Ispitivanje mehanizma prijenosa tvari i utjecaja aksijalne disperzije na vezanje Cd(II) i Zn(II) iz binarne vodene otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita

Sabljo, Kristina

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:167:348847

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

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

KRISTINA SABLJO
Matični broj: 164

Split, listopad 2017.

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

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

KRISTINA SABLJO
Matični broj: 164

Split, listopad 2017.

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

INVESTIGATION OF THE MASS TRANSFER MECHANISM AND IMPACT OF AXIAL DISPERSION ON THE REMOVAL OF Cd(II) AND Zn(II) FROM BINARY AQUEOUS SOLUTION ONTO FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE

DIPLOMA THESIS

KRISTINA SABLJO
Parent number: 164

Split, October 2017

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 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Dr. sc. Ivona Nuić

ISPITIVANJE MEHANIZMA PRIJENOSA TVARI I UTJECAJA AKSIJALNE DISPERZIJE NA VEZANJE Cd(II) I Zn(II) IZ BINARNE VODENE OTOPINE NA NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA

Kristina Sabljo, Matični broj: 164

Sažetak: Ispitan je proces uklanjanja kadmija i cinka postupkom u koloni iz binarne ekvimolarne vodene otopine ukupne početne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L pri protocima od Q = 1, 2 i 3 mL/min. Provedena su tri radna ciklusa i tri ciklusa regeneracije na istom uzorku zeolita visine sloja od 8 cm. Iz eksperimentalnih rezultata nacrtane su krivulje proboja i krivulje regeneracije, izračunati su karakteristični parametri te je utvrđena učinkovitost procesa. Povećanjem protoka otopine proboj i iscrpljenje se pojavljuju ranije, smanjuje se kapacitet zeolita i efikasnost kolone. Prirast ukupne količine (Cd+Zn) iona vezanih na zeolitu linearno raste od početka eksperimenta nakon čega se počinje smanjivati (točka infleksije) što ukazuje na promjenu mehanizma koji kontrolira ukupnu brzinu procesa. Primjenom Advekcijsko-disperzijsko-reakcijskog modela (ADR) izračunat je koeficijent aksijalne disperzije, D_L, pomoću kojega je izračunat koeficijent prijenosa tvari, k_f kroz difuzijski granični sloj čestice zeolita. Utvrđeno je da je utjecaj aksijalne disperzije izraženiji za veće protoke otopine kroz sloj jer otopina zaobilazi dio čestica u zeolitnom sloju zbog nedovoljnog kontakta između otopine i zeolita. Najveća vrijednost k_f utvrđena je u točki proboja, a zatim opada prema točki iscrpljenja uslijed povećanja debljine difuzijskog graničnog sloja. Do područja infleksije brzinu procesa kontrolira prijenos tvari konvekcijom u tekućoj fazi, a nakon infleksije prijenos tvari difuzijom kroz česticu. Povećanjem protoka može se obraditi veći volumen otopine u kraćem vremenu, međutim protok postaje ograničavajući faktor jer uslijed njegova povećanja dolazi do pojave aksijalne disperzije koja dovodi do smanjenja efikasnosti kolone.

Ključne riječi: kadmij, cink, binarna vodena otopina, nepomični sloj zeolita, mehanizam prijenosa tvari, Advekcijsko-disperzijsko-reakcijski model

Rad sadrži: 50 stranica, 17 slika, 11 tablica, 25 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Dr. sc. Marija Ćosić, docent - predsjednik
2. Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik - član
3. Dr. sc. Ivona Nuić, znanstveni suradnik - član, mentor

Datum obrane: 31. listopada 2017.

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 Technology 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. 21

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate

INVESTIGATION OF THE MASS TRANSFER MECHANISM AND IMPACT OF AXIAL DISPERSION ON THE REMOVAL OF Cd(II) AND Zn(II) FROM BINARY AQUEOUS SOLUTION ONTO FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE

Kristina Sabljo, Parent number: 164

Abstract: Removal of cadmium and zinc from equimolar binary aqueous solution of total initial concentration of c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L has been investigated using the column process at the flow rates of Q = 1, 2 and 3 mL/min. Three service and three regeneration cycles were performed on the same zeolite bed with height of 8 cm. The experimental results are shown by breakthrough and regeneration curves, and the characteristic parameters have been calculated as well as removal efficiency. By increasing in flow rate, the breakthrough and exhaustion points occured earlier, while zeolite capacity and column efficiency decreased. The quantity of (Cd+Zn) ions increases linearly from the beginning of the experiment, after that decrease (inflection point) indicating a change in mechanism which controls the overall process rate. The Advection-Dispersion-Reaction (ADR) model was applied for calculation of the axial dispersion coefficient, D_L from which the mass transfer coefficient, k_f, through the diffusion boundary layer has been calculated. The impact of axial dispersion is more pronounced for higher flow rates because of the solution bypassing some of the zeolite particles due to insufficient contact between the solution and the zeolite layer. The highest value of k_f is observed in the breakthrough point, and then decreases to the exhaustion point due to increase in thickness of diffusion boundary layer. Up to inflection, the mass transfer by convection through the liquid phase controls the overall procces rate, and after that the mass transfer by diffusion through the boundary layer of the zeolite particle. By increasing in flow rate a larger volume of the solution can be treated in a shorter time, but the flow of the solution becomes a limiting factor because with its increase, an axial dispersion occurs which consequently results in a reduction of column efficiency.

Keywords: cadmium, zinc, binary aqueous solution, fixed zeolite bed, mass transfer mechanism, Advection-Dispersion-Reaction model

Thesis contains: 50 pages, 17 figures, 11 tables, 25 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marija Ćosić, Assistant Professor - Chair person
2. Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate - Member, supervisor

Defence date: 31st October 2017

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

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Ivone Nuić, poslijedoktorandice, u razdoblju od veljače 2017. do listopada 2017. godine.

Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ - NAZELLT IP-11-2013-4981.

Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Ivoni Nuić, poslijedoktorandici, na uloženom trudu i vremenu pri izradi ovog diplomskog rada, a ponajviše na strpljenju i dobrim savjetima.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji, posebice roditeljima na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom moga studiranja.

Kristina Sabljo

ZADATAK

1. Ispitati uklanjanje kadmijevih i cinkovih iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine ukupne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L postupkom u koloni ispunjenoj prirodnim slojem zeolita klinoptilolita visine, H = 8 cm pri protocima otopine od Q = 1, 2 i 3 mL/min.

2. Na temelju dobivenih rezultata nacrtati krivulje proboja, odrediti točke proboja i točke iscrpljenja. Iz krivulja proboja izračunati kapacitete u točki proboja i točki iscrpljenja te efikasnost kolone.

3. Nakon svakog radnog ciklusa provesti regeneraciju sloja zeolita otopinom natrijeva nitrata, c($NaNO_3$) = 176,5 mmol/L. Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata nacrtati krivulje regeneracije i izračunati količinu eluiranih kadmijevih i cinkovih iona te stupanj regeneracije.

4. Opisati dinamičko ponašanje procesa u koloni primjenom Advekcijsko-disperzijsko-reakcijskog (ADR) modela te odrediti matematički oblik krivulja proboja.

5. Definirati kinetiku procesa i mehanizme prijenosa tvari u koloni s nepomičnim slojem zeolita izračunavanjem koeficijenta aksijalne disperzije, D_L i koeficijenta prijenosa tvari, k_f kroz difuzijski granični sloj zeolitne čestice.

SAŽETAK

Ispitan je proces uklanjanja kadmija i cinka postupkom u koloni iz binarne ekvimolarne vodene otopine ukupne početne koncentracije c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L pri protocima od Q = 1, 2 i 3 mL/min. Provedena su tri radna ciklusa i tri ciklusa regeneracije na istom uzorku zeolita visine sloja od 8 cm. Iz eksperimentalnih rezultata nacrtane su krivulje proboja i krivulje regeneracije, izračunati su karakteristični parametri te je utvrđena učinkovitost procesa. Povećanjem protoka otopine proboj i iscrpljenje se pojavljuju ranije, smanjuje se kapacitet zeolita i efikasnost kolone. Prirast ukupne količine (Cd+Zn) iona vezanih na zeolitu linearno raste od početka eksperimenta nakon čega se počinje smanjivati (točka infleksije) što ukazuje na promjenu mehanizma koji kontrolira ukupnu brzinu procesa. Primjenom Advekcijsko-disperzijsko-reakcijskog modela (ADR) izračunat je koeficijent aksijalne disperzije, D_L, pomoću kojega je izračunat koeficijent prijenosa tvari, k_f kroz difuzijski granični sloj čestice zeolita. Utvrđeno je da je utjecaj aksijalne disperzije izraženiji za veće protoke otopine kroz sloj jer otopina zaobilazi dio čestica u zeolitnom sloju zbog nedovoljnog kontakta između otopine i zeolita. Najveća vrijednost k_f utvrđena je u točki proboja, a zatim opada prema točki iscrpljenja uslijed povećanja debljine difuzijskog graničnog sloja. Do područja infleksije brzinu procesa kontrolira prijenos tvari konvekcijom u tekućoj fazi, a nakon infleksije prijenos tvari difuzijom kroz česticu. Povećanjem protoka može se obraditi veći volumen otopine u kraćem vremenu, međutim protok postaje ograničavajući faktor jer uslijed njegova povećanja dolazi do pojave aksijalne disperzije koja dovodi do smanjenja efikasnosti kolone.

Ključne riječi: kadmij, cink, binarna vodena otopina, nepomični sloj zeolita, mehanizam prijenosa tvari, Advekcijsko-disperzijsko-reakcijski model

SUMMARY

Removal of cadmium and zinc from equimolar binary aqueous solution of total initial concentration of c_o(Cd+Zn) ≈ 1 mmol/L has been investigated using the column process at the flow rates of Q = 1, 2 and 3 mL/min. Three service and three regeneration cycles were performed on the same zeolite bed with height of 8 cm. The experimental results are shown by breakthrough and regeneration curves, and the characteristic parameters have been calculated as well as removal efficiency. By increasing in flow rate, the breakthrough and exhaustion points occured earlier, while zeolite capacity and column efficiency decreased. The quantity of (Cd+Zn) ions increases linearly from the beginning of the experiment, after that decrease (inflection point) indicating a change in mechanism which controls the overall process rate. The Advection-Dispersion-Reaction (ADR) model was applied for calculation of the axial dispersion coefficient, D_L from which the mass transfer coefficient, k_f, through the diffusion boundary layer has been calculated. The impact of axial dispersion is more pronounced for higher flow rates because of the solution bypassing some of the zeolite particles due to insufficient contact between the solution and the zeolite layer. The highest value of k_f is observed in the breakthrough point, and then decreases to the exhaustion point due to increase in thickness of diffusion boundary layer. Up to inflection, the mass transfer by convection through the liquid phase controls the overall procces rate, and after that the mass transfer by diffusion through the boundary layer of the zeolite particle. By increasing in flow rate a larger volume of the solution can be treated in a shorter time, but the flow of the solution becomes a limiting factor because with its increase, an axial dispersion occurs which consequently results in a reduction of column efficiency.

Keywords: cadmium, zinc, binary aqueous solution, fixed zeolite bed, mass transfer mechanism, Advection-Dispersion-Reaction model

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA 4

1.2. ZEOLITI 6

1.2.1. Porijeklo prirodnih zeolita 6

1.2.2. Struktura zeolita 7

1.2.3. Svojstva zeolita 8

1.2.4. Primjena zeolita 9

1.3. POSTUPCI UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA 10

1.3.1. Postupak u koloni 10

1.3.1.1. Radni ciklus 11

1.3.1.2. Ciklus regeneracije 13

1.4. KINETIKA PROCESA VEZANJA IONA NA PRIRODNOM ZEOLITU 15

2. EKSPERIMENTALNI DIO 20

2.1. PRIPRAVA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA 21

2.2. PRIPRAVA BINARNIH VODENIH OTOPINA KADMIJEVIH I CINKOVIH IONA 21

2.2.1. Određivanje ukupne koncentracije kadmijevih i cinkovih iona u binarnoj otopini 22

2.3. LABORATORIJSKA IZVEDBA UKLANJANJA KADMIJEVIH I CINKOVIH IONA IZ BINARNE OTOPINE POSTUPKOM U KOLONI 24

2.3.1. Izvedba radnog ciklusa 25

2.3.2. Izvedba ciklusa regeneracije 30

3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA 33

3.1. ANALIZA REZULTATA RADNIH CIKLUSA 34

3.1.1 Utjecaj protoka binarne otopine na uklanjanje Cd(II) i Zn(II) 34

3.2. ANALIZA REZULTATA CIKLUSA REGENERACIJE 36

3.3. ANALIZA PRIRASTA KOLIČINE (Cd+Zn) IONA VEZANIH NA ZEOLITU 38

3.4. ANALIZA UTJECAJA AKSIJALNE DISPERZIJE PRIMJENOM ADR MODELA I ODREĐIVANJE MEHANIZMA PRIJENOSA TVARI 41

4. ZAKLJUČAK 44

5. LITERATURA 47

UVOD

Onečišćenje voda, tla i zraka teškim metalima predstavlja veliki problem današnjice zbog negativnog utjecaja na razvoj svih živih organizama. Industrijske otpadne vode smatraju se najvećim izvorom onečišćenja teškim metalima koji su u njima prisutni u obliku iona. Nisu biorazgradljivi i imaju težnju ka bioakumulaciji uzrokujući različite bolesti i poremećaje.[1] Zakonske odredbe za ispust obrađenih industrijskih otpadnih voda propisuju sve niže maksimalno dopuštene koncentracije[2] što prisiljava industrijske proizvođače na unaprijeđenje tehnoloških procesa i uvođenje naprednih metoda obrade otpadnih voda.[3] Jedna od takvih metoda obrade je ionska izmjena primjenom različitih sorbenata. U svrhu povećanja ekonomske isplativosti ionske izmjene istraživanja su usmjerena na pronalaženje lako dostupnih i ekološko prihvatljivih prirodnih materijala, koji ujedno imaju i visok stupanj sorpcije. Tu se ubrajaju prirodni zeoliti koji zbog svojih izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava, velikog kapaciteta izmjene iona, široke rasprostranjenosti u prirodi, lake dostupnosti te niske cijene, čine ionsku izmjenu jednom od atraktivnijih metoda u obradi otpadnih voda.[1,3] Uklanjanje iona teških metala ionskom izmjenom iz vodenih otopina do koncentracija ispod graničnih dopuštenih može se izvesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Učinkovitost oba postupka ovisi o načinu aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuju te o uvjetima provedbe eksperimenta. Šaržni postupak je diskontinuiran i pogodan za obradu manje količine vode. Postupak u koloni je kontinuiran što omogućuje njegovu primjenu u obradi većih količina vode. Zahtijeva manje investicijske i operativne troškove što ga čini ekonomski isplativijim u odnosu na šaržni.[3]

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj protoka ekvimolarne vodene otopine kadmijevih i cinkovih iona te učinkovitost njihova uklanjanja postupkom u koloni s nepomičnim slojem prirodnog zeolita. Nakon svakog radnog ciklusa provest će se regeneracija sloja zeolita, ispitati potpunost regeneracije i mogućnost korištenja zeolita u više uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije.

Eksperimentalni rezultati prikazat će se u obliku krivulja proboja i regeneracije. Dinamičko ponašanje procesa ionske izmjene postupkom u koloni opisat će se primjenom Advekcijsko-disperzijsko-reakcijskog (ADR) modela, a temeljem izračunatih parametara nacrtat će se modelne krivulje proboja te usporediti s

eksperimentalnim rezultatima. Budući da prijenos tvari iz otopine može biti ograničen aksijalnom disperzijom otopine kroz sloj zeolita, primjenom ADR modela te izračunavanjem koeficijenta aksijalne disperzije, D_L, ispitat će se njen utjecaj. Izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari, k_f, kroz difuzijski granični sloj zeolitne čestice trebao bi dati uvid u kinetiku procesa i mehanizme prijenosa tvari u koloni s nepomičnim slojem zeolita. Ovo istraživanje moglo bi pomoći u predviđanju ponašanja sustava pri drugim eksperimentalnim uvjetima pri procesu uklanjanja iona teških metala iz višekomponentnih otopina te doprinijeti primjeni prirodnih zeolita u naprednim procesima obrade otpadnih voda.

1. OPĆI DIO

1.1. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA

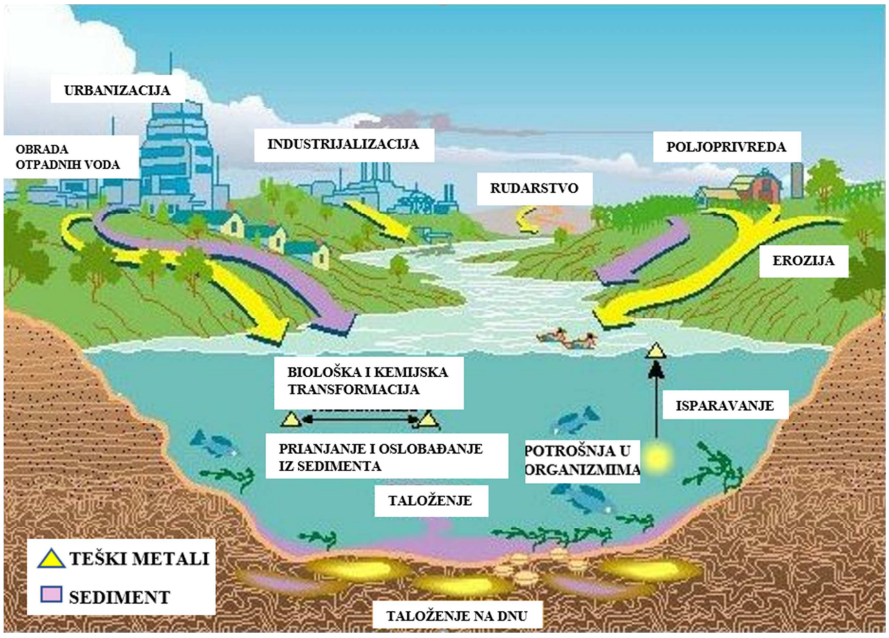
Teškim metalima nazivaju se elementi s relativnom gustoćom većom od 5 g/cm^3. Pojedini od njih prikazani su u tablici 1.1. Obuhvaćaju prijelazne metale, neke metaloide, lantanide i aktinide.

Tablica 1.1. Relativne gustoće pojedinih teških metala.[4]

Teški metal	ρ, g/cm^3
Hg	13,6
Pb	11,3
Mo	10,3
Ni	8,9
Cd	8,7
Cr	7,2
Zn	7,0
As	5,8

Teški metali prirodno postoje u geološkim depozitima i u stijenama Zemljine kore. Međutim, njihova prisutnost u tlu može biti posljedica šumskih požara, vulkanskih erupcija te uslijed čovjekova djelovanja. Antropogene djelatnosti (slika 1.1) poput urbanizacije, poljoprivrede (upotreba umjetnih gnojiva i sredstava za zaštitu bilja) te brojnih industrijskih procesa najviše utječu na sadržaj teških metala u okolišu.[4] Također onečišćenjem iz prometa, zbrinjavanjem te spaljivanjem otpada teški metali se otpuštaju u atmosferu odakle oborinama mogu dospjeti u tlo i vodne sustave. Dospijevanjem teških metala u okoliš pokreće se niz reakcija koje utječu na kakvoću vode, tla i atmosfere.[5,6]

Procesi u metalurškoj industriji, rudarstvu, industriji boja i lakova, industriji drva i proizvodnji papira i mnogim drugima, najveći su antropogeni izvori teških metala, posebice kadmija i cinka. Kadmij i cink su u vodnom sustavu zastupljeni zbog velike upotrebe u kožnoj i tekstilnoj industriji, proizvodnji baterija, boja, pigmenata, pesticida itd.[5]



Slika 1.1. Izvori i poniranje teških metala u okolišu.[7]

Kadmij i cink najčešće u prirodni recipijent dolaze reakcijama otapanja, adsorpcije i taloženja, a njihova količina u okolišu ovisi o njihovim svojstvima, fizikalno - kemijskim svojstvima okoliša te interakcijama s drugim prisutnim metalima.[6] Kadmij je metal novijeg doba, otkriven je kao nusproizvod pri rafinaciji cinka. Rijetko ga se može naći u obliku samostalne rude, ali je rasprostranjen u čitavoj Zemljinoj kori. S obzirom na visoku toksičnost njegova je upotreba ograničena.[8] Cink je esencijalni element i u niskim koncentracijama nužan je za normalan rast i razvoj živih bića. Pri visokim koncentracijama je toksičan i može izazvati neurološke poremećaje i povraćanje. Cink se koristi za spriječavanje korozije, u katodnoj zaštiti, za izradu galvanskih članaka i u proizvodnji uljanih boja odakle otpadnim vodama može dospjeti u prirodne vodotoke.[4]

Onečišćenje okoliša teškim metalima u najvećoj mjeri je posljedica ispuštanja nepročišćene ili nedovoljno pročišćene industrijske otpadne vode. U takvim vodama teški metali nalaze se u obliku iona, ne mogu se biološki razgraditi, iznimno su toksični i stabilni te su skloni akumulaciji u živim organizmima. Zbog svega navedenog njihova povećana koncentracija predstavlja ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju, biljnim i životinjskim vrstama. Posljednjih nekoliko godina razvio se veliki broj fizikalno - kemijskih metoda koje se mogu koristiti za pročišćavanje otpadnih voda od teških metala kao kemijsko taloženje, membranska filtracija, adsorpcija i ionska izmjena. Novija istraživanja su usmjerena ka pronalaženju alternativnih materijala koji se mogu koristiti za uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda čime se troškovi procesa

nastoje svesti na minimum. Primjeri takvih prirodnih materijala s velikim sorpcijskim kapacitetom su gline i zeoliti.[4,5]

1.2. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski kristalni alumosilikati porozne strukture koji se sastoje od silicijevih i aluminijevih tetraedara, međusobno povezanih atomima kisika. Iako prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, veliki prirodni depoziti širom svijeta čine ih vrlo zanimljivima za komercijalnu primjenu. Tijekom 1970-ih prirodni zeoliti su stekli značajan interes među znanstvenicima zbog svoje sposobnosti izmjene štetnih iona teških metala. Ovo jedinstveno svojstvo čini zeolite pogodnima za obradu otpadnih voda.

1.2.1. Porijeklo prirodnih zeolita

U prirodi je pronađeno više od 50 vrsta zeolitnih minerala, a klinoptilolit (slika 1.2) ima najširu praktičnu primjenu i nalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla.[9]



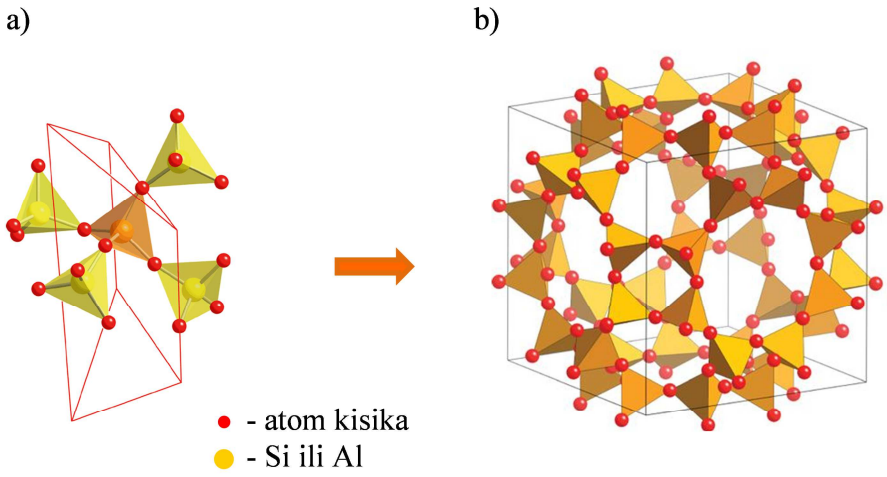
Slika 1.2. Klinoptilolit.[10]

Nastajali su hidrotermalnom kristalizacijom te djelovanjem vulkanskog pepela, slane i slatke vode. Zbog različitosti u geografskoj lokaciji, temperaturi, sastavu vulkanskih

stijena te slane i slatke vode nastali su različiti kristalni oblici prirodnih zeolita poput klinoptilolita, habazita, mordenita, erionita, hojlandita, filipsita i drugih.[3,4]

1.2.2. Struktura zeolita

Kristalna rešetka zeolita sastoji se od primarnih strukturnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara (slika 1.3a) međusobno povezanih kisikovim atomima. Povezivanjem tetraedara preko zajedničkih atoma kisika nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju prostorno mrežaste strukture karakteristične za zeolite (slika 1.3b) s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala.[4]



Slika 1.3. Struktura zeolita: a) primarne i sekundarne strukturne jedinice i b) trodimenzionalna mrežasta struktura.[4]

Zeoliti se mogu prikazati općom formulom:[11]

$$(M_x^+, M_y^{2+})[Al_{(x+2y)} \cdot SiO_{n-(x+2y)} \cdot O_{2n}] \cdot m\ H_2O \qquad (1\text{-}1)$$

gdje je:

M^+ - jednovalentni izmjenjivi kation (Na^+ ili K^+) stehiometrije x

M^{2+} - dvovalentni izmjenjivi kation (Ca^{2+} ili Mg^{2+}) stehiometrije y

m - broj molekula vode

n - ukupan broj atoma Si i Al.

Klinoptilolit je prirodni monoklinski zeolitni mineral koji ima najširu praktičnu primjenu i može se pronaći u sedimentnim depozitima diljem svijeta. Visoko silikatni je član heulanditne skupine jer je njegov Si/Al omjer veći od 4,0. Molekulska formula klinoptilolita se prikazuje kao: [12]

$$(Na, K)_6(Al_6\,Si_{30}O_{72})\cdot\ 20\ H_2O. \qquad (1\text{-}2)$$

Empirijska formula klinoptilolita je: [11]

$$(Na,K)_2O\ \cdot\ AlSO_3\ \cdot\ 10\ SiO_2\ \cdot\ 8\ H_2O, \qquad (1\text{-}3)$$

a formula jedinične ćelije klinoptilolita je:

$$(Na_3K_3)(Al_6Si_{30}O_{72})\ \cdot\ 24\ H_2O. \qquad (1\text{-}4)$$

1.2.3. Svojstva zeolita

Zeoliti imaju izvrsna ionoizmjenjvačka svojstva odnosno sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa Na^+, K^+, Ca^{2+} i Mg^{2+} iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina. Izmjenjivi kationi su s alumosilikatnom strukturom vezani slabijim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost te izmjenu s kationima iz otopine. Ravnotežna izmjena iona na kationskom izmjenjivaču (slika 1.4) odvija se stehiometrijski prema jednadžbi:

$$n\ I^{m+}_{(z)} + m\ M^{n+}_{(aq)}\ \leftrightarrow\ nI^{m+}_{(aq)} + m\ M^{n+}_{(z)} \qquad (1\text{-}5)$$

gdje je:

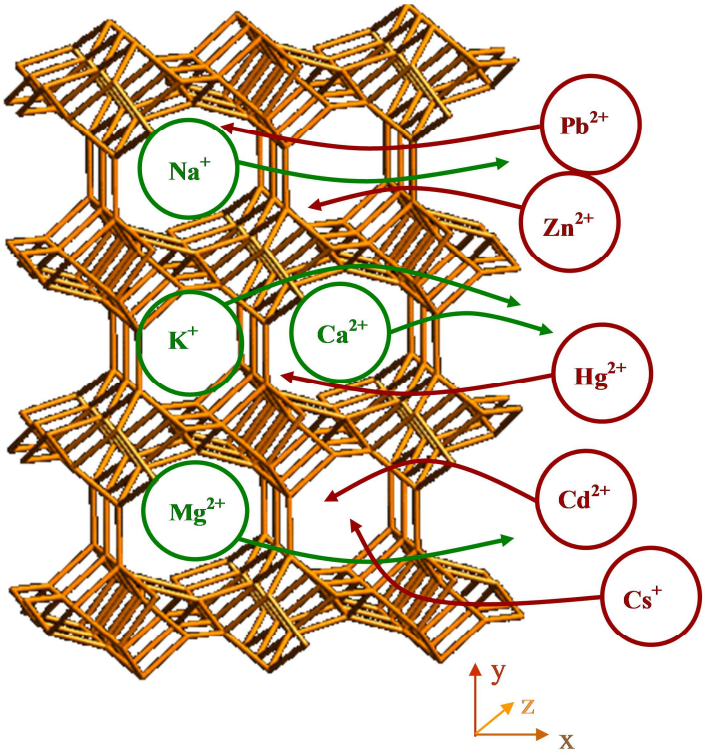
I^{m+} - izmjenjivi kation, tj. protuion na zeolitu (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})

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

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

z - zeolit

aq - vodena otopina.

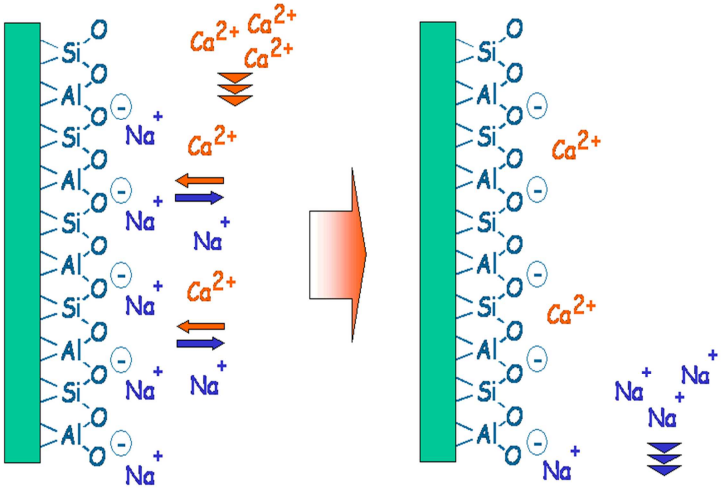


Slika 1.4. Ionska izmjena u strukturi klinoptilolita.[12]

Ionska izmjena ovisi o temperaturi, pH vrijednosti i koncentraciji otopine, a posebice o hidratiziranom radijusu iona koji se izmjenjuju. Osim ionoizmjenjivačkih svojstava, zeoliti posjeduju dobra adsorpcijska kao i katalitička svojstva zbog čega su odlični sintetski katalizatori. Imaju sposobnost reverzibilno oslobađati i vezati vodu bez promjene kristalne strukture. Zeoliti zbog izvrsnih fizikalno - kemijskih svojstava imaju široku primjenu.[4,12]

1.2.4. Primjena zeolita

Zeoliti se koriste se za uklanjanje iona teških metala i radioaktivnih tvari iz vode, a vrlo korisna primjena je u procesima mekšanja vode (slika 1.5) gdje se ioni Na^+ i K^+ iz zeolita izmjenjuju s Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima iz vode. Također se primjenjuju za uklanjanje vlage iz prirodnih i tehničkih plinova i organskih spojeva. Mogu se upotrebljavati kao izmjenjivači topline u solarnim hladnjacima i kao katalizatori u kemijskoj industriji.[4,12]



Slika 1.5. Primjena zeolita u mekšanju vode.[12]

Poznata je i upotreba zeolita u građevinarstvu i industriji cementa. Veliku primjenu prirodni zeoliti imaju u pročišćavanju otpadnih, pitkih, površinskih i podzemnih voda u postupcima trećeg stupnja obrade.[13] Koriste se u poljoprivredi u obradi tla, u stočarstvu kao aditivi u stočnoj hrani gdje adsorbiraju toksine koje su proizveli plijesni i paraziti, zatim u kućanstvu te u čišćenju bazena vezivanjem amonijevih iona.[14]

1.3. POSTUPCI UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda do vrlo niskih koncentracija može se provesti ionskom izmjenom na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Oba postupka temelje se na izmjeni iona teških metala iz vodenih otopina s izmjenjivim ionima (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) iz strukture zeolita. Učinkovitost ovih postupaka ovisi o vrsti i koncentraciji izmjenjivih iona, načinu aktivacije zeolita i o uvjetima provedbe procesa.

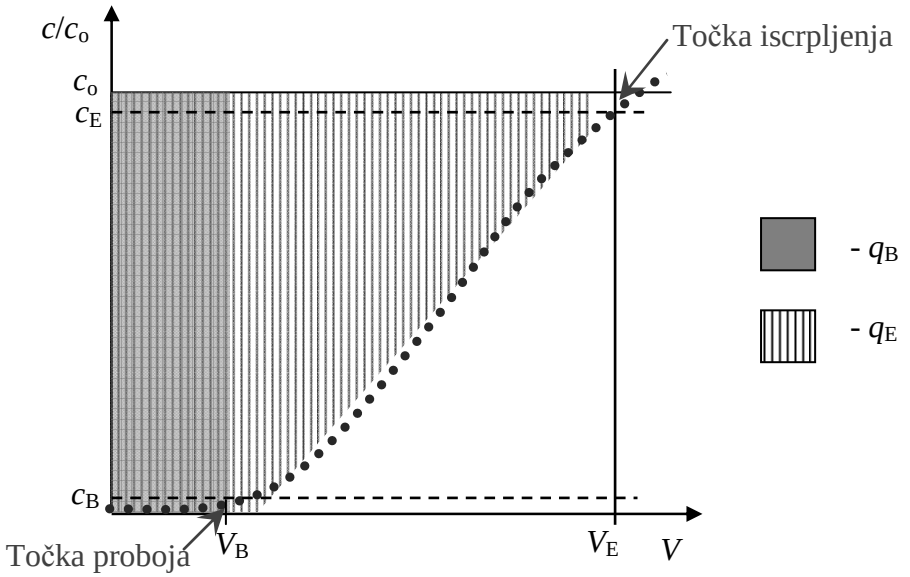
1.3.1. Postupak u koloni

Postupak u koloni je zbog kontinuirane izvedbe procesa prikladan za obradu većih količina otpadne vode. Zahtijeva manje investicijske i operativne troškove što ga čini ekonomski isplativijim u odnosu na šaržni. Specifičnost postupka u koloni je mogućnost

regeneracije zeolita i njegovo višestruko korištenje u više uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije, čime se postiže bolje iskorištenje zeolita po jedinici mase. Postupak u koloni sastoji se od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. [4]

1.3.1.1. Radni ciklus

Otopina iona metala propušta se kroz nepomični sloj zeolita od vrha prema dnu kolone i pri tome se ioni iz otopine vežu na zeolit. Radni ciklus je završen kada se koncentracija iona metala u efluentu izjednači s koncentracijom u influentu. Prolaskom otopine kroz sloj zeolita najprije se ionima metala zasićuje dio sloja koji je u neposrednom kontaktu s otopinom i taj sloj čini zonu prijenosa tvari. Napredovanjem procesa, zona prijenosa tvari se spušta niz sloj zeolita, a kada se spusti do dna kolone, u efluentu se pojavljuju ioni metala. Tada je postignuta *točka proboja*. Kada se koncentracija iona metala u efluentu gotovo izjednači s koncentracijom u influentu sloj zeolita je potpuno zasićen, tj. postignuta je *točka iscrpljenja*. Promjena koncentracije iona metala u efluentu kvantitativno se prikazuje *krivuljom proboja* (slika 1.6), tj. grafičkom ovisnošću omjera koncentracije iona u efluentu i influentu c/c_o, o volumenu V protekle otopine, vremenu t ili broju volumena sloja BV.[4,12]



Slika 1.6. Krivulja proboja.[4,12]

Krivulja proboja ima karakterističan S-oblik. Proces vezanja iona metala na nepomičnom sloju zeolita zbiva se u zoni prijenosa tvari, gdje koncentracija iona raste

od točke proboja c_B do točke iscrpljenja c_E. Općenito se smatra da volumen u točki proboja, V_B, predstavlja volumen protekle otopine kada je u efluentu postignuta vrijednost 5% od koncentracije u influentu. Volumen u točki iscrpljenja, V_E, predstavlja volumen protekle otopine kada se u efluentu postiže vrijednost 95% od koncentracije u influentu. BV je broj volumena V_S gusto pakiranog sloja zeolita izražen preko volumena otopine, a izračunava se iz jednadžbe:[12]

$$\mathrm{BV}=\frac{V}{V_S} \tag{1-6}$$

gdje je:

V - volumen efluenta u vremenu t, mL

V_S - volumen sloja zeolita, mL.

Volumen sloja zeolita računa se prema jednadžbi:[12]

$$V_S = A \cdot H = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot H \tag{1-7}$$

gdje je:

A - površina poprečnog presjeka kolone, cm^2

d - unutrašnji promjer kolone, cm

H - visina sloja zeolita u koloni, cm.

Integracijom površine iznad krivulje proboja izračuna se *kapacitet u točki proboja* i *kapacitet u točki iscrpljenja*. Površina omeđena s dvije koordinatne osi, vrijednostima početne koncentracije c_o i volumena u točki proboja V_B, odgovara kapacitetu u točki proboja:[12,15]

$$q_B = \frac{\int_0^{V_B} (c_o - c)\mathrm{d}V}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_B}{m} = \frac{c_o \cdot V_B}{m} \tag{1-8}$$

gdje je:

q_B - kapacitet zeolita u točki proboja, mmol/g

ρ - gustoća sloja zeolita, g/cm^3

n_B - ukupna količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke proboja, mmol

m - masa zeolita u koloni, g.

Površina iznad krivulje proboja omeđena s ordinatom, vrijednošću početne koncentracije c_o i krivuljom proboja, odgovara kapacitetu u točki iscrpljenja:[12,15]

$$q_E = \frac{\int_0^{V_E} (c_o - c)\mathrm{d}V}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_E}{m} \tag{1-9}$$

gdje je:

q_E - kapacitet zeolita u točki iscrpljenja, mmol/g

n_E - ukupna količina iona metala vezana u sloju zeolita do točke iscrpljenja, mmol.

Iz omjera kapaciteta u točki proboja i kapaciteta u točki iscrpljenja može se izračunati *efikasnost kolone*:[12]

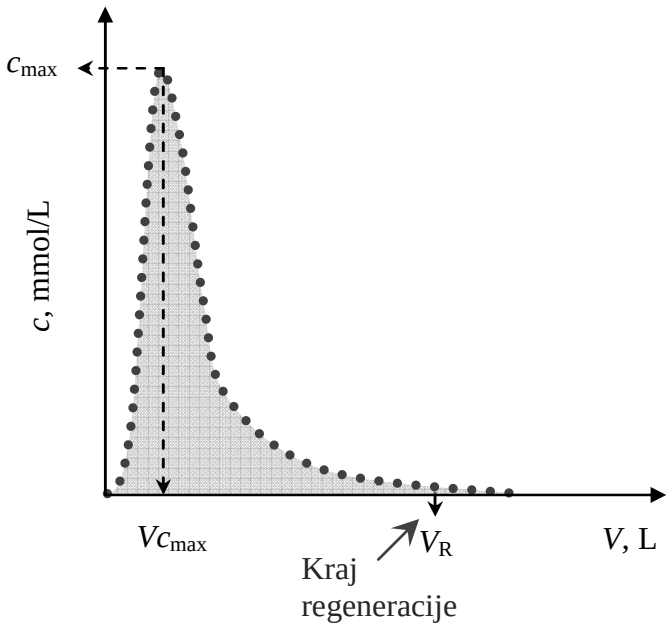
$$\eta = \frac{q_B}{q_E} \tag{1-10}$$

gdje je:

η - efikasnost kolone.

1.3.1.2. Ciklus regeneracije

Nakon završenog radnog ciklusa provodi se regeneracija sloja zeolita. Regeneracijom se ioni, koji su se vezali u zeolitu tijekom radnog ciklusa, eluiraju iz sloja čime se zeolit priprema za sljedeći radni ciklus. Regenerirani zeolit se tako može višestruko koristiti u više uzastopnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije, što daje veliku prednost postupku u koloni pred šaržnim postupkom. Ciklusom regeneracije dobije se otopina znatno manjeg volumena u odnosu na volumen obrađene otpadne vode u radnom ciklusu, zbog čega je koncentracija iona metala u njoj vrlo velika. Iz tako dobivene koncentrirane otopine, ioni metala mogu se ukloniti nekim od klasičnih postupaka, npr. kemijskim taloženjem ili se mogu iskoristiti u nekom drugom procesu. Ciklus regeneracije kvantitativno se opisuje *krivuljom regeneracije* (slika 1.7), tj. grafičkom ovisnošću koncentracije eluiranih iona *c*, o volumenu protekle otopine *V*, vremenu *t* te broju volumena sloja BV.[4,12]



Slika 1.7. Krivulja regeneracije.[4,12]

Količina iona koja se iz iscrpljenog sloja zeolita eluirala tijekom regeneracije izračunava se integracijom površine ispod krivulje regeneracije prema izrazu:[4,12]

$$n_R = \int_0^{V_R} c \, dV \tag{1-11}$$

gdje je:

n_R - ukupna količina iona metala eluirana regeneracijom, mmol

V_R - volumen efluenta u trenutku završetka regeneracije, L.

Uspješnost regeneracije sloja zeolita može se procijeniti izračunavanjem *stupnja regeneracije*, α_R, koji predstavlja omjer broja molova eluiranih tijekom ciklusa regeneracije i vezanih u radnom ciklusu do točke iscrpljenja:[12]

$$\alpha_R = \frac{n_R}{n_E} \quad . \tag{1-12}$$

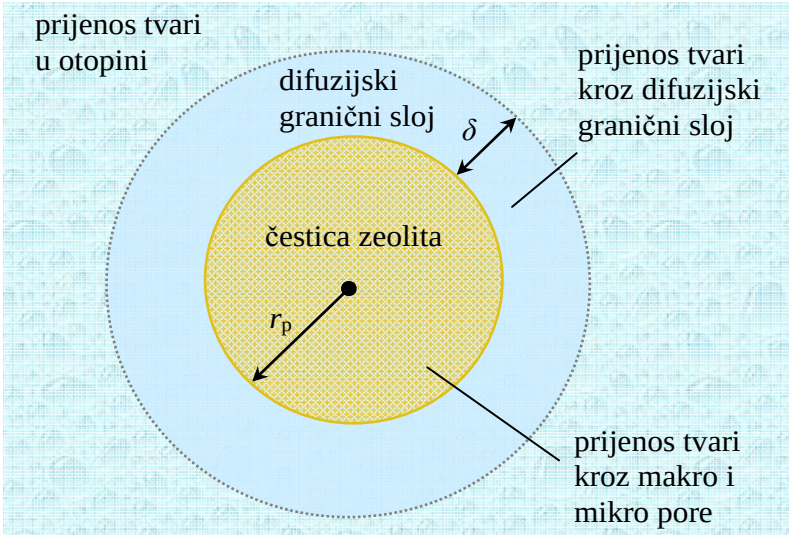
Regeneracija je uspješnija što se u kraćem vremenu eluira veća količina iona iz sloja zeolita, a α_R može iznositi od 0 do 1.

1.4. KINETIKA PROCESA VEZANJA IONA NA PRIRODNOM ZEOLITU

Brzina vezanja iona iz vodene otopine na zeolit vrlo je važan čimbenik u praktičnoj primjeni. Osim cijene zeolita, u svrhu postizanja optimalne učinkovitosti, važno je i poznavanje kinetike procesa te postizanje ravnoteže pri određenim uvjetima budući da se brzina prijenosa tvari iz otopine na česticu zeolita odvija u ograničenom vremenu. Pri procesu ionske izmjene na nepomičnom sloju zeolita s vrha kolone kontinuirano dotječe otopina iste početne koncentracije što osigurava konstantan koncentracijski gradijent.[16,17] Proces vezanja iona iz vodene otopine na zeolit zbiva se u nekoliko stupnjeva:

- prijenos tvari iz otopine do difuzijskog graničnog sloja
- prijenos tvari kroz difuzijski granični sloj čija debljina ovisi o intenzitetu miješanja
- prijenos tvari unutar čestice zeolita kroz makro i mikro pore
- vezanje iona na aktivnim mjestima unutar strukture zeolitne čestice.

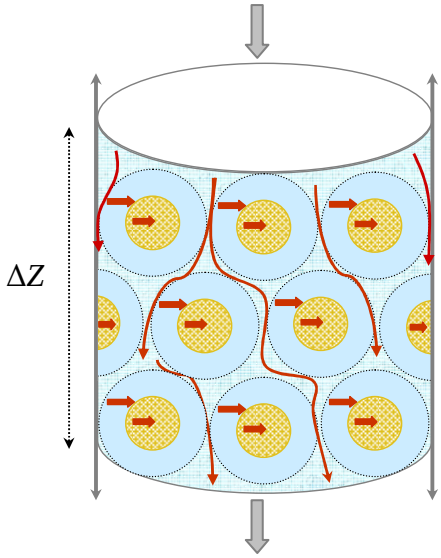
Navedeni stupnjevi prijenosa tvari prikazani su na slici 1.8.



Slika 1.8. Stupnjevi prijenosa tvari u sustavu zeolit-vodena otopina; δ - debljina difuzijskog graničnog sloja, r_p - polumjer čestice zeolita.[12]

Kinetika procesa vezanja iona ovisi o brzini prijenosa tvari do aktivnih mjesta unutar zeolitne čestice kao i brzini same reakcije. Adsorpcija i ionska izmjena najbrži su

stupnjevi procesa pa ukupna brzina ovisi o jednom od mehanizama prijenosa tvari. Prijenos tvari postupkom u koloni s nepomičnim slojem zeolita visine ΔZ (slika 1.9) ovisi o konvekciji, tj. protoku otopine kroz sloj i o aksijalnoj disperziji, tj. gibanju otopine zaobilaženjem oko čestica u sloju u smjeru osi kolone. Cilj laboratorijskih ispitivanja je predvidjeti što veći broj parametara procesa koji su bitni za predviđanje ponašanja sustava pri drugim eksperimentalnim uvjetima kao i uvećanju iz laboratorijskog u veće mjerilo.[12]



Slika 1.9. Mehanizmi prijenosa tvari postupkom u koloni.[12]

Mogućnost teorijskog opisa kinetike procesa vezanja iona na prirodnom zeolitu postupkom u koloni od velike je važnosti za dizajniranje opreme i definiranje uvjeta procesa, a sve u svrhu postizanja optimalne učinkovitosti. Iako je proces u koloni koristan za praktičnu primjenu, njegov matematički opis je vrlo složen jer je proces u koloni pod utjecajem ravnotežnih (izoterma, kapacitet), kinetičkih (difuzijski i konvekcijski koeficijenti) te hidrauličkih faktora (poroznost sloja).[18] U tu svrhu razvijeni su različiti matematički modeli od kojih su najčešće korišteni Bohart-Adamsov, Clarkov, Thomasov, Yoon-Nelsonov i Wolborskin model, a u novije vrijeme i model aksijalne disperzije, tj. Advekcijsko-disperzijsko-reakcijski model (*eng*. Advection-Dispersion-Reaction Model, ADR) koji će biti primjenjen u ovome radu. ADR model je izveden na osnovu pretpostavki da su temperatura, linearna brzina i koncentracija po presjeku kolone stalni, da je disperzija ista kroz cijeli sloj, da u sloju zeolita nema zadržavanja otopine niti njenog zaobilaženja oko čestica, da ne dolazi do

kemijske reakcije te da je prijenos tvari konvekcijom značajan, a radijalna disperzija je zanemariva.[12,19] Model aksijalne disperzije uzima u obzir aksijalnu disperziju otopine kroz pore sloja zeolita, koja može imati značajan utjecaj na koeficijent prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj zeolitne čestice.[20] Temeljen je na materijalnoj bilanci prikazanoj jednadžbom:[12]

$$\left[\frac{\partial c}{\partial t}\right] = -\bar{v}\frac{\partial c}{\partial Z} + D_{\mathrm{L}}\frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \rho\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\left[\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right]_{\mathrm{r}} \qquad (1\text{-}13)$$

gdje je:

$\bar{v}$ - brzina među česticama u sloju zeolita, m/h

D_{L} - koeficijent aksijalne disperzije, m^2/h

ε - poroznost sloja zeolita,

$\bar{q}$ - količina iona vezanih po jedinici mase čvrste faze u vremenu *t*, mmol/g ili mol/kg.

Brzina među česticama u sloju zeolita izračunava se prema jednadžbi:

$$\bar{v} = \frac{Q}{A\cdot\varepsilon} \quad , \qquad (1\text{-}14)$$

gdje se poroznost sloja zeolita računa iz jednadžbe:[21,22]

$$\varepsilon = 1-\frac{\rho}{\rho_{\mathrm{p}}} \quad , \qquad (1\text{-}15)$$

gdje je:

ρ_{p} - gustoća čestice zeolita s porama, g/cm^3.

Za dovoljno veliku visinu sloja zeolita i za konstantnu početnu koncentraciju otopine, do točke proboja koncentracija iona u efluentu jednaka je nuli te se rješenje jednadžbe (1-13) može napisati kao:

$$\frac{c}{c_{\mathrm{o}}} = \frac{1}{2}\cdot\left\{1+\mathrm{erf}\left[\left(\frac{\bar{v}\cdot H}{4\cdot D_{\mathrm{L}}}\right)\cdot\frac{V_{\mathrm{i}}-V_{\mathrm{min}}}{\left(V_{\mathrm{i}}\cdot V_{\mathrm{min}}\right)^{1/2}}\right]\right\} \qquad (1\text{-}16)$$

gdje je:

V_i - ukupni volumen otopine po površini poprečnog presjeka sloja, m^3/m^2

V_{min} - minimalni volumen otopine potreban za zasićenje sloja po površini poprečnog presjeka sloja, m^3/m^2

erf - error function,

a V_i i V_{min} računaju se prema:

$$V_i = \overline{v} \cdot \varepsilon \cdot t \tag{1-17}$$

$$V_{min} = \overline{v} \cdot \varepsilon \cdot t_{min} \quad , \tag{1-18}$$

gdje je:

t_{min} - minimalno vrijeme potrebno za zasićenje sloja po površini poprečnog presjeka sloja, h.

Parametri ADR modela, D_L, V_{min} i t_{min} se računaju metodom nelinearne regresijske analize korištenjem MathCad professional programa uvrštavanjem eksperimentalnih rezultata u derivirani oblik jednadžbe (1-16):[12,19]

$$\frac{d}{dX} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ f_i - \left[\frac{1}{2} \cdot \left(1 + \text{erf} \left(\left(\frac{\overline{v} \cdot H}{4 \cdot D_L} \right) \cdot \frac{V_i - V_{min}}{(V_i \cdot V_{min})^{1/2}} \right) \right) \right] \right\} \tag{1-19}$$

gdje je:

X - parametar modela D_L i V_{min}

f_i - zavisna varijabla c/c_o

N - broj eksperimentalnih točaka.

Dobiveni parametri uvrštavaju se u jednadžbu (1-16) za odabrane vrijednosti volumena V_i da se dobiju modelne krivulje proboja. Slaganje modelnih krivulja s eksperimentalnim točkama kvantificirano je izračunavanjem statističkih pogrešaka primjenom jednadžbi:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left| (c/c_o)_{eksp.} - (c/c_o)_{model} \right|}{N} \cdot 100 \quad , \tag{1-20}$$

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{\mathrm{N\text{-}2}} \sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{N}} \left[\left(c/c_{\mathrm{o}} \right)_{\mathrm{eksp.}} - \left(c/c_{\mathrm{o}} \right)_{\mathrm{model}} \right]^2} \qquad (1\text{-}21)$$

gdje je:

E - srednja vrijednost sume apsolutne pogreške, %

RMSE - korijen srednje kvadratne pogreške (*eng*. Root Mean Square Error).

Koeficijent aksijalne disperzije se koristi i za procjenu koeficijenta prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj koji se računa iz jednadžbe:[12,19,23]

$$\frac{c}{c_{\mathrm{o}}} = \exp\left[\frac{\mathrm{Pe}}{2} - \sqrt{\frac{Pe^2}{4} + \frac{\left(1\text{-}\varepsilon\right) \cdot k_{\mathrm{f}} \cdot p \cdot H^2}{\varepsilon \cdot D_{\mathrm{L}}}} \right] \qquad (1\text{-}22)$$

gdje je:

k_{f} - koeficijent prijenosa tvari kroz difuzijski granični sloj, m/h

Pe - Pecletova značajka koja se računa iz relacije:

$$Pe = \frac{\overline{v} \cdot H}{D_{\mathrm{L}}} \quad , \qquad (1\text{-}23)$$

p - vanjska površina čestice zeolita po jedinici volumena čestice, $\mathrm{m^{-1}}$, koja je jednaka:

$$p = \frac{6 \cdot \left(1\text{-}\varepsilon\right)}{d_{\mathrm{p}}} \qquad (1\text{-}24)$$

gdje je:

d_{p} - promjer čestice zeolita, m.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA

Uzorak prirodnog zeolita (slika 2.1) koji je korišten u radu porijekom je iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji u Srbiji. Prema kvantitativnoj kemijskoj analizi sadrži do 80% klinoptilolita kao glavne mineraloške komponente uz kvarc kao nečistoće.[12,15,24]



Slika 2.1. Uzorak zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm.[4]

Uzorak je usitnjen i prosijan na veličinu čestica 0,6 - 0,8 mm, ispran ultračistom vodom kako bi se uklonile eventualne nečistoće te osušen u sušioniku pri 60 °C i pohranjen u eksikator za daljnja ispitivanja.

2.2. PRIPRAVA BINARNIH VODENIH OTOPINA KADMIJEVIH I CINKOVIH IONA

Ekvimolarne binarne vodene otopine kadmijevih i cinkovih iona pripravljene su otapanjem izračunatih te precizno odvaganih soli $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u ultračistoj vodi. Ukupna početna množinska koncentracija, c_o(Cd+Zn) iznosila je približno 1 mmol/L uz pojedinačne množinske koncentracije kadmija i cinka, $c_o(Cd) \approx c_o(Zn) \approx 0{,}5$ mmol/L, čime je njihov koncentracijski omjer, $c_o(Cd)/c_o(Zn)$, tj. Cd/Zn ≈ 1. U svakoj od pripravljenih početnih otopina određena je ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona kompleksometrijskom titracijom te je izmjerena početna pH vrijednost.

2.2.1. Određivanje ukupne koncentracije kadmijevih i cinkovih iona u binarnoj otopini

Ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona, c_o(Cd+Zn), u binarnoj otopini određena je metodom kompleksometrijske titracije korištenjem titratora *Metrohm 775 Dosimat* prikazanog na slici 2.2.



Slika 2.2. Titrator *Metrohm 775 Dosimat*.[4]

Potrebne kemikalije za kompleksometrijsko određivanje:

- otopina EDTA, *c*(EDTA) = 0,005 mol/L
- 1 kompleksin tableta
- 1 mL 25% otopine NH_3.

Postupak određivanja: 5 mL binarne otopine kadmijevih i cinkovih iona otpipetira se u Erlenmayerovu tikvicu, doda se 100 mL ultračiste vode, 1 kompleksin tableta i 1 mL 25% otopine amonijaka te se stavi miješati na magnetsku miješalicu. Kada se tableta otopi, titrira se otopinom EDTA do promjene boje iz crvene u zelenu (slika 2.3).



Slika 2.3. Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju ukupne koncentracije kadmijevih i cinkovih iona.[4]

Ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u binarnoj otopini izračunava se prema izrazu:

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

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.

Primjer izračunavanja ukupne koncentracije kadmijevih i cinkovih iona u početnoj binarnoj otopini trećeg radnog ciklusa

Ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u početnoj binarnoj otopini izračunava se primjenom jednadžbe (2-1).

Ako je:

V_1(EDTA) = 1,030 mL
V_2(EDTA) = 1,040 mL
V_3(EDTA) = 1,094 mL
V_4(EDTA) = 1,055 mL

} V_{sr}(EDTA) = 1,055 mL

c(EDTA) = 0,005 mol/L

f(EDTA) = 0,9554

V_u = 5 ml = $5 \cdot 10^{-3}$ L

tada je:

$$c_o(\text{Cd+Zn}) = \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_u}$$

$$= \frac{1{,}055 \cdot 10^{-3}\text{L} \cdot 0{,}005 \text{ mol/L} \cdot 0{,}9554}{5 \cdot 10^{-3}\text{L}}$$

$$= 1{,}008 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$= 1{,}008 \text{ mmol/L}.$$

2.3. LABORATORIJSKA IZVEDBA UKLANJANJA KADMIJEVIH I CINKOVIH IONA IZ BINARNE OTOPINE POSTUPKOM U KOLONI

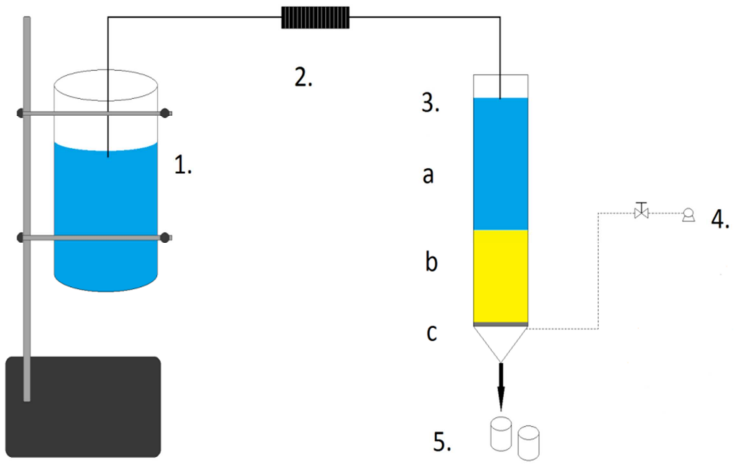
Za provedbu eksperimenta vezanja kadmijevih i cinkovih iona iz binarne vodene otopine korištena je staklena kolona visine 500 mm i promjera 12 mm. Provedena su tri radna ciklusa i tri ciklusa regeneracije pri izotermnim uvjetima (T = 23 ± 2 ºC) propuštanjem binarne vodene otopine s vrha prema dnu kolone pri konstantnim protocima od Q = 1, 2 i 3 mL/min, koji su održavani vakuum pumpom. Precizno izvagani zeolit je stavljen u kolonu do visine sloja H = 8 cm. Eksperimentalni uvjeti svih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Eksperimentalni uvjeti radnih ciklusa i ciklusa regeneracije za visinu H = 8 cm.

Ciklus br.	Radni ciklus			Ciklus regeneracije	
	c_o(Cd+Zn), mmol/L	Cd/Zn	Q, mL/min	c($NaNO_3$), mmol/L	Q, mL/min
I	1,022	1,07	1,0	176,5	1,0
II	1,056	1,07	2,0	176,5	1,0
III	1,008	1,05	3,0	176,5	1,0

2.3.1. Izvedba radnog ciklusa

Radni ciklus provodio se propuštanjem binarne vodene otopine kadmijevih i cinkovih iona (influent) pri tri konstantna protoka, Q = 1, 2 i 3 mL/min s vrha prema dnu kolone kroz nepomičan sloj zeolita visine, H = 8 cm. Shematski prikaz radnog ciklusa prikazan je na slici 2.4.



1 - vodena otopina (Cd+Zn) - influent
2 - mjerenje vakuuma
3 - staklena kolona:
a - sloj influenta
b - sloj zeolita
c - staklena frita
4 - vakuum pumpa
5 - efluent

Slika 2.4. Shema postupka u koloni.[4]

Vodena otopina na izlazu iz kolone (efluent) uzimala se u određenim vremenskim intervalima kako bi se pratio proces vezanja određivanjem koncentracija kadmijevih i cinkovih iona. Kada se koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u izlaznoj otopini približno izjednačila koncentraciji u ulaznoj otopini, znači da je sloj zeolita potpuno iscrpljen te se radni ciklus prekinuo. Rezultati vezanja kadmijevih i cinkovih iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine postupkom u koloni za tri radna ciklusa provedena na sloju zeolita pri protocima Q = 1, 2 i 3 mL/min prikazani su u tablicama 2.2 - 2.4.

Tablica 2.2. Eksperimentalni rezultati prvog radnog ciklusa pri Q = 1 mL/min.[4]

V, L	t, h	BV, -	c(Cd+Zn), mmol/L	$\frac{c(Cd+Zn)}{c_o(Cd+Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	5,12
0,29	4,75	31,52	0,000	0,000	6,50
0,54	8,92	59,16	0,000	0,000	6,49
0,83	13,83	91,78	0,000	0,000	6,60
1,05	17,42	115,56	0,000	0,000	6,58
1,42	23,67	157,02	0,000	0,000	6,66
1,59	26,42	175,27	0,000	0,000	6,66
1,86	31,00	205,68	0,000	0,000	6,72
2,17	36,08	239,41	0,000	0,000	6,69
2,42	40,25	267,05	0,000	0,000	6,73
2,57	42,75	283,64	0,000	0,000	6,61
2,62	43,58	289,17	0,000	0,000	6,40
2,67	44,50	295,25	0,104	0,102	6,26
2,78	46,25	306,86	0,150	0,147	6,19
2,84	47,25	313,50	0,171	0,168	6,05
2,90	48,25	320,13	0,209	0,204	5,97
2,94	49,00	325,11	0,260	0,254	5,97
3,00	50,00	331,74	0,311	0,305	6,08
3,07	51,08	338,93	0,363	0,355	6,04
3,19	53,08	352,20	0,467	0,457	6,01
3,25	54,08	358,83	0,544	0,532	5,95
3,31	55,08	365,47	0,658	0,644	5,95
3,36	56,00	371,55	0,711	0,696	6,01
3,49	58,08	385,37	0,759	0,742	6,00
3,54	59,00	391,45	0,796	0,779	6,03
3,66	61,00	404,72	0,828	0,810	6,06
3,85	64,08	425,18	0,859	0,841	6,04
3,92	65,25	432,92	0,867	0,848	6,04
4,14	68,92	457,25	0,889	0,869	6,04
4,28	71,25	472,23	0,926	0,906	6,02

4,40	73,33	486,55	0,944	0,923	6,05
4,52	75,33	499,82	0,965	0,945	6,02
4,66	77,67	515,30	0,971	0,950	6,07
4,87	81,17	538,53	0,985	0,964	6,05
5,07	84,50	560,64	0,969	0,948	6,07

Tablica 2.3. Eksperimentalni rezultati drugog radnog ciklusa pri Q = 2 mL/min.

V, L	t, h	BV, -	c(Cd+Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd+Zn})}{c_o(\text{Cd+Zn})}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	6,43
0,72	5,98	79,29	0,000	0,000	7,44
1,00	8,35	110,80	0,000	0,000	7,45
1,43	11,95	158,57	0,000	0,000	7,41
1,79	14,95	198,38	0,000	0,000	7,36
1,87	15,55	206,34	0,000	0,000	7,30
1,99	16,55	219,61	0,000	0,000	7,23
2,11	17,57	233,10	0,000	0,000	7,27
2,23	18,58	246,59	0,000	0,000	7,03
2,40	20,00	265,39	0,000	0,000	7,11
2,52	21,00	278,66	0,000	0,000	6,83
2,58	21,46	284,74	0,097	0,094	6,71
2.64	21,96	291,38	0,124	0,120	6,65
2,70	22,50	298,57	0,157	0,151	6,53
2,76	23,00	305,20	0,185	0,179	6,50
2,88	23,96	317,92	0,201	0,194	6,40
2,94	24,46	324,55	0,273	0,264	6,43
3,00	24,99	331,63	0,277	0,268	6,40
3,06	25,49	338,27	0,319	0,308	6,40
3,12	25,99	344,90	0,359	0,347	6,43
3,19	26,55	352,31	0,388	0,375	6,49
3,25	27,05	358,94	0,439	0,425	6,42
3,31	27,55	365,58	0,480	0,463	6,37

3,37	28,06	372,32	0,501	0,484	6,37
3,69	30,77	408,26	0,564	0,545	6,31
3,75	31,23	414,34	0,606	0,585	6,35
3,81	31,73	420,98	0,644	0,622	6,37
3,88	32,29	428,50	0,657	0,635	6,40
3,94	32,80	435,24	0,686	0,663	6,54
3,99	33,26	441,33	0,722	0,698	6,42
4,05	33,76	447,96	0,741	0,716	6,40
4,11	34,26	454,60	0,755	0,729	6,40
4,17	34,76	461,23	0,797	0,770	6,42
4,23	35,26	467,87	0,818	0,790	6,46
4,30	35,80	475,05	0,829	0,801	6,45
4,50	37,47	497,17	0,833	0,805	6,46
4,55	37,93	503,25	0,845	0,816	6,41
4,67	38,93	516,52	0,845	0,816	6,34
4,73	39,38	522,60	0,846	0,818	6,42
4,90	40,80	541,60	0,848	0,820	6,42
4,96	41,30	548,04	0,873	0,844	6,42
5,20	43,32	574,80	0,910	0,879	6,43
5,26	43,83	581,54	0,921	0,890	6,39
5,36	44,70	593,15	0,919	0,888	6,40
5,41	45,12	598,68	0,927	0,895	6,43
5,52	45,99	610,29	0,913	0,882	6,38

Tablica 2.4. Eksperimentalni rezultati trećeg radnog ciklusa pri Q = 3 mL/min.

V, L	t, h	BV, -	c(Cd+Zn), mmol/L	$\frac{c(Cd+Zn)}{c_o(Cd+Zn)}$	pH
0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	5,89
0,63	3,47	69,11	0,000	0,000	7,05
1,54	8,53	169,74	0,000	0,000	7,03
1,65	9,14	181,90	0,000	0,000	6,95
1,78	9,86	196,28	0,000	0,000	6,98
1,90	10,53	209,55	0,000	0,000	6,81
2,08	11,53	229,45	0,000	0,000	6,94
2,14	11,86	236,09	0,107	0,106	6,90
2,25	12,50	248,81	0,153	0,152	6,77
2,37	13,17	262,08	0,166	0,165	6,78
2,43	13,50	268,71	0,172	0,171	6,79
2,57	14,28	284,19	0,177	0,175	6,79
2,63	14,58	290,27	0,187	0,186	6,74
2,69	14,94	297,46	0,195	0,193	6,79
2,76	15,31	304,65	0,241	0,239	6,72
2,89	16,03	319,02	0,268	0,265	6,71
2,95	16,39	326,21	0,352	0,349	6,48
3,09	17,14	341,14	0,388	0,385	6,62
3,16	17,56	349,43	0,434	0,430	6,62
3,23	17,92	356,62	0,455	0,451	6,59
3,31	18,36	365,47	0,491	0,487	6,57
3,37	18,72	372,66	0,596	0,591	6,57
3,44	19,11	380,40	0,611	0,607	6,62
3,53	19,61	390,35	0,642	0,637	6,60
3,65	20,25	403,07	0,663	0,658	6,77
3,88	21,53	428,50	0,709	0,703	6,64
4,09	22,72	452,27	0,734	0,728	6,61
4,24	23,53	468,31	0,778	0,772	6,63
4,43	24,61	489,87	0,824	0,817	6,63
4,55	25,28	503,14	0,831	0,825	6,58

4,73	26,25	522,49	0,866	0,859	6,20
4,84	26,89	535,21	0,890	0,883	6,20
5,02	27,89	555,11	0,871	0,864	6,55
5,14	28,56	568,38	0,881	0,874	6,48
5,27	29,25	582,21	0,902	0,895	6,31
5,51	30,58	608,74	0,896	0,889	6,36
5,69	31,58	628,65	0,902	0,895	6,58
5,98	33,19	660,72	0,898	0,891	7,01

2.3.2. Izvedba ciklusa regeneracije

U cilju ponovnog korištenja istog sloja zeolita u sljedećem radnom ciklusu provedena je regeneracija iscrpljenog sloja zeolita nakon svakog radnog ciklusa, otopinom natrijeva nitrata visoke koncentracije $c(NaNO_3)$ = 176,5 mmol/L uz protok od Q = 1 mL/min. Protok otopine pri regeneraciji je odabran kako bi se omogućilo dovoljno vremena za izmjenu vezanih iona kadmija i cinka iz sloja zeolita s ionima natrija iz otopine te kako bi regeneracija bila što učinkovitija. Ciklus regeneracije je završen kada je koncentracija (Cd+Zn) iona u efluentu ciklusa regeneracije postigla manju vrijednost od koncentracije (Cd+Zn) iona u influentu prethodnog radnog ciklusa, tj. < 1 mmol/L. Dobiveni rezultati ciklusa regeneracije dati su u tablicama 2.5 - 2.7.

Tablica 2.5. Eksperimentalni rezultati prvog ciklusa regeneracije.[4]

V, L	t, h	BV, -	c(Cd+Zn), mmol/L	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	-
0,012	0,20	1,33	7,063	5,75
0,023	0,38	2,54	34,764	5,53
0,034	0,57	3,76	46,418	5,31
0,049	0,82	5,42	36,321	5,09
0,062	1,03	6,86	28,519	5,26
0,083	1,38	9,18	18,875	5,24
0,105	1,75	11,61	13,437	5,29

0,145	2,42	16,03	7,901	5,41
0,195	3,25	21,56	4,265	5,48
0,245	4,08	27,09	2,404	5,55
0,295	4,92	32,62	1,862	5,56
0,345	5,75	38,15	1,478	5,65
0,490	8,17	54,18	1,005	5,66
0,560	9,33	61,92	0,926	5,69
0,600	10,00	66,35	0,719	5,73
0,630	10,50	69,67	0,690	5,66
0,690	11,50	76,30	0,630	5,73
0,745	12,42	82,38	0,552	5,71

Tablica 2.6. Eksperimentalni rezultati drugog ciklusa regeneracije.

V, L	*t*, h	BV, -	*c*(Cd+Zn), mmol/L	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	-
0,010	0,17	1,11	4,366	6,42
0,020	0,33	2,21	28,490	6,26
0,028	0,47	3,10	44,541	6,10
0,040	0,67	4,42	47,216	6,03
0,052	0,87	5,75	42,066	6,03
0,065	1,08	7,19	34,117	5,88
0,082	1,37	9,07	22,891	5,91
0,102	1,70	11,28	14,092	6,12
0,124	2,07	13,71	8,990	6,16
0,144	2,40	15,92	6,630	6,27
0,219	3,65	24,22	3,535	6,31
0,259	4,32	28,64	2,346	6,32
0,299	4,98	33,06	1,567	6,34
0,352	5,87	38,92	1,118	6,35
0,412	6,87	45,56	0,817	6,36

0,472	7,87	52,19	0,721	6,67
0,523	8,72	57,83	0,645	6,68
0,623	10,38	68,89	0,530	6,68

Tablica 2.7. Eksperimentalni rezultati trećeg ciklusa regeneracije.

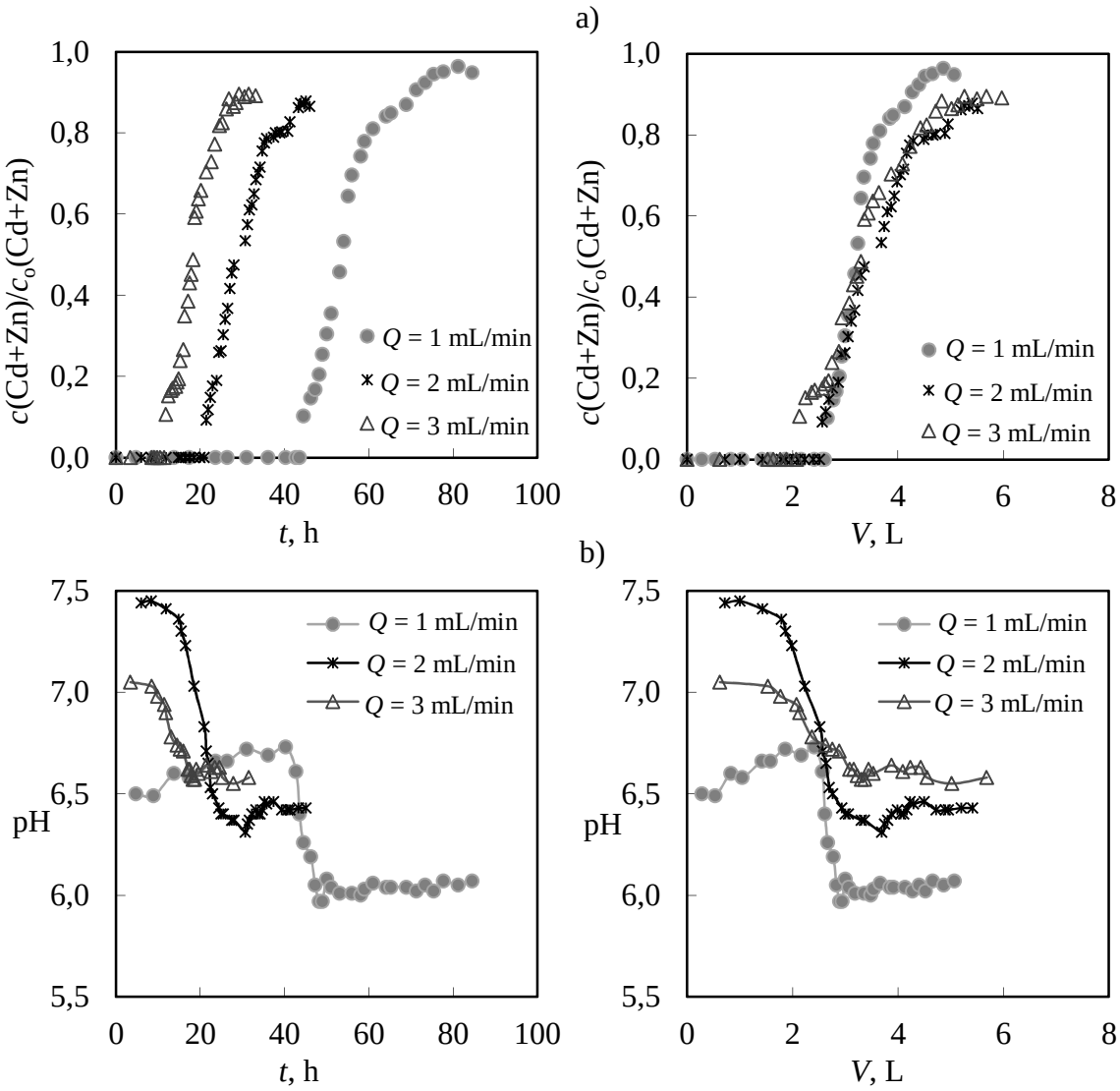
V, L	*t*, h	BV, -	*c*(Cd+Zn), mmol/L	pH
0,000	0,00	0,00	0,000	-
0,016	0,27	1,77	12,831	5,94
0,031	0,52	3,43	43,547	5,85
0,046	0,77	5,09	44,464	5,84
0,061	1,02	6,75	33,783	5,75
0,076	1,27	8,40	24,410	5,79
0,091	1,52	10,06	17,417	5,96
0,110	1,83	12,16	11,904	6,05
0,128	2,13	14,15	7,892	6,25
0,147	2,45	16,26	5,713	6,32
0,170	2,83	18,80	4,146	6,41
0,280	4,67	30,96	2,064	6,54
0,335	5,58	37,04	1,366	6,57
0,395	6,58	43,68	0,860	6,62
0,460	7,67	50,87	0,774	6,62
0,525	8,75	58,05	0,621	6,67
0,580	9,67	64,14	0,554	6,67
0,635	10,58	70,22	0,439	6,62

3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA

3.1. ANALIZA REZULTATA RADNIH CIKLUSA

3.1.1. Utjecaj protoka binarne otopine na uklanjanje Cd(II) i Zn(II)

Tijek radnih ciklusa pratio se određivanjem koncentracija kadmijevih i cinkovih iona te pH vrijednosti u efluentu. Radni ciklus provodio se do trenutka kada se vrijednost ukupne koncentracije u efluentu, c(Cd+Zn), gotovo izjednačila s vrijednosti koncentracije u influentu, c_o(Cd+Zn). Eksperimentalni rezultati radnih ciklusa pri različitim protocima dati u tablicama 2.2 - 2.4, grafički su prikazani krivuljama proboja kao ovisnost omjera c(Cd+Zn)/c_o(Cd+Zn) (slika 3.1a) te pH vrijednosti u efluentu (slika 3.1b) o vremenu, t i volumenu, V, otopine koja je prošla kroz sloj.



Slika 3.1. Krivulje proboja pri različitim protocima otopine izražene kao ovisnost: a) c(Cd+Zn)/c_o(Cd+Zn) i b) pH o vremenu, t i volumenu, V.

Ukupna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u efluentu raste od točke proboja do točke iscrpljenja pri sva tri ispitana protoka. Sve tri krivulje proboja na slici 3.1a imaju karakterističan S-oblik, što ukazuje na uspostavu stacionarnog stanja u sustavu. Iz krivulja proboja na slici 3.1a određene su točke proboja i točke iscrpljenja te su prikazane u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Parametri određeni iz krivulja proboja.

Radni ciklus	Q, mL/min	V_B, L	t_B, h	q_B(Cd+Zn), mmol/g	V_E, L	t_E, h	q_E(Cd+Zn), mmol/g	η -
I	1,0	2,67	44,50	0,437	4,40	73,33	0,547	0,80
II	2,0	2,58	21,46	0,396	4,50	37,47	0,571	0,69
III	3,0	2,14	11,86	0,311	4,09	22,72	0,505	0,62

Porastom protoka proboj se pojavljuje ranije, što je i očekivano, a udaljenost između točke proboja i točke iscrpljenja se smanjuje, tj. krivulje postaju strmije. Volumen otopine (Cd+Zn) obrađen do točke proboja pomjera se prema neznatno nižim vrijednostima, dok se vrijeme procesa značajno smanjuje. Do točke proboja za sva tri radna ciklusa obrađeno je od 2,14 do 2,67 L binarne otopine (Cd+Zn) dok se vrijeme pojave točke proboja porastom protoka značajno smanjilo, od $t_B \approx 45$ h u prvom ciklusu do $t_B \approx 12$ h u trećem radnom ciklusu. Za ispitane eksperimentalne uvjete povećanjem protoka obrađen je približno isti volumen otopine u kraćem vremenu. Točka iscrpljenja t_E je za prvi radni ciklus određena prema općem pravilu pri $c/c_o \approx 0{,}95$, dok je u drugom i trećem radnom ciklusu određena iz oblika krivulje proboja budući da u efluentu tih dvaju ciklusa nije dosegnuta vrijednost 95% od koncentracije u influentu. Povećanjem protoka zeolit se ranije iscrpljuje (t_E).

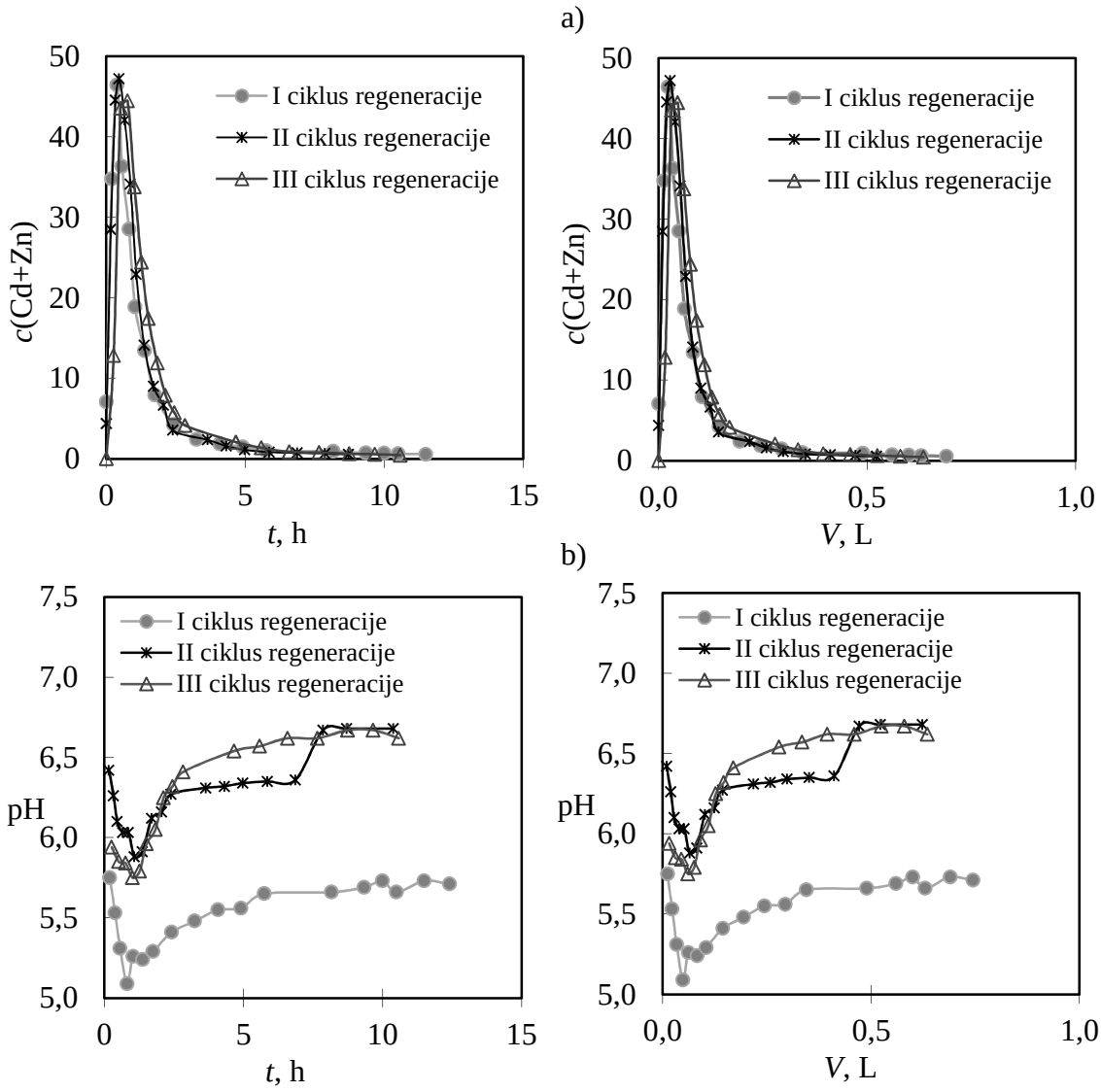
Radni ciklusi praćeni su i mjerenjem pH vrijednosti u efluentu čime se na vrlo brz i pouzdan način mogla procijeniti pojava proboja i iscrpljenja, što je od izuzetne važnosti za primjenu u praksi. Iz krivulja proboja na slici 3.1.b uočava se nagli pad pH vrijednosti pri pojavi prvih iona kadmija i cinka u efluentu, za sve ispitane protoke. Razlog tome su reakcije hidrolize kadmijevih i cinkovih iona te oslobađanje H_3O^+.[12] Nakon iscrpljenja, pH vrijednost postaje konstantna budući da se koncentracija

kadmijevih i cinkovih iona u efluentu više ne mijenja značajno te je gotovo izjednačena s koncentracijom u influentu.

Iz krivulja proboja izračunati su karakteristični parametri: kapacitet u točki proboja q_B, kapacitet u točki iscrpljenja q_E i efikasnost kolone η primjenom jednadžbi u poglavlju 1.3.1.1. Izračunate vrijednosti parametara za dobivene krivulje proboja prikazane su u tablici 3.1. Na temelju izračunatih parametara uočava se da vrijednost kapaciteta u točki proboja q_B opada s povećanjem protoka. Razlog navedenog je to što se pri većim protocima otopine tek manja količina iona kadmija i cinka uspijeva vezati za aktivna mjesta unutar čestice zeolita zbog kraćeg vremena kontakta influenta sa slojem zeolita. Utjecaj protoka na kapacitet u točki iscrpljenja, $q_{E,}$ nije toliko izražen posebice zbog načina određivanja točke infleksije pri većim protocima. Efikasnost kolone značajno opada s povećanjem protoka otopine kroz sloj.

3.2. ANALIZA REZULTATA CIKLUSA REGENERACIJE

Nakon svakog radnog ciklusa provedena je regeneracija sloja zeolita dok koncentracija kadmijevih i cinkovih iona u izlaznoj otopini (efluent regeneracije) postigne manju vrijednost od koncentracije u ulaznoj otopini prethodnog radnog ciklusa, tj. < 1 mmol/L. Regeneracijom se postiže eluiranje vezanih kadmijevih i cinkovih iona iz sloja, čime je omogućeno ponovno korištenje istog sloja zeolita za sljedeći radni ciklus. Dobiveni rezultati regeneracije dati u tablicama 2.5 - 2.7 prikazani su grafički krivuljama regeneracije na slici 3.2 kao ovisnost koncentracije eluiranih (Cd+Zn) iona (slika 3.2a) te pH vrijednosti (slika 3.2b) u efluentu regeneracije o vremenu, t i volumenu, V, otopine protekle tijekom regeneracije. Iz krivulja regeneracije izračunata je ukupna količina, n_R, eluiranih kadmijevih i cinkovih iona te stupanj regeneracije, α_R, pomoću jednadžbi u poglavlju 1.3.1.2. Vrijednosti parametara krivulja regeneracije prikazane su u tablici 3.2.



Slika 3.2. Krivulje regeneracije izražene kao ovisnost: a) *c*(Cd+Zn) i b) pH o vremenu *t* i volumenu *V*.

Sve krivulje regeneracije imaju asimetričan oblik te se može uočiti da se iz sloja zeolita u sva tri ciklusa regeneracije eluirala približno ista koncentracija kadmijevih i cinkovih iona. Regeneracija je vrlo brz proces te završava za ≈ 5 - 8 h pri čemu je za potpuno eluiranje kadmijevih i cinkovih iona iz sloja zeolita utrošen vrlo mali volumen otopine za regeneraciju od ≈ 0,3 - 0,5 L. Regeneracijom je dobiven ≈ 9 - 13 puta manji volumen otopine kadmijevih i cinkovih iona u usporedbi s obrađenim volumenom otopine u radnim ciklusima, čime je koncentracija iona značajno veća. To omogućuje uklanjanje iona kadmija i cinka nekom od klasičnih metoda obrade, npr. kemijskim taloženjem ili naknadnu upotrebu iona Cd i Zn u nekom procesu.

Tablica 3.2. Parametri određeni iz krivulja regeneracije.

Ciklus regeneracije	V_R, L	t_R, h	n_R(Cd+Zn), mmol/g	α_R
I	0,49	8,17	0,658	1,20
II	0,35	5,87	0,673	1,18
III	0,34	5,58	0,620	1,23

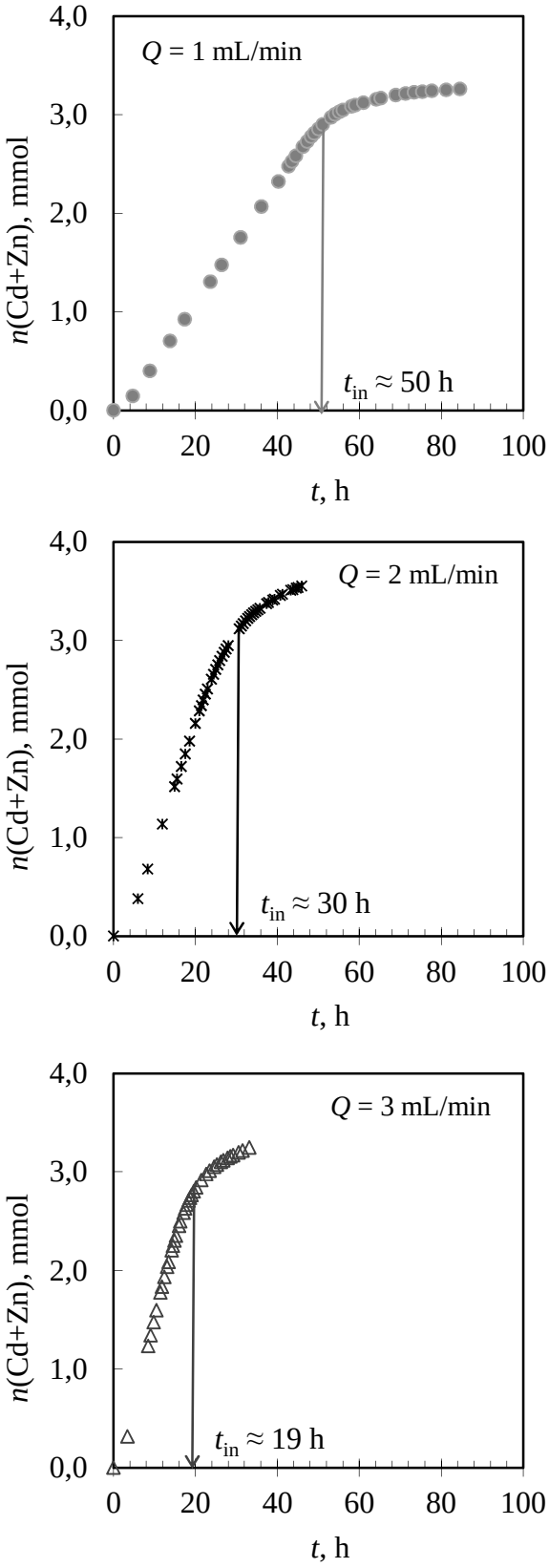
Iako je u svim ciklusima regeneracije eluirana približno ista količina kadmijevih i cinkovih iona, ipak je u prvom ciklusu regeneracije trebalo najduže vrijeme i najveći utrošak otopine za postizanje potpune regeneracije. Uzrok je najvjerojatnije to što su se u prvom radnom ciklusu ioni kadmija i cinka, zbog najmanjeg protoka otopine, odnosno najdužeg vremena kontakta influenta s česticama zeolita u sloju, mogli vezati na teže dostupna slobodna mjesta unutar strukture zeolita, što nije bilo u slučaju većih protoka otopine.

Vrijednost stupnja regeneracije $\alpha_R > 1$ (tablica 3.2), osim na potpunu regeneraciju ukazuje i na to da se eluirala veća količina iona nego je bila vezana do točke iscrpljenja. Razlog tome je što se radni ciklus nastavio još neko vrijeme i nakon točke iscrpljenja kada se ionska izmjena najvjerojatnije nastavila.

Završetak regeneracije također se pratio i mjerenjem pH vrijednosti u efluentu regeneracije (slika 3.2b). Završetak regeneracije odgovara minimalnoj koncentraciji iona u efluentu, odnosno porastu pH vrijednosti, pa su krivulje ovisnosti c(Cd+Zn) i pH o t ili V osno simetrične. Mjerenjem pH vrijednosti moguće je, kao i u radnom ciklusu, na vrlo brz i pouzdan način procijeniti završetak regeneracije.

3.3. ANALIZA PRIRASTA KOLIČINE (Cd+Zn) IONA VEZANIH NA ZEOLITU

U svrhu lakšeg definiranja mehanizma prijenosa tvari na nepomičnom sloju zeolita, na slici 3.3 prikazan je prirast količine kadmijevih i cinkovih iona vezanih na zeolitu u vremenu.



Slika 3.3. Prirast ukupne količine (Cd+Zn) iona vezanih na zeolitu pri različitim protocima binarne otopine s naznačenim točkama infleksije t_{in}.

Iz slike 3.3 može se uočiti da ukupna količina (Cd+Zn) iona vezanih na zeolitu na početku eksperimenta linearno raste nakon čega se prirast usporava. To ukazuje na promjenu brzine prijenosa tvari, odnosno mehanizma koji kontrolira ukupnu brzinu procesa. Područje promjene brzine prirasta iona na zeolit označeno je kao točka infleksije (t_{in}), u kojoj najvjerojatnije dolazi do usporavanja procesa vezanja iona zbog nagomilavanja iona u difuzijskom graničnom sloju zeolitne čestice. Naime, na početku eksperimenta dovoljno je slobodnih mjesta za vezanje kadmijevih i cinkovih iona u strukturi zeolita. Međutim, s iscrpljenjem zeolita slobodnih je mjesta sve manje, dok i dalje s vrha kolone ulazi svježa otopina. Za pretpostaviti je da do područja infleksije brzinu procesa kontrolira konvekcijski, a nakon područja infleksije difuzijski mehanizam prijenosa tvari kroz česticu.[12,25]

3.4. ANALIZA UTJECAJA AKSIJALNE DISPERZIJE PRIMJENOM ADR MODELA I ODREĐIVANJE MEHANIZMA PRIJENOSA TVARI

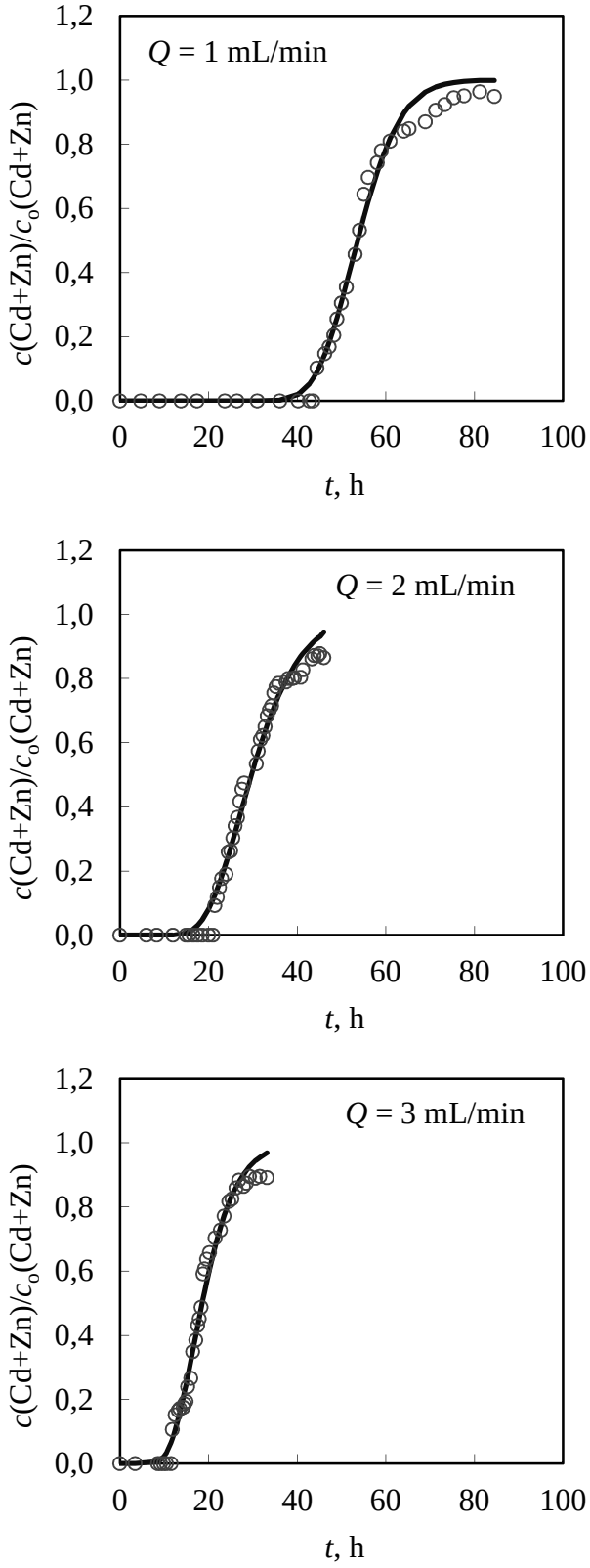
Prijenos tvari iz otopine može biti ograničen aksijalnom disperzijom koja predstavlja odstupanje od idealnog protoka otopine kroz sloj zeolita. U svrhu procjene utjecaja aksijalne disperzije pri različitim protocima otopine (Cd+Zn) primjenjen je Advekcijsko-disperzijsko-reakcijski model. Prema ADR modelu, ukupna brzina prijenosa tvari je pod utjecajem stvaranja difuzijskog graničnog sloja oko zeolitne čestice i prijenosa tvari difuzijom kroz česticu. Primjenom ADR modela metodom nelinearne regresijske analize izračunat je koeficijent aksijalne disperzije D_L te parametri V_{min} i t_{min} uvrštavanjem eksperimentalnih podataka t, tj. V i c/c_o u jednadžbu (1-19). Dobivene vrijednosti parametara modela prikazane su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Parametri krivulja proboja izračunati iz ADR modela.

Radni ciklus	$D_L \cdot 10^4$, m^2/h	V_{min}, m^3/m^2	t_{min}, h	E, %	RMSE, -	R^2	$k_f \cdot 10^2$, m/h	
							$(k_f)_B$	$(k_f)_E$
I	6,07	28,47	53,63	2,89	0,042	0,992	1,918	0,066
II	49,47	31,51	29,68	3,09	0,040	0,987	4,293	0,393
III	92,88	29,53	18,55	3,02	0,039	0,987	6,154	0,795

Prema rezultatima u tablici 3.3 može se uočiti porast vrijednosti koeficijenta D_L, što znači da je utjecaj aksijalne disperzije izraženiji za veće protoke otopine kroz sloj. Uslijed povećanja protoka i smanjenog kontakta otopine i zeolita, otopina zaobilazi dio čestica u nastojanju da prođe kroz međučestični prostor u sloju koji pruža najmanji otpor strujanju, što u konačnici dovodi do smanjenja kapaciteta zeolita.

Uvrštavanjem izračunatih parametara modela, D_L i V_{min} (t_{min}), u jednadžbu (1-16), za odabrane vrijednosti volumena V_i izračunate su vrijednosti c/c_o te su nacrtane modelne krivulje proboja za sva tri ciklusa. Usporedba modelnih krivulja s eksperimentalnim rezultatima prikazana je na slici 3.4. Na slici se uočava izvrsno slaganje eksperimentalnih vrijednosti s dobivenim modelnim krivuljama što dokazuju visoke vrijednosti koeficijenta korelacije ($R^2 > 0,98$) kao i niske vrijednosti sume apsolutne pogreške, E te korijena srednje kvadratne pogreške, RMSE. Mala odstupanja su prisutna u području točke proboja te prije točke iscrpljenja. Minimalno vrijeme, t_{min} potrebno za zasićenje sloja zeolita po površini poprečnog presjeka kolone potpuno odgovara eksperimentalno utvrđenom vremenu infleksije, t_{in} na krivuljama prirasta (Cd+Zn) iona vezanih na zeolit (slika 3.3). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da ADR model vrijedi od točke proboja do područja infleksije te može poslužiti za određivanje točke infleksije tj. promjena u mehanizmu prijenosa tvari za neke druge uvjete izračunavanjem t_{min}.



Slika 3.4. Usporedba eksperimentalnih rezultata i modelnih krivulja proboja prema ADR modelu pri tri različita protoka (Cd+Zn) otopine.

Koeficijent aksijalne disperzije, D_L korišten je za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari, k_f, kroz difuzijski granični sloj. Vrijednosti koeficijenta k_f izračunate su za sve eksperimentalne točke od proboja do iscrpljenja, uvrštavanjem eksperimentalno dobivenih vrijednosti c/c_o u jednadžbu (1-22). Vrijednosti k_f u točki proboja $(k_f)_B$ i u točki iscrpljenja $(k_f)_E$ prikazane su u tablici 3.3. Povećanjem protoka povećava se i koeficijent k_f. Najveća vrijednost koeficijenta prijenosa tvari k_f kroz difuzijski granični sloj utvrđena je u točki proboja, a potom opada prema točki iscrpljenja, za sve ispitane protoke. Naime, napredovanjem procesa izmjene iona smanjuje se broj slobodnih aktivnih mjesta za vezanje u strukturi zeolita. To znači da se povećava otpor prijenosu tvari kroz difuzijski granični sloj oko zeolitne čestice uslijed povećanja njegove debljine zbog povećanja koncentracije izmjenjivih kationa. Za pretpostaviti je da upravo u području infleksije prijenos tvari kroz difuzijski granični sloj značajno utječe na ukupnu brzinu prijenosa tvari. Pri višim protocima otopine otpor prijenosu tvari se smanjuje, što potvrđuje povećanje vrijednosti izračunatih koeficijenata k_f. Međutim, protok postaje ograničavajući faktor zbog pojave aksijalne disperzije uslijed njegova porasta, koja u konačnici dovodi do smanjenja kapaciteta zeolita.

4. ZAKLJUČAK

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

1. Prirodni zeolit iz nalazišta Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija) pokazao je dobra svojstva vezanja Cd i Zn iona iz binarne ekvimolarne vodene otopine za sva tri ispitana protoka otopine. U tri radna ciklusa korišten je isti sloj zeolita što je omogućeno njegovom regeneracijom.

2. Porastom protoka otopine (Cd+Zn) došlo je ranije do pojave točke proboja i točke iscrpljenja te do smanjenja kapaciteta zeolita i efikasnosti kolone zbog kraćeg vremena kontakta između tekuće (otopina) i krute (zeolit) faze. Međutim, za ispitane eksperimentalne uvjete povećanjem protoka moguće je obraditi približno isti volumen otopine za kraće vrijeme.

3. Ukupna količina (Cd+Zn) iona vezanih na zeolitu linearno raste na početku eksperimenta nakon čega se prirast usporava. To ukazuje na promjenu brzine prijenosa tvari, odnosno mehanizma koji kontrolira ukupnu brzinu procesa. U točki infleksije najvjerojatnije dolazi do usporavanja procesa vezanja iona na zeolit zbog nagomilavanja iona u difuzijskom graničnom sloju zeolitne čestice.

4. Koeficijent aksijalne disperzije D_L raste povećanjem protoka, što znači da je utjecaj aksijalne disperzije izraženiji za veće protoke otopine kroz sloj. Uslijed povećanja protoka i smanjenog kontakta otopine i zeolita, otopina zaobilazi dio čestica u nastojanju da prođe kroz međučestični prostor u sloju koji pruža najmanji otpor strujanju, što u konačnici dovodi do smanjenja kapaciteta zeolita.

5. Vrijednost koeficijenta prijenosa tvari, k_f kroz difuzijski granični sloj raste povećanjem protoka otopine uslijed smanjenja otpora prijenosu tvari. Najveća vrijednost koeficijenta k_f utvrđena je u točki proboja, a opada prema točki iscrpljenja, za sve ispitane protoke. To ukazuje na povećanje otpora prijenosu tvari kroz difuzijski granični sloj zbog povećanja debljine difuzijskog graničnog sloja oko zeolitne čestice uslijed povećanja koncentracije izmjenjivih kationa.

6. Do područja infleksije brzinu procesa kontrolira konvekcijski, a nakon područja infleksije difuzijski mehanizam prijenosa tvari kroz česticu.

7. Iako se povećanjem protoka može veći volumen otopine obraditi u kraćem vremenu, protok postaje ograničavajući faktor zbog pojave aksijalne disperzije uslijed njegova porasta, koja u konačnici dovodi do smanjenja kapaciteta zeolita.

4. LITERATURA

1. *K. Margeta*, Vezanje cinkovih kompleksa na prirodni i modificirani zeolit, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2008.
2. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, N. N. 80/13, 27/15 i 3/16.
3. *I. Nuić*, Inženjerstvo naprednih procesa obrade voda, Laboratorijski priručnik, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2012.
4. *K. Sabljo*, Uklanjanje kadmijevih i cinkovih iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine na prirodnom zeolitu visine sloja H = 8 cm, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2015.
5. *A. Đukić*, Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina - titan(IV) oksid, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2015.
6. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.
7. URL: http://www.natural-psoriasis-solutions.net/heavymetals.html (17.10.2017.)
8. *Z. Knezović*, Studija utjecaja okoliša na sadržaj teških metala u mekoniju novorođenčadi Splitsko-dalmatinske županije, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
9. *S. Babel, T. A. Kurniawan*, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water, Review, J. Hazard. Mater. **B97** (2003) 219-243.
10. URL:http://www.ekologija.rs/mineral-zeolit-protiv-radioaktivnog-i-drugih-zracenja (1.9.2017.)
11. *R. T. Pabalan, F. P. Bertetti*, Cation-exchange properties of natural zeolites, Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, D.L. Bish, D.W. Ming (eds.), Virginia Polttechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 453-518.
12. *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.

13. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost, **55**, 209-218.
14. *T. Armbruster*, Clinoptilolite - heulandite: applications and basic research, Stud. Surf. Sci. Catal. **135** (2001) 13-27.
15. *N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo*, Column perfomance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite clinoptilolite, Sep. Purif. Tehnol. **49** (2006) 237-244.
16. *D. Hendricks*, Water Treatment Unit Processes, Physical and Chemical, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2006, str. 93-117, 767-863, 865-910.
17. *F. Helfferich*, Ion exchange, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1962) 151-170, 250-265.
18. *V. J. Inglezakis*, Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - Part I: Modeling fundamentals and hydraulic analysis, J. Eng. Stud. Res. **16** (2010), 29-41.
19. *I. Nuić, K. Sabljo, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina*, Characterization of dynamic behavior of Cd(II) and Zn(II) uptake from a binary solution onto the fixed zeolite bed, Proceedings of the 6th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites, Šibenik, 2015, 77-80.
20. *A. Kogej, B. Likozar, A. Pavko*, Lead biosorption by self-immobilized Rhizopus nigricans pellets in a laboratory scale packed bed column: Mathematical model and experiment, Food Technol. Biotechnol. **48** (2010) 344-351.
21. *N. Vukojević Medvidović*, Uklanjanje Pb^{2+} na prirodnom zeolitu - modeliranje procesa u koloni, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2007.
22. *G. Vazques, R. Alonso, S. Freire, J. Gonzales-Alvarez, G. Antorrena*, Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a Pinus pinaster bark packed bed, J. Hazard. Mater. **B 133** (2006) 61-67.
23. *Y. A. Alhamed*, Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones, J. Hazard. Mater. **170** (2009) 763-770.
24. *I. Nuić, M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović*, Analysis of breakthrough curves of Pb and Zn sorption from binary solutions on natural clinoptilolite, Microp. Mesop. Mater. **167**, 55-61.

25. *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, Chem. Eng. J. **295** (2016) 347-357.