

# Modeliranje i optimizacija uklanjanja žive na prirodnom i sumporom-impregniranom zeolitu

---

Martić, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*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:167:780919>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-12**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**MODELIRANJE I OPTIMIZACIJA UKLANJANJA ŽIVE NA**  
**PRIRODNOM I SUMPOROM-IMPREGNIRANOM ZEOLITU**

**DIPLOMSKI RAD**

**MATEA MARTIĆ**  
**Matični broj: 365**

**Split, rujan 2024.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**MODELIRANJE I OPTIMIZACIJA UKLANJANJA ŽIVE NA  
PRIRODNOM I SUMPOROM-IMPREGNIRANOM ZEOLITU**

**DIPLOMSKI RAD**

**MATEA MARTIĆ**

**Matični broj: 365**

**Split, rujan 2024.**

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

**MODELING AND OPTIMIZATION OF MERCURY REMOVAL  
ON NATURAL AND SULFUR-IMPREGNATED ZEOLITE**

**DIPLOMA THESIS**

**MATEA MARTIĆ**

**Parent number: 365**

**Split, September 2024**

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Marin Ugrina

**Komentor:** Antonija Jurić, mag. ing. cheming.

## MODELIRANJE I OPTIMIZACIJA UKLANJANJA ŽIVE NA PRIRODNOM I SUMPOROM-IMPREGNIRANOM ZEOLITU

Matea Martić, 365

**Sažetak:** U ovom diplomskom radu provedena je sorpcija Hg(II) na prirodnom (PZ) i sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu (SZ) pri različitim početnim koncentracijama. Sorpcijski kapacitet SZ prema Hg(II) iznosio je 1,02 mmol/g što je za 3,6 puta više u usporedbi s PZ (0,28 mmol/g). Sorpcija Hg(II) na zeolitima analizirana je prema Langmuirovom, Freundlichovom i Temkinovom adsorpcijskom modelu. Utvrđeno je da se eksperimentalni rezultati najbolje opisuju Langmuirovim modelom koji je primijenjen u optimizaciji mase u jednostupanjskom i dvostupanjskom istosmjernom šaržnom reaktoru uz uvjet učinkovitosti uklanjanja u iznosu od 99,9 %. Optimalne minimalne mase PZ i SZ izračunate su za sve sustave te je utvrđena značajna ušteda u potrošnji SZ u odnosu na PZ, a posebice kad se primjenjuje dvostupanjski šaržni reaktor

**Ključne riječi:** živa, prirodni zeolit, sumporom-impregnirani prirodni zeolit, modeliranje, optimizacija, jednostupanjski šaržni reaktor, dvostupanjski istosmjerni šaržni reaktor

**Rad sadrži:** 46 stranica, 17 slika, 6 tablica, 1 prilog, 39 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. doc. dr. sc. Maša Buljac	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir	član
3. izv. prof. dr. sc. Marin Ugrina	mentor

### Datum obrane:

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Graduated Study of Chemical Technology, direction: Environmental Protection

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Supervisor:** PhD Marin Ugrina, Associate Professor

**Co-supervisor:** Antonija Jurić, mag. ing. cheming.

**MODELING AND OPTIMIZATION OF MERCURY REMOVAL ON NATURAL AND  
SULFUR-IMPREGNATED ZEOLITE**

Matea Martić, 365

**Abstract:** In this diploma thesis, Hg(II) sorption was performed on natural (PZ) and sulfur-impregnated natural zeolite (SZ) at different initial concentrations. The sorption capacity of SZ towards Hg(II) was 1.02 mmol/g, which is 3.6 times higher compared to PZ (0.28 mmol/g). Sorption of Hg(II) on zeolites was analyzed according to the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption models. It was found that the experimental results are best described by the Langmuir model, which was applied in mass optimization in a one-stage and two-stage cross-current batch reactor with a removal efficiency of 99.9%. The optimal minimum masses of PZ and SZ were calculated for all systems, and a significant saving in the consumption of SZ compared to PZ was determined, especially when a two-stage batch reactor is used.

**Keywords:** mercury, natural zeolite, sulfur-impregnated natural zeolite, modeling, optimization, single-stage batch reactor, two-stage cross-current batch reactor

**Thesis contains:** 46 pages, 17 figures, 6 tables, 1 supplements, 39 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:**

- |                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| 1. Maša Buljac, PhD, Asst. Prof.   | chair person |
| 2. Damir Barbir, PhD, Assoc. Prof. | member       |
| 3. Marin Ugrina PhD, Assoc. Prof.  | supervisor   |

**Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marina Ugrine i komentorstvom Antonije Jurić, mag. ing. cheming. u razdoblju od veljače do rujna 2024. godine.*

*Želim izraziti svoju veliku zahvalnost mojoj obitelji, roditeljima i sestrama, koji su mi kroz sve ove godine studija pružali neizmjernu podršku i vjerovali u mene kada mi je to bilo najpotrebnije.*

*Od srca zahvaljujem i mojim prijateljima te dečku, koji su moje studentske dane obogatili i pretvorili ih u jedan od najljepših perioda mog života, koji ću uvijek rado pamtiti.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Marinu Ugrini za svu podršku i pomoć prilikom izrade ovog rada te za svo znanje koje mi je prenio tijekom studija.*

*Veliko hvala komentorici Antoniji Jurić, mag. ing. cheming. na svakoj pomoći tijekom pisanja ovog rada.*

*“Tvoja riječ nozi je mojoj svjetiljka i svjetlo mojoj stazi.” (Psalam 119, 105)*



## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA**

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita.
2. Provesti kemijsku modifikaciju uzorka prirodnog zeolita s otopinom  $\text{Na}_2\text{S}$ .
3. Ispitati utjecaj početne koncentracije otopina  $\text{Hg(II)}$  na sorpciju  $\text{Hg(II)}$  na prirodnom i sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu.
4. Provesti obradu eksperimentalnih rezultata prema Langmuirovoj, Freundlichovoj i Temkinovoj adsorpcijskoj izotermi.
5. Provesti dizajn jednostupanskog i dvostupanjskog istosmjernog šaržnog reaktora.
6. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti primjene prirodnog i sumporom-impregniranog prirodnog zeolita.

## SAŽETAK

U ovom diplomskom radu provedena je sorpcija Hg(II) na prirodnom (PZ) i sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu (SZ) pri različitim početnim koncentracijama. Sorpcijski kapacitet SZ prema Hg(II) iznosio je 1,02 mmol/g što je za 3,6 puta više u usporedbi s PZ (0,28 mmol/g). Sorpcija Hg(II) na zeolitima analizirana je prema Langmuirovom, Freundlichovom i Temkinovom adsorpcijskom modelu. Utvrđeno je da se eksperimentalni rezultati najbolje opisuju Langmuirovim modelom koji je primijenjen u optimizaciji mase u jednostupanjskom i dvostupanjskom istosmjernom šaržnom reaktoru uz uvjet učinkovitosti uklanjanja u iznosu od 99,9 %. Optimalne minimalne mase PZ i SZ izračunate su za sve sustave te je utvrđena značajna ušteda u potrošnji SZ u odnosu na PZ, a posebice kad se primjenjuje dvostupanjski šaržni reaktor.

**Ključne riječi:** živa, prirodni zeolit, sumporom-impregnirani prirodni zeolit, modeliranje, optimizacija, jednostupanjski šaržni reaktor, dvostupanjski istosmjerni šaržni reaktor

## **ABSTRACT**

In this diploma thesis, Hg(II) sorption was performed on natural (PZ) and sulfur-impregnated natural zeolite (SZ) at different initial concentrations. The sorption capacity of SZ towards Hg(II) was 1.02 mmol/g, which is 3.6 times higher compared to PZ (0.28 mmol/g). Sorption of Hg(II) on zeolites was analyzed according to the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption models. It was found that the experimental results are best described by the Langmuir model, which was applied in mass optimization in a one-stage and two-stage cross-current batch reactor with a removal efficiency of 99.9%. The optimal minimum masses of PZ and SZ were calculated for all systems, and a significant saving in the consumption of SZ compared to PZ was determined, especially when a two-stage batch reactor is used.

**Keywords:** mercury, natural zeolite, sulfur-impregnated natural zeolite, modeling, optimization, single-stage batch reactor, two-stage cross-current batch reactor

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. Živa .....	3
1.1.1. Nalazišta žive.....	3
1.1.2. Uporaba žive.....	5
1.1.3. Kružni ciklus žive i njena toksičnost.....	7
1.2. Minamata trovanje živom .....	8
1.2.1. Minamata bolest.....	9
1.2.2. Definicija Minamata bolesti.....	9
1.2.3. Početak bolesti.....	10
1.2.4. Istraživanja o uzroku Minamata bolesti.....	11
1.2.5. Epidemiološka istraživanja.....	11
1.2.6. Istraživanja na terenu.....	12
1.2.7. Tvornica Chisso Minamata.....	13
1.3. Minamata konvencija.....	13
1.3.1. Ciljevi konvencije.....	14
1.3.2. Izvor žive i trgovina živom.....	14
1.3.3. Proizvodi koji sadrže živu.....	15
1.3.4. Emisije u zrak.....	15
1.3.5. Otpad koji sadrži živu.....	15
1.3.6. Kontaminirana područja.....	15
1.4. Remedijacija živom onečišćenih dimnih plinova, tla i vode.....	16
1.5. Prirodni zeoliti.....	17
1.6. Modifikacija prirodnog zeolita sa sumporom .....	19
1.7. Adsorpcijske izoterme.....	19
1.7.1. Langmuirova izoterma.....	20
1.7.2. Freundlichova izoterma .....	21
1.7.3. Temkinova izoterma .....	21
1.8. Adsorpcijski šaržni reaktor .....	22
1.8.1. Dizajn šaržnih reaktora.....	22
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	25
2.1. Priprava uzoraka zeolita.....	26

2.1.1.	Priprava uzoraka prirodnog zeolita.....	26
2.1.2.	Priprava uzoraka sumporom-impregniranog prirodnog zeolita.....	26
2.2.	Ispitivanje utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani prirodni zeolit.....	27
<b>3.</b>	<b>REZULTATI</b> .....	<b>28</b>
<b>4.</b>	<b>RASPRAVA</b> .....	<b>30</b>
4.1.	Analiza utjecaja početne koncentracije na količinu vezane Hg(II) i učinkovitost sorpcije .....	31
4.2.	Obrada eksperimentalnih rezultata prema adsorpcijskim izotermama .....	32
4.3.	Dizajn jednostupanjskog šaržnog reaktora.....	35
4.4.	Dizajn dvostupanjskog istosmjernog šaržnog reaktora.....	36
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>39</b>
<b>6.</b>	<b>POPIS KRATICA I SIMBOLA</b> .....	<b>41</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>43</b>

## UVOD

Živa je element 12. skupine periodnog sustava elemenata i jedini je tekući teški metal pri sobnoj temperaturi. U prirodi se najčešće nalazi u obliku sitnih kapljica zarobljenih u stijenama, a u najvećoj koncentraciji pojavljuje se kao sastojak minerala cinabarita (HgS). Onečišćenje okoliša živom iz prirodnih ili antropogenih izvora predstavlja ozbiljan problem zbog njene toksičnosti. Stoga je potrebno provoditi remedijaciju živom onečišćenog ekosustava (tlo, sediment, voda). Ciljevi remedijacije uključuju smanjenje koncentracije žive ili njeno transformiranje u manje toksične spojeve. Metode remedijacije živom onečišćenog okoliša temelje se na adsorpciji, desorpciji, oksidaciji, redukciji i imobilizaciji.

Budući da živa ima visok afinitet prema sumporu, postupci obrade koji uključuju sumpor mogu poboljšati zadržavanje spojeva koji sadrže živu uz stvaranje netopljivog HgS. Međutim, prirodni sorbensi često ne posjeduju sumporne spojeve, pa se provode metode modifikacije sorbenata sa sumporom kako bi se povećala učinkovitost uklanjanja i jačina zadržavanja žive. Budući da se sumporni spojevi prirodno nalaze u okolišu, modificirani sorbensi se smatraju ekološki prihvatljivima.

U ovom diplomskom radu provest će se sorpcija Hg(II) na prirodnom (PZ) i sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu (SZ) pri različitim početnim koncentracijama. Analizom prema Langmuirovom, Freundlichovom i Temkinovom adsorpcijskom modelu utvrdit će se koji model najbolje opisuje eksperimentalne rezultate. Ovaj model će se zatim koristiti za optimizaciju mase u jednostupanjskom i dvostupanjskom istosmjernom šaržnom reaktoru uz uvjet učinkovitosti uklanjanja u iznosu od 99,9 %. Rezultati će dati uvid u mogućnost primjene PZ i SZ za *ex-situ* remedijaciju onečišćenog ekosustava.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Živa

Živa (lat. *Hydrargyrum*, Hg) pripada 12. skupini periodnog sustava elemenata, ima atomski broj 80 i relativnu atomsku masu u iznosu od 200,59. Po zastupljenosti među kemijskim elementima zauzima 65. mjesto. Poznata je i kao „tekuće srebro“ zahvaljujući svojoj srebro-bijeloj boji. Pri sobnoj temperaturi, jedini je tekući teški metal. Najteža je tekućina, otapa mnoge metale, stvarajući s njima legure. Gustoća joj iznosi  $13,534 \text{ g/cm}^3$ , ima talište pri  $-38,87 \text{ }^\circ\text{C}$ , a vrelište pri  $356,6 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>1,2</sup>

Živa posjeduje veću električnu otpornost od svih metala, osim bizmuta. Iako njena topljivost u vodi nije značajna, prisutnost zraka može je povećati čak 700 puta.<sup>1,2</sup> Elementarna živa prikazana je na slici 1.1.



*Slika 1.1. Elementarna živa<sup>3</sup>*

### 1.1.1. Nalazišta žive

Živa se pronalazi u prirodnom okruženju uglavnom u obliku sitnih kapljica uklesanih u stijene. U najvećoj koncentraciji se pojavljuje kao sastojak minerala cinabarita (HgS). Mineral cinabarit (slika 1.2.) je prepoznatljiv po crvenoj boji, zbog čega se često koristio kao pigment (vermilion) te predstavlja ključnu rudu žive koja se i danas ponegdje rudari kako bi se dobila elementarna živa. Ovi prirodni oblici ne predstavljaju značajan ekološki rizik, jer živa nije pokretna u okolišu. Najistaknutija nalazišta ovog minerala nalaze se u Almadénu u južnoj Španjolskoj te u Idriji u Sloveniji. Danas su oba rudnika zatvorena.<sup>4,5</sup>





*Slika 1.2. Cinabarit<sup>6</sup>*

Rudnik Almadén je smješten u južnom dijelu Španjolske (slika 1.3.), ima dugu i uglednu povijest rudarstva žive koja seže unatrag stoljećima. Ovo nalazište se ističe kao jedno od najznačajnijih na svjetskoj razini kada je u pitanju eksploatacija cinabarita.<sup>1,2</sup> Kroz godine iz rudnika u Almadénu eksploatirane su značajne količine žive. Cinabarit se ovdje pojavljuje u složenim geološkim formacijama, koje pridonose prisutnosti ovog minerala.<sup>7</sup>



*Slika 1.3. Prikaz rudnika žive iz Almadenskog područja<sup>7</sup>*

Slično tome, rudnik Idrija u Sloveniji također ima značajnu povijest rudarstva, s posebnim značajem na eksploataciji cinabarita. Rudnici u Idriji imali su velik utjecaj na europskoj razini (slika 1.4.), a proizvodnja žive ostavila je dubok trag u lokalnoj zajednici. Danas se Idrija ponosi svojom bogatom rudarskom baštinom, uključujući stari rudnik žive, koji je uvršten na Unescov popis svjetske baštine. Posjetitelji Idrije imaju priliku istražiti muzeje i spomenike koji autentično prikazuju povijest rudarstva i ključnu ulogu cinabarita u razvoju tog područja.<sup>1,2</sup>



*Slika 1.4. Rovokop u rudniku Idrija u Sloveniji<sup>8</sup>*

U otpadu nastalom tijekom povijesnog rudarstva cinabarita, koncentracija žive varirala je značajno. Na primjer, u Asturiji, Španjolska, gdje je rudarstvo cinabarita bilo aktivno između 1960. i 1972. godine, koncentracija žive u otpadnoj rudi bila je u rasponu od 14 do 2224 mg Hg/kg. Otpad s odlagališta dva povijesna rudnika žive, Jedová Hora i Svataá, u Češkoj, imao je koncentracije 50–120 mg Hg/kg i 0,7–1,2 mg Hg/kg, kroz profil sedimenta odlagališta. Otpad iz rudnika žive u Teksasu, SAD, koji je bio aktivan od 1907. do 1991. godine, imao je koncentracije žive u rasponu od 4,1 do 480 mg Hg/kg. Na trenutno neaktivnom rudniku žive Monte Amiata u Italiji, koncentracije žive bile su u rasponu od 25 do 1500 mg Hg/kg, dok je u rudniku žive Palawan na Filipinima, koji je djelovao od 1953. do 1976. godine, koncentracija žive u otpadnoj rudi bila od 28 do 660 mg Hg/kg. U području rudnika Idrija mogu se pronaći koncentracije žive od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg tla, dok su najviše koncentracije žive (do 34000 mg/kg) pronađene u otpadu rudnika žive Almadén u Španjolskoj.<sup>9,10</sup>

### **1.1.2. Uporaba žive**

Živu su ljudi od davnina smatrali zanimljivom, pripisujući joj razna svojstva, uključujući i ljekovite moći. U ranim danima formalne medicine razvijeni su tretmani temeljeni na živi, uključujući konzumiranje lijekova koji sadrže živu i tretmani kože poput parnih kupki sa živom. Primjena žive isparavanjem preporučivala se za liječenje sifilisa, različitih kožnih stanja te za ublažavanje unutarnjih nelagoda, uključujući bolove tijekom trudnoće. Iako su se ovi tretmani često činili čudesnima, manje se pozornosti pridavalo njihovim ponekad fatalnim posljedicama. Nuspojave konzumiranja žive poput mučnine, čudnog ponašanja i drhtavice u nekim su slučajevima tumačene kao dokaz da lijek izbacuje bolest iz organizma pacijenta.<sup>4</sup>

Živa je često korištena u alkemiji, ranoj fazi kemije koja je pokušavala pročistiti ili transformirati određene materijale. Koristila se u industrijskim aktivnostima, među kojima je jedna od najranijih bila rudarenje srebra i zlata, gdje se koristila za odvajanje dragocjenih metala od ostalih materijala. Prije više od 2 000 godina, Rimljani su uvozili velike količine žive s Iberijskog poluotoka (Španjolska) u Italiju kako bi je koristili u obradi ruda zlata.<sup>4</sup>

U modernijim vremenima, živa se iznimno koristila tijekom Kalifornijske zlatne groznice koja je započela 1848. godine. Milijuni kilograma žive pušteni su u kalifornijsko okruženje, a njihovi utjecaji vidljivi su i danas.<sup>4</sup>

U razvoju fizike, živa je često imala ključnu ulogu. Zahvaljujući živinom stupcu u staklenoj cijevi, E. Torricelli je izumio barometar u 17. stoljeću (slika 1.5. a), time je započeo razdoblje proučavanja plinova koje je prethodno inicirao R. Boyle, također koristeći živu. Stoljeće kasnije, švedski astronom A. Celsius konstruirao je termometar sa živom (slika 1.5. b), čime je živa postala neizbježna za znanstvene i praktične svrhe.<sup>1</sup>



a)



b)

*Slika 1.5. Proizvodi sa živom: a) barometar<sup>11</sup>, b) termometar<sup>12</sup>*

Današnja uporaba žive uglavnom se svodi na njeno korištenje kao sirovine u raznim industrijskim procesima. Procjene iz 2015. godine pokazuju da je potrošeno 4716 tona žive. Usporedba s procjenama iz 2005. i 2010. godine ukazuje na porast potrošnje od 2005. do 2015. godine, uglavnom zbog uporabe u malim rudnicima zlata i proizvodnji vinil klorida. Globalno gledano, živa se najviše koristi u malim rudnicima zlata (37 %) i proizvodnji vinil klorida (26 %) koji se dalje upotrebljava za proizvodnju PVC plastike (polivinil klorid).<sup>4</sup>

Također se koristi u proizvodnji kemikalija na bazi klora te se koristila u proizvodima poput stomatoloških plombi (slika 1.6.), baterija i žarulja. Zemlje koje danas

koriste živu (prije svega Kina) obično je primjenjuju u procesima koji se oslanjaju na živu, dok drugi proizvođači (npr. u Europi) sada primjenjuju tehnologije bez žive.<sup>4</sup>



*Slika 1.6. Primjena žive kao zubne ispune<sup>13</sup>*

Materijali za popunjavanje zuba koji sadrže živu koriste se od 19. stoljeća jer su bili relativno jeftini i vrlo izdržljivi. S obzirom na to da oko 75 % od 500 milijuna stanovnika EU ima živine plombe, procjenjuje se da se u ljudskim tijelima nalazi 1500 tona žive, što predstavlja potencijalni izvor izloženosti kroz, primjerice, proces kremacije. Danas je u zemljama EU uporaba žive zabranjena.<sup>4</sup>

### **1.1.3. Kružni ciklus žive i njena toksičnost**

Tijekom tisućljeća živa se primjenjivala u razne svrhe i danas je široko korištena. Antropogena upotreba žive rezultirala je značajnim globalnim emisijama u zrak, vodu i tlo. Kada živa postane slobodno dostupna u okolišu, predstavlja značajan rizik za ljudsko zdravlje i okoliš.<sup>4</sup>

Naime, tek je u posljednjih 60 godina shvaćena globalna važnost i opseg onečišćenja živom uzrokovanog ljudskim djelovanjem budući da su znanstvenici spoznali štetne posljedice za cijeli ekosustav. Procjenjuje se da je tijekom proteklih 500 godina, ljudska aktivnost rezultirala emisijama između 1 i 3 milijuna tona žive u okoliš.<sup>4</sup>

Živa kruži u okolišu čak 3000 godina i neprestano se kreće kroz vodu, zrak i tlo, što se naziva kružnim ciklusom žive. Primjerice, živa se inicijalno emitira u atmosferu, gdje može ostati oko godinu dana te se transportira na velike udaljenosti. U atmosferi se elementarna živa oksidira pri čemu nastaje anorganska živa, koja se obično taloži u vodne sustave i tlo. U vodnim sustavima i tlu pod djelovanjem bakterija dolazi do procesa metilacije pri čemu nastaje metil živa, organski oblik žive. Ovo je potencijalno najštetniji

oblik žive. Naposljetku, živa iz vode ili tla može biti ponovo emitirana u atmosferu, gdje njen kružni ciklus započinje iznova. Globalno kruženje žive zapravo znači da bi, čak i ako bi antropogeni izvori danas prestali, trebalo mnogo stoljeća da se razine žive u okolišu značajno smanje.<sup>4</sup>

Živa prisutna u vodi i sedimentu predstavlja glavni razlog za brigu, jer se tamo nalazi uglavnom u najtoksičnijem obliku, kao metil živa. Živi organizmi poput planktona lako apsorbiraju metil živu, uklanjajući je iz vodenog stupca, ali nažalost na ovaj način se uvodi u prehrambeni lanac, gdje može završiti u hrani koju konzumiraju ljudi i životinje. Prema tome, konzumiranje morskih plodova povećava izloženost organizama živi. Kada morske životinje unesu živu u svoj organizam, ona obično ostaje prisutna i nakuplja se tijekom vremena. Veće ribe grabljivice često sadrže više žive jer se hrane manjim životinjama koje već imaju određenu količinu žive u svom organizmu. Stoga, konzumiranje većih riba rezultira većim unosom žive u ljudski organizam u usporedbi s konzumacijom manjih riba.<sup>4,5</sup>

Merkurijalizam, trovanje živom, popraćeno je skupinom simptoma ovisno o načinu izloženosti. Trovanje živom može rezultirati udisanjem, gutanjem ili apsorpcijom kroz kožu. Svi oblici žive prodiru kroz posteljicu te je važno izbjegavati izloženost tijekom prenatalnog razdoblja.<sup>5,14</sup>

Kronična izloženost živi može rezultirati dugotrajnim oštećenjima središnjeg živčanog sustava, umorom, gubitkom tjelesne mase, drhtavicom i promjenama u ponašanju. Također, može pridonijeti oštećenju jetre i bubrega te uzrokovati reproduktivne probleme. Učinci izlaganja visokim razinama žive u zraku ili putem kože spojevima žive možda neće odmah postati primjetni, već se mogu manifestirati tijekom mjeseci ili godina. Produljena izloženost može dovesti do upale usne šupljine i desni, povećane salivacije te ispadanja zuba. Kod teškog trovanja dolazi do gubitka pamćenja, grčeva, oduzetosti i na kraju smrti.<sup>2,14</sup>

## **1.2. Minamata trovanje živom**

Čovjek, kao organizam na vrhu hranidbenog lanca, izložen je visokim koncentracijama žive konzumiranjem vodnih organizama. Značajna masovna trovanja živom zabilježena su u Japanu, posebice u zaljevima Minamata i Niigata, gdje su ljudi

oboljeli od takozvane Minamata bolesti zbog konzumacije ribe koja je sadržavala visoke koncentracije metil žive.<sup>15</sup>

### 1.2.1. Minamata bolest

Kada su se prvi put pojavila trovanja živom u Minamati, bolest je nazivana Minamata čudna bolest zbog nepoznatog uzroka. Kasnije je izraz "čudna" uklonjen jer nije bio prihvatljiv s medicinskog stajališta. Budući da se bolesti obično nazivaju prema uzročnicima ili simptomima, naziv Minamata bolest rezultirao je diskriminacijom stanovnika tog područja. Tijekom godina, različite organizacije pokušavale su promijeniti ime, ali nisu uspjele jer se smatralo da naziv ukazuje na specifičnost područja i važnost pamćenja ovog incidenta.<sup>16</sup>

### 1.2.2. Definicija Minamata bolesti

Minamata bolest je neurološki sindrom izazvan konzumiranjem ribe i školjki kontaminiranih metil živinim spojevima. Prva i druga epidemija ove vrste bolesti u Japanu posljedica su ispuštanja otpadnih voda tvornice Shin-Nippon Chisso Hiryo u Minamati, pokrajina Kumamoto i tvornice Showa Denko u gradu Kanose, pokrajina Niigata.<sup>16</sup> Na slici 1.7. je prikazan zaljev Minamata.



Slika 1.7. Prikaz zaljeva Minamata<sup>17</sup>

Trovanja metil živom koja su se dogodila u Japanu podijeljena su u dvije vrste: tipično i atipično trovanje. Medicinsko stanje tipičnog trovanja bilo je akutno i ozbiljno

zbog konzumiranja velike količine spojeva metil žive tijekom kratkog razdoblja. U teškim slučajevima, pacijenti su upadali u stanje ludila, gubili su svijest i čak umirali. Akutni tip tipičnog trovanja imao je većinom sljedeće simptome: ataksija (teškoće u koordinaciji pokreta ruku i nogu), dizartrija (zamagljen govor), koncentrična suženost vidnog polja (sužavanje vidnog polja), parestezije (poremećaji osjeta, npr. gubitak osjeta u rukama i nogama), oštećenje sluha, dezorijentacija (oštećenje sposobnosti održavanja ravnoteže), podrhtavanje ruku i nogu te poremećaj očnog pokreta (nepravilan pokret očiju). U relativno blagim slučajevima stanje je jedva bilo razlučivo od drugih bolesti poput glavobolje, kroničnog umora i općenite nesposobnosti razlikovanja okusa i mirisa.<sup>2,16</sup>

Za razliku od tipičnog trovanja, atipično trovanje je pokazivao samo jedan ili ograničen broj simptoma. Takvi slučajevi bili su skloni postati kronični. Na primjer, neurološki poremećaji poput hipoestezije na distalnim dijelovima ekstremiteta i oko usana, još su uvijek bili prisutni među stanovnicima ribarskog sela čak i 10 godina nakon prestanka raspršivanja metil žive u Minamata zaljev. S druge strane, odgođena Minamata bolest definirana je kao latentni razvoj trovanja metil živom nakon višegodišnjeg prestanka dugotrajne izloženosti kontaminiranoj hrani. Dakle, postoji značajna varijabilnost u vrsti i stupnju simptoma, što rezultira poteškoćama u dijagnozi Minamata bolesti.<sup>16</sup>

### **1.2.3. Početak bolesti**

Tijekom sredine 20. stoljeća, u zaljevu Minamata primijećene su neobične pojave. Školjke su ugibale, ribe su plutale na površini mora, alge nisu uspijevale rasti, a mačke su ugibale na čudan način. Dana 21. travnja 1956. godine, mlada djevojka iz grada Minamate hospitalizirana je u bolnici zbog trnjenja udova, nemogućnosti govora i jedenja. Uskoro su još tri pacijenta primljena u bolnicu sa sličnim simptomima, nakon čega je ravnatelj bolnice 1. svibnja 1956. godine prijavio slučaj teškog poremećaja mozga Zdravstvenom centru Minamata. Ova prijava označila je službeno priznanje Minamata bolesti.<sup>16</sup>

Do kraja 1956. godine, potvrđena su 54 slučaja, uključujući 17 smrtnih slučajeva od pojave bolesti u prosincu 1953. godine. U studenom 1962. godine, dijete s dijagnozom cerebralne paralize kategorizirano je kao prvi kongenitalni (fetalni) pacijent Minamata bolesti.<sup>16</sup>

#### **1.2.4. Istraživanja o uzroku Minamata bolesti**

Istraživanje uzroka ove bolesti započelo je 28. svibnja 1956. godine formiranjem Odbora za borbu protiv neobične Minamata bolesti. Preliminarna istraživanja ukazala su da je bolest posljedica trovanja teškim metalima, a uzročnik ulazi u ljudski organizam konzumiranjem ribe i školjki iz tog područja. Nakon 6 mjeseci od službenog priznanja Minamata bolesti, istraživači su sumnjali da je bolest uzrokovana trovanjem morskom hranom.<sup>16</sup>

Naime, otkriće uzročnika Minamata bolesti trajalo je tri godine. U početnoj fazi istraživanja, različite tvari poput mangana, selena i talija smatrane su kao mogući uzroci. Britanski neurolog Douglas McAlpine, pregledavši 15 pacijenata zajedno sa Shukurom Arakijem, objavio je rad u kojem je sugerirao da simptomi Minamata bolesti podsjećaju na trovanje metil živom, što rezultira ataksijom, dizartrijom i suženjem vidnog polja. Također su predložili da je bolest uzrokovana konzumiranjem ribe iz zaljeva Minamata, kontaminirane anorganskim kemijskim spojem prisutnim u otpadnim vodama koje dolaze iz obližnje tvornice gnojiva. U to vrijeme nije bilo druge tvornice gnojiva osim Chisso Minamata.<sup>16</sup>

Na istraživačkom sastanku održanom 26. rujna 1958. godine, profesor Tadao Takeuchi izjavio je da patološki nalazi u potpunosti odgovaraju Hunter-Russell sindromu, trovanju metil živom.<sup>16</sup>

#### **1.2.5. Epidemiološka istraživanja**

U razdoblju od 1953. do 1956. godine potvrđena je prisutnost Minamata bolesti kod 52 pacijenta. Stopa smrtnosti među pacijentima iznosila je 33 %. Područje pojave bolesti bilo je u ribarskim i poljoprivrednim selima oko luke Hyakken u gradu Minamata. Ribari i članovi njihovih obitelji činili su visok postotak ukupnih pacijenata. Također, mačke koje su nastanjivale isto područje pokazivale su slične simptome, a većina njih je ubrzo nakon toga i uginula.<sup>16</sup>

Navedeni nalazi sugerirali su da je izloženost agensu zajedničkom stanovnicima i mačkama uzrokovala bolest. RIBE i školjke koje nastanjuju područje zaljeva Minamata bile su kontaminirane, a morski plodovi su sadržavali uzročnika. Ovaj zaključak poduprli



su i podaci o tome da su migratorne ribe postajale otrovne tijekom kratkotrajnog boravka u zaljevu Minamata.<sup>16</sup>

Dodatna epidemiološka promatranja pokazala su da 1957. godine nije bilo novo oboljelih budući da se morski plodovi s tog područja privremeno nisu konzumirali. Međutim, 1958. godine pacijenti oboljeli od Minamata bolesti ponovno su se pojavili kao rezultat ponovne konzumacije morskih plodova. Od 1959. godine područje pojave proširilo se na sjeverna i južna područja grada Minamata, a povezano je s otpadnim vodama koje su se ispuštale u luku Hyakken, u zaljevu Minamata do ušća rijeke Minamata.<sup>16</sup>

Budući da su otkrivene visoke koncentracije žive u organima, kosi i urinu pacijenata oboljelih od Minamata bolesti, kao i u organima mačaka koje su pokazivale slične simptome Minamata bolesti. Ova otkrića su ukazala na moguću prisutnost žive u otpadnim vodama iz tvornice kao potencijalnog uzročnika bolesti.<sup>16</sup>

#### **1.2.6. Istraživanja na terenu**

Analizom sedimenta iz Minamata zaljeva, utvrđene su izuzetno visoke koncentracije ukupne žive u sedimentu Hyakken Porta. Neposredno uz ispuštanje otpadnih voda iz tvornice izmjerena je najviša koncentracijom od 2010 mg/L. Koncentracije žive su opadale s udaljenošću od izvora onečišćenja. Također su utvrđene i visoke koncentracije žive u dagnjama vrste *Hormomya mutabilis* u Minamata zaljevu, s koncentracijama koje opadaju kako se stanište premještalo izvan zaljeva. Rezultati su ukazali da je živa u sedimentu i dagnjama potjecala iz tvornice Chisso Minamata.<sup>16</sup>

Kao rezultat temeljitih i upornih istraživanja, dana 22. srpnja 1959. godine zaključeno je da Minamata bolest predstavlja bolest živčanog sustava koja je uzrokovana konzumacijom ribe i školjki iz zaljeva Minamata, a živa se čini vjerojatnim uzročnikom onečišćenja ribe i školjki.<sup>16</sup>

U konačnici je zaključeno da različite obalne životinje sadrže dovoljno metil žive da izazovu Minamata bolest, odnosno uzročnik trovanja su spojevi metil žive prisutni u školjkama, kao i u sedimentu zaljeva Minamata.<sup>16</sup>

Na posljetku, prošlo je 7 godina od službenog priznanja bolesti. Tijekom tog razdoblja, tvornica Chisso Minamata nastavila je ispuštati otpadne vode koje sadrže organsku živu, a broj oboljelih od Minamata bolesti stalno je rastao.<sup>16</sup>

### **1.2.7. Tvornica Chisso Minamata**

Chisso Minamata, tvrtka odgovorna za Minamata bolest, osnovana je 1908. godine otvaranjem kemijske tvornice u gradu Minamata. Početno usredotočena na proizvodnju gnojiva, tvornica je proširila svoje poslovanje prateći rast japanske kemijske industrije. Osim proizvodnje gnojiva, proizvodila je acetilen, vinil klorid i oktan. Potom je započela i proizvodnju acetaldehida, ključnog materijala za proizvodnju plastike i drugih plastifikatora.<sup>2,16</sup>

U rujnu 1958. godine, tvornica je poduzela mjere kako bi promijenila sustav ispuštanja otpadnih voda iz procesa proizvodnje acetaldehida. Prije te promjene, otpadne vode su se direktno ispuštale u luku Hyakken u zaljevu Minamata. Novi sustav uključivao je pohranu otpadnih voda u bazenu prije njihova ispuštanja u rijeku Minamata. Međutim, ova promjena rezultirala je širenjem područja pojave Minamata bolesti na sjever od ušća rijeke.<sup>16</sup>

Potom je tvornica izgradila postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda u prosincu 1959. godine. Međutim, uklanjanje organskih spojeva žive je bilo neučinkovito. Nakon obrade u postrojenju, otpadne vode ponovno su usmjerene u luku Hyakken.<sup>16</sup>

Konačno, 1968. godine, japanska vlada identificirala je izvor trovanja, a sud je proglasio tvrtku Chisso odgovornom i odredio odštetu za obitelji preminulih osoba i one koji su oboljeli. Službeno je priznato 2265 žrtava, od kojih je 1435 izgubilo život.<sup>2,16</sup>

### **1.3. Minamata konvencija**

U listopadu 2013. godine, donesen je prvi međunarodni sporazum na svjetskoj razini, poznat kao Minamatska konvencija, s ciljem rješavanja problema onečišćenja živom. Konvenciju je ratificiralo 98 zemalja potpisnica, a stupila je na snagu 2017. godine. Ova konvencija predstavlja iznimno značajan korak prema postizanju usklađenog djelovanja s ciljem smanjenja onečišćenja živom diljem svijeta te zaštite zdravlja ljudi i okoliša.<sup>5</sup>

Ime je dobila po Minamata bolesti, unatoč protivljenju organizacija koje zastupaju žrtve ovog oboljenja, zbog nedostatka obvezujućih odredbi koje bi bile dovoljne za sprječavanje budućeg trovanja. Danas, trovanje živom u područjima oko mnogih

zanatskih i malih rudarskih lokaliteta zlata uzrokuje oboljenja slična Minamata oboljenju.<sup>18</sup>

### **1.3.1. Ciljevi konvencije**

Minamata konvencijom o živi daju se mjere za ograničavanje uporabe žive i živinih spojeva. Cilj konvencije je dodatno kontrolirati i smanjiti antropogene emisije žive i živinih spojeva u zrak, vodu i tlo.<sup>19,20</sup>

Konvencija obuhvaća cjelokupni životni vijek žive i uključuje članke koji se odnose na<sup>19,20</sup>:

- zabranu novih rudnika žive i ukidanje postojećih
- ograničenja u međunarodnoj trgovini živom
- mjere kontrole emisija i ispuštanja žive
- mjere zabrane proizvodnje, uvoza ili izvoza raznih proizvoda koji sadrže živu
- mjere za ukidanje i smanjenje uporabe žive u ključnim proizvodnim procesima
- mjere za postupno ukidanje uporabe zubnog amalgama
- mjere za smanjenje emisija žive iz tradicionalnog rudarenja zlata, malih rudarskih operacija zlata i njihove obrade
- mjere za osiguranje ekološki ispravnog među skladištenja žive i živinih spojeva te ekološki ispravnog gospodarenja otpadom koji sadržava živu.

### **1.3.2. Izvor žive i trgovina živom**

Nova eksploatacija žive zabranjena je od dana stupanja na snagu Konvencije u zemljama koje su je potvrdile. Postojeća primarna eksploatacija žive zabranjena je 15 godina nakon stupanja na snagu Konvencije za zemlje članice. Nakon ratifikacije sporazuma, živa iz primarne eksploatacije može se koristiti samo za proizvodnju odobrenih proizvoda ili u odobrenim procesima, poput proizvodnje vinil-klorid monomera, ili se mora odlagati sukladno zahtjevima Konvencije. To znači da živa iz primarne eksploatacije neće biti dostupna za upotrebu u zanatskom rudarstvu i dobivanju zlata u malom opsegu nakon ratifikacije sporazuma. Zemlje su dužne poduzeti mjere kako bi osigurale da se višak žive odlaže u skladu s odredbama Konvencije, a ne obnavlja, reciklira ili izravno ponovno koristi.<sup>18,21</sup>

### **1.3.3. Proizvodi koji sadrže živu**

Zabrana proizvoda podrazumijeva poduzimanje odgovarajućih mjera kako bi se spriječila proizvodnja, uvoz ili izvoz novih proizvoda koji sadrže živu. Prodaja postojećih zaliha je dozvoljena.<sup>18,21</sup>

Proizvodi koji sadrže živu trebali su biti eliminirani, a uključuju baterije, prekidače, kompaktne fluorescentne i halogene lampe, kozmetičke preparate, pesticide, biocide itd. Proizvod koji će biti postepeno izbačen je zubni amalgam.<sup>18,21</sup>

### **1.3.4. Emisije u zrak**

Izvori emisija u zrak navedeni u Konvenciji obuhvaćaju termoelektrane koje koriste ugljen za proizvodnju energije, industrijske kotlove na ugljen, procese topljenja i pečenja rude koji se koriste za proizvodnju obojenih metala (olovo, cink, bakar, industrijsko zlato), postrojenja za spaljivanje otpada te postrojenja za proizvodnju cementnog klinkera.<sup>18,21</sup>

### **1.3.5. Otpad koji sadrži živu**

U Konvenciji su usvojene definicije otpada prema Bazelskoj konvenciji, gdje se otpad definira kao materijal koji sadrži živu ili je kontaminiran živom. Relevantne granične koncentracije će se definirati kako bi odredili količinu žive u otpadu koja ga čini opasnim.<sup>18,21</sup>

### **1.3.6. Kontaminirana područja**

Svaka zemlja nastoji razviti odgovarajuće strategije za identifikaciju i procjenu lokacija kontaminiranih živom ili živinim spojevima. Sve aktivnosti usmjerene na smanjenje rizika povezanih s takvim lokacijama provode se na ekološki prihvatljiv način i obuhvaćaju, prema potrebi, procjenu rizika za zdravlje ljudi i okoliš zbog prisutnosti žive ili živinih spojeva.<sup>18,21</sup>

Smjernice o postupanju s kontaminiranim područjima obuhvaćaju<sup>18,21</sup>:

- identifikaciju i karakterizaciju lokacija
- uključivanje javnosti

- procjenu rizika za zdravlje ljudi i okoliš
- opcije za upravljanje rizicima koje kontaminirane lokacije predstavljaju
- procjenu koristi i troškova
- evaluaciju rezultata.

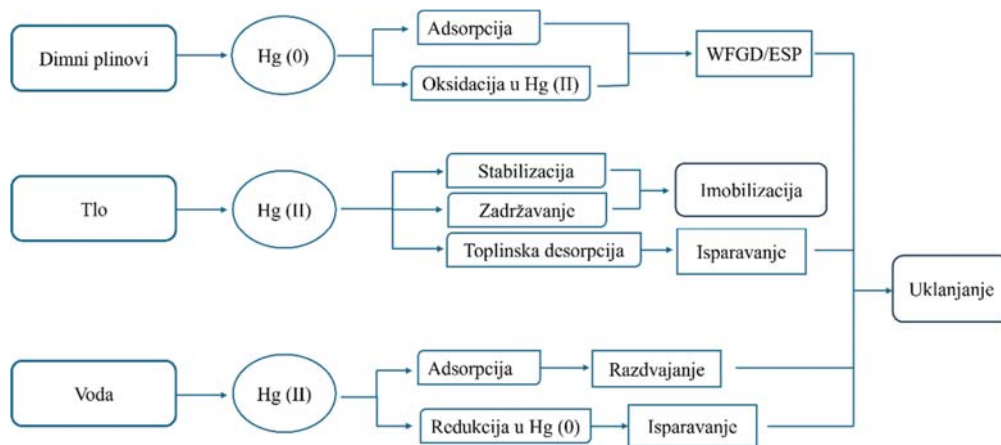
Potiče se suradnja u razvoju strategija i provedbenih aktivnosti za identifikaciju, procjenu, određivanje prioriteta, upravljanje i prema potrebi, čišćenje kontaminiranih lokacija.<sup>18,21</sup>

#### **1.4. Remedijacija živom onečišćenih dimnih plinova, tla i vode**

Onečišćenje okoliša posjeduje karakteristike nepovratnosti, posebice u slučaju onečišćenja teškim metalima, jer ih je teško potpuno ukloniti. Živa predstavlja ozbiljan ekološki problem zbog svoje toksičnosti i mogućnosti bioakumulacije u okolišu.<sup>22</sup>

Dvije metode provedbe remedijacije koje se primjenjuju su *in-situ* i *ex-situ*. *In-situ* metoda obuhvaća remedijaciju na mjestu onečišćenja, dok *ex-situ* metoda podrazumijeva obradu izvan onečišćenog područja. Ciljevi remedijacije živom onečišćenog okoliša uključuju smanjenje njene koncentracije ili prevođenje u manje toksične spojeve. Metode remedijacije živom onečišćenog okoliša temelje se na adsorpciji, desorpciji, oksidaciji, redukciji i imobilizaciji kao što je prikazano na slici 1.8.<sup>23</sup>

Iz onečišćenih dimnih plinova elementarnom živom, ona se uklanja adsorpcijom ili oksidacijom do Hg(II), a potom se uklanja pomoću elektrostatskih filtera ili odsumporavanjem dimnih plinova. Za uklanjanje žive iz tla često se primjenjuju metode poput imobilizacije (stabilizacija i zadržavanje) te termičke desorpcije. Iz vode se živa uklanja adsorpcijom na sorbentima ili redukcijom do elementarne žive, nakon čega slijedi proces isparavanja.<sup>23</sup>

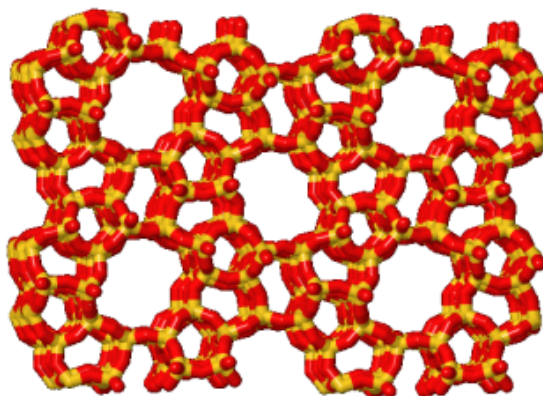


**Slika 1.8.** Metode remedijacije živom onečišćenin dimnih plinova, tla i voda<sup>23</sup>

Među navedenim metodama, sorpcijski procesi se čine obećavajućima budući da su ekonomski i ekološki prihvatljivi, a poglavito ako se koriste prirodni materijali kao sorbenti poput prirodnih zeolita.

## 1.5. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su ekološki prihvatljivi alumosilikatni materijali s vrlo složenom i zanimljivom trodimenzionalnom strukturom koja se temelji na osnovnim strukturnim jedinicama  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedrima. Ovi tetraedri povezuju se preko kisikovih atoma u sekundarne građevne jedinice, koje se zatim povezuju u trodimenzionalnu kristalnu strukturu (slika 1.9.).<sup>24</sup> Zamjena atoma Si s Al uzrokuje negativni naboj zeolitne rešetke koji se kompenzira kationima alkalnih i zemnoalkalnih metala. Zbog navedenog, prirodni zeoliti djeluju kao kationski izmjenjivači s negativno nabijenom površinom. Trodimenzionalni okvir omogućuje formiranje šupljina i kanala unutar strukture zeolita. Dosadašnja istraživanja potvrđuju iznimne sposobnosti ovih materijala u uklanjanju metalnih kationa iz otpadnih voda. Također, prirodni zeoliti su ekonomični, jednostavni za pripremu i kemijski stabilni.<sup>24,25</sup>



*Slika 1.9. Trodimenzionalna struktura zeolita<sup>26</sup>*

Zeoliti posjeduju sposobnost izmjene kationa unutar svoje strukture. Proces ionske izmjene u sustavu zeolit/otopina posebno je karakterističan za uklanjanje teških metala i radioaktivnih tvari, a ima vrlo korisnu primjenu u procesima mekšanja vode. Osim ionske izmjene, zeoliti također posjeduju svojstvo selektivne adsorpcije plinova, para i tekućina.<sup>27</sup>

U svijetu je poznato više od 40 vrsta prirodnih zeolita. Najčešći su klinoptilolit, mordenit, filipsit, stilbit, analcim, laumontit i kavezit, dok su paulingit, barerit i mazzit znatno rjeđi.<sup>25,28</sup> Jedan od najistraživanijih zeolita je klinoptilolit, najčešće prisutan prirodni zeolit koji se široko koristi diljem svijeta (slika 1.10.).<sup>24</sup>



*Slika 1.10. Zeolit klinoptilolit<sup>29</sup>*

## 1.6. Modifikacija prirodnog zeolita sa sumporom

Među teškim metalima, živa predstavlja poseban izazov zbog dobro poznate toksičnosti za ljudsko zdravlje te sklonosti za bioakumulaciju i biomagnifikaciju kroz prehrambeni lanac.<sup>30</sup> Posljednjih godina istraživanja su usmjerena na razvoj sorbenata s modificiranom površinom kako bi se povećala sposobnost sorpcije žive iz vodenih medija.<sup>31</sup>

Iako prirodni zeoliti imaju manji kapacitet sorpcije u usporedbi sa sintetskim sorbentima, ova ograničenja nadmašuju svojom širokom dostupnošću u velikim količinama diljem svijeta, čime postaju sorbenti niskih troškova. Modificirane forme zeolita koriste se kako bi se proširila njihova primjena, zadržavajući pritom status ekonomski prihvatljivih sorbenata.<sup>30</sup>

S obzirom na visok afinitet teških metala, a posebno žive, prema sumporu, postupci površinske obrade koji uključuju sumpor trebali bi unaprijediti zadržavanje spojeva koji sadrže živu uz stvaranje netopljivog HgS.<sup>32</sup> Stoga su provedena brojna istraživanja s ciljem impregnacije površine sorbenata sumporom kako bi se unaprijedila njihova sorpcijska sposobnost prema Hg(II). Različite metode i kemikalije, poput ugljikovog disulfida (CS<sub>2</sub>), natrijevog sulfida (Na<sub>2</sub>S), kalijeveg sulfida (K<sub>2</sub>S), sumporne kiseline (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i SO<sub>2</sub>, koriste se u tim postupcima. Kemijska modifikacija može rezultirati promjenama fizikalno-kemijskih svojstava sorbenata, uključujući specifičnu površinu, veličinu pora, volumen pora, funkcionalne skupine, naboje površine i sorpcijski kapacitet.<sup>30</sup>

Uzimajući u obzir izrazitu efikasnost uklanjanja pri raznolikim koncentracijama, sorbent baziran na sumporom impregniranom zeolitu ističe se kao obećavajući materijal za primjene u okolišu, posebno u procesima sanacije područja kontaminiranih živom.<sup>30</sup>

## 1.7. Adsorpcijske izoterme

Jedan od bitnih elemenata u optimizaciji adsorpcijskog procesa su adsorpcijske izoterme. One, uzimajući u obzir ravnotežne eksperimentalne podatke i svojstva adsorbenta i adsorbata opisuju interakcije među njima pri konstantnoj temperaturi. Najčešće primjenjivane izoterme su Langmuirova, Freundlichova i Temkinova.<sup>33,34</sup>



### 1.7.1. Langmuirova izoterma

Langmuirova izoterma je empirijski model koji opisuje monomolekularnu sorpciju na energetski homogenu površinu s fiksnim brojem aktivnih mjesta koja imaju isti afinitet prema adsorbatu. Opći i linearni model Langmuirove izoterme prikazan je jednačbom (1-1) i (1-2):<sup>35</sup>

$$q_e = \frac{q_o \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (1-1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o} + \frac{1}{q_o \cdot K_L \cdot c_e} \quad (1-2)$$

gdje je:

$q_e$  – količina adsorbiranog adsorbata na adsorbentu u ravnoteži određena eksperimentalno, mmol/g

$q_o$  – ukupna količina adsorbata adsorbirana na adsorbentu izračunata iz modela, mmol/g

$c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, mmol/L

$K_L$  – Langmuirova konstanta, L/mmol

Vrijednost  $K_L$  povezana je s bezdimenzijskim koeficijentom, Langmuirovim faktorom razdvajanja,  $R_L$  prema izrazu (1-3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot c_o} \quad (1-3)$$

gdje je:

$R_L$  – faktor separacije, -

$c_o$  – početna koncentracija adsorbata u otopini, mmol/L

Vrijednosti  $R_L$  ukazuju na vrstu sorpcije: nefavoriziranu ( $R_L > 1$ ), linearnu ( $R_L = 1$ ), favoriziranu ( $0 < R_L < 1$ ) i ireverzibilnu ( $R_L = 0$ ).

### 1.7.2. Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma je empirijski model koji pretpostavlja višeslojnu adsorpciju na heterogenoj površini s različitim vrstama aktivnih mjesta. Opći oblik Freundlichove izoterme prikazan je je sljedećim izrazom:<sup>35</sup>

$$q_e = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (1-4)$$

gdje je :

$K_F$  – Freundlichova konstanta proporcionalnosti, (L/mmol)

$n_F$  – Freundlichova konstanta koja pokazuje intenzitet adsorpcije, -

Linearni oblik Freundlichove izoterme prikazan je sljedećim izrazom: <sup>35</sup>

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \cdot \log c_e \quad (1-5)$$

Konstanta  $n_F$  opisuje heterogenost površine i intenzitet adsorpcije, a kada je  $n_F > 1$  ukazuje na favoriziranu sorpciju.

### 1.7.3. Temkinova izoterma

Temkinova izoterma uzima u obzir interakciju između adsorbata i adsorbenta, pri čemu zanemaruje iznimno visoke i niske vrijednosti koncentracija. Model pretpostavlja da toplina adsorpcije, kao funkcija temperature svih molekula prisutnih u sloju, linearno opada zbog povećane pokrivenosti površine. Temkinov opći i linearni oblik prikazan je sljedećim jednadžbama: <sup>34</sup>

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(K_T \cdot c_e) \quad (1-6)$$

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln K_T + \frac{R \cdot T}{b_T} \ln c_e \quad (1-7)$$

gdje je:

$R$  – opća plinska konstanta, 8,314 J/(mol K)

$T$  – temperatura, K

$b_T$  – Temkinova konstanta topline adsorpcije, J/mol

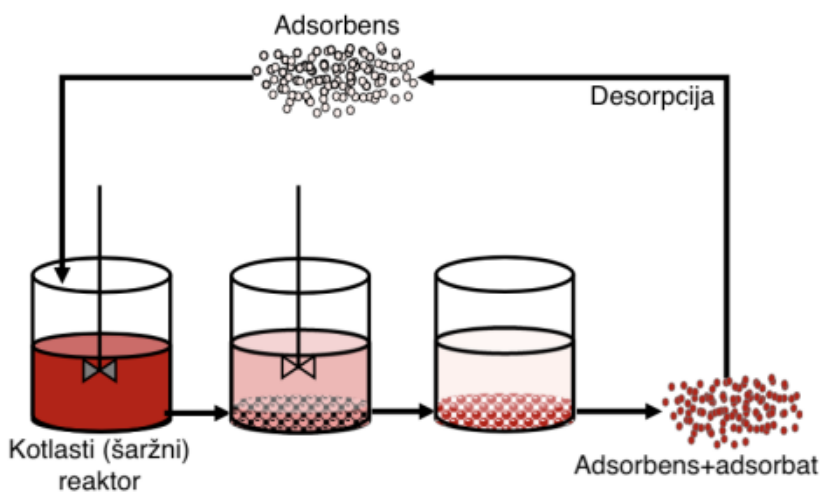
$K_T$  – Temkinova konstanta adsorpcijskog kapaciteta, L/g

## 1.8. Adsorpcijski šaržni reaktor

Adsorpcija se provodi u reaktorima koji mogu biti šaržni (*engl.* batch reactors) ili kontinuirani (*engl.* flow reactors), nudeći različite mogućnosti za primjenu.<sup>36</sup>

### 1.8.1. Dizajn šaržnih reaktora

Proces adsorpcije u šaržnom reaktoru se odvija u zatvorenom sustavu koji sadrži određenu količinu adsorbenta u kontaktu s određenim volumenom adsorbata. Na slici 1.11. je prikazana adsorpcija u šaržnom reaktoru. Smjesa unutar reaktora se miješa kako bi se postigao što bolji kontakt između adsorbata i adsorbenta. Nakon završetka procesa, adsorbat se odjeljuje od adsorbenta centrifugiranjem, sedimentacijom ili filtracijom. Ovaj proces je vrlo ekonomičan ako se koriste ekonomski prihvatljivi adsorbenti s mogućnošću regeneracije (desorpcije adsorbata).<sup>36</sup>



*Slika 1.11. Adsorpcija unutar šaržnog reaktora<sup>37</sup>*

U industrijskim postrojenjima koriste se jednostupanjski i višestupanjski šaržni reaktori. Obje vrste reaktora imaju svoje prednosti i nedostatke, ovisno o zahtjevima procesa i ciljevima pročišćavanja.<sup>37</sup>

Jednostupanjski adsorpcijski reaktori uključuju jedan ciklus adsorpcije u kojem se adsorbent koristi za uklanjanje onečišćivala. Nakon što se adsorbent zasiti, on se regenerira ili zamjenjuje. Dizajn jednostupanjskog adsorpcijskog reaktora je jednostavan, s jednim stupnjem adsorpcije i jednim stupnjem regeneracije ili zamjene adsorbensa, što rezultira niskim troškovima instalacije i održavanja.<sup>37</sup>

Ako se promotri slučaj u kojem se volumen otopine V s početnom koncentracijom otopljene tvari  $c_0$  stavlja u posudu te se doda određena masa adsorbenta m. Miješanje se odvija dovoljno dugo da se uspostavi ravnoteža. Za određivanje količine adsorbiranog adsorbata po jedinici mase adsorbenta, koristi se sljedeći izraz bilance mase:<sup>38</sup>

$$q_e = (c_0 - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (1-8)$$

gdje je:

m – masa adsorbenta korištena u procesu adsorpcije, g

Dizajn jednostupanjskog šaržnog procesa provodi se uvođenjem odgovarajuće adsorpcijske izoterme u izraz (1-8) te se računa potrebna masa adsorbenta za željeni stupanj uklanjanja onečišćivala za poznatu početnu koncentraciju.

Višestupanjski adsorpcijski reaktori koriste nekoliko uzastopnih faza adsorpcije, pri čemu svaki stupanj dodatno pročišćava otpadnu vodu. Zbog toga mogu postići veću razinu pročišćavanja u odnosu na jednostupanjske reaktore. Nakon svakog stupnja, adsorbent se zamjenjuje ili regenerira prije nego što otpadna voda pređe na sljedeći stupanj. Dizajn višestupanjskih reaktora je složeniji, što povećava troškove instalacije i održavanja.<sup>37</sup>

Ako se promotri slučaj u kojem se smjesa kruto/tekuće u prvom stupnju dovodi u kontakt, nakon čega se tekuća faza odvaja i odvodi u drugi stupanj, gdje se dodaje nova količina adsorbenta te se smjesa ponovno miješa. Ovaj proces može imati bilo koji broj faza. Razdvajanjem procesa u više faza, ukupna količina adsorbenta potrebna za postizanje određene konačne koncentracije je manja. Može se pokazati da se minimalna

moguća ukupna količina adsorbenta postiže kada se broj faza približi beskonačnom, pri čemu svaka faza ima beskonačno malu količinu adsorbenta.<sup>38</sup>

Za određivanje količine adsorbiranog adsorbata po jedinici mase adsorbenta za dvostupanjski šaržni reaktor koriste se sljedeći izrazi bilance mase za prvi i drugi stupanj:

$$q_1 = (c_0 - c_1) \cdot \frac{V}{m_1} \quad (1-9)$$

$$q_2 = (c_1 - c_2) \cdot \frac{V}{m_2} \quad (1-10)$$

gdje je:

$q_1$  – količina adsorbata adsorbirana na adsorbentu u prvom stupnju adsorpcijskog procesa, mmol/g

$q_2$  – količina adsorbata adsorbirana na adsorbentu u drugom stupnju adsorpcijskog procesa, mmol/g

$c_0$  – početna koncentracija adsorbata u prvom stupnju adsorpcijskog procesa, mmol/L

$c_1$  – konačna koncentracija adsorbata u prvom stupnju adsorpcijskog procesa tj. početna koncentracija adsorbata u drugom stupnju adsorpcijskog procesa, mmol/L

$c_2$  – konačna koncentracija adsorbata u drugom stupnju adsorpcijskog procesa, mmol/L

$m_1$  – masa adsorbenta korištena u prvom stupnju adsorpcijskog procesa, g

$m_2$  – masa adsorbenta korištena u drugom stupnju adsorpcijskog procesa, g

Dizajn dvostupanjskog šaržnog procesa provodi se uvođenjem odgovarajuće adsorpcijske izoterme u izraz (1-9) i (1-10) te se računa potrebna minimalna masa adsorbenta za željeni stupanj uklanjanja onečišćivala za poznatu početnu koncentraciju i pretpostavljenu koncentraciju  $c_1$  metodom probe i pogreške.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Priprava uzoraka zeolita

### 2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita iz nalazišta Zlatokop kod Vranjske Banje u Srbiji samljeven je te je mokrim postupkom klasiranja izdvojena frakcija veličine čestica 0,6 – 0,8 mm. Potom je uzorak ispran ultračistom vodom kako bi se uklonile zaostale nečistoće, te je osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikator. Pripremljeni uzorak označen je oznakom PZ.

### 2.1.2. Priprava uzoraka sumporom-impregniranog prirodnog zeolita

Kemijska modifikacija uzorka PZ provedena je na način da je 1 g PZ pomiješan s 10 mL 1 mol/L otopine  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Zatim je suspenzija zagrijavana 4 sata pod refluksum pri 150 °C. Nakon toga je uzorak ispiran ultračistom vodom do negativne reakcije na sulfidne ione (kvalitativno dokazivanje s  $\text{AgCl}$ ) i do neutralnog pH. Uzorak je potom osušen pri 60 °C i smješten u eksikator. Tako dobiveni sumporom-impregniran prirodni zeolit označen je oznakom SZ. Na slici 2.1. prikazan je prirodni zeolit i sumporom-impregnirani prirodni zeolit.



*Slika 2.1. Fotografije uzorka: (a) PZ i (b) SZ*

Slika 2.1. jasno pokazuje da je modifikacija uzrokovala promjenu boje uzorka, što se pripisuje formiranju željezovog sulfida na površini zeolita. Također je uočeno da crna boja na česticama zeolita nije ravnomjerno raspoređena te se na površini pojavljuju bijele točkice koje se pripisuju kalcijevom sulfidu.<sup>39</sup>

## 2.2. Ispitivanje utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani prirodni zeolit

Eksperiment je proveden pri optimalnim uvjetima,  $\text{pH}_0 \approx 2$  i omjeru kruto/tekuće (*engl.* solid/liquid, S/L) = 10 g/L.

Početna otopina Hg(II) koncentracije 14,099 mmol/L pripravljena je otapanjem odvagane mase soli  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u ultračistoj vodi, dok su otopine nižih koncentracija pripravljene razrjeđivanjem početne otopine. Dakle, pripravljene su otopine Hg(II) s početnim koncentracijama od 0,461 do 12,258 mmol/L za PZ te 0,461 do 14,099 mmol/L za SZ, pri čemu je  $\text{pH}_0$  namješten u rasponu  $1,99 < \text{pH}_0 < 2,01$  s 0,1 mol/L i/ili 1 mol/L otopinom  $\text{HNO}_3$ . Koncentracije Hg(II) određene su metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije na uređaju PinAAcle 900F (AAS).

**Izvedba eksperimenta:** Masa od 1,0 g zeolita (PZ ili SZ) dodana je u 100 mL otopine Hg(II) različitih početnih koncentracija te je suspenzija miješana na inkubatorskoj tresilici tijekom 24 sata, pri 230 okretaja/min i 25 °C. Nakon uspostavljanja ravnoteže, suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene ravnotežne koncentracije Hg(II) na AAS uređaju te je izmjeren i ravnotežni pH ( $\text{pH}_e$ ).

Količina sorbirane Hg(II) na zeolitu u ravnoteži,  $q_e$  (mmol/g), kao i učinkovitost sorpcije u ravnoteži izražena u postotku,  $\alpha_e$  (%), izračunate su koristeći jednadžbe (2-1) i (2-2):

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2-1)$$

$$\alpha_e = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100 \quad (2-2)$$

gdje je:  $c_o$  i  $c_e$  – početna i ravnotežna koncentracije Hg(II),  $V$  je volumen otopine (L), a  $m$  je masa zeolita (g).



### **3. REZULTATI**

Rezultati određivanja koncentracija Hg(II) prije i nakon sorpcije na prirodnom i sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu, izmjereni  $pH_o$  i  $pH_e$ , izračunate vrijednosti količine sorbirane Hg(II) na PZ i SZ kao i učinkovitost sorpcije prema formulama (2-1) i (2-2) prikazani su u tablicama 3.1. i 3.2.

**Tablica 3.1.** Rezultati  $c_o$ ,  $c_e$ ,  $pH_o$ ,  $pH_e$ ,  $q_e$  i  $\alpha_e$  nakon sorpcije Hg(II) na PZ

$c_o$ , mmol/L	$c_e$ , mmol/L	$pH_o$	$pH_e$	$q_e$ , mmol/g	$\alpha_e$ , %
0,461	0,110	2,00	2,28	0,035	76,14
0,998	0,297	2,00	2,26	0,070	70,24
1,948	0,769	2,00	2,23	0,118	60,52
3,003	1,371	1,99	2,22	0,163	54,35
4,063	2,144	1,99	2,21	0,192	47,23
5,150	2,891	1,99	2,20	0,226	43,86
6,135	3,739	2,00	2,18	0,240	39,05
8,286	5,584	1,99	2,13	0,270	32,61
10,105	7,308	2,01	2,15	0,280	27,68
12,258	9,442	2,00	2,09	0,282	22,97

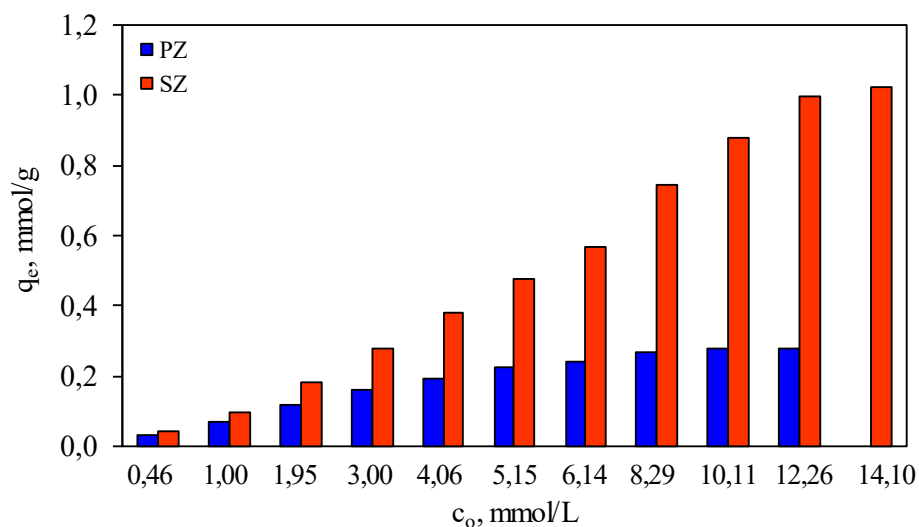
**Tablica 3.2.** Rezultati  $c_o$ ,  $c_e$ ,  $pH_o$ ,  $pH_e$ ,  $q_e$  i  $\alpha_e$  nakon sorpcije Hg(II) na SZ

$c_o$ , mmol/L	$c_e$ , mmol/L	$pH_o$	$pH_e$	$q_e$ , mmol/g	$\alpha_e$ , %
0,461	0,017	2,00	2,85	0,044	96,31
0,998	0,052	2,00	2,70	0,095	94,79
1,948	0,120	2,00	2,60	0,183	93,84
3,003	0,199	1,99	2,45	0,280	93,37
4,063	0,274	1,99	2,35	0,379	93,26
5,150	0,374	1,99	2,30	0,478	92,74
6,135	0,474	2,00	2,25	0,566	92,27
8,286	0,848	1,99	2,20	0,744	89,77
10,105	1,297	2,01	2,15	0,881	87,16
12,258	2,309	2,00	2,10	0,995	81,16
14,099	3,864	2,00	2,10	1,024	72,59

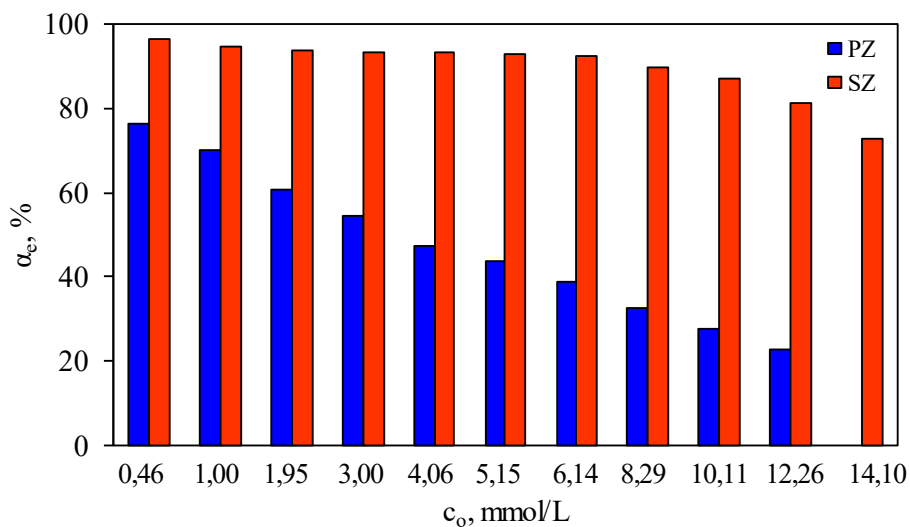
## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. Analiza utjecaja početne koncentracije na količinu vezane Hg(II) i učinkovitost sorpcije

Količina sorbirane Hg(II) u ravnoteži i učinkovitost sorpcije Hg(II) na prirodni, PZ i sumporom-impregnirani prirodni zeolit, SZ prikazani su na slikama 4.1. i 4.2.



*Slika 4.1.* Količina sorbirane Hg(II) u ravnoteži na PZ i SZ u ovisnosti o početnoj koncentraciji Hg(II)



*Slika 4.2.* Učinkovitost sorpcije Hg(II) na PZ i SZ u ovisnosti o početnoj koncentraciji Hg(II)

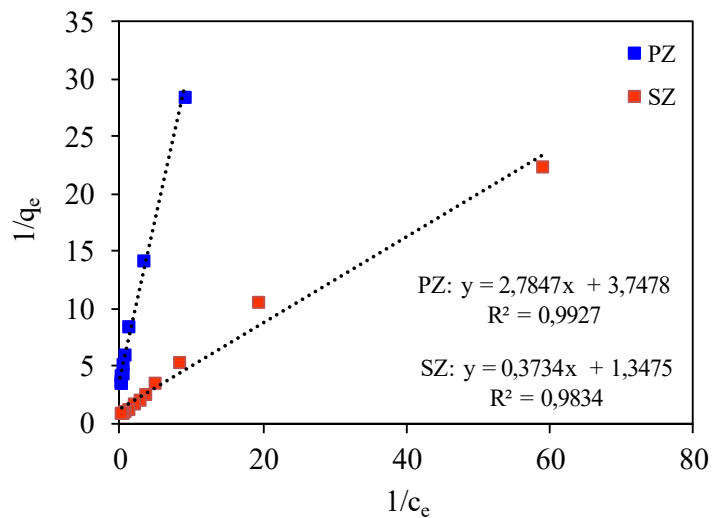
Sa slike 4.1. se uočava blagi porast  $q_e$  s porastom  $c_o$  za PZ do  $c_o = 8,29$  mmol Hg/L, nakon čega se uspostavlja plato i postiže sorpcijski kapacitet Hg(II) na PZ u iznosu od 0,28 mmol Hg/g. Za uzorak SZ vrijednosti  $q_e$  gotovo proporcionalno rastu s porastom  $c_o$  do uspostave platoa za  $c_o > 12,26$  mmol Hg/L, pri čemu se ostvaruje sorpcijski kapacitet Hg(II) na SZ u iznosu od 1,02 mmol Hg/g. Sorpcijski kapacitet SZ prema Hg(II) je za 3,6 puta veći u odnosu na polazni uzorak, PZ što je posljedica modifikacije i većeg broja specifičnih aktivnih mjesta za Hg(II).

Učinkovitost sorpcije Hg(II) na PZ gotovo se linearno smanjuje s porastom  $c_o$ , s vrijednosti 76% na 23%. Za razliku od PZ, SZ zadržava visoku učinkovitost sorpcije u širokom koncentracijskom rasponu  $0,46 < c_o < 8,29$  u iznosu 96-90%. Za koncentracije  $c_o > 8,29$  mmol Hg/L učinkovitost sorpcije na SZ blago opada do vrijednosti 73%. Valja istaknuti da pri svim  $c_o$  učinkovitost sorpcije je veća na SZ u odnosu na PZ, a ta razlika biva sve veća s porastom  $c_o$ . Ovo ukazuje da SZ posjeduje dovoljan broj aktivnih mjesta za sorpciju Hg(II) u širokom koncentracijskom rasponu u odnosu na PZ.

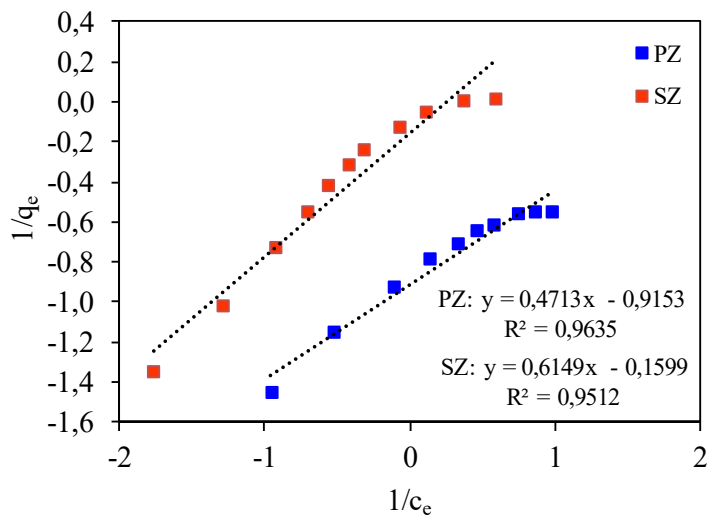
Nadalje, za najnižu  $c_o = 0,46$  mmol Hg/L, uklonjeno je 76% Hg(II) na PZ i 96% na SZ. Jasno je da će za  $c_o > 0,46$  mmol Hg/L biti potrebno provesti sorpcijski proces u dva stupnja kako bi se postigla učinkovitost uklanjanja od 99,9% za oba uzorka, dok će za niže koncentracije od navedene jedan stupanj biti prihvatljiv. Ovi rezultati su vrijedni u preliminarnoj procjeni projektiranja broja šaržnih reaktora kao i minimalne mase zeolita za uklanjanje Hg(II). Analizom eksperimentalnih podataka prema adsorpcijskim izotermama moguće je dobiti uvid u navedeno.

## **4.2. Obrada eksperimentalnih rezultata prema adsorpcijskim izotermama**

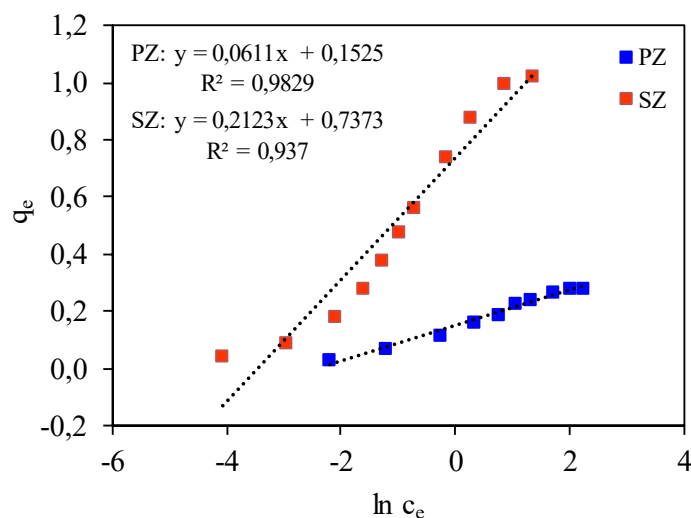
Eksperimentalni rezultati obrađeni su linearnom regresijskom analizom prema Langmuirovom, Freundlichovom i Temkinovoj izotermi te grafički prikazani na slikama 4.3.-4.5. Na temelju modela izotermi, točnije njihovih jednadžbi pravca, izračunate su relevantne vrijednosti potrebne za tumačenje izotermi. Izračunati parametri prikazani su u tablici 4.1.



**Slika 4.3.** Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Langmuirovoj izotermi za PZ i SZ



**Slika 4.4.** Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Freundlichovoj izotermi za PZ i SZ



**Slika 4.5.** Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Temkinovoj izotermi za PZ i SZ.

**Tablica 4.1.** Parametri dobiveni linearnom regresijskom analizom eksperimentalnih rezultata prema Langmuirovom, Freundlichovom i Temkinovom izotermom

Adsorpcijska izoterma	Parametar	PZ	SZ
Langmuir	$q_0$ , mmol/g	0,267	0,742
	$K_L$ , L/mol	1,346	3,609
	$R_L$ , -	0,211	0,096
	$R^2$	0,993	0,983
Freundlich	$K_F$ , L/mmol	0,122	0,692
	$n_F$ , -	2,122	1,626
	$R^2$	0,964	0,951
Temkin	$K_T$ , L/g	12,133	32,231
	$b_T$ , kJ/mol	40,570	11,676
	$R^2$	0,983	0,937

Prema izračunatim vrijednostima koeficijenata linearne regresijske analize,  $R^2$ , prikazanim u tablici 4.1, može se zaključiti da se svi izotermni modeli mogu primijeniti na eksperimentalne rezultate, budući da je minimalna vrijednost  $R^2$  iznosila 0,937. Stoga, svi dvoparametarski izotermni modeli mogu pridonijeti procjeni mehanizma sorpcije i površinskih svojstava zeolita. Vrijednost Langmuirove konstante,  $K_L$  veća je za SZ u

usporedbi s PZ, što ukazuje na izraženiji afinitet SZ prema ionima Hg(II). Ovo je dodatno potvrđeno nižom vrijednošću izračunatog parametra  $R_L$  za SZ u usporedbi s PZ, pri čemu su obje vrijednosti u rasponu  $0 < R_L < 1$ , što ukazuje na favoriziranu sorpciju Hg(II) na oba zeolita pri čemu je izraženija za SZ.

Nadalje, prema Freundlichovom modelu, za oba zeolita, vrijednost  $n_F$  bila je veća od 1, što ukazuje na povoljan sorpcijski proces fizikalne prirode, što je u skladu s Langmuirovim modelom. Vrijednost parametra  $n_F$  veća je za SZ nego za PZ što ukazuje na veći intenzitet sorpcije Hg(II) na SZ. Veće vrijednosti konstante  $K_T$ , dobivene iz Temkinovog modela, ukazuju na veću selektivnost SZ prema ionima Hg(II) u usporedbi s PZ, što se očituje u njegovom 3,6 puta većem sorpcijskom kapacitetu. Nadalje, ovaj model može biti koristan za objašnjenje prirode sorpcijskog procesa na temelju topline sorpcije.

Kod fizikalne sorpcije, energija aktivacije nije veća od 4,184 kJ/mol (1 kcal/mol), dok je kod kemijske sorpcije iznad 41,840 kJ/mol (10 kcal/mol). Vrijednosti između ove dvije granice ukazuju na kombinaciju fizikalne i kemijske sorpcije. Na temelju vrijednosti parametra  $b_T$  sorpcija Hg(II) na oba uzorka zeolita je kombinacija fizikalne i kemijske sorpcije.

Budući da je najveća vrijednost  $R^2$  postignuta za Langmuirovu izotermu i to za oba zeolita rezultati sugeriraju da se eksperimentalni rezultati najbolje slažu s navedenom izotermom te će se ona koristiti u projektiranju jednostupanjskog i dvostupanjskog istosmjernog šaržnog reaktora.

### **4.3. Dizajn jednostupanjskog šaržnog reaktora**

Jednostupanjski šaržni reaktor je vrsta kemijskog reaktora gdje se reakcije odvijaju u jednoj fazi, bez potrebe za dodatnim stupnjevima ili reaktorima. Ovi reaktori često se koriste za uklanjanje onečišćivala u jednom stupnju. Kada se kapacitet sorbenta iscrpi, on se regenerira ili zamjenjuje. Zbog jednostavnijeg dizajna i nižih troškova, jednostupanjski reaktori često predstavljaju ekonomičniju alternativu u odnosu na složenije višestupanjske reaktore. Izračunati rezultati predviđanja mase za postizanje 99,9% učinkovitosti uklanjanja Hg(II) na PZ i SZ u volumenu od 1 L u jednostupanjskom šaržnom reaktoru prikazani su u tablici 4.2.



**Tablica 4.2.** Predviđene izračunate mase PZ i SZ za 99,9% učinkovitost uklanjanja Hg(II) u volumenu od 1 L u jednostupanjskom šaržnom reaktoru

$c_o$ , mmol/L	$c_e \cdot 10^3$ , mmol/L	PZ m <sub>uk</sub> , g	SZ m <sub>uk</sub> , g
0,461	0,461	2781,50	373,68
0,998	0,998	2783,51	374,40
1,948	1,948	2787,06	375,68
3,003	3,003	2791,01	377,10
4,063	4,063	2794,97	378,53
5,150	5,150	2799,04	379,99
6,135	6,135	2802,73	381,32
8,286	8,286	2810,78	384,21
10,105	10,105	2817,58	386,66
12,258	12,258	2825,64	389,56
14,099	14,099	2832,52	392,04

U tablici 4.2. su prikazane poznate početne i konačne koncentracije, kao i predviđene mase zeolita potrebnih za postizanje 99,9% učinkovitosti u jednostupanjskom reaktoru pri konstantnom volumenu od 1 L. Iz rezultata se uočava da SZ zahtijeva značajno manje mase u usporedbi s PZ. Usporedbom potrebne mase PZ i SZ za postizanje željene učinkovitosti uklanjanja (99,9 %), uočava se da je potrebno  $\approx 7$  puta više PZ nego SZ neovisno o početnoj koncentraciji Hg(II). S porastom početne koncentracije, potrebna masa oba zeolita raste, posebno PZ, što dovodi do pitanja ekonomske održivosti jednostupanjskog sustava za postizanje iznimno visoke učinkovitosti uklanjanja. Stoga, primjena dvostupanjskog reaktora može optimizirati masu zeolita te smanjiti ukupnu količinu zeolita čime bi se postigla ekonomičnija izvedba procesa.

#### 4.4. Dizajn dvostupanjskog istosmjernog šaržnog reaktora

U tablici 4.3. i 4.4. prikazani su predviđene izračunate mase PZ i SZ za 99,9% učinkovitost uklanjanja Hg(II) u volumenu od 1 L u dvostupanjskom istosmjernom šaržnom reaktoru.

**Tablica 4.3.** Predviđene izračunate mase PZ za 99,9% učinkovitost uklanjanja Hg(II) u volumenu od 1 L u dvostupanjskom istosmjernom šaržnom reaktoru

$c_0$ , mmol/L	$c_1$ , mmol/L	$c_2 \cdot 10^3$ , mmol/L	$m_1$ , g	$m_2$ , g	$m_{uk}$ , g
0,461	0,015	0,461	84,41	87,81	172,22
0,998	0,032	0,998	87,62	86,55	174,17
1,948	0,062	1,948	91,71	86,00	177,71
3,003	0,095	3,003	96,07	85,59	181,66
4,063	0,128	4,063	100,28	85,34	185,62
5,150	0,163	5,150	103,81	85,88	189,69
6,135	0,194	6,135	107,46	85,91	193,37
8,286	0,262	8,286	115,27	86,15	201,42
10,105	0,320	10,105	121,73	86,49	208,23
12,258	0,388	12,258	129,58	86,70	216,28
14,099	0,446	14,099	136,31	86,86	223,17

**Tablica 4.4.** Predviđene izračunate mase SZ za 99,9% učinkovitost uklanjanja Hg(II) u volumenu od 1 L u dvostupanjskom istosmjernom šaržnom reaktoru

$c_0$ , mmol/L	$c_1$ , mmol/L	$c_2 \cdot 10^3$ , mmol/L	$m_1$ , g	$m_2$ , g	$m_{uk}$ , g
0,461	0,015	0,461	11,70	11,80	23,50
0,998	0,032	0,998	12,57	11,64	24,22
1,948	0,062	1,948	13,90	11,59	25,49
3,003	0,095	3,003	15,35	11,56	26,91
4,063	0,128	4,063	16,78	11,56	28,34
5,150	0,163	5,150	18,15	11,66	29,80
6,135	0,194	6,135	19,44	11,69	31,13
8,286	0,262	8,286	22,25	11,78	34,03
10,105	0,320	10,105	24,61	11,87	36,48
12,258	0,388	12,258	27,42	11,95	39,37
14,099	0,446	14,099	29,83	12,02	41,85

Rezultati u tablicama 4.3. i 4.4. pokazuju porast ukupne mase PZ i SZ s porastom početne koncentracije Hg(II). Za koncentracije  $c_0 > 0,998$  mmol/L, u prvom stupnju je potrebna veća masa oba zeolita u usporedbi s drugim stupnjem, što je posljedica niže izlazne koncentracije u drugom stupnju u odnosu na prvi stupanj. Zbog ovoga je i veća količina sorbirane Hg(II) u prvom stupnju, zbog veće pogonske sile procesa. Također, može se primijetiti da je početna koncentracija u drugom stupnju ( $c_1$ ) znatno manja za sve početne koncentracije u usporedbi s početnom koncentracijom u prvom stupnju ( $c_0$ ). Iako je koncentracija nakon tretmana u prvom stupnju značajno smanjena, količina zeolita

potrebna u drugom stupnju za postizanje potrebne učinkovitosti uklanjanja ostaje prilično visoka, što je posljedica niže pogonske sile procesa.

Ukupna masa u oba stupnja potrebna za postizanje 99,9% učinkovitosti uklanjanja Hg(II) manja je za  $\approx 7$  puta za SZ nego za PZ, što se pripisuje impregnaciji zeolita sumporovim spojevima koji imaju izražen afinitet prema živinim spojevima.

S druge strane, iako je u dvostupanjskom sustavu postignuta željena učinkovitost uklanjanja, zeolit iz drugog stupnja nije potpuno iskorišten jer je djelomično zasićen. Stoga je s ekonomske točke gledišta ključno razmotriti maksimalno iskorištenje zeolita uz postizanje željene učinkovitosti uklanjanja.

Nadalje, usporedbom potrebne mase PZ i SZ u jednostupanjskom i dvostupanjskom sustavu, potrebna je 13 puta veća ukupna masa SZ i 15 puta veća ukupna masa PZ u jednostupanjskom u odnosu na dvostupanjski sustav. U konačnici, rezultati ukazuju na prednost modifikacije zeolita kao i primjene dvostupanjskog sustava budući da se znatno smanjuje ukupna potrebna masa zeolita za ostvarivanje željene učinkovitosti. Primjena dvostupanjskog sustava može se primijeniti za *ex-situ* remedijaciju živom onečišćenog okoliša.

## **5. ZAKLJUČAK**

- Sorpcijski kapacitet SZ prema Hg(II) je za 3,6 puta veći u odnosu na PZ (1,02 mmol/g vs. 0,28 mmol/g) što je posljedica modifikacije i većeg broja specifičnih aktivnih mjesta za Hg(II).
- Učinkovitost sorpcije Hg(II) na oba uzorka opada s porastom  $c_0$  i ima vrijednosti 76 – 23 % za PZ i 96 – 73 % za SZ.
- Analiza eksperimentalnih podataka prema adsorpcijskim izotermama ukazala je da Langmuirova adsorpcijska izoterma najbolje opisuje eksperimentalne podatke te se koristila za dizajn jednostupanjskog i dvostupanjskog šaržnog reaktora.
- Za postizanje željene učinkovitosti uklanjanja žive (99,9 %) u jednostupanjskom i dvostupanjskom šaržnom reaktoru volumena od 1 L, potrebna je  $\approx 7$  puta veća masa PZ nego SZ neovisno o početnoj koncentraciji Hg(II). Stoga, primjena dvostupanjskog reaktora značajno smanjuje masu zeolita čime se postiže ekonomičnija izvedba procesa.
- Dvostupanjski šaržni reaktor može naći primjenu za *ex-situ* remedijaciju živom onečišćenog okoliša.

## **6. POPIS KRATICA I SIMBOLA**

$b_T$ (J/mol)	- Temkinova konstanta topline adsorpcije
$c_1$ (mmol/L)	- koncentracija žive u prvom stupnju dvostupanjskog šaržnog reaktora
$c_2$ (mmol/L)	- koncentracija žive u drugom stupnju dvostupanjskog šaržnog reaktora
$c_e$ (mmol/L)	- ravnotežna koncentracija žive
$c_o$ (mmol/L)	- početna koncentracija žive
$K_F$ (L/mmol)	- Freundlichova konstanta proporcionalnosti
$K_L$ (L/mmol)	- Langmuirova konstanta
$K_T$ (L/g)	- Temkinova konstanta adsorpcijskog kapaciteta
$m$ (g)	- masa zeolita
$m_1$ (g)	- predviđena izračunata masa zeolita u prvom stupnju
$m_2$ (g)	- predviđena izračunata masa zeolita u drugom stupnju
$n_F$ (-)	- Freundlichova konstanta koja pokazuje intenzitet adsorpcije
PZ	- prirodni zeolit
$q_e$ (mmol/g)	- količina adsorbirane žive na adsorbentu u ravnoteži određena eksperimentalno
$q_o$ (mmol/g)	- ukupna količina žive adsorbirana na adsorbentu
$R$ (J/(mol K))	- opća plinska konstanta, (8,314 J/(mol K))
$R_L$ (-)	- faktor separacije
SZ	- sumporom-impregnirani prirodni zeolit
$T$ (K)	- temperatura
$V$ (L)	- volumen otopine

## **7. LITERATURA**



1. *D. Grdenić*, Živa, Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb (1987) 685-692.
2. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, *Sigurnost* **53** (2011) 17-28.
3. URL: [https://onlinehemija.files.wordpress.com/2019/03/15951408\\_303.jpg](https://onlinehemija.files.wordpress.com/2019/03/15951408_303.jpg) (5. 3. 2024.).
4. *Mercury in Europe's environment, - A priority for European and global action*, Report No 11/2018., EEA, Copenhagen, Denmark, 2018.
5. *I. Gudelj*, Štetnost žive za okoliš i zdravlje ljudi, *Hrvatske vode* **28** (2020) 39-42.
6. URL: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c7/Cinnabar.jpg/220px-Cinnabar.jpg> (5. 3. 2024.).
7. *B. Šebečić*, Povijest rudnika žive u Almadenskom području – Španjolska, Zagreb, *Rgn zbornik* **20** (2008) 101-108.
8. URL: <https://www.geopark-idrija.si/wp-content/uploads/2020/11/dediscinarudarjenja-antonijev-rov-1030x687.jpg> (5. 3. 2024.).
9. *Y. T. Male, A. Reichelt-Brushett, E. D. Burton, A. Nanlohy*, Assessment of mercury distribution and bioavailability from informal coastal cinnabar mining - Risk to the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* **199** (2024) 116047, doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116047>.
10. *T. Teršič, M. Gosar, H. Biester*, Environmental impact of ancient small-scale mercury ore processing at Pšenk on soil (Idrija area, Slovenia), *Appl. Geochem.* **26** (2011) 1867-1876., doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.010>.
11. URL: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4c/Old-barometers.jpg/250px-Old-barometers.jpg> (5. 3. 2024.).
12. URL: [https://www.vijesti.me/data/images/2023/03/09/21/5473772\\_shutterstock-33222634\\_share.jpg](https://www.vijesti.me/data/images/2023/03/09/21/5473772_shutterstock-33222634_share.jpg) (5. 3. 2024.).
13. URL: <https://dental4u.ba/wp-content/uploads/2022/10/Amalgamski-ispun.jpg> (7. 3. 2024.).
14. Priručnik o živi, Agencija za zaštitu životne sredine, Podgorica, 2017.
15. *M. Krželj, R. Kuzmanić-Šamija, V. Lakoš, V. Šimat, V. Krželj*, Problem unosa žive u organizam prehranom namirnicama iz mora, *Nasljedne metaboličke bolesti 2011, Djeca, metali i nove bolesti*, I. Barić (ur.), Medicinska naklada, str. 92-101, Zagreb, 2011.

16. *H. Yokoyama*, Mercury Pollution in Minamata, SpringerBriefs in Environmental Science, Springer, Singapore, 2018.
17. URL: <https://lirp.cdn-website.com/27ee385d/dms3rep/multi/opt/Screen+Shot+2022-04-13+at+17.39.58-1920w.png> (7. 3. 2024.).
18. *V. Mart*, Međunarodna konvencija o živi: Minamata konvencija, Beograd, 2015.
19. Odluka Vijeća (EU) 2017/939 od 11. svibnja 2017. o sklapanju, u ime Europske unije, Minamatske konvencije o živi, Službeni list Europske unije., URL: <http://data.europa.eu/eli/dec/2017/939/oj> (5. 3. 2024.).
20. Minamata Convention on Mercury, MOE, 2022., URL: <https://www.epa.gov/international-cooperation/minamata-convention-mercury> (5. 3. 2024.).
21. Zakon o potvrđivanju Minamatske konvencije o živi, NN 8/2017, Zagreb, 2017.
22. *D. Teng, K. Mao, W. Ali, G. Xu, G. Huang, N. K. Niazi, X. Feng, H. Zhang*, Describing the toxicity and sources and the remediation technologies for mercury – contaminated soil, RSC Adv., **10**, 23221-23232 (2020), doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA01507E>.
23. *J. Wang, X. Feng, C. W. N. Anderson, Y. Xing, L. Shang*, Remediation of mercury contaminated sites – A review, J. Hazard. Mater. **221–222** (2012) 1-18, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.035>.
24. *K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš*, Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use, Water Treatment, London, 2013, str. 82-112.
25. *B. Han, A. J. Weatherley, K. Mumford, N. Bolan, Ji-Zheng He, G. W. Stevens, D. Chen*, Modification of naturally abundant resources for remediation of potentially toxic elements: A review, J. Hazard. Mater. **421** (2021) 126755, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126755>.
26. URL: [https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQmlOTtST-FxMNxrVibgWNW5rsWs2XH4-PisWJJgvbQemoLiimQwi38CUPik2\\_YObcZ3tU&usqp=CAU](https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQmlOTtST-FxMNxrVibgWNW5rsWs2XH4-PisWJJgvbQemoLiimQwi38CUPik2_YObcZ3tU&usqp=CAU) (6. 3. 2024.).
27. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (3) (2013) 209-218.
28. *Z. Yuna*, Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater, Environ. Eng. Sci. **33** (2016) doi: <http://dx.doi.org/10.1089/ees.2015.0166>.

29. URL: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2e/Clinoptilolite-Na-269082.jpg/260px-Clinoptilolite-Na-269082.jpg> (6. 3. 2024.).
30. *M. Ugrina, M. Gaberšek, A. Daković, I. Nuić*, Preparation and Characterization of the Sulfur-Impregnated Natural Zeolite Clinoptilolite for Hg(II) Removal from Aqueous Solutions, *Processes* **9** (2021) 217, doi: <https://doi.org/10.3390/pr9020217>.
31. *H. S. Silva, S. V. Ruiz, D. L. Granados, J. M. Santángelo*, Adsorption of Mercury (II) from Liquid Solutions Using Modified Activated Carbons, *Mater. Res.* **13**(2) (2010) 129-134., doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000200003>.
32. *T. Gebremedhin-Haile, M. T. Olguín, M. Solache-Ríos*, Removal of mercury ions from mixed aqueous metal solutions by natural and modified zeolitic minerals, *WAT. AIR AND SOIL POLL.*, **148** (2003) 179-200.
33. *R. Ragadhita, A. B. D. Nandiyanto*, How to Calculate Adsorption Isotherms of Particles Using Two-Parameter Monolayer Adsorption Models and Equations, *IJoST*, **6** (1) (2021) 205-234, doi: <https://doi.org/10.17509/ijost.v6i1.32354>.
34. *M. A. Al-Ghouti, D. A. Da'ana*, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.* **393** (2020) 122383, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
35. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2014.
36. *G. Luiz Dotto, N. P. Gonçalves Salau, J. Steffanello Piccin, T. R. Sant'Anna Cadaval Jr., L. A. Almeida de Pinto*, Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems, *U: Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Ávila (ur.), Springer, Cham. (2017) str. 53-76.
37. *J. Aktar*, *Batch adsorption process in water treatment*, S. Bhattacharyya, N. Kumar Mondal, J. Platos, V. Snášel, P. Krömer (ur.), In *Intelligent Data-Centric Systems, Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, Academic Press, 2021, str. 1-24.
38. *D. O. Cooney*, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, SAD, 1999.
39. *Lj. Tunjić*, Priprema i karakterizacija sumporom-impregniranog prirodnog zeolita klinoptilolita - sorbena za vezivanje Hg(II) iz vodenih otopina, Split, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2021.