Analiza prijenosa tvari pri kompetitivnom vezanju Pb, Cd i Zn iz binarnih sustava na nepomičnom sloju prirodnog zeolita

Miličević, Blaženka

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:455208

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ANALIZA PRIJENOSA TVARI PRI KOMPETITIVNOM VEZANJU Pb, Cd i Zn IZ BINARNIH SUSTAVA NA NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA

DIPLOMSKI RAD

BLAŽENKA MILIČEVIĆ
Matični broj: 227

Split, rujan 2019.

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

ANALIZA PRIJENOSA TVARI PRI KOMPETITIVNOM VEZANJU Pb, Cd i Zn IZ BINARNIH SUSTAVA NA NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA

DIPLOMSKI RAD

BLAŽENKA MILIČEVIĆ
Matični broj: 227

Split, rujan 2019.

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

A MASS TRANSFER ANALYSIS OF COMPETITIVE BINDING OF Pb, Cd AND Zn FROM BINARY SYSTEMS ONTO A FIXED ZEOLITE BED

DIPLOMA THESIS

BLAŽENKA MILIČEVIĆ
Parent number: 227

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

ANALIZA PRIJENOSA TVARI PRI KOMPETITIVNOM VEZANJU Pb, Cd i Zn IZ BINARNIH SUSTAVA NA NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA

Blaženka Miličević, matični broj: 227

Sažetak: Ispitano je uklanjanje kadmijevih i cinkovih iona na nepomičnom sloju prirodnog zeolita iz vodene otopine (Cd+Zn) koncentracijskog omjera Cd/Zn od 0,13 i 0,14, pri protocima od 1 i 2 mL/min. Prirodni zeolit klinoptilolit pokazao je dobru učinkovitost u uklanjanju Cd i Zn iona iz binarnog sustava pri ispitanim eksperimentalnim uvjetima. Dobiveni rezultati uspoređeni su s binarnim sustavom (Pb+Zn) za iste eksperimentalne uvjete. Utvrđen je efekt istiskivanja iona Zn iz strukture zeolita ionima Cd i Pb iz početne otopine. Zn je prekoračio svoju početnu koncentraciju za 1,2 puta u prisutnosti Cd te čak 2,3 puta u prisutnosti Pb. Efekt istiskivanja u sustavu (Pb+Zn) može se pripisati puno manjem hidratiziranom radijusu iona Pb u odnosu na ion Zn, a time i njegovu većem afinitetu. Istiskivanje u sustavu (Cd+Zn) bilo je iznenađujuće zbog vrlo sličnih fizikalno-kemijskih svojstava tih dvaju iona. Pri Cd/Zn = 0,14 te Pb/Zn = 0,19 i protoku od 1 mL/min u oba sustava utvrđeno je bolje vezanje iona Zn u odnosu na ione Cd i Pb, unatoč njegovu slabijem afinitetu. Tor ukazuje da je moguće preferencijalno vezanje iona Cd i Pb kontrolirati početnom koncentracijom iona Zn u binarnom sustavu. Ukupni koeficijent prijenosa tvari veći je za (Cd+Zn) nego za (Pb+Zn) sustav zbog manje izražene kompeticije i migracije iona, a time i manjeg otpora. Najsporiji stupanj je difuzija kroz film te ona kontrolira ukupnu brzinu procesa.

Ključne riječi: binarni sustavi, olovo, kadmij, cink, kompeticija, efekt istiskivanja, ukupni koeficijent prijenosa tvari

Rad sadrži: 55 stranica, 19 slika, 9 tablica, 59 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

Datum obrane: 30. rujna 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session No. 19

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor

A MASS TRANSFER ANALYSIS OF COMPETITIVE BINDING OF Pb, Cd AND Zn FROM BINARY SYSTEMS ONTO A FIXED ZEOLITE BED

Blaženka Miličević, parent number: 227

Abstract: The removal of cadmium and zinc ions onto fixed zeolite bed from (Cd+Zn) aqueous solution for the Cd/Zn concentration ratios of 0.13 and 0.14, and for the flow rates of 1 and 2 mL/min has been investigated. The natural zeolite clinoptilolite showed good efficiency in Cd and Zn removal from binary system, for examined experimental conditions. The obtained results have been compared with the (Pb+Zn) binary system for the same experimental conditions. The displacement of Zn ions from the zeolite structure by the Cd and Pb ions from the initial solution has been determined. The Zn exceeded its initial concentration up to 1.2 times in the presence of Cd, and up to 2.3 times in the presence of Pb. The displacement effect in the (Pb+Zn) system can be attributed to the much smaller hydrated radius of Pb ion, compared to the Zn ion, and thus to its higher affinity. The displacement in the (Cd+Zn) system was quite surprising due to very similar physicochemical properties of these two ions. In both systems, for Cd/Zn = 0.14 and Pb/Zn = 0.19 for flow rate of 1 mL/min, the better binding of Zn compared to Cd and Pb has been obtained despite its lower affinity. This is of great importance because it indicates that it's possible to control preferencial binding of Cd and Pb ions by the initial Zn ion concentration in binary systems. The overall mass transfer coefficient shows higher values for the (Cd+Zn) system compared to the (Pb+Zn) system, due to the reduced competition, ions migration and thus the lower resistance. The diffusion through the film is the slowest step responsible for the overall process rate.

Keywords: binary systems, lead, cadmium, zinc, competition, „overshooting“ effect, overall mass transfer coefficient

Thesis contains: 55 pages, 19 figures, 9 tables, 59 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full professor - chair pearson
2. Ph. D. Marin Ugrina, Assistant professor - member
3. Ph. D. Ivona Nuić - Assistant professor - member, supervisor

Defence date: September 30th 2019

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić u razdoblju od listopada 2018. do rujna 2019. godine.

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

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić, na strpljenju, pomoći i trudu uloženom pri izradi ovog Diplomskog rada.
Veliko hvala najvećem borcu u mom životu, mojoj mami, koja je nesebično pružila više nego što je mogla, koja me uvijek u životu gurala naprijed, koja je bila i otac i majka sve ove godine. Hvala ti za svako veselje zbog položenih ispita i što mi nisi dopustila da odustanem kada je bilo najteže.
Hvala sestri i bratu što su mi bili podrška tijekom studiranja.
Želim se zahvaliti svim prijateljicama i prijateljima te kolegicama i kolegama na podršci tijekom studiranja.

Ovaj rad posvećujem ocu, koji je nažalost prerano otišao s ovog svijeta.

Blaženka

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Izvršiti uklanjanje kadmijevih (Cd) i cinkovih (Zn) iona iz binarne vodene otopine (Cd+Zn) početne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L te koncentracijskog omjera c_o(Cd)/c_o(Zn), tj. Cd/Zn < 1,0 pri protoku, Q otopine od 1 i 2 mL/min, na nepomičnom sloju prirodnog zeolita visine, H = 0,08 m.

2. Eksperimentalne rezultate prikazati ukupnim i pojedinačnim krivuljama proboja, izračunati kapacitete do točke proboja i kapacitete do točke iscrpljenja.

3. Na temelju dobivenih parametara utvrditi dolazi li pri ispitanim eksperimentalnim uvjetima uslijed kompetitivnog vezanja do istiskivanja već vezanog nekog metalnog kationa iz strukture zeolita.

4. Dobivene rezultate usporediti s rezultatima radnih ciklusa iz dvaju binarnih sustava (Pb+Zn)[1] i (Cd+Zn)[2-4] pri koncentracijskim omjerima Pb/Zn = 0,19 - 2,15 i Cd/Zn ≈ 1,05 - 1,93, protoku otopina, Q = 1 mL/min, visini sloja zeolita, H = 0,08 m te utvrditi ponašanje Zn pri kompetitivnom vezanju iz binarnih sustava u prisustvu Pb i Cd.

5. Kvalitativno procijeniti kontrolni mehanizam prijenosa tvari u nepomičnom sloju zeolita u koloni te izračunati ukupni koeficijent prijenosa tvari (K_a) za ispitane binarne sustave (Pb+Zn) i (Cd+Zn), kao i za svaki ion metala, pri Q = 1 mL/min.

SAŽETAK

Ispitano je uklanjanje kadmijevih i cinkovih iona na nepomičnom sloju prirodnog zeolita iz vodene otopine (Cd+Zn) koncentracijskog omjera Cd/Zn od 0,13 i 0,14, pri protocima od 1 i 2 mL/min. Prirodni zeolit klinoptilolit pokazao je dobru učinkovitost u uklanjanju Cd i Zn iona iz binarnog sustava pri ispitanim eksperimentalnim uvjetima. Dobiveni rezultati uspoređeni su s binarnim sustavom (Pb+Zn) za iste eksperimentalne uvjete. Utvrđen je efekt istiskivanja iona Zn iz strukture zeolita ionima Cd i Pb iz početne otopine. Zn je prekoračio svoju početnu koncentraciju za 1,2 puta u prisutnosti Cd te čak 2,3 puta u prisutnosti Pb. Efekt istiskivanja u sustavu (Pb+Zn) može se pripisati puno manjem hidratiziranom radijusu iona Pb u odnosu na ion Zn, a time i njegovu većem afinitetu. Istiskivanje u sustavu (Cd+Zn) bilo je iznenađujuće zbog vrlo sličnih fizikalno-kemijskih svojstava tih dvaju iona. Pri Cd/Zn = 0,14 te Pb/Zn = 0,19 i protoku od 1 mL/min u oba sustava utvrđeno je bolje vezanje iona Zn u odnosu na ione Cd i Pb, unatoč njegovu slabijem afinitetu. Tor ukazuje da je moguće preferencijalno vezanje iona Cd i Pb kontrolirati početnom koncentracijom iona Zn u binarnom sustavu. Ukupni koeficijent prijenosa tvari veći je za (Cd+Zn) nego za (Pb+Zn) sustav zbog manje izražene kompeticije i migracije iona, a time i manjeg otpora. Najsporiji stupanj je difuzija kroz film te ona kontrolira ukupnu brzinu procesa.

Ključne riječi: binarni sustavi, olovo, kadmij, cink, kompeticija, efekt istiskivanja, ukupni koeficijent prijenosa tvari

SUMMARY

The removal of cadmium and zinc ions onto fixed zeolite bed from (Cd+Zn) aqueous solution for the Cd/Zn concentration ratios of 0.13 and 0.14, and for the flow rates of 1 and 2 mL/min has been investigated. The natural zeolite clinoptilolite showed good efficiency in Cd and Zn removal from binary system, for examined experimental conditions. The obtained results have been compared with the (Pb+Zn) binary system for the same experimental conditions. The displacement of Zn ions from the zeolite structure by the Cd and Pb ions from the initial solution has been determined. The Zn exceeded its initial concentration up to 1.2 times in the presence of Cd, and up to 2.3 times in the presence of Pb. The displacement effect in the (Pb+Zn) system can be attributed to the much smaller hydrated radius of Pb ion, compared to the Zn ion, and thus to its higher affinity. The displacement in the (Cd+Zn) system was quite surprising due to very similar physicochemical properties of these two ions. In both systems, for Cd/Zn = 0.14 and Pb/Zn = 0.19 for flow rate of 1 mL/min, the better binding of Zn compared to Cd and Pb has been obtained despite its lower affinity. This is of great importance because it indicates that it's possible to control preferencial binding of Cd and Pb ions by the initial Zn ion concentration in binary systems. The overall mass transfer coefficient shows higher values for the (Cd+Zn) system compared to the (Pb+Zn) system, due to the reduced competition, ions migration and thus the lower resistance. The diffusion through the film is the slowest step responsible for the overall process rate.

Keywords: binary systems, lead, cadmium, zinc, competition, „overshooting“ effect, overall mass transfer coefficient

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 4

1.1.TEŠKI METALI U OKOLIŠU I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI 5

1.2. ZEOLITI 7

1.2.1. Struktura zeolita 8

1.2.1.1. Struktura klinoptilolita 9

1.2.2. Svojstva zeolita 10

1.2.2.1. Adsorpcijska svojstva zeolita 10

1.2.2.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita 11

1.3. PRIMJENA PRIRODNOG ZEOLITA U UKLANJANJU TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA 12

1.3.1. Šaržni postupak 12

1.3.2. Postupak u koloni 13

2. EKSPERIMENTALNI DIO 18

2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA 19

2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA 19

2.2.1. Određivanje koncentracije kadmijevih i cinkovih iona 19

2.3. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI 21

3. REZULTATI I RASPRAVA 23

3.1. ANALIZA REZULTATA RADNIH CIKLUSA I CIKLUSA REGENERACIJE 24

3.1.1. Analiza rezultata radnih ciklusa 24

3.1.2. Analiza rezultata ciklusa regeneracije 29

3.2. USPOREDBA UKUPNIH KRIVULJA PROBOJA DVAJU BINARNIH SUSTAVA (Cd+Zn) I (Pb+Zn) 33

3.3. KVALITATIVNA PROCJENA UKUPNOG KOEFICIJENTA PRIJENOSA TVARI U BINARNIM SUSTAVIMA (Cd+Zn) I (Pb+Zn) 38

3.4. KVALITATIVNO ODREĐIVANJE UKUPNOG KOEFICIJENTA PRIJENOSA TVARI U BINARNIM SUSTAVIMA (Pb+Zn) I (Cd+Zn) 41

4. ZAKLJUČAK 44

5. LITERATURA 47

UVOD

Ubrzani ekonomski rast i promjena načina života uzrokuju povećanje emisije različitih onečišćujućih tvari u okolišu, posebice teških metala.[5-8] Pojam „teški metali“ odnosi se na metalne elemente koji imaju relativno visoku gustoću (> 5 g/cm^3) i izrazitu otrovnost već pri niskim koncentracijama. Povećane koncentracije različitih teških metala prisutne u okolišu isključivo su posljedica ljudskih djelatnosti.[9] Glavni antropogeni izvori teških metala, posebice Pb, Cd, Hg, itd. su industrijska postrojenja, kao što su proizvodnja baterija, eksploziva, fotografskog materijala, rafinacija nafte, obrada metala, proizvodnja boja i tekstila, zatim rudarska postrojenja te primjena gnojiva i pesticida u poljoprivredi.[10] Teški metali mogu dospjeti otjecanjem neobrađenih otpadnih voda u površinske vode ili se iz tla oborinama infiltrirati u dublje slojeve te doći do podzemnih voda i time ograničiti opskrbu pitkom vodom.[11-13] Europski parlament je u svojoj odluci No. 2455/2001/EC[14] svrstao kadmij i olovo na popis otrovnih prioritetnih tvari. Ovi teški metali, zajedno s cinkom, najčešće su prisutni u različitim industrijskim otpadnim vodama. Zbog visoke toksičnosti i kancerogenosti njihovo je uklanjanje iz industrijskih otpadnih voda nužno prije ispuštanja u prirodne recipijente zbog štetnog utjecaja na okoliša i zdravlje ljudi.[12,15-17] Najpogodnije metode njihova uklanjanja su fizikalno-kemijski postupci od kojih je ionska izmjena vrlo učinkovita metoda, a odabirom pogodnog lako dostupnog sorbenta postaje i ekonomski isplativa.[18,19] Različiti sorbenti primjenjivani su za uklanjanje teških metala. Lakshimpathy i suradnici 2015. su koristili koru lubenice za uklanjanje Pb pri različitim eksperimentalnim uvjetima i postigli učinkovitost u rasponu od 16,0-72,5 %. Sivaprakash i suradnici 2010. su uspješno primijenili morsku algu *Sargassum Tenerrium* za uklanjanje Cu sa učinkovitošću u rasponu od 51,0-62,5 %. Iako je dobivena prihvatljiva učinkovitost uklanjanja teških metala na bio-sorbentima, često dolazi do gubitka bio-sorpcijskog kapaciteta nakon nekoliko ciklusa obrade.[15,20-25] Zeoliti, silikatni minerali široko rasprostranjeni u prirodi, opsežno su proučavani u pročišćavanju otpadnih voda koje sadrže teške metale.[15] Među najistraživanijim prirodnim zeolitima za uklanjanje teških metala iz vode je klinoptilolit zbog njegove lake dostupnosti, visokog kapaciteta kationske izmjene i visoke selektivnosti.[26] Ionska izmjena postupkom u koloni ispunjenoj nepomičnim slojem prirodnog zeolita stoga postaje jedna od najučinkovitijih izvedbi u obradi otpadnih voda jer omogućuje regeneraciju sloja zeolita i njegovu višestruku primjenu.[27-29]

Budući da su industrijske otpadne vode najčešće višekomponentni sustavi,

istovremeno uklanjanje više teških metala vrlo je složeno zbog kompeticije za ista slobodna aktivna mjesta na sorbentu.[30] Naime, kada su dvije komponente prisutne u otopini, u početnoj fazi se nadmeću za raspoloživa sorpcijska mjesta, međutim, tijekom vremena u odsutnosti slobodnih mjesta za vezanje, komponenta s većim afinitetom istiskuje onu s nižim afinitetom uzrokujući prekoračenje njene koncentracije u efluentu u odnosu na koncentraciju u influentu.[31,32] Tako je prethodnim istraživanjima[1-4] utvrđeno istiskivanje iona cinka ionima olova u (Pb+Zn) sustavu pri Pb/Zn koncentracijskim u rasponu od 0,19 - 2,15 te iona cinka ionima kadmija u (Cd+Zn) sustavu za Cd/Zn omjere u rasponu od 1,05 - 1,93. Istiskivanje cinka iz strukture zeolita bilo je izraženije olovom nego kadmijem, a efekt istiskivanja se smanjivao porastom protoka otopine.[1,4,33] Budući da Cd i Zn imaju vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva (hidratizirani ionski radijus, elektronegativnost i energija hidratacije) za razliku od Pb i Zn[19], istiskivanje iona cinka ionima kadmija nije bilo očekivano. Stoga će se u ovome radu ispitati ponašanje Zn pri njegovu vezanju na zeolit iz (Cd+Zn) sustava koncentracijskog omjera Cd/Zn < 1,0 pri protocima otopine od 1 i 2 mL/min. Cilj je utvrditi hoće li manja početna koncentracija Cd u odnosu na Zn, u binarnom sustavu (Cd+Zn) kao i povećanje protoka otopine ponovno dovesti do istiskivanja iona cinka ionima kadmija. Očekuje se da će provedena istraživanja dati uvid u međudjelovanje iona ovisno o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima, kao i može li se efekt istiskivanja ublažiti ili čak potpuno izbjeći odabirom na eksperimentalne uvjete - početna koncentracija iona te protok otopine. Nadalje, iz eksperimentalnih rezultata izračunat će se ukupni koeficijent prijenosa tvari (K_a) na nepomičnom sloju zeolita što bi moglo doprinijeti razumijevanju difuzije i prijenosa tvari u višekomponentnim metalnim sustavima.

1. OPĆI DIO

1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI

Izraz „teški metali” najčešće se koristi za grupu metala i metaloida koji se dovode u vezu s onečišćenjem okoliša i potencijalnim toksičnim učinkom na ljudsko zdravlje. U literaturi se najčešće za teške metale navodi gustoća veća od 5 g/cm^3 [34] te atomska masa iznad 23 ili iznad 40, a atomski broj veći od 20. Grupa kemijskih elemenata koji su u vrlo niskim koncentracijama prisutni u tlu, biljakama i živim organizmima nazivaju se „elementi u tragovima“. U ovu grupu elemenata najčešće se ubrajaju toksični metali živa (Hg), olovo (Pb), kadmij (Cd) i krom (Cr) te polumetal arsen (As).[35] Intenzivna uporaba kemikalija kao i velika količina otpada iz industrije, rudarstva i poljoprivrede uzrok su onečišćenja okoliša te predstavlja opasnost za kopnene i vodene ekosustave.[36] Značajan rizik za zdravlje ljudi predstavljaju onečišćena tla obzirom da pojedine onečišćujuće tvari, poput teških metala, ispiranjem oborinskim vodama i inflitracijom dospijevaju u pitke vode i u hranidbeni lanac.[37] Prirodni i antropogeni izvori uzrok su prisutnosti teških metala u tlu. Prirodni izvori teških metala u tlu su pedogenetski procesi kojima tlo „nasljeđuje“ teške metale iz matičnog supstrata. Geogeno porijeklo ekološki najzanimljivijih teških metala poput olova, kadmija, bakra i cinka, najčešće je povezano sa sumpornim mineralima koji relativno brzo oksidiraju u procesu te dolazi do odvajanja kationa metala od sumpora u ranoj fazi trošenja minerala. Antropogeni izvori teških metala uključuju poljoprivrednu proizvodnju, urbanizaciju, industrijalizaciju i promet. Teški metali dospijevaju iz atmosfere u okoliš kao posljedica transporta čestica onečiščujućih tvari i aerosola nastalih prilikom izgaranja fosilnih goriva, zatim iz ostataka ambalaže mineralnih goriva i sredstava za zaštitu bilja (pesticidi, fungicidi, herbicidi).[1]

Cinkov sulfid je glavna ruda za dobivanje cinka, koji ima široku uporabu. Koristi se za izradu galvanskih članaka, u katodnoj zaštiti, u proizvodnji slitina, u proizvodnji uljanih boja te za pocinčavanje u svrhu sprječavanja korozije. Ukupna količina cinka u ljudskom organizmu kreće se u granicama 1,4 - 2,3 g. Sadržan je u više od 300 enzima, jača imunološki sustav te utječe na hormone i diobu stanica. Nalazi se u svim dijelovima tijela, a najviše ga ima u kostima, mišićima, jetri, eritrocitima, leukocitima, gušterači i prostati. Nedostatak cinka uzrokuje povraćanje, proljev, odgođenu spolnu zrelost, kožne

poremećaje, patuljasti rast, sniženi stupanj zgrušavanja krvi i zacjeljivanje rana, poremećenu probavu, kao i poremećaj u neurološkom razvoju dojenčadi djece. Povećane koncentracije cinka u ljudskom organizmu djeluju na bubrege te dolazi do poremećaja u ravnoteži mineralnog sastava organizma. Simptomi trovanja cinkom su znojenje, drhtavica, probavne tegobe, bolovi u mišićima i umor.[38]

Kadmij nastaje kao nusproizvod pri rafiniranju i preradi cinkove rude. Upotrebljava se za stabilizaciju polimera, u galvanizaciji, u proizvodnji pigmenata i nikal-kadmij baterija. Smatra se da je toksičniji za ljudsko zdravlje od bakra, nikla, olova i cinka. U ljudski organizam se unosi disanjem i hranom, dok je apsorpcija kadmijevih spojeva kroz kožu zanemariva. Nakuplja se u jetri, plućima i bubrezima te utječe na imunološki, kardiovaskularni i reproduktivni sustav. U ljudskom organizmu se može zadržati dugo uz vrijeme poluraspada od 10-30 godina te može uzrokovati deformaciju kostiju. Gubitak pigmenta i zaostajanje u rastu kod biljaka posljedica su toksičnosti kadmija.[38] Trovanje kadmijem uzrokuje gubitak koordinacije, oštećenje bubrega i pluća, gubitak sluha te utrnuće udova.[38]

Glavna ruda za dobivanje olova je galenit (PbS). Olovo je uz živu i kadmij teška kovina izrazito otrovnih svojstava. To je mekan metal plavičasto-sive boje. Znatne količine otrovnih para ishlapljuju iz rastaljenog olova. Glavni izvor onečišćenja olovom bili su ispušni plinovi motornih vozila, a danas su to rudnici i topionice olova, proizvodnja akumulatora i baterija, proizvodnja plastičnih masa, neki herbicidi starije generacije na bazi olovnog arsenata, termoelektrane, itd. U svakodnevnom životu možemo olovo naći kao primjesu u glazurama i bojama za izradu keramičkih posuda, kao primjesu amalgama, u vodovodnim instalacijama, u sačmi i streljivu, a desetljećima se koristilo za izradu tiskarskih slova, pesticida, itd. Zbog otrovnosti se olovo više ne koristi za izradu ambalaže za paste za zube, posuđa, pribora za jelo, slavina za pivske bačve i igračke. Brojni olovni oksidi i halogenidi koji se koriste u svakodnevnom životu također su izrazito otrovni: olovni oksid koji se miješa s crvenim fosforom rabi se za plohe za paljenje šibica, olovni acetat kao detonator, a olovno kristalno staklo kao smjesa silikata, kalija i olova jer jako lomi svjetlost. Olovo prisutno u vodotocima i jezerima najvećim se dijelom taloži u mulju, a kako se muljem često gnoje oranice, olovo se unosi u tlo. Uz prisutno olovo, u mulju često ima i ostalih teških metala.[39]

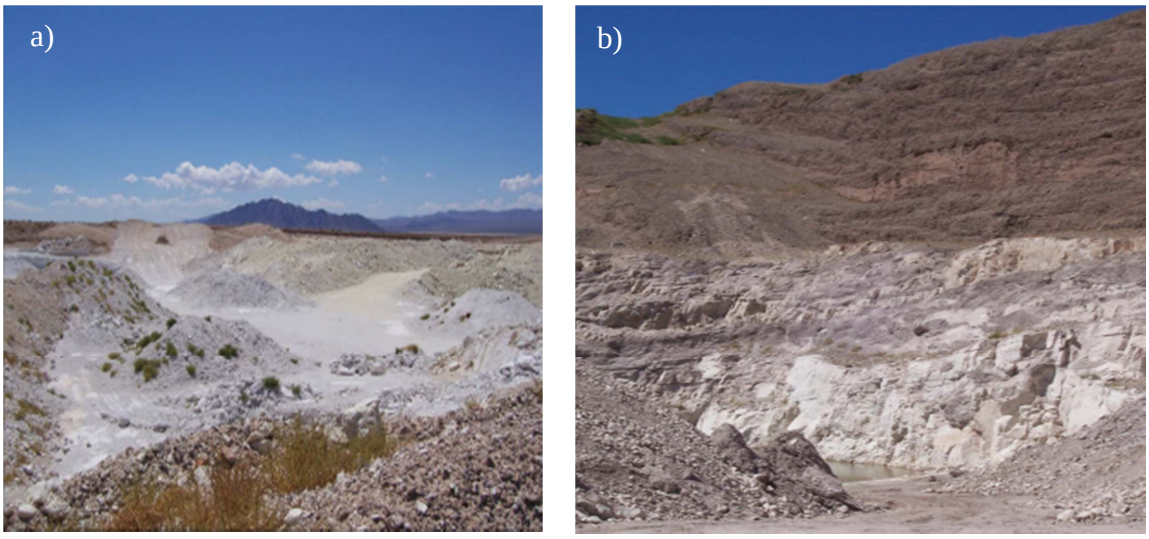
Trovanje olovom izaziva promjene u živčanom (perifernom i središnjem) sustavu te bubrezima. Klinički izraženo trovanje olovom može se očitovati kao gastrointestinalni oblik trovanja (mučnina, gubitak apetita), neuromuskularni tip trovanja (slabost i paraliza živaca) te encefalopatski tip trovanja (glavobolja, vrtoglavica, nesanica, promjene refleksa). a u težim slučajevima dolazi do kome i smrti.[40]

Zbog svoje visoke toksičnosti, stabilnosti i sklonosti akumulaciji u ekosustavu teški metali su opasni za žive organizme. Budući da su vode najugroženiji dio ekosustava, nužno je iz otpadnih voda prije ispuštanja u prirodne recipijente i u sustave javne odvodnje ukloniti teške metale.[38] U vodi mogu biti prisutne različite onečišćujuće tvari koje dospjevaju iz atmosfere, s poljoprivrednih zemljišta, ispuštanjem otpadnih voda iz kućanstava i industrije, iz rudnika, procjeđivanjem oborinskih voda s neuređenih odlagališta otpada, itd. Protjecanjem oborinskih voda kroz tlo može doći do ispiranja štetnih tvari u tlu do podzemnih voda. U onom trenutku kada tlo postane zasićeno, dolazi do otpuštanja štetnih tvari u podzemne vode. Procesi kao što su oksidacija, redukcija i neutralizacija primjenjuju se za uklanjanje visokih koncentracija teških metala. Posljednjih godina provedena su znanstvena istraživanja koja pokazuju da je prirodni zeolit klinoptilolit visoko učinkovit materijal te ujedno jeftin i prihvatljiv za okoliš.[1]

1.2. ZEOLITI

Alumosilikatni minerali koji imaju izraženu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina nazivaju se zeoliti. Prirodni zeoliti nastajali su milijunima godina pri različitim temperaturama < 250 ^{o}C i tlakovima 200 MPa uslijed djelovanja hidrotermalne kristalizacije i vulkanskog pepela. Riječ *zeolit* potječe od grčkih riječi *Zeo* (kipjeti) i *Lithos* (kamen).

Prirodni zeoliti se nalaze u površinskim kopovima (slika 1.1a i b) te su vrlo interesantni za komercijalnu primjenu.

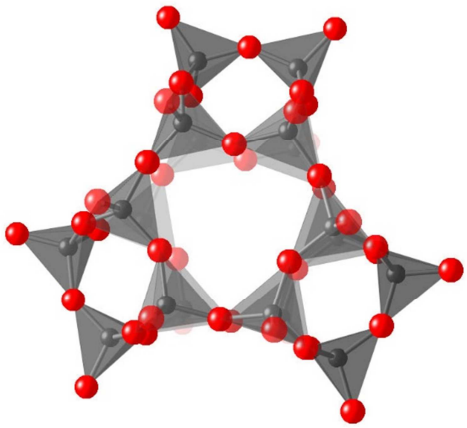


Slika 1.1. a) Kamenolom klinoptilolita u blizini Death Valley Junction, California i b) Kamenolom klinoptilolita Winston, New Mexico.[41]

Pronađeno je više od 50 zeolitnih minerala, no samo ih se šest nalazi u većim količinama u sedimentnim naslagama, a to su: flipsit, klinoptilolit, mordenit, heulandit, habazit, i erionit.[1,38]

1.2.1. Struktura zeolita

Primarne strukturne jedinice SiO_4 i AlO_4 tetraedri međusobnim povezivanjem stvaraju kristalnu rešetku zeolita koja je prikazana na slici 1.2. U centru svakog tetraedra nalazi se atom relativno male elektronegativnosti, trovalentni Al ili četverovalentni Si, a u kutevima se smještaju četiri atoma kisika. U odnosu na ostale alumoslikate, specifičnost strukture zeolita očituje se u postojanju pora i šupljina u strukturi koje se međusobno povezuju kanalima točno određenog oblika i veličine. Važno svojstvo zeolitnih minerala je veličina pora o kojima ovisi veličina molekula koje prolaze kroz mikropore zeolita.[1]

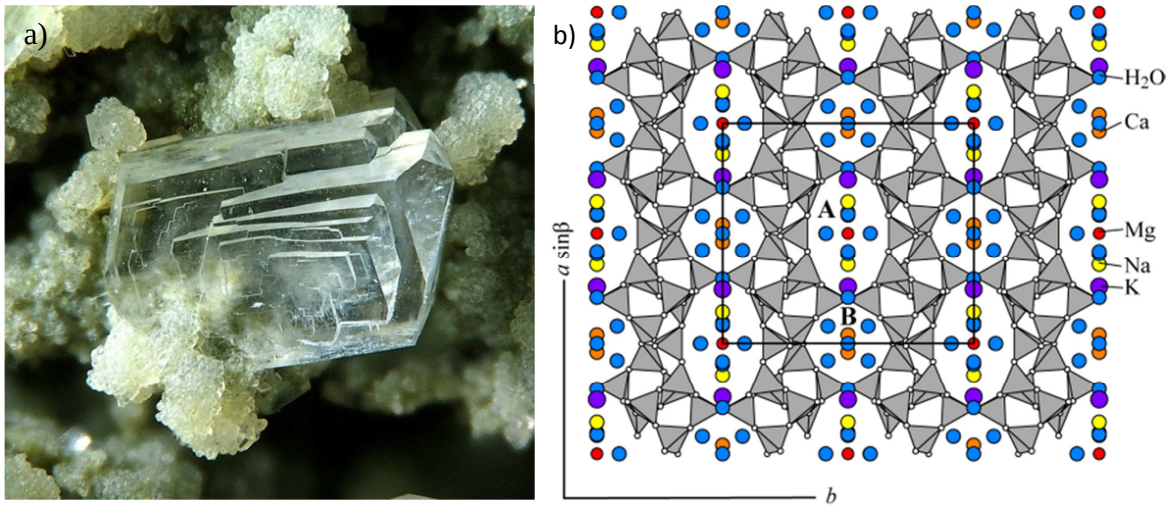


Slika 1.2. Primarne strukturne jedinice SiO_4 ili AlO_4 tetraedri u kristalnoj rešetki zeolita.[42]

Zeoliti imaju izrazitu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa Na^+, K^+, Ca^{2+} i Mg^{2+} iz vlastite strukture s kationima iz vodene otopine pri čemu dolazi do neutralizacije negativnog naboja nastalog zamjenom Si^{4+} sa Al^{3+}. Kationi smješteni u šupljinama i kanalima imaju veliku pokretljivost. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja čini 10-25 % njihove mase i ona se može ukloniti zagrijavanjem zeolita.[43] *Higroskopna voda* ili *vlaga* uklanja se sušenjem do 100 ^oC, slabo vezana *zeolitna voda* kontinuirano se oslobađa pri temperaturama od 100 - 300 ^oC te jako vezana *kristalna voda* uklanja se pri temperaturama 350 - 400 ^oC.[1]

1.2.1.1. Struktura klinoptilolita

Klinoptilolit je najrasprostranjeniji, a time i najviše korišteni prirodni zolit koji pripada heulanditnoj skupini zeolita. Klinoptilolit i heulandit su zeolitni minerali iste kristalne strukture, ali različitog Si/Al omjera koji za klinoptilolit iznosi Si/Al < 4, a za heulandit Si/Al > 4. Stijene koje su bogate klinoptilolitom sadrže 60-90 % klinoptilolita te kao mineralne nečistoće feldspat, staklo, kvarc i glinu. Prirodni zeolit klinoptilolit te njegova prostorna struktura sa smještajem izmjenjivih kationa prikazana je na slici 1.3 a i b.



Slika 1.3. a) Prirodni zeolit klinoptilolit[44] i b) Prostorna struktura klinoptilolita sa smještajem izmjenjivih kationa.[45]

Glavna nalazišta u Europi nalaze se u jugoistočnom i srednjem dijelu kontinenta (Bugarska, Grčka, Srbija, Turska, Rumunjska, Mađarska, Slovenija, Slovačka, Hrvatska, Italija), zatim u Rusiji, Japanu, Kini, Australiji te u zemljama sjeverne i južne Amerike (SAD, Meksiko, Kuba i Argentina). Dva značajnija i ekonomski zanimljiva nalazišta u Hrvatskoj s udjelom klinoptilolita od 30-60%, nalaze se na sjeveru zemlje (na sjevernom dijelu planine Papuk te na širem području Maceljske gore).[1,38]

1.2.2. Svojstva zeolita

Veliki utjecaj na adsorpcijska i ionskoizmjenjivačka svojstva zeolita imaju veličina i udio pora u strukturi, vrsta i broj izmjenjivih kationa, kristalna struktura te udio vode.

1.2.2.1. Adsorpcijska svojstva zeolita

Pri procesu adsorpcije na površini adsorbenta dolazi do prijenosa tvari iz otopine, bez prijenosa tvari s adsorbenta u otopinu. Osim uklanjanja ionskih vrsta, adsorbent uklanja i molekulske vrste koje privlači Van der Walsovim silama. U strukturi Si-O-Al proton akceptor predstavlja kisikov atom, koji nosi negativni naboj te ujedno predstavlja potencijalno mjesto za adsorpciju pozitivno nabijenih iona. U pririodi se zeolit ponaša kao

bisorbent zbog čega može adsorbirati katione metala te organske molekule. Različite vrste zeolita imaju različita adsorpcijska svojstva zbog toga što broj adsorpcijskih mjesta ovisi o Si/Al omjeru.[1]

1.2.2.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Ionska izmjena je proces reverzibilne izmjene iona između krute faze (zeolita) i tekuće faze (otopine elektrolita). Slabije elektrostatske veze, kojima su vezani izmjenjivi kationi s alumosilikatnom strukturom omogućuju njihovu pokretljivosti i zamjenu s kationima iz otopine. Za kationsku izmjenu bitno je da je sustav u ravnoteži. Reakcija izmjene iona može se prikazati jednadžbom (1-1):

$$nI^{m+}_{(z)} + mM^{n+}_{(aq)} \leftrightarrow nI^{m+}_{(aq)} + mM^{n+}_{(z)} \qquad (1\text{-}1)$$

gdje je :

I^{m+} - izmjenjivi kation (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})

M^{n+} - kation u vodenoj otopini koji se izmjenjuje

m^+, n^+ - naboji iona koji se izmjenjuju

z - zeolit

aq - vodena otopina.

Ionska izmjena ovisi o pH vrijednosti i koncentraciji otopine, temperaturi te o hidratiziranom ionskom radijusu iona. Kapacitet, afinitet i selektivnost su osnovne veličine koje karakteriziraju ionoizmjenjivačka svojstva zeolita. Količina kationa koja se može izmijeniti na zeolitu naziva se **kapacitet izmjene**, izražava se u mmol/g te može biti: *teorijski kapacitet* koji predstavlja kapacitet kada se izmijene svi kationi iz strukture zeolita, *radni kapacitet* koji je određen ukupnim kapacitetom, a ovisi o vrsti iona koji se izmjenjuju, uvjetima procesa te o izvedbi procesa i *ukupni kapacitet* koji predstavlja količinu iona koja se može izmijeniti jediničnoj količini izmjenjivača. **Afinitet** je svojstvo vezanja iona na izmjenjivač, a ovisi o naboju, atomskom broju iona, koncentraciji iona u otopini te o njihovom hidratiziranom radijusu. Porastom naboja raste potencijal izmjene u

vodenim otopinama niskih koncentracija zbog čega će uvijek biti veća ravnotežna koncentracija niževalentnog iona u otopini, dok će na izmjenjivaču biti veća koncentracija viševalentnih iona. Povećanjem koncentracije otopine opada afinitet viševalentnih iona. **Selektivnost izmjene** je svojstvo zeolita prema kojemu se različiti ioni iz otopine vežu različitom jačinom. Selektivnost ovisi o temperaturi, vrsti zeolita, Si/Al omjeru, valenciji kationa (elektrostatski efekt) te o koncentraciji kationa u tekućoj fazi. Primarno ovisi o naboju i veličini iona pa se razlikuje selektivnost prema ionima istog ili različitog naboja te prema veličini hidratiziranog radijusa. U vodenim otopinama niskih koncentracija i pri sobnoj temperaturi selektivnost raste porastom valencije izmjenjivih iona jer se smanjuje hidratizirani ionski radijus.[1]

1.3. PRIMJENA PRIRODNOG ZEOLITA U UKLANJANJU TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Razne metode poput neutralizacije, oksidacije, redukcije i kemijskog taloženja razvijene su za postupke uklanjanja metalnih iona iz vodenih otopina. Procesi trećeg stupnja obrade voda poput adsorpcije, ionske izmjene te različitih membranskih tehnika (nanofiltracija, ultrafiltracija i rezervna osmoza), koriste se za uklanjanje vrlo niskih koncentracija. Zbog visoke cijene, uporaba membranskih tehnika je ograničena te su zbog toga adsorpcija i ionska izmjena atraktivnije metode u obradi voda. Pomoću šaržnog postupka i postupka u koloni uklanjaju se ioni metala iz vodenih otopina vrlo niskih koncentracija. Na učinkovitost oba procesa utječu uvjeti provedbe eksperimenta, način aktivacije prirodnog zeolita, vrsta i koncentracija iona koji se izmjenjuju.[1]

1.3.1. Šaržni postupak

U šaržnom postupku masa zeolita se miješa s otopinom metalnih iona u zatvorenoj posudi do uspostave ravnoteže. Gravitacijskim taloženjem i/ili filtracijom dolazi do odvajanja zeolita od tekuće faze. Veličina čestica zeolita utječe na vrijeme kontakta zeolit vodena otopina te je za veće granule zeolita potrebno dulje vrijeme kontakta nego kod

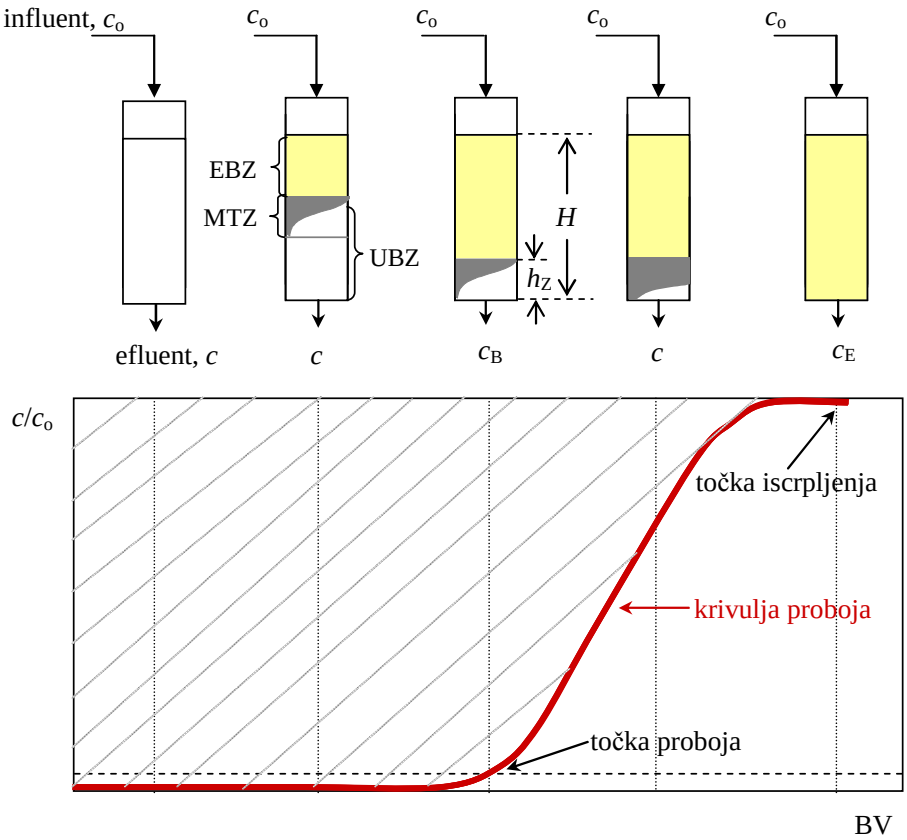
praškastih uzoraka. Šaržni postupak se koristi za obradu manjih količina vode veće početne koncentracije u odnosu na postupak u koloni.[1]

1.3.2. Postupak u koloni

Postupkom u koloni kroz nepomični sloj zeolita propušta se otopina iona, od vrha prema dnu ili od dna prema vrhu. Krivulja proboja opisuje vremensku promjenu koncentracije metalnih iona u efluentu. Postupak se sastoji od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Za postupak u koloni od velikog je značaja veličina čestica zeolita. S manjim česticama zeolita dolazi do smanjenja poroznosti sloja i raste kompaktnost, zbog čega može doći do stvaranja kanalića u sloju te rasta hidrauličkog otpora. Uporabom krupnijih čestica zeolita dolazi do bržeg protjecanja otopine kroz sloj zeolita te se smanjuje vrijeme kontakta zeolit-otopina što utječe na smanjenu efikasnot uklanjanja metalnih iona. Postupak u koloni prikladan je za obradu otpadnih voda onečišćenih nižim koncentracijama metalnih iona zbog uzastopnih ponavljanja radnog ciklusa i ciklusa regeneracije te se omogućava regeneracija istog sloja zeolita i njegova ponovna uporaba, a time i obrada veće količine otpadne vode.[27]

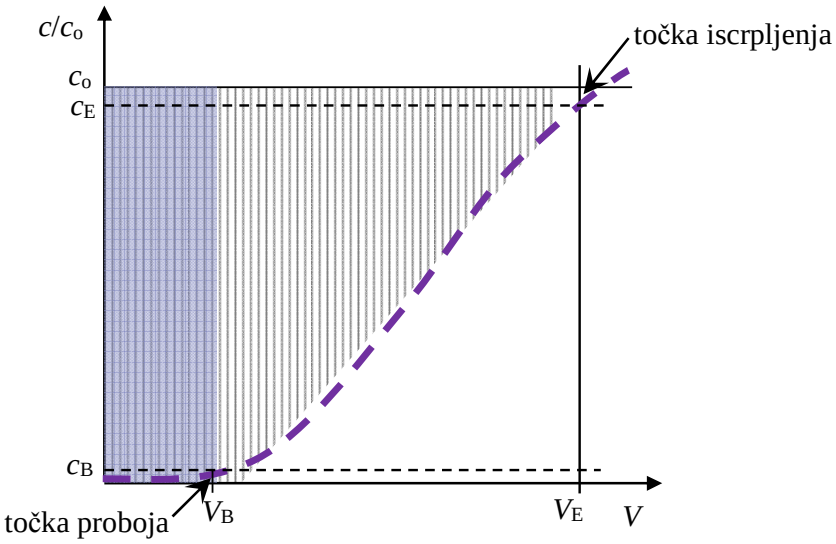
Radni ciklus provodi se sve dok se koncentracija metalnih iona u efluentu (izlaznoj otopini) ne izjednači s koncentracijom u influentu (ulaznoj otopini). Vezanje metalnih iona na nepomičnom sloju zeolita može se podijeliti na tri zone (slika 1.4):

- zona ravnoteže u kojoj je zeolit potpuno zasićen i u ravnoteži s influentom
- zona prijenosa tvari u kojoj dolazi do procesa vezanja
- zona nezasićenog sloja u kojoj proces vezanja još nije počeo.



Slika 1.4. Shematski prikaz krivulje proboja i spuštanja MTZ u nepomičnom sloju zeolita[1,46,47] gdje je: c_o, c - koncentracija metalnih iona u influentu i efluentu u vremenu t, c_B, c_E - koncentracija metalnih iona u efluentu u točki proboja odnosno u točki iscrpljenja, H - visina sloja zeolita u koloni i h_Z - visina zone prijenosa tvari.

Točka proboja se postiže u trenutku spuštanja zone prijenosa tvari na dno kolone i pojave metalnih iona u efluentu u koncentraciji 5 % od one u influentu. *Točka iscrpljenja* zeolita postiže se kada je sloj zeolita potpuno zasićen i više ne postoji mogućnost vezanja te koncentracija u efluentu iznosi 95 % od one u influentu. *Krivulja proboja* na slici 1.5. opisuje promjenu koncentracije metalnih iona u efluentu te predstavlja grafičku ovisnost c/c_o o vrementu t ili volumenu V.



Slika 1.5. Promjena koncentracije iona u efluentu - tipična krivulja proboja, gdje je: V_B - volumen efluenta u točki proboja, V_E - volumen efluenta u točki iscrpljenja.

Da bi se kvantificirala količina vezanih iona u sloju zeolita izračunavaju se kapaciteti u točki proboja, q_B i u točki iscrpljenja, q_E integracijom površine iznad krivulje proboja. Površina omeđena s dvije koordinatne osi, vrijednostima početne koncentracije c_o i volumena u točki proboja V_B, odgovara kapacitetu u točki proboja, dok površina iznad krivulje proboja omeđena s ordinatom, vrijednošću početne koncentracije c_o i krivuljom proboja, odgovara kapacitetu u točki iscrpljenja:[1]

$$q_B = \frac{\int_0^{V_B} (c_o - c)\mathrm{d}V}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_B}{m} = \frac{c_o \cdot V_B}{m} \tag{1-2}$$

$$q_E = \frac{\int_0^{V_E} (c_o - c)\mathrm{d}V}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_E}{m} \tag{1-3}$$

gdje je:

q_B, q_E - kapacitet u točki proboja i iscrpljenja, mmol/g

n_B, n_E - ukupna količina metalnih iona vezana u sloju zeolita do točke proboja i točke iscrpljenja, mmol

m - masa zeolita u koloni, g

ρ - gustoća sloja zeolita, g/cm^3.

Efikasnost kolone η izračunava se iz omjera kapaciteta u točki proboja i u točki iscrpljenja:

$$\eta = \frac{q_B}{q_E} \quad . \tag{1-4}$$

Regeneracijom zasićenog zeolita postiže se eluiranje vezanih iona iz sloja zeolita i obnavljanje zeolita za slijedeći ciklus. Provodi se otopinom visoke koncentracije s ciljem bolje reverzibilnosti procesa te se opisuje krivuljom regeneracije prikazanoj na slici 1.6. Integracijom površine ispod krivulje izračunava se količina iona koja se eluira tijekom ciklusa regeneracije prema izrazu:[1]

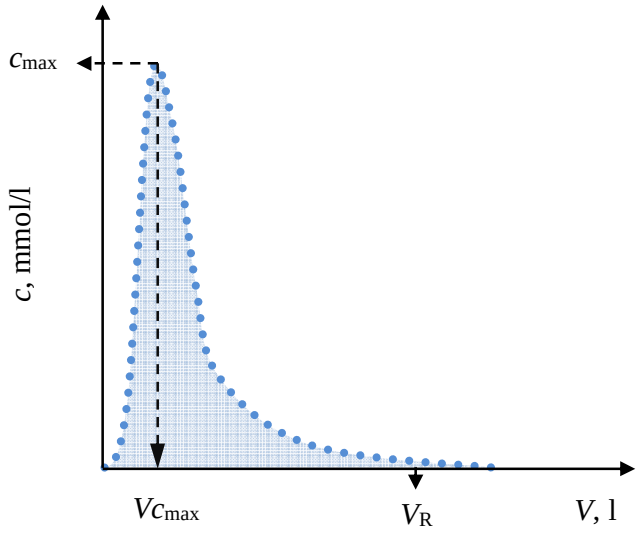
$$n_R = \int_0^{V_R} c \, dV \tag{1-5}$$

gdje je:

n_R - ukupna količina metalnih iona eluirana regeneracijom, mmol

V_R - volumen efluenta do kraja ciklusa regeneracije, l

c - najveća koncentracija metalnih iona u efluentu tijekom regeneracije, mmol/l.



Slika 1.6. Tipična krivulja regeneracije.

Omjer broja molova eluiranih tijekom ciklusa regeneracije i broja molova vezanih u radnom ciklusu do točke iscrpljenja predstavlja stupanj regeneracije α_R koji se izračunava iz izraza:[1]

$$\alpha_R = \frac{n_R}{n_E} \tag{1-6}$$

Regeneracija je uspješnija što se u kraćem vremenu eluira veća količina iona iz sloja zeolita u otopinu, čime α_R postaje bliži 1.[1]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA UZORKA ZEOLITA

Na slici 2.1. prikazan je uzorak prirodnog zeolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm, koji je porijeklom iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji u Srbiji.

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

Uzorak je ispran u ultračistoj vodi kako bi se uklonile nečistoće, osušen u sušioniku pri 60 ^{o}C te spremljen u eksikator.

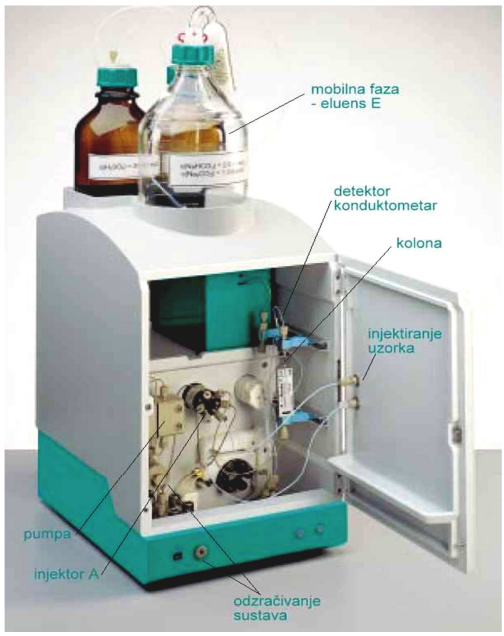
2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA

Binarna vodena otopina kadmijevih i cinkovih iona pripravljena je otapanjem precizno odvaganih soli $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u ultračistoj vodi na način da ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona bude c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L uz koncentracijski omjer c_o(Cd)/c_o(Zn), odnosno Cd/Zn manji od 1.

2.2.1. Određivanje koncentracije kadmijevih i cinkovih iona

Metodom kompleksometrijske titracije pomoću titratora *"Metrohm 775 Dosimat"* prikazanog na slici 2.2., određena je ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u početnoj otopini. Metodom ionske kromatografije na uređaju "*Metrohm 761 Compact IC*" (slika 2.3.) u kationskoj koloni "*Nucleosil 5SA*" određena je koncentracija kadmijevih iona u istim uzorcima. Koncentracija cinkovih iona izračunata je iz razlike ukupne koncentracije dobivene kompleksometrijskom titracijom i koncentracije kadmijevih iona dobivene ionskom kromatografijom.

Slika 2.2. Titrator "*Metrohm 775 Dosimat*".



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

Kompleksometrijsko određivanje ukupne koncentracije kadmija i cinka provelo se pipetiranjem u Erlenmayerovu tikvicu 5 mL binarne otopine kadmijevih i cinkovih iona uz dodatak 100 mL ultračiste vode, Kompleksin tablete i 1 mL 25 % otopine amonijaka. Nakon što se uz miješanje na magnetskoj miješalici otopila Kompleksin tableta, provela se titriracija otopinom Kompleksona III c(EDTA) = 0,005 mol/L do promjene boje iz crvene u zelenu. Ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u binarnoj otopini izračunala se prema izrazu:

$$c(\mathrm{Cd+Zn}) = \frac{V\,(\mathrm{EDTA}) \cdot c\,(\mathrm{EDTA}) \cdot f\,(\mathrm{EDTA})}{V_{\mathrm{u}}} \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je:

c(Cd+Zn) - ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u binarnoj otopini, mmol/L

c(EDTA) - koncentracija EDTA, mmol/L

V(EDTA) - utrošak EDTA, L

f(EDTA) - faktor EDTA

V_{u} - volumen uzorka, L.

2.3. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI

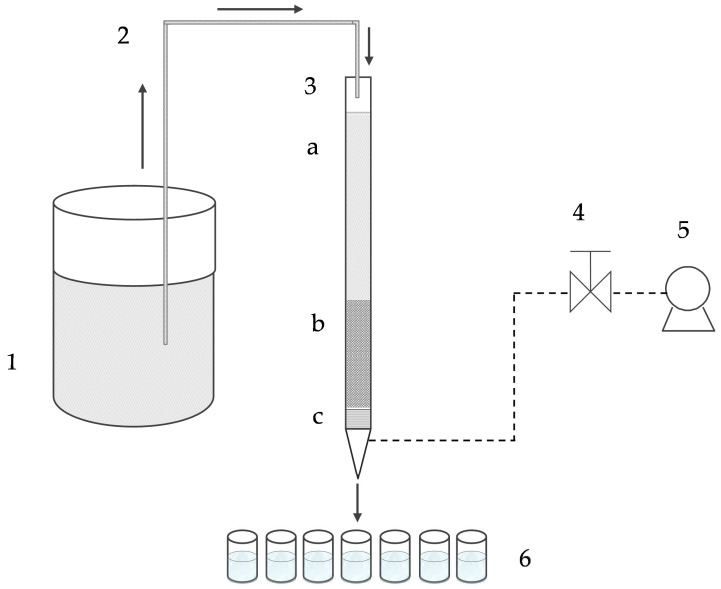
Eksperimenti su provedeni pri sobnoj temperaturi (T = 23 ± 2°C) u staklenoj koloni visine 0,5 m i promjera 0,012 m, napunjenoj slojem zeolita visine H = 0,08 m. Provedena su dva radna ciklusa uklanjanja iona metala iz (Cd+Zn) sustava i 2 ciklusa regeneracije, a eksperimentalni uvjeti radnih ciklusa dani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Eksperimentalni uvjeti rada u radnim ciklusima.

Cikus br.	RADNI CIKLUS					CIKLUS REGENERACIJE	
	c_o(Cd+Zn), mmol/L	c_o(Cd), mmol/L	c_o(Zn), mmol/L	Cd/Zn	Q, mL/min	c($NaNO_3$), mmol/L	Q, mL/min
I	1,014	0,125	0,889	0,14	1	176,5	1
II	1,052	0,119	0,933	0,13	2	176,5	2

Radni ciklus proveden je propuštanjem binarne vodene otopine kadmijevih i cinkovih iona konstantnim protokom održavanim pomoću vakuum pumpe, s vrha kolone prema dnu kroz nepomičan sloj zeolita (slika 2.4.). Vodena otopina na izlazu iz kolone uzimala se u određenim vremenskim intervalima i u njoj se određivala koncentracija Cd i Zn iona te pH vrijednost. Postupak je prekinut u trenutku kada je koncentracija (Cd+Zn) u izlaznoj otopini bila približno jednaka ulaznoj koncentraciji, što je značilo da je sloj zeolita iscrpljen.

Ciklus regeneracije provoden je nakon iscrpljenja zeolita. Regeneracijom se ioni kadmija i cinka eluiraju iz zeolita da bi se isti sloj mogao ponovno koristiti u sljedećem radnom ciklusu. Regeneracija je provedena otopinom natrijeva nitrata visoke koncentracije c($NaNO_3$) = 176,5 mmol/L, pri protoku od Q = 1 mL/min. Sloj zeolita je regeneriran kada je koncentracija (Cd+Zn) iona u efluentu ciklusa regeneracije < 1 mmol/L, tj. manja od početne (Cd+Zn) koncentracije iona u influentu prethodnog radnog ciklusa.



Slika 2.4. Shematski prikaz izvedbe postupka u koloni: (1) početna binarna vodena otopina, (2) staklena cijev, (3) staklena kolona, (a) sloj početne otopine, (b) sloj zeolita visine, H = 0,08 m, (c) staklena frita, (4) podešavanje brzine protoka, (5) vakuum pumpa i (6) uzorci efluenta.[48]

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 ANALIZA REZULTATA RADNIH CIKLUSA I CIKLUSA REGENERACIJE

3.1.1. Analiza rezultata radnih ciklusa

Radni ciklusi pratili su se određivanjem koncentracije kadmijevih i cinkovih iona te pH vrijednosti u efluentu. Radni ciklus je završen u trenutku izjednačenja vrijednosti ukupne koncentracije (Cd+Zn) u efluentu s onom u influentu. Eksperimentalni rezultati vezanja kadmija i cinka iz binarne vodene otopine postupkom u koloni za oba radna ciklusa prikazani su u tablicama 3.1 i 3.2. te grafički na slikama 3.1 i 3.2.

Tablica 3.1. Eksperimentalni rezultati prvog radnog ciklusa pri protoku Q = 1 mL/min.

V, L	t, h	c(Cd+Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd+Zn})}{c_o(\text{Cd+Zn})}$	c(Cd), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd})}{c_o(\text{Cd})}$	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Zn})}{c_o(\text{Zn})}$	pH
0,000	0,00	0,0000	0,0000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,98
0,310	5,17	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,28
0,555	9,25	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,53
0,830	13,83	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,76
1,065	17,75	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,72
1,255	20,92	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,83
1,390	23,17	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,83
1,640	27,33	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,81
1,905	31,75	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,70
2,160	36,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,91
2,410	40,17	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	7,09
2,635	43,92	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	6,65
2,675	44,58	0,1162	0,1146	0,0474	0,379	0,0688	0,077	6,45
2,730	45,50	0,1517	0,1496	0,0384	0,307	0,1134	0,128	6,28
2,800	46,67	0,2069	0,2040	0,0341	0,273	0,1728	0,194	6,11
2,900	48,33	0,2640	0,2604	0,0222	0,177	0,2419	0,272	6,19
2,965	49,42	0,3093	0,3051	0,0000	0,000	0,3615	0,407	6,16
3,015	50,25	0,4630	0,4566	0,0199	0,160	0,4430	0,498	6,11
3,070	51,17	0,4965	0,4896	0,0000	0,000	0,4991	0,561	6,13

3,130	52,17	0,5773	0,5693	0,0142	0,114	0,5631	0,633	6,26
3,180	53,00	0,6285	0,6198	0,0133	0,106	0,6152	0,629	6,33
3,220	53,67	0,6856	0,6762	0,0437	0,350	0,6419	0,722	6,37
3,355	55,92	0,7369	0,7267	0,0373	0,298	0,6996	0,787	6,41
3,460	57,67	0,7841	0,7733	0,0487	0,390	0,7354	0,827	6,44
3,505	58,42	0,8157	0,8044	0,0658	0,526	0,7499	0,844	6,46
3,600	60,00	0,8413	0,8297	0,0609	0,487	0,7804	0,878	6,43
3,830	63,83	0,8787	0,8666	0,0527	0,421	0,8260	0,929	6,38
4,020	67,00	0,8826	0,8705	0,0207	0,165	0,8620	0,970	6,34
4,140	69,00	0,9161	0,9035	0,0342	0,273	0,8820	0,992	6,31
4,490	74,83	0,9319	0,9190	0,0329	0,264	0,8990	1,011	6,28
4,670	77,83	0,9437	0,9307	0,0136	0,109	0,9301	1,046	6,22
4,810	80,17	0,9368	0,9239	0,0179	0,143	0,9189	1,034	6,23
4,910	81,83	0,9240	0,9113	0,0000	0,000	0,9317	1,048	6,26

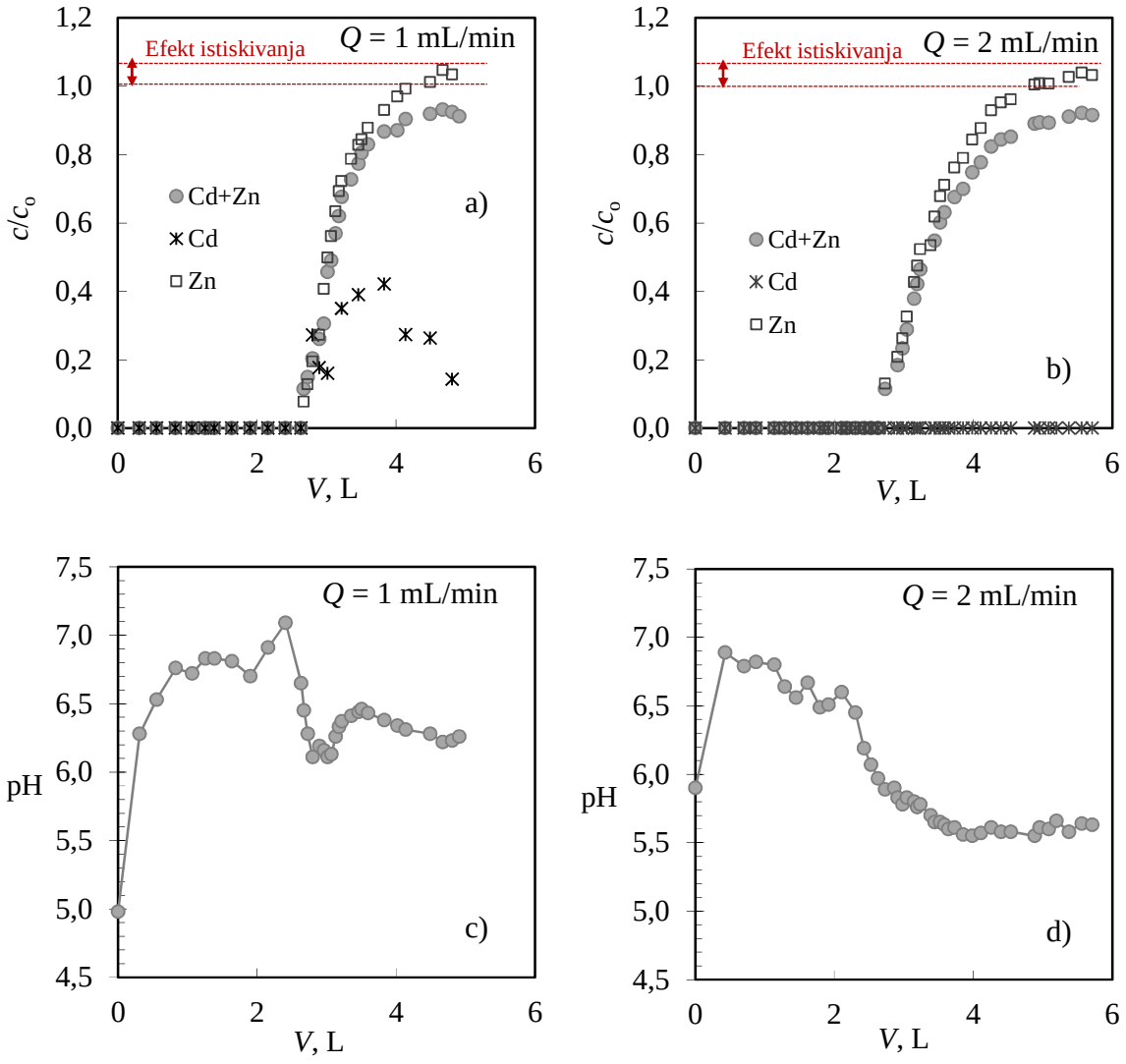
Tablica 3.2. Eksperimentalni rezultati drugog radnog ciklusa pri protoku Q = 2 mL/min.

V, L	t, h	c(Cd+Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd+Zn})}{c_o(\text{Cd+Zn})}$	c(Cd), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd})}{c_o(\text{Cd})}$	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Zn})}{c_o(\text{Zn})}$	pH
0,00	0,00	0,000	0,000	0,119	0,000	0,933	0,000	5,90
0,43	3,58	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,89
0,70	5,83	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,79
0,88	7,29	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,82
1,14	9,46	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,8
1,29	10,71	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,64
1,45	12,08	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,56
1,62	13,46	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,67
1,80	14,96	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,49
1,92	15,96	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,51
2,11	17,54	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,84
2,18	18,13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,6
2,31	19,21	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,45
2,43	20,21	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,19
2,53	21,08	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,07
2,63	21,92	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,97
2,73	22,75	0,121	0,115	0,000	0,000	0,121	0,129	5,89

2,87	23,88	0,125	0,119	0,000	0,000	0,125	0,134	5,9
2,91	24,25	0,194	0,184	0,000	0,000	0,194	0,208	5,83
2,98	24,83	0,245	0,233	0,000	0,000	0,245	0,262	5,78
3,05	25,38	0,304	0,289	0,000	0,000	0,304	0,326	5,83
3,15	26,25	0,398	0,378	0,000	0,000	0,398	0,426	5,8
3,20	26,63	0,443	0,421	0,000	0,000	0,443	0,474	5,76
3,24	26,96	0,488	0,464	0,000	0,000	0,488	0,523	5,78
3,39	28,21	0,499	0,474	0,000	0,000	0,499	0,534	5,7
3,45	28,71	0,576	0,548	0,000	0,000	0,576	0,618	5,65
3,53	29,38	0,633	0,602	0,000	0,000	0,633	0,678	5,65
3,59	29,88	0,664	0,631	0,000	0,000	0,664	0,711	5,63
3,64	30,33	0,634	0,603	0,000	0,000	0,634	0,680	5,6
3,73	31,08	0,710	0,675	0,000	0,000	0,710	0,761	5,61
3,86	32,13	0,736	0,700	0,000	0,000	0,736	0,789	5,56
3,99	33,21	0,786	0,747	0,000	0,000	0,786	0,843	5,55
4,11	34,25	0,818	0,777	0,000	0,000	0,818	0,876	5,57
4,26	35,50	0,866	0,823	0,000	0,000	0,866	0,928	5,61
4,40	36,67	0,888	0,844	0,000	0,000	0,888	0,951	5,58
4,54	37,83	0,896	0,852	0,000	0,000	0,896	0,961	5,58
4,89	40,71	0,937	0,890	0,000	0,000	0,937	1,004	5,55
4,96	41,29	0,940	0,894	0,000	0,000	0,940	1,008	5,61
5,09	42,38	0,939	0,893	0,000	0,000	0,939	1,007	5,6
5,20	43,29	0,893	0,849	0,000	0,000	0,893	0,958	5,66
5,38	44,79	0,958	0,911	0,000	0,000	0,958	1,027	5,58
5,56	46,33	0,969	0,921	0,000	0,000	0,969	1,039	5,64
5,71	47,58	0,963	0,915	0,000	0,000	0,563	1,032	5,63

Rezultati radnih ciklusa prikazani su krivuljama proboja na slici 3.1., kao ovisnost omjera ukupne (Cd+Zn) i pojedinačnih koncentracija Cd i Zn iona u efluentu i influentu (slika 3.1.a i b) te pH vrijednosti (slika 3.1.c i d) u efluentu, o volumenu otopine koja je prošla kroz sloj. Prema slici 3.1.a i b mogu se uočiti tipične S-krivulje proboja za ukupnu (Cd+Zn) koncentraciju i za Zn, dok krivulje proboja za Cd imaju vrlo nepravilan oblik. Razlog tome je vrlo niska koncentracija kadmija u efluentu oba radna ciklusa, zbog čega se gotovo sav Cd vezao, što je posebice vidljivo pri protoku od 2 mL/min. Prema danim

krivuljama proboja te prema rezultatima u tablici 3.3., za radni ciklus pri protoku od 1 mL/min do proboja je obrađeno 2,68 L binarne otopine za što je bilo potrebno 44,58 h. Pri protoku od 2 mL/min u drugom radnom ciklusu obrađen je približno isti volumen binarne otopine (2,73 L), međutim za dvostruko kraće vrijeme (22,75 h). Do iscrpljenja zeolita u oba je ciklusa obrađeno nešto više od 4 L otopine, a pri većem protoku do iscrpljenja je došlo ranije.



Slika 3.1. Krivulje proboja za ukupnu (Cd+Zn) i pojedinačne koncentracije Cd i Zn za oba radna ciklusa izražene kao ovisnost: (a, b) omjera koncentracije iona u efluentu i influentu o volumenu *V* i (c, d) pH o volumenu *V*.

Tablica 3.3. Parametri radnih ciklusa izračunati iz krivulja proboja na slici 3.1.a i b.

Cd/Zn	V_B, L	t_B, h	q_B, mmol/g		$\frac{q_B(Cd)}{q_B(Zn)}$	V_E, L	t_E, h	q_E, mmol/g	$\frac{q_E(Cd}{q_E(Zn}$	η, %
0,14	2,68	44,58	Cd+Zn	0,432	0,14	4,02	67,00	0,520	0,17	83
			Cd	0,053				0,074		
			Zn	0,379				0,446		
0,13	2,73	22,75	Cd+Zn	0,447	0,13	4,26	35,50	0,578	0,16	77
			Cd	0,050				0,081		
			Zn	0,391				0,497		

Mjerenjem pH vrijednosti u efluentu se vrlo brzo može procijeniti pojava proboja i iscrpljenja, što je vrlo važno za primjenu u praksi. Iz krivulja proboja na slici 3.1.c i d nagli pad pH vrijednosti odgovara pojavi prvih iona kadmija i cinka u efluentu, zbog njihove hidrolize te oslobađanja H_3O^+ iona.[1] Nakon iscrpljenja, kada više nema znatnije promjene koncentracije kadmijevih i cinkovih iona u efluentu, pH vrijednost postaje konstantna.

Iz krivulja proboja izračunati su kapaciteti u točki proboja i iscrpljenja, q_B i q_E te efikasnost kolone η, pomoću jednadžbi (1-5) do (1-7) iz općeg dijela rada i prikazani u tablici 3.3. Iako se u oba ciklusa u sloju zeolita vezalo više Zn nego Cd i do točke proboja i do točke iscrpljenja, što se može pripisati isključivo većoj početnoj koncentraciji Zn u odnosu na Cd, ipak je nakon točke proboja Cd uspio istisnuti Zn (slika 3.1.a i b). Međutim, efekt istiskivanja (slika 3.1.a i b) iona cinka ionima kadmija u ovome je slučaju (Cd/Zn ≈ 0,14) puno manje izražen nego pri Cd/Zn omjerima od 1,08 i 1,93.[2,4]

Ioni su se u oba radna ciklusa vezali istovremeno i proporcionalno njihovoj početnoj koncentraciji, što potvrđuje omjer njihovih kapaciteta $q_B(Cd)/q_B(Zn)$ jednak Cd/Zn omjeru. Omjer kapaciteta u iscrpljenju $q_E(Cd)/q_E(Zn)$ neznatno veći od Cd/Zn omjera potvrđuje blago istiskivanje iona cinka ionima kadmija, koje se najvjerojatnije događa između točke proboja i točke iscrpljenja kao posljedica smanjenog broja slobodnih mjesta za vezanje. Ukupni kapacitet i u točki proboja i u točki iscrpljenja je blago porastao povećanjem protoka otopine, dok se efikasnost kolone očekivano smanjila. Porastom protoka otopine kraće je vrijeme kontakta, a time i slabija difuzija iona u zeolitnu česticu, što za posljedicu ima manje izražen efekt istiskivanja.

3.1.2. Analiza rezultata ciklusa regeneracije

Nakon radnih ciklusa provedena je regeneracija sloja zeolita sve dok koncentracija Cd i Zn iona u izlaznoj otopini (efluent regeneracije) nije postigla manju vrijednost od koncentracije u ulaznoj otopini prethodnog radnog ciklusa. Regeneracijom se vezani ioni Cd i Zn eluiraju iz sloja, što omogućuje ponovno korištenje istog uzorka zeolita u sljedećem radnom ciklusu. Dobiveni rezultati za oba ciklusa regeneracije prikazani su u tablicama 3.4. i 3.5. te krivuljama regeneracije na slici 3.2.

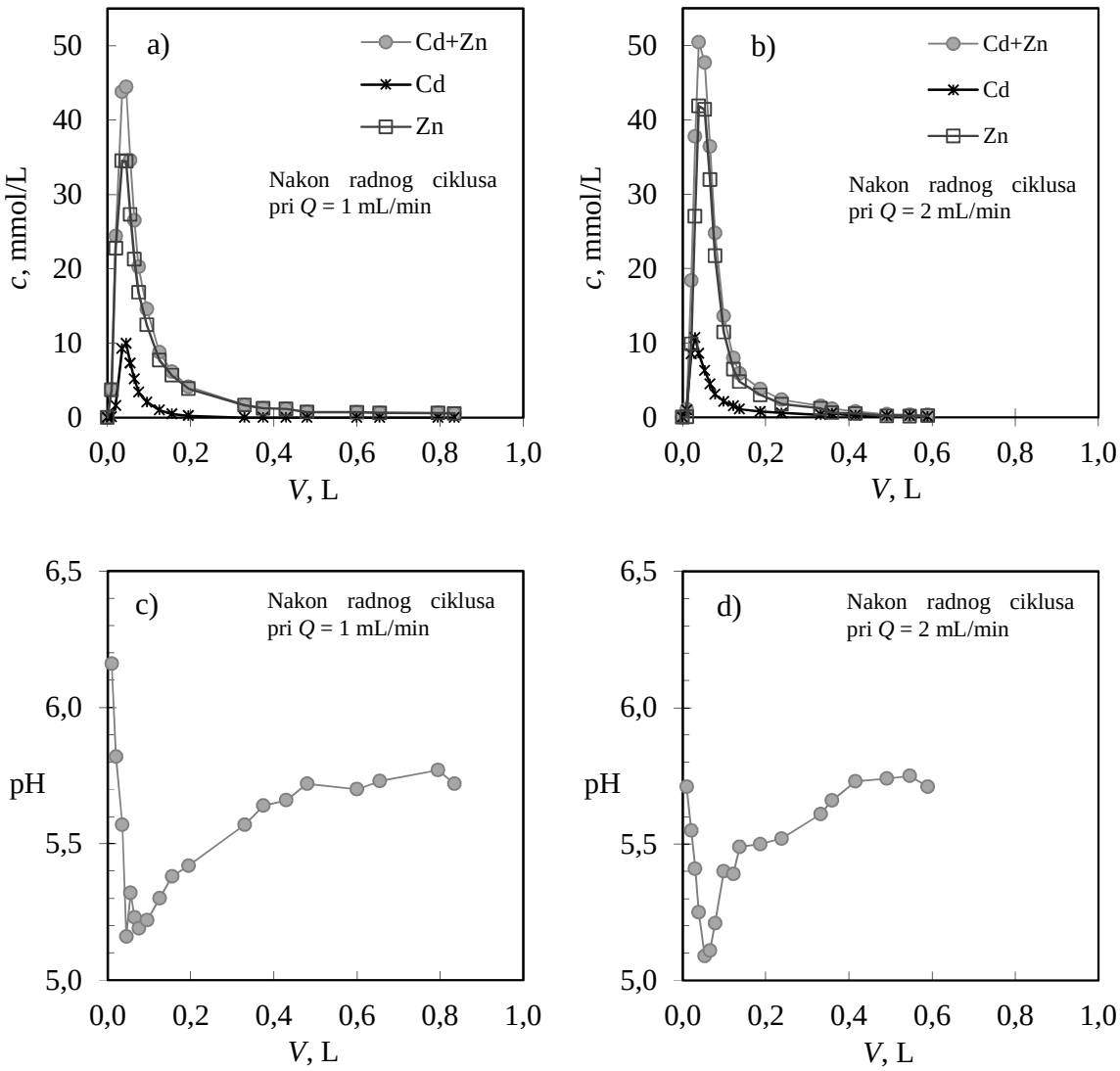
Tablica 3.4. Eksperimentalni rezultati regeneracije nakon prvog radnog ciklusa.

V, L	*t*, h	*c*(Cd+Zn), mmol/L	*c*(Cd)	*c*(Zn)	pH
0,000	0,00	0,000	0,000	0,000	-
0,010	0,17	3,822	0,087	3,735	6,16
0,020	0,33	24,391	1,632	22,759	5,82
0,035	0,58	43,807	9,274	34,533	5,57
0,045	0,75	44,458	9,999	34,458	5,16
0,055	0,92	34,616	7,312	27,305	5,32
0,065	1,08	26,529	5,227	21,302	5,23
0,075	1,25	20,273	3,435	16,839	5,19
0,095	1,58	14,589	2,121	12,468	5,22
0,125	2,08	8,797	1,036	7,761	5,30
0,155	2,58	6,196	0,507	5,589	5,38
0,195	3,25	4,147	0,259	3,888	5,42
0,330	5,50	1,704	0,014	1,691	5,57
0,375	6,25	1,261	0,000	1,261	5,64
0,430	7,17	1,172	0,000	1,172	5,66
0,480	8,00	0,739	0,000	0,739	5,72
0,600	10,00	0,714	0,000	0,714	5,70
0,655	10,92	0,640	0,000	0,640	5,73
0,795	13,25	0,616	0,000	0,616	5,77
0,835	13,92	0,552	0,000	0,552	5,72

Tablica 3.5. Eksperimentalni rezultati regeneracije nakon drugog radnog ciklusa.

V, L	*t*, h	*c*(Cd+Zn), mmol/L	*c*(Cd)	*c*(Zn)	pH
0,000	0,00	0,000	0,000	0,000	-
0,010	0,17	1,060	1,006	0,054	5,71
0,021	0,35	18,406	8,527	9,879	5,55
0,030	0,50	37,753	10,741	27,012	5,41
0,039	0,65	50,431	8,585	41,846	5,25
0,053	0,88	47,708	6,316	41,392	5,09
0,066	1,10	36,439	4,478	31,961	5,11
0,078	1,30	24,778	3,081	21,697	5,21
0,099	1,65	13,605	2,163	11,442	5,40
0,122	2,03	7,997	1,524	6,473	5,39
0,137	2,28	5,895	1,108	4,787	5,49
0,187	3,12	3,798	0,781	3,017	5,50
0,238	3,97	2,384	0,605	1,779	5,52
0,332	5,53	1,548	0,335	1,212	5,61
0,359	5,98	1,166	0,539	0,626	5,66
0,416	6,93	0,779	0,251	0,528	5,73
0,491	8,18	0,411	0,222	0,188	5,74
0,546	9,10	0,349	0,206	0,143	5,75
0,590	9,83	0,330	0,106	0,224	5,71

Krivulje regeneracije za oba ciklusa prikazane su na slici 3.2 kao grafička ovisnost koncentracije eluiranih kadmijevih i cinkovih iona (slika 3.2.a i b) te pH vrijednosti (slika 3.2.c i d) u efluentima regeneracije, o volumenu otopine za regeneraciju.



Slika 3.2. Krivulje regeneracije za ukupnu (Cd+Zn) i pojedinačne koncentracije Cd i Zn izražene kao ovisnost: (a, b) koncentracije iona u efluentu regeneracije o volumenu *V* i (c, d) pH u efluentu regeneracije o volumenu *V*.

Iz krivulja na slici 3.2.a i b određeni su i izračunati parametri ciklusa regeneracije te prikazani u tablici 3.6.

Tablica 3.6. Parametri ciklusa regeneracije određeni i izračunati iz krivulja regeneracije na slici 3.2.a i b.

V_R, L	t_R, h	n_R, mmol		c_{max}, mmol/L	α_R, -
0,430	7,17	(Cd+Zn)	0,628	44,458	1,21
		Cd	0,091	9,999	
		Zn	0,537	34,533	
0,238	3,97	(Cd+Zn)	0,596	50,431	1,03
		Cd	0,110	10,741	
		Zn	0,486	41,846	

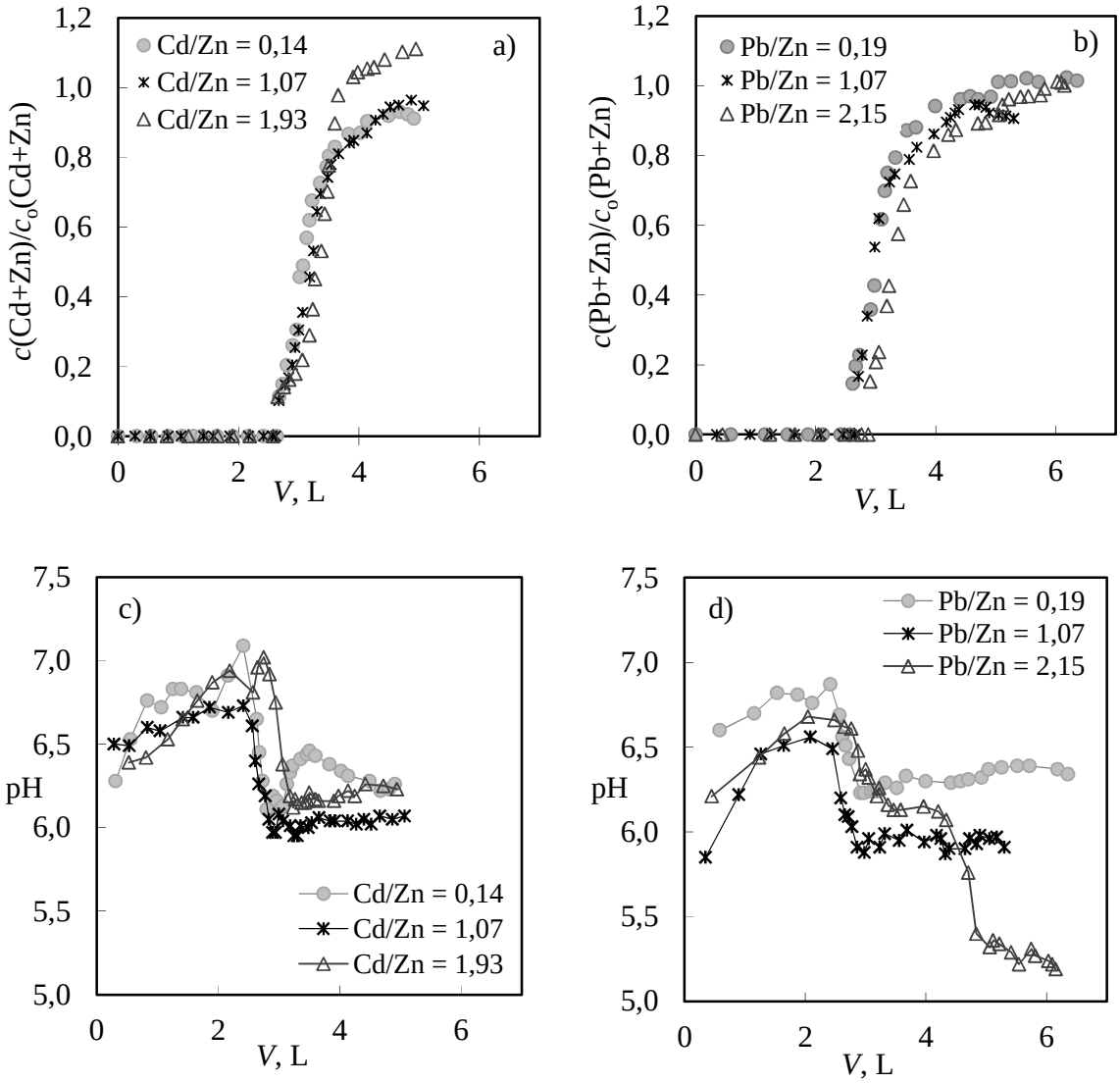
Sloj zeolita nakon prvog radnog ciklusa regeneriran je nakon ≈ 7 h pri čemu je utrošeno 0,430 L otopine $NaNO_3$. Za regeneraciju nakon drugog radnog ciklusa utrošeno je svega 0,238 L otopine za mnogo kraće vrijeme (3,97 h). Razlog tome najvjerojatnije je veći protok otopine u drugom radnom ciklusu kada zbog kraćeg kontakta iona Cd i Zn i čestica zeolita, ioni nisu došli do udaljenijih slobodnih mjesta u strukturi zeolita te su se stoga lakše eluirali tijekom regeneracije

Prema dobivenim rezultatima, za oba ciklusa regeneracije, veća je količina (n_R) eluiranih cinkovih nego kadmijevih iona, što znači da se više Zn vezalo u sloju zeolita. Razlog tome je njegova veća početna koncentracija. Izračunata vrijednost stupnja regeneracije α_R ukazuje na uspješno provedenu regeneraciju, a vrijednosti veće od 1 ukazuju da se više iona eluiralo iz sloja nego se vezalo do točke iscrpljenja. To je posljedica nastavljanja radnog ciklusa i nakon točke iscrpljenja, kada se određena količina iona još uvijek uspjela vezati u sloj zeolita.

Kao i kod radnih ciklusa, povećanje koncentracije Cd i Zn iona u efluentu regeneracije, koje se događa već u prvim minutama zbog iznimno visoke koncentracije otopine $NaNO_3$, dovodi do naglog smanjenja pH vrijednosti. Koncentracija Cd i Zn iona u efluentu regeneracije izrazito je visoka zbog čega se za njihovo uklanjanje mogu primijeniti klasične metode obrade voda kao primjerice kemijsko taloženje.

3.2. USPOREDBA UKUPNIH KRIVULJA PROBOJA DVAJU BINARNIH SUSTAVA (Cd+Zn) I (Pb+Zn)

Dobivena krivulja proboja pri Cd/Zn = 0,14 i protoku Q = 1 mL/min na slici 3.3. je uspoređena s krivuljama proboja u binarnim sustavima (Cd+Zn) pri Cd/Zn = 1,07 i 1,93[2-4] te (Pb+Zn)[1,49] pri Pb/Zn = 0,19, 1,07 i 2,15, za isti protok otopine.

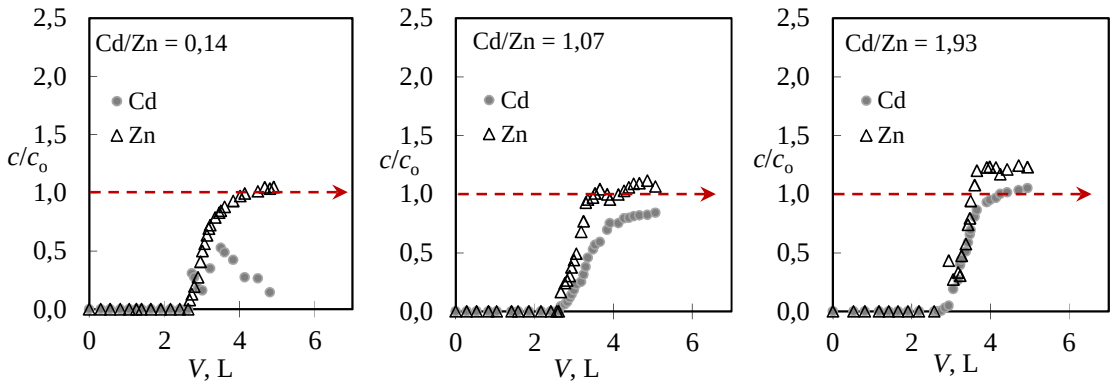


Slika 3.3. Krivulje proboja pri H = 0,08 m i Q = 1 mL/min za različite Cd/Zn i Pb/Zn omjere izražene kao: (a, b) ovisnost omjera koncentracija efluenta i influenta te (c, d) promjena pH vrijednosti, u ovisnosti o volumenu obrađene otopine.

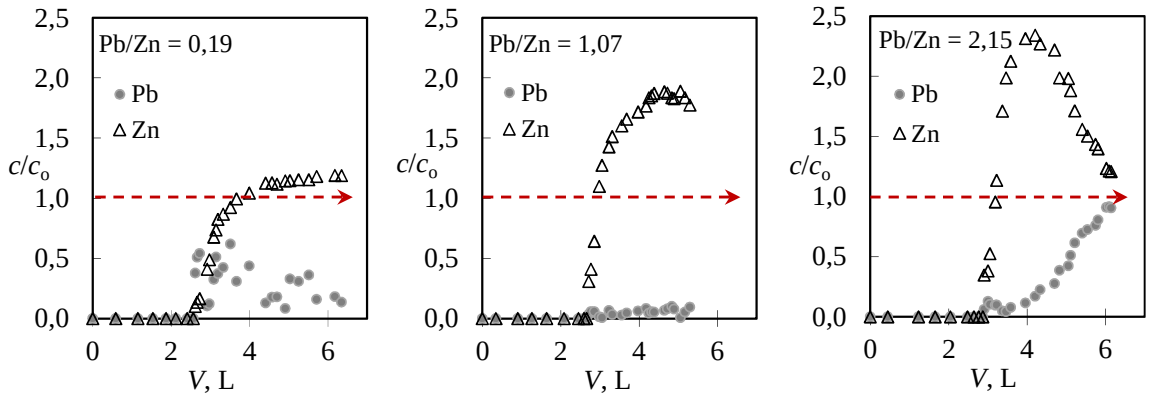
Tipične S-krivulje proboja ukazuju na uspješno uklanjanje Pb, Cd i Zn na zeolitu u oba binarna sustava s pravilno odabranim eksperimentalnim uvjetima. Za binarni sustav (Cd+Zn) na slici 3.3.a može se uočiti prekoračenje u ukupnoj koncentraciji, tj. $c/c_o > 1,0$ pri Cd/Zn = 1,93. Za sustav (Pb+Zn) ukupne krivulje proboja (slika 3.3.b) gotovo se preklapaju, međutim do proboja (V_B) i iscrpljenja (V_E) dolazi nešto kasnije povećanjem Pb/Zn omjera u odnosu na (Cd+Zn) sustav.

Kako je ranije istaknuto, brzo i efikasno određivanje točke proboja i iscrpljenja moguće je praćenjem pH vrijednosti u efluentu. Maksimalna pH vrijednost u efluentu (slika 3.3.c i d), odgovara proboju zbog povećane koncentracije iona metala i njihove hidrolize[1], dok se iscrpljenjem sloja zeolita pH vrijednost smanjuje i postaje konstantna. Krivulje proboja na slici 3.3.c za (Cd+Zn) sustav su mnogo strmije uz značajno smanjenje pH vrijednosti za jednu pH jedinicu. U sustavu (Pb+Zn) na slici 3.3.d smanjenje pH vrijednosti nije tako značajno, što može onemogućiti detekciju točke proboja mjerenjem pH.

Iz krivulja proboja za svaki ion metala u sustavu (Cd+Zn) na slici 3.4. i u sustavu (Pb+Zn) na slici 3.5, može se primjetiti da se ioni Pb, Cd i Zn u oba binarna sustava vežu istovremeno do proboja. Razlog tome je dovoljan broj slobodnih aktivnih mjesta za vezanje. Na slici 3.4. vidljivo je da Cd ne doseže svoju početnu koncentraciju, osim pri najvećem Cd/Zn omjeru, dok je koncentracija Zn u efluentu veća od njegove početne koncentracije ($c/c_o > 1$) za sve Cd/Zn omjere, ukazujući na efekt istiskivanja te zamjenu vezanog iona cinka ionima kadmija iz početne otopine. Iz slike 3.5 za (Pb+Zn) sustav vidljivo je da koncentracija Pb u efluentu ne prelazi vrijednost koncentracije u influentu za sve ispitane Pb/Zn omjere, dok Zn ponovno premašuje svoju koncentraciju u influentu u svim ciklusima uslijed istiskivanja olovom. Efekt istiskivanja iona Zn iz strukture zeolita ionima Cd i Pb iz početnih otopina posljedica je kompeticije koja se javlja u višekomponentnim sustavima, zbog postupne zauzetosti aktivnih mjesta u strukturi zeolita. Naime, kada su u otopini prisutne dvije komponente, one se nadmeću za ista dostupna sorpcijska mjesta, gdje najčešće komponenta s većim afinitetom istiskuje onu s nižim afinitetom.[32]

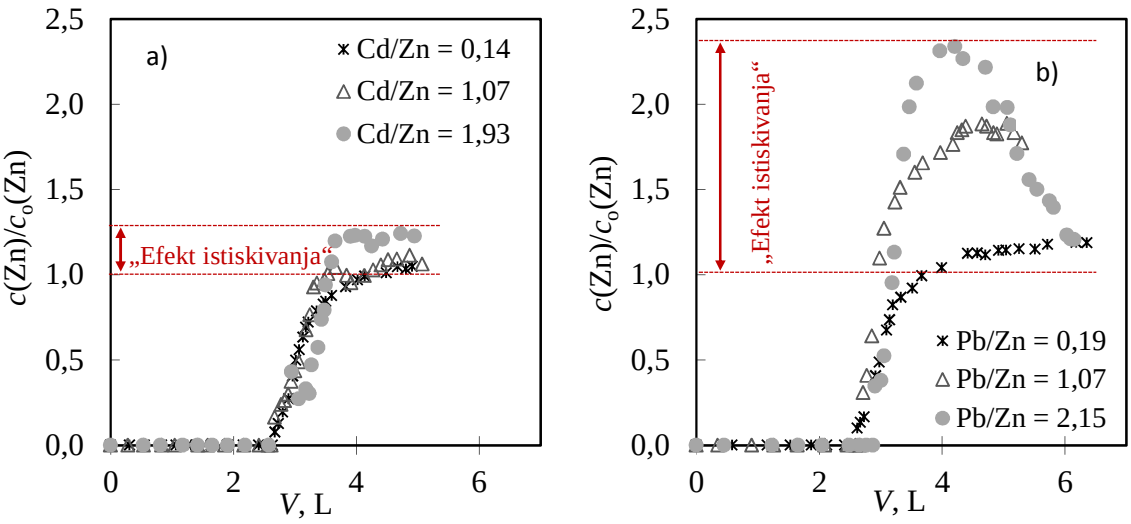


Slika 3.4. Krivulje proboja za svaki ion metala u binarnoj otopini (Cd+Zn) za različite Cd/Zn omjere; Napomena: c/c_o=c(Cd)/c_o(Cd) ili c(Zn)/c_o(Zn).



Slika 3.5. Krivulje proboja za svaki ion metala u binarnoj otopini (Pb+Zn) za različite Pb/Zn omjere; Napomena: c/c_o=c(Pb)/c_o(Pb) ili c(Zn)/c_o(Zn).

Da bi se razjasnilo ponašanje Zn u prisutnosti Cd i Pb u binarnim sustavima, na slici 3.6. dane su krivulje proboja Zn u oba binarna sustava za različite Cd/Zn i Pb/Zn omjere. Prekoračenje početne koncentracije Zn za 1,1 - 1,2 puta (slika 3.6.a), u prisustvu Cd je prilično iznenađujuće, posebice u slučaju niže početne koncentracije Cd (Cd/Zn = 0,14), jer su afiniteti ovih dvaju metalnih iona bliski zbog vrlo sličnog hidratiziranog ionskog radijusa, elektronegativnosti i energije hidratacije.[18,19,50,51] U prisustvu Pb, Zn premašuje svoju koncentraciju u influentu za 1,2 - 2,3 puta (slika 3.6.b). Ovo značajno prekoračenje može se pripisati manjem hidratiziranom ionskom radijusu Pb, a time i njegovu većem afinitetu. Ovi rezultati su u skladu s rezultatima drugih istraživača.[52,53]



Slika 3.6. Usporedba krivulja proboja Zn u binarnim sustavima: (a) (Cd+Zn) i (b) (Pb+Zn) za različite koncentracijske omjere Cd/Zn i Pb/Zn.

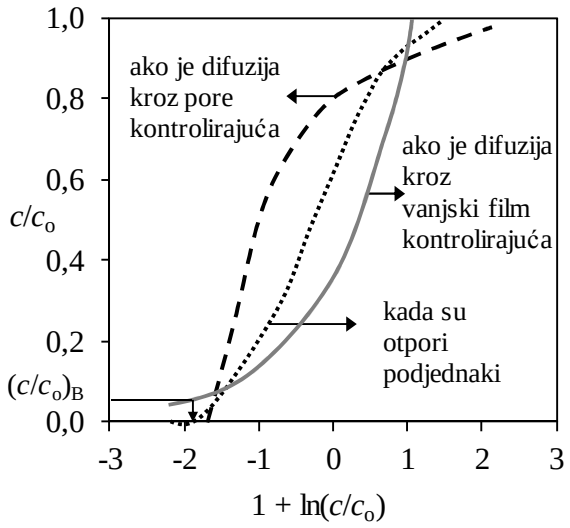
Iz krivulja proboja na slici 3.3.a i b te na slikama 3.4. i 3.5., izračunati su kapaciteti u točki proboja (q_B) i u točki iscrpljenja (q_E) te efikasnost kolone (η), pomoću jednadžbi danih u Općem dijelu. Svi parametri krivulja proboja prikazani su u tablici 3.7. Efikasnost kolone je slična za oba sustava, što ukazuje da nije uočeno smanjenje sorpcijske učinkovitosti za šest uzastopno provedenih sorpcijsko - desorpcijskih ciklusa. Omjeri kapaciteta u proboju za Cd i Zn u sustavu (Cd+Zn) i za Pb i Zn u sustavu (Pb+Zn) preklapaju se s koncentracijskim omjerima u početnim otopinama, što potvrđuje istovremeno vezanje iona do točke proboja. Omjeri kapaciteta u iscrpljenju veći su od Cd/Zn i Pb/Zn omjera ukazujući na bolje vezanje Cd i Pb u odnosu na Zn, kao i na efekt istiskivanja. Ovi rezultati u skladu su s rezultatima za sustav (Pb+Zn) pri visinama sloja zeolita od 0,04 i 0,12 cm.[30]

Tablica 3.7. Parametri radnih ciklusa izračunati iz krivulja proboja za binarne sustave (Cd+Zn) i (Pb+Zn).

Koncentracijski omjeri u binarnom sustavu	V_B, L	t_B, h	V_E, L	t_E, L	Ioni metala	q_B, mmol/g	q_E, mmol/g	η, %	$\frac{q_B(\text{Cd ili Pb})}{q_B(\text{Zn})}$	$\frac{q_E(\text{Cd ili Pb})}{q_E(\text{Zn})}$
Cd/Zn=0,14	2,68	44,58	4,02	67,00	Cd + Zn	0,432	0,520	83	0,14	0,17
					Cd	0,053	0,074			
					Zn	0,379	0,446			
Cd/Zn=1,07[4]	2,67	44,50	4,40	73,33	Cd + Zn	0,437	0,547	80	1,07	1,27
					Cd	0,226	0,306			
					Zn	0,211	0,241			
Cd/Zn=1,93[2]	2,65	44,17	3,91	65,08	Cd + Zn	0,395	0,496	79	1,95	2,14
					Cd	0,261	0,338			
					Zn	0,134	0,158			
Pb/Zn=0,19[1]	2,62	43,67	4,42	73,58	Pb +Zn	0,404	0,487	83	0,19	0,25
					Pb	0,066	0,099			
					Zn	0,338	0,388			
Pb/Zn=1,07 [1]	2,72	45,25	4,39	73,08	Pb +Zn	0,430	0,508	85	1,07	2,48
					Pb	0,222	0,362			
					Zn	0,208	0,146			
Pb/Zn=2,15[1]	2,91	48,50	5,12	85,25	Pb +Zn	0,460	0,564	82	2,15	13,4
					Pb	0,314	0,525			
					Zn	0,146	0,039			

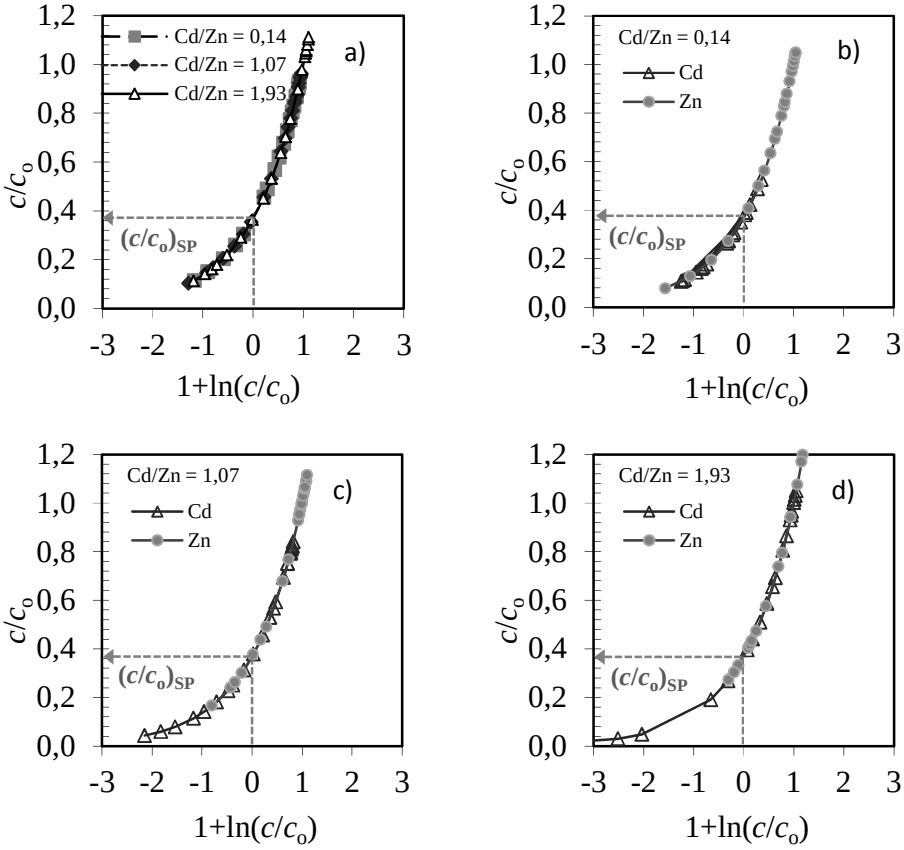
3.3. KVALITATIVNA PROCJENA UKUPNOG KOEFICIJENTA PRIJENOSA TVARI U BINARNIM SUSTAVIMA (Cd+Zn) I (Pb+Zn)

Za kvalitativnu procjenu mehanizma prijenosa tvari koji kontrolira ukupnu brzinu procesa u nepomičnom sloju zeolita korištena je aproksimativna metoda,[54] koja zahtjeva eksperimentalne rezultate, tj. ovisnost omjera koncentracije iona u efluentu i influentu o vremenu. Takva grafička ovisnost c/c_o o $1+\ln(c/c_o)$ predložena je na slici 3.7.[55]

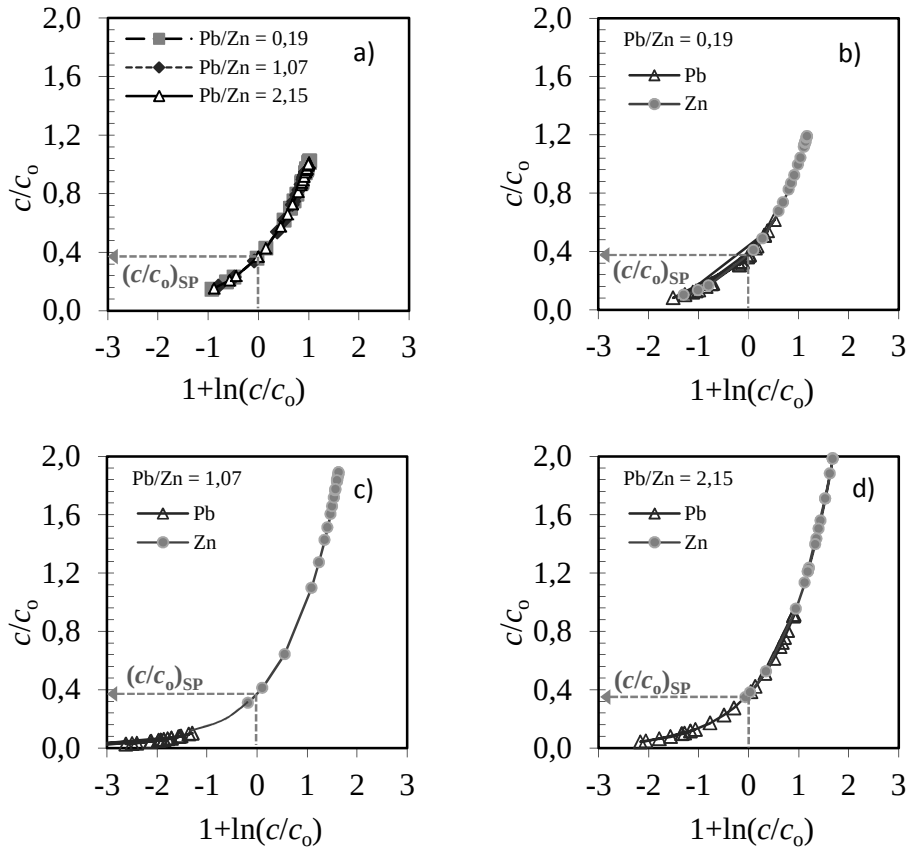


Slika 3.7. Grafička ovisnost omjera koncentracija u efluentu i influentu o $1+\ln(c/c_o)$.[55]

Od točke na x-osi gdje je $1+\ln(c/c_o)$ jednako nuli, može se odrediti vrijednost c/c_o na y-osi, koja se naziva stehiometrijska točka $(c/c_o)_{SP}$. To je točka u kojoj je količina otopljene tvari koja je prošla kroz nepomični sloj u koloni jednaka preostalom slobodnom kapacitetu toga sloja, prije te točke. Iz oblika krivulje proboja moguće je odrediti kontrolirajući mehanizam prijenosa tvari. Tako u slučaju kada je difuzija kroz pore kontrolirajući stupanj procesa, vrijednosti c/c_o u stehiometrijskoj točki su u rasponu 0,51 - 0,70, a u slučaju kada je kontrolirajući mehanizam difuzija kroz film, su u rasponu 0,31 - 0,50.[54] Slijedom navedenog, na slikama 3.8. i 3.9. prikazana je grafička ovisnost omjera koncentracije iona u efluentu i influentu o $1+\ln(c/c_o)$ za oba binarna sustava.



Slika 3.8. Kvalitativna procjena mehanizma prijenosa tvari koji kontrolira ukupnu brzinu procesa za sustav (Cd+Zn) za: a) ukupnu koncentraciju (Cd+Zn) te (b-d) za svaki ion u (Cd+Zn) sustavu, pri različitim Cd/Zn omjerima.



Slika 3.9. Kvalitativna procjena mehanizma prijenosa tvari koji kontrolira ukupnu brzinu procesa za sustav (Pb+Zn) za: a) ukupnu koncentraciju (Pb+Zn) te (b-d) za svaki ion u (Pb+Zn) sustavu, pri različitim Pb/Zn omjerima.

Prema obliku dobivenih krivulja proboja, vrijednosti $(c/c_o)_{SP}$ za oba binarna sustava pri različitim koncentracijskim Cd/Zn i Pb/Zn omjerima su u rasponu 0,37 - 0,39, što ukazuje da je najsporiji stupanj difuzija kroz film te ona kontrolira ukupnu brzinu procesa.[54]

3.4. KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE UKUPNOG KOEFICIJENTA PRIJENOSA TVARI U BINARNIM SUSTAVIMA (Pb+Zn) I (Cd+Zn)

Koeficijent prijenosa tvari ovisi o fizikalno - kemijskim svojstvima onečišćujuće tvari i medija, o svojstvima materijala u nepomičnom sloju i o uvjetima procesa.[56] Ukupni koeficijent prijenosa tvari K_a (kg/min·m^3) izračunat je za ukupnu koncentraciju (Cd+Zn) i (Pb+Zn) i za svaki pojedinačni ion metala u binarnim sustavima koristeći sljedeću jednadžbu:[55,57,58]

$$K_a = \frac{N \cdot G_W}{H} \tag{3-1}$$

gdje je:

N - ukupni broj jedinica prijenosa tvari, (-)

G_W - maseni fluks otopine u koloni, (kg/min·m^2)

H - visina nepomičnog sloja zeolita u koloni, (m).

Vrijednost N određuje se iz grafičke ovisnosti c/c_o o $1+\ln(c/c_o)$ na slikama 3.8. i 3.9., gdje je $1+\ln(c/c_o) = N(\tau\text{-}1)$. U točki proboja $(c/c_o)_B$ na slici 3.7., gdje je $c/c_o \approx 0{,}05$, N je izračunat iz grafičkih podataka na slikama 3.8. i 3.9. prema jednadžbi:

$$N = \frac{1 + \ln (c/c_o)_{BP}}{(\tau\text{-}1)} \tag{3-2}$$

gdje je:

τ - bezdimenzijsko vrijeme koje se izračunava prema jednadžbi:[59]

$$\tau = \frac{t_B}{t_E} \quad . \tag{3-3}$$

Maseni fluks otopine kroz kolonu izračunava se kao:

$$G_W = \frac{Q \cdot \rho}{A \cdot \varepsilon} \tag{3-4}$$

gdje je:

Q - protok otopine kroz kolonu, (m^3/min)

A - površina poprečnog presjeka kolone, (A = 0,00011304 m^2)

ρ - gustoća vode pri 25 °C, (ρ = 997,3 kg/m^3)

ε - poroznost nepomičnog sloja zeolita, (-).

Svi izračunati parametri prikazani su u tablici 3.8.

Tablica 3.8. Parametri prijenosa tvari u sustavima (Cd+Zn) i (Pb+Zn) pri Q = 1 mL/min.

Koncentracijski omjer u binarnim sustavima	Ioni metala	τ, -	N, -	G_W, (kg/min·m^2)	K_a, (kg/min·m^3)
Cd/Zn = 0,14	Cd+Zn	0,67	3,48	12,73	554
	Cd		/*		/*
	Zn		4,66		741
Cd/Zn = 1,07	Cd+Zn	0,61	3,26	12,73	518
	Cd		5,45		868
	Zn		2,04		324
Cd/Zn = 1,93	Cd+Zn	0,68	3,68	12,73	586
	Cd		7,82		1244
	Zn		0,34		55
Pb/Zn = 0,19	Pb+Zn	0,59	2,27	12,73	361
	Pb		/*		/*
	Zn		3,18		506
Pb/Zn = 1,07	Pb+Zn	0,62	2,08	12,73	304
	Pb		6,30		918
	Zn		0,46		68
Pb/Zn = 2,15	Pb+Zn	0,57	2,05	12,73	326
	Pb		4,15		660
	Zn		0,14		22

*Preniske koncentracije Pb ili Cd zbog čega nije bilo moguće izračunati N i K_a.

Dobivene vrijednosti ukupnog koeficijenta prijenosa tvari K_a u tablici 3.5., a time i ukupni prijenos tvari, veći je u sustavu (Cd+Zn) nego u (Pb+Zn), za iste eksperimentalne uvjete. Razlog tome najvjerojatnije je manje izražena kompeticija između Cd i Zn iona u binarnom sustavu (Cd+Zn), u usporedbi s Pb i Zn ionima u binarnom sustavu (Pb+Zn), zbog sličnih fizikalno-kemijskih svojstava Cd i Zn. Vrijednosti K_{a} za Zn se smanjuju povećanjem koncentracije Cd ili Pb u influentu, jer veća početna koncentracija ova dva iona doprinosi kompeticiji i efektu istiskivanja vezanog Zn. Naime, brzina prijenosa tvari je direktno proporcionalna dostupnoj površini za prijenos i pokretačkoj sili prijenosa. Stoga, smanjenje debljine graničnog filma, ili povećanje difuzijskog koeficijenta kroz film, uslijed smanjene kompeticije i migracije iona, povećava vrijednost K_a, a time u konačnici i ukupnu brzinu prijenosa tvari.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i usporedbe dobivenih rezultata s prethodnim istraživanjima vezanja Cd i Zn, odnosno Pb i Zn iz binarne vodene otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita može se zaključiti:

1. Cd i Zn ioni uspješno su uklonjeni na prirodnom zeolitu iz binarne (Cd+Zn) vodene otopine koncentracijskog omjera Cd/Zn < 1,0, pri protocima od 1 i 2 mL/min.

2. Na temelj dobivenih rezultata za sustav (Cd+Zn) te njihovom usporedbom s binarnim sustavom (Pb+Zn), za iste eksperimentalne uvjete, nakon točke proboja ustanovljena je kompeticija između iona za ista slobodna mjesta u strukturi zeolita. Uslijed toga je došlo do istiskivanja iona Zn ionima Cd i Pb, čak i u slučaju veće početne koncentracije Zn (Cd/Zn < 1,0) i njegova boljeg vezanja na zeolit.

3. U prisustvu Cd, Zn je prekoračio svoju početnu koncentraciju za 1,1-1,2 puta. To je prilično neočekivano, posebice u slučaju veće početne koncentracije Zn u odnosu na Cd, jer ta dva iona imaju vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva. U prisustu Pb, Zn je prekoračio svoju početnu koncentraciju za 1,2-2,3 puta, što se može pripisati puno manjem hidratiziranom radijusu Pb, a time i njegovom većem afinitetu.

4. Pri koncentracijskom omjeru Cd/Zn = 0,14 te Pb/Zn = 0,19, za oba binarna sustava pri protoku od 1 mL/min, utvrđeno je bolje vezanje Zn unatoč slabijem afinitetu Zn u odnosu na Cd, a posebice na Pb. Dobiveni rezultati ukazuju da preferencijalno uklanjanje Cd i Pb u odnosu na Zn može biti kontrolirano promjenom početne koncentracije iona.

5. Ukupni koeficijent prijenosa tvari je veći za (Cd+Zn) nego za (Pb+Zn) sustav zbog manje izražene kompeticije i migracije iona, a time i manjeg otpora. To u konačnici smanjuje debljinu sloja graničnog filma, odnosno povećava se brzina difuzije kroz film što ujedno povećava ukupnu brzinu prijenosa tvari. Najsporiji stupanj je difuzija kroz film te ona kontrolira ukupnu brzinu procesa.

6. Pri vezanju iona iz binarnih sustava uslijed kompeticije za ista slobodna aktivna mjesta u strukturi zeolita došlo je do istiskivanja već vezanih iona Zn ionima Cd. Efekt istiskivanja se javlja u višekomponentnim sustavima, gdje najčešće komponenta s većim afinitetom istiskuje onu s nižim afinitetom.

5. LITERATURA

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

2. M. Nikolić, *Uklanjanje Cd(II) i Zn(II) iz binarne vodene otopine koncentracijskog omjera Cd/Zn)=1,93 na nepomičnom sloju prirodnog zeolita visine H=8 cm*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.

3. K. Sabljo, *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.

4. M. Šušnjara, *Utjecaj protoka na kompetitivno vezanje kadmija i cinka iz binarne vodene otopine na prirodnom zeolitu postupkom u koloni*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.

5. A. Aksu, *Sources of metal pollution in the urban atmosphere (A case study: Tuzla, Istanbul)*, Journal of Environmental Health Science and Engineering **13** (2015) 1-10.

6. I. P. Ejidike, P. C. Onianwa, *Assessment of Trace Metals Concentration in Tree Barks as Indicator of Atmospheric Pollution within Ibadan City, South-West, Nigeria*, Journal of Analytical Methods in Chemistry **2015** (2015).

7. B. Viard, F. Pihan, S. Promeyrat, J. C. Pihan, *Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: Bioaccumulation in soil, graminaceae and land snails*, Chemosphere **55** (2004) 1349-1359.

8. X. Wang, T. Sato, B. Xing, S. Tao, *Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish*, Science of The Total Environment **350** (2005) 28-37.

9. C. S. Qu, Z. W. Ma, J. Yang, Y. Liu, J. Bi, L. Huang, *Human Exposure Pathways of Heavy Metals in a Lead-Zinc Mining Area, Jiangsu Province, China*, PLoS ONE **7** (2012) e46793.

10. V. J. P. Vilar, J. M. Loureiro, C. M. Botelho, R. A. Boaventura, *Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae Gelidium and granulated agar extraction algal waste*, Journal of Hazardous Materials **154** (2008) 1173-1182.

11. J. O. Duruibe, M. O. C. Ogwuegbu, J. N. Egwurugwu, *Heavy metal pollution and human biotoxic effects*, International Journal of physical sciences **2** (2007) 112-118.

12. P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review*, Environmental Chemistry Letters **8** (2010) 199-216.

13. J. Wang, Y. Zhao, P. Zhang, L. Yang, H. Xu, G. Xi, *Adsorption characteristics of a novel ceramsite for heavy metal removal from stormwater runoff*, Chinese Journal of Chemical Engineering **26** (2018) 96-103.

14. URL:https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:331:0001:0005:EN:PDF (12. 07. 2019.).

15. F. Fu, Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*, Journal of Environmental Management **92** (2011) 407-418.

16. F. Girardi, F. V. Hackbarth, S. M. A. G. U. De Souza, A. A. U. De Souza, R. A. R. Boaventura, V. J. P. Vilar, *Marine Macroalgae Pelvetia canaliculata (Linnaeus) as Natural Cation Exchangers for Metal Ions Separation: A Case Study on Copper and Zinc Ions Removal*, Chemical Engineering Journal **247** (2014) 320-329.

17. F. V. Hackbarth, F. Girardi, S. M. A. G. U. De Souza, A. A. U. De Souza, R. A. R. Boaventura, V.J.P. Vilar, *Marine macroalgae Pelvetia canaliculata (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions*, Chemical Engineering Journal **242** (2014) 294-305.

18. O. Oter, H. Akcay, *Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead (II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II)*, Water Environment Research **79** (2007) 329-335.

19. M. Minčeva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, *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.

20. M. A. Barakat, *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*, Arabian Journal of Chemistry **4** (2011) 361-377.

21. J. C. Igwe, A. A. Abia, *A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents*, African Journal of Biotechnology **5** (2006) 1167-1179.

22. B. Y. M. Bueno, M. L. Torem, F. Molina, L. M. S. de Mesquita, *Bisorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by R. opacus: Equilibrium and kinetic studies*, Minerals Engineering **21** (2008) 65-75.

23. S. Wang, Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, Chemical Engineering Journal **156** (2010) 11-24.

24. C. Saka, Ö. Şahin, M. M. Küçük, *Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters*, International Journal of Environmental Science and Technology **9** (2012) 379-394.

25. J. Singh, A. Ali, V. Prakash, *Removal of lead (II) from synthetic and batteries wastewater using agricultural residues in batch/column mode*, International Journal of Environmental Science and Technology **11** (2014) 1759-1770.

26. M. V. Mier, R. L. Callejas, R. Gehr, B. E. Jimenez Cisneros, P. J. J Alvarez, *Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange*, Water Research **35** (2001) 373-378.

27. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite*, Separation and Purification Technology, **49** (2006) 237-244.

28. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *Testing of breakthrough curves for removal of lead ions from aqueous solutions by natural zeolite-clinoptilolite according to the Clark kinetic equation*. Separation Science and Technology **43** (2008) 944-959.

29. J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić, *The effect of fixed bed depth on lead removal from aqueous solutions*, Separation Science and Technology **44** (2009) 3113-3127.

30. I. Nuić, M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović, *Analysis of breakthrough curves of Pb and Zn sorption from binary solutions on natural clinoptilolite*. Microporous and Mesoporous Materials **167** (2013) 55-61.

31. Y. Sag, T. Kutsal, *Recent Trends in the Biosorption of Heavy Metals: A Review*, Biotechnology and Bioprocess Engineering **6** (2001) 376-385.

32. C. Escudero, J. Poch, I. Villaescusa, *Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste*, Chemical Engineering Journal **217** (2013) 129-138.

33. V. Meštrović, *Kompetitivno vezanje olova i cinka iz binarne vodene otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2015.

34. J. H. Duffus, *„Heavy metals"-a meaningless term?*, Pure and Applied Chemistry **74**, 5 (2002) 793-807.

35. D. A. Phipps, *Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems*. In: Lepp NW, editor. Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function, London and New Jersey, Applied Science Publishers Ltd **1** (1981) 1-54.

36. K. Fent, *Ecotoxicological effects at contaminated sites*, Toxicology **205**, 3 (2004) 223-240.

37. V. Rajaganapathy, F. Xavier, D. Sreekumar, P. K. Mandal, *Heavy metal contamination in soil, water and fodder and their presence in livestock and products: a review*, Journal of Environmental Science and Technology **4** (2011) 234-249.

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

39. S. Mudrovčić, I. Rezić, *Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu*, Internaional interdisciplinary Journal of Young scientists from the Faculty of Textile Technology, **4** (2004), 54 - 65.

40. URL:http://www.vasdoktor.com/medicina-rada/1358-olovo (15.03.2019.)

41. URL:https://www.wsgs.wyo.gov/products/wsgs-2016-ri-72.pdf (15.03.2019.)

42. URL:https://www.europhysicsnews.org/doc_journal/images/epn/hl/424/Wells.jpg (15.03.2019.)

43. R. T. Pabalan, F. P. Bertetti, *Cation –exchange properties of natural zeolites, Natural zeolites: Occurence, properties, application*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 453-518.

44. URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Clinoptilolite#/media/File:Clinoptilolite-Na-269082.jpg (15.03.2019.)

45. URL:http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm (15.03.2019.)

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

47. J. Weber Jr., Adsorption processes, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, Michigan, USA (1972) 375-392.

48. I. Nuić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina, *A Mass Transfer Analysis of Competitive Binding of Pb, Cd, and Zn from Binary Systems onto a Fixed Zeolite Bed*, International Journal of Environmental Research and Public Health, **16** (2019), 3.

49. I. Nuić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, *The application of the packed bed reactor theory to Pb and Zn uptake from the binary solution onto the fixed bed of natural zeolite*, The Chemical Engineering Journal, **295** (2016) 347-357.

50. T. Bohli, I. Villaescusa, A. Ouederni, *Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically*

Activated Carbon, Journal of Chemical Engineering and Process Technology, **4** (2013) 1-7.

51. D. Fanou, B. Yao, S. Siaka, G. Ado, *Heavy metals removal in aqueous solution by two Delta-diketons*, Journal of Applied Science, **7** (2007) 310-313.

52. R. Han, W. Zou, H. Li, Y. Li, J. Shi, , *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.

53. D. Kratochvil, B. Volesky, *Advances in the biosorption of heavy metals*, Trends in Biotechnology, **16** (1998) 291-300.

54. J. V. Inglezakis, *Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment—Part I: Modeling fundamentals and hydraulics analysis*, Journal of Engineering Studies and Research, **16** (2010) 29-41.

55. I. C. C. Mantovanelli, E. C. Ferretti, M. R. Simoes, C. Ferreira da Silva, *The effect of temperature and flow rate on the clarification of the aqueous stevia-extract in a fixed bed column with zeolites*, Brazilian Journal of Chemical Engineering **21** (2004) 449-458.

56. N. J. R. Kraakman, J. Rocha-Rios, M. C. M. van Loosdrecht, *Review of mass transfer aspects for biological gas treatment*, Applied Microbiology and Biotechnology **91** (2011) 873-886.

57. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, I. Nuić, M. Ugrina, *Design of fixed bed column for lead removal on natural zeolite based on batch studies*, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly **27** (2013) 21-28.

58. M. A. S. D. Barros, A. S. Zola, P. A. Arroyo, E. F. Sousa-Aguiar, C. R. G. Tavares, *Binary ion exchange of metal Ions in y and x zeolites*, Brazilian Journal of Chemical Engineering **20** (2003) 413-421.

59. J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, *Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms*, Water Research **38** (2004) 1893-1899.