

# Ravnoteža adsorpcije nikla na letećem pepelu klase F (T=298 K)

---

Vonić, Hajdi

Master's thesis / Diplomski rad

2017

*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:167:387297>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-20**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

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

**RAVNOTEŽA ADSORPCIJE NIKLA**  
**NA LETEĆEM PEPELU KLASSE F ( $T = 298\text{ K}$ )**

**DIPLOMSKI RAD**

**HAJDI VONIĆ**

**Matični broj: 139**

**Split, rujan 2017.**



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

**RAVNOTEŽA ADSORPCIJE NIKLA**  
**NA LETEĆEM PEPELU KLASA F ( $T = 298\text{ K}$ )**

**DIPLOMSKI RAD**

**HAJDI VONIĆ**

**Matični broj: 139**

**Split, rujan 2017.**

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

**EQUILIBRIUM ADSORPTION OF NICKEL**  
**ON CLASS F FLY ASH ( $T = 298\text{ K}$ )**

**DIPLOMA THESIS**

**HAJDI VONIĆ**

**Parent number: 139**

**Split, September 2017**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

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

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** dr. sc. Mario Nikola Mužek, znanstveni suradnik

**Pomoć pri izradi:**

### RAVNOTEŽA ADSORPCIJE NIKLA NA LETEĆEM PEPELU KLASSE F (T = 298 K)

Hajdi Vonić, 139

**Sažetak:** U ovom diplomskom radu ispitana je adsorpcija niklovih iona na letećem pepelu klase F u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina niklovih iona ( $1,706 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $3,078 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $15,235 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $25,235 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 298 K, brzini miješanja od  $150 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 72 h, na česticama letećeg pepela klase F promjera  $d < 45 \text{ }\mu\text{m}$ . Ispitan je utjecaj početnih koncentracija niklovih iona na ravnotežnu količinu adsorbiranih niklovih iona. Uočeno je kako se maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije niklovih iona na letećem pepelu klase F pri zadanim uvjetima postiže već pri koncentraciji od  $3,078 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $q_{\text{max}} = 0,088 \text{ mmol g}^{-1}$ . Nakon postizanja maksimalnog kapaciteta adsorpcije iona teškog metala dolazi do naglog pada količine adsorbiranih niklovih iona sve dok se u konačnici količina adsorbiranih niklovih iona ne ustali pri višim ravnotežnim koncentracijama vodene otopine teškog metala što predstavlja ravnotežnu količinu niklovih iona koja se može adsorbirati na letećem pepelu klase F,  $q_e = 0,024 \text{ mmol g}^{-1}$ . Uspješnost uklanjanja niklovih iona na letećem pepelu klase F je najbolja za najnižu odabranu koncentraciju te iznosi 97,567%. Povećanjem početne koncentracije vodene otopine niklovih iona uspješnost uklanjanja niklovih iona značajno opada što posebice dolazi do izražaja za početne koncentracije veće od  $8 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Dobiveni eksperimentalni podaci su testirani na Langmuirovom, Freundlichovom, Tothovom, Redlich-Petersonovom te Sipsom adsorpcijskom modelu. Dobiveno je jako loše slaganje odabranih modela izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima što potvrđuju i jako visoke vrijednosti dobivene za srednju relativnu pogrešku (AARD). S obzirom da niti jedan od odabranih modela izoterma ne pokazuje dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima nemoguće je procijeniti o kojoj vrsti adsorpcije se radi.

**Ključne riječi:** leteći pepeo klase F, adsorpcija, nikal, izoterme.

**Rad sadrži:** 39 stranica, 13 slika, 6 tablica, 23 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                           |              |
|-------------------------------------------|--------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović     | predsjednica |
| 2. Doc. dr. sc. Franko Burčul             | član         |
| 3. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan. sur. | član-mentor  |

**Datum obrane:** 3. listopada 2017.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

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

**Scientific area:** Tehnical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.

**Mentor:** PhD Mario Nikola Mužek, research associate

**Technical assistance:**

### EQUILIBRIUM ADSORPTION OF NICKEL ON CLASS F FLY ASH (T = 298 K)

Hajdi Vonić, 139

**Abstract:** In this diploma thesis the adsorption of nickel ions on the class F fly ash was investigated depending on the different initial concentrations of nickel ions solutions ( $1.706 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $3.078 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8.373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $15.235 \text{ mmol dm}^{-3}$  and  $25.235 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, and stirring speed of 150 rpm for 72 h, on the class F fly ash particles, with diameter  $d < 45 \text{ }\mu\text{m}$ . The influence of equilibrium concentrations of nickel ions on the equilibrium amount of adsorbed nickel ions has been studied. It has been observed that the maximum experimental adsorption capacity of nickel ions on the class F fly ash was achieved for a concentration  $3.078 \text{ mmol dm}^{-3}$  at the given conditions with  $q_{\text{max}} = 0.088 \text{ mmol g}^{-1}$ . Upon achieving the maximum adsorption capacity of the heavy metal ions, a sudden drop of the amount of the adsorbed nickel ions occurs until the amount of the adsorbed nickel ions obtains a constant value at higher equilibrium concentrations which represents equilibrium amount of nickel ions that can be adsorbed on the fly ash class F ( $q_e = 0.024 \text{ mmol g}^{-1}$ ). The removal efficiency of nickel ions on class F fly ash is the best at the lowest selected concentration with 97.567%. By increasing the initial concentration of the aqueous solution of nickel ions, the removal efficiency of nickel ions significantly decreases, with particular emphasis on starting concentrations greater than  $8 \text{ mmol dm}^{-3}$ . The experimental data obtained were tested on Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson and Sips's adsorption model. There was a very poor consistency of the adsorption models with experimentally obtained data, which was confirmed with very high values of the mean relative error (AARD). Since all experimentally obtained data did not fit any of the selected isotherms models it is impossible to assess the type of adsorption.

**Keywords:** fly ash class F, adsorption, nickel, isotherms.

**Thesis contains:** 39 pages, 13 pictures, 6 tables, 23 literary references

**Original in:** Croatian

**Deefence Committee:**

- |                                                |              |
|------------------------------------------------|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, associate prof.       | chair person |
| 2. Franko Burčul, PhD, assistant prof.         | member       |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, research associate | supervisor   |

**Defence date:** October 3<sup>rd</sup>, 2017

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju  
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Maria Nikole Mužeka,  
znan. sur. u razdoblju od travnja do rujna 2017. godine.*

## ***Zahvala***

*Zahvaljujem se svom mentoru dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, znan. sur. na ukazanom povjerenju i pruženoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.*

*Također se od srca zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na pruženoj potpori tijekom studiranja.*

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA**

- Pripremiti vodene otopine niklova(II) nitrata heksahidrata  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti suspenzije s dodatkom letećeg pepela klase F otopinama niklovih iona i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija niklova(II) nitrata heksahidrata na ravnotežnu adsorpciju nikla na letećem pepelu klase F iz termoelektrane Plomin 2.
- Analizom eksperimentalnih rezultata pronaći adsorpcijski model koji najbolje opisuje eksperimentalno dobivene podatke.

## SAŽETAK

U ovom diplomskom radu ispitana je adsorpcija niklovihi iona na letećem pepelu klase F u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina niklovihi iona ( $1,706 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $3,078 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $15,235 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $25,235 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od  $298 \text{ K}$ , brzini miješanja od  $150 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od  $72 \text{ h}$ , na česticama letećeg pepela klase F promjera  $d < 45 \text{ }\mu\text{m}$ . Ispitan je utjecaj početnih koncentracija niklovihi iona na ravnotežnu količinu adsorbiranihi niklovihi iona. Uočeno je kako se maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije niklovihi iona na letećem pepelu klase F pri zadanim uvjetima postiže već pri koncentraciji od  $3,078 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $q_{\text{max}} = 0,088 \text{ mmol g}^{-1}$ . Nakon postizanja maksimalnog kapaciteta adsorpcije iona teškog metala dolazi do naglog pada količine adsorbiranihi niklovihi iona sve dok se u konačnici količina adsorbiranihi niklovihi iona ne ustali pri višim ravnotežnim koncentracijama vodene otopine teškog metala što predstavlja ravnotežnu količinu niklovihi iona koja se može adsorbirati na letećem pepelu klase F,  $q_e = 0,024 \text{ mmol g}^{-1}$ . Uspješnost uklanjanja niklovihi iona na letećem pepelu klase F je najbolja za najnižu odabranu koncentraciju te iznosi  $97,567\%$ . Povećanjem početne koncentracije vodene otopine niklovihi iona uspješnost uklanjanja niklovihi iona značajno opada što posebice dolazi do izražaja za početne koncentracije veće od  $8 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Dobiveni eksperimentalni podatci su testirani na Langmuirovom, Freundlichovom, Tothovom, Redlich-Petersonovom te Sipsovom adsorpcijskom modelu. Dobiveno je jako loše slaganje odabranihi modela izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima što potvrđuju i jako visoke vrijednosti dobivene za srednju relativnu pogrešku (AARD). S obzirom da niti jedan od odabranihi modela izoterma ne pokazuje dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima nemoguće je procijeniti o kojoj vrsti adsorpcije se radi.

**Ključne riječi:** leteći pepeo klase F, adsorpcija, nikal, izoterme.

## SUMMARY

In this diploma thesis the adsorption of nickel ions on the class F fly ash was investigated depending on the different initial concentrations of nickel ions solutions ( $1.706 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $3.078 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8.373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $15.235 \text{ mmol dm}^{-3}$  and  $25.235 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, and stirring speed of 150 rpm for 72 h, on the class F fly ash particles, with diameter  $d < 45 \text{ }\mu\text{m}$ . The influence of equilibrium concentrations of nickel ions on the equilibrium amount of adsorbed nickel ions has been studied. It has been observed that the maximum experimental adsorption capacity of nickel ions on the class F fly ash was achieved for a concentration  $3.078 \text{ mmol dm}^{-3}$  at the given conditions with  $q_{\max} = 0.088 \text{ mmol g}^{-1}$ . Upon achieving the maximum adsorption capacity of the heavy metal ions, a sudden drop of the amount of the adsorbed nickel ions occurs until the amount of the adsorbed nickel ions obtains a constant value at higher equilibrium concentrations which represents equilibrium amount of nickel ions that can be adsorbed on the fly ash class F ( $q_e = 0.024 \text{ mmol g}^{-1}$ ). The removal efficiency of nickel ions on class F fly ash is the best at the lowest selected concentration with 97.567%. By increasing the initial concentration of the aqueous solution of nickel ions, the removal efficiency of nickel ions significantly decreases, with particular emphasis on starting concentrations greater than  $8 \text{ mmol dm}^{-3}$ . The experimental data obtained were tested on Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson and Sips's adsorption model. There was a very poor consistency of the adsorption models with experimentally obtained data, which was confirmed with very high values of the mean relative error (AARD). Since all experimentally obtained data did not fit any of the selected isotherms models it is impossible to assess the type of adsorption.

**Keywords:** fly ash class F, adsorption, nickel, isotherms.

## **SADRŽAJ**

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>UVOD.....</b>                                                                                 | <b>1</b>  |
| <b>1. OPĆI DIO.....</b>                                                                          | <b>3</b>  |
| <b>1.1. LETEĆI PEPEO .....</b>                                                                   | <b>4</b>  |
| 1.1.1. Kemijski sastav letećeg pepela.....                                                       | 6         |
| 1.1.2. Klasifikacija letećeg pepela.....                                                         | 7         |
| 1.1.3. Fizikalne karakteristike .....                                                            | 7         |
| 1.1.4. Primjena letećeg pepela.....                                                              | 9         |
| <b>1.2. ADSORPCIJA.....</b>                                                                      | <b>10</b> |
| <b>1.3. ADSORPCIJSKA RAVNOTEŽA.....</b>                                                          | <b>11</b> |
| 1.3.1. Langmuirova izoterma .....                                                                | 11        |
| 1.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma.....                                                  | 11        |
| 1.3.3. Redlich-Petersonova izoterma .....                                                        | 12        |
| 1.3.4. Sipsova izoterma .....                                                                    | 12        |
| 1.3.5. Tothova izoterma .....                                                                    | 13        |
| <b>1.4. TEŠKI METALI .....</b>                                                                   | <b>14</b> |
| <b>1.5. NIKAL .....</b>                                                                          | <b>15</b> |
| 1.5.1. Spojevi nikla.....                                                                        | 16        |
| 1.5.2. Legure nikla .....                                                                        | 16        |
| 1.5.3. Upotreba nikla .....                                                                      | 17        |
| 1.5.4. Važnost i toksičnost nikla .....                                                          | 19        |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>                                                              | <b>20</b> |
| <b>2.1. MATERIJALI.....</b>                                                                      | <b>21</b> |
| <b>2.2. INSTRUMENTI.....</b>                                                                     | <b>22</b> |
| 2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija.....                                           | 23        |
| <b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....</b>                                                           | <b>24</b> |
| 2.3.1. Količina adsorbiranih niklovih iona na letećem pepelu klase F .....                       | 24        |
| <b>2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA .....</b>                                                   | <b>25</b> |
| <b>3. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>                                                             | <b>26</b> |
| <b>3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE NIKLOVIH IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA.....</b>       | <b>27</b> |
| <b>3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE NIKLOVIH IONA U OTOPINI NAKON 72 SATA POMOĆU MATHCADA.....</b> | <b>27</b> |

|                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE NIKLOVIH IONA ADSORBIRANIH NA LETEĆEM PEPELU KLASSE F POMOĆU MATHCADA .....</b> | <b>28</b> |
| <b>3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH NIKLOVIH IONA.....</b>                     | <b>29</b> |
| <b>3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI .....</b>                                              | <b>31</b> |
| <b>4. ZAKLJUČAK .....</b>                                                                                    | <b>35</b> |
| <b>5. LITERATURA .....</b>                                                                                   | <b>37</b> |



Leteći pepeo, nastao kao nusprodukt termoelektrana loženih na ugljen, postaje sve veći i veći problem, kako za okoliš tako i za čovjeka. Termoelektrane se suočavaju s problemom odlaganja letećeg pepela, što zbog potrebne velike površine za njegovim odlaganjem, što zbog njegovog štetnog utjecaja na čovjeka i okoliš.

Danas se sve više vrše istraživanja s ciljem pronalaska načina upotrebe letećeg pepela. Najveći dio letećeg pepela se koristi kao dodatak cementu/betonu, međutim, moguća je i njegova primjena kao adsorpcijskog sredstva.

Teški metali koji na različite načine dopijevaju u okoliš imaju negativan učinak na biljni i životinjski svijet te su potencijalno opasni i za ljudsko zdravlje. Primjenom letećeg pepela kao adsorpcijskog sredstva moguće je ukloniti teške metale iz otpadnih voda. Leteći pepeo se pokazao kao relativno jeftino adsorpcijsko sredstvo.

U ovom su diplomskom radu ispitani ravnotežni uvjeti adsorpcije nikla (Ni) kao teškog metala na letećem pepelu, a dobiveni podatci su testirani na različitim modelima adsorpcijskih izoterma. Cilj eksperimenta je bio odrediti koja se izoterma najbolje slaže s eksperimentalnim podacima, o kojoj vrsti adsorpcije se radi te mogućnosti primjene letećeg pepela kao adsorbensa pri uklanjanju nikla iz otpadne vode.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. LETEĆI PEPEO

Termin "leteći pepeo" se u stručnoj literaturi po prvi put spominje 1937. godine. Prema definiciji američke normne specifikacije ASTM C 618 leteći su pepeli ostaci nakon spaljivanja mljevenog ugljena, što ukazuje da se svaki pepeo ne može izjednačiti s letećim pepelom.<sup>1</sup>

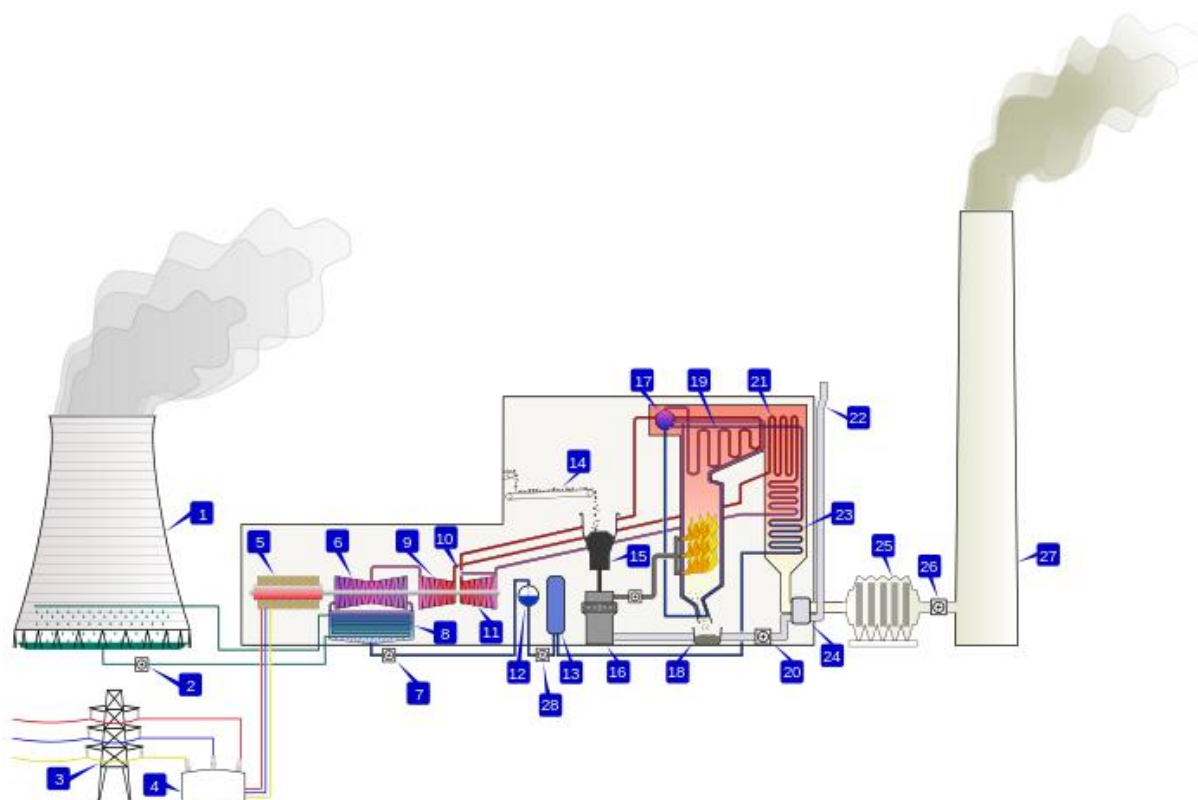


*Slika 1.1 Leteći pepeo<sup>2</sup>*

Leteći pepeli nastaju kao nusprodukt u termoelektranama koje imaju pogon na ugljen. U takvim postrojenjima kada ugljen u peći dođe u zonu visokih temperatura (1000-1600°C), hlapljive tvari i organski sastojci sagore, a mineralna onečišćenja iz ugljena (kvarc, gline i feldšpati) zaostaju kao nesagoreni ostatak, koji brzim transportom u zonu niže temperature očvrsne u obliku kuglastih čestica. Dio mineralnog ostatka se aglomerira kao pepeo donjeg ložišta, a veći dio biva povučen u sagorijevnim plinovima te se naziva "leteći pepeo". Odnosenje pepela izlaznim plinovima s tehnološkog stajališta je neugodno, no ima i povoljnu stranu, jer dolazi do frakcioniranja finijih čestica letećeg pepela od onih grubljih, koje se izdvajaju kao pepeo donjeg ložišta. Leteći se pepeli ne ispuštaju u atmosferu već se zadržavaju npr. u elektrostatskim filterskim uređajima.<sup>1</sup>

Nakon potpunog sagorijevanja ugljena, ostatak, s kemijskog stajališta čine anorganske tvari. Zato se leteći pepeli često označavaju i kao mineralni dodaci za beton. Sukladno europskoj normi ENV 206, leteći pepeli se svrstavaju u dodatne sastojke za

beton i to one tipa II (pucolanski materijali ili materijali s latentnim hidrauličnim svojstvima).<sup>1</sup>



*Slika 1.2 Shema tipične termoelektrane ložene ugljenom<sup>3</sup>*

Oznake na slici 1.2:

1. Rashladni toranj, 2. Crpka rashladne vode, 3. Elektroenergetski sustav, 4. Transformator, 5. Električni generator, 6. Niskotlačna parna turbina, 7. Kondenzatna crpka, 8. Parni kondenzator, 9. Srednjotlačna parna turbina, 10. Glavni ventil pare, 11. Visokotlačna parna turbina, 12. Otplinjivač, 13. Grijač napojne vode, 14. Transportna traka za ugljen, 15. Dodavač ugljena, 16. Pulverizator ugljena, 17. Parni kotao, 18. Skupljanje i otprema pepela, 19. Pregrijač pare, 20. Potisni ventilator, 21. Grijač, 22. Usis zraka za sagorijevanje, 23. Visokotlačni predgrijač (ekonomizer), 24. Predgrijač zraka, 25. Elektrostatički filter, 26. Ventilator za pojačanje protoka izlaznih plinova, 27. Dimnjak.

Upotreba letećeg pepela na svjetskoj razini se kreće od 3-57%. To znači da se velika količina letećeg pepela odlaze na odlagalištima u okoliš, što predstavlja ozbiljan ekološki problem. Čestice letećeg pepela se smatraju jako štetnim, jer su obogaćene potencijalno toksičnim tragovima elemenata iz otpadnih plinova. Kako će odlaganje letećeg pepela uskoro postati preskupo, ako ne i zabranjeno, pronalaženje učinkovitijeg načina primjene upotrebe letećeg pepela je veoma značajno, ne samo s ekološkog i ekonomskog gledišta, već i industrijskog.<sup>4</sup>

### 1.1.1. Kemijski sastav letećeg pepela

Kemijski sastav letećeg pepela uvjetovan je vrstom i kakvoćom upotrijebljenog ugljena (tablica 1.1) te tehnološkim uvjetima spaljivanja.<sup>1</sup>

**Tablica 1.1** Prosječne vrijednosti kemijskog sastava letećeg pepela

| Kemijski sastav                | Leteći pepeo<br>nastao izgaranjem<br>antracitnog ili<br>bitumenskog<br>ugljenja; mas.% | Leteći pepeo<br>nastao izgaranjem<br>ugljenja lošije<br>kakvoće; mas.% |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 48                                                                                     | 38                                                                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 28                                                                                     | 22                                                                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9                                                                                      | 4                                                                      |
| CaO                            | 4                                                                                      | 24                                                                     |
| MgO                            | 2                                                                                      | 5                                                                      |
| SO <sub>3</sub>                | 1                                                                                      | 3                                                                      |
| Gubitak žarenjem               | 5                                                                                      | 1                                                                      |

Leteći pepeo se najčešće sastoji od oksida silicija (SiO<sub>2</sub>), aluminijskog (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), željeza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kalcija (CaO), magnezija (MgO), titanijevog (TiO<sub>2</sub>), sumpora (SO<sub>3</sub>), natrija (Na<sub>2</sub>O) i kalija (K<sub>2</sub>O) te neizgorenog ugljika (ostatak žarenjem).

### 1.1.2. Klasifikacija letećeg pepela

Leteće pepele američka normna specifikacija ASTM C 618 svrstava u dvije glavne skupine:

- Klasu F: leteći pepeo nastao izgaranjem antracitnog ili bitumenskog ugljena (pepeo s niskom sadržajem CaO ( $\leq 5$  mas.%). Ova klasa ima pucolanska svojstva.
- Klasu C: leteći pepeo s visokim sadržajem CaO (15-40 mas.%) koji nastaje izgaranjem lignita ili sub-bitumenskog ugljena (ugljeni slabije kakvoće). Ova klasa osim pucolanskih svojstava pokazuje i cementna svojstva.<sup>3</sup>

Europska normna specifikacija EN 450 klasificira leteće pepele u dvije skupine:

- Klasu V: leteći pepeo s niskim sadržajem CaO ( $\leq 5$  mas.%),
- Klasu W: leteći pepeo s visokim sadržajem CaO (15-40 mas.%).

Specifikacija ASTM C 618 propisuje kemijski sastav i fizikalna svojstva letećih pepela klase F i C. Uvjeti za kemijski sastav prikazani su u tablici 1.2.

**Tablica 1.2** Uvjeti za kemijski sastav letećeg pepela klase F i C

| Sadržaj, mas.%                                                                                  | Leteći pepeo klase<br>F | Leteći pepeo klase<br>C |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<br>najmanje | 70                      | 50                      |
| SO <sub>3</sub> najviše                                                                         | 5                       | 5                       |
| Vlaga najviše                                                                                   | 3                       | 3                       |
| Gubitak žarenjem<br>najviše                                                                     | 6                       | 6                       |

### 1.1.3. Fizikalne karakteristike

#### *Morfologija i veličina čestica*

Veličina, morfologija i djelomično fazni sastav čestica letećeg pepela znatno ovise o maksimalnoj temperaturi koja se postigne pri spaljivanju. Čestice letećeg pepela su najčešće staklasti, kuglasti oblici, veličina manjih od 1  $\mu\text{m}$  do približno 150  $\mu\text{m}$ , a za tipičnu veličinu mogu se uzeti čestice veličine manje od 20  $\mu\text{m}$ , koje se sastoje od dva

tipa mikrokuglastih čestica. To su šuplje kuglice ispunjene zrakom, tzv. *cenosphere* i šuplje kuglice velikog promjera koje su ispunjene česticama *cenosphaera* manjih dimenzija, tzv. *plenosphere*.<sup>1</sup>

### *Boja*

Boja letećeg pepela ovisi o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i o sadržaju ugljika. Najvažniji faktor je neizgoreni sadržaj ugljika.<sup>5</sup>

### *Gustoća*

Gustoća letećih pepela nije ujednačena i uobičajeno varira od 2,0 do preko 2,8  $\text{kg dm}^{-3}$ . Leteći pepeo klase F ima nižu gustoću, srednje vrijednosti od oko 2,3  $\text{kg dm}^{-3}$ , dok se gustoća letećeg pepela klase C kreće između 2,6-2,7  $\text{kg dm}^{-3}$ .<sup>1</sup>

### *Pucolanska aktivnost*

Pucolanska aktivnost je svojstvo letećeg pepela da reagira s kalcijevim oksidom u prisutnosti vode i stvara cementne tvorevine koje su netopljive u vodi. Metastabilni silikati koji su prisutni u letećem pepelu, reagiraju s ionima kalcija iz vapna u prisutnosti vode te stvaraju kalcij-aluminijeve silikat hidrate netopljive u vodi. Pucolanska aktivnost letećeg pepela ovisi o mnogim parametrima; veličini čestica, količini amorfne tvari, kemijskom i mineraloškom sastavu letećeg pepela, sadržaju neizgorenog ugljika i gubitku žarenjem. Smanjenjem veličine čestica letećeg pepela, njegova pucolanska aktivnost značajno raste. Međutim, povećanje specifične površine iznad 6000  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$  nema značajan učinak na pucolansku aktivnost letećeg pepela.<sup>6</sup>

### *Vlažnost*

Prema američkoj normnoj specifikaciji ASTM C 618 vrijednost sadržaja vlage ne smije biti viša od 3%. Prilikom skladištenja i transporta letećeg pepela, potrebno je održavati stalnu, nisku vlažnost. Povećana vlažnost može izazvati otvrdnjavanje letećeg pepela klase C uslijed hidratacije njegovih cementnih komponenata.<sup>6</sup>

#### 1.1.4. Primjena letećeg pepela

Leteći pepeo se može upotrijebiti u graditeljstvu kao zamjenski dodatak cementu/betonu, kao jeftini adsorbens za uklanjanje organskih nečistoća, dimnih plinova i metala, za proizvodnju keramičkih opeka, za proizvodnju stakla te za sintezu zeolita i geopolimernih materijala. Može se primijeniti i u poljoprivredi kao dodatak tlu u svrhu reguliranja pH vrijednosti i plodnosti tla.<sup>4</sup>

##### 1.1.4.1. *Leteći pepeo kao adsorbens*

Leteći pepeo ima potencijal u čišćenju otpadnih voda, zbog svojih glavnih kemijskih komponenti (aluminat, silikat, željezov(III) oksid, magnezijev(II) oksid i ugljik) te fizikalnih karakteristika (poroznost, veličina čestica, specifična površina). Isto tako, zbog alkalijske prirode letećeg pepela, dobar je neutralizator. Teški metali i metaloidi uklanjaju se iz vodenih otopina uglavnom taloženjem, ekstrakcijom iz otopine, ionskom izmjenom itd. Između ovih procesa adsorpcija može biti učinkovita i jednostavna tehnika za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Neki od metala koji se uklanjaju na ovaj način su: Ni, Cr, Cd, Pb, Cu i Hg.<sup>7</sup>

## 1.2. ADSORPCIJA

Adsorpcija je tehnološka operacija kod koje se na graničnoj površini između krute ili tekuće faze te plinovite ili tekuće faze nakuplja neka tvar iz plinske ili tekuće faze u koncentraciji većoj od koncentracije te tvari u plinskoj ili tekućoj smjesi. Zapravo radi se o nagomilavanju neke tvari na površini krute faze iz plina ili tekućine.<sup>8</sup>

Primjena adsorpcije:<sup>8</sup>

- Za čišćenje i sušenje plinova i otopina (dezodorizacija i dekolorizacija),
- Za uklanjanje ili izdvajanje tvari prisutnih u malim količinama, a koje se na drugi način ne mogu izdvojiti ili bi to bilo preskupo.

Kruta tvar na kojoj se odvija adsorpcija naziva se *adsorbens*, a tvar koja se adsorbira *adsorptiv ili adsorbat*.<sup>8</sup>

Kao adsorbensi se koriste tvari koje imaju veliku specifičnu odnosno aktivnu površinu (aktivni ugljen, silikagel, zeolit itd.).<sup>9</sup>

Postoji više vrsta adsorpcija, ovisno o privlačnim silama kojima se adsorbat veže na adsorbens:<sup>9</sup>

1. Kemijska adsorpcija (kemisorpcija),
2. Ionska (elektrostatska) adsorpcija,
3. Fizikalna adsorpcija (fizisorpcija).

Kod kemisorpcije se molekule na površinu adsorbensa vežu kovalentnim vezama, oslobađa se dosta topline i ravnoteža se postiže razmjerno sporo. Kod ionske adsorpcije nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbensa te se oslobađa manja količina topline. Kod fizisorpcije djeluju Wan der Waalsove sile te se adsorpcijska ravnoteža postiže brzo uz oslobađanje male količine topline.<sup>9</sup>

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o:<sup>9</sup>

- specifičnim svojstvima površine adsorbensa,
- svojstvima molekula koje se adsorbiraju,
- koncentraciji otopine (odnosno tlaku plina),
- temperaturi.

### 1.3. ADSORPCIJSKA RAVNOTEŽA

Pri kontaktu otopine s adsorbensom, molekule otopljene tvari prelaze iz tekućine na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnotežno stanje.<sup>9</sup> Ovisnost ravnotežne količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji pri stalnoj temperaturi prikazuje se grafički ili u obliku jednadžbe, a naziva se *adsorpcijska izoterma*.<sup>9</sup>

Predloženo je mnogo empirijskih i teorijskih izraza za adsorpcijske izoterme, od kojih nijedna ne definira sve moguće slučajeve adsorpcije na zadovoljavajući način.<sup>9</sup>

#### 1.3.1. Langmuirova izoterma

Langmuirova izoterma se temelji na sljedećim pretpostavkama:

- adsorpcija je reverzibilan proces (desorpcija),
- molekule se mogu adsorbirati samo u jednom sloju,
- adsorbirane molekule se ne mogu kretati po površini čvrstog adsorbensa, ali se mogu desorbirati,
- entalpija adsorpcije je jednaka za sve molekule bez obzira koliko ih je adsorbirano,
- sva su mjesta jednako aktivna.

Definirana je sljedećom jednadžbom:<sup>10</sup>

$$q_e = \frac{K_L \times c_e \times M}{1 + K_L \times c_e} \quad (1.1.)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog nikla u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>,

$c_e$  - ravnotežna koncentracija nikla u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>,

$K_L$  - konstanta,

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>.

#### 1.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Dobivena je empirijski i najčešće se primjenjuje na adsorpciju iz otopine. Opisuje neidealnu i povratljivu adsorpciju. Nije ograničena na jednoslojnu adsorpciju

već se može primijeniti na višeslojnu adsorpciju na heterogenoj površini, koja se sastoji od mjesta različitog adsorpcijskog potencijala. Freundlichova izoterma je posebno valjana za niske koncentracije.

Freundlichova adsorpcijska izoterma je definirana sljedećom jednačbom:<sup>10</sup>

$$q_e = K_F \times (c_e)^\beta \quad (1.2.)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog nikla u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>,

$c_e$  - ravnotežna koncentracija nikla u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>,

$K_F$  - konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta),

$\beta$  - konstanta (pokazatelj adsorpcijske „povoljnosti“).

### 1.3.3. Redlich-Petersonova izoterma

Redlich-Petersonova izoterma je troparametarska hibridna izoterma Langmuirove i Freundlichove izoterme. Sadrži tri parametra:  $K$ ,  $M$  i  $\beta$ . Prvi visokim koncentracijama približava se Freundlichovoj izotermi (kada eksponent  $\beta$  teži nuli), a pri niskim koncentracijama Langmuirovoj izotermi (kada eksponent  $\beta$  teži jedinici).<sup>10</sup> Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma je definirana sljedećom jednačbom:<sup>10</sup>

$$q_e = \frac{K_{RP} \times c_e \times M}{1 + (K \times c_e)^\beta} \quad (1.3.)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog nikla u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>,

$c_e$  - ravnotežna koncentracija nikla u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>,

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>,

$K_{RP}$  - konstanta,

$\beta$  - konstanta; faktor heterogenosti.

### 1.3.4. Sipsova izoterma

Sipsova izoterma je kombinacija Langmuirove i Freundlichove izoterme. Pri niskim koncentracijama adsorbata reducira se na Freundlichovu izotermu, a pri visokim

koncentracijama predviđa jednodimenzionalni adsorpcijski kapacitet kao i Langmuirova izoterma.<sup>10</sup>

Sipsova adsorpcijska izoterma je definirana sljedećom jednačbom:<sup>10</sup>

$$q_e = \frac{(K_S \times c_e)^\beta \times M}{1 + (K \times c_e)^\beta} \quad (1.4.)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog nikla u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>,

$c_e$  - ravnotežna koncentracija nikla u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>,

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>,

$K_S$  - konstanta,

$\beta$  - konstanta; faktor heterogenosti.

### 1.3.5. Tothova izoterma

Tothova izoterma je korisna pri opisivanju heterogenih adsorpcijskih sustava. Sadrži sljedeće parametre:  $K$ ,  $M$  i  $\beta$ . Parametar  $\beta$  može poprimiti vrijednost 1 i tada se izoterma reducira u Langmuirov oblik.<sup>10</sup>

Izoterma je definirana sljedećom jednačbom:<sup>10</sup>

$$q_e = \frac{M \times c_e}{[K_T^\beta \times c_e^\beta]^{\frac{1}{\beta}}} \quad (1.5.)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog nikla u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>,

$c_e$  - ravnotežna koncentracija nikla u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>,

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>,

$K_T$  - konstanta,

$\beta$  - konstanta; faktor heterogenosti.

## 1.4. TEŠKI METALI

Teški metali definirani su kao metali sa specifičnom težinom većom od  $5 \text{ g cm}^{-3}$  koji izazivaju ozbiljne toksikološke simptome i u manjim koncentracijama. Teški metali su još uvijek jedan od najvažnijih problema u okolišu.<sup>11</sup>

U teške metale spadaju krom (Cr), arsen (As), nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), molibden (Mo), živa (Hg), željezo (Fe) i talij (Tl).

Razlikuju se:<sup>11</sup>

- esencijalni teški metali (Zn, Cu, Ni, Fe) – neophodni za ljudski organizam, u većim koncentracijama su i oni štetni,
- neesencijalni teški metali (Cd, As, Pb, Hg) – otrovni i štetno djeluju na organizam.

Prisutnost teških metala u tlu je posljedica prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni izvori teških metala u tlu su, pored matičnih stijena i vulkanske erupcije, morski aerosoli i šumski požari. Antropogeni unos teških metala u tlo obuhvaća široku lepezu aktivnosti čovjeka:<sup>12</sup>

1. proizvodnja energije i goriva,
2. rudarstvo, metalurgija i industrija (eksploatacija i obrada ruda, elektronika, boje),
3. transportni sustavi (sagorijevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija),
4. urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja),
5. vojne aktivnosti (ratovi, poligoni),
6. recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina),
7. poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje).

U Republici Hrvatskoj najveći udio u emisiji Pb (42,7%) i Se (84,4%) imaju proizvodni procesi (Državni zavod za statistiku RH, 2010.), izgaranje u termoenergetskim objektima u emisiji As (59,4%) i Cr (48,4%), izgaranje u industriji u emisiji Ni (59,3%), Hg (43,2%) i Cd (39,4%).<sup>12</sup>

## 1.5. NIKAL

Nikal, oznaka Ni, je kemijski element 10. skupine periodnog sustava elemenata. Spada u skupinu prijelaznih metala.



**Slika 1.3** Nikal u prirodnom obliku<sup>13</sup>

Kao što se vidi na slici 1.3 nikal je metal srebrnkasto bijele boje. Plastičan je, žilav i teško taljiv metal. Postupcima plastične deformacije može se obrađivati u folije, cijevi i vrpce. Slabo je feromagnetičan u rasponu od sobne temperature do 340°C. Otporan je na koroziju u različitim sredinama te na djelovanje atmosferskih plinova (na zraku sporo oksidira), vode, halogenih elemenata i sumpora na sobnoj temperaturi, a zagrijavanjem mu se reaktivnost povećava. Otporan je prema lužinama sve do 500°C, u neoksidirajućim kiselinama se otapa vrlo sporo, a u razrijeđenim oksidirajućim kiselinama brzo.<sup>13</sup>

Osnovna svojstva nikla su prikazana u tablici 1.3.

**Tablica 1.3** Osnovna svojstva nikla<sup>13</sup>

| Svojstvo                       | Vrijednost                                                                 |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Atomski broj                   | 28                                                                         |
| Atomska masa                   | 58,71g mol <sup>-1</sup>                                                   |
| Gustoća                        | 8 908 kg m <sup>-3</sup> , pri standardnom tlaku i temperaturi             |
| Talište                        | 1 455°C                                                                    |
| Vrelište                       | 2 913°C, pri standardnom tlaku                                             |
| Toplina taljenja               | 17,48 kJ mol <sup>-1</sup>                                                 |
| Toplina isparavanja            | 377,5 kJ mol <sup>-1</sup>                                                 |
| Specifični toplinski kapacitet | 26,07 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> , pri stalnom tlaku ili volumenu |

### 1.5.1. Spojevi nikla

Nikal može stvarati spojeve u kojima ima oksidacijski broj 0, +1, +2, +3 i +4. Međutim, najveći broj njegovih spojeva ima oksidacijski broj +2. Spojevi u kojima je trovalentan, malobrojni su i nestabilni. Nikal tvori komplekse u oksidacijskim stanjima +6, +4, +3, +1 i 0.<sup>14</sup>

Niklovi(II) halogenidi ( $\text{NiF}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{NiI}_2$ ) kristalizacijom iz vodenih otopina lako daju tetrahidrate, a najznačajniji je  $\text{NiCl}_2$  koji se upotrebljava kao katalizator tj. prenositelj klora u reakcijama u kojima sudjeluje klor ili klorovodik.<sup>14</sup>

Niklov(II) hidroksid ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) nastaje dodatkom lužine otopini koja sadrži ione  $\text{Ni}^{2+}$  kao voluminozni talog zelene boje. Žarenjem iznad  $230^\circ\text{C}$  prelazi u niklov(II) oksid, a oksidacijom s bromom ili hipokloritom daje hidratizirani niklov(III) oksid. Otapa se u kiselinama dajući razne soli. Upotrebljava se u alkalijским akumulatorima.<sup>14</sup>

Niklov(II) karbonat ( $\text{NiCO}_3$ ) je higroskopan spoj. Dodatkom karbonatnih iona otopini koja sadrži  $\text{Ni}^{2+}$  taloži se niklov(II) hidroksikarbonat ( $2\text{NiCO}_3 \times 3\text{Ni(OH)} \times 24\text{H}_2\text{O}$ ) koji se u prirodi javlja kao mineral zaratit.<sup>14</sup>

Niklov(II) nitrat ( $\text{Ni(NO}_3)_2$ ) ima zlatnožute, jako higroskopne kristale dobro topljive u vodi. Upotrebljava se kao katalizator i polazna sol u proizvodnji akumulatora.<sup>14</sup>

Niklov(II) oksid ( $\text{NiO}$ ) se u prirodi javlja u obliku minerala bunzenita. S ugljikom i vodikom se lako reducira do čistog nikla. Upotrebljava se u keramičkoj industriji (proizvodnja emajla i boja), za proizvodnju katalizatora i kao poluvodič.<sup>14</sup>

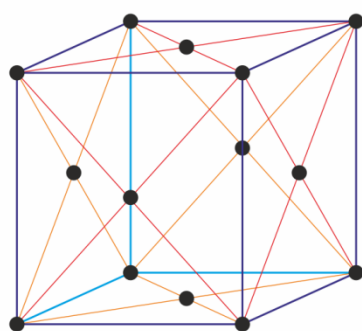
Niklov(II) sulfat ( $\text{NiSO}_4$ ) upotrebljava se za elektrolitičko niklovanje drugih metala, za dobivanje katalizatora i u industriji akumulatora.<sup>14</sup>

Niklov(III) oksihidrat ( $\text{NiOOH}$ ) je crni talog nastao oksidacijom  $\text{Ni(OH)}_2$  hipokloritom u lužnatom mediju. Može se dobiti i anodnom oksidacijom. Ova reakcija se koristi u Edisonovom ili alkalijском akumulatoru (Fe-Ni akumulatori).<sup>14</sup>

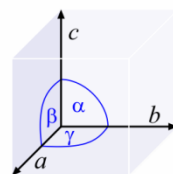
### 1.5.2. Legure nikla

Glavno obilježje legura na bazi nikla je plošno centrirana kubična kristalna struktura (slika 1.4). To znači da kod njih ne dolazi do prijelaza žilavog u krhak prijelom sa sniženjem temperature pa se mogu nazvati žilavim materijalima. Razvijene su radi njihove otpornosti na koroziju i otpornosti pri visokim temperaturama. Niklove legure zadržavaju dobru vlačnu čvrstoću i otpornost na puzanje do temperature  $0,7 \times T_t$ .

Superlegure su višekomponentni sustavi na osnovi nikla i kobalta s visokim udjelom kroma i manjim udjelima molibdena i volframa te titana i aluminija. Legure su sposobne za kratkotrajan rad do oko 1400°C i služe za izradu: zrakoplovnih plinskih turbina, brodskih turbina, lokomotivskih turbina, postrojenja za proizvodnju nafte i sl.<sup>15</sup>



KRISTALNA REŠETKA  
plošno centrirana kubična



$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**Slika 1.4** Plošno centrirana kubična kristalna struktura<sup>17</sup>

Legure nikla se dijele na:<sup>15-16</sup>

1. komercijalno čisti nikal (npr. Nikal 200\*) - sadrže preko 99% Ni,
2. legure nikla i bakra (npr. Monel 400\*) - sadrže oko 30% Ni,
3. legure nikla, kroma i željeza:
  - hladno očvrstive; 15-22% Cr i do 46% Fe (npr. Incoloy, Hastelloy\*)
  - toplo očvrstive; očvrstive precipitacijskim očvrstnućem (npr. Nimonic\*).

### 1.5.3. Upotreba nikla

Zbog velike otpornosti na koroziju nikal se upotrebljava za izradu opreme za prehrambenu i kemijsku industriju, konstrukcijskih dijelova u brodogradnji, metalnog kovanog novca, posuda te za prekrivanje površina mnogih metala elektrolitičkim niklovanjem (aluminija, magnezija i željeza, odnosno čelika).<sup>16</sup>

Nikal se koristi i za izradu nakita (slika 1.5), pribora za jelo, za žice električnih gitara i dijelove mikrofona. Koristi se i u elektroničkoj industriji, npr. za dijelove sustava punjivih baterija (NiMH baterije). Upotreba nikla godišnje raste za otprilike 4% te je jedan od najčešće recikliranih materijala.<sup>16</sup>

---

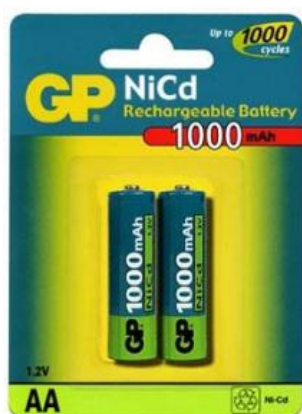
\*

komercijalni nazivi legura nikla

Vrši se reciklaža Ni-Cd baterija odnosno akumulatora (slika 1.6).



*Slika 1.5 Nakit od nikla<sup>18</sup>*



*Slika 1.6 Ni-Cd baterija te punjivi akumulator<sup>19-20</sup>*

#### **1.5.4. Važnost i toksičnost nikla**

Dnevna potreba odraslog čovjeka za niklom je od 300 do 700 µg. Istraživanja pokazuju da ga ima u krvi i u tkivima na jednoj postojanoj razini i da je povezan s DNA i RNA u fiziološki značajnim iznosima. Smatra se da je nikal potreban za normalan rast i reprodukciju. Ima ulogu i u modulaciji imunološkog sustava i razvoju mozga. Kod alergijski osjetljivih ljudi, koji su s njim u kontaktu, moguća je iritacija kože.<sup>21</sup> Smatra se da je 10-20% ljudi osjetljivo na nikal.<sup>22</sup> Rijetko se događa da se višak nikla unese prehranom u organizam.<sup>22</sup>

Kronično izlaganje niklu, prvenstveno udisanjem njegove prašine, već u malim dozama može izazvati rak. Kod radnika izloženih spojevima nikla u obliku prašine veća je incidencija raka respiratornih putova, posebno nazalnih sinusa i pluća. Nikal oslobođen izgaranjem duhana jedan je od mnogobrojnih karcinogena duhanskog dima.<sup>21</sup>

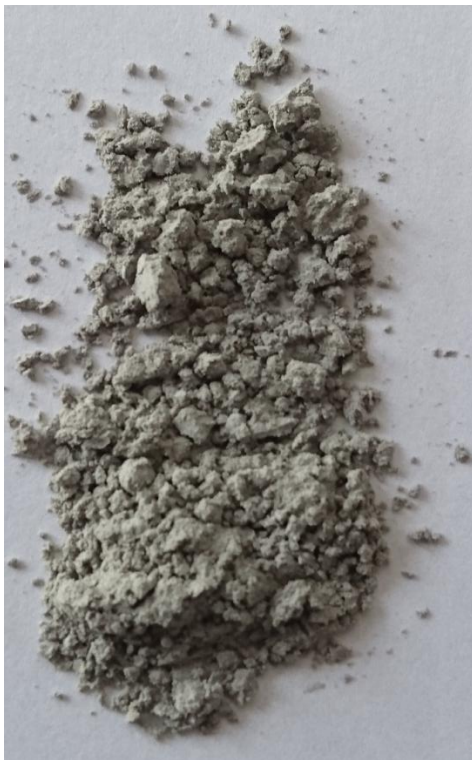
Ostali problemi koji se javljaju uslijed viška nikla u organizmu su: slab razvoj kosti, smanjenje otpornosti organizma na infekcije, kratak dah, glavobolja, mučnina i povraćanje.<sup>22</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- Leteći pepeo klase F promjera čestica  $< 45 \mu\text{m}$  (slika 2.1)



*Slika 2.1 Leteći pepeo klase F*

- Niklov(II) nitrat heksahidrat:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (slika 2.2)



*Slika 2.2 Niklov(II) nitrat heksahidrat<sup>23</sup>*

## 2.2. INSTRUMENTI

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



*Slika 2.3 Vodena kupelj s trešnjom*

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



*Slika 2.4 Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201*

### 2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija

data :=

|   | 0 | 1     | 2                 |
|---|---|-------|-------------------|
| 0 | 0 | 1.45  | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| 1 | 0 | 2.54  | 0.014             |
| 2 | 0 | 5.25  | 0.029             |
| 3 | 0 | 10.08 | 0.052             |
| 4 | 0 | 14.8  | 0.076             |
| 5 | 0 | 18.22 | 0.095             |
| 6 | 0 | 33    | 0.171             |
| 7 | 0 | 48.47 | 0.247             |
| 8 |   |       |                   |
| 9 |   |       |                   |

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

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

Linearna regresija

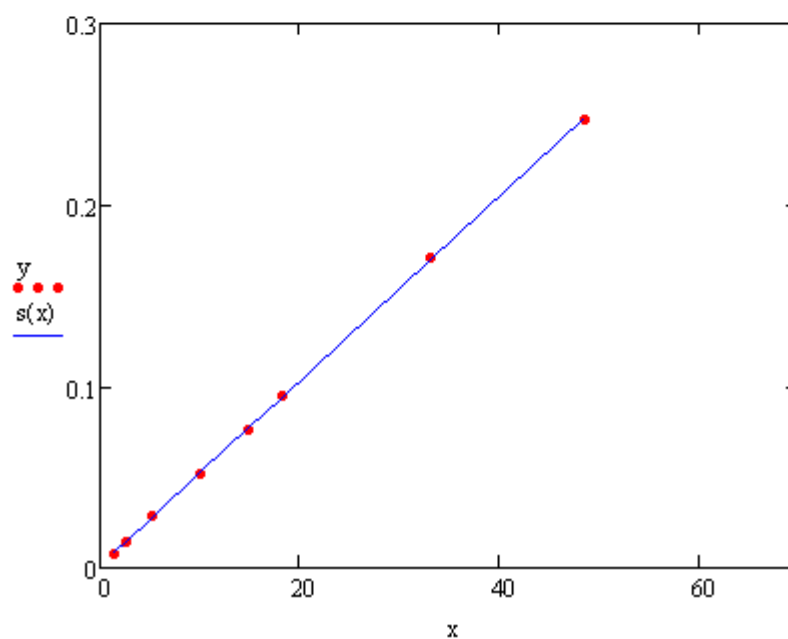
sjeciste  $b_0 := \text{intercept}(x, y)$

$b_0 = 0.0013$

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

$b_1 = 0.0051$

$s(x) := 0.0013 + 0.0051 \cdot x$



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

## 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Uzorak letećeg pepela klase F se najprije usitni u tarioniku s tučkom, a potom se prosije vibracijskom tresilicom na veličinu čestica manju od 45  $\mu\text{m}$ .

Vodene otopine niklovih iona pripremljene su otapanjem  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u destiliranoj vodi. Pripremljeno je pet otopina niklovih iona različitih početnih koncentracija: 1,706  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 3,078  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 8,373  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 15,235  $\text{mmol dm}^{-3}$  te 25,235  $\text{mmol dm}^{-3}$ . U svaki reaktor je dodano 0,1  $\text{dm}^{-3}$  otopine teškog metala te 2,5 g letećeg pepela klase F. Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 298 K i brzini okretaja od 150  $\text{okr min}^{-1}$ , u trajanju od 72 h. Nakon uspostave ravnoteže, uzima se uzorak koji se centrifugira i filtrira. Mjerenje ravnotežne koncentracije niklovih iona izvršeno je na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 393 nm.

### 2.3.1. Količina adsorbiranih niklovih iona na letećem pepelu klase F

Količina adsorbiranih niklovih iona na letećem pepelu klase F,  $q_e$ , se izračuna kao razlika početne koncentracije niklovih iona i koncentracije niklovih iona nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (2.1.)$$

gdje je:

$c_0$  – početna koncentracija niklovih iona u otopini,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$c_e$  – ravnotežna koncentracija niklovih iona u otopini,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$V$  – volumen otopine,  $\text{dm}^3$

$m$  – masa letećeg pepela klase F, g.

Učinkovitost adsorpcije niklovih iona na letećem pepelu klase F izračunata je prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (2.2.)$$

## 2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA

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

Količina niklovih iona koja se adsorbirala na letećem pepelu klase F ( $q_e$ ) izračuna se preko početne koncentracije niklovih iona ( $c_0$ ) i ravnotežne koncentracije niklovih iona u otopini ( $c_e$ ) (iz eksperimentalnih podataka) pomoću jednadžbe (2.1.). Preko podataka za  $q_e$  i  $c_e$  izvršeno je testiranje na različitim modelima adsorpcijskih izoterma, jednadžbe (1.3.) – (1.5.), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Za procjenu slaganja odabranih modela izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima korištena je srednja relativna pogreška (AARD):

$$AARD (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_e - y_t}{y_e} \right| \quad (2.3.)$$

gdje je:

$n$  – broj eksperimentalnih točaka,

$y_e$  – eksperimentalni podatak,

$y_t$  – vrijednost dobivena modelom.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE NIKLOVIH IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA

pocetne :=

|   | 0     | 1 |
|---|-------|---|
| 0 | 0.01  |   |
| 1 | 0.017 |   |
| 2 | 0.044 |   |
| 3 | 0.079 |   |
| 4 | 0.13  |   |
| 5 |       |   |
| 6 |       |   |

apsorbancije za izračun početnih  
koncentracija niklovih iona

po := pocetne<sup><0></sup>

$$c0 := \frac{po - b_0}{b_1}$$

$$c0 = \begin{pmatrix} 1.706 \\ 3.078 \\ 8.373 \\ 15.235 \\ 25.235 \end{pmatrix}$$

početne koncentracije niklovih  
iona u otopini (mmol dm<sup>-3</sup>)

### 3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE NIKLOVIH IONA U OTOPINI NAKON 72 SATA POMOĆU MATHCADA

ravnotezne6 :=

|   | 0                     | 1 |
|---|-----------------------|---|
| 0 | 1.51·10 <sup>-3</sup> |   |
| 1 | 5.8·10 <sup>-3</sup>  |   |
| 2 | 0.039                 |   |
| 3 | 0.076                 |   |
| 4 | 0.127                 |   |
| 5 |                       |   |
| 6 |                       |   |

apsorbancije za izračun ravnotežnih  
koncentracija niklovih iona (mmol dm<sup>-3</sup>)

rav6 := ravnotezne6<sup><0></sup>

$$ce := \frac{rav6 - b_0}{b_1}$$

$$ce = \begin{pmatrix} 0.041 \\ 0.882 \\ 7.392 \\ 14.647 \\ 24.647 \end{pmatrix}$$

koncentracije niklovih iona u  
otopini u ravnoteži (mmol dm<sup>-3</sup>)

### 3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE NIKLOVIH IONA ADSORBIRANIH NA LETEĆEM PEPELU KLASSE F POMOĆU MATHCADA

Količina adsorbiranih niklovihi iona na letećem pepelu klase F se računa prema jednađbi (2.1.).

$$q_e = \begin{pmatrix} 0,067 \\ 0,088 \\ 0,039 \\ 0,024 \\ 0,024 \end{pmatrix}$$

količina niklovihi iona adsorbiranihi na letećem pepelu klase F (mmol g<sup>-1</sup>)

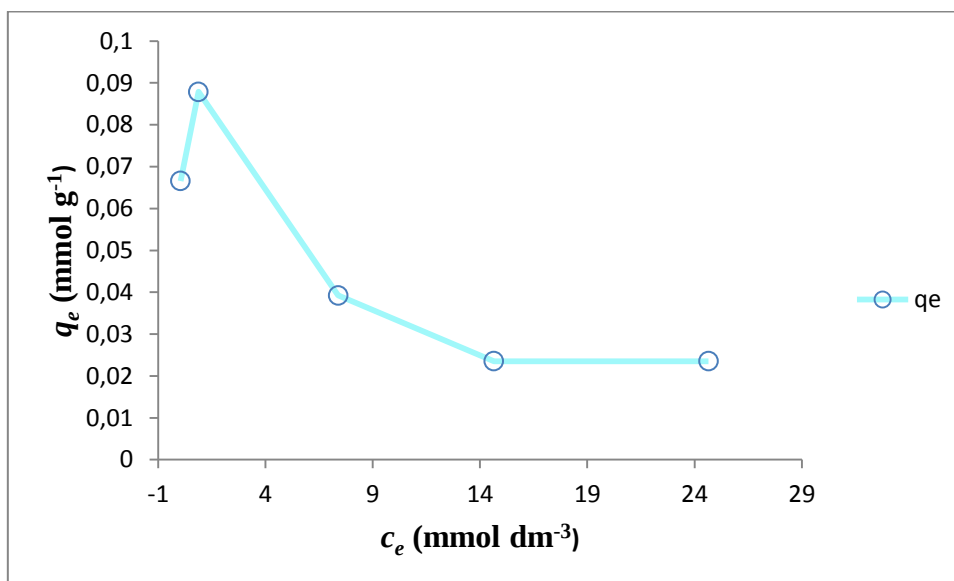
U tablici 3.1 su prikazani eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početna koncentracija niklovihi iona ( $c_0$ ), ravnotežna koncentracija niklovihi iona ( $c_e$ ) i količina niklovihi iona adsorbiranihi na letećem pepelu klase F ( $q_e$ ). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 298 K, brzini okretaja od 150 okr min<sup>-1</sup> i trajanju od 72 h.

**Tablica 3.1** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 298 K, 150 okr min<sup>-1</sup> i  $t = 72$  h

|                                |       |       |       |        |        |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| $c_0$ (mmol dm <sup>-3</sup> ) | 1,706 | 3,078 | 8,373 | 15,235 | 25,235 |
| $c_e$ (mmol dm <sup>-3</sup> ) | 0,041 | 0,882 | 7,392 | 14,647 | 24,647 |
| $q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )  | 0,067 | 0,088 | 0,039 | 0,024  | 0,024  |

### 3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH NIKLOVIH IONA

Slika 3.1 prikazuje ovisnost ravnotežne količine adsorbiranih niklovih iona ( $q_e$ ) na letećem pepelu klase F o ravnotežnoj koncentraciji niklovih iona u otopini ( $c_e$ ) dok je u tablici 3.2 prikazana učinkovitost adsorpcije niklovih iona na letećem pepelu klase F izračunata prema jednadžbi (2.2.).



**Slika 3.1** Ravnotežna koncentracija niklovih iona u otopini u ovisnosti o količini niklovih iona adsorbiranih na letećem pepelu klase F

**Tablica 3.2** Uspješnost uklanjanja niklovih iona primjenom letećeg pepela klase F

| Koncentracija<br>otopine<br>(mmol dm <sup>-3</sup> ) | Uspješnost<br>uklanjanja<br>(%) |
|------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1,706                                                | 97,567                          |
| 3,078                                                | 71,371                          |
| 8,373                                                | 11,716                          |
| 15,235                                               | 3,860                           |
| 25,235                                               | 2,330                           |

Na slici 3.1 se uočava lagani porast količine adsorbiranih niklovih iona na letećem pepelu klase F ( $q_e$ ) s porastom ravnotežne koncentracije niklovih iona u otopini ( $c_e$ ) do određene vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije niklovih iona na letećem pepelu klase F pri zadanim uvjetima (298 K, 150 okr min<sup>-1</sup>, 72 h) i ona iznosi  $q_{max} = 0,088 \text{ mmol g}^{-1}$ . Maksimalni kapacitet adsorpcije niklovih iona postiže se već pri koncentraciji od 3,078 mmol dm<sup>-3</sup>.

Nakon postizanja maksimalnog kapaciteta adsorpcije iona teškog metala dolazi do naglog pada količine adsorbiranih niklovih iona sve dok se u konačnici količina adsorbiranih niklovih iona ne ustali pri višim ravnotežnim koncentracijama vodene otopine teškog metala te predstavlja ravnotežnu količinu niklovih iona koja se može adsorbirati na letećem pepelu klase F,  $q_e = 0,024 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Iz tablice 3.2 se iščitava da je uspješnost uklanjanja niklovih iona na letećem pepelu klase F najbolja za najnižu odabranu koncentraciju te iznosi  $\approx 98\%$ . Povećanjem početne koncentracije vodene otopine niklovih iona uspješnost uklanjanja niklovih iona značajno opada što posebice dolazi do izražaja za početne koncentracije veće od 8 mmol dm<sup>-3</sup>.

### 3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Različite adsorpcijske izoterme se koriste za opisivanje adsorpcijske ravnoteže. Testiranje modela izoterme s eksperimentalnim podacima dobije se usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izotermi, jednačbe (1.1.) – (1.5.).

Usporedbom modela izotermi s eksperimentalno dobivenim podacima samo je Freundlichova izoterma pokazala "prividno" slaganje. Svi ostali modeli izotermi su pokazali jako loše slaganje.

#### Primjer proračuna Freundlichove izoterme

```

n := 5
i := 1..n
ce_i :=      qe_i :=


|        |       |
|--------|-------|
| 0.041  | 0.067 |
| 0.882  | 0.088 |
| 7.392  | 0.039 |
| 14.647 | 0.024 |
| 24.647 | 0.024 |



K := 0.1      β := 0.1
Given


$$\frac{d}{dK} \sum_{i=1}^n \left[ q_{e,i} - \left[ K \cdot (ce_i)^\beta \right] \right]^2 = 0$$



$$\frac{d}{d\beta} \sum_{i=1}^n \left[ q_{e,i} - \left[ K \cdot (ce_i)^\beta \right] \right]^2 = 0$$

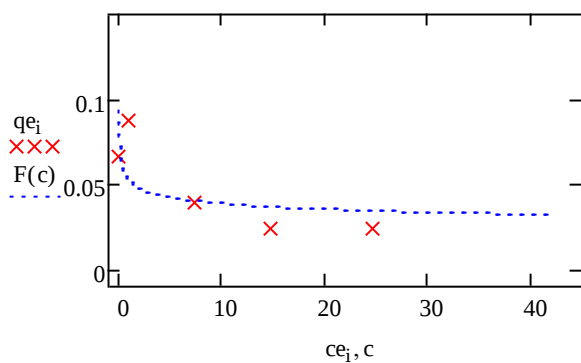

Minerr(K,β) =  $\begin{pmatrix} 0.052 \\ -0.127 \end{pmatrix}$ 

K := 0.052      β := -0.127

c := 0,0.01..42

F(c) := K · cβ

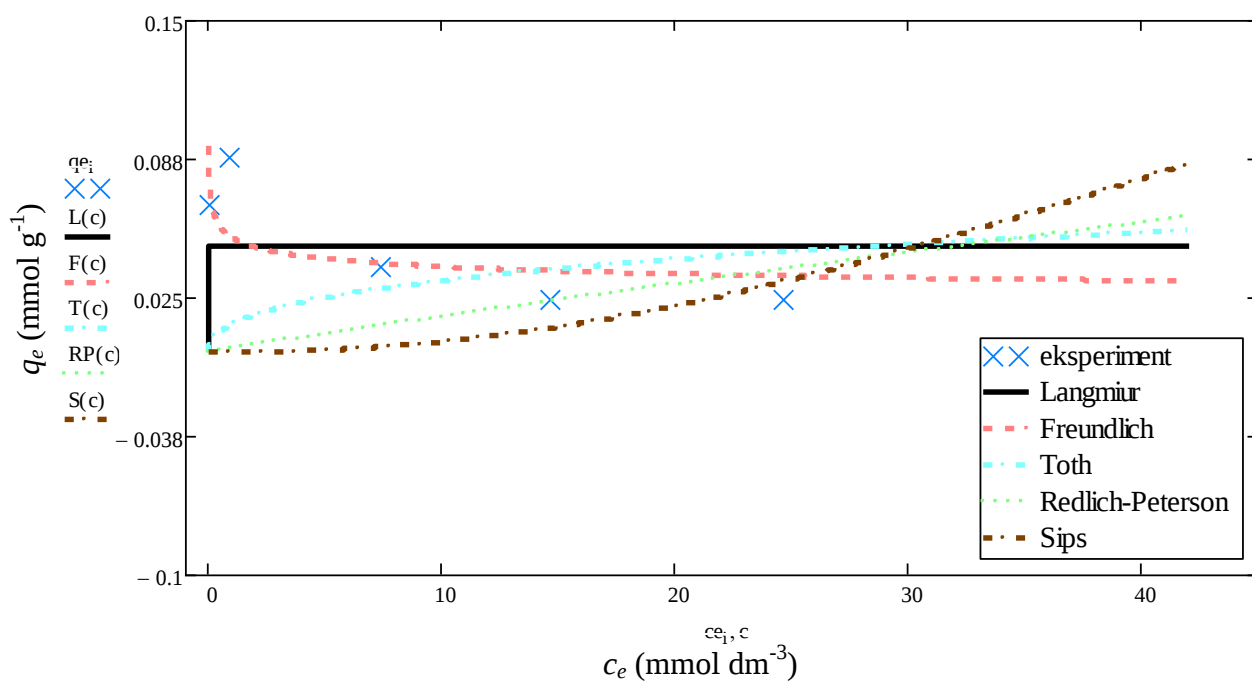
```



$$\text{AARD} := \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{(qe_i) - z_i}{qe_i} \right| \cdot 100$$

$$\text{AARD} = 31.6246$$

Na slici 3.2 je prikazano slaganje svih odabranih modela izoterma (Langmuirova, Freundlichova, Redlich-Petersonova, Sipsova i Tothova) s eksperimentalnim podatcima.



**Slika 3.2** Slaganje odabranih izoterma za prikaz adsorpcije

niklovih iona na letećem pepelu klase F s eksperimentalnim podatcima

**Tablica 3.3** Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametar slaganja eksperimentalnih podataka s modelima

| izoterma                       | parametar | 298 K; N=150 okr min <sup>-1</sup> ; t=72 h |
|--------------------------------|-----------|---------------------------------------------|
| <b>Eksperimentalni podatak</b> | $q_{max}$ | 0,088                                       |
| <b>Langmuirova</b>             | $K_L$     | $2,583 \times 10^{-3}$                      |
|                                | $M$       | 0,048                                       |
|                                | AARD      | 59,514                                      |
| <b>Freundlichova</b>           | $K_F$     | 0,052                                       |
|                                | $\beta$   | -0,127                                      |
|                                | AARD      | 31,625                                      |
| <b>Tothova</b>                 | $K_T$     | 48,511                                      |
|                                | $M$       | 15,424                                      |
|                                | $\beta$   | 0,078                                       |
|                                | AARD      | 70,658                                      |
| <b>Redlich-Petersonova</b>     | $K_{RP}$  | $1,107 \times 10^{-3}$                      |
|                                | $M$       | 1,908                                       |
|                                | $\beta$   | 0,261                                       |
|                                | AARD      | 65,354                                      |
| <b>Sipsova</b>                 | $K_S$     | $9,429 \times 10^{-5}$                      |
|                                | $M$       | 0,374                                       |
|                                | $\beta$   | 2,153                                       |
|                                | AARD      | 76,092                                      |

gdje su:

$K_L, K_F, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$  - konstante

AARD - srednja relativna pogreška

$M$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g<sup>-1</sup>.

Iz slike 3.2 se uočava jako loše slaganje odabranih adsorpcijskih izoterma s eksperimentalnim podatcima. Na prvi pogled bi se možda moglo i pomisliti kako Freundlichova izoterma pokazuje "koliko-toliko" dobro slaganje, međutim, to je samo "prividno". Za procjenu kvalitete slaganja modela s eksperimentalnim podatcima se trebaju uzeti u obzir i parametri navedeni u tablici 3.3 u kojoj su prikazane vrijednosti testiranih konstanti i statističkog parametra slaganja eksperimentalnih podataka s

modelima, odnosno jednadžbama (1.1.) – (1.5.). Upravo se iz tih parametara uočava kako je dobivena negativna vrijednost za Freundlichovu konstantu  $\beta$  (pokazatelj adsorpcijske "povoljnosti"). Vrijednosti  $\beta$  se kreću od 0 pa na više što znači da ni ovaj model izoterme nije dobar. Ukoliko je vrijednost  $\beta$  niža od 0,1 adsorpcijska izoterma se približava nepovratnoj adsorpciji i ne slijedi Henryev zakon za niske koncentracije te nije dobra za opisivanje adsorpcijskih podataka.<sup>10</sup>

Vrijednosti dobivene za srednju relativnu pogrešku (AARD) potvrđuju loše slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima izoterme. Vrijednosti se kreću od 31,625% (za Freundlichovu izotermu) do 76,092% (za Sipsovu izotermu.) Potrebno je pri tome naglasiti da je model valjan ukoliko AARD ne iznosi više od 5%.

S obzirom da niti jedan od odabranih modela izoterme ne pokazuje dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima nemoguće je procijeniti o kojoj vrsti adsorpcije se radi.

#### **4. ZAKLJUČAK**

Ispitivana je adsorpcija niklovih iona iz otopina niklova(II) nitrata heksahidrata, različitih početnih koncentracija ( $1,706 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $3,078 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $15,235 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $25,235 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na letećem pepelu klase F u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 298 K, brzina okretaja od  $150 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od 72 h.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Količina adsorbiranih niklovih iona na letećem pepelu klase F,  $q_e$ , raste s povećanjem ravnotežne koncentracije niklovih iona u otopini do maksimalne vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni adsorpcijski kapacitet i za dane uvjete rada iznosi  $q_{max} = 0,088 \text{ mmol g}^{-1}$ . Nakon te vrijednosti dolazi do naglog pada i u konačnici do uspostave stalne vrijednosti ravnotežne količine adsorbiranih niklovih iona koja predstavlja ravnotežnu količinu adsorbiranih niklovih iona koja se može adsorbirati na letećem pepelu klase F,  $q_e = 0,024 \text{ mmol g}^{-1}$ .
- Uspješnost adsorpcije niklovih iona na letećem pepelu klase F značajno opada s porastom početne koncentracije niklovih iona u otopini.
- Niti jedna od odabranih adsorpcijskih modela izoterma ne pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima te je nemoguće provesti zaključak o kojoj vrsti adsorpcije se radi.

## **5. LITERATURA**

1. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu (2014) str. 190-207.
2. URL:<http://wisconsinwatch.org/2014/12/beneficial-reuse-of-coal-ash-could-contaminate-drinking-water-statewide/> (26.05.2017.)
3. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Termoelektrane> (27.05.2017.)
4. M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, Prog. Energy. Comb. Sci. **36** (2010) 327-363
5. J. L. Alonso, K. Wesche, Fly ash in concrete Properties and Performance, K. Wesche (ur.), London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras USA, 1991.
6. M. N. Mužek, Sinteza geopolimera iz letećeg pepela i njegova primjena kao adsorbensa, Doktorski rad, Zagreb, 2014.
7. M. Šimunac, Ravnoteža adsorpcije bakra na letećem pepelu klase F (T=308K), Kemijsko-tehnološki fakultet, Diplomski rad, Split, 2014.
8. URL: <http://www.pbf.unizg.hr> (02.06.2017.)
9. URL: <http://www.fkit.unizg.hr> (02.06.2017.)
10. R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, Korean J. Chem. Eng. **32** (2015) 787-799.
11. URL:<http://www.sumari.hr/sumlist/pdf/201601470.pdf> (28.06.2017.)
12. URL:[http://www.sa.agr.hr/pdf/2012/sa2012\\_p0002.pdf](http://www.sa.agr.hr/pdf/2012/sa2012_p0002.pdf) (28.06.2017.)
13. URL:<http://www.hr.wikipedia.org/wiki/Nikal> (05.07.2017.)
14. URL:<http://www.pse.pbf.hr> (10.07.2017.)
15. URL:<http://proizvodno-strojarstvo.blogspot.in/2011/07//nikal-i-niklovelegure.html> (15.07.2017.)
16. J. Radić: Mikrostrukturna analiza zavarenog spoja Ni-Cd legure, fakultet strojarstva i brodogradnje, završni rad, Zagreb, 2012.
17. URL:<http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=plošno+centrirana+kubična+rešetka> (22.07.2017.)
18. URL:[http://www.imgrum.org/user/indiashop\\_pancevo/2257812205/1194211639442963153\\_2257812205](http://www.imgrum.org/user/indiashop_pancevo/2257812205/1194211639442963153_2257812205) (25.08.2017.)
19. URL:<https://kutak006.wordpress.com/2011/06/09/nikal-i-zivotna-sredina/> (26.08.2017.)
20. URL:[http://www.autoblog.hr/images/uploads/3314/akumulator\\_\\_clanak-prva.jpg](http://www.autoblog.hr/images/uploads/3314/akumulator__clanak-prva.jpg) (28.08.2017.)
21. URL:<http://www.zzjzpg2.hr/nzl/56/minerali-u-prehrani.htm> (05.09.2017.)

22. A. Hadžić: Minerali u ishrani, Sarajevo, 2013. str.109-118
23. URL:[https://zh.wikipedia.org/wiki/File:Ni\(NO3\)2\\_hexahydrate\\_edit.jpg](https://zh.wikipedia.org/wiki/File:Ni(NO3)2_hexahydrate_edit.jpg)  
(14.09.2017.)