Utjecaj protoka na kompetitivno vezanje kadmija i cinka iz binarne vodene otopine na prirodnom zeolitu postupkom u koloni

Šušnjara, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:187186

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ PROTOKA NA KOMPETITIVNO VEZANJE KADMIJA I CINKA IZ BINARNE VODENE OTOPINE NA PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI

ZAVRŠNI RAD

MATEA ŠUŠNJARA
Matični broj: 1258

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ PROTOKA NA KOMPETITIVNO VEZANJE KADMIJA I CINKA IZ BINARNE VODENE OTOPINE NA PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI

ZAVRŠNI RAD

MATEA ŠUŠNJARA
Matični broj: 1258

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

INFLUENCE OF FLOW RATE ON COMPETITIVE BINDING OF CADMIUM AND ZINC FROM BINARY AQUEOUS SOLUTION ON NATURAL ZEOLITE BY COLUMN PROCESS

BACHELOR THESIS

MATEA ŠUŠNJARA
Parent number: 1258

Split, October 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

UTJECAJ PROTOKA NA KOMPETITIVNO VEZANJE KADMIJA I CINKA IZ BINARNE VODENE OTOPINE NA PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI

Matea Šušnjara, matični broj: 1258

Sažetak: Proveden je proces kompetitivnog vezanja Cd i Zn iz ekvimolarne binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L. Proces se provodio u staklenoj koloni napunjenoj nepomičnim slojem prirodnog zeolita visine 8 cm pri protocima otopine od 1, 2, 3 i 4 mL/min. Tijek radnog ciklusa pratio se određivanjem koncentracije Cd i Zn te pH vrijednosti u efluentu. Rezultati su prikazani krivuljama proboja za svaki ion iz kojih su određene točke proboja i točke iscrpljenja. Porastom protoka točka proboja pojavila se ranije te je obrađen približno isti volumen otopine za znatno kraće vrijeme. Cd i Zn se do točke proboja vežu istovremeno za sva četiri ispitana protoka. Nakon točke proboja koncentracija oba iona u efluentu naglo raste, ali je koncentracija Cd manja od koncentracije Zn. Također, koncentracija Cd u efluentu ne prelazi vrijednost koncentracije u influentu, dok Zn premašuje svoju početnu koncentraciju, i to samo pri najmanjem protoku od 1 mL/min. Razlog tome je istiskivanje i zamjena već vezanih iona Zn iz strukture zeolita ionima Cd iz početne otopine, što može biti posljedica veće selektivnosti zeolita klinoptilolita prema Cd i većeg afiniteta Cd prema zeolitu. Pri višim protocima, zbog bržeg prolaska otopine kroz sloj, efekt istiskivanja je manje izražen zbog kraćeg vremena kontakta, a time i slabije difuzije Cd i Zn iz otopine u česticu zeolita. Omjeri kapaciteta u točki proboja za Cd i Zn jednaki su Cd/Zn omjeru u influentu, što potvrđuje istovremeno vezanje Cd i Zn do točke proboja, proporcionalno njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini. Omjeri kapaciteta u točki iscrpljenja veći su od Cd/Zn omjera u influentu što potvrđuje efekt istiskivanja Zn iona Cd ionima. Zbog smanjenog vremena kontakta porastom protoka smanjuje se efikasnost kolone η. Dobiveni rezultati pokazali su veći afinitet Cd prema zeolitu u odnosu na Zn, kao i veću selektivnost zeolita prema Cd, a time i bolje vezanje Cd pri svim ispitanim protocima. Ovo nije bilo očekivano budući da Cd i Zn ioni imaju vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva te su ovi rezultati vrlo značajni za predviđanje ponašanja zeolita i njegovu praktičnu uporabu u procesima obrade otpadnih voda.

Ključne riječi: kadmij, cink, binarna otopina, nepomični sloj zeolita, kompeticija, selektivnost, afinitet
Rad sadrži: 43 stranice, 19 slika, 8 tablica, 29 referenci
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:
1. Prof. dr. sc. Marina Trgo - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

Datum obrane: 1. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Undergraduate study of chemical technology, Chemical engineering

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3

Mentor: Ph. D. Ivona Nuić, Assisistant professor

INFLUENCE OF FLOW RATE ON COMPETITIVE BINDING OF CADMIUM AND ZINC FROM BINARY AQUEOUS SOLUTION ON NATURAL ZEOLITE BY COLUMN PROCESS

Matea Šušnjara, parent number: 1258

Abstract: The competitive binding of Cd and Zn from equimolar binary aqueous solution of total initial concentration of c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L is performed. The process is carried out in a glass column filled with fixed bed of natural zeolite of height 8 cm at the solution flow rates of 1, 2, 3 and 4 mL/min. The service cycle is monitored by determining the concentration of Cd and Zn and pH values in the effluent. The results are shown by breakthrough curves for each ion from which the breakthrough and exhaustion points are determined. By increasing in flow rate, the breakthrough appeared earlier, and approximately equal volume of solution is treated for significantly shorter time. Cd and Zn bind simultaneously until the breakthrough, for all examined flow rates. After the breakthrough, the concentration of both ions in the effluent suddenly increased, but the Cd concentration is lower than the Zn concentration. Also, the concentration of Cd in the effluent does not exceed the influent concentration, while Zn overshoots its influent concentration, but only for the lowest flow rate of 1 mL/min. The reason for this is the displacement of already bound Zn from the zeolite structure by Cd from the inlet solution due to greater selectivity of the zeolite clinoptilolite towards Cd and higher affinity of Cd toward zeolite. At higher flow rates, due to the faster solution flow through the layer, the displacement effect is less pronounced due to the shorter contact time and lower diffusion of Cd and Zn from the solution into the zeolite particle. The ratio of capacities for Cd and Zn in breakthrough equals to the Cd/Zn ratio in the influent, which confirms the simultaneous binding of Cd and Zn to the breakthrough, proportionally to their concentration in the inlet solution. The ratio of capacities in exhaustion is greater than the Cd/Zn ratio in the influent, confirming the displacement effect of Zn by Cd. At reduced contact time with increased flow rate the column efficiency η decreases. The obtained results showed higher affinity of Cd for zeolite than Zn, as well as greater selectivity of zeolite toward Cd, and thus better binding of Cd for all examined flow rates. This was not expected since Cd and Zn ions have very similar physical-chemical properties, which makes these results as very important for predicting of zeolite behaviour and its practical application in water treatment processes.

Keywords: cadmium, zinc, binary solution, fixed zeolite bed, competition, selectivity, affinity
Thesis contains: 43 pages, 19 figures, 8 tables, 29 references
Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marina Trgo, Full professor – chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant professor – member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor – supervisor, member

Defence date: October 1st 2018

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. Dr. sc. Ivone Nuić u razdoblju od veljače 2018. do listopada 2018. godine.

Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ - NAZELLT IP-11-2013-4981 (2014.-2018.).

Zahvaljujem mentorici doc. Dr. sc. Ivoni Nuić, prvenstveno na strpljenju i susretljivosti te na trudu uloženom pri izradi i pisanju ovog Završnog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na strpljenju, razumijevanju i bezuvjetnoj podršci tijekom školovanja.

Također zahvaljujem svojim prijateljima i kolegama koji su uvijek vjerovali u mene zanjući da ću ih učiniti ponosnima i sretnima.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitati kompetitivno vezanje Cd i Zn iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita klinoptilolita visine H = 8 cm, pri protocima otopine Q = 1, 2, 3 i 4 mL/min.

2. Odrediti koncentraciju Cd i Zn iona te pH vrijednost u efluentima radnih ciklusa i na temelju dobivenih rezultata nacrtati krivulje proboja za svaki ion, odrediti točke proboja i točke iscrpljenja, izračunati odgovarajuće kapacitete te efikasnost kolone.

3. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o ponašanju Cd i Zn iona pri kompetitivnom vezanju na zeolitu iz binarne otopine, o selektivnosti zeolita kao i o afinitetima iona prema zeolitu.

SAŽETAK

Proveden je proces kompetitivnog vezanja Cd i Zn iz ekvimolarne binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L. Proces se provodio u staklenoj koloni napunjenoj nepomičnim slojem prirodnog zeolita visine 8 cm pri protocima otopine od 1, 2, 3 i 4 mL/min. Tijek radnog ciklusa pratio se određivanjem koncentracije Cd i Zn te pH vrijednosti u efluentu. Rezultati su prikazani krivuljama proboja za svaki ion iz kojih su određene točke proboja i točke iscrpljenja. Porastom protoka točka proboja pojavila se ranije te je obrađen približno isti volumen otopine za znatno kraće vrijeme. Cd i Zn se do točke proboja vežu istovremeno za sva četiri ispitana protoka. Nakon točke proboja koncentracija oba iona u efluentu naglo raste, ali je koncentracija Cd manja od koncentracije Zn. Također, koncentracija Cd u efluentu ne prelazi vrijednost koncentracije u influentu, dok Zn premašuje svoju početnu koncentraciju, i to samo pri najmanjem protoku od 1 mL/min. Razlog tome je istiskivanje i zamjena već vezanih iona Zn iz strukture zeolita ionima Cd iz početne otopine, što može biti posljedica veće selektivnosti zeolita klinoptilolita prema Cd i većeg afiniteta Cd prema zeolitu. Pri višim protocima, zbog bržeg prolaska otopine kroz sloj, efekt istiskivanja je manje izražen zbog kraćeg vremena kontakta, a time i slabije difuzije Cd i Zn iz otopine u česticu zeolita. Omjeri kapaciteta u točki proboja za Cd i Zn jednaki su Cd/Zn omjeru u influentu, što potvrđuje istovremeno vezanje Cd i Zn do točke proboja, proporcionalno njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini. Omjeri kapaciteta u točki iscrpljenja veći su od Cd/Zn omjera u influentu što potvrđuje efekt istiskivanja Zn iona Cd ionima. Zbog smanjenog vremena kontakta porastom protoka smanjuje se efikasnost kolone η. Dobiveni rezultati pokazali su veći afinitet Cd prema zeolitu u odnosu na Zn, kao i veću selektivnost zeolita prema Cd, a time i bolje vezanje Cd pri svim ispitanim protocima. Ovo nije bilo očekivano budući da Cd i Zn ioni imaju vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva te su ovi rezultati vrlo značajni za predviđanje ponašanja zeolita i njegovu praktičnu uporabu u procesima obrade otpadnih voda.

Ključne riječi: kadmij, cink, binarna otopina, nepomični sloj zeolita, kompeticija, selektivnost, afinitet

SUMMARY

The competitive binding of Cd and Zn from equimolar binary aqueous solution of total initial concentration of c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L is performed. The process is carried out in a glass column filled with fixed bed of natural zeolite of height 8 cm at the solution flow rates of 1, 2, 3 and 4 mL/min. The service cycle is monitored by determining the concentration of Cd and Zn and pH values in the effluent. The results are shown by breakthrough curves for each ion from which the breakthrough and exhaustion points are determined. By increasing in flow rate, the breakthrough appeared earlier, and approximately equal volume of solution is treated for significantly shorter time. Cd and Zn bind simultaneously until the breakthrough, for all examined flow rates. After the breakthrough, the concentration of both ions in the effluent suddenly increased, but the Cd concentration is lower than the Zn concentration. Also, the concentration of Cd in the effluent does not exceed the influent concentration, while Zn overshoots its influent concentration, but only for the lowest flow rate of 1 mL/min. The reason for this is the displacement of already bound Zn from the zeolite structure by Cd from the inlet solution due to greater selectivity of the zeolite clinoptilolite towards Cd and higher affinity of Cd toward zeolite. At higher flow rates, due to the faster solution flow through the layer, the displacement effect is less pronounced due to the shorter contact time and lower diffusion of Cd and Zn from the solution into the zeolite particle. The ratio of capacities for Cd and Zn in breakthrough equals to the Cd/Zn ratio in the influent, which confirms the simultaneous binding of Cd and Zn to the breakthrough, proportionally to their concentration in the inlet solution. The ratio of capacities in exhaustion is greater than the Cd/Zn ratio in the influent, confirming the displacement effect of Zn by Cd. At reduced contact time with increased flow rate the column efficiency η decreases. The obtained results showed higher affinity of Cd for zeolite than Zn, as well as greater selectivity of zeolite toward Cd, and thus better binding of Cd for all examined flow rates. This was not expected since Cd and Zn ions have very similar physical-chemical properties, which makes these results as very important for predicting of zeolite behaviour and its practical application in water treatment processes.

Keywords: cadmium, zinc, binary solution, fixed zeolite bed, competition, selectivity, affinity

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU 4

1.1.1. Kadmij 6

1.1.2. Cink 8

1.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA 9

1.3. ZEOLITI 10

1.3.1. Porijeklo zeolita 11

1.3.2. Struktura zeolita 11

1.3.3. Primjena zeolita 14

1.3.3.1. Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda primjenom zeolita 14

1.4. POSTUPAK U KOLONI 15

2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI 19

2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA 20

2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA 20

2.3. ODREĐIVANJE POJEDINAČNIH KONCENTRACIJA KADMIJA I CINKA 21

2.4. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI 22

2.5. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI 23

3. RASPRAVA 31

3.1. ANALIZA REZULTATA VEZANJA KADMIJA I CINKA IZ BINARNE OTOPINE NA PRIRODNOM ZEOLITU U KOLONI 32

4. ZAKLJUČAK 36

5. LITERATURA 39

UVOD

Onečišćenje okoliša (zrak, tlo, voda) teškim metalima iz antropogenih izvora jedan je od najvećih problema današnjice. Stručnjaci upozoravaju da bi se svijet mogao suočiti s katastrofom nesagledivih razmjera nastavi li se ovom dinamikom onečišćivati okoliš[1]. Najčešća onečišćivala su anorgnanske tvari (teški metali), organske tvari (pesticidi, aromatski ugljikovodici), radioaktivni izotopi, plinovi (O_3, CO, CO_2, SO_2, freoni, NO_x itd.) te organometalni spojevi. Razvoj industrije i poljoprivrede, urbanizacija te porast broja stanovništva značajno pridonose pogoršanju zdravstvenih i drugih uvjeta života. U svrhu očuvanja okoliša zakonske odredbe za ispust obrađenih industrijskih otpadnih voda propisuju sve niže granične dopuštene koncentracije[2].

Da bi se u otpadnim vodama koncentracija teških metala smanjila do ispod maksimalno dopuštene, nakon nekog klasičnog stupnja obrade nužno je primijeniti napredne procese obrade kao što je ionska izmjena. U svrhu smanjenja njene cijene nužno je pronaći *low-cost* ionske izmjenjivače koji će biti ekonomski prihvatljiviji, a učinkoviti. Prirodni zeoliti su zbog svojih izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava, visokog kapaciteta ionske izmjene, velikih depozita u prirodi te ekološke prihvatljivosti vrlo učinkoviti ionski izmjenjivači u obradi otpadnih voda onečišćenima teškim metalima. Postupak u koloni zbog kontinuirane je izvedbe pogodan za obradu veće količine otpadne vode. Budući da otpadne vode najčešće sadrže više teških metala, nužna su istraživanja njihova uklanjanja iz višekomponentnih otopina, što je vrlo složeno jer se javlja kompeticija između iona. Naime, različiti ioni imaju različiti afinitet prema zeolitu i zeolit različitu selektivnost prema ionima[3].

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja teških metala kadmija (Cd) i cinka (Zn), iz binarne otopine postupkom u koloni napunjenoj prirodnim zeolitom. Eksperimentalni rezultati prikazani su krivuljama proboja za svaki ion te se iz dobivenih krivulja odredila točka proboja i iscrpljenja te su izračunati kapaciteti u točki proboja i iscrpljenja. Ovim radom dobio se uvid u ponašanje pojedinog iona pri vezanju iz binarne otopine, selektivnost zeolita prema Cd i Zn ionima te afinitet Cd i Zn iona prema zeolitu. Dobiveni rezultati bi trebali biti od velikog značaja u predviđanju ponašanja pojedinih iona pri vezanju iz višekomponentnih otopina pri praktičnoj primjeni zeolita kao prirodnog izmjenjivača u procesima obrade otpadnih voda.

1. OPĆI DIO

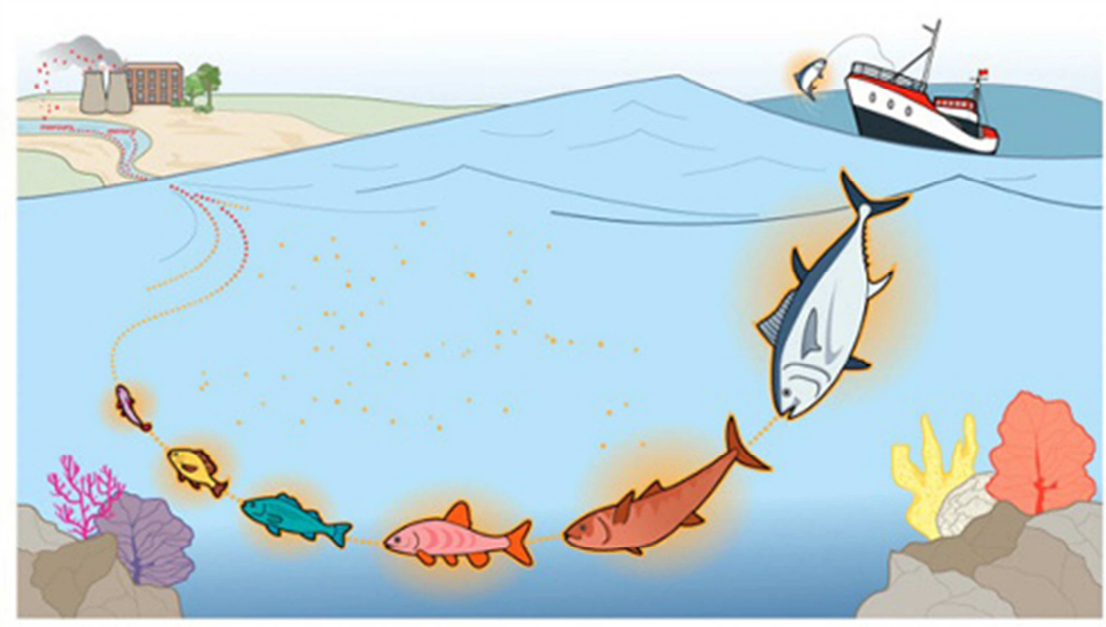
1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

Pojam teški metali obuhvaća metale gustoće veće od 5 g/cm^3, od kojih se u okolišu najčešće pojavljuju arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni) i cink (Zn) (slika 1.1).



Slika 1.1. Pojedini teški metali najčešće prisutni u okolišu[4]

Teški metali su toksični već pri niskim koncentracijama zbog čega se najčešće povezuju s onečišćenjem okoliša[3]. Zbog visoke topljivosti u vodenim sustavima, često su prisutni u ionskom obliku te se apsorbiraju u živim organizmima, ulaze u lanac ishrane i akumuliraju se u ljudskom tijelu (slika 1.2).

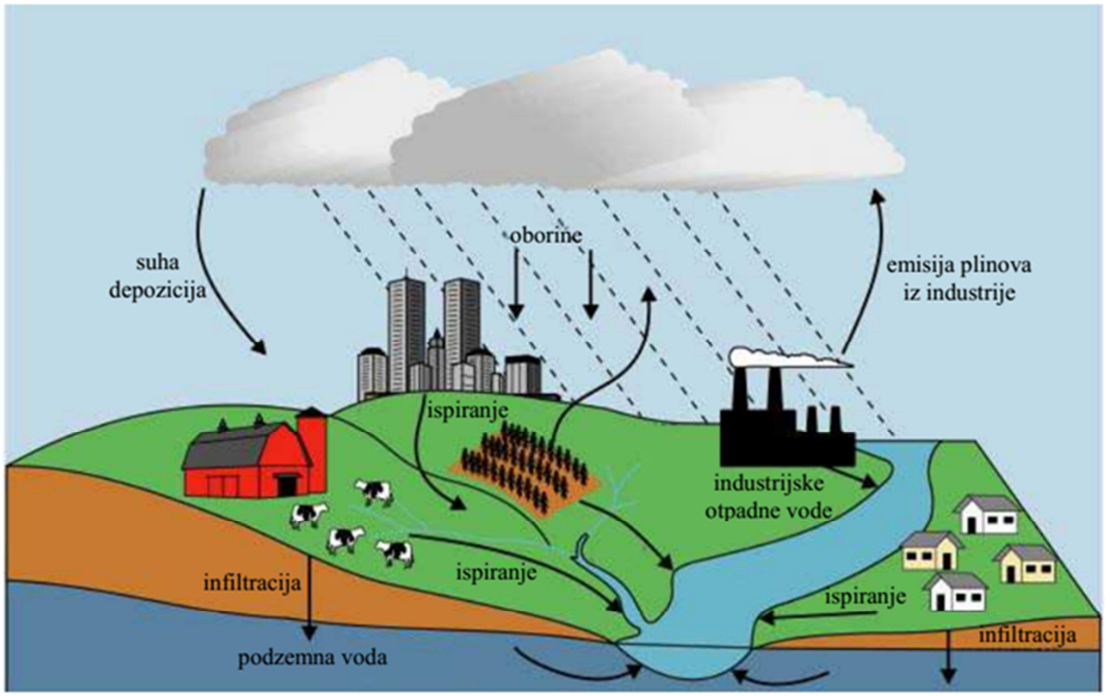


Slika 1.2. Bioakumulacija teških metala i ulazak u lanac ishrane[5]

Esencijalni metali (Cu, Zn, Mn i Fe) su neophodni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih zdravstvenih problema. Najbolji primjeri su pojava anemije zbog manjka željeza u krvi, problem u rastu zbog manjka

nikla, smetnje u funkciji hipofize, štitnjače i nadbubrežne žlijezde uslijed manjka cinka, dok je dijabetes usko povezan s manjkom kroma u organizmu. U većim koncentracijama navedeni metali postaju izrazito toksični. Neesencijalni metali (Cd, Pb, Hg i Cr) su izrazito toksični i kancerogeni te mogu dovesti do oštećenja bubrega, jetre, živčanog i reproduktivnog sustava već pri niskim koncentracijama[6].

Metali se nalaze u svim Zemljinim slojevima, atmosferi, litosferi i hidrosferi; ne razgrađuju se, već kruže u prirodi u različitim kemijskim i oksidacijskim oblicima. Razlikujemo prirodne i antropogene izvore teških metala u okolišu. Od prirodnih izvora posebno su značajne vulkanske erupcije koje su dovele do značajnog onečišćenja atmosfere. Prisutni su u geološkim depozitima, u stijenama Zemljine kore, u rudama, kao nečistoće u mineralima, a određena količina teških metala postoji u tlu, sedimentu, vodama i živim organizmima[3]. Emisije iz antropogenih izvora kao urbanizacija, brojni industrijski procesi te ispiranje tla iz rudnika i s poljoprivrednih površina (slika 1.3) znatno povećavaju prirodno prisutne razine teških metala u okolišu[4].



Slika 1.3. Antropogeni izvori teških metala u okolišu[7]

Teški metali ne nestaju nego se kreću kroz ekosustav i imaju normalan biogeokemijski ciklus. U svom ionskom obliku mogu biti zamjenjeni drugim ionom u enzimima metal-protein građe[8]. Najpoznatiji primjer je zamjena Zn^{2+} sa Cd^{2+} ionom pri čemu dolazi do

inaktivacije enzima inhibicije, odnosno potpunog blokiranja važnih biokemijskih procesa u organizmu. Najtoksičniji ioni teških metala (Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} i Hg^{2+}) su ujedno i najstabilniji oblik navedenih metala koji gradi vrlo stabilne i izrazito toksične spojeve sa biomolekulama[8].

Tablica 1.1. Pregled maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) teških metala u vodi za ljudsku potrošnju[9]

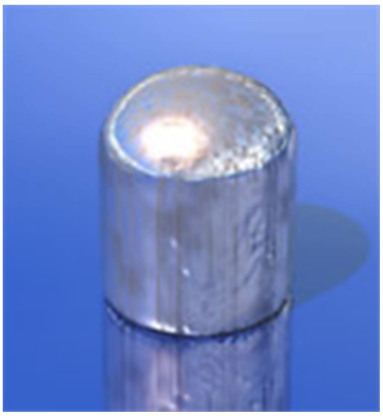
Teški metali	**MDK, mg/L**		
	EU[10]	WHO[11]	US EPA[12]
Cu	0,1-3,0	2,0	1,0
Zn	0,1-5,0	1,0	5,0
Cd	0,005	0,005	0,005
Pb	0,05	0,01	0,015
Cr	0,05	0,05	0,1
Hg	0,001	0,001	0,002
Ni	0,2	1,0	0,07
As	0,01	0,01	0,05

Teški metali migriraju u okoliš toliko dugo dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu gdje mogu ostati dugo vremena. Treba imati na umu da sediment predstavlja opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja vodama, živim organizmima, tlom i zrakom[4]. Maksimalno dozvoljene koncentracije nekih teških metala u vodi za ljudsku potrošnju dane su u tablici 1.1.

1.1.1. Kadmij

Kadmij (*lat.* Cadmium) je mekan, savitljiv, srebrno-bijeli ili plavkasto-bijeli metal (slika 1.4) sličan i srodan cinku, koji ga redovito prati u mineralima. Hlapljiviji je od cinka pa se stoga nalazi u prvim frakcijama prašine koja se taloži u predlošcima pri destilaciji cinka[13]. Dobiva se kao nusprodukt pri rafiniranju i preradi cinkove rudače.

Koristi se u galvanizaciji pri čemu se dobivaju proizvodi otporni na koroziju, za stabilizaciju polimera, u proizvodnji pigmenata i nikal-kadmij baterija[7].



Slika 1.4. Kadmij u elementarnom stanju[13]

Najvažniji mineral kadmija je grinokit. Spojevi kadmija su vrlo otrovni[13]. U prirodi se javlja u anorganskom obliku kao posljedica trošenja stijena i vulkanskih emisija. Antropogeni izvori kadmija su izgaranje ugljena, nafte, spaljivanje otpada, spaljivanja fosilnih goriva, proizvodnja cementa, izgaranje benzina te proizvodnja i uporaba mineralnih gnojiva. Sadržaj kadmija u zraku uglavnom iznosi od 0,1 do 500 ng/m^3, a vrijeme zadržavanja je od 20 do 30 dana. U vodi se koncentracija kadmija može kretati od 0,01 µg/L (nezagađene vode) do 42000 µg/L (zagađene vode), a vrijeme zadržavanja kadmija u jezerskoj vodi iznosi od 1 do 2 godine[12]. U vodenoj sredini na visoke koncentracije kadmija posebno su osjetljive ribe jer kadmij istiskuje Ca^{2+} i Mg^{2+} iz tkiva u škrgama koje bivaju potpuno uništene[12]. Kadmij nema esencijalne biološke funkcije i jedan je od najtoksičnijih teških metala u životnoj sredini. U ljudski organizam uglavnom se unosi disanjem i probavom, dok je apsorpcija kadmijevih spojeva kroz kožu zanemariva. Nakuplja se u mnogim tkivima, a posebice u bubrezima, jetri i plućima. Djeluje i na kardiovaskularni, imunološki i reproduktivni sustav. Kadmij se dugo zadržava u ljudskom organizmu uz vrijeme poluraspada od 10 do 30 godina te utječe na strukturu kostiju izazivajući njihovu deformaciju[7].

1.1.2. Cink

Cink (*lat*. Zincum) je plavkasto-bijeli metal (slika 1.5), da se kovati i valjati u tanke ploče te je lako lomljiv kada je lijevan. Otapa se u kiselinama i jakim lužinama. Na zraku je stabilan jer na površini stvara sloj oksida koji ga štiti od korozije. U prirodi se ne može naći u elementarnom stanju. Dobiva se iz cinkovih ruda sulfida sfalerita (ZnS)[14].



Slika 1.5. Cink u elemetarnom stanju[14]

Cink dospijeva u okoliš taloženjem iz atmosfere, putem poljoprivrednih aktivnosti (gnojiva, uzgoj gljiva) te iz u kanalizaijskog mulja. Cink je mikronutrijent koji ima posebne fiziološke funkcije u svim živim bićima kao što je održavanje strukture i funkcionalnosti bioloških membrana te olakšavanje sinteze proteina[15]. Pri visokim koncentracijama cink je toksičan, dok je pri niskim koncentracijama esencijalan element čiji nedostatak uzrokuje ozbiljne zdravstvene probleme. Ukupna količina cinka u ljudskom organizmu kreće se u granicama od 1,4 do 2,3 g. Nalazi se u svim dijelovima tijela, sadržan je u više od 300 enzima i utječe na hormone, diobu stanica, jača imunološki sustav, a najviše ga ima u eritrocitima, leukocitima, kostima, mišićima, jetri, gušterači i prostati. U ekstremnim slučajevima zbog nedostatka cinka javlja se patuljasti rast, sniženi stupanj zgrušavanja krvi i zacjeljivanje rana, kožni poremećaji, povraćanje te poremećena probava i neurološki razvoj u dojenčadi, djece i tinejdžera. Povećana koncentracija cinka u ljudskom organizmu djeluje na bubrege te dovodi do poremećaja mineralnog sastava organizma. Simptomi trovanja cinkom su probavne tegobe, znojenje, drhtavica, bolovi u mišićima i umor[7].

1.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Industrijske otpadne vode, u kojima su teški metali prisutni u obliku iona, smatraju se najvećim izvorom onečišćenja što prisiljava industriju na modifikaciju tehnoloških procesa i uvođenje naprednih metoda obrade otpadnih voda. Za uklanjanje visokih koncentracija teških metala iz otpadnih voda primjenjuju se najčešće oksidacija, redukcija i neutralizacija uz kemijsko taloženje. Procesi trećeg stupnja obrade, tj. adsorpcija, ionska izmjena i membranske tehnike primjenjuju se za uklanjanje teških metala do ispod graničnih dopuštenih koncentracija[3]. Pročišćavanje otpadnih voda je proces smanjenja onečišćenja do onih količina ili koncentracija s kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prirodne prijamnike nisu opasne za ljudsko zdravlje i ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu. Koji postupak pročišćavanja otpadne vode će se koristiti prije nego se ispusti u prirodu ovisi o količini i sastavu otpadne vode (vrsti otpadne vode), kao i o kakvoći vode koja se zahtijeva na mjestu ispuštanja[4]. Iako se za uklanjanje teških metala iz onečišćene otpadne vode mogu primijeniti različiti postupci kao što su kemijsko taloženje, ionska izmjena, flotacija, koagulacijua/flokulacija, adsorpcija, membranska filtracija i dr., svaki od navedenih postupaka ima prednosti i nedostatke u primjeni (tablica 1.2).

Tablica 1.2. Nedostaci metoda uklanjanja teških metala[16]

Metoda obrade	Nedostaci
Kemijsko taloženje	- spor proces - loše taloženje, stvaranje mulja, visoki procesni troškovi zbog kemikalija koje se koriste i obrade mulja prije njegova odlaganja
Koagulacija/flokulacija	- stvaranje mulja, visoki procesni troškovi zbog velike potrošnje kemikalija i odlaganja mulja
Membranska filtracija	- zasićenje membrana, visoki procesni troškovi i troškovi održavanja, visoka potrošnja energije
Ionska izmjena	- mala površina, visoki kapitalni troškovi
Elektrokemijska obrada	- visoki procesni troškovi, potrebno redovito održavanje, visoka potrošnja energije

Obično se koristi kombinacija niza postupaka kako bi se dobili što bolji rezultati. Najčešću primjenu ima proces kemijskog taloženja koji se primjenjuje pri većim koncentracijama teških metala u vodama. Međutim, za smanjenje koncentracije teških metala do ispod MDK primjenjuju se napredni procesi od kojih vrlo često adsorpcija i ionska izmjena. Suvremeni razvoj tehnologije vode potaknuo je praksu da se obrađena otpadna voda ne ispušta u prirodne prijamnike nego obradom naprednim procesima (mikrofiltracija, ultrafiltracija, reverzna osmoza) ponovno koristi kao procesna voda u industriji. Posljednjih godina su adsorpcija i ionska izmjena postale atraktivne metode u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda do koncentracija ispod MDK zbog primjene *low-cost* sorbenta kao što su prirodni zeoliti. Mnoga su istraživanja pokazala da zeoliti imaju visoki kapacitet izmjene iona teških metala pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Klinoptilolit je jedan od najrasprostranjenijih te najčešće proučavanih prirodnih zeolita koji je dobio veliku pažnju u obradi otpadnih voda zbog selektivnosti prema ionima teških metala[17].

1.3. ZEOLITI

Zeoliti su hidratizirani aluminosilikatni minerali karakterističnih šupljina (pora) u strukturi. U prirodi je pronađeno gotovo 50 vrsta zeolitnih minerala. Ali ih je samo šest prisutno u znatnim količinama u sedimantnim naslagama, a to su: klinoptilolit, mordenit, erionit, habazit, heulandit i filipsit (slika 1.6)[3].



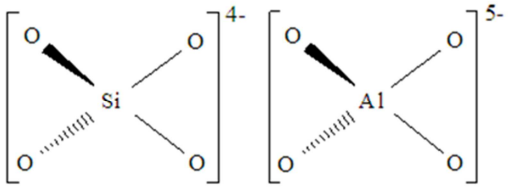
Slika 1.6. Zeolitni minerali koji su najzastupljeniji u prirodi[18]

1.3.1. Porijeklo zeolita

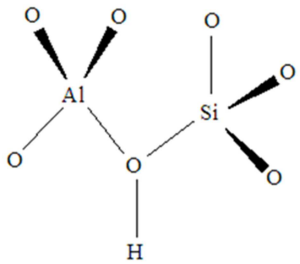
Većina prirodnih zeolita su nastali kao posljedica vulkanskih aktivnosti. Naime, prilikom kontakta vruće lave i morske vode dolazi do stvaranja kristaličnih struktura zvani zeoliti[19,20]. Ovaj proces trajao je tisućama godina. Riječ zeolit je nastala od grčkih riječi *zeo* – kipjeti i *lithos* – kamen[21], što znači ključajući (vareni) kamen. Ime mu je dao švedski mineralog Awel Fredrik Cronstedt 1756. godine, koji je otkrio zeolite kao i njihovo svojstvo bubrenja. Uočio je da se prilikom grijanja ovog minerala oslobađala para dok voda vrije i činilo se da zeolit ključa zbog brzog gubitka vode koja je bila adsorbirana u porama i šupljinama unutar strukture zeolita[22]. Većina zeolita se pojavljuje prirodno u obliku minerala te su iskopi zeolita prisutni u svim dijelovima svijeta. Vrstu tvari zeolita određuju brojni faktori- oblik vulkanske tvari koja stigne do vode (lava ili pepeo) te vrsta vode zajedno s alkalitetom vode i vrstom te koncentracijom iona koje voda sadrži. Rude prirodnih zeolita mogu se naći u stijenama u blizini aktivnih ili ugašenih vulkana u mnogim dijelovma svijeta. Većina svjetskih nalazišta zeolitima je u Aziji, Australiji i Europi te dio u SAD-u. Zeoliti se dijele u dvije velike skupine ovisno o njihovom izvoru na prirodne koji se iskapaju iz zemlje, i sintetičke koji se mogu napraviti u laboratoriju. Većina prirodnih zeolita lako je dostupna u velikim prirodnim nalazištima, a mogu se upotrebljavati uz niske troškove kao alternativa sintetičkim zeolitima. Primjer takvih su klinoptiolit i habazit[19].

1.3.2. Struktura zeolita

Struktura zeolita sastavljena je od primarnih strukturnih jedinica AlO_4^- i SiO_4 tetraedara prikazanih na slici 1.7. Njihovim međusobnim povezivanjem preko zajedničkog atoma kisika nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice (slika 1.8) s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala[3,7].

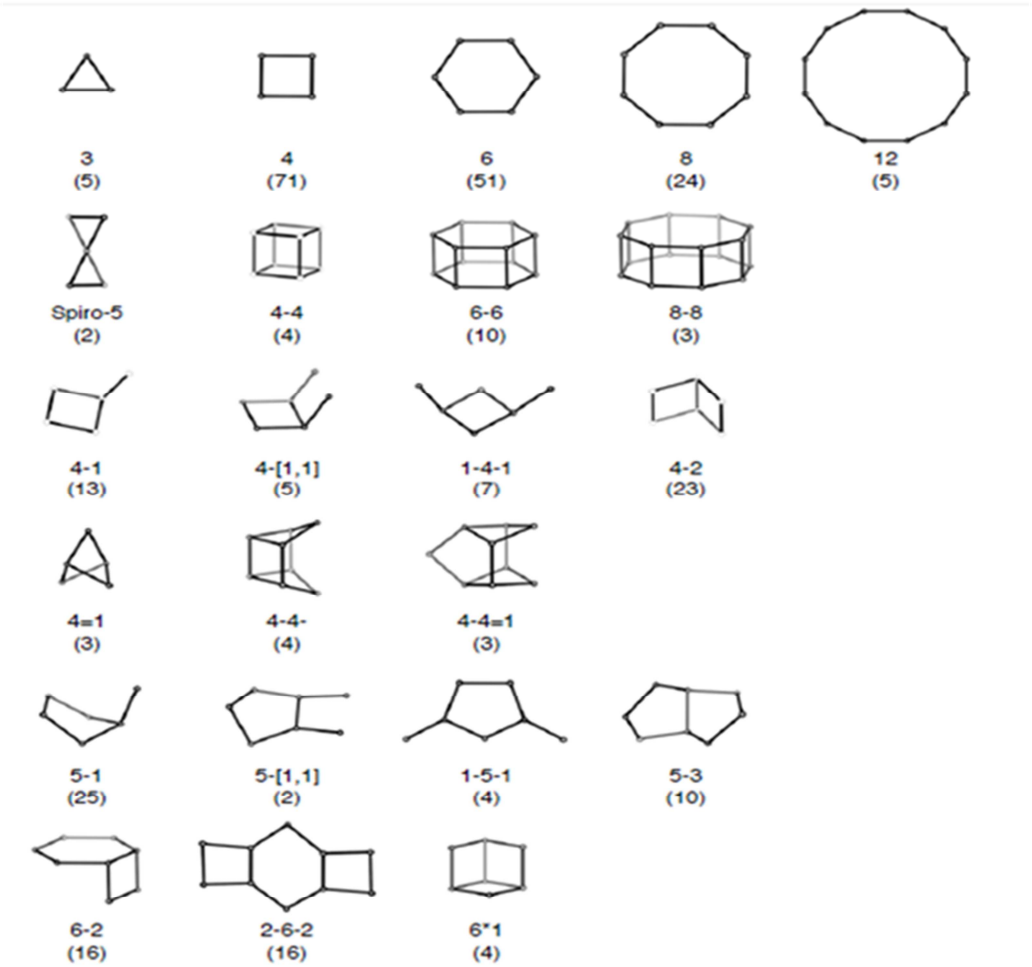


Slika 1.7. Primarne strukturne jedinice zeolita[19]



Slika 1.8. Sekundarne strukturne jedinice zeolita[19]

Trenutno postoje 23 vrste različitih strukturnih jedinica (slika 1.9).



Slika 1.9. Sekundarne strukturne jedinice i njihovi simboli[19]

Negativan naboj kristalne strukture, uzrokovan izomorfnom zamjenom Si^{4+} s Al^{3+}, kompenzira se izmjenjivim hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji su smješteni u kanale i šupljine strukture zeolita. Ovi izmjenjivi kationi su pokretljivi i omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača[7,19].

Zeoliti se mogu prikazati općom formulom[3]:

$$(I_x^{+}, I_y^{2+})\,[Al_{(x+2y)} \cdot Si_{n-(x+2y)} \cdot O_{2n}] \cdot m \qquad (1\text{-}1)$$

gdje je:

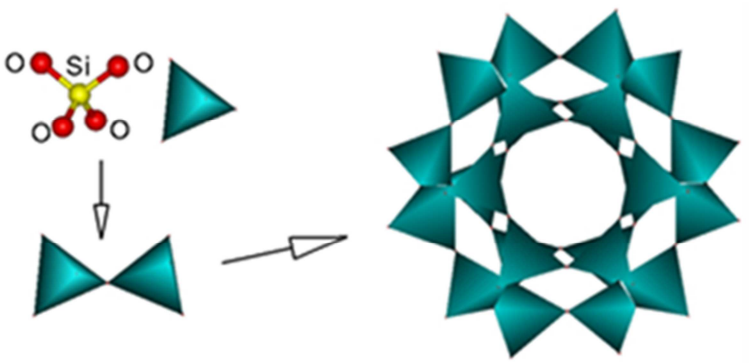
I^{+} - jednovalentni izmjenjivi kation Na^{+} ili K^{+} stehiometrije x

I^{2+} - dvovalentni izmjenjivi kation Ca^{2+} ili Mg^{2+} stehiometrije y

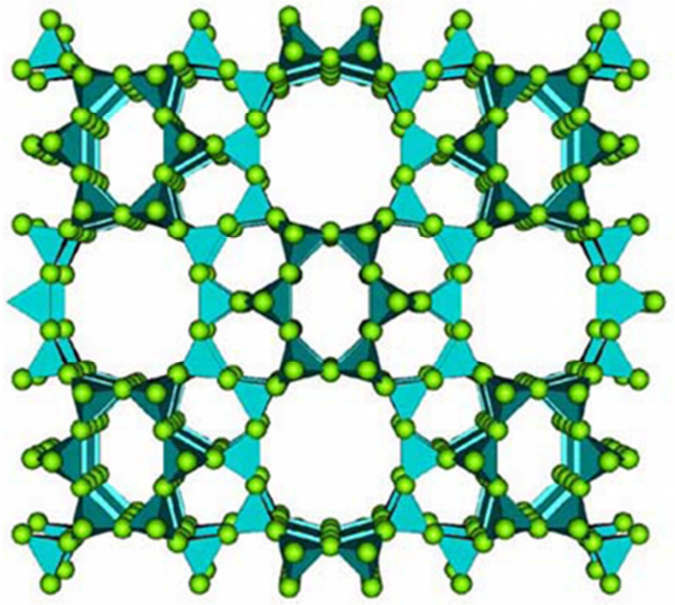
n - ukupan broj atoma Si i Al

m - broj molekula vode; n/2 < m < n.

Slike 1.10 i 1.11 prikazuju kako primarne strukturne jedinice spajajući se zajedno tvore različite vrste skundarnih jedinica[19].



Slika 1.10. Povezivanje SiO_4 primarnih strukturnih jedinica i stvaranje sekundarnih strukturnih jedinica[19]



Slika 1.11. Kemijski model složene strukture zeolita; šupljine različitih veličina predstavljaju kanale i kaveze[19]

Zeoliti su prirodno porozni s porama manjim od 2 nm zbog čega pripadaju grupi mikroporoznih materijala. Materijali s porama veličine od 2 nm do 50 nm klasificirani

su kako mezoporozni, dok svi oni s porama većim od 50 nm pripadaju makroporoznim materijalima[19].

1.3.3. Primjena zeolita

Zeoliti su dobri adsorbenti, izmjenjivači iona i molekulskih sita. Svojstvo molekulskih sita zeolita je posebno primjenjeno u industriji[19]. Kroz tako male pore mogu proći samo molekule manjih dimenzija koje se snažno adsorbiraju i ostaju zarobljene. To se svojstvo zeolita primjenjuje za uklanjanje vlage iz prirodnih i tehničkih plinova te organskih spojeva, za adsorpciju freona u hladnjacima, te za selektivno uklanjanje plinova kao CO_2 iz prirodnog plina, razdvajanje N_2 iz zraka od O_2, CH_4 od N_2, SO_2 iz prirodnih i tehničkih plinova, a također i za uklanjanje neugodnih mirisa[3]. Zbog sposobnosti adsorbcije i zadržavanja vode kao i mnogih hranjivih tvari iz gnojiva (nitrati, fosfati, kalij), zeoliti se primjenjuju u poljoprivredi, u obradi tla pri uzgoju biljaka, travnjaka na stadionima i sportskim terenima. Njihovim umješavanjem u zemlju u količini od 70 - 90%, povećava se biološka aktivnost tla jer se osigurava kontinuirano doziranje vode i nutrienata u poljoprivredno zemljište. Uslijed izmjene H^+ iz tla s kationima iz strukture zeolita smanjuje se kiselost tla. Ovakvom primjenom zeolita smanjuje se ispiranje dušika i njegovih spojeva u podzemne vode kao i teških metala te radioaktivnih elemenata[3]. Kao katalizatori služe u konverziji ugljikohidrata (alkilacija, kreking, hidrokreking, izomerizacija), hidrogenaciji i dehidrogenaciji, dehidraciji, prevođenju metanola u benzin, te kao katalizatori u drugim organskim i anorganskim reakcijama. Osim navedenog prirodni zeoliti se sve češće koriste kao punila u industriji papira, a nakon zasićenja teškim metalima kao dodatak cementima i betonima, čime je riješen problem njihovog zbrinjavanja. Zbog izvrsnih adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava, zeoliti se primjenjuju za uklanjanje iona teških metala iz prirodnih i industrijskih otpadnih voda (Pb, Hg, Cd, Cu, Cr, Zn) te radioaktivnih iona iz otpadnih voda nuklearnih postrojenja (Cs, Rb, Sr, U)[3].

1.3.3.1. Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda primjenom zeolita

Sve stroži zahtjevi za visoko kvalitetnom vodom za ljudsku potrošnju doveli su do globalne potrebe za pročišćavanjem kako prirodnih tako i otpadnih voda, voda iz industrije, poljoprivrede i kućanstva. Primjena prirodnih zeolita u pročišćavaju otpadnih

voda zbog njihovih izvornih fizikalno-kemijskih svojstava, lake dostupnosti, ekološke prihvatljivosti i visoke učinkovitosti pobudila je ogroman interes te potakla opsežna istraživanja. Uklanjanje iona teških metala iz vodenih otopina do ispod graničnih dopuštenih vrijednosti može se izvesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Učinkovitost oba postupka ovisi o načinu aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuju te o uvjetima provedbe eksperimenta. Šaržni postupak je diskontinuiran i pogodan za obradu manje količine vode, dok je postupak u koloni kontinuiran što omogućuje njegovu primjenu u obradi veće količine vode. Također zahtjeva manje investicije i operativne troškove što ga čini ekonomski prihvatljivijim u odnosu na šaržni[3].

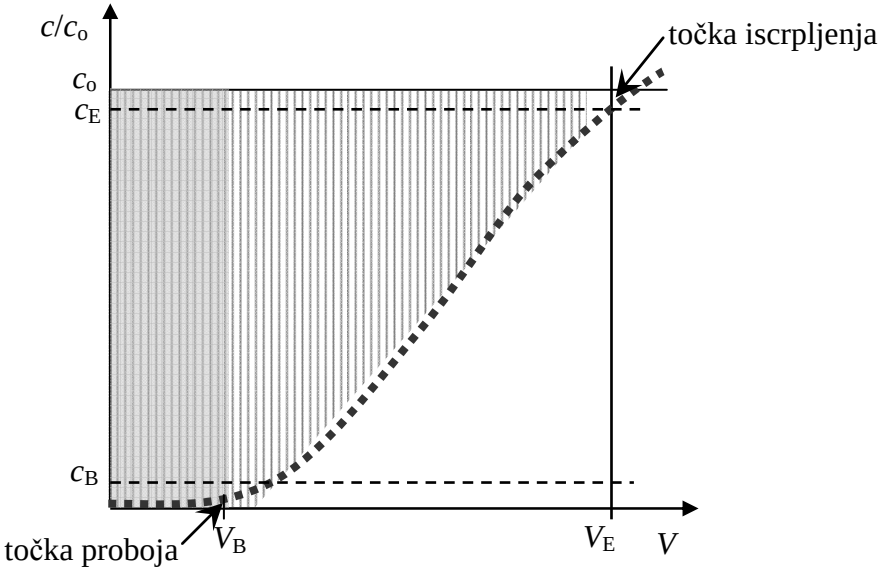
1.4. POSTUPAK U KOLONI

Postupak u koloni sastoji se od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Radni ciklus se sastoji od propuštanja otopine iona teških metala kroz nepomični sloj zeolita određene visine sve dok se koncentracija na izlazu iz kolone (efluent) ne izjednači s koncentracijom u početnoj otopini (influent). Naime, prema metodi koju je predložio Michael, pretpostavlja se da se visina sloja zeolita u koloni, pri određenim konstantnim uvjetima, može podijeliti na tri zone[3]:

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

Proces započinje zasićenjem sloja zeolita koji se nalazi u neposrednom kontaktu s vodenom otopinom te se fomira *zona prijenosa tvari* (MTZ) koja se kreće kroz sloj od vrha prema dnu kolone, znatno manjom brzinom od linearne brzine otopine. Kada se MTZ spusti na dno kolone, u efluentu se počinju pojavljivati ioni metala te je postignuta *točka proboja* (*eng.* Breakthrough Point). Kada se koncentracija iona metala u enfluentu izjednači s onom u influentu, MTZ se zasitio, postignuta je *točka iscrpljenja* (*eng.*

Exhaustion Point). Promjena koncentracije iona metala u efluentu prikazuje se *krivuljom proboja* (*eng*. Breakthrough Point) na slici 1.12.



Slika 1.12. Tipična krivulja proboja[3]

Krivulja proboja izražena je grafičkom ovisnošću c/c_o o volumenu V ili broju volumena sloja BV (*eng*. Bed Volume). BV je broj volumena V_S gusto pakovanog sloja zeolita izražen preko volumena otopine V, a izračunava se pomoću jednadžbe[3]:

$$\mathrm{BV}=\frac{V}{V_S} \tag{1-2}$$

gdje je:

V - volumen efluenta u vremenu t, mL

V_S - volumen sloja zeolita, mL.

Volumen sloja zeolita računa se prema jednadžbi[3]:

$$V_S = A \cdot H = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot H \tag{1-3}$$

gdje je:

A - površina poprečnog presjeka kolone, cm^3

d - unutršnji promjer kolone, cm.

Iz krivulje proboja vidljivo je da koncentracija iona metala u efluentu nakon pojave točke proboja raste tvoreći karakterističan S-oblik krivulje (slika 1.12). Općenito vrijedi da je točka proboja postignuta kada koncentracija iona teških metala u efluentu iznosi 5% od koncentracije u influentu, a točka iscrpljenja 95% od koncentracije u influentu[3]. Integracijom površine iznad krivulje proboja izračunava se *kapacitet u točki proboja* i *kapacitet u točki iscrpljenja*. Površina omeđena s dvije koordinatne osi, vrijednostima početne koncentracije c_o i volumena u točki proboja V_B, odgovara kapacitetu u točki proboja[3]:

$$q_{\mathrm{B}} = \frac{\int_0^{V_{\mathrm{B}}} (c_{\mathrm{o}} - c)\mathrm{d}V}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{m} = \frac{c_{\mathrm{o}} \cdot V_{\mathrm{B}}}{m} \qquad (1\text{-}4)$$

gdje je :

q_{B} - kapacitet u točki proboja, mmol/g

n_{B} - ukupna količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke proboja, mmol

m - masa zeolita u koloni, g

ρ - gustoća sloja zeolita, g/cm^3.

Površina iznad krivulje proboja omeđena s ordinatom, vrijednošću početne koncentracije c_{o} i krivuljom proboja odgovara kapacitetu u točki iscrpljenja[3]:

$$q_{\mathrm{E}} = \frac{\int_0^{V_{\mathrm{E}}} (c_{\mathrm{o}} - c)\mathrm{d}V}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_{\mathrm{E}}}{m} \qquad (1\text{-}5)$$

gdje je :

q_{E} -kapacitet u točki isrpljenja, mmol/g

n_{E} - ukupna količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke iscrpljenja, mmol.

Iz omjera kapaciteta u točki proboja i kapaciteta u točki iscrpljenja za ukupnu (Cd+Zn) koncentraciju može se izračunati *efikasnost kolone*[3]*:*

$$\eta = \frac{q_{\mathrm{B}}}{q_{\mathrm{E}}} \qquad (1\text{-}6)$$

gdje je:

η - efikasnost kolone, -.

Ciklusom regeneracije iz zasićenog sloja zeolita moguće je eluirati ione teških metala čime se isti sloj zeolita može više puta koristiti u uzastopnim radnim ciklusima, sve dok ne dođe do smanjenja njegova kapaciteta, kada se zamjenjuje novim slojem. Ponovna uporaba istog sloja zeolita pozitivno utječe na okoliš jer ne dolazi do stvaranja novog otpada. Ioni metala iz koncentrata dobivenog eluiranjem iz sloja zeolita u procesu regeneracije mogu se jednostavnim kemijskim taloženjem ukloniti iz vode, ili postoji mogućnost ponovnog korištenja eluiranih metala, ali za to su nužna nova i detaljnija istraživanja[25].

2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI

2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA

Prirodni zeolit (slika 2.1) korišten u ovome radu porijekom je iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija, s udjelom klinoptiolita do ≈ 80% te veličinom čestica 0,6 - 0,8 mm.



Slika 2.1. Prirodni zeolit klinoptilolit veličine čestica 0,6 - 0,8 mm

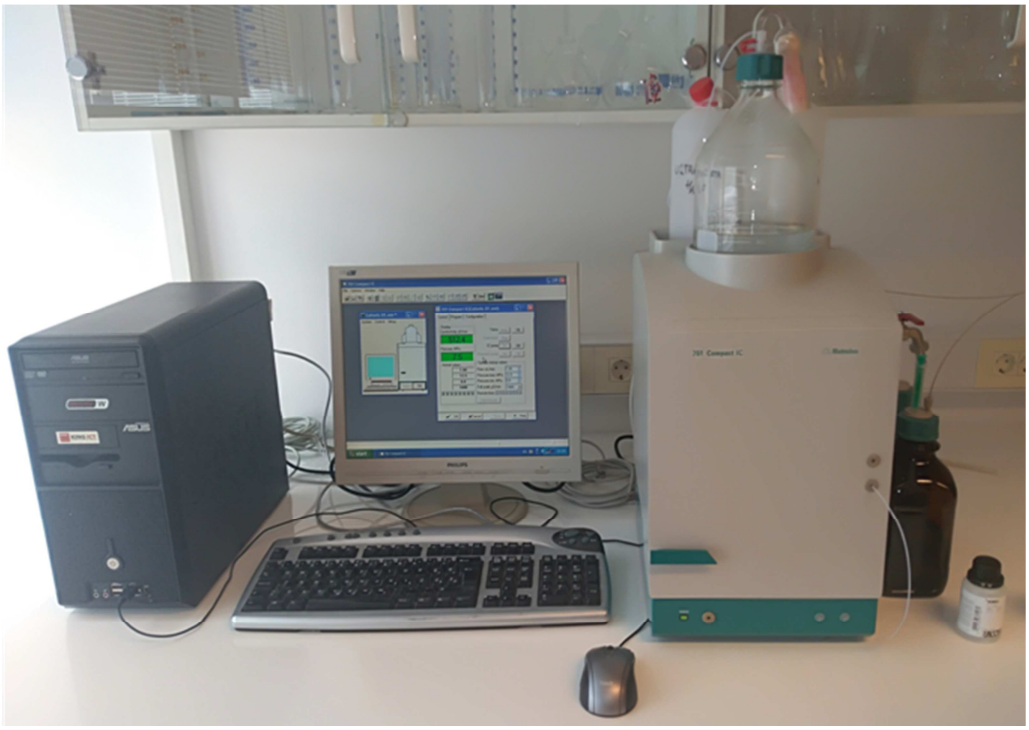
Zeolit je ispran nekoliko puta ultračistom vodom u svrhu uklanjanja prisutnih nečistoća te osušen u sušioniku pri 60 °C. Pri stavljanju zeolita u kolonu do visine od 8 cm treba paziti da ne zaostanu mjehurići zraka kako bi se postigla što bolja kompaktnost sloja.

2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA

Binarna vodena otopina kadmijevih i cinkovih iona ukupne početne množinske koncentracije $c_o \approx 1$ mmol/L pripravljena je otapanjem precizno na analitičkoj vagi odvaganih soli $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u ultračistoj vodi. Pojedinačne početne množinske koncentracije Cd i Zn bile su $c_o(Cd) \approx c_o(Zn) \approx 0,5$ mmol/L, pri čemu je koncentracijski omjer $c_o(Cd)/c_o(Zn)$, tj. Cd/Zn ≈ 1,00. U svakoj od pripravljenih otopina izmjerena je početna pH vrijednost te je određena početna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona na ionskom kromatografu (slika 2.2).

2.3. ODREĐIVANJE POJEDINAČNIH KONCENTRACIJA KADMIJA I CINKA

Koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u početnoj binarnoj otopini te efluentima radnih ciklusa određena je metodom ionske kromatografije na uređaju Metrohm 761 Compact IC (slika 2.2) u kationskoj koloni Nucleosil 5SA.



Slika 2.2. Ionski kromatograf Metrohm 761 Compact IC spojen na osobno računalo

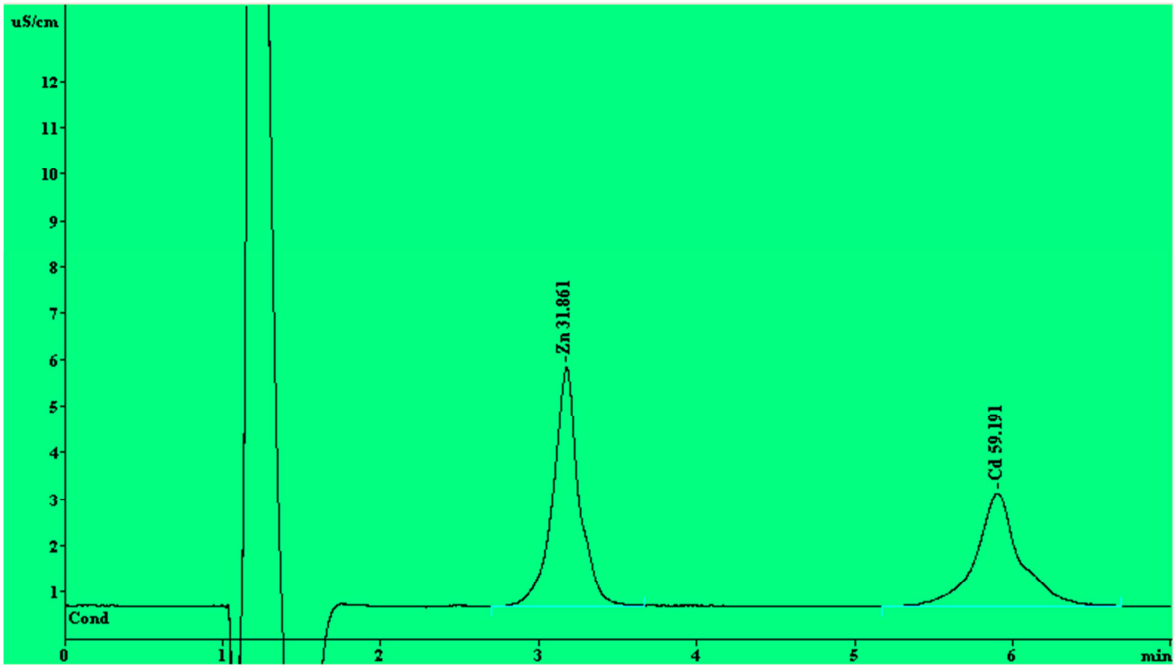
Potrebne kemikalije za određivanje na ionskom kromatografu su:

- *eluens* kao mobilna faza koji se sastoji od tartarne kiseline c = 4 mmol/L, limunske kiseline c = 0,5 mmol/L, etilendiamina c = 3 mmol/L i 5% vodene otopine acetona

- *standardne otopine* kadmija i cinka masenih koncentracija γ = 5, 10 i 15 mg/L.

Postupak određivanja: Eluens pripremljen u ultračistoj vodi filtrira se kroz mikrofilter veličine pora 0,45 µm i odzrači od mjehurića vakuum pumpom. Najmanje dva sata prije mjerenja eluens se propušta kroz kolonu kromatografa protokom od 1 mL/min. Nakon toga se napravi kalibracija uređaja u najmanje tri točke injektiranjem standardnih otopina kadmija i cinka masenih koncentracija γ = 5, 10 i 15 mg/L. Potom se injektiraju uzorci

volumena 10 µL, a rezultati masenih koncentracija kadmija i cinka se očitaju iznad pikova kromatograma (slika 2.3).



Slika 2.3. Primjer kromatograma kolone Nucleosil 5SA pri određivanju koncentracije kadmijevih i cinkovih iona

2.4. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI

Osim određivanjem koncentracije Cd i Zn, vezanje iona na zeolit u koloni pratilo se i mjerenjem pH vrijednosti u efluentima radnih ciklusa na pH-metru (slika 2.4) budući da je na taj način moguće brzo i jednostavno utvrditi pojavu točke proboja.

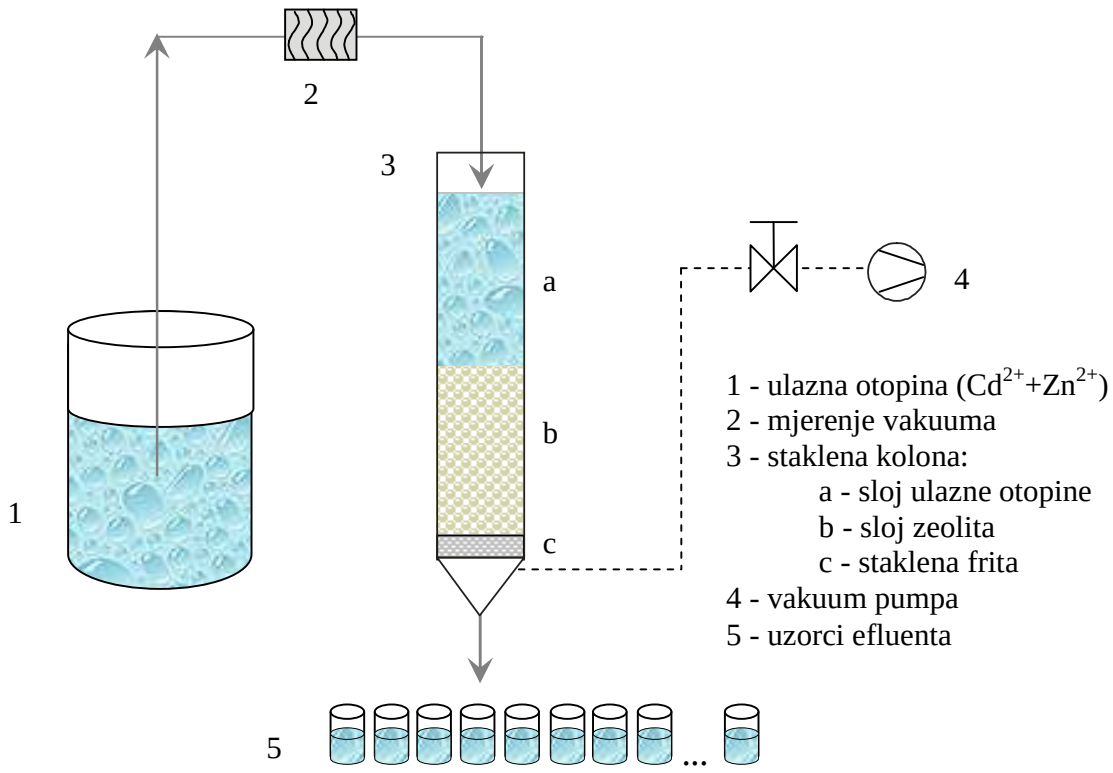


Slika 2.4. Uređaj za mjerenje pH vrijednosti Mettler Toledo

Prije mjerenja, pH-metar je baždaren u dvije točke standardnim pufer otopinama pH = 4 i pH = 10.

2.5. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI

Postupak u koloni je shematski prikazan na slici 2.5. Uklanjanje kadmijevih i cinkovih iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine provelo se izotermno pri sobnoj temperaturi (T = 23 ± 2 °C) propuštanjem otopine kroz nepomični sloj zeolita visine 8 cm od vrha kolone prema dnu, uz konstantan protok koji se održavao vakuum pumpom. U zadanim vremenskim intervalima s dna kolone sakupljani su uzorci efluenta u kojima se određivala koncentracija kadmijevih i cinkovih iona te pH vrijednost. U trenutku kada se zeolit zasitio i kada se ukupna koncentracija kadmija i cinka u efluentu izjednačila s koncentracijom u influentu, radni ciklus se prekidao. U svrhu ponovnog korištenja istog sloja zeolita za sljedeći radni ciklus, pri istim radnim uvjetima, provodila se regeneracija otopinom $NaNO_3$ visoke koncentracije (c = 176,5 mmol/L) za što bolje eluiranje iona.



Slika 2.5. Shema postupka u koloni[3]

U tablici 2.1 prikazani su eksperimentalni uvjeti provedenih radnih ciklusa.

Tablica 2.1. Eksperimentalni uvjeti radnih ciklusa

Radni ciklus	Q mL/min	c_o(Cd) mmol/L	c_o(Zn) mmol/L	Cd/Zn
I	1	0,528	0,490	1,08
II	2	0,602	0,565	1,07
III	3	0,544	0,518	1,05
IV	4	0,545	0,524	1,04
Napomena: radni ciklusi za ukupnu (Cd+Zn) koncentraciju pri Q = 1, 2 i 3 mL/min napravljeni su u diplomskom radu[26]				

Eksperimentalni rezultati za provedene radne cikluse prikazani su u tablicama 2.2 - 2.5.

Tablica 2.2. Eksperimentalni rezultati za radni ciklus pri protoku Q = 1 mL/min

V, L	t, h	BV, -	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\mathrm{Cd})}{c_o(\mathrm{Cd})}$	$\frac{c(\mathrm{Zn})}{c_o(\mathrm{Zn})}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	5,12
0,29	4,75	31,52	0,000	0,000	0,000	0,000	6,50
0,54	8,92	59,16	0,000	0,000	0,000	0,000	6,49
0,83	13,83	91,78	0,000	0,000	0,000	0,000	6,60
1,05	17,42	115,56	0,000	0,000	0,000	0,000	6,58
1,42	23,67	157,02	0,000	0,000	0,000	0,000	6,66
1,59	26,42	175,27	0,000	0,000	0,000	0,000	6,66
1,86	31,00	205,68	0,000	0,000	0,000	0,000	6,72
2,17	36,08	239,41	0,000	0,000	0,000	0,000	6,69
2,42	40,25	267,05	0,000	0,000	0,000	0,000	6,73
2,57	42,75	283,64	0,000	0,000	0,000	0,000	6,61
2,62	43,58	289,17	0,000	0,000	0,000	0,000	6,40
2,67	44,50	295,25	0,023	0,209	0,043	0,427	6,26
2,78	46,25	306,86	0,031	0,219	0,059	0,446	6,19
2,84	47,25	313,50	0,042	0,252	0,079	0,514	6,05
2,90	48,25	320,13	0,060	0,280	0,114	0,571	5,97
2,94	49,00	325,11	0,075	0,310	0,141	0,633	5,97
3,00	50,00	331,74	0,096	0,349	0,181	0,713	6,08
3,07	51,08	338,93	0,120	0,386	0,228	0,788	6,04
3,19	53,08	352,20	0,132	0,457	0,250	0,932	6,01
3,25	54,08	358,83	0,165	0,491	0,313	1,002	5,95
3,31	55,08	365,47	0,200	0,515	0,379	1,051	5,95
3,36	56,00	371,55	0,241	0,531	0,456	1,083	6,01
3,49	58,08	385,37	0,279	0,539	0,528	1,100	6,00
3,54	59,00	391,45	0,299	0,548	0,566	1,118	6,03
3,66	61,00	404,72	0,313	0,558	0,592	1,139	6,06
3,85	64,08	425,18	0,366	0,541	0,694	1,103	6,04
3,92	65,25	432,92	0,396	0,539	0,750	1,101	6,04
4,14	68,92	457,25	0,397	0,548	0,752	1,119	6,04

Nastavak tablice 2.2

4,28	71,25	472,23	0,418	0,540	0,792	1,102	6,02
4,40	73,33	486,55	0,421	0,541	0,797	1,104	6,05
4,52	75,33	499,82	0,428	0,551	0,811	1,124	6,02
4,66	77,67	515,30	0,432	0,545	0,818	1,113	6,07
4,87	81,17	538,53	0,434	0,513	0,823	1,046	6,05
5,07	84,50	560,64	0,444	0,531	0,841	1,084	6,07

Tablica 2.3. Eksperimentalni rezultati za radni ciklus pri protoku Q = 2 mL/min

V, L	t, h	BV, -	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\mathrm{Cd})}{c_o(\mathrm{Cd})}$	$\frac{c(\mathrm{Zn})}{c_o(\mathrm{Zn})}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	6,43
0,72	5,98	79,29	0,000	0,000	0,000	0,000	7,44
1,00	8,35	110,80	0,000	0,000	0,000	0,000	7,45
1,43	11,95	158,57	0,000	0,000	0,000	0,000	7,41
1,79	14,95	198,38	0,000	0,000	0,000	0,000	7,36
1,87	15,55	206,34	0,000	0,000	0,000	0,000	7,30
1,99	16,55	219,61	0,000	0,000	0,000	0,000	7,23
2,11	17,57	233,10	0,000	0,000	0,000	0,000	7,27
2,23	18,58	246,59	0,000	0,000	0,000	0,000	7,03
2,40	20,00	265,39	0,000	0,000	0,000	0,000	7,11
2,52	21,00	278,66	0,000	0,000	0,000	0,000	6,83
2,58	21,46	284,74	0,040	0,054	0,066	0,096	6,71
2.64	21,96	291,38	0,035	0,058	0,058	0,102	6,65
2,70	22,50	298,57	0,067	0,090	0,111	0,158	6,53
2,76	23,00	305,20	0,093	0,115	0,155	0,203	6,50
2,88	23,96	317,92	0,102	0,138	0,169	0,245	6,40
2,94	24,46	324,55	0,123	0,179	0,204	0,317	6,43
3,00	24,99	331,63	0,116	0,175	0,193	0,309	6,40
3,06	25,49	338,27	0,144	0,200	0,239	0,355	6,40
3,12	25,99	344,90	0,149	0,229	0,248	0,405	6,43

Nastavak tablice 2.3

3,19	26,55	352,31	0,169	0,257	0,281	0,454	6,49
3,25	27,05	358,94	0,187	0,283	0,311	0,501	6,42
3,31	27,55	365,58	0,209	0,299	0,347	0,530	6,37
3,37	28,06	372,32	0,199	0,289	0,330	0,511	6,37
3,69	30,77	408,26	0,245	0,393	0,407	0,695	6,31
3,75	31,23	414,34	0,264	0,417	0,439	0,737	6,35
3,81	31,73	420,98	0,278	0,432	0,462	0,765	6,37
3,88	32,29	428,50	0,286	0,451	0,474	0,798	6,40
3,94	32,80	435,24	0,266	0,409	0,442	0,723	6,54
3,99	33,26	441,33	0,318	0,464	0,529	0,821	6,42
4,05	33,76	447,96	0,338	0,479	0,561	0,847	6,40
4,11	34,26	454,60	0,330	0,475	0,548	0,841	6,40
4,17	34,76	461,23	0,341	0,482	0,567	0,852	6,42
4,23	35,26	467,87	0,372	0,486	0,618	0,860	6,46
4,30	35,80	475,05	0,376	0,503	0,625	0,890	6,45
4,50	37,47	497,17	0,348	0,511	0,577	0,904	6,46
4,55	37,93	503,25	0,352	0,521	0,585	0,922	6,41
4,67	38,93	516,52	0,385	0,505	0,639	0,894	6,34
4,73	39,38	522,60	0,395	0,517	0,656	0,914	6,42
4,90	40,80	541,60	0,425	0,516	0,705	0,914	6,42
4,96	41,30	548,04	0,425	0,514	0,707	0,910	6,42
5,20	43,32	574,80	0,450	0,517	0,747	0,916	6,43
5,26	43,83	581,54	0,464	0,519	0,770	0,918	6,39
5,36	44,70	593,15	0,419	0,538	0,697	0,952	6,40
5,41	45,12	598,68	0,449	0,535	0,746	0,947	6,43
5,52	45,99	610,29	0,460	0,528	0,765	0,934	6,38

Tablica 2.4. Eksperimentalni rezultati za radni ciklus pri protoku Q = 3 mL/min

V, L	t, h	BV, -	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\mathrm{Cd})}{c_o(\mathrm{Cd})}$	$\frac{c(\mathrm{Zn})}{c_o(\mathrm{Zn})}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	5,89
0,63	3,47	69,11	0,000	0,000	0,000	0,000	7,05
1,54	8,53	169,74	0,000	0,000	0,000	0,000	7,03
1,65	9,14	181,90	0,000	0,000	0,000	0,000	6,95
1,78	9,86	196,28	0,000	0,000	0,000	0,000	6,98
1,90	10,53	209,55	0,000	0,000	0,000	0,000	6,81
2,08	11,53	229,45	0,000	0,000	0,000	0,000	6,94
2,14	11,86	236,09	0,043	0,034	0,079	0,065	6,90
2,25	12,50	248,81	0,073	0,049	0,135	0,095	6,77
2,37	13,17	262,08	0,081	0,063	0,149	0,121	6,78
2,43	13,50	268,71	0,067	0,073	0,123	0,140	6,79
2,57	14,28	284,19	0,030	0,031	0,054	0,059	6,79
2,63	14,58	290,27	0,050	0,057	0,092	0,109	6,74
2,69	14,94	297,46	0,056	0,078	0,102	0,151	6,79
2,76	15,31	304,65	0,077	0,109	0,141	0,210	6,72
2,89	16,03	319,02	0,118	0,172	0,216	0,332	6,71
2,95	16,39	326,21	0,136	0,204	0,250	0,393	6,48
3,09	17,14	341,14	0,156	0,243	0,287	0,469	6,62
3,16	17,56	349,43	0,194	0,275	0,356	0,531	6,62
3,23	17,92	356,62	0,201	0,294	0,370	0,567	6,59
3,31	18,36	365,47	0,229	0,316	0,421	0,611	6,57
3,37	18,72	372,66	0,247	0,332	0,454	0,641	6,57
3,44	19,11	380,40	0,253	0,352	0,466	0,680	6,62
3,53	19,61	390,35	0,292	0,368	0,537	0,710	6,60
3,65	20,25	403,07	0,283	0,383	0,519	0,739	6,77
3,88	21,53	428,50	0,281	0,404	0,517	0,780	6,64
4,09	22,72	452,27	0,323	0,445	0,594	0,859	6,61
4,24	23,53	468,31	0,366	0,462	0,672	0,892	6,63
4,43	24,61	489,87	0,378	0,481	0,694	0,929	6,63

Nastavak tablice 2.4

4,55	25,28	503,14	0,394	0,480	0,725	0,927	6,58
4,73	26,25	522,49	0,411	0,494	0,755	0,953	6,20
4,84	26,89	535,21	0,415	0,492	0,763	0,949	6,20
5,02	27,89	555,11	0,436	0,497	0,801	0,959	6,55
5,14	28,56	568,38	0,410	0,471	0,753	0,908	6,48
5,27	29,25	582,21	0,448	0,500	0,823	0,966	6,31
5,51	30,58	608,74	0,445	0,510	0,819	0,984	6,36
5,69	31,58	628,65	0,416	0,526	0,764	1,016	6,58
5,98	33,19	660,72	0,455	0,511	0,836	0,836	7,01

Tablica 2.5. Eksperimentalni rezultati za radni ciklus pri protoku Q = 4 mL/min

V, L	t, h	BV, -	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\mathrm{Cd})}{c_o(\mathrm{Cd})}$	$\frac{c(\mathrm{Zn})}{c_o(\mathrm{Zn})}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	6,01
0,44	1,81	48,10	0,000	0,000	0,000	0,000	6,26
0,73	3,02	80,17	0,000	0,000	0,000	0,000	6,29
1,04	4,31	114,45	0,000	0,000	0,000	0,000	6,30
1,40	5,81	154,26	0,000	0,000	0,000	0,000	6,37
1,60	6,67	176,93	0,000	0,000	0,000	0,000	6,27
1,77	7,38	195,73	0,000	0,000	0,000	0,000	6,28
1,95	8,10	215,08	0,000	0,000	0,000	0,000	6,34
2,08	8,67	230,01	0,031	0,024	0,057	0,046	6,27
2,26	9,40	249,36	0,039	0,031	0,072	0,059	6,10
2,41	10,02	265,95	0,046	0,040	0,084	0,077	5,95
2,50	10,42	276,45	0,053	0,059	0,098	0,113	5,87
2,58	10,75	285,30	0,068	0,080	0,124	0,152	5,81
2,68	11,17	296,36	0,079	0,102	0,144	0,194	5,85
2,78	11,58	307,41	0,101	0,125	0,185	0,238	5,82
2,88	11,98	317,92	0,128	0,151	0,234	0,288	5,82
2,94	12,23	324,55	0,139	0,184	0,254	0,352	5,85

Nastavak tablice 2.5

3,21	13,38	354,96	0,158	0,227	0,289	0,433	5,87
3,34	13,90	368,79	0,202	0,281	0,370	0,537	5,89
3,42	14,25	378,18	0,223	0,318	0,408	0,608	5,86
3,51	14,60	387,58	0,254	0,339	0,467	0,646	5,87
3,62	15,06	399,75	0,256	0,326	0,470	0,622	5,90
3,72	15,48	410,81	0,300	0,383	0,550	0,732	5,87
3,82	15,90	421,86	0,306	0,403	0,561	0,769	5,91
3,92	16,31	432,92	0,336	0,415	0,617	0,730	5,93
4,02	16,75	444,53	0,325	0,403	0,596	0,769	5,89
4,11	17,13	454,49	0,354	0,437	0,649	0,833	5,94
4,20	17,48	463,88	0,377	0,453	0,691	0,865	5,90
4,29	17,88	474,39	0,373	0,457	0,684	0,872	5,91
4,38	18,23	483,79	0,402	0,468	0,738	0,894	5,92
4,46	18,58	493,19	0,349	0,466	0,641	0,890	5,97
4,67	19,44	515,86	0,400	0,485	0,734	0,926	5,94
4,85	20,21	536,31	0,375	0,449	0,689	0,856	5,97
4,95	20,60	546,82	0,380	0,444	0,698	0,848	5,95
5,05	21,04	558,43	0,428	0,490	0,785	0,935	5,96
5,13	21,38	567,28	0,440	0,498	0,807	0,951	5,96
5,30	22,08	586,08	0,452	0,503	0,829	0,960	6,03
5,40	22,48	596,58	0,467	0,500	0,857	0,954	6,03
5,59	23,29	618,14	0,461	0,509	0,847	0,972	5,99
5,69	23,71	629,20	0,478	0,509	0,877	0,972	5,98

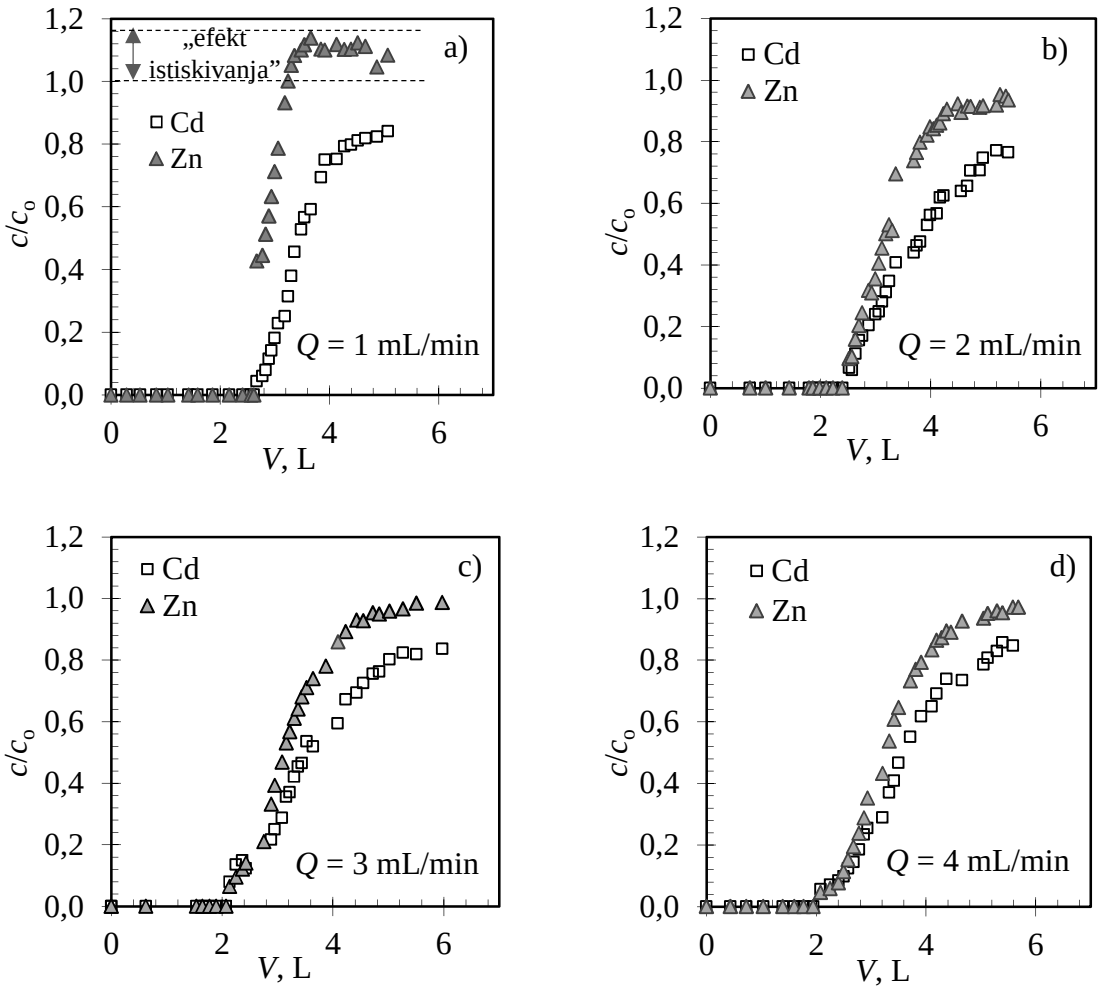
3. RASPRAVA

Vezanje Cd i Zn iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L, a omjera početnih koncentracija kadmija i cinka Cd/Zn ≈ 1,00 provodilo se u staklenoj koloni napunjenoj nepomičnim slojem prirodnog zeolita visine H = 8 cm pri protocima otopine od Q = 1, 2, 3 i 4 mL/min.

3.1. ANALIZA REZULTATA VEZANJA KADMIJA I CINKA IZ BINARNE OTOPINE NA PRIRODNOM ZEOLITU U KOLONI

Tijek provedenih radnih ciklusa vezanja kadmijevih i cinkovih iona iz ekvimolarne binarne otopine na prirodnom zeolitu pratio se određivanjem koncentracije Cd i Zn iona te pH vrijednosti u efluentu. Eksperimentalni rezultati za sva četiri radna ciklusa prikazani su u tablicama 2.2 - 2.5 u poglavlju Eksperimentalni dio i rezultati te na slikama 3.1 i 3.2 kao ovisnost omjera koncentracije Cd i Zn iona u efluentu i influentu te pH vrijednosti o volumenu binarne otopine koja je prošla kroz sloj u koloni. Iz slike 3.1 te iz tablice 3.1 gdje se nalaze parametri očitani iz dobivenih krivulja proboja može se uočiti da se porastom protoka točka proboja pojavljuje ranije te je obrađen približno isti volumen otopine u znatno kraćem vremenu. Do točke proboja ioni Cd i Zn vežu se u strukturu zeolita istovremeno, za sve ispitane protoke otopine. Nakon točke proboja, koncentracija oba iona u efluentu naglo raste, a za Zn pri protoku od 1 mL/min (slika 3.1 a) čak prelazi njegovu koncentraciju u influentu te je c/c_o = 1,139. Pri protocima od 2, 3 i 4 mL/min, koncentracija Zn u efluentu je i dalje veća od koncentracije Cd, međutim c/c_o < 1,0. Za sva četiri ispitana protoka koncentracija Cd u efluentu je manja od koncentracije cinka. Također koncentracija kadmijevih iona u efluentu ne prelazi koncentraciju u influentu.

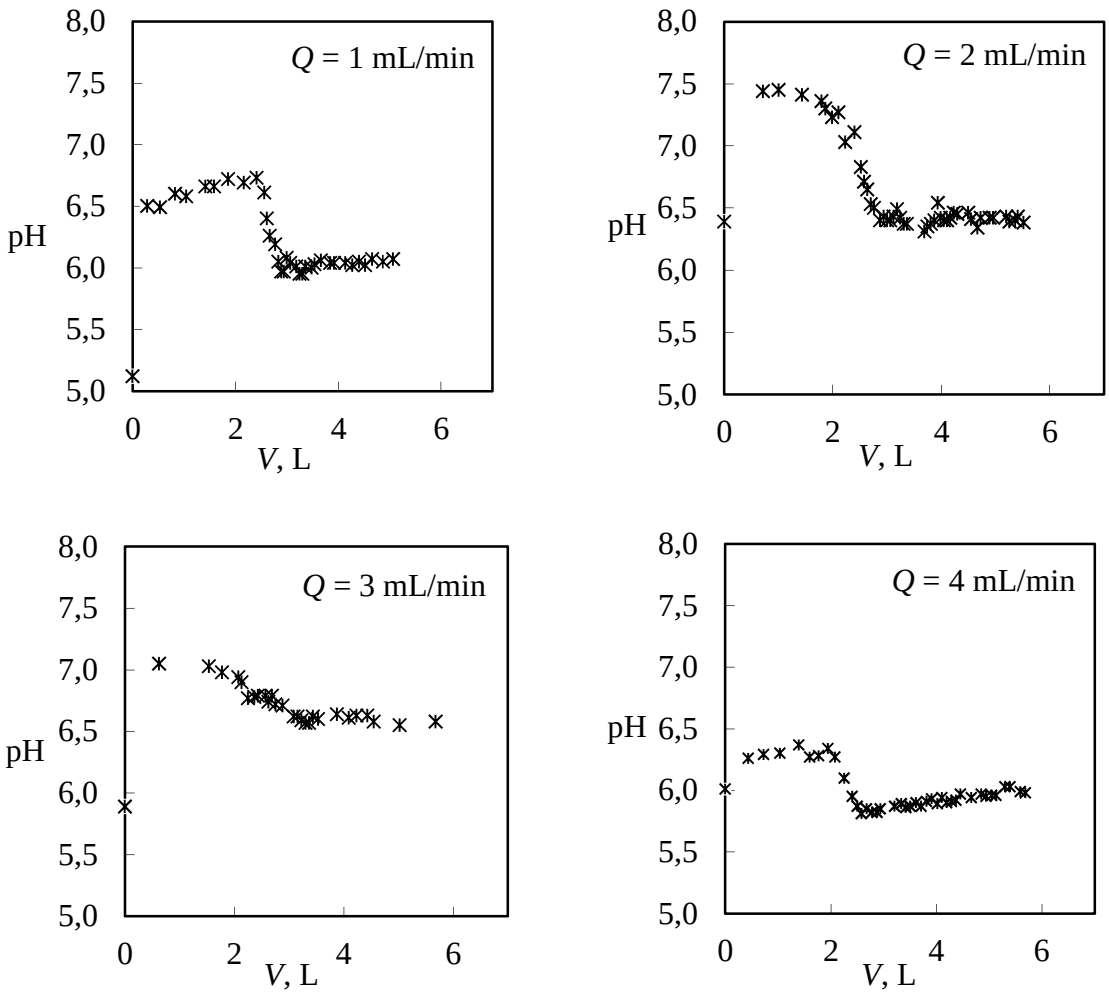
Koncentracija cinka u efluentu veća od one u influentu pri Q = 1 mL/min može se protumačiti efektom istiskivanja već vezanih iona cinka iz strukture zeolita ionima kadmija iz otopine, što može biti posljedica veće selektivnosti zeolita klinoptilolita prema Cd i većeg afiniteta Cd prema zeolitu. To nije bilo očekivano budući da Cd i Zn ioni imaju vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva kao što su hidratizirani ionski radijus, elektronegativnost i energija hidratacije[27]. Kompeticija iona za ista aktivna mjesta uočena je i u drugim sustavima s različitom selektivnošću ionskog izmjenjivača prema izmjenjivim ionima, a čini obradu višekomponentnih otopina daleko složenijom[3,28,29].



Slika 3.1. Krivulje proboja za Cd i Zn ione pri različitim protocima početne otopine izražene kao c/c_o *vs.* V. Napomena: $c/c_o = c(\mathrm{Cd})/c_o(\mathrm{Cd})$ i $c(\mathrm{Zn})/c_o(\mathrm{Zn})$

Efekt istiskivanja i zamjena cinka kadmijem pri Q = 1 mL/min najvjerojatnije se javlja između točke proboja i točke iscrpljenja i to zbog najmanjeg otpora prijenosu tvari. Naime, pri višim protocima, zbog bržeg prolaska otopine kroz sloj zeolita, efekt zamjene Zn iona Cd ionima je manje izražen jer je uslijed kraćeg vremena kontakta slabija difuzija Cd i Zn iona iz otopine u česticu zeolita.

Iz krivulja proboja na slici 3.2 izraženima kao ovisnost pH vrijednosti u efluentima o volumenu binarne otopine protekle kroz sloj moguće je jednostavno i brzo procijeniti pojavu točke proboja, što je od izuzetne važnosti u praktičnoj primjeni postupka u koloni. Naime, pri pojavi prvih Cd i Zn iona u efluentu dolazi do reakcija hidrolize što uslijed oslobađanja H_3O^+ dovodi do naglog pada pH vrijednosti[3,29].



Slika 3.2. Krivulje proboja izražene kao pH u efluentu radnih ciklusa *vs*. *V* pri različitim protocima početne otopine

U tablici 3.1 prikazani su kapaciteti uklanjanja u točki proboja, q_B, i u točki iscrpljenja, q_E, izračunati iz krivulja proboja na slici 3.1 prema jednadžbama (1-4) i (1-5) iz Općeg dijela. Može se uočiti da je kapacitet uklanjanja za Cd, q_B(Cd), veći od kapaciteta uklanjanja za cink, q_B(Zn), za sve ispitane protoke. Također, razlika između njih smanjuje se porastom protoka zbog smanjenog efekta istiskivanja uslijed kraćeg vremena kontakta između otopine i zeolita. Omjeri kapaciteta u točki proboja q_B(Cd)/q_B(Zn) potpuno se preklapaju s koncentracijskim omjerima c_o(Cd)/c_o(Zn) u ulaznoj binarnoj otopini što ukazuje na istovremeno vezanje Cd i Zn iona do točke proboja, proporcionalno njihovoj koncentraciji u influentu.

Tablica 3.1. Parametri radnih ciklusa za pojedinačne ione u binarnoj otopini izračunati iz krivulja proboja

Q mL/min	t_B h	V_B L	t_E h	V_E L		q_B mmol/g	q_E mmol/g	$\frac{q_B(Cd)}{q_B(Zn)}$	$\frac{q_E(Cd)}{q_E(Zn)}$	η[26] -
1	44,50	2,67	68,92	4,14	Cd	0,226	0,301	1,08	1,39	0,84
					Zn	0,209	0,217			
2	21,46	2,58	40,80	4,90	Cd	0,226	0,364	1,07	1,24	0,67
					Zn	0,212	0,293			
3	11,86	2,14	26,25	4,73	Cd	0,168	0,308	1,05	1,19	0,58
					Zn	0,160	0,258			
4	8,67	2,08	19,44	4,67	Cd	0,172	0,320	1,04	1,15	0,56
					Zn	0,165	0,279			

Veće vrijednosti omjera kapaciteta u točki iscrpljenja $q_E(Cd)/q_E(Zn)$ u odnosu na vrijednosti $q_B(Cd)/q_B(Zn)$ potvrđuju veću selektivnost zeolita prema Cd ionima što se u konačnici očituje zamjenom već vezanih cinkovih iona kadmijevim ionima iz influenta, za sva četiri ispitana protoka. Smanjenje omjera $q_E(Cd)/q_E(Zn)$ porastom protoka ukazuje na smanjenje kompeticije između kadmija i cinka uslijed kraćeg vremena kontakta, a što potvrđuju i vrijednosti pojedinačnih kapaciteta za Cd i Zn, koje postaju bliskije. Efikasnost kolone η izračunata pomoću jednadžbe (1-6) iz Općeg dijela smanjuje se porastom protoka, također kao posljedica kraćeg vremena kontakta otopina - zeolit.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata vezanja Cd i Zn iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine na nepomičnom sloju zeolita visine 8 cm, uz protoke od 1, 2, 3 i 4 mL/min, može se zaključiti:

1. Prirodni zeolit iz nalazišta Zlatokop u Vranjskj Banji, Srbija, s udjelom klinoptiolita do ≈ 80%, pokazao je dobra svojstva vezanja Cd i Zn iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L pri protocima od Q = 1, 2, 3 i 4 mL/min.

2. Porastom protoka točka proboja pojavljuje se ranije te je obrađen približno isti volumen otopine za znatno kraće vrijeme.

3. Do točke proboja ioni Cd i Zn vežu se istovremeno, za sve ispitane protoke otopine. Nakon točke proboja, koncentracija oba iona u efluentu naglo raste i koncentracija Cd u efluentu je manja od koncentracije Zn.

4. Koncentracija Cd u efluentu ne prelazi vrijednost koncentracije u influentu, dok Zn premašuje svoju početnu koncentraciju, i to samo pri najmanjem protoku od Q = 1 mL/min. Razlog tome je istiskivanje i zamjena već vezanih iona Zn iz strukture zeolita ionima Cd iz otopine, što može biti posljedica veće selektivnosti zeolita klinoptilolita prema Cd i većeg afiniteta Cd prema zeolitu.

5. Pri višim protocima zbog bržeg prolaska otopine kroz sloj efekt istiskivanja je manje izražen jer je uslijed kraćeg vremena kontakta slabija difuzija Cd i Zn iz otopine u česticu zeolita.

6. Kapacitet uklanjanja u točki proboja za Cd, q_B(Cd), je veći od kapaciteta uklanjanja za cink, q_B(Zn), za sve ispitane protoke, a razlika između njih smanjuje se porastom protoka zbog smanjenog efekta istiskivanja uslijed kraćeg vremena kontakta.

7. Omjeri kapaciteta u točki proboja za Cd i Zn, q_B(Pb)/q_B(Zn) jednaki su Cd/Zn omjeru u influentu, što potvrđuje istovremeno vezanje Cd i Zn iona do točke proboja, proporcionalno njihovoj koncentraciji u ulaznoj otopini. Omjeri u točki

iscrpljenja q_E(Cd)/q_E(Zn) veći su od Cd/Zn omjera u influentu što potvrđuje efekt istiskivanja.

8. Zbog smanjenog vremena kontakta porastom protoka smanjuje se efikasnost kolone η.

9. Monitoring pH vrijednosti u efluentu omogućuje brzo i jednostavno određivanje pojave točke proboja, što je od izuzetne važnosti za primjenu postupka u koloni u praksi.

10. Dobiveni rezultati uklanjanja Cd i Zn iz ekvimolarne binarne vodene otopine pokazali su veći afinitet Cd prema zeolitu u odnosu na Zn, kao i veću selektivnost zeolita prema Cd, a time i bolje vezanje Cd pri svim ispitanim protocima. Ovo nije bilo očekivano budući da Cd i Zn ioni imaju vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva te su ovi rezultati vrlo značajni za predviđanje ponašanja zeolita i njegovu praktičnu uporabu u procesima obrade otpadnih voda.

5. LITERATURA

1. URL: https://www.ekologija.com.hr/zagadenje-okoli/sa (4. 9. 2018.)

2. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, N. N. 80/13, 27/15 i 3/16.

3. Nuić I., *Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata,* Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.

4. Andlar K., *Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda,* Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.

5. URL: http://www.alge.com.hr/procitajte-vise/ (4. 9. 2018.)

6. Špilko I., Jukić M., *Kemijske tvari i trovanja, Teški metali,* Seminarski rad, 2008.

7. Ugrina M., *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina,* Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.

8. Đozić A., Hodžić I., *Prisustvo teških metala u površinskim i industrijskim otpadnim vodama na području općine Lukavac*, 2016.

9. Veljković N., Vidojević D., Jovičić M., *Uticaji zagađujućih materija iz urbanih otpadnih Voda na životnu sredinu i zdravlje*, Zbornik referata međunarodne konferencije “Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad“, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, 2010.

10. EC drinking water directive (1998).

11. WHO (2000) and Guidelines for drinking water quality Vol. **2** (1996).

12. ATSDR (2000) and Standards for maximum permissible values in sewage sludge/soils. Estimating concern levels for concentration of chemical substances in the environment. Washington DC, 1984.

13. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/index.html#OPCENITO (6. 9. 2018.)

14. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/index.html#OPCENITO (6. 9. 2018.)

15. Alloway B. J., *Zinc in soils and crop nutrition*, Second edition, published by IZA and IFA Brussels, Belgium and Paris, France, 2008.

16. Ojedokun, A. T., Bello. O. S., *Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung*, Water Resources and Industry, **13** (2016) 7-13.

17. Filković M., *Primjena ionskih izmjenjivača u procesima obrade voda*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, 2016.

18. Miletić M., *Analiza uzastopnog vezanja cinka i regeneracija zeolita postupkom u koloni*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2015.

19. Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M. S., Obuseng V., *A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites,* American Journal of Materials Science, 2017.

20. de'Gennaro, M., Cappelletti, P., Langella, A., Perrotta, A., Scarpati, C. *Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence*, Contributions to Mineralogy and Petrology, **139** (2000) 17-35.

21. Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J. D., Liebau, F., Mandarino, J. A., Minato, H., Nickel, E. H., Passaglia, E., Peacor, D. R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard R. A., Tillmanns, E., Vezzalini, G., *Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of The Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*. The Canadian Mineralogist, **35** (1997) 1571-1606.

22. Weckhuysen, B. M., Yu, J., *Recent advances in zeolite chemistry and catalysis*. Chemical Society Reviews, **44** (2015) 7022-7024.

23. Armbruster, T., Gunter, M. E., *Crystal structure of natural zeolites*. In Bish, D. L. Ming, D. W. (Eds). *Natural Zeolites: occurrence, properties, application*s. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, **45** (2001) 1-68.

24. Farkaš. A., Rožić M., Barbarić-Mikočević. Ž., *Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia,* Journal of Hazardous Materials, **B 117** (1) (2005) 25-33.

25. Volesky, B. *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century*, Hydrometallurgy, **59** (2001) 203-216.

26. Sabljo K., *Ispitivanje mehanizma prijenosa tvari i utjecaja aksijalne disperzije na vezanje Cd(II) i Zn(II) iz binarne vodene otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.

27. Minčeva M., Fajgar R., Markovska L.., Meshko, V., *Comparative study of Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon*. Equilibrium of Adsorption, Separation Science and Technology, **43** (2008) 2117-2143.

28. Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y., Shi, J., *Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite*, Journal of Hazardous Materials, **137** (2006) 934-942.

29. Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall Inc., 1982, 191-210, 307-364, 368-404.