona iznosi $q_{max} = 1,186 \text{ mmol g}^{-1}$. Dobiveni eksperimentalni podaci su testirani Langmuirovom, Hillovom, Bauduovom i Fritz-Schlünderovom adsorpcijskom izotermom. Iako sve odabrane izoterme pokazuju dobro slaganje, ipak Langmuirova adsorpcijska izoterma pokazuje najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima što upućuje na zaključak kako se radi o jednoslojnoj sorpciji bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata na aktivno mjesto homogene površine sorbensa koje može primiti samo jedan atom ili molekulu i ima jednak afinitet prema adsorbatu.

Ključne riječi: modificirani geopolimer, sorpcija, bakar, izoterme.

SUMMARY

In this diploma thesis the sorption of copper ions on modified geopolymer depending on various initial concentrations of copper ions solutions (3,458 mmol dm⁻³, 8,034 mmol dm⁻³, 13,627 mmol dm⁻³, 18,034 mmol dm⁻³, 23,881 mmol dm⁻³ i 29,983 mmol dm⁻³) at a constant temperature of 300 K, a stirring speed of 150 rpm, in a period of 48 h was investigated. Particles of modified geopolymer, synthesized from fly ash Class F, with a diameter $d < 90 \mu\text{m}$ were used. The results indicated an increase in the equilibrium amount of copper ions sorbed on geopolymer (q_e) with the increase of equilibrium concentration of copper ions in the solution (c_e) to a certain value, which represents the maximum experimental sorption capacity of copper ions on the modified geopolymer in given conditions (300 K, 150 rpm, 48 h) and is $q_{max} = 1,186 \text{ mmol g}^{-1}$. The experimental data obtained are tested using Langmuir, Hill, Baudu and Fritz-Schlünder adsorption isotherms. Although all of the selected isotherms show good agreement, however, Langmuir adsorption isotherm shows the best agreement with the experimental data suggesting that this is a monolayer sorption of copper ions from an aqueous solution of copper(II) nitrate trihydrate on the active site of homogeneous surface of sorbent that can accommodate only one atom or molecule and has the same affinity for the adsorbate.

Keywords: modified geopolymer, sorption, copper, isotherms.

SADRŽAJ

| | |
|---|-----------|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 3 |
| 1.1. GEOPOLIMERI | 4 |
| 1.1.1. Definicija i građa | 4 |
| 1.1.4. Alkalijski aktivatori..... | 9 |
| 1.1.5. Alkalijska aktivacija letećeg pepela | 9 |
| 1.2. LETEĆI PEPEO | 11 |
| 1.2.1. Klasifikacija letećeg pepela | 12 |
| 1.2.2. Fizikalne karakteristike letećeg pepela..... | 12 |
| 1.2.3. Kemijske karakteristike letećeg pepela | 13 |
| 1.2.4. Mineraloške karakteristike..... | 14 |
| 1.2.5. Primjena letećeg pepela..... | 15 |
| 1.3. IONSKA IZMJENA | 16 |
| 1.3.1. Podjela ionskih izmjenjivača..... | 17 |
| 1.3.2. Svojstva ionskih izmjenjivača | 17 |
| 1.4. ADSORPCIJA | 19 |
| 1.4.1. Adsorpcijske izoterme | 20 |
| 1.5.1. Bakar..... | 23 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 26 |
| 2.1. MATERIJALI | 27 |
| 2.2. INSTRUMENTI | 28 |
| 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA | 31 |
| 2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na modificiranom geopolimeru..... | 31 |
| 2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA | 32 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 33 |
| 3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA | 34 |
| 3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON 48 SATI POMOĆU MATHCADA | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA MODIFICIRANOM GEOPOLIMERU POMOĆU MATHCADA | 35 |
| 3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA | 36 |
| 3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI..... | 38 |
| 4. ZAKLJUČAK | 43 |
| 5. LITERATURA | 45 |

UVOD

Leteći pepeo je nusprodukt sagorijevanja ugljene prašine u termoelektranama. Termoelektrane, koje koriste ugljen kao gorivo, svjetski su izvori energije, a stoga i veliki proizvođači letećeg pepela. Obzirom da velike količine letećeg pepela predstavljaju ozbiljan problem, s aspekta zaštite okoliša, pokušava se pronaći što više načina na koji se leteći pepeo može iskoristiti. Njegova osnovna primjena je u cementnoj industriji, no ima i korisna svojstva za mnoge vrijedne primjene kao što je alkalijska aktivacija alumosilikatnih materijala, tzv. „geopolimera“, koji pronalaze primjenu i u konstrukcijskim materijalima koji zahtijevaju visoku ranu čvrstoću, otpornost na kiseline, stabilnost i izdržljivost te za imobilizaciju toksičnog i radioaktivnog otpada.

Imobilizacijskim tehnikama se uklanjaju velike količine teških metala i radioaktivnih otpada. S obzirom da su geopolimeri amorfni ekvivalenti zeolitima ne čudi činjenica da se istražuje i mogućnost njihove primjene za imobilizaciju i stabilizaciju niske razine radioaktivnog otpada, kao i teških metala upravo zbog njihove niske cijene, fleksibilnosti i dugotrajnosti.¹⁻³

U ovom diplomskom radu je istraživana upotreba pripremljenog modificiranog geopolimernog materijala kao sorbensa za uklanjanje bakrovih iona iz vodene otopine pri stalnoj temperaturi.

1. OPĆI DIO

1.1. GEOPOLIMERI

1.1.1. Definicija i građa

Prema J. Davidovitsu, geopolimeri su polimerni, anorganski, čvrsti materijali, nezapaljivi pri visokim temperaturama. U prisutnosti alkalijskih aktivatora, procesom geopolimerizacije, očvršćuju pri niskim temperaturama.⁴ Sastavljeni su od 3D (trodimenzionalne) polimerne mreže Si-O-Si sa SiO₄ i AlO₄ – tetraedrima, koji su povezani preko zajedničkih kisikovih atoma, a njihova se građa može prikazati sljedećom empirijskom formulom:

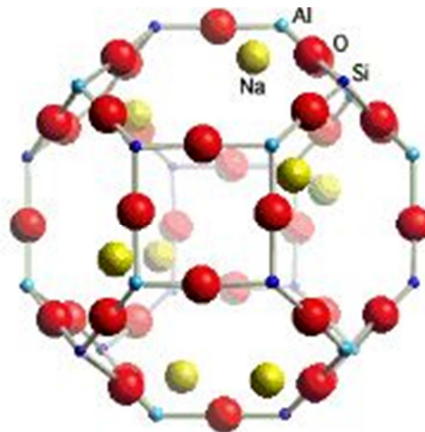


gdje je: M – alkalijski kation (Na⁺, K⁺, Ca⁺)

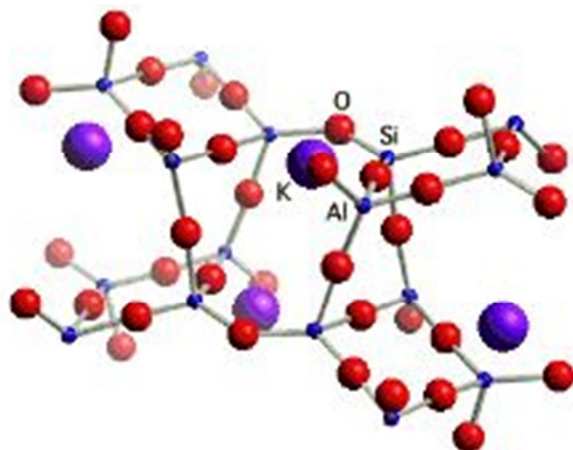
n – stupanj polikondenzacije

z – 1, 2, 3 (omjer Si/Al).

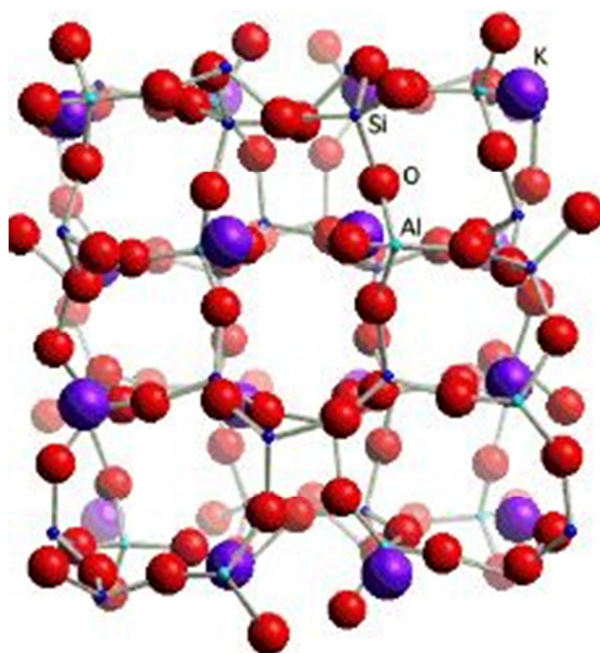
Prisutni kationi (Na⁺, K⁺, Ca⁺) neutraliziraju negativni naboj aluminijske tetraedarske koordinacije. Omjer Si/Al određuje svojstva i područje primjene. Pojam poli(sialati) odnosi se na kemijske spojeve na bazi alumosilikata. To su lančasti i prstenasti polimeri koji se sastoje od Si⁴⁺ i Al³⁺ u tetraedarskoj koordinaciji s kisikom. Oni tvore amorfnu do polukristalnu strukturu. Lance i prstene međusobno povezuju sialatni mostovi. Sialat je kratica za silicijev oksid(okso)-aluminij. Slike 1.1. – 1.3. prikazuju moguće geopolimerne strukture.



Slika 1.1. Natrij-poli(sialat).⁵



Slika 1.2. Kalij-poli(sialat).⁵

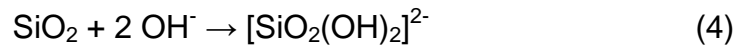
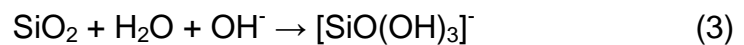
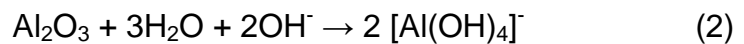


Slika 1.3. Kalij-poli(sialat-silokso).⁵

1.1.2. Mehanizam geopolimerizacije

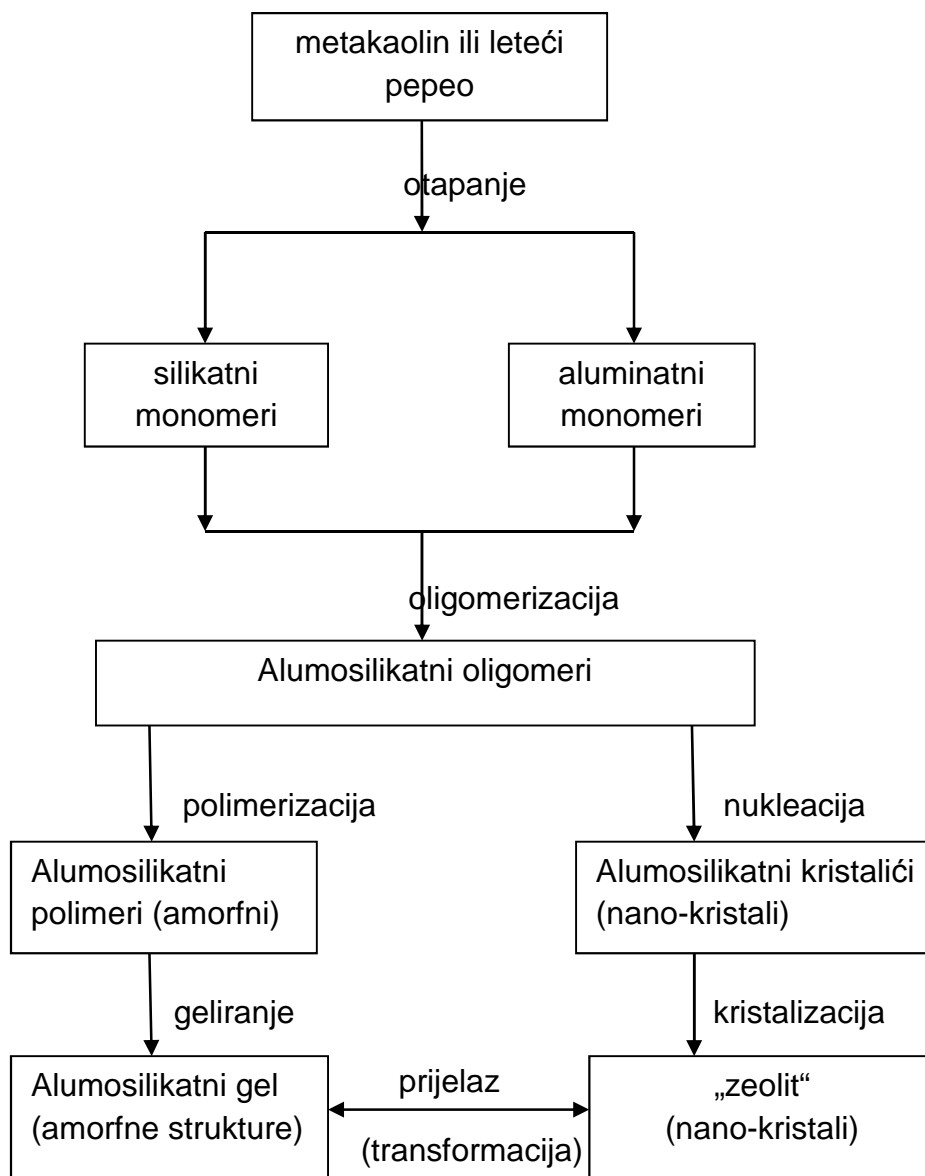
Geopolimeri se mogu sintetizirati alkalijskom aktivacijom sirovina bogatih SiO_2 i Al_2O_3 komponentama. Općenito, mehanizam geopolimerizacije se sastoji od otapanja Al i Si u alkalijskom mediju, orijentacije otopljenih vrsta, polikondenzacije i stvaranja trodimenzionalne mreže alumosilikatne strukture.⁶

Otapanje i hidroliza alumosilikatnih materijala u sustavima s visokim pH vrijednostima mogu se prikazati sljedećim jednadžbama:



Ovisno o koncentraciji Si u sustavu kondenzacija se može odvijati između silikatnih i aluminatnih vrsta. U smijesi s niskim omjerom Si/Al (do 1), prevladava kondenzacija između silikatnih i aluminatnih vrsta, pri čemu nastaju poli(sialatne) polimerne strukture kao glavni produkt. Ako je omjer Si/Al veći od 1, silikatne vrste nastale hidrolizom SiO_2 , međusobno kondenziraju stvarajući oligomerne silikatne vrste, kao glavni produkt. One nastavljaju kondenzirati s $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ionima pri čemu nastaje sialatna veza, dajući čvrstu trodimenzionalnu mrežu načinjenu od poli(sialat-siloksa) i poli(sialat-disiloksa). Brzina kondenzacije između silikatnih vrsta je sporija od one između aluminatnih i silikatnih vrsta.⁷

J. L. Provis i J. S. J. van Deventer su izradili model odvijanja geopolimerizacije koji je dosad pokazao dobro slaganje s eksperimentalnim podacima, a koji je prikazan na slici 1.4.⁸



Slika 1.4. Model geopolimerizacije.⁸

Slika 1.4. prikazuje redoslijed odvijanja pojedinih reakcija i ravnoteže između pojedinih vrsta u sustavu. Reakcija može teći u dva smjera: u jednom produkt ima kristalnu (strukturno uređenu), dok u drugom ima amorfnu (neuređenu) građu. Dvostrukom strelicom je prikazana mogućnost prijelaza amorfne u kristalnu fazu i obrnuto. Taj je prijelaz uglavnom spor, a ovisi o uvjetima obrade nastalog produkta te o sastavu početne smjese.

Svojstva geopolimera, odnosno konačnog produkta reakcije geopolimerizacije ovise o svojstvima, sastavu i kemijsko-fizikalnim karakteristikama polaznog materijala.

1.1.3. Sirovine za dobivanje geopolimera

Za sintezu geopolimera se koriste sirovine koje se mogu aktivirati alkalijama (sadrže dovoljnu količinu reaktivnog Si i Al) te alkalijski aktivatori.

Kao sirovine najviše se koriste:⁹

- kaolinske gline
- metakaolinit
- leteći pepeo
- troska visoke peći
- smjesa prethodno navedenih sirovina u različitim kombinacijama.

Prema sastavu, polazne sirovine se mogu podijeliti u dvije grupe:

1. sirovine koje u svom sastavu sadrže značajnu količinu kalcija, a kao glavni produkt nastaju CSH faze (troska visoke peći i dr.).
2. sirovine s relativno visokim udjelom silicija i aluminija i malom ili nikakvom prisutnošću kalcija, a kao glavni produkt nastaje materijal polimernog karaktera, visoke čvrstoće i strukture slične zeolitu. Ove se sirovine najčešće koriste za geopolimerizaciju.¹⁰

Poželjno je da sirovine za pripremu geopolimera posjeduju određena svojstva, a ta svojstva su: udio reaktivnog SiO₂, udio amorfne faze, veličina i finoća čestica te količina primjesa (kalcij, željezo itd). Toplinskom obradom se narušava kristalna građa materijala i nastaju amorfne faze pa je time i aktivnost obrađene sirovine veća nego li one u prirodi. Reaktivni SiO₂ predstavlja glavnu komponentu u sirovini i glavni je sastojak rešetke koja nastaje kao produkt alkalijske aktivacije.

1.1.4. Alkalijski aktivatori

Alkalijski aktivatori se mogu podijeliti u šest grupa:¹¹

- hidroksidi, MOH
- soli slabih kiselina, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4
- silikati, $M_2O \cdot nSiO_2$
- aluminati $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- alumosilikati $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
- soli jakih kiselina M_2SO_4 .

M predstavlja alkalijski kation.

Korišteni alkalijski aktivator ima jednak učinak kao i sirovina na utjecaj mehanizma odvijanja reakcije te na svojstva dobivenih produkata.

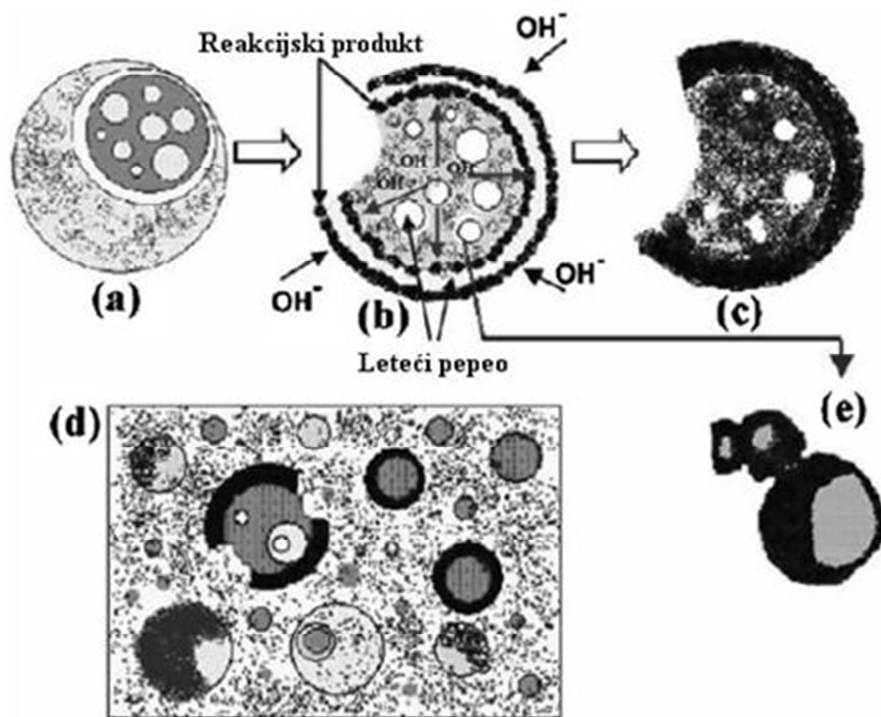
Obzirom da se alkalijska aktivacija može odvijati samo u jako lužnatom mediju, ove se tvari još nazivaju i „alkalijski aktivatori“. Najčešće se koriste NaOH i KOH kao alkalijski aktivatori u kombinaciji s natrijevim ili kalijevim vodenim staklom (Na_2SiO_3 i K_2SiO_3).

1.1.5. Alkalijska aktivacija letećeg pepela

Alkalijska aktivacija letećeg pepela kemijski je proces u kojem amorfna komponenta letećeg pepela reagira s određenim alkalijskim aktivatorom (najčešće vodenim staklom), nakon čega se smjesa toplinski obrađuje te nastaju čvrsti produkti.

Konačna struktura i fizikalna svojstva čvrstih produkata ovise o kemijskom sastavu početnog materijala, prirodi i koncentraciji alkalijskog aktivatora.

Proces očvršćivanja alkalijski aktiviranog letećeg pepela uz vodeno staklo kao aktivator, rezultira nastankom reakcijskog produkta sličnog gelu, koji čestice pepela drži zajedno. Model alkalijske aktivacije letećeg pepela je prikazana na slici 1.5.¹²



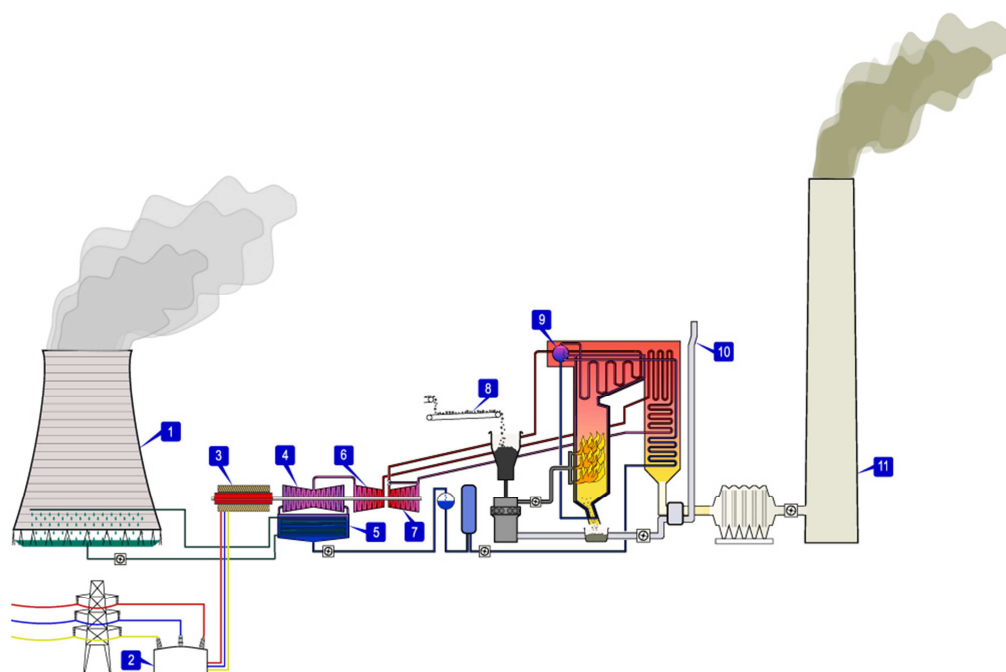
Slika 1.5. Model alkalijske aktivacije letećeg pepela.¹³

Oznake na slici:

- (a) - čestice letećeg pepela prije aktivacije,
- (b) - početak aktivacije na površini čestice,
- (c) - nastajanje produkta reakcije na površini i u unutrašnjosti čestice letećeg pepela,
- (d) - morfologija nastalog produkta (neizreagirane čestice letećeg pepela, "napadnute" čestice koje su zadržale svoj sferičan oblik, reakcijski produkti i dr.),
- (e) - daljnji proces je kontroliran difuzijom kroz sloj nastalih produkata reakcije aktivacije.

1.2. LETEĆI PEPEO

Leteći pepeo nastaje kao nusprodukt u termoelektranama koje kao gorivo koriste ugljen (slika 1.6.). Kada prethodno samljevjeni ugljen u peći dođe u zonu visoke temperature, (1000-1600) °C, hlapljive tvari i organski ostatak sagore, dok mineralna onečišćenja iz ugljena (kvarc, gline, feldspati) čine nesagoreni ostatak. Taj se nesagoreni ostatak brzim transportom u zonu niže temperature solidificira u obliku kuglastih čestica. Dio se mineralnog ostatka nakuplja kao pepeo donjeg ložišta, dok veći dio sagorjivni plinovi povlače za sobom čime frakcioniraju finije od grubljih čestica. Upravo se taj dio pepela kojeg sagorjivni plinovi odnose naziva leteći pepeo. Leteći pepeo se ne otpušta u atmosferu već se zadržava elektrostatskim filtarskim uređajima.¹⁴



Slika 1.6. Shema tipične termoelektrane ložene ugljenom. Oznake na slici: 1-rashladni toranj, 2-transformator, 3-električni generator, 4-niskotlačna parna turbina, 5-kondenzator, 6-srednjotlačna parna turbina, 7-visokotlačna parna turbina, 8-transportna traka za ugljen, 9-parni kotao, 10-usis zraka za sagorijevanje, 11-dimnjak.¹⁴

Godišnja emisija letećeg pepela u svijetu varira. Trenutna godišnja proizvodnja iznosi oko 600 milijuna tona pepela, od čega (75-80)% otpada na leteći pepeo.

Odlaganje tako velike količine letećeg pepela predstavlja ozbiljan ekološki problem budući je leteći pepeo obogaćen potencijalno toksičnim tragovima elemenata iz otpadnih plinova.¹⁵

1.2.1. Klasifikacija letećeg pepela

Prema američkoj normi specifikaciji ASTM C 618, leteći pepeli se mogu podijeliti u dvije glavne grupe:

- Leteći pepeli s niskim sadržajem CaO (manje od 5 mas. %), klasa F: pepeli dobiveni od antracitnog i bitumenskih ugljena,
- Leteći pepeo s visokim sadržajem CaO (15 – 40 mas. %), klasa C: dobivaju se od lignita ili ugljena lošije kvalitete.¹⁴

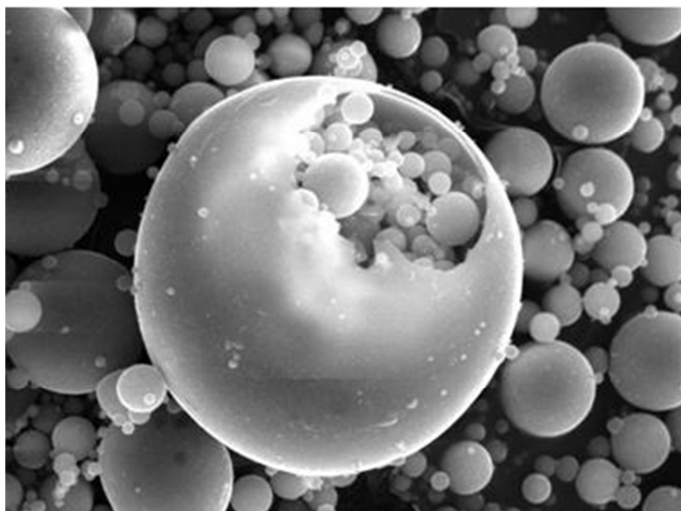
Prema europskoj normi EN 450 (1994), razlikuju se sljedeće vrste letećeg pepela:

- Leteći pepeo s niskim sadržajem CaO ($\text{CaO} \leq 5$ mas. %), klasa V
- Leteći pepeo s visokim sadržajem CaO ($\text{CaO} \geq 15$ mas. %), klasa W.¹⁴

1.2.2. Fizikalne karakteristike letećeg pepela

Najvažnije karakteristike letećeg pepela su:

- Veličina čestica: čestice letećeg pepela su kuglastog oblika, a veličina ima se kreće od ispod 1 μm do 150 μm (slika 1.7.).
- Gustoća: nije ujednačena te iznosi od 2,0 do preko 2,85 kg dm^{-3} . Leteći pepeo klase F ima veću gustoću od onog klase C.
- Pucolanska aktivnost: svojstvo letećeg pepela da reagira s kalcijevim oksidom u prisustvu vode. Ovisi o finoći čestica, kemijskom i mineraloškom sastavu letećeg pepela, sadržaju nesagorenog ugljika te o gubitku žarenjem.
- Vlažnost: važno je da se pri transportu i skladištenju letećeg pepela održi stalna i niska vlažnost jer povećanje vlažnosti može dovesti do otvrdnjivanja letećeg pepela uslijed hidratacije njegovih cementnih komponenata.¹⁶



Slika 1.7. SEM snimka čestica letećeg pepela.¹⁷

1.2.3. Kemijske karakteristike letećeg pepela

Kemijska svojstva letećeg pepela u najvećoj mjeri ovise o svojstvima upotrijebljenog ugljena, a to mogu biti antracit, bitumen, sub-bitumen, lignin (tablica 1.1.). Oni se razlikuju po toplinskoj vrijednosti, kemijskoj strukturi, sadržaju pepela i geološkom podrijetlu. Također, utjecaj imaju i korištene tehnike za skladištenje i rukovanje.

Tablica 1.1. Prosječna vrijednost kemijskog sastava letećeg pepela¹⁴

| | Leteći pepeo od antracitnog ili bituminoznog ugljena mas. % | Leteći pepeo od lignita ili ugljena lošije kvalitete mas. % |
|------------------------------------|--|--|
| SiO₂ | 48 | 38 |
| Al₂O₃ | 28 | 22 |
| Fe₂O₃ | 9 | 4 |
| CaO | 4 | 24 |
| MgO | 2 | 5 |
| SO₃ | 1 | 3 |
| Gubitak žarenjem | 5 | 1 |

Klasa F mora sadržavati udio oksida željeza, silicija i aluminijskog minimalno 70 mas. %, dok klasa C zahtjeva minimalno 50 mas. %. Udio SO₃ u letećem pepelu mora iznositi najviše 5 mas. % (tablica 1.2.).

Tablica 1.2. Propis kemijskog sastava letećeg pepela, prema ASTM C 618.¹⁴

| Sadržaj, mas. % | Leteći, pepeo klasa F | Leteći pepeo, klasa C |
|--|--------------------------|--------------------------|
| (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) najmanje | 70,0 | 50,0 |
| SO ₃ najviše | 5,0 | 5,0 |
| Vlaga najviše | 3,0 | 3,0 |
| Gubitak žarenjem najviše | 6,0 | 6,0 |

1.2.4. Mineraloške karakteristike

Mineraloški sastav letećeg pepela ponajviše ovisi o vrsti i kakvoći upotrijebljenog ugljena. U specifikacijama za leteći pepeo ističu se dvije značajke: veličina čestica i sadržaj pucolanski aktivnog SiO₂, odnosno sadržaj kalcijeva oksida. Prema tim značajkama se određuje je li neki leteći pepeo uporabljiv za danu namjenu.¹⁴

Glavne kristalne komponente u letećem pepelu s niskim sadržajem CaO su alfa-kvarc, mulit, silimanit, hematit te magnetit (utvrđeno rendgenskom difrakcijom). Kristalne komponente su pri sobnoj temperaturi slabo reaktivne te je zbog toga i leteći pepeo s niskim sadržajem CaO slabo reaktivan. Leteći pepeo s visokim sadržajem CaO može sadržavati i znatnu količinu MgO, sulfata i alkalija. Kristalnim komponentama ove grupe pepela pripada i trikalcijev aluminat, C₃A koji je najreaktivniji mineral među sastojcima portlandskog cementa. Obzirom da je većina minerala u letećem pepelu klase C reaktivno, takvi pepeli imaju samostalna hidraulična svojstva.¹⁴

1.2.5. Primjena letećeg pepela

Najviše letećeg pepela zbrinjava cementna industrija. On se upotrebljava kao zamjenski dodatak cementu, a u cementnim kompozitima ima dvojaku ulogu: kemijsku (sudjeluje u pucolanskoj reakciji) te fizikalnu (djeluje kao punilo i kao nukleacijsko mjesto).¹⁵

Leteći se pepeo koristi i kao adsorbens za čišćenje dimnih plinova. U tom se smislu koristi za suho uklanjanje sumpora, a predložen je i za uklanjanje NO_x iz dimnih plinova. Istraživanja su pokazala da posjeduje mogućnost adsorpcije elementarne žive te se može koristiti za adsorpciju teških metala iz otpadnih voda.¹⁵

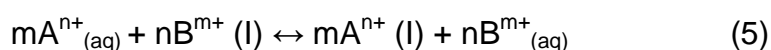
Osim navedenog, leteći se pepeo može koristiti i za sintezu zeolita zbog visokog sadržaja reaktivnih faza (alumosilikatnog stakla) i velike specifične površine.¹⁵

1.3. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena je proces u kojem se međusobno izmjenjuju ioni između krute faze (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (otopine elektrolita). Prilikom ionske izmjene ionski izmjenjivač se ne mijenja.

Osnovna struktura ionskog izmjenjivača je trodimenzionalni kostur na kojem su fiksirani nepokretni ioni s pozitivnim ili negativnim nabojem. Elektroneutralnost kostura s nepokretnim ionima se održava pokretnim ionima suprotnog naboja (protuioni) koji se nalaze unutar izmjenjivača i mogu se zamijeniti s ionima istog naboja iz otopine elektrolita. Ta izmjena se odvija u stehiometrijskom omjeru, prema tome nema promjene ukupne koncentracije elektrolita ni u otopini, ni u izmjenjivaču, samo će se promijeniti sastav elektrolita.¹⁸

Ionski izmjenjivači su kruti makromolekularni polielektroliti. U dodiru s otopinom elektrolita protuioni se zamjenjuju s ionima jednakog naboja iz otopina:



gdje je:

A – izmjenjivi ioni iz otopine

B – protuion izmjenjivača

aq – odnosi se na kapljevitost fazu

I – ionski izmjenjivač.

Proces ionske izmjene je reverzibilan.

Sposobnost ionske izmjene pokazuje niz prirodnih i sintetskih, organskih i anorganskih tvari. Prirodni i sintetski anorganski izmjenjivači su alumosilikati (zeoliti).

1.3.1. Podjela ionskih izmjenjivača

Prema vrsti naboja koji izmjenjuju, ionski se izmjenjivači mogu podijeliti na anionske i kationske ionske izmjenjivače.

Anionski izmjenjivači

Ovisno o stupnju disociranosti aktivne grupe dijele se na:

- a) Slabo bazične – izmjenjuju vlastite OH^- ione s anionima jakih kiselina iz otopine (kloridnim, sulfatnim i nitridnim ionima),
- b) Jako bazične – izmjenjuju vlastite OH^- ione s anionima jakih i slabih kiselina (karbonatnim i silikatnim ionima).

Kationski izmjenjivači

Ovisno o stupnju disociranosti aktivnih grupa dijele se na :

- a) Slabo kisele – izmjenjuju vlastite H^+ ione s kationima iz otopine koji su vezani za anion slabe kiseline (hidrogenkarbonatni ioni),
- b) Jako kisele – izmjenjuju vlastite H^+ ione sa svim kationima iz otopine koji su vezani za hidrogenkarbonatni, kloridni, nitridni i sulfatni ion,
- c) Neutralne – izmjenjuju vlastiti Na^+ ion sa svim kationima iz otopine, osim Na^+ , a koji su vezani za hidrogenkarbonatni, sulfatni i nitratni ion. Pri tome ih prevode u natrijeve soli.¹⁹

1.3.2. Svojstva ionskih izmjenjivača

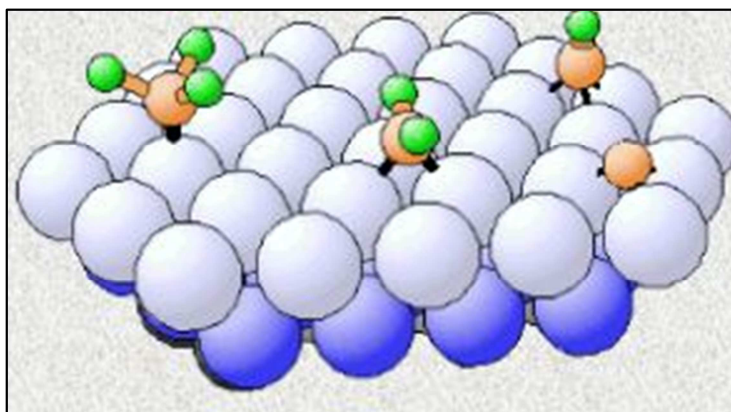
- Kapacitet izmjenjivača - predstavlja kvantitativno mjerilo sposobnosti ionske izmjene, a označava količinu protuiona koju izmjenjivač može izmijeniti. Razlikuju se ukupni i korisni kapacitet ionske izmjene. Ukupni se kapacitet odnosi na ukupnu količinu protuiona koju jedinična količina izmjenjivača može izmijeniti, dok je koristan kapacitet dio ukupnog kapaciteta koji se iskorištava u određenoj primjeni.
- Bubrenje - prodiranjem otapala u pore suhog izmjenjivača elastični se kostur izmjenjivača rasteže, pri čemu se više ili manje povećava volumen izmjenjivača.

- Selektivnost izmjenjivača - svojstvo prema kojem izmjenjivač različite ione u otopini elektrolita veže različitom jačinom. Selektivnost ovisi o prirodi iona i izmjenjivača te o sastavu otopine.
- Brzina ionske izmjene - brzina kojom se odvija ionska izmjene vrlo je važan čimbenik u praktičnoj primjeni izmjenjivača. U izmjeni iona se razlikuju tri procesa: difuzija iona kroz difuzijski sloj, difuzija iona unutar izmjenjivača te zamjena protuiona. Ukupna brzina izmjene ovisi o najsporijem procesu.¹⁹

1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija predstavlja sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopine formirajući pri tome na površini molekularni ili atomski film koji se naziva adsorbat.

Adsorpcija se zbiva u mnogim prirodnim i biološkim procesima te u mnogim kemijskim sustavima, a također je raširena i u industriji. Koristi se u analitičkoj kemiji, za pročišćavanje vode, pročišćavanje plinova i otopina, za sušenje itd.²⁰ Na slici 1.8. je prikazan shematski prikaz adsorpcije amonijaka na površinu metala.



Slika 1.8. Shematski prikaz adsorpcije amonijaka na metal.²¹

U načelu postoje dva načina na koja se molekule iz fluidne faze mogu vezati na površinu čvrstih tijela, odnosno razlikuju se dvije vrste adsorpcije:

- Fizička adsorpcija (fizisorpcija)
- Kemijska adsorpcija (kemisorpcija).

Fizička adsorpcija

Molekule adsorbata se na površini čvrstog tijela drže tzv. Van der Waalsovima silama. Pri fizičkoj adsorpciji razvija se mala količina topline u usporedbi s kemijskom adsorpcijom. Ova je adsorpcija vrlo brza, osim ako je površina adsorbensa u uskim kapilarama, reverzibilna je i višeslojna.²⁰

Kemijska adsorpcija

Molekule adsorbata s molekulama adsorbensa reagiraju i daju kemijski spoj. Veze koje se uspostavljaju između adsorbata i adsorbensa kod kemisorpcije su puno jače nego kod fizisorpcije. Kemijska adsorpcija zna biti vrlo brza, no u pravilu je spora obzirom da joj je energija aktivacije visoka pa je zbog toga i uglavnom ireverzibilna. Za razliku od fizisorpcije je jednoslojna.²⁰

Maksimalna količina adsorbata koja se može vezati na površinu određene količine adsorbensa ovisi o: prirodi adsorbensa, temperaturi i tlaku plinovitog adsorbata ili koncentraciji otopljenog adsorbata.

1.4.1. Adsorpcijske izoterme

Prilikom adsorpcije molekule otopljene tvari prelaze iz tekuće faze na površinu krute faze adsorbensa sve dok se ne uspostavi ravnotežno stanje, a koje je definirano izotermnim krivuljama pri stalnoj temperaturi. Adsorpcijske izoterme prikazuju ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa i koncentracije otopljene tvari u otopini.

1.4.1.1. Langmuirova izoterma

Ova je izoterma razvijena za opisivanje adsorpcije plina na kruti aktivni ugljen, ali se primjenjuje i na sorpciju tekuće-kruto.²²

Langmuirova izoterma definirana je sljedećom formulom:

$$q_e = \frac{q_{max} \times K_L \times c_e}{1 + K_L \times c_e} \quad (6)$$

gdje je :

q_e - količina adsorbata u ravnoteži, mmol g⁻¹

q_{max} - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g⁻¹

K_L - Langmuirova konstanta

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm⁻³.

1.4.1.2. Hillova izoterma

Ovaj model pretpostavlja da je adsorpcija zajednički fenomen, sa sposobnosti vezanja liganda na jednom mjestu na makromolekuli, koji može utjecati na različita mjesta vezanja na istoj makromolekuli. Ova se izoterma može prikazati sljedećom jednačkom:²²

$$q_e = \frac{q_{max} \times c_e^{b_H}}{a_H + c_e^{b_H}} \quad (7)$$

gdje je:

q_{max} - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g⁻¹

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm⁻³

b_H i a_H - Hillove konstante.

1.4.1.3. Bauduova izoterma

Predstavlja modificiranu Langmuirovu izotermu, a može se prikazati jednačkom:²²

$$q_e = \frac{q_{max} \times b_0 \times c_e^{(1+x+y)}}{1 + b_0 \times c_e^{(1+x)}} \quad (8)$$

gdje je:

q_{max} - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g⁻¹

b_0 , x , y - Bauduove konstante.

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm⁻³.

Model je ispravan samo ako su $(1+x+y)$ i $(1+x) < 1$.

1.4.1.4. Fritz-Schlünderova izoterma

Fritz-Schlünderova izoterma se može prikazati sljedećom formulom:²²

$$q_e = \frac{q_{max} \times K_1 \times c_e^{m_1}}{1 + K_2 \times c_e^{m_2}} \quad (9)$$

gdje je:

q_{max} - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g⁻¹

K_1 , K_2 , m_1 i m_2 - Fritz-Schlünderove konstante

c_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm⁻³.

Model je ispravan samo ako su m_1 i $m_2 \leq 1$.

1.5. TEŠKI METALI

U teške metale spadaju oni metali čija je relativna gustoća veća od 5 g cm^{-3} . Teški se metali mogu podijeliti na:

- Esencijalne mikroelemente (Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, Ni)
- Potencijalno toksične neesencijalne (Cd, Cr, Pb, Hg, As).

Većina ovih elemenata u tragovima je neophodna za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov nedostatak dovodi do ozbiljnih poteškoća u funkcioniranju cjelokupnog organizma (npr. anemija kod manjka željeza, dijabetes kod manjka kroma, problemi u rastu kod manjka nikla itd.).²³

Povišena koncentracija teških metala također dovodi do oboljenja. Može uzrokovati autoimuna oboljenja pri čemu se stvaraju protutijela koja „napadaju“ organizam, umjesto da ga „brane“. Primjeri takvog oboljenja su različite vrste alergija, smetnja u normalnom funkcioniranju žutog tijela jajnika itd.

Pretpostavlja se da teški metali utječu i na metabolizam cinka pri čemu izazivaju njegov manjak koji se očituje u poremećaju rada štitnjače, hipofize, nadbubrežne žlijezde te jajnika i testisa. Kod žive, olova, arsena, kadmija i molibdena je dokazano da u većim količinama pokazuju toksično djelovanje.²³

Teški metali su značajne sirovine i u industriji te su neophodni u poljoprivredi, no većina ih je značajan zagađivač životne sredine. Pitanje toksičnosti je zapravo pitanje same količine.

Onečišćenje okoliša teškim metalima može biti prirodnog ili antropogenog podrijetla. Prirodni izvori onečišćenja su: raspadanje vulkanskih i metamorfnih stijena, raspadanje biljnih i životinjskih ostataka, precipitacija ili atmosferska dekompozicija čestica koje su u zrak dospjele vulkanskom aktivnošću, erozijom vjetra itd. Antropogeni izvori onečišćenja su: spaljivanje kućnog i komunalnog otpada, transport, industrijske djelatnosti, proizvodnja energije u hidroelektranama i termoelektranama, poljoprivreda, rudarstvo itd.

Teški metali u vidu fine prašine dospijevaju u atmosferu odakle se talože u vodama i tlu. U vodi se u obliku teško topivih karbonata, sulfida ili sulfata talože na dno vodene površine. U tlo mogu dospjeti i putem kiselih kiša ili putem čađe. Za takvo onečišćenje je odgovorna isključivo ljudska djelatnost.

Teški metali u čvrstom stanju nisu previše opasni, no izuzetno su opasni u vidu iona (kationa) ako se vežu na tiolne (-SH) grupe enzima. Vrlo su opasni i za vodeni svijet jer imaju sposobnost akumulacije u vodenim organizmima.

1.5.1. Bakar

1.5.1.1. Svojstva bakra

Bakar (slika 1.9.) je metal svijetlosmeđe boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke. Najvažnija svojstva bakra prikazana su u tablici 1.3. Nije polimorfan. U čistom je stanju relativno mekan te vrlo žilav i rastezljiv. Lako se kuje, valja na vruće i na hladno te se lako izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Odličan je vodič struje i topline. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem utjecaju atmosferilija dobiva zeleno bijelu patinu (malahit) koji ga štiti od daljnje oksidacije. Zbog pozitivnog redoks potencijala bakar se ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Dobro se otapa u nitratnoj kiselini i zlatotopci te pri zagrijavanju u koncentriranoj sulfatnoj kiselini. Zagrijavanjem na zraku bakar vrlo lako prelazi u crni bakrov(II) oksid i obrnuto. Tekući bakar je svijetlozelene boje te ima sposobnost upijati plinove (O₂, H₂, N₂, CO, CO₂, SO₂, H₂O itd.).²⁴

Tablica 1.3. Fizikalna i kemijska svojstva bakra²⁴

| | |
|---|--|
| Atomski broj | 29 |
| Relativna atomska masa | 63,546 |
| Gustoća | 8,92 g cm ⁻³ |
| Temperatura tališta | 1083 °C |
| Točka ključanja | 2310 °C |
| Specifični otpor | 0,017 Ω mm ² m ⁻¹ |
| Specifični toplinski kapacitet (pri 25°) | 24,440 J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| Tvrdoća (po Mohsovoj skali) | 3,0 |
| Toplina taljenja | 13,26 KJ mol ⁻¹ |
| Toplina isparavanja | 300,4 KJ mol ⁻¹ |



Slika 1.9. Grumen bakra.²⁵

1.5.1.2. Dobivanje bakra

Bakar se uglavnom dobiva iz ruda bakra, vrlo rijetko iz olovnog kamena i iz ruda nikla. U prirodi se bakar nalazi u obliku minerala i kao samostalan metalni bakar. Bakar gradi više od 240 minerala, od kojih samo neki imaju industrijski značaj, stvarajući ležišta bakrenih ruda. Bakrene rude se dijele na:²⁴

- Sulfidne rude koje sačinjavaju sljedeći minerali: halkozin (Cu_2S), kovelin (CuS), bornit (Cu_5FeS_4), halkopirit (CuFeS_2), enargit ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_5$),
- Oksidne rude s mineralima: kuprit (Cu_2O), tenorit (CuO),
- Karbonatne rude s mineralima: malahit [$\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$], azurit [$2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$],
- Sulfatne rude s mineralima: halkantit ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i brohantit [$2\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$],
- Silikatne rude: hrizokol ($\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Sadržaj bakra u rudama obično je nizak. Najveća količina bakra se dobije iz ruda s 0,5 do 2% bakra, stoga se prethodno mora koncentrirati uklanjanjem jalovine. Koncentriranje se vrši flotacijom. Sitno samljevena ruda se pomiješa s većom količinom vode u kojoj se nalazi sredstvo za pjenjenje (posebna vrsta ulja). Ruda zaostaje u površinskom pjenjećem sloju, a jalovina tone na dno.

Daljnijim se postupkom izdvaja ulje i vraća natrag u proces flotacije dok nastali koncentrat ide na daljnju obradu. Mehanička priprema rude obuhvaća: drobljenje, klasiranje, sušenje, briketiranje i miješanje rude s talioničkim dodatcima. Kemijska priprema se svodi na žarenje i podešavanje sastava talioničkog dodatka.²⁴

1.5.1.3. Spojevi bakra

Spojevi bakra se proizvode u znatno manjoj mjeri od metalnog bakra. Potrošnja bakra kao metala 20 je puta veća od potrošnje bakra u spojevima. Spojevi bakra dobivaju se gotovo isključivo iz metala, direktno ili indirektno preko drugih spojeva. Upotrebljavaju se u većoj količini kao fungicidi u poljoprivredi i vinogradarstvu. Koriste se i kao pigmenti, lijekovi, katalizatori u kemijskoj industriji, u industriji stakla i keramici itd.

Najvažniji spojevi bakra su: modra galica, bakreni oksiklorid i bakreno vapno.²⁴

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- Modificirani geopolimer promjera čestica < 90 μm (slika 2.1.)



Slika 2.1. Usitnjene čestice modificiranog geopolimera.

Uzorak modificiranog geopolimera se pripremi miješanjem određene količine letećeg pepela s 16 M otopinom NaOH i otopinom natrijeva silikata. Omjer otopina/pepeo je 0,4, a da bi se postigla dobra miješljivost dodaje se i voda. Međutim, kako se u ovom slučaju radi o modificiranom geopolimeru, umjesto vode se dodaje vodena otopina olovovog(II) nitrata u količini od 0,1 % u odnosu na ukupnu masu veziva. Nakon dodatka svih komponenti geopolimerna pasta se počinje formirati. Smjesa se potom miješa 10-15 minuta te ulijeva u polipropilenske cilindrične spremnike uz stalno miješanje. Spremnici su hermetički zatvoreni kako bi se spriječilo isparavanje vlage. Svježa pasta se toplinski obrađuje na 85°C, 24 sata u peći. Nakon termičke obrade drži se na sobnoj temperaturi 3 dana. Dobiveni geopolimer se potom izvadi iz spremnika te ispere barem tri puta kako bi se uklonio višak alkalijskog aktivatora. Nakon što se osuši, geopolimer se usitni i prosije na čestice veličine < 90 μm .²⁶

- Bakrov(II) nitrat trihidrat: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (slika 2.2.)



Slika 2.2. Bakrov(II) nitrat trihidrat.²⁷

2.2. INSTRUMENTI

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



Slika 2.3. Vodena kupelj s trešnjom.

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.4.).



Slika 2.4. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 20.

2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija

data :=

| | 0 | 1 | 2 |
|---|---|------|-------|
| 0 | 0 | 1.1 | 0.011 |
| 1 | 0 | 2.5 | 0.031 |
| 2 | 0 | 5.8 | 0.069 |
| 3 | 0 | 9.2 | 0.11 |
| 4 | 0 | 14.9 | 0.177 |
| 5 | 0 | 20.1 | 0.241 |
| 6 | 0 | 35 | 0.411 |
| 7 | 0 | 59.6 | 0.701 |
| 8 | | | |
| 9 | | | |

$x := \text{data}^{(1)}$

$y := \text{data}^{(2)}$

Linearna regresija

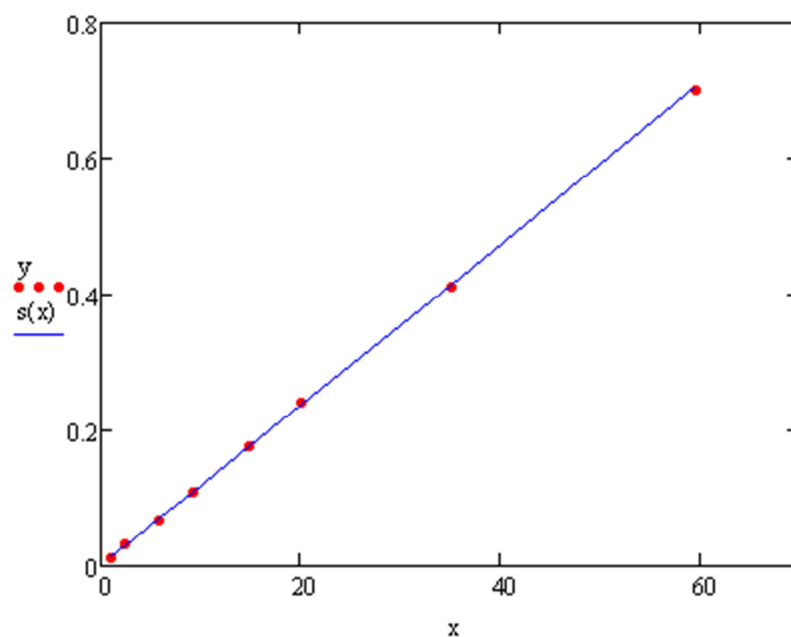
sjeciste $b_0 := \text{intercept}(x, y)$

$$b_0 = 0.0012$$

nagib $b_1 := \text{slope}(x, y)$

$$b_1 = 0.0118$$

$$s(x) := 0.0012 + 0.0118 \cdot x$$



Slika 2.5. Baždarni pravac ovisnosti koncentracije (x) i apsorbancije (y).

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Uzorak modificiranog geopolimera se najprije usitni u tarioniku s tučkom. Dobivene sitne čestice se prosiju vibracijskom tresilicom na veličinu čestica manju od 90 μm .

Vodne otopine bakrovih iona pripravljene su otapanjem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u destiliranoj vodi i one predstavljaju izvor teških metala. Pripremljeno je šest otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija: 3,458 mmol dm^{-3} , 8,034 mmol dm^{-3} , 13,627 mmol dm^{-3} , 18,034 mmol dm^{-3} , 23,881 mmol dm^{-3} i 29,983 mmol dm^{-3} . U mikroreaktore je dodano po 0,7 g modificiranog geopolimera te 0,140 dm^3 otopine teškog metala. Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 300 K i brzini okretaja od 150 okr min^{-1} , u trajanju od 48 h. U trenutku uspostave ravnoteže, uzima se uzorak otopine iz mikroreaktora koji se filtrira i centrifugira. Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona izvršeno je na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 810 nm.

2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na modificiranom geopolimeru

Količina sorbiranih bakrovih iona na modificiranom geopolimeru se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (10)$$

gdje je:

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

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

V – volumen otopine, dm^3

m – masa sorbensa, g.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na letećem pepelu izračunata je prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (11)$$

2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA

Uz pomoć početne koncentracije bakrovih iona (c_0) kao i ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e) (iz eksperimentalnih podataka) izračunaju se količine bakrovih iona sorbiranih na modificiranom geopolimeru (q_e) primjenom jednadžbe (10). Preko podataka za q_e i c_e izvršeno je testiranje na različitim modelima adsorpcijskih izoterma, jednadžbe (6) – (9), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Pri razvoju i testiranju modela korišten je matematički programski paket MATHCAD.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA

pocetne :=

| | 0 | 1 |
|---|-------|---|
| 0 | 0.042 | |
| 1 | 0.096 | |
| 2 | 0.162 | |
| 3 | 0.214 | |
| 4 | 0.283 | |
| 5 | 0.355 | |
| 6 | | |

apsorbancije za izračun početnih koncentracija bakrovih iona

$$po := pocetne \langle 0 \rangle \quad c0 := \frac{po - 0.0012}{0.0118}$$

$$c0 = \begin{pmatrix} 3.458 \\ 8.034 \\ 13.627 \\ 18.034 \\ 23.881 \\ 29.983 \end{pmatrix}$$

početne koncentracije bakrovih iona u otopini (mmol dm^{-3})

3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON 48 SATI POMOĆU MATHCADA

ravnotezne48 :=

| | 0 | 1 |
|---|---------------------|---|
| 0 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | |
| 1 | 0.029 | |
| 2 | 0.095 | |
| 3 | 0.146 | |
| 4 | 0.215 | |
| 5 | 0.285 | |
| 6 | | |

apsorbancije za izračun ravnotežnih koncentracija bakrovih iona (mmol dm^{-3})

$$rav48 := ravnotezne48 \langle 0 \rangle \quad ce := \frac{rav48 - 0.0012}{0.0118}$$

$$c_e = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 2.356 \\ 7.949 \\ 12.271 \\ 18.119 \\ 24.051 \end{pmatrix}$$

koncentracije bakrovih iona u otopini u ravnoteži (mmol dm^{-3})

3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA MODIFICIRANOM GEOPOLIMERU POMOĆU MATHCADA

Količina bakrovih iona sorbiranih na modificiranom geopolimeru računa se prema jednadžbi (10).

$$q_e = \begin{pmatrix} 0.692 \\ 1.136 \\ 1.136 \\ 1.153 \\ 1.153 \\ 1.186 \end{pmatrix}$$

količina bakrovih iona sorbiranih na modificiranom geopolimeru (mmol g^{-1})

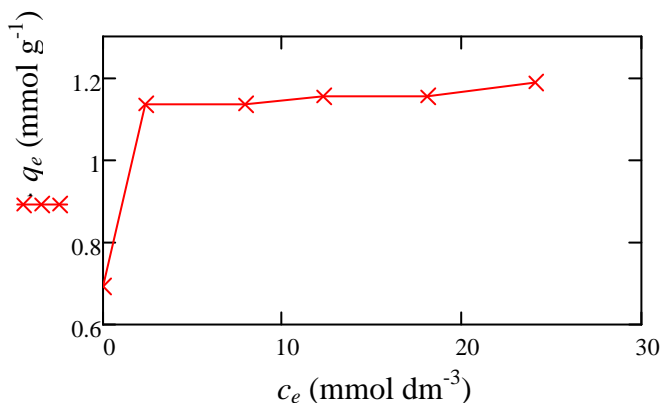
U tablici 3.1. prikazani su eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početna koncentracija bakrovih iona (c_0), ravnotežna koncentracija bakrovih iona (c_e) i količina bakrovih iona sorbiranih na modificiranom geopolimeru (q_e). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 300 K, brzini okretaja od 150 okr min^{-1} i trajanju od 48 h.

Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 300 K, 150 okr min^{-1} i $t = 48$ h

| | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| c_0 (mmol dm^{-3}) | 3,458 | 8,034 | 13,627 | 18,034 | 23,881 | 29,983 |
| c_e (mmol dm^{-3}) | 0,000 | 2,356 | 7,949 | 12,271 | 18,119 | 24,051 |
| q_e (mmol g^{-1}) | 0,692 | 1,136 | 1,136 | 1,153 | 1,153 | 1,186 |

3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA

Na slici 3.1. prikazana je ovisnost ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona (q_e) na modificiranom geopolimeru o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini (c_e).



Slika 3.1. Ravnotežna količina bakrovih iona sorbiranih na modificiranom geopolimeru u ovisnosti o koncentraciji bakrovih iona u otopini.

U tablici 3.2. prikazana je učinkovitost sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru izračunata prema jednadžbi (11).

Tablica 3.2. Uspješnost uklanjanja bakrovih iona primjenom modificiranog geopolimera

| Koncentracija otopine (mmol dm ⁻³) | % sorpcije bakrovih iona |
|--|--------------------------|
| 3,458 | 100,000 |
| 8,034 | 70,675 |
| 13,627 | 41,667 |
| 18,034 | 31,955 |
| 23,881 | 24,131 |
| 29,983 | 19,785 |

Iz slike 3.1. se može uočiti kako ravnotežna količina bakrovih iona, q_e raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini do stalne vrijednosti. Ta vrijednost predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije bakra na modificiranom geopolimeru te iznosi $q_e = 1,186 \text{ mmol g}^{-1}$. Učinkovitost izmjene bakrovih iona opada s porastom početne koncentracije otopine bakrovih iona, što je vidljivo iz tablice 3.2., a razlog tome je zasićenje dostupnih aktivnih mjesta unutar trodimenzionalne strukture modificiranog geopolimera, kao i na samom geopolimeru.

3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže koriste se različite izoterme. Usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izotermi, jednadžbe (6) – (9), dobije se najbolje slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima.

Usporedbom je dobiveno da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Langmuirova adsorpcijska izoterma.

```

n := 6
i := 1..n
ce_i :=      qe_i :=

```

| | |
|--------|-------|
| 0.000 | 0.692 |
| 2.356 | 1.136 |
| 7.949 | 1.136 |
| 12.271 | 1.153 |
| 18.119 | 1.153 |
| 24.051 | 1.186 |

$$K := 1 \quad M := 1.5$$

Given

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

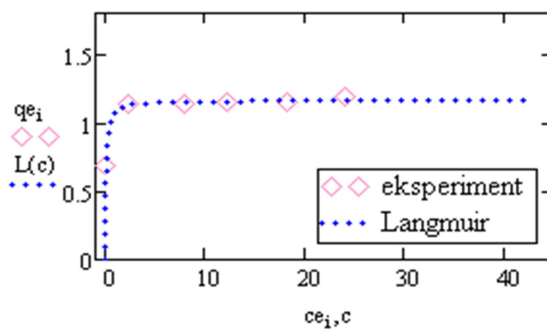
$$\frac{d}{dM} \sum_{i=1}^n \left[qe_i - \left(\frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i} \right) \right]^2 = 0$$

$$\text{Miner}(K, M) = \begin{pmatrix} 14.411 \\ 1.164 \end{pmatrix}$$

$$K := 14.411 \quad M := 1.164$$

$$c := 0, 0.01 .. 42$$

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



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

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

$$RMSE = 0.3464$$

data :=

| | 0 | 1 |
|---|--------|-------|
| 0 | 0 | 0.692 |
| 1 | 2.356 | 1.136 |
| 2 | 7.949 | 1.136 |
| 3 | 12.271 | 1.153 |
| 4 | 18.119 | 1.153 |
| 5 | 24.051 | 1.186 |

qe := data⁽¹⁾

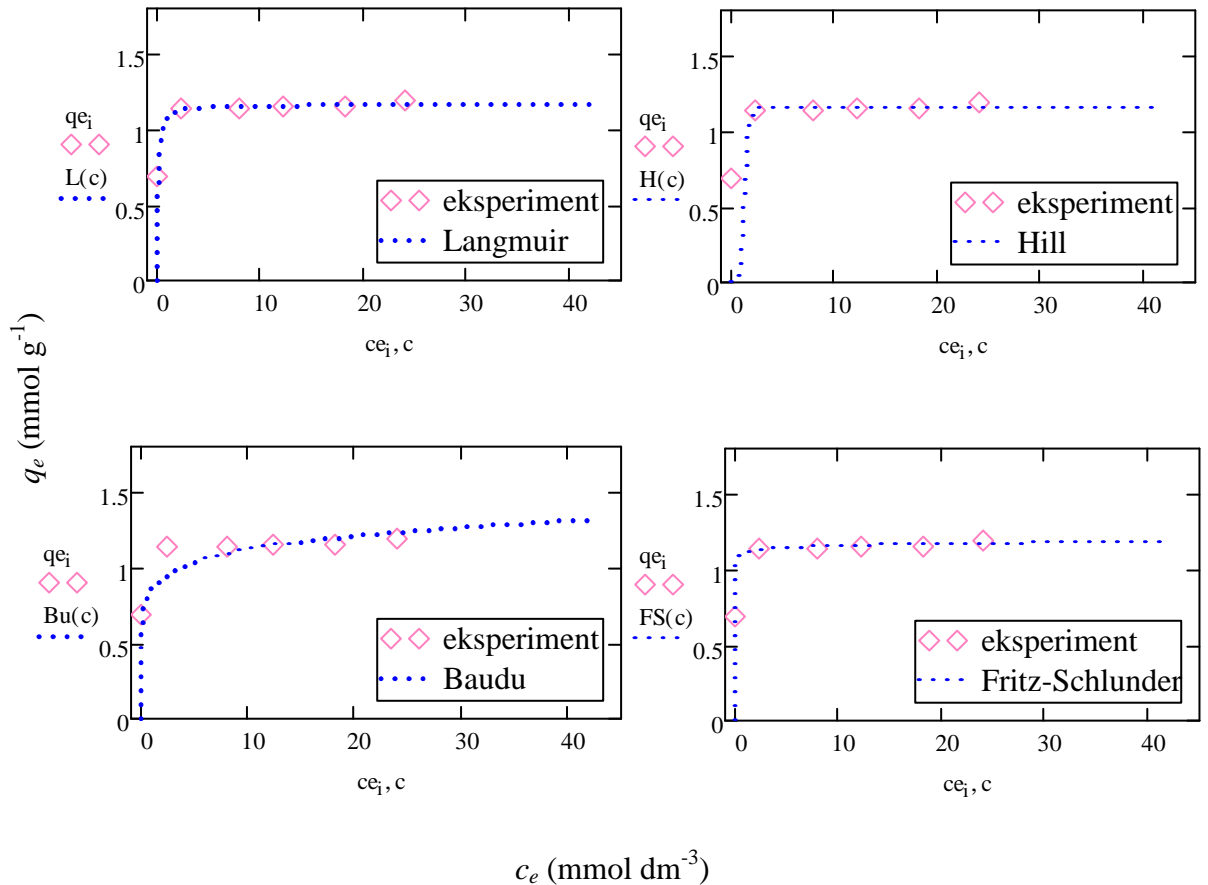
ce := data⁽⁰⁾

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

$$\text{corr}(\overrightarrow{L(ce)}, qe) = 0.9964$$

$$\text{corr}(\overrightarrow{L(ce)}, qe)^2 = 0.9929$$

Na slici 3.2. prikazano je slaganje dvoparametarske (Langmuirova izoterma), troparametarske (Hillova izoterma), četveroparametarske (Bauduova izoterma) i peteroparametarske (Fritz-Schlünderova izoterma) izoterme s eksperimentalnim podacima vezanja bakrovih iona na modificiranom geopolimeru.



Slika 3.2. Slaganje odabranih izotermi za prikaz sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru s eksperimentalnim podacima.

U tablici 3.3. su prikazane vrijednosti konstanti testiranih izotermi i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima, odnosno jednadžbama (6) – (9).

Tablica 3.3. Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima.

| izoterma | parametar | 300 K; N=150 okr min ⁻¹ ; t=48 h |
|--------------------------------|-----------|---|
| Eksperimentalni podatak | q_{max} | 1,186 |
| Langmuirova | K_L | 14,411 |
| | q_{max} | 1,164 |
| | RMSE | 0,346 |
| | r^2 | 0,993 |
| Hilova | q_{max} | 1,157 |
| | a_H | 5,451 |
| | b_H | 6,635 |
| | RMSE | 0,347 |
| | r^2 | 0,992 |
| Bauduova | q_{max} | 1,179 |
| | b_0 | 2,674 |
| | x | -0,999 |
| | y | 0,114 |
| | RMSE | 0,361 |
| | r^2 | 0,978 |
| Fritz-Schlünderova | q_{max} | 2,229 |
| | K_1 | 2,229 |
| | K_2 | 3,465 |
| | m_1 | 0,017 |
| | m_2 | 0,002 |
| | RMSE | 0,346 |
| | r^2 | 0,994 |

gdje su:

$K_L, a_H, b_H, b_0, x, y, K_1, K_2, m_1, m_2$ - konstante

RMSE - korijen iz srednjeg kvadrata greške

r^2 - koeficijent korelacije

q_{max} - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g⁻¹.

Uz grafičko slaganje modela s eksperimentalno dobivenim podacima, za procjenu kvalitete slaganja izotermnih modela u obzir treba uzeti i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije s maksimalnim kapacitetom sorpcije

te statističkih parametara izračunatih za RMSE i r^2 . Tablica 3.3. prikazuje vrijednosti testiranih statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima. Maksimalni dobiveni eksperimentalni kapacitet sorpcije iznosi $q_e = 1,168 \text{ mmol g}^{-1}$, a iz tablice je vidljivo da je u tom smislu najbolje slaganje postignuto s Bauduovom izotermom. S obzirom da Bauduova izoterma grafički ne pokazuje dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima (slika 3.3.) ne uzima se u obzir pri daljnjem razmatranju. U slučaju Hillove izoterme uočava se bolje slaganje modela s eksperimentalnim podacima, ali jedna od točaka ne naliže na krivulju izoternog modela (slika 3.3.). Iz tih razloga se ni ova izoterma ne uzima za daljnja razmatranja premda pokazuje dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim maksimalnim sorpcijskim kapacitetom. Promatra li se samo slika 3.3. nabolje slaganje pokazuju Langmuirova i Fritz-Schlünderova izoterma. Uzimajući u obzir i izračunate statističke parametre, obje izoterme imaju isti RMSE (0,346) dok im se r^2 neznatno razlikuje (za Langmuirovu izotermu r^2 iznosi 0,993 dok za Fritz-Schlünderovu izotermu r^2 iznosi 0,994). Maksimalni sorpcijski kapacitet dobiven Langmuirovim modelom najmanje odstupa od onog dobivenog eksperimentalno i iznosi $q_e = 1,164 \text{ mmol g}^{-1}$. Za Fritz-Schlünderovu izotermu maksimalni sorpcijski kapacitet pokazuje najveće odstupanje od eksperimentalno dobivenog i iznosi $q_e = 2,229 \text{ mmol g}^{-1}$. Uzimajući u obzir sve navedene parametre može se zaključiti kako Langmuirova izoterma najbolje prikazuje sorpciju bakrovih iona iz vodene otopine na modificiranom geopolimeru, odnosno, da se radi o jednoslojnoj sorpciji na homogenoj površini sorbensa.

4. ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrova(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija ($3,458 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $13,627 \text{ mmol dm}^{-3}$, $18,034 \text{ mmol dm}^{-3}$, $23,881 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $29,983 \text{ mmol dm}^{-3}$), na modificiranom geopolimeru u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 300 K, brzina okretaja od 150 okr min^{-1} i trajanje od 48 h.

Temeljem eksperimentalno dobivenih te izračunatih podataka može se zaključiti:

1. Langmuirova izoterma najbolje opisuje dobivene eksperimentalne podatke, što upućuje na zaključak da je proces uklanjanja bakrovih iona iz vodenih otopina primjenom modificiranog geopolimera proces jednoslojne homogene adsorpcije, odnosno, adsorbirani sloj je debljine jedne molekule, pri čemu se adsorpcija odvija na točno za to predviđenim mjestima, koja su identična i ekvivalentna, bez ikakve poprečne interakcije adsorbiranih molekula.
2. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na modificiranom geopolimeru opada povećanjem početne koncentracije bakrovih iona što je posljedica zasićenja aktivnih mjesta na modificiranom geopolimeru.
3. Modificirani geopolimer se može učinkovito primijeniti za uklanjanje bakrovih iona iz vodenih otopina. Pri koncentraciji bakra u otopini između $3,458 - 8,034 \text{ mmol dm}^{-3}$ učinak sorpcije je između 100 - 70,675 %. Povećanjem koncentracije bakrovih iona u otopini između $13,627 - 29,983 \text{ mmol dm}^{-3}$ učinak sorpcije bakrovih iona na geopolimeru opada te je u području između 41,667 - 19,785 %.

5. LITERATURA

1. *R. Komnitsas, D. Zaharaki*, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2-10.
2. *M. N. Mužek, S. Svilović, J. Zelić*, Fly ash-based geopolymeric adsorbent for copper ion removal from wastewater, *Desalin. Water. Treat.* **52** (2014) 2519-2526.
3. *M. N. Mužek, S. Svilović, M. Ugrina, J. Zelić*, Removal of copper and cobalt ions by fly ash-based geopolymer from solutions-equilibrium study, *Desalin. Water. Treat.* **57** (2016) 10689-10699.
4. *J. Davidovits*, Geopolymers: Inorganic Polymer New Materials, *J. Thermal. Anal.* **37** (1991) 1633-1656.
5. URL:<https://www.geopolymer.org/science/examples-geopolymer-frameworks/> (3.6.2016.).
6. *S. Alonso, A. Palomo*, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures, *Cem. Concr. Res.* **31** (2001) 25-30.
7. *K. Sagoe-Crenstil, L. Wang*, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reaction during geopolymer synthesis: Part 2. High Si/Al ratio systems, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 3007-3014.
8. *J. L. Provis, J. S. J. van Deventer*, Geopolimerysation Kinetics: 2. Reaction Kinetics Modelling, *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 2318-2329.
9. *F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali*, Alkali – activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Constr. Build. Mater.* **22** (2008) 1305-1314.
10. *A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco*, Alkali – activated fly ashes, A cement for the future, *Cem. Concr. Res.* **29** (1999) 1323-1329.
11. *V. D. Glukhovskiy, G. S. Rostovskaja, G. V. Rumyna*, High strength slag alkaline cements, *Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement* **3** (1980) 164-168.
12. *Z. Xie, X. Yunping*, Hardening Mechanisms of an Alkaline-Activated F Fly Ash, *Cem. Concr. Res.* **31** (2001) 1245-1249.
13. *A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado*, Microstructure Development of Alkali - activated Fly Ash cement: A Descriptive Model, *Cem. Concr. Res.* **35** (2005) 1204-1209.
14. *J. Zelić, Z. Osmanović*, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, *Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu* (2014) str. 190-207.

15. *M. Ahmaruzzaman*, A review on the utilization of fly ash, *Prog. Energy Comb. Sci.* 36 (2010) 327-363.
16. *R. Siddique*, *Waste Materials and By – Products in Concrete*, Springer (2008) str. 177-183.
17. URL: <http://www.monolithic.org/blogs/construction/fly-ash-properties-and-uses> (5.6.2016.).
18. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, sv. 6 G-Ka, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 651-670.
19. *P. Krolo*, Vježbe iz Tehnoloških procesa anorganske industrije (interna skripta), Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2000, str. 11-16.
20. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 1-7.
21. URL:http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Surface_Science/2%3A_Adsorption_of_Molecules_on_Surfaces (10.6.2016.).
22. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard*, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.* **32** (2015) 787-799.
23. URL: <http://www.poliklinika-harni.hr/> (12.6.2016.).
24. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 576-581.
25. URL: <http://www.zmescience.com/> (12.6.2016.)
26. *M. N. Mužek, S. Svilović, J. Zelić*, Removal of copper ions in wastewater by geopolymers synthesized from fly ash, *Proceedings of International conference 14th Ružička days “Today Science – Tomorrow industry Zagreb; Osijek: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI); Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek* (2013) str. 142-152.
27. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chalkantit-dehydratisiert.jpg> (12.6.2016.)