

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Sonja Z. Milićević

ADSORPCIJA JONA BAKRA IZ  
RUDNIČKIH OTPADNIH VODA NA  
RAZLIČITIM MINERALNIM  
ADSORBENTIMA

*-DOKTORSKA DISERTACIJA -*

**Beograd, 2015.**

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Sonja Z. Milićević

ADSORPTION OF COPPER IONS FROM  
MINING WASTEWATER USING  
DIFFERENT MINERAL  
ADSORBENTS

*-DOCTORAL DISSERTATION -*

**Belgrade, 2015.**

## **Podaci o mentoru i članovima komisije**

---

### **Mentor:**

.....

**Prof. dr Dragan Povrenović**, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

### **Članovi komisije:**

.....

**Prof. dr Nevenka Rajić**, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....

**Dr Vladan Milošević**, viši naučni saradnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

**Datum odbrane:** \_\_\_\_\_

## ZAHVALNICA

*Ova doktorska disertacija je urađena u*

*- laboratorijama za hemijska i fizičko-hemijska ispitivanja Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, i*

*- poluindustrijskom postrojenju Tehnološko-metalurškog fakulteta*

*Želim da se srdačno zahvalim svom mentoru prof. dr Draganu Povrenoviću na strpljenju, ukazanoj slobodi tokom istraživanja, korisnim savetima, sugestijama, i velikoj stručnoj pomoći tokom izrade doktorske disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Nevenki Rajić koja mi je svojim nesebičnim angažovanjem pomogla u tumačenju i objašnjenju rezultata i konstruktivnim primedbama i sugestijama pomogla da se greške i nejasnoće tokom pisanja ove disertacije izbegnu, čime je značajno doprinela da rad dobije na kvalitetu i naučnom značaju.*

*Zahvaljujem dr Vladanu Miloševiću na pomoći pri izboru teme, ali i na bezrezervnoj i svestranoj pomoći i podršci u toku pisanja teze. Istovremeno kao Rukovodiocu projekta TR33007, čiji je rezultat i ova doktorska disertacija, posebno se zahvaljujem na pruženim uslovima u toku njene izrade i mogućnosti da na pomenutom projektu sarađujem sa svojim mentorom prof. dr Draganom Povrenovićem.*

*Iskreno se zahvaljujem Rukovodstvu RTB Bor i kolegama Darku Milićeviću i Aleksandru Buđelanu, koji su mi omogućili da dobijem reprezentativne uzorke otpadnih voda iz Pogona RBB koji su korišćeni za ispitivanja.*

*Zahvaljujem se kolegamicama Sanji Martinović i Milici Vlahović koje su me nesebično podržavale i motivisale tokom izrade doktorske disertacije što mi je u pojedinim trenucima bilo od velikog značaja.*

*Ovom prilikom se zahvaljujem kolegama iz ITNMS dr Jovici Stojanoviću, Snežani Zildžović, Mariji Petrović, Branislavu Ivoševiću, Jeleni Čarapić, Blaženku Raškoviću i Miroslavu Čosoviću i kolegi sa TMF Slavoljubu Ćiriću, koji su mi pomogli u realizaciji eksperimentalnog dela disertacije.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici.*

## ADSORPCIJA JONA BAKRA IZ RUDNIČKIH OTPADNIH VODA NA RAZLIČITIM MINERALNIM ADSORBENTIMA

### REZIME

U ovom radu ispitivana je mogućnost primene prirodnog zeolita-klinoptilolita iz nekoliko ležišta: “Zlatokop” Vranjska Banja, “Igroš Vidojević” Brus i “Baia Mare” Rumunija za adsorpciju jona bakra iz vodenih rastvora, kao i iz otpadnih voda industrijskih sistema RTB Bor. Zbog velike koncentracije bakra u ovim otpadnim vodama, neophodno je da se pre ispuštanje u prirodne vodotokove sadržaj bakra smanji do dozvoljene vrednosti koncentracije od  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ . S druge strane, velika količina otpadne vode koja napušta industrijske sisteme u okviru RTB Bor, sadrži veliku količinu bakra koji potencijalno može da bude iskorišćen. Zato je u ovom radu adsorpcija izabrana kao metoda kojom je moguće postići regeneraciju adsorbenta i ponovo iskoristiti adsorbat.

U radu je pokazano da se bakar iz otpadne vode može efikasno ukloniti adsorpcijom na prirodnom zeolitu kao i da se zasićeni adsorbent može regenerisati, a bakar dobijen regeneracijom vratiti u postupak proizvodnje. Ovo predstavlja efikasan način za valorizaciju bakra iz rudničkih otpadnih voda.

S obzirom na nisku cenu i dostupnost prirodnog zeolita iz ležišta “Zlatokop” (Vranjska Banja), ovaj tuf je, nakon laboratorijskih ispitivanja, detaljno ispitan kao adsorbent u realnim uslovima. Predložena je optimalna tehnološka šema za uklanjanje bakra iz otpadnih voda RTB Bor u diskontinualnim i kontinualnim sistemima.

Ispitivanja u diskontinualnim sistemima pokazala su da efikasnost adsorpcije zavisi od koncentracije bakra u početnom rastvoru, vrednosti pH, krupnoće zrna adsorbenta kao i odnosa čvrsto/tečno. Proces adsorpcije u diskontinualnom sistemu sledi Hoov model pseudo-drugog reda, konstanta brzine opada sa povećanjem koncentracije bakra i vrednosti pH. Proces adsorpcije nije ograničen procesima difuzije.

Rezultati adsorpcije u kontinualnim sistemima (sa i bez recirkulacije) ukazali su da se veća vrednost maksimalnog adsorpcionog kapaciteta postiže u kontinualnom, u odnosu na diskontinualni sistem. U sistemu sa recirkulacijom, najveći uticaj na kapacitet i kinetiku adsorpcije ima promena početne koncentracije bakra. Sa porastom koncentracije bakra opada konstanta brzine, a pri malim vrednostima početne koncentracije, na adsorpciju utiču protok, prečnik kolone kao i zapremina rastvora koji recirkuliše. U kontinualnom sistemu bez recirkulacije efikasnost i brzina adsorpcije takođe zavise od početne koncentracije bakra ali konstanta brzine raste sa povećanjem koncentracije bakra. Pokazano je da se najbolji efekat regeneracije postiže primenom baš ovog sistema.

Različitim postupcima modifikacije zeolita gvožđe(III)-oksidom, dobijeni su adsorbenti sa većom specifičnom površinom i efikasnošću koja je skoro dva i po puta veća u odnosu na nemodifikovani zeolit. Kinetika adsorpcije i u ovom primeru sledi Hoov model pseudo-drugog reda, konstanta brzine opada sa povećanjem koncentracije bakra i raste sa povećanjem vrednosti pH. Efikasnost modifikovanog zeolita zavisi od veličine zrna i kod krupnije frakcije efikasnost se smanjuje pa je zaključeno da modifikovan zeolit nema ekonomsku isplativost u kontinualnim sistemima.

Najveća efikasnost u prečišćavanju otpadne vode iz pogona Cerovo u RBB, RTB Bor, postignuta je upotrebom sistema „kolona bez recirkulacije“. Prednost ovog sistema ogleda se u mogućnosti njegovog modelovanja, tj. mogućnosti regulisanja režima rada kada dođe do promene ulaznih parametara, među kojima je najznačajniji parametar promenljiva vrednost koncentracije bakra u otpadnoj vodi.

*Ključne reči:* bakar, zeolit, klinoptilolit, jonska izmena, adsorpcija, kinetika, kontinualni sistemi, rudničke vode, regeneracija

Naučna oblast: Hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK 544.723:546.56-71:628.3:661.183

## **ADSORPTION OF COPPER IONS FROM MINING WASTEWATER USING DIFFERENT MINERAL ADSORBENTS**

### **SUMMARY**

This doctoral thesis presents the possibility of the use of natural zeolite-clinoptilolite from several deposits: “Zlatokop” (Vranjska Banja), “Igroš Vidojević” (Brus) and “Baia Mare” (Romania) in removal of copper from aqueous solutions and real wastewaters - from the Mining and Smelting Combine Bor (RTB Bor). Due to a high Cu(II) concentration in the wastewaters of the RTB Bor reducing of copper level to the  $1\text{mg dm}^{-3}$  and its reuse were the main goals in the selection of the wastewater treatment method. The adsorption was selected as a suitable method which can provide regeneration of the spent adsorbent and recovering of the adsorbed copper.

The investigations have revealed that copper can be effectively removed from wastewaters by the adsorption using natural zeolite. The spent zeolite-based adsorbent can be regenerated allowing that the removed copper can be reused in the operational plant.

Due to the local availability and low cost, natural zeolite from deposit “Zlatokop” (Vranjska Banja) has been, after laboratory investigations, selected for experiments with real wastewaters from the plant Cerovo. Optimal technological scheme for the copper removal is defined based on the investigations in a batch and a fixed bed system.

The batch experiments indicated that the efficiency of the adsorption depends on initial Cu(II) concentration, pH, particle size of the adsorbent and the solid/liquid ratio. Kinetics study shows that the copper adsorption by the zeolite follows the Ho's model of pseudo second order. The rate constant decreases with increasing of the initial copper concentration and pH. Diffusion processes have not been found to influence the adsorption.

Better efficiency has been obtained using a fixed bed system (with and without the recirculation). In fixed bed system with the recirculation, the initial concentration of Cu (II) has the highest influence on the adsorption efficiency and kinetics. The rate constant decreases with the increasing of the initial copper concentration. The process parameters such as flow rate, column diameter and the amount of the recirculated solution affect the kinetics only in the case of the low copper concentration. The efficiency of the fixed bed system without the recirculation is also influenced by the initial copper concentration but unlike the system with recirculation, the rate constant is directly proportional to the initial copper concentration. This system seems to be most efficiently regenerated.

Modification of the zeolite with Fe(III) oxide gives the adsorbents with the higher specific surface than that of parent zeolite. Kinetics study shows that the copper adsorption follows the Ho's model of pseudo second order, the constant rate decreases with the increasing of the initial copper concentration and depends on the pH. The modified zeolite has been found to be inappropriate for the application in the fixed-bed system since the efficiency of the adsorption decreases significantly with increase of particle size of the adsorbent.

All present results show that the fixed bed system without recirculation is optimal one for the wastewater treatment in RTB Bor. The main advantage of this system is the possibility of its modeling and prediction of the system behavior upon change of influent characteristics, i.e. initial copper concentration which varies to a great extent.

Keywords: copper, zeolite, clinoptilolite, ion exchange, adsorption, kinetic, fixed bed systems, mining wastewater, regeneration

Scientific field: Chemical technology

Field of Academic Expertise: Environmental Engineering

UDC 544.723:546.56-71:628.3:661.183



## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. TEORIJSKE OSNOVE</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 Bakar</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 Otpadne vode nastale u RTB Bor</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3 Prikaz postupaka za uklanjanje jona bakra iz vodenih rastvora</b> .....	<b>7</b>
<i>1.3.1 Hemijsko taloženje</i> .....	<b>8</b>
<i>1.3.2 Jonska izmena</i> .....	<b>8</b>
<i>1.3.3 Elektrohemijski postupci</i> .....	<b>9</b>
<i>1.3.4 Membranska filtracija</i> .....	<b>9</b>
<b>1.3.5 Adsorpcija</b> .....	<b>10</b>
<i>1.3.5.1 Aktivni ugalj</i> .....	<b>11</b>
<i>1.3.5.2 Alternativni adsorbenti</i> .....	<b>12</b>
<i>1.3.5.3 Minerali i gline</i> .....	<b>14</b>
• <i>Gline kaolinitske grupe</i> .....	<b>14</b>
• <i>Gline montmorilonitske grupe</i> .....	<b>15</b>
• <i>Minerali iz grupe zeolita</i> .....	<b>16</b>
• <i>Primena prirodnih zeolita</i> .....	<b>20</b>
• <i>Postupci za povećanje adsorpcionog kapaciteta zeolita</i> .....	<b>22</b>
• <i>Regeneracija adsorbenata na bazi zeolita</i> .....	<b>28</b>
<b>1.4 Filtrabilnost uzoraka</b> .....	<b>31</b>
<b>1.5 Ravnoteža procesa – adsorpcione izoterme</b> .....	<b>32</b>
<b>1.6 Ispitivanje kinetike adsorpcije</b> .....	<b>35</b>
<i>1.6.1 Difuzioni modeli</i> .....	<b>37</b>
<i>1.6.2 Reakcioni modeli</i> .....	<b>42</b>
<b>1.7 Kinetika adsorpcije u kontinualnom sistemu u koloni</b> .....	<b>48</b>
<i>1.7.1 Yoon Nelson model kinetike</i> .....	<b>51</b>

<b>2. CILJ ISTRAŽIVANJA.....</b>	<b>53</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Sirovine i postupci.....</b>	<b>55</b>
3.1.1 <i>Sirovine.....</i>	55
3.1.2 <i>Postupci modifikacije.....</i>	55
<b>3.2 Instrumentalne metode.....</b>	<b>56</b>
3.2.1 <i>Rendgenska difrakcija praha (XRPD) .....</i>	56
3.2.2 <i>Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije.....</i>	57
3.2.3 <i>Metoda termogravimetrijske i diferencijalno</i> <i>termičke analize (TGA/DTA) .....</i>	57
3.2.4 <i>Određivanje ukupnog kapaciteta katjonske izmene.....</i>	57
3.2.5 <i>Određivanje specifične površine i poroznosti.....</i>	58
3.2.6 <i>Filtrabilnost uzorka.....</i>	60
<b>3.3 Eksperimentalna procedura.....</b>	<b>61</b>
3.3.1 <i>Eksperimenti u diskontinualnom sistemu.....</i>	61
3.3.2 <i>Eksperimenti u kontinualnim sistemima.....</i>	62
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1. Karakterizacija uzoraka.....</b>	<b>66</b>
4.1.1 <i>Rendgenska difrakcija praha - XRPD analiza.....</i>	66
4.1.2 <i>Elementni sastav.....</i>	68
4.1.3 <i>Ukupni KKI i vrsta izmenjivih katjona polaznih uzoraka zeolita.</i>	69
4.1.4 <i>Termička analiza polaznih uzoraka zeolita.....</i>	70
4.1.5 <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija.....</i>	73
4.1.6 <i>Određivanje specifične površine i poroznosti materijala.....</i>	80
<b>4.2 Ispitivanje adsorpcije Cu(II) na prirodnom zeolitu.....</b>	<b>83</b>
4.2.1 <i>Adsorpcione izoterme.....</i>	83
4.2.1.1 <i>Zavisnost adsorpcionog kapaciteta Cu(II) od KKI.....</i>	86
4.2.2.2 <i>Uticaj krupnoće zrna na adsorpcioni kapacitet.....</i>	89

4.2.2.3	<i>Uticaj odnosa čvrsto/tečno na adsorpcioni kapacitet....</i>	91
<b>4.2.2</b>	<b><i>Ispitivanje kinetike procesa u diskontinualnom sistemu.....</i></b>	<b>94</b>
4.2.2.1	<i>Reakcioni modeli kinetike.....</i>	94
	• <i>Uticaj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru.....</i>	94
	• <i>Uticaj početne pH vrednosti rastvora.....</i>	102
4.2.2.2	<i>Difuzioni modeli kinetike.....</i>	109
	• <i>Uticaj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru.....</i>	109
	• <i>Uticaj početne pH vrednosti rastvora.....</i>	113
<b>4.2.3</b>	<b><i>Kinetika adsorpcije bakra u kontinualnim sistemima.....</i></b>	<b>116</b>
4.2.3.1	<i>Filtrabilnost zeolita.....</i>	116
4.2.3.2	<i>Sistem u koloni bez recirkulacije.....</i>	118
	• <i>Uticaj visine sloja adsorbenta.....</i>	119
	• <i>Uticaj protoka.....</i>	121
	• <i>Uticaj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru.....</i>	122
	• <i>Primena Yoon-Nelson modela kinetike na sistem u koloni.....</i>	124
4.2.3.3	<i>Sistemi za kontinualno prečišćavanje-bazeni.....</i>	127
4.2.3.4	<i>Sistemi za kontinualno prečišćavanje u koloni sa recirkulacijom.....</i>	129
	• <i>Uticaj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru.....</i>	131
	• <i>Uticaj protoka.....</i>	133
	• <i>Uticaj količine rastvora koji cirkuliše.....</i>	135
	• <i>Uticaj prečnika kolone.....</i>	137
	• <i>Primena Hoovog modela kinetike na sistem u koloni sa recirkulacijom.....</i>	141
<b>4.2.4</b>	<b><i>Regeneracija zeolita.....</i></b>	<b>147</b>
<b>4.3.</b>	<b><i>Ispitivanje adsorpcije na modifikovanim zeolitima.....</i></b>	<b>152</b>
<b>4.3.1</b>	<b><i>Adsorpcione izoterme.....</i></b>	<b>152</b>
4.3.1.1	<i>Uticaj krupnoće zrna na adsorpcioni kapacitet.....</i>	153
4.3.1.2	<i>Uticaj odnosa čvrsto/tečno na adsorpcioni kapacitet....</i>	156

4.3.2	<i>Ispitivanje kinetike procesa na modifikovanom zeolitu</i>	
	<i>(FeNaCl<sub>1</sub>)</i> .....	159
4.3.2.1	<i>Reakcioni modeli kinetike</i> .....	159
	• <i>Uticaj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru</i> .....	159
	• <i>Uticaj početne pH vrednosti rastvora</i> .....	164
<b>5.</b>	<b>PREČIŠĆAVANJE INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA</b>	
	<b>POGONA RBB</b> .....	170
5.1.	<b>Prečišćavanje „plavih“ voda u diskontinualnom sistemu</b> .....	172
5.2	<b>Prečišćavanje “plavih voda“ u kontinualnom sistemu</b> .....	174
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	176
	<b>LITERATURA</b> .....	180

## UVOD

U savremenom svetu, jedan od najvećih ekoloških problema predstavljaju otpadne vode nastale u procesima eksploatacije i prerade metaličnih mineralnih sirovina, kao što su: Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Mo, Sn, itd. Upravljanje otpadnim vodama je veoma zahtevno i komplikovano usled njihovog toksičnog sadržaja, velikih količina koje se neprestano generišu i njihove pokretljivosti. Štetan uticaj otpadnih voda na životnu sredinu je sve očigledniji, naročito sa smanjenjem raspoloživih rezervi kvalitetnih prirodnih voda. Sastav, struktura i osobine u najvećoj meri zavise od mesta i načina nastanka otpadnih voda.

Najefikasniji vid rešavanja problema industrijskih otpadnih voda svodi se na prečišćavanje otpadnih voda, bez obzira da li se prečišćena voda ispušta u prirodne recipijente ili koristi kao povratna voda u tehnološkim procesima. Kompleksni sistemi za preradu rude velikih kapaciteta, zahtevaju da tehnologija prečišćavanja otpadnih voda bude efikasna, ekološki prihvatljiva i ekonomski isplativa.

Predmet istraživanja u ovom radu su otpadne vode nastale u Rudnicima Bakra Bor (RTB Bor). Rudničke vode nastale u eksploatacionim prostorima RBB, pored ostalih komponenti, sadrže bakar u koncentraciji koja se, uglavnom, kreće od 100-300 mg Cu<sup>2+</sup> dm<sup>-3</sup>, pri čemu treba imati u vidu da maksimalna dozvoljena koncentracija za ispuštanje u prirodne vodotokove iznosi 1 mg Cu<sup>2+</sup> dm<sup>-3</sup>.

U primeni je veliki broj postupaka uklanjanja jona metala iz rastvora, i to: taloženjem, koagulacijom, elektrohemijskim postupcima, membranskom filtracijom, jonskom izmenom i adsorpcijom<sup>1,2</sup>. Što se tiče primene adsorpcije u oblasti prečišćavanja otpadnih voda, savremena istraživanja se u poslednje vreme intenzivno bave primenom ekološki i ekonomski prihvatljivim sirovinama koje su rasprostranjene u prirodi a već su se pokazale kao efikasan sorbent za mnoge organske i neorganske zagađivače. Kao jedno od rešenja nameću se minerali iz grupe zeolita.

Prirodni zeoliti, imaju široku primenu kao katjonski izmenjivači i molekulska sita zahvaljujući negativnom naelektrisanju rešetke i poroznosti strukture. Ovi minerali, bez prethodne modifikacije, koriste se za uklanjanje metala, amonijaka i drugih katjonskih zagađivača iz vode, vazduha i zemljišta. Pored toga, negativno naelektrisanje alumosilikatne rešetke minerala omogućava površinsku modifikaciju katjonskim, površinski aktivnim supstancama (modifikatorima) u cilju povećanja i proširivanja adsorpcione efikasnosti.

Njihova zastupljenost u prirodi, dostupnost ležištima, niska cena i dobra hidrodinamička svojstva čine zeolite pogodnim za primenu u prečišćavanju otpadnih voda u sistemima velikih kapaciteta. U Srbiji postoji više ležišta minerala klinoptilolita koji pripada grupi zeolita.

Cilj doktorske disertacije je da utvrdi mogućnost uklanjanja bakra iz rudničkih otpadnih voda adsorpcijom na prirodnom i modifikovanom zeolitu. Tokom izrade disertacije, kao prioritet odlučeno je da se tokom laboratorijskih istraživanja koristi domaća sirovina koja je jeftina i prilično rasprostranjena u različitim ležištima u našoj zemlji. U cilju povećanja adsorpcionog kapaciteta zeolita, paralelno sa ispitivanjima mogućnosti adsorpcije bakra na prirodnom zeolitu, vršena su ispitivanja i na Fe-modifikovanom zeolitu i to primenom različitih vidova modifikacije.

Ispitivani su osnovni parametri prečišćavanja otpadnih voda, u diskontinualnim i kontinualnim uslovima, sa ciljem definisanja kinetike adsorpcije jona bakra iz otpadnih voda. Pored toga, definisani su uslovi za uspešan proces regeneracije zeolita u cilju dobijanja visoko koncentrovanog rastvora bakra nakon procesa prečišćavanja i ponovne upotrebe korišćenog zeolita.

## 1. TEORIJSKE OSNOVE

### 1.2 Bakar

Bakar je jedna od bitnijih metaličnih sirovina čiji se koncentrat dobija složenim postupcima pripreme i koncentracije. Bakar ima primenu u svim industrijskim granama a najzastupljeniji je u industriji elektrotehnike i elektronike, rashladne i bele tehnike, mašinskoj industriji, brodogradnji (korita brodova se izrađuju od legure bakar i nikla koja je otpornija na koroziju u morskoj vodi), hemijskoj industriji, industriji motornih vozila\*, prehrambenoj industriji, građevinarstvu, industriji telekomunikacionih uređaja, medicini itd. Poslednjih godina bakar je počeo da se koristi i za izradu predmeta koji su podložni čestim dodirima, kao što su mesingane kvake, jer bakar poseduje antimikrobna svojstva koja smanjuju prenos mikroba i zaraza.

Na osnovu ukratko iznetih činjenica jasno je koliko je velika potreba za bakrom u svetu. Samim tim, proizvodnja i potrošnja bakra iz godine u godinu raste što utiče na povećanje kapaciteta prerade i primarnih i sekundarnih sirovina. Iako se bakar koristi preko 8 000 godina, zbog intenzivnog razvoja industrije i civilizacije od početka 20 veka je iskopano 95% eksploatisanog bakra iz ležišta (primarne sirovine). Trenutno se u svetu dobija oko 19 miliona tona bakra, u ukupno 46 zemalja<sup>3</sup>. Čile je ubedljivi lider sa 6 miliona tona bakra godišnje. Republika Srbija, odnosno, RTB Bor je 2012. godine zauzimao 29. mesto<sup>3</sup> na svetu sa proizvedenih 34 hiljada tona bakra. Treba imati u vidu da je ovaj podatak validan samo poslednjih nekoliko godina, kada se RTB Bor nalazi u vrlo teškoj ekonomskoj situaciji. Projektovani kapacitet RTB Bor, koji je dugi niz godina bio ostvarivan i kome se sada teži, iznosi oko 4,5 hiljada tona mesečno, tj. više od 50 hiljada tona bakra godišnje. To znači da se u sledećih nekoliko godina može očekivati povećanje proizvodnje bakra u RTB Bor i dovođenje sistema u projektovano

---

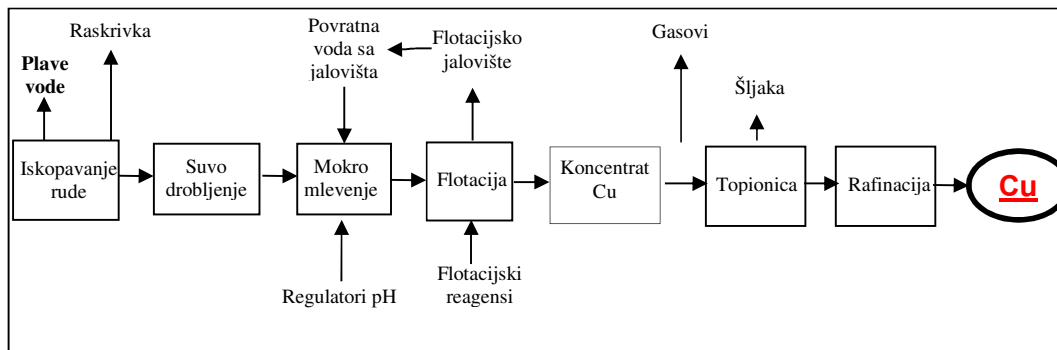
\* Savremeni automobili srednje klase, u sebi sadrže prosečno oko 1,5 kilometara bakarnih žica dok ukupna količina bakra (u vidu kablova, žica, namotaja elektromotora i delova izrađenih od specijalnih legura) u automobilima varira između 20 kg (kod manjih automobila) i 45 kg (kod hibridnih i luksuznih automobila)<sup>4</sup>.

stanje s tendencijom širenja kapaciteta otvaranjem novih ležišta. Samim tim, istraživanja mogućnosti prečišćavanja bakronosnih otpadnih voda iz RTB Bor, dodatno dobijaju na značaju.

Bakar se u prirodi retko nalazi u elementarnom stanju. Najzastupljeniji je u sulfidnim rudama bakra (halkopirit, kovelin, halkozin, enargit i bornit), zatim u oksidnim (kuprit) i u karbonatnim rudama (malahit i azurit). Sulfidne i oksidne rude bakra se u ležištima, uglavnom, pojavljuju uz prateće minerale sulfida gvožđa (pirit i pirotin) a u određenoj meri i sa sulfidima drugih metala kao što su olovo, cink, antimon, arsen i nikel i grade kompleksna polimetalna ležišta. Kao prateće korisne komponente u porfirskim ležištima bakra javljaju se zlato, srebro, platina, paladijum i drugi plemeniti, čvrsti metali.

## 1.2 Otpadne vode nastale u RTB Bor

Na Slici 1, prikazana je principijalna šema prerade rude bakra u RTB Bor



**Slika 1.** Šema prerade rude bakra u RTB Bor<sup>5</sup>

Rudničke vode su prateći, neželjeni efekat eksploatacije rude koji ima za posledicu povećani utrošak energije i određeni gubitak na bakru, ukoliko se adekvatno ne tretiraju. Površinski kop Cerovo se reaktivira, što podrazumeva nove, dodatne količine rudničkih voda. Proširenjem kopa razvija se površina etaža, što znači povećanu količinu atmosfere vode koja će se slivati niz strane kopa i akumulirati na dnu tj. veću količinu rudničkih voda sličnih karakteristika kao i sadašnje.





**Slika 2.** Plave vode rudnika Veliki Krivelj u Boru

Otpadne vode koje nastaju tokom tehnološkog procesa prerade rude bakra u RTB Bor, razlikuju se prema strukturi, karakteristikama i toksičnosti u zavisnosti od faze prerade u kojoj su nastale. Otpadne vode nastale na prostoru gde se ruda direktno otkopava, deponuje u vidu raskrivke i na bilo koji način odlaže i transportuje, poznate su kao „plave vode“ (Slika 2. i 3.).



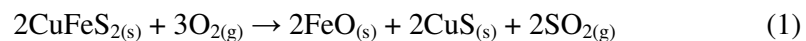
**Slika 3.** Plave vode rudnika Veliki Krivelj u Boru

U toku otkopavanja na ležištu, vrlo često dolazi do samoizluživanja oksidnih struktura bakra, kako na površinskom kopu tako i prilikom jamske eksploatacije. Odlučujuću ulogu u fazi samoizluživanja ima narušavanje ravnoteže u stenskoj masi nakon otkopavanja. Tom prilikom dolazi do oksidacije sulfidnih minerala bakra u stenskoj masi na površini. Promena strukture terena otkopavanjem rudnih partija stenske mase uslovljava pojavu podzemnih voda. Tako se stvaraju uslovi za rastvaranje oksidnih minerala bakra na tim delovima ležišta. Tim putem nastaju rudničke otpadne „plave vode“ sa povećanim sadržajem bakra. Svojstva ovih otpadnih voda direktno zavise od osobina dela ležišta koje se eksploatiše i uslova na površini, tj. od: sadržaja bakra u rudi, načina pojavljivanja i strukture minerala bakra, pratećih korisnih komponenti, stepena oksidisanosti površine i atmosferskih prilika.

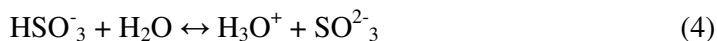
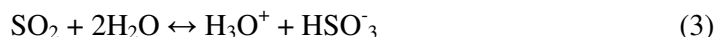
Za optimalno odvijanje procesa otkopavanja na površinskom kopu i u jami, neophodno je vršiti efikasno odvodnjavanje ležišta dinamikom koja je uslovljena nesmetanim odvijanjem tehnoloških operacija na terenu. Odvodnjavanjem ležišta transportuju se ogromne količine „plavih voda“ sa mesta otkopavanja što je posebno izraženo u periodu obilnih padavina i otapanja snega.

Zbog kompleksnosti sistema i velikog broja parametara koji utiču na proces samoizluživanja, vrlo je teško dovoljno precizno opisati mehanizam kojim je ovaj fenomen uslovljen. Tačnije, samoizluživanje je skup više elektrohemijskih mikroprocesa na površini stenske mase. Sledi uprošćeno objašnjenje mehanizma elektrohemijskih procesa u ležištima prilikom površinske i podzemne eksploatacije.

Sulfidni minerali bakra koji su prisutni u rudi su nerastvorni u vodi ali su podložni oksidativnim procesima koji nastupaju na površini odmah nakon završene operacije otkopavanja:



Gas SO<sub>2</sub> rastvarajući se u vodi gradi sumporastu kiselinu prema sledećem mehanizmu:



Na taj način snižava se pH vrednost na površini, tj. dolazi do stvaranja viška H<sup>+</sup> jona. Dakle, vodeni rastvor SO<sub>2</sub> izaziva kiselu reakciju na ležištu gde se vrši otkop rude, što je neophodan uslov za luženje oksida bakra.

Stvaranje „plavih voda“ je, relativno, spor proces i potrebno je izvesno vreme da se navedene hemijske reakcije u prirodi spontano odigraju. Step en samoizluženja oksidnih jedinjenja bakra zavisi od vremena izlaganja površina kiseoniku iz atmosfere, koncentracije H<sup>+</sup> jona na površini i debljine sloja koji je bio izložen dejstvu ovih faktora. Kada samoizluživanje oksida bakra započne, reakcije koje slede dodatno ubrzavaju proces. Nastali Cu<sup>2+</sup> joni hidrolizuju u vodi i dovode do povećanja koncentracije vodonikovih jona što dodatno pospešuje proces samoizluživanja.

### **1.3 Prikaz postupaka za uklanjanje jona bakra iz vodenih rastvora**

Istraživanja koja se bave uklanjanjem jona bakra iz vodenih rastvora sve više dobijaju na značaju, posebno u oblasti zaštite životne sredine. Prema zakonskoj regulativi, koncentracija bakra u vodama koje se ispuštaju u prirodne vodotokove i koje su dostupne za široku upotrebu ne sme biti iznad 1 mg dm<sup>-3</sup>.

Do sada je u svetu razvijeno više postupaka za uklanjanje jona metala iz njihovih rastvora. Pored klasičnih metoda koje su našle širu primenu, postoji i nekoliko savremenijih, perspektivnih postupaka koji su sa ekološkog aspekta prihvatljivi. Ovi postupci zasnivaju se na uklanjanju jona metala iz otpadnih voda procesom adsorpcije na odgovarajućem adsorbentu. Kao adsorbenti koriste se supstance mineralnog, organskog ili biološkog porekla kao što su zeoliti ili drugi minerali i gline, aktivni ugalj, industrijski sekundarni proizvodi, poljoprivredni otpad, biomasa, itd<sup>6</sup>. Ovi adsorbenti

spadaju u ekološki interesantne, jeftine i dostupne sirovine, a pored toga tehničko-tehnološke karakteristike njihove primene daju im prednost u odnosu na primenu ostalih postupaka.

Klasične metode koje su, do sada, našle najveću primenu u ovoj oblasti su: hemijsko taloženje<sup>7</sup>, jonska izmena i elektrohemijski postupci<sup>8</sup>. Karakteristično za ove postupke je da se njihova primena isplati i da je efikasna samo u slučajevima prečišćavanja otpadnih voda sa visokom koncentracijom jona metala<sup>9</sup>.

### ***1.3.1 Hemijsko taloženje***

Taloženje teških metala<sup>10</sup> se vrši primenom hidroksida, sulfida, karbonata ili organskih precipijenata. Najveći stepen uklanjanja postiže se taloženjem sa sulfidima ali tom prilikom nastaju velike količine toksičnog mulja koji se sporo taloži i koji je teško dalje preraditi<sup>11</sup>. Talozanjem sa karbonatima postiže se niži stepen uklanjanja nego što je to slučaj sa sulfatima i hidroksidima ali se ovaj proces odvija pri nižim pH vrednostima, dobijeni mulj ima veću gustinu i bolje filtracione osobine što olakšava njegovu separaciju i smanjuje zapreminu nastalog mulja<sup>12</sup>. Upotreba organskih reagenasa za taloženje ograničena je njihovom visokom cenom i lošim regenerativnim svojstvima dobijenog mulja<sup>13</sup>. Veliki nedostatak ovog postupka za uklanjanje jona metala je taj što se prilikom tretmana dodaju velike količine hemijskih reagenasa koje dodatno ekološki opterećuju sistem za prečišćavanje otpadnih voda, pa je neophodno nakon tretmana izvršiti njihovo uklanjanje što komplikuje i poskupljuje ceo proces.

### ***1.3.2 Jonska izmena***

Za uklanjanje jona metala iz otpadnih voda koriste se i sintetičke organske jonoizmenjivačke smole. Međutim, upotreba ovih materijala ima niz nedostataka i ograničenja, npr: niska efikasnost u slučajevima visoke koncentracije zagađujućih materija u otpadnoj vodi, nedovoljna jonska selektivnost prema specifičnom zagađivaču i postupak je izrazito osetljiv na promene pH vrednosti<sup>14</sup>.

### ***1.3.3 Elektrohemijski postupci***

U elektrohemijske postupke spadaju: elektrodijaliza, membranska elektroliza i elektrohemijsko taloženje. Njih, pre svega, karakteriše visoka selektivnost prema jonima metala. Ona se bazira na elektrohemijskim principima uklanjanja jona metala iz njihovih rastvora prema naponskom nizu na osnovu elektrodnog potencijala. Preciznim podešavanjem uslova u elektrohemijskom sistemu za oprečišćavanje otpadnih voda, ostvaruje se visoka selektivnost prema određenom metalu što predstavlja osnovnu prednost primene ovih postupaka.

Jedan od glavnih nedostataka primene ovih postupaka je visoka potrošnja električne energije što ih čini izuzetno skupim. Takođe, često menjanje elektroda usled njihove korozije je jedan od ograničavajućih faktora za njihovu primenu sa ekonomske i tehnološke tačke gledišta<sup>15</sup>.

Usled težnje da se smanje troškovi prerade otpadnih voda, povećava efektivnost sistema za prečišćavanje, skraćuje vreme trajanja procesa i poboljšava kvalitet prečišćene vode, poslednjih godina aktivno se razvijaju savremenije tehnologije za primenu u ovoj oblasti, i to: membranska filtracija i adsorpcija.

### ***1.3.4 Membranska filtracija***

Metoda membranske filtracije za tretman otpadnih voda u poslednje vreme privlači sve veću pažnju. Osim što je našla primenu za efikasno uklanjanje suspendovanih čestica i različitih organskih zagađenja iz otpadnih voda, intenzivno se sprovode istraživanja mogućnosti primene ovog postupka i za uklanjanje jona teških metala. Ostvareni rezultati su ohrabrujući i ukazuju na određene pozitivne strane primene ovog postupka.

U cilju povećanja stepena uklanjanja jona teških metala postupkom membranske filtracije vrše se ispitivanja oblaganja filtera sa hitozanom pri čemu dolazi i do dodatne sorpcije jona teških metala na ovom adsorbentu<sup>16-18</sup>. Juang i Shiao<sup>19</sup>, su postigli 6-8 puta veće uklanjanje jona bakra iz rastvora primenom ultrafiltracione membrane obložene hitozanom, nego što je to slučaj primenom obične ultrafiltracione membrane.

U zavisnosti od veličine čestica zagađenja koje se uklanja iz otpadne vode, primenjuju se: ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza<sup>20</sup>. Osnovne prednosti ovog postupka su: relativno visoka efikasnost prečišćavanja, mali gabariti postrojenja za prečišćavanje sa relativno visokim specifičnim kapacitetom prerade i ekološki veoma prihvatljiv postupak. Mane ovog postupka ogledaju se u visokim operativnim troškovima procesa i relativno slaboj selektivnosti koja se ogleda u činjenici da je jedini odlučujući parametar za uklanjanje čestica iz otpadne vode i adsorpciju, veličina pora membrane<sup>21</sup>.

### ***1.3.5 Adsorpcija***

Pod adsorpcijom se podrazumeva prenos mase na graničnoj površini dve faze, pri čemu dolazi do povećanja koncentracije komponente koja se adsorbuje (adsorbat) na površinu adsorbujuće materije (adsorbent). Adsorpcija na granici čvrsto-tečno je mnogo složenijeg karaktera u odnosu na adsorpciju čvrsto-gas i rastvor-gas. Rastvorena supstanca se vezuje za površinu adsorbenta fizičkim i/ili hemijskim vezama. Dodatnu komplikaciju u sistemu čvrsto-tečno predstavlja što osim uzajamnih delovanja između molekula rastvarača i rastvorene supstance moguće je i da se na površini adsorbata adsorbuju i molekuli rastvarača a ne samo rastvorene supstance. Adsorpcija spada u ravnotežne procese a vreme neophodno za uspostavljanje ravnoteže u velikoj meri varira u zavisnosti od prirode adsorbovane supstance i adsorbata, što je najviše izraženo kada se radi o adsorpciji iz rastvora. Adsorpcioni procesi su najčešće veoma složeni, odigravaju se simultano, teško je utvrditi dominantni proces a vrsta veze i mehanizam najčešće nisu jasno definisani. Iz tog razloga se u praksi više koristi termin sorpcija koji podrazumeva sve procese transfera sorbata iz rastvora na površinu čvrste faze i podrazumeva: specifičnu i nespecifičnu adsorpciju, jonsku izmenu, građenje površinskih kompleksa, precipitaciju, itd.

Fizička sorpcija (međumolekulsko vezivanje) – fizisorpcija podrazumeva vezivanje molekula i jona na površini čestice vodoničnim vezama i Van der Waals-ovim interakcijama. Toplota sorpcije koja se oslobodi prilikom fizičke sorpcije je mala i iznosi do  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  jer Van der Waals-ove sile spadaju u slabe i nespecifične interakcije. Fizička sorpcija je reverzibilan proces i najčešće se odigrava velikom

brzinom, sorbent može da se procesom desorpcije lako oslobodi sa površine sorbenta. Istovremeno fizisorpcija može da bude i višeslojna.

Hemijska sorpcija (međuatomska vezivanje) – hemisorpcija podrazumeva prenos elektrona između čestica sorbenta i sorbata i građenje hemijskih veza (jonskih i kovalentnih) između sorbenta i sorbata. Toplota hemisorpcije je bliska toploti hemijskih reakcija i iznosi oko  $400\text{kJ mol}^{-1}$ . Proces hemisorpcije je uglavnom spor i nepovratan jer je sorbat vezan specifičnim hemijskim vezama za površinu sorbenta i gradi isključivo monosloj.

U mnogim slučajevima sorpcija je mešovite prirode i često dolazi do građenja multislojeva pri čemu se prvo gradi hemijski monosloj a onda se naredni fizički sorbuju preko njega<sup>22</sup>.

Poslednjih godina, širom sveta intenzivno se vrše ispitivanja ovih procesa i adsorbenata u cilju povećanja sorpcionog kapaciteta i efikasnosti uklanjanja jona teških metala. Savremen pristup u ovim ispitivanjima zahteva da adsorbent bude, pre svega, efikasan, geografski zastupljen i pristupačan u odnosu na lokaciju na kojoj se vrše laboratorijska ispitivanja i prečišćavanje otpadnih voda. Samim tim, cena primenjenog adsorbenta se snižava i on stiče sve neophodne uslove za efikasnu primenu na određenim prostorima u funkciji zaštite životne sredine.

U sledećem tekstu dat je kratak pregled pojedinih adsorbenata koji mogu biti efikasno primenjeni za uklanjanje jona metala iz otpadnih voda.

#### *1.3.5.1 Aktivni ugalj*

Aktivni ugalj je jedan od najviše korišćenih adsorbenata u dosadašnjoj praksi, zahvaljujući svojim karakteristikama. Njegova industrijska primena zasniva se na velikoj specifičnoj površini koju poseduje, pozitivnim ekološkim osobinama i mogućnosti valorizacije adsorbovanog materijala u pojedinim slučajevima. Kvalitet aktivnog uglja, pa samim tim i njegova sorpciona svojstva direktno su proporcionalna

njegovoj ceni. Međutim, u savremenim uslovima cena aktivnog uglja je daleko od atraktivne, pojavljuju se drugi adsorbenti istih sorpcionih karakteristika i kvaliteta ali znatno jeftiniji, pa se samim tim njegova upotreba drastično smanjuje.

Adsorpcija na aktivnom uglju, u zavisnosti od porekla<sup>23-25</sup>, se kreće od 5–56 mg Cu g<sup>-1</sup>. Različitim modifikacijama površina aktivnog uglja ili uz primenu kompleksnih agenasa, postiže se viši nivo sorpcije ali to dodatno poskupljuje proces i time aktivni ugalj sve više istiskuje iz grupe atraktivnih a jeftinih adsorbenata<sup>26</sup>.

#### *1.3.5.2 Alternativni adsorbenti*

Poslednjih godina sve veću pažnju privlači zaštita životne sredine i održivi razvoj. S tog aspekta posmatrano veliki naglasak je na proučavanju mogućnosti primene alternativnih adsorbenata. U cilju očuvanja prirodnih resursa, sve više se teži da se otpad iz jedne industrijske grane koristi u drugoj ili da primenjena sirovina vodi poreklo od obnovljivih resursa. U daljem tekstu navedeni su neki od alternativnih adsorbenata koji se najčešće spominju u literaturi.

- *Biopolimeri*

Biopolimeri su polimeri proizvedeni iz obnovljivih izvora. Za razliku od konvencionalnih polimera, koji se proizvode iz neobnovljivih izvora (ugalj i nafta), biopolimeri se proizvode iz biljne sirovine, na prvom mestu, a u novije vreme i iz životinjske. Iz ove grupe jedinjenja se izdvaja hitozan kao polimer prirodnog porekla koji poseduje izrazito visok sorpcioni kapacitet prema bakru. Proizvodi se od oklopa morskih crvenonogih rakova. Jedan od glavnih konstituenata hitozana je azot prisutan u formi amino grupa, koje su odgovorne za vezivanje jona metala helatnim mehanizmom.

Podaci o adsorpciji bakra na hitozanu su vrlo različiti i sorpcioni maksimumi se kreću u intervalu od 4-200 mg Cu g<sup>-1</sup> adsorbenta. Drastične razlike u vrednosti maksimalne adsorpcije bakra na hitozanu se javljaju usled osetljivosti ovog adsorbenta na promene pH vrednosti rastvora i veličine čestica tj. specifičnoj površini adsorbenta.



Neke od karakterističnih vrednosti kojima bi mogla da se predstavi efikasnost hitozana u oblasti adsorpcije bakra iz vodenih rastvora su:

- Pri pH 5,5 i veličini čestica -0,29 mm adsorpcija iznosi<sup>27</sup> 4,7 mg Cu g<sup>-1</sup>
- Pri pH 6,2 i veličini čestica -74 μm iznosi<sup>28</sup> 13 mg Cu g<sup>-1</sup>
- Izuzetno visok sorpcioni kapacitet od 200 mg Cu g<sup>-1</sup> adsorbenta, postigla je grupa autora<sup>29</sup> stvaranjem kompozitnog materijala, imobilizacijom hitozana na glinici.

S obzirom na poreklo hitozana i način proizvodnje ovaj adsorbent spada u skuplje materijale a činjenica da je rasprostranjenost crvenonogih rakova prilično ograničena dodatno komplikuje njegovu primenu. Ovo su glavni ograničavajući faktori za širu upotrebu hitozana u industrijskim uslovima bez obzira na njegovu efikasnost i sorpcionu moć.

- *Poljoprivredni i bio-otpad*

Poslednjih godina, bilološki i poljoprivredni otpad postaju sve interesantniji kao adsorbenti jona teških metala. Dakle, reč je o otpadu koji se koristi kao sekundarna sirovina pa samim tim ima vrlo nisku cenu. Bez obzira na ovu pozitivnu stranu, ove adsorbente odlikuju prosečne vrednosti sorpcionog kapaciteta i efikasnosti uklanjanja. Njihova primena zavisi od mnogo faktora ali može se konstatovati da je još uvek, većim delom, u eksperimentalnoj fazi. Ovoj grupi adsorbenata pripadaju<sup>30-32</sup>: piljevina, mikrobna biomasa, ljuska lešnika, badema, oraha, pirinča, kukuruza, kora nara, pomorandže, krompira, itd.

Prema literaturnim podacima sorpcioni kapacitet piljevine se kreće u vrednostima oko 2,5 mg Cu g<sup>-1</sup> adsorbenta. Sa povećanjem količine piljevine, tj. lingoceluloznih materijala, povećava se vrednost HPK nakon reakcije adsorpcije jer dolazi do ekstrakcije (luženja) ovih materijala<sup>33</sup>. Ovo predstavlja osnovnu manu primene ovog postupka.

Visok stepen uklanjanja jona teških metala postiže se adsorpcijom na mikrobnjoj biomasi. Adsorpcioni kapacitet dostiže vrednost preko 300 mg Cu g<sup>-1</sup> za mikrobnju

biomasu roda *Bacillus*<sup>34</sup>, ali je reakcija izrazito osetljiva na promenu pH vrednosti. Pored toga, filtracione osobine biomase su prilično loše. Veću fleksibilnost prema promeni pH vrednosti sredine pokazuju morske alge ali je njihov sorpcioni kapacitet višestruko manji u odnosu na sorpcioni kapacite *Bacillus* mikrobne biomase<sup>35,36</sup>.

Ljuska lešnika, badema, oraha, pirinča, itd., se najčešće toplotom konvertuju u aktivni uglja, nakon čega se postiže zavidna sorpciona moć tako dobijenog adsorbenta. Na aktivnom uglju dobijenom od kore oraha zabeležen je sorpcioni kapacitet od 95 mg Cu g<sup>-1</sup> adsorbenta<sup>37</sup>. Naravno, ovakav način modifikacije povećava cenu dobijenog adsorbenta usled utroška električne energije neophodne za konverziju.

#### *1.3.5.3 Minerali i gline*

Minerali i gline su neorganski katjonski izmenjivači koji pripadaju grupi silikatnih struktura. Permanentno negativno naelektrisanje kompenzovano je neorganskim katjonima, koji se za ove silikatne strukture drže silama dovoljno slabim, da su uvek spremni za reakcije katjonske izmene. Ponašanje ovih adsorbenata prvenstveno zavisi od njihovih funkcionalnih osobina kao što su: površinsko naelektrisanje, kapacitet katjonske izmene i vrsta izmenjivih katjona, sposobnost bubrenja<sup>38</sup>.

U slojevite silikata spadaju gline kaolinitskog i montmorilonitskog tipa, dok u grupu prostornih silikata spadaju minerali iz grupe zeolita.

*Gline kaolinitske grupe* karakteriše 1:1 tip sloja, odnosno sloj nastao kondenzacijom jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog sloja. Molekuli vode, kao ni drugi polarni molekuli, ne mogu prodirati u oblast između slojeva, već se zadržavaju samo na površini, što ima za posledicu da kaolinit ne može da bubri. Pojava izostrukturalne zamene nije tako česta, a izmenjivi katjoni se nalaze na ivicama čestica<sup>39,40</sup>. Usled toga kapacitet katjonske izmene kaolina<sup>41</sup> je veoma nizak (~16meq/100g) u poređenju sa montmorilonitom i zeolitom<sup>42</sup> (~150meq/100g).

Kao materijal otporan na vlagu, hemikalije i bakterije, i dobrih mehaničkih svojstava, nalazi veliku primenu u proizvodnji papira, gume, plastičnih cevi, termoplastične

krovne građe, proizvodnji boja i adheziva, keramike, farmaceutskih i kozmetičkih preparata, itd.

Ulamanu i saradnici<sup>43</sup> su utvrdili da sorpcioni kapacitet kaolina za uklanjanje jona bakra iznosi  $4,47 \text{ mg g}^{-1}$  pri početnoj koncentraciji rastvora bakra od  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  i količini adsorbenta  $20 \text{ g dm}^{-3}$ . Druga grupa autora<sup>44</sup> je utvrdila da pri početnoj koncentraciji od  $300 \text{ mg dm}^{-3}$  i količini adsorbenta  $10 \text{ g dm}^{-3}$  sorpcioni kapacitet iznosi  $10 \text{ mg g}^{-1}$ .

Gline montmorilonitske grupe karakteriše 2:1 tip sloja, nastao kondenzacijom dva tetraedarska i jednog oktaedarskog sloja. Montmorilonit je glavni sastojak bentonitskih glina i odlikuje se velikom specifičnom površinom i bubrenjem silikatnih slojeva i zbog toga ima sposobnost interkalacije velikih molekula i molekulskih jona u međuslojnom prostoru. Poznat je i po svojoj osobini adsorpcije polarnih molekula, a takođe i po osobini katjonske izmene sa organskim i neorganskim katjonima.

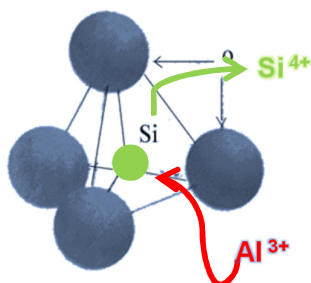
Postoji veliki broj podataka o adsorpciji bakra na montmorilonitu. Osobine montmorilonita kao adsorbenta u velikoj meri zavise od tipa ležišta, pratećih korisnih i štetnih komponenti, strukturno-teksturnih karakteristika ležišta i procesa pripreme i modifikacije koji prethode adsorpciji:

- Abolino i saradnici<sup>45</sup> su utvrdili da pri početnoj koncentraciji rastvora bakra od  $63,5 \text{ mg dm}^{-3}$  je moguće adsorbovati  $3,04 \text{ mg Cu g}^{-1}$  adsorbenta.
- Pri početnoj koncentraciji od  $200 \text{ mg dm}^{-3}$ , Ulmanu i saradnici<sup>43</sup> su utvrdili da sorpcioni kapacitet bentonita iznosi  $18 \text{ mg Cu g}^{-1}$  adsorbenta.
- Grupa naučnika<sup>46</sup> je ispitivala uticaj modifikacije bentonita jonima bakra na adsorpciju metilen-plavog. Tom prilikom oni su uspeli da vežu  $55 \text{ mg Cu g}^{-1}$  adsorbenta.
- Lin i Juang<sup>47</sup> su modifikovali montmorilonit sa natrijum dodecil sulfatom i i pri količini od  $2,5 \text{ g dm}^{-3}$  adsorbenta i početnoj koncentraciji rastvora bakra od  $2857,5 \text{ mg dm}^{-3}$  dobili vrednost od  $16,13 \text{ mg Cu g}^{-1}$  adsorbenta.
- Tretiranjem gline sa HCl dostiže se sorpcioni kapacitet<sup>48</sup> od  $83 \text{ mg g}^{-1}$ .

Minerali iz grupe zeolita su kristalni hidratizirani alumosilikati koji poseduju beskonačnu trodimenzionalnu strukturu. Oni imaju sposobnost da gube ili primaju vodu i da izmenjuju neke od svojih konstitucionih katjona bez većih promena strukture<sup>49</sup>. Postoje prirodni i sintetički zeoliti. Prirodni zeoliti vode poreklo od vulkanskog pepela i često se javljaju zajedno sa nereaktivnim vulkanskim staklom, kvarcom, K-feldspatom, montmorilonitom, kalcitom, gipsom i kristobalitom<sup>50</sup>. Od svih poznatih zeolita samo klinoptilolit, modernit, filipsit, šabazit, erionit, hejlandit i analcim se javljaju u dovoljnoj količini i čistoći da se mogu smatrati prirodnim resursima pogodnim za eksploataciju<sup>51</sup>. Na našim prostorima postoji više ležišta klinoptilolita, i to: “Zlatokop” Vranjska Banja, “Igroš Vidojević” Brus, “Općište” Beočin i “Novakovići”, Republika Srpska. Što se tiče zemalja u okruženju najveće ležište klinoptilolita je “Baia Mare” Rumunija.

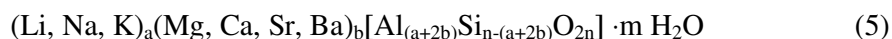
Osnovna izgrađivačka jedinica kristalne strukture zeolita je  $TO_4$  tetraedar (T je silicijum ili aluminijum). Međusobnim povezivanjem  $TO_4$  tetraedara u druge strukturne oblike nastaju takozvane sekundarne izgrađivačke jedinice. One mogu biti u obliku jednostrukih ili dvostrukih prstenova sa četiri, pet, šest, osam ili deset primarnih izgrađivačkih jedinica, ili u nekim kompleksnijim oblicima. Tip sekundarne izgrađivačke jedinice je jedan od kriterijuma klasifikacije zeolita. Na osnovu ovog kriterijuma zeoliti se mogu klasifikovati u 18 grupa<sup>52</sup>.

U centru  $TO_4$  tetraedra se nalazi  $Si^{4+}$  ili  $Al^{3+}$ , a u rogljevima tetraedra su četiri atoma kiseonika, pri čemu je svaki atom kiseonika zajednički za dva tetraedra<sup>53</sup>. Na taj način se tetraedri međusobno povezuju čineći strukturu zeolita bogatu šupljinama u kojima se nalaze veliki katjoni i molekuli vode, koji imaju značajan stepen pokretljivosti što dopušta katjonsku izmenjivost i reverzibilnu dehidrataciju. Usled izostrukturne zamene četvorovalentnog Si sa trovalentnim Al, alumosilikatna mreža zeolita je negativno naelektrisana (Slika 4).



**Slika 4.** Šematski prikaz izostrukturane izmene Si i Al

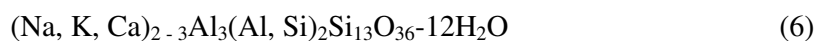
U zavisnosti od distribucije i gustine negativnog naelektrisanja u mreži, u kanalima i šupljinama zeolita se javlja elektrostatičko polje, koje određuje pozicije i jačinu kulonovske interakcije katjona sa mrežom<sup>54</sup>. Ovaj višak negativnog naelektrisanja je kompenzovan prisustvom katjona alkalnih i zemnoalkalnih metala, najčešće  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i ređe  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ , koji mogu biti zamenjeni i drugim katjonima reakcijama jonske izmene. Hemijska formula prirodnih zeolita je<sup>55</sup>:



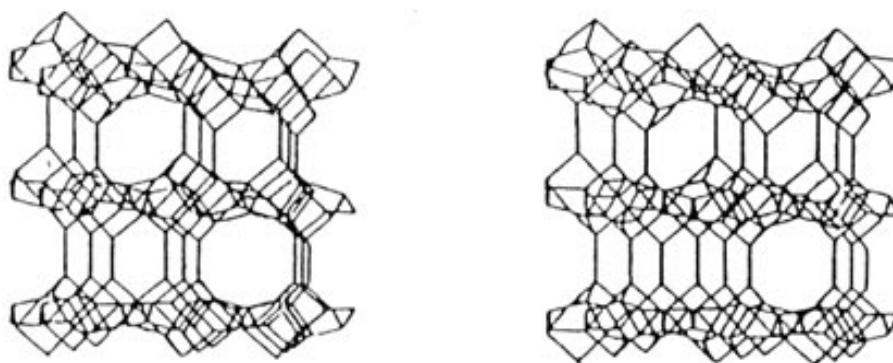
Deo u uglastim zagradama predstavlja strukturne atome, a deo izvan uglastih zagrada predstavlja izmenjive katjone i molekule vode. Suma pozitivnih naelektrisanja izmenjivih katjona je jednaka broju tetraedarskih Al atoma, a odnos (Si+Al)/O kod zeolita je 1:2. Odnos Si/Al u svim prirodnim zeolitima je  $\geq 1$ . Broj molekula vode je različit od zeolita do zeolita. Zagrevanjem do  $350^\circ \text{C}$  najveći deo molekula vode napušta rešetku zeolita.

Jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita je mineral klinoptilolit. Ovaj mineral spada u grupu zeolita hejlanditskog tipa (HEU-tip). Izostrukturalni minerali HEU-tipa su hejlandit, klinoptilolit, dehidratirani  $\text{Ca, NH}_4$ -hejlandit, kao i sintetički zeolit LZ-219. Sekundarne gradivne jedinice ovih minerala su osmočlani i desetočlani prstenovi i pripadaju grupi 4-4=1. Kod minerala HEU-tipa idealna elementarna ćelija je monoklinična, sa konstantama  $a=17,5\text{Å}$ ,  $b=17,6\text{Å}$ ,  $c=7,4\text{Å}$ ,  $\beta=116,1^\circ$  i pripada prostornoj grupi  $C2/m$  (maksimalna simetrija)<sup>12</sup>. Razlikovanje minerala hejlandita i klinoptilolita je otežano jer pripadaju istoj grupi HEU-tipa<sup>56</sup>. Za identifikaciju ova dva

minerala najjednostavniji je Mumpton-ov test, koji definiše klinoptilolit kao stabilniju strukturnu formu u odnosu na hejlandit<sup>57</sup>. Struktura klinoptilolita ostaje nepromenjena i do temperature od 700 °C, dok se kod hejlandita polimorfne promene dešavaju na nižim temperaturama, od 350 - 400 °C. Mumpton<sup>56,57</sup> kao osnovni uzrok stabilnosti klinoptilolita pri višim temperaturama navodi visok sadržaj silicijuma. Međunarodna mineraloška asocijacija definiše hejlandit kao zeolitski mineral koji ima strukturu HEU-tipa i odnos Si/Al < 4, a klinoptilolit kao mineral iste strukture, ali sa odnosom Si/Al od 4,1-5,1<sup>54,58</sup>. Takođe, klinoptilolit se od hejlandita razlikuje i po sadržaju dvovalentnih i jednovalentnih katjona prisutnih u kanalima elementarne ćelije. Veliki broj istraživanja i hemijskih analiza pokazali su da je klinoptilolit prvenstveno bogatiji sadržajem K i Na, dok kod hejlandita negativno naelektrisanje alumosilikatne mreže neutrališu katjoni zemnoalkalnih metala, i to pretežno su više prisutni dvovalentni katjoni Ca<sup>59</sup>. Hemijska formula klinoptilolita je:

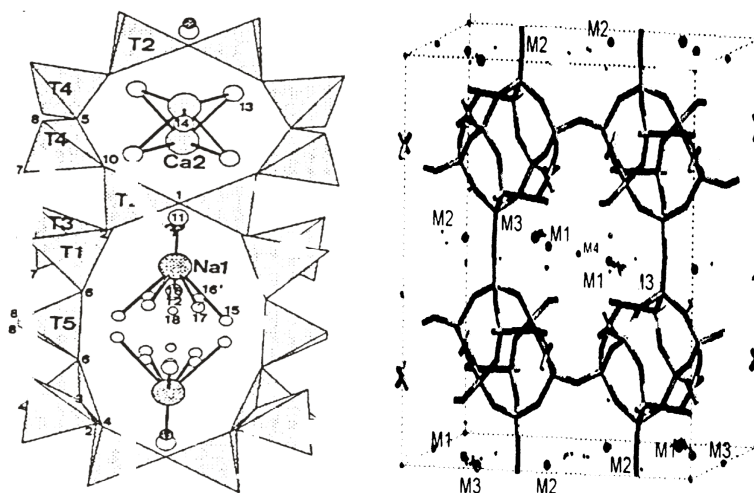


Osnovni oblik strukture klinoptilolita predstavljaju tri kanala: A, B i C. Dva kanala su izgrađena od osmočlanih prstenova (B i C), a jedan od desetočlanog prstena (A). Jedan desetočlani kanal A (0,44 x 0,72 nm) i jedan osmočlani kanal B (0,41 x 0,47 nm) su paralelni kristalografskoj osi c, a drugi osmočlani kanal (0,40 x 0,55 nm) je paralelan kristalografskoj osi a. Na Slici 5. je prikazana mreža klinoptilolita sa kanalima sačinjenim od osmočlanih i desetočlanih prstenova<sup>60</sup>.



**Slika 5.** Mreža klinoptilolita sa kanalima sačinjenim od osmočlanih i desetočlanih prstenova<sup>61</sup>

Najpotpuniji strukturni model klinoptilolita, distribuciju katjona i molekula vode u kanalima dali su Koyama i Takēuchi<sup>61</sup> (KT model). Prema KT modelu (Slika 6.) postoji pet tetraedarskih položaja (T) od kojih četiri položaja zauzimaju SiO<sub>4</sub> jedinice (T<sub>1</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> i T<sub>5</sub>), dok su u položaju T<sub>2</sub> prisutne AlO<sub>4</sub> jedinice. Za klinoptilolit prema ovom modelu su karakteristične četiri katjonske pozicije označene sa M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> i M<sub>4</sub>. Katjonski položaji M<sub>1</sub> se nalaze u kanalu A i na toj poziciji su najverovatnije locirani katjoni Na<sup>+</sup> i Ca<sup>2+</sup> koji se vezuju sa dva atoma kiseonika i pet molekula vode, pri čemu veći afinitet ka ovoj poziciji pokazuju joni Na<sup>+</sup>. Katjonski položaj M<sub>2</sub> je smešten u kanalu B i njega takođe okupiraju joni Na<sup>+</sup> i Ca<sup>2+</sup>, pri čemu se u ovom slučaju koordiniraju sa tri atoma kiseonika i pet molekula vode i veća je zastupljenost jona Ca<sup>2+</sup>. Za katjonske pozicije M<sub>1</sub> i M<sub>2</sub> je karakteristično da je usled male gustine negativnog naelektrisanja i velikog stepena hidratacije u njima slaba elektrostatička interakcija između katjona i kiseonika iz mreže. Katjonski položaj M<sub>3</sub> se nalazi u kanalu C u centru osmočlanog prstena i njega okupiraju joni K<sup>+</sup> koji su koordinisani sa šest atoma kiseonika i 3 molekula vode. Ovakva koordinacija dovodi do čvršćeg vezivanja katjona za alumosilikatnu mrežu usled jakog elektrostatičkog polja. Joni Mg<sup>2+</sup> i Al<sup>3+</sup> mogu zauzeti položaj M<sub>4</sub> koji se nalazi u centru inverzije kanala A. Za ovaj kanal je karakteristično potpuno odsustvo elektrostatičkih interakcija pri čemu se katjoni u ovom položaju vezuju sa šest molekula vode. Od svih položaja popunjenost M<sub>4</sub> je najmanja.



**Slika 6.** KT model kristalne strukture zeolita

Prema KT modelu molekuli vode koji su prisuti u kanalima klinoptilolita i koji okružuju katjone se mogu svrstati u dve grupe. Prvu čine čvrsto vezani molekuli vode koji su uvek prisutni i ne zavise od promena hemijskog sastava. Ti molekuli vode su vezani uglavnom za katjone u katjonski pozicijama  $M_2$  i  $M_3$ . Drugu grupu čine molekuli vode koji su vezani slabijom vezom za katjone ili se nalaze u pozicijama gde je slabo elektrostatično polje. Zastupljenost ovih molekula koja je uglavnom u katjonskim pozicijama  $M_1$  i  $M_4$  je promenljiva i zavisi od okupacije katjonskih pozicija u zeolitu.

Zbir ekvivalentnih pozitivnih naelektrisanja izmenjivih katjona je jednak broju negativnih naelektrisanja mreže i izražava se kapacitetom katjonske izmene (KKI) u  $\text{mmol M}^+/100\text{g}^{62}$ . KKI zavisi od stepena supstitucije silicijuma aluminijumom, dimenzija kanala, oblika, veličine i valentnosti izmenjivih katjona. Karakteristične KKI vrednosti klinoptilolita variraju od ležišta do ležišta i kreću se do  $220 \text{ mmol M}^+/100\text{g}$ .

Zeolite karakteriše i spoljašnji kapacitet katjonske izmene (SKKI), koji predstavlja sumu izmenjivih katjona na spoljašnjim površinama zeolita i obično iznosi oko 10% ukupnog kapaciteta katjonske izmene<sup>39</sup>.

- ***Primena prirodnih zeolita***

Prirodni zeoliti zahvaljujući negativnom naelektrisanju i poroznosti strukture nalaze široku primenu kao katjonski izmenjivači i molekulska sita. Usled jedinstvenih strukturnih karakteristika, zeoliti imaju raznovrsnu upotrebu u ekologiji, poljoprivredi, zdravstvu, energetici, itd.

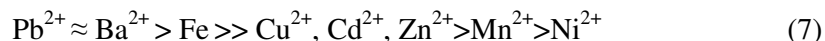
U oblasti zaštite životne sredine prirodni zeoliti, bez prethodne modifikacije, se koriste za:

- ✓ Uklanjanje amonijaka iz komunalnih voda<sup>63-68</sup>. Utvrđeno je da ovaj katjon nesmetano prodire na sva katjonska mesta u klinoptilolitu, vezujući se jonskom, vodoničnom ili kombinovanom vezom za mrežu zeolita<sup>54</sup>. U zavisnosti od količine dodatog adsorbenta, umanjeње koncentracije amonijum jona<sup>69</sup> se kreće od oko 74% do čak 98%. U vodama u kojima je prisutan uglavnom amonijačni



jon kao zagađivač, zeoliti se nakon upotrebe mogu koristiti za proizvodnju amonijačnih đubriva, ili se termičkim tretiranjem regenerisati i ponovo koristiti u iste svrhe.

- ✓ Uklanjanje jona teških metala<sup>70-73</sup>. Dosadašnja istraživanja su ukazala na mogućnost adsorpcije jona teških metala iz industrijskih otpadnih voda. Selektivnost klinoptilolita prema jonima teških metala opada u nizu:



- ✓ Tretman radioaktivnog otpada. Zeolitski tuf se primenjuje pri dekontaminaciji otpadnih voda za uklanjanje Cs i Sr radioizotopa<sup>74-77</sup>. Predloženo je i formiranje filtera od klinoptilolitskog tufa za ekstrakciju radionuklida iz drenažnih voda u nuklearnim postrojenjima.
- ✓ Omekšavanje vode. Prisustvo  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  u vodi čini ukupnu tvrdoću vode. Njihove visoke koncentracije dovode do stvaranja kamenca i nisu povoljne za upotrebu u javnom vodosnabdevanju. Zahvaljujući mehanizmu jonske izmene, zeoliti vezuju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  dok u rastvor prelaze joni  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  i na taj način vrši se omekšavanje vode<sup>50,78,79</sup>

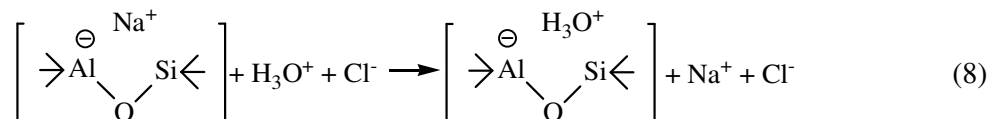
U poljoprivredi, prirodni zeoliti se koriste za remedijaciju zemljišta. Zeolit poboljšava kvalitet zemljišta – plodnost, održavanje vlažnosti. Primenom zeolita smanjuje se količina mineralnih đubriva jer zeoliti sadrže biljne nutrijente kao što su magnezijum, kalcijum i kalijum<sup>80</sup>.

Poslednjih godina sve više se vrše ispitivanja primene zeolita u medicinske svrhe jer, do sad, nije utvrđeno štetno dejstvo po zdravlje čoveka i životinja<sup>81</sup>. Zeoliti vezuju toksine pa se mogu koristiti za detoksikaciju organizma i kao dodatak stočnoj hrani. Zeoliti i gline koji su obogaćeni Cu i Zn kao mikronutrijentima iskazuju antibakterijsko svojstvo prema Ešerihiji koli i Klostridiji<sup>82, 83</sup>. Sposobnost vezivanja kancerogenih materija za zeolit ukazuje na potencijalnu primenu zeolita u terapiji različitih malignih oboljenja<sup>84</sup>.

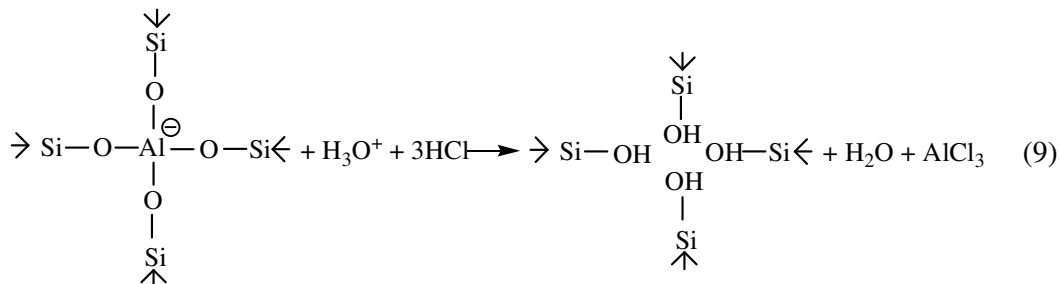
U oblasti energetike i drugim proizvodnim industrijama, prirodni zeoliti se mogu upotrebiti i kao katalizatori, tj. nosači katalizatora. Primena zeolita u heterogenoj katalizi zasnovana je na činjenici da se joni katalitički aktivnih metala uniformno raspoređuju unutar kristalne rešetke zeolita. Kao nosači katalizatori zeoliti su našli primenu u procesima polimerizacije, izomerizacije, krekovanja nafte i sinteze ugljovodnika<sup>50, 85, 86</sup>.

- **Postupci za povećanje adsorpcionog kapaciteta zeolita**

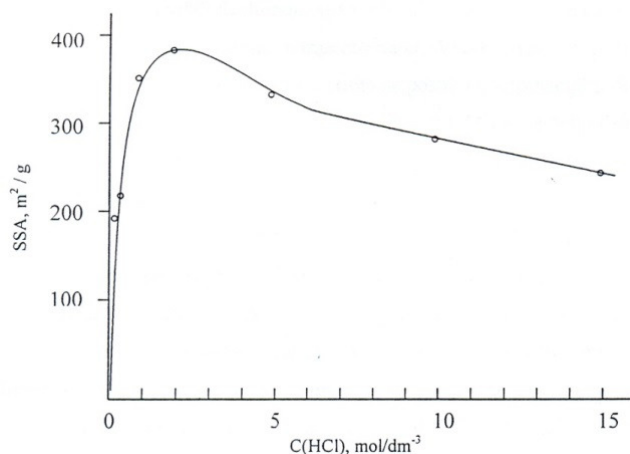
**Modifikacija zeolita mineralnim kiselinama** - Tretiranje zeolita mineralnim kiselinama dobija se kiseli ili H-oblik zeolita. Klinoptilolit se odlikuje visokim sadržajem silicijuma u odnosu na aluminijum, Si/Al > 4, i zahvaljujući tome poseduje visoku kiselinsku stabilnost<sup>88</sup>. Zbog toga je moguće dobiti H-klinoptilolit sa visokim stepenom jonske izmene, a sa očuvanom kristalnom strukturom. Međutim, tretiranjem klinoptilolita sa koncentrovanim rastvorima mineralnih kiselina, pri pH = 0, dobija se H-klinoptilolit sa izmenjenom kristalnom strukturom, a može doći i do značajnog narušavanja kristalne strukture. Zavisno od koncentracije upotrebjene kiseline dolazi do veće ili manje dealuminacije kristalne rešetke. Barrer<sup>88</sup> je pokazao da kod klinoptilolita koji je tretiran HCl do koncentracije 2 mol dm<sup>-3</sup> dolazi do širenja i otvaranja zeolitskih kanala i do povećanja specifične površine klinoptilolita. Tretmanom klinoptilolita sa HCl dolazi do jonske izmene prisutnih katjona sa H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> prema šemi:



Daljim delovanjem kiseline dolazi do hidrolize Al-O grupa, pri čemu Al izlazi iz strukture klinoptilolita u rastvor i dolazi do uklanjanja H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jona iz klinoptilolitskih kanala.



To konačno dovodi do strukture klinoptilolita sa velikom unutrašnjom površinom. Ako je koncentracija kiseline veća od 2 mol dm<sup>-3</sup> dolazi do značajnog narušavanja strukture zeolita, amorfizacija postaje primaran proces i dolazi do smanjenja specifične površine. Slika 7 predstavlja zavisnost specifične površine od koncentracije rastvora HCl kojim je tretiran klinoptilolit.



**Slika 7.** Zavisnost specifične površine kiselinski tretiranog klinoptilolita od koncentracije rastvora HCl<sup>89</sup>

Vasylechko i saradnici<sup>89</sup> su pokazali da se prethodnim tretiranjem zeolita u kiselini dobija efikasni adsorbent Cd. U dinamičkim uslovima (eksperimenti sa kolonom), H-oblik zeolita je adsorbovao Cd<sup>2+</sup> u količini od 7,41 mg g<sup>-1</sup> zeolita.

Takođe kiselinsko tretiranje zeolita se koristi i kao predtretman za dalje postupke modifikacije. Uzorci zeolita modifikovani sa organskim modifikatorima na bazi H-klinoptilolita imaju gotovo dvostruko veću vrednost indeksa adsorpcije arsenata u odnosu na one, dobijene na bazi prirodnog, netretiranog, zeolita. To se objašnjava

mного jačim kiselo-baznim interakcijama na H-klinoptilolitima u odnosu na prirodni klinoptilolit<sup>90</sup>.

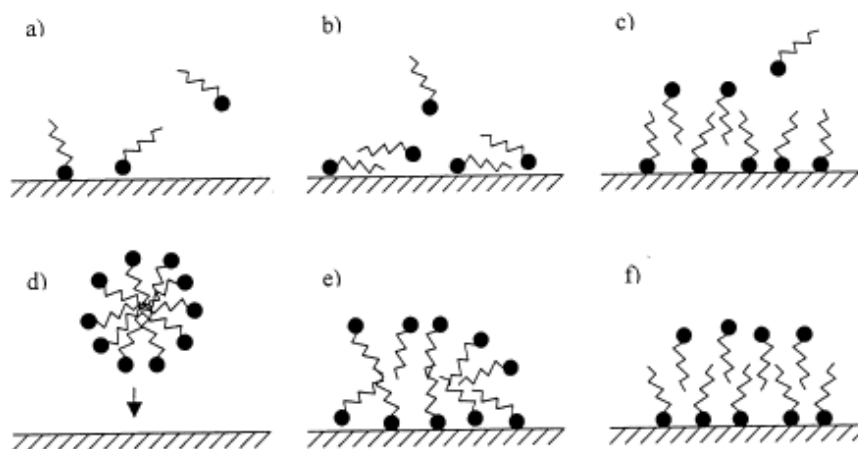
***Modifikacija površinski aktivnim supstancama*** - Izmenjivi katjoni u mineralu i na njegovoj površini mogu se zameniti dugolančanim organskim katjonima površinski aktivnih supstanci, pri čemu dolazi do građenja organo-mineralnog kompleksa. Površina dobijenog kompleksa je hidrofobna, čime se omogućuje adsorpcija nepolarnih i slabo polarnih organskih zagađivača.

Površinske aktivne supstance mogu da se prikažu opštom formulom  $RX^{91, 92}$ . Napolarni deo molekula R je najčešće ugljovodonični lanac sa brojem ugljenikovih atoma između 8 i 22. Lanac može da sadrži jednostruke ili dvostruke veze, da bude linearan ili razgranat, kao i da sadrži aromatične grupe. Polarna grupa može biti nejonska ili jonska. Za površinsku modifikaciju glina i zeolita najčešće se koriste kvaternarne amonijum soli ( $XNR_1R_2R_3R_4$ ).

Adsorpcija kvaternarnih amonijum soli na zeolitu zavisi od njegovih funkcionalnih osobina (KKI, vrsta izmenjivih katjona, površinsko naelektrisanje, itd). Dimenzije dugolančanih kvaternarnih amonijum-jona su znatno veće od dimenzija u rešetki zeolita, pa se njihova adsorpcija odvija samo na spoljašnjoj površini zeolita<sup>63</sup>, tj. dolazi do katjonske izmene sa izmenjivim katjonima na površini zeolita. Različit oblik površine kristala i prisutni defekti, kao što su pukotine, uzrokuju formiranje aktivnih centara sa različitim energijama<sup>93</sup>. Ova nehomogenost površine zeolita dovodi do nehomogene raspodele adsorbovanih kvaternarnih amonijum jona. Vrednost KKI zeolita, odnosno SKKI zavisi od odnosa Si/Al. Veći stepen izostrukturalne zamene silicijuma sa aluminijumom (niži odnos Si/Al) uzrokuje veću vrednost SKKI<sup>94</sup>, a samim tim i veću količinu adsorbovanih kvaternarnih amonijum jona. Kod klinoptilolita odnos Si/Al ima vrednosti<sup>95</sup> 4,3 - 5,3, a gustina je 2 - 2,3 g cm<sup>-3</sup>. Način adsorpcije organskog katjona na površini zeolita zavisi od njegove koncentracije u rastvoru. Pri nižim koncentracijama organski katjon je u rastvoru u obliku monomera. Koncentracija pri kojoj dolazi do agregacije monomera u tzv. micle zove se kritična micelarna koncentracija (CMC)<sup>96</sup>. Pri koncentracijama nižim od CMC organski katjon se na

površini zeolita adsorbuje u obliku monomera – polarni deo katjona se vezuje za aktivni centar na površini, dok se alkilni lanac raspoređuje horizontalno po površini. Ovako dobijena hidrofobna površina zeolita pogodna je za adsorpciju organskih jedinjenja kao što su benzen, ksilen, toluen, itd<sup>97-101</sup>.

Sa povećanjem koncentracije površinskog modifikatora dolazi do većeg uređenja alkilnih lanaca. Pri koncentracijama većim od CMC organski katjon se adsorbuje u obliku micela. Micele se adsorbuju i raspoređuju kako im dozvoljava prostor i naelektrisanje površine zeolita (Slika 8).



**Slika 8.** Šematski prikaz adsorpcije površinski aktivne supstance na površini minerala u formi monomera ( $C < CMC$ ) i micela ( $C > CMC$ ). a) i b) prikazuju potencijalni raspored monomera nakon adsorpcije; c) formiranje dvosloja nakon adsorpcije monomera; d) adsorpcija micela iz rastvora; e) formiranje admicela; f) formiranje ujednačenog dvosloj<sup>96</sup>

Kada koncentracija površinski aktivne susptance premašuje vrednost CMC dolazi do obrazovanja admicela, koje se pri velikim količinama površinski aktivne susptance ( $\geq 2$  CMC) preorijentišu u dvosloj. Formiranjem dvosloja stvaraju se mesta dostupna za anjonsku izmenu (sulfati, nitrati, dihidrogenfosfati, hidrogenhromati)<sup>102-104</sup>.

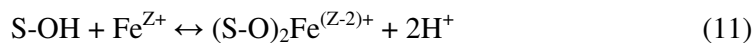
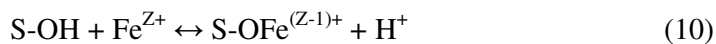
Organski modifikovani zeoliti postaju efikasni adsorbenti neorganskih anjona<sup>105</sup>. Takođe ovako dobijeni adsorbenti efikasno adsorbuju policiklične aromatične

ugljovodonike<sup>106</sup> i jedinjenja iz grupe BTEX<sup>95</sup>. Istraživanja su pokazala da organo-zeoliti mogu da se koriste i kao nosači pesticida pri čemu dolazi do njihovog kontrolisanog otpuštanja u zemljište i na taj način se smanjuje upotreba pesticida i kontaminacija podzemnih voda<sup>107</sup>. Najnovija ispitivanja pokazuju da organo-zeoliti imaju mogućnost adsorpcije i različitih vrsta lekova.

**Modifikacija gvožđe(III)-oksidom** - Oksidi gvožđa su efikasni adsorbenti i imaju veoma važnu ulogu u reakcionom ponašanju mnogih jona u životnoj sredini. S obzirom na ove karakteristike Fe-okside, postoji veliki broj radova u kojima je dokazano da gline ili zeoliti modifikovani pomoću Fe(III)-oksida mogu iz vodenih rastvora adsorbovati visoke koncentracije neorganskih jona<sup>108-110</sup>.

Mnogi istraživači<sup>111, 112</sup> su pokušali da identifikuju strukturu Fe-vrsta u zeolitima, uključujući i analizu aktivnosti ovih vrsta. Usled kompleksnog hemijskog ponašanja Fe u rastvorima, postoji više mogućih struktura Fe-vrsta u zeolitima, a njihova zastupljenost zavisi i od postupka modifikacije zeolita gvožđem. Jasno je da su, u najvećem broju slučajeva, istovremeno prisutni joni Fe, oksi- i hidroksi-kompleksi, polimerne oksidne vrste i Fe-okside<sup>113</sup>. Tokom tretiranja zeolita rastvorima soli Fe može doći do izdvajanja različitih oblika Fe<sup>114, 115</sup>, svi ovi oblici u novijoj literaturi mogu da se nađu pod imenom hidratizirani oksidi gvožđa<sup>116</sup>.

Mehanizam vezivanja Fe za alumosilikate je poznat<sup>111,112,114</sup> i može biti opisan sledećim formulama, gde je  $S \approx Si, Al$ :



Najviše adsorbovanog Fe na zeolitima je prisutno u amorfnom ili slabo kristalnom obliku, dok kod prirodnih netretiranih zeolita dominantniji je oblik slobodnog oksida. U ovom obliku će se Fe vezati za uzorak zeolita utiču, pored osobina površine minerala, i

prateći minerali, oksidi, hidroksidi u uzorku. Takođe, uslovi pod kojima se vrši modifikacija kao što su pH, vreme kontakta, i prisustvo drugih reagenasa utiču na formiranje određene vrste hidratiranih Fe-oksida. Metodama ekstrakcije sa natrijum citrat-ditionit bikarbonatom<sup>117</sup> i sa amonijum oksalatom<sup>118</sup> se može odrediti da li je Fe u obliku slobodnog kristalnog oksida ili u amorfnom ili slabo kristalnom obliku. Ovim metodama su pokazali da je najviše sorbovanog Fe na klinoptilolitima prisutno u amorfnom ili slabo kristalnom obliku.

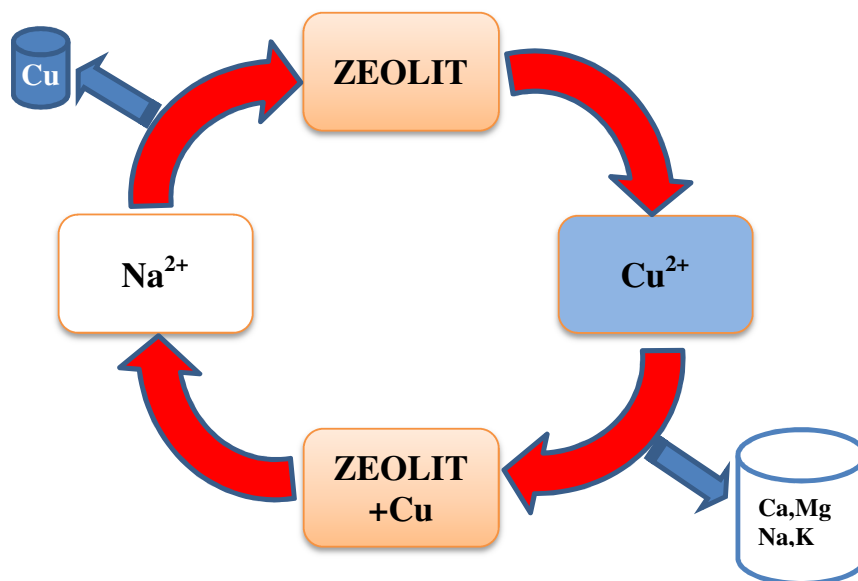
Doula<sup>113</sup> je ispitivala hemijske, fizičke i strukturne razlike između početnog i Fe-modifikovanog zeolita, koji je dobijen tretiranjem uzorka zeolita rastvorom Fe (III)-nitrata. Hemijском analizom je utvrđeno da je odnos Si/Al isti i u početnom i Fe-modifikovanom zeolitu, a količina vezanog Fe premašuje KKI netretiranog zeolita. Jedan Fe<sup>3+</sup> jon može kompenzovati tri prostorno odvojena negativna naelektrisanja zeolitske mreže, pa usled toga samo mala količina Fe<sup>3+</sup> jona može biti smeštena na katjionskim mestima. Dodatna količina Fe<sup>3+</sup> jona formira oksidni ili hidroksidni katjone koji mogu da pretrpe kompleksnu hemijsku transformaciju tokom ispiranja uzorka<sup>109</sup>. Kao i u drugim metal izmenjenim zeolitima, u Fe-modifikovanom zeolitu aktivna mesta za jonsku izmenu se nalaze u unutrašnjim kanalima, ali i na spoljašnjim površinama zeolita<sup>110</sup> i ova mesta su popunjena sa izolovanim katjonima Fe<sup>3+</sup> i/ili oksidkatjonima (Fe-O-Fe)<sup>4+</sup> ili (FeO)<sup>+</sup> katjonima. Takođe, na jonsko izmenjivim mestima mogu biti prisutni i binuklearni klasteri (OH-Fe-O-Fe-OH)<sup>2+</sup> i mogu kompenzovati jedno ili dva negativna naelektrisanja zeolitske mreže zavisno od broja OH grupa koordinisanih sa Fe-jonima<sup>119</sup>. Rendgenskom analizom početnog i Fe-modifikovanog klinoptilolita je utvrđeno da modifikovani uzorak ima manji stepen kristaliniteta u odnosu na početni uzorak, tj. smanjuje se intenzitet difrakcionih maksimuma. FTIR analiza Fe-modifikovanog klinoptilolita je pokazala da su neke trake šire i nižeg intenzitet u odnosu na one kod polaznog zeolita. Traka na 3605 cm<sup>-1</sup> koja se odnosi na OH-vibracije u Al-OH-Si grupama se ne pojavljuju kod modifikovanog uzorka, što je posledica promena koje se dešavaju na aktivnim mestima zeolita tokom formiranja novog sistema. Specifična površina Fe-modifikovanog zeolita je znatno veća od početnog uzorka. Glavni razlog povećanja specifične površine je prisustvo nekristalnih Fe-struktura koji

se nalaze na katjonskim mestima u kanalima zeolita, binuklearnih Fe-kompleksa, kao i amorfnih oksida  $\text{FeO}_x$  tipa koji su lokalizovani na površini zeolitskog kristala<sup>120</sup>.

- **Regeneracija adsorbenata na bazi zeolita**

Zahvaljujući strukturi zeolita, tj. negativnom naelektrisanju njegove kristalne rešetke koje omogućava adsorpciju katjona mehanizmom katjonske izmene, moguće je izvršiti i reverzibilni proces, tj. regenerisati zeolit i prevesti ga u oblik pogodan za njegovu ponovnu upotrebu. Postoji nekoliko studija<sup>121-124</sup> na tu temu koje se odnose na regeneraciju zeolita nakon adsorpcije amonijačnih jona. Naime, zeolit se termički tretira i na taj način prelazi u svoj  $\text{H}^+$  oblik čime se omogućava da može ponovo da se koristiti u iste svrhe.

Ideja koja se javlja u poslednje vreme je hemijski tretman zeolita zasićenog jonima supstance koja se adsorbuje. Ovaj tretman se vrši koncentrovanim rastvorom odgovarajuće soli (natrijumova ili kalijumova) u zavisnosti od toga u koji oblik se zeolit želi prevesti. Na taj način je moguće izvršiti koncentraciju početnog rastvora, tj. dobiti višestruko manju zapreminu<sup>125</sup> ali sa znatno većim sadržajem odgovarajućeg zagađujućeg jona u odnosu na početnu zapreminu i sadržaj u otpadnoj vodi.



Slika 9. Šematski prikaz regeneracije zeolita



Koncentracija rudničkih otpadnih voda može biti od velikog tehnološkog i ekonomskog značaja jer nakon regeneracije zeolita, ovim procesom se očekuje da se dobije koncentrovani rastvor jona bakra koji je moguće hidrometalurškim postupkom valorizovati. Na taj način bi se od kontaminirajućeg agensa, štetnog po životnu sredinu, dobio proizvod za dalju upotrebu. Ciklus bi se u potpunosti zatvorio, dobila bi se voda odgovarajućeg kvaliteta, zeolit bi bio spreman za ponovnu upotrebu a zagađujuća supstanca bi bila prevedena u komercijalni proizvod.

Veličina Cu(II) jona iznosi 0,081nm, međutim, u vodenom rastvoru dolazi do njegove hidratacije i na taj način joni bakra stvaraju oko sebe hidratisan omotač. Tako hidratisani katjon bakra ima znatno veći radijus, 0,419 nm (4,2 Å), nego što je to slučaj sa katjonima koji u vodenim rastvorima ne hidrolizuju. Dimenzije kanala i šupljina u strukturi zeolita iznose 3 – 20 Å<sup>113</sup>, zbog čega, prilikom jonske izmene, hidratisani joni bakra ne mogu da prođu u sve šupljine i kanale zeolita i na taj način u potpunosti zamene mesto sa katjonima u izmenjivom položaju (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Upravo zato se očekuje da joni natrijuma od 0,358 nm (3,6 Å) ili kalijuma od 0,330 nm (3,3 Å) u koncentrovanim rastvorima odgovarajućih soli u potpunosti istisnu jone bakra koji se nalaze u izmenjivim položajima zasićenog adsorbenta tj. zeolita.

Zahvaljujući ovoj osobi zeolita, njegova primena za prečišćavanje rudničkih otpadnih voda se nameće kao optimalna sa tehno-ekonomskog aspekta. Takođe, uzimajući u obzir sve ostale tehnološke pokazatelje procesa prečišćavanja primenom zeolita, ovaj postupak bez dileme spada u jedno od mogućih potencijalnih rešenja problema rudničkih otpadnih voda u industrijskim sistemima. Kao jedan od primera koji je prisutan u praksi, u tekstu koji sledi biće opisan slučaj površinskog kopa ležišta Cerovo koje se nalazi u sastavu RTB Bor.

Na površinskom kopu i okolnoj infrastrukturi ležišta Cerovo u RBB, RTB Bor jedan od najvećih problema predstavlja ogromna količina "plave vode", koja je nastala kao posledica neadekvatnog odvodnjavanja u toku procesa eksploatacije. U ovom trenutku se procenjuje da jezero koje je formirano u otkopnom prostoru kopa Cerovo sadrži preko 600 000 m<sup>3</sup> "plave vode" sa prosečnim sadržajem bakra oko 200 mg Cu<sup>2+</sup> dm<sup>-3</sup>.

Jednostavnim matematičkim proračunom dolazi se do interesantnog podatka da je u potopljenom delu ležišta zarobljeno preko 120 tona bakra. Imajući u vidu da je trenutna tržišna vrednost ovog metala 6 400 \$/toni katodnog bakra, zaključuje se da se u ovom jezeru nalazi bakar u jonskom obliku u vrednosti od oko 800 000 \$. Osim pomenutog jezera unutar kopa Cerovo, postoje još nekoliko lokaliteta u okviru RTB Bor u kojima je akumulirana izvesna količina otpadne "plave vode" sa različitim sadržajem bakra i svojstvima. Posebno se ističe Južni Revir površinskog kopa Rudnika Majdanpek, u čijem delu je zarobljeno preko 2,5 miliona m<sup>3</sup> plave rudničke vode.

Prema procenama stručnjaka, oko 500 tona bakra iz otpadnih voda RBB svake godine nekontrolisano završi u Crnom moru. Ovu činjenicu bi svakako trebalo uzeti u obzir prilikom sastavljanja bilansa bakra koji je zarobljen u tehnogenim sirovinama, u ovom slučaju u otpadnim "plavim vodama". Sa ovog aspekta posmatrano, tečni otpad procesa prerade rude u RBB predstavlja perspektivnu tehnogenu sirovinu sa velikim potencijalom u pogledu definisanja mogućnosti valorizacije bakra.

U ovom trenutku cena bakra na svetskom tržištu je najniža u poslednjih nekoliko godina. Međutim, treba naglasiti da je pre nekoliko godina njegova vrednost znala da iznosi i preko 9000\$/toni. Procene svetskih stručnjaka iz ove oblasti kažu da će cena ovog metala vrlo brzo skočiti i biti u blagom ali kontinualnom i dugotrajnom porastu.

Ovi podaci nedvosmisleno ukazuju na potrebu iznalaženja savremenih i efikasnih tehnoloških postupaka za tretman otpadnih "plavih voda", čime bi se unapredio proces prerade bakra u pogonima RTB Bor a dosadašnji gubici, koji se ogledaju kroz neadekvatno rukovanje otpadom, mogli pretvoriti u profit. Ovim bi se načinio veliki korak ka uspostavljanju stabilnog i profitabilnog sistema sa aspekta održivog razvoja, tehno-ekonomskih efekata i očuvanja ekološkog sistema i životne sredine.

#### 1.4. Filtrabilnost uzorka

U slučaju korišćenja adsorbenta u sistemima za prečišćavanje voda, jedan od bitnih parametara predstavlja i filtrabilnost datog adsorbenta. Filtrabilnost uzoraka različitih veličina zrna ispituje se standardnim laboratorijskim postupkom određivanja vodopropustljivosti zemljišta. Ova metoda je zasnovana na Darsijevom zakonu filtracije tečnosti kroz poroznu sredinu, prema kome je brzina filtracije zavisna od koeficijenta filtracije i hidrauličkog gradijenta<sup>106</sup>:

$$V = K I \quad (13)$$

gde je:

V – brzina filtracije,  $\text{cm s}^{-1}$

K – koeficijent filtracije,  $\text{cm s}^{-1}$

I – hidraulički gradijent

Brzina filtracije iznosi  $q/A$ , dok se hidraulički gradijent izračunava kao odnos  $\Delta h/\Delta z$ . Na osnovu srednje vrednosti protoka vode kroz sloj izračunava se vrednost koeficijenta filtracije K prema formuli:

$$K = \frac{q \cdot \Delta z}{A \cdot \Delta h} \quad (14)$$

gde je:

q – srednji protok,  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$

$\Delta z$  – visina kolone, cm

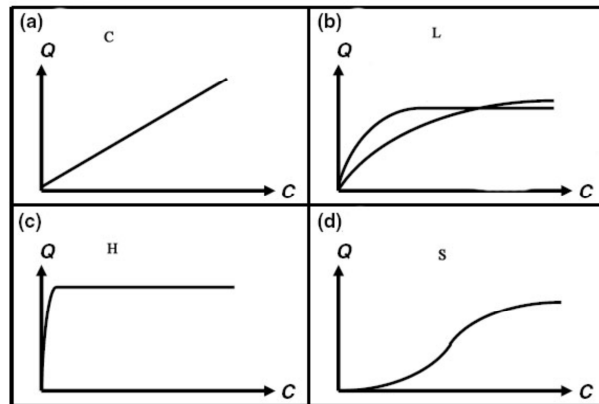
A – površina poprečnog preseka kolone,  $\text{cm}^2$

$\Delta h$  debljina sloja zeolita, cm

## 1.5 Ravnoteža procesa - adsorpcione izoterme

Kada se adsorbent dovede u kontakt sa rastvorom koji se prečišćava, dolazi do adsorpcije zagađujuće materije, tj. vezivanja adsorbata za površinu adsorbenta. Istovremeno se odvija i suprotan proces - desorpcija. Nakon izvesnog vremena, brzine adsorpcije i desorpcije se izjednače, i dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Adsorpciona izoterma predstavlja zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbentu,  $q_e$  ( $\text{mmol g}^{-1}$  ili  $\text{mg g}^{-1}$ ) i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru,  $c_e$  ( $\text{mmol dm}^{-3}$  ili  $\text{mg dm}^{-3}$ ) koji je u kontaktu sa adsorbentom, pri konstantnoj temperaturi. Poznavanje ove funkcionalne zavisnosti omogućava određivanje maksimalnog adsorpcionog kapaciteta adsorbenta prema adsorbatu pri datim eksperimentalnim uslovima.

U zavisnosti od oblika ovih funkcija (Slika 10), izoterme se dele u četiri grupe<sup>22,126-128</sup>:



**Slika 10.** Tipovi adsorpcionih izotermi: a) C-tip, b) L-tip, c) H-tip i d) S-tip.

"C tip" –linearna izoterma, prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje na činjenicu da je odnos koncentracija supstance preostale u tečnoj fazi i sorbovane u čvrstoj fazi konstantan, tj. nezavistan od početne koncentracije sorbata. C - izoterma je najčešće pogodna za opisivanje procesa u veoma uskom koncentracionom opsegu, u kome se krivolinijske izoterme mogu aproksimirati nizom pravih linija. Sorpcija velikog broja organskih supstanci se može opisati ovim tipom izoterme.

"L tip" -konkavna kriva, sa porastom inicijalne koncentracije sorbata u rastvoru opada odnos sorbovane količine metala u čvrstoj fazi i preostale u rastvoru, što ukazuje na progresivno zasićenje sorbenta. Na krivoj se može, ali i ne mora, uočiti plato koji ukazuje na zasićenje sorbenta. Postojanje platoa, kome se kriva asimptotski približava, označava da sorbent ima ograničen sorpcioni kapacitet.

"H tip" - podvrsta L-tipa, za niske inicijalne koncentracije sorbata znatno strmija od L krive. Ovaj tip krive se posebno izdvaja od ostalih slučajeva jer ukazuje na činjenicu da sorbent ima izražen afinitet prema sorbatu, te je početni nagib skoro beskonačan.

"S tip" - sigmoidalna kriva na kojoj je uočljiva tačka prevoja, tj. sorpcija postaje efikasnija pri višim koncentracijama sorbata. Ovom izotermom može se opisati sorpcija nepolarnih organskih molekula na glinenim mineralima, kao i sorpcija surfaktanata<sup>129,130</sup>. Prisustvo liganada prilikom sorpcije jona metala takođe može dovesti do formiranja izoterme S tipa. Pri nižim koncentracijama, sorpcija jona je limitirana usled interakcije sa ligandima, dok pri većim koncentracijama usled zasićenja liganada, sorpcija metala na čvrstom sorbentu raste<sup>131</sup>.

Najčešće korišćene adsorpcione izoterme za objašnjenje rezultata dobijenih u eksperimentima adsorpcije su izoterme dobijene na osnovu modela Langmira i Frojndliha, jer se mogu primeniti u širokom opsegu koncentracija. Ipak, ove izoterme ponekad nisu odgovarajuće za opisivanje ravnotežne adsorpcije na nehomogenim čvrstim površinama minerala, pa jednačine moraju imati korekciju za energetska heterogenost površine.

**Langmirov model** odgovara "L-tipu" adsorpcione izoterme i može se prikazati jednačinom:

$$q_e = \frac{K_L c_e q_m}{1 + K_L c_e} \quad (15)$$

gde je:

$q_e$  – adsorbovana količina po gramu adsorbenta –  $\text{mmol g}^{-1}$ ,

$K_L$  – Langmirova adsorpciona konstanta ravnoteže –  $\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$ ,

$q_m$  – maksimalna količina adsorbovana po gramu adsorbenta –  $\text{mmol g}^{-1}$ ,

Langmirova izoterma se može prikazati i u linearnom obliku:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (16)$$

Crtaњem grafika zavisnosti  $c_e/q_e$  od  $c_e$ , iz nagiba i odsečka na y-osi mogu se odrediti maksimalni sorpcioni kapacitet  $q_m$  i ravnotežna konstanta  $K_L$ .

Na osnovu poznavanja vrednosti Langmuir-ove konstante  $K_L$ , moguće je izračunati separacioni faktor  $R_L$  i promenu slobodne (Gibsove) energije procesa sorpcije  $\Delta G$ .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (17)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (18)$$

Separacioni faktor je bezdimenziona veličina čija vrednost ukazuje na oblik izoterme<sup>132,133</sup>:

- ✓ ireverzibilna za  $R_L = 0$ ,
- ✓ favorizovana za  $0 < R_L < 1$ ,
- ✓ linearna za  $R_L = 1$ , i
- ✓ nefavorizovana ukoliko je  $R_L > 1$ .

Gibsova slobodna energija predstavlja kriterijum spontanosti za procese sa konstantnim pritiskom i temperaturom. Kada je:

- ✓  $\Delta G < 0$ , proces je spontan, termodinamički povoljan slučaj
- ✓  $\Delta G > 0$ , proces nije spontan, termodinamički nepovoljan slučaj

**Frojndlihov model** odgovara "L-tipu" adsorpcione izoterme i može se prikazati jednačinom:

$$q_e = (K_F c_e)^\beta \quad (19)$$

gde je:

$q_e$  – adsorbovana količina po gramu adsorbenta – mmol g<sup>-1</sup>,

$K_F$  – Frojndlihova adsorpciona konstanta ravnoteže – dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>,

$\beta$  – faktor heterogenosti površine.

U zavisnosti od vrednosti faktora heterogenosti površine, razlikuju se tri slučaja:

- kada je  $\beta = 1$ , izoterma je linearna i tada je slobodna energija sorpcije ista pri svim koncentracijama sorbata,
- kada je  $\beta < 1$ , izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije, i
- kada je  $\beta > 1$ , izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste i slobodna energija za dalju sorpciju.

## 1.6 Ispitivanje kinetike adsorpcije

Proces adsorpcije je izuzetno složen i odvija se po kompleksnim zakonitostima fenomena na granici faza. Proces adsorpcije sastoji se od čitavog niza "mikro procesa" koji se odigravaju po specifičnim mehanizmima tako da imaju sopstvene kinetike procesa koje zavise od niza promenljivih veličina i posredno ili neposredno utiču na ukupnu kinetiku adsorpcije <sup>134</sup>.

Proces adsorpcije se sastoji od međusobnog delovanja 2 faze (čvrste i tečne) i primena osnovnih fundamentalnih jednačina kojima bi se opisala kinetika često je nemoguća. Analiza zakonitosti adsorpcije pruža mogućnost da se bolje sagleda mehanizam procesa čime se dobijaju podaci za optimizaciju tehnološkog postupka. Takođe, sagledavanjem kinetike procesa adsorpcije stvaraju se preduslovi za projektovanje sistema za prečišćavanje voda prema savremenim principima. Sa tog aspekta i imajući u vidu sve

izraženiju potrebu savremene tehnologije za uvođenjem automatske kontrole i regulacije procesa, izučavanje kinetike adsorpcije u cilju zaštite životne sredine postaje sve atraktivnije.

Iz dostupne literature o kinetici adsorpcije lako se može uočiti da postoji velika različitost u pristupu izučavanja kinetike adsorpcije. Svaki do ovih pristupa ima svoje prednosti i nedostatke. Generalno se može reći da kod svakog predloženog pristupa postoji čitav niz ograničenja za primenu određenog modela kao i to da se većina modela zasniva na idealizovanim uslovima koji se ne mogu uspešno primeniti na realan sistem kao što su to rudničke otpadne vode. Prilikom izučavanja modela kinetike polazi se od osnovnih usvojenih pretpostavki i hipoteza uz aproksimaciju određenih parametara.

Kinetika adsorpcije u velikoj meri zavisi od fizičkih i/ili hemijskih karakteristika primenjenog adsorbenta. Literaturni podaci ukazuju na veoma širok spektar primenjenih modela kinetike koji u zadovoljavajućoj meri opisuju konkretan proces adsorpcije ali ne postoji precizno definisan model kinetike koji univerzalno može biti primenjen. Na kinetiku, tj. brzinu procesa adsorpcije utiču faktori koji u velikoj meri zavise od vrste primenjenog zeolita i uslova pod kojim se vrše ispitivanja. Na osnovu tih pretpostavki biće izvršena ispitivanja modela kinetike adsorpcije jona bakra u ovom radu.

Najčešće je u upotrebi nekoliko različitih modela kinetike koji se primenjuju za opisivanje procesa sorpcije bakra na prirodnim i sintetičkim zeolitima. Prema pristupu prilikom izučavanja kinetike ovih procesa, generalno se svi modeli kinetike mogu podeliti u dve grupe, i to:

- ✓ **difuzioni modeli kinetike** nastali izučavanjem difuzionih procesa u dvofaznom sistemu u kome se odvijaju fenomeni adsorpcije. Istraživači koji su na osnovu ovakog pristupa vršili ispitivanja kinetike definisali su difuzione modele kinetike adsorpcije jona iz vodenih rastvora. Dakle, osnovu ovih modela predstavljaju zakonitosti i principi difuzionih procesa u vodenom rastvoru.



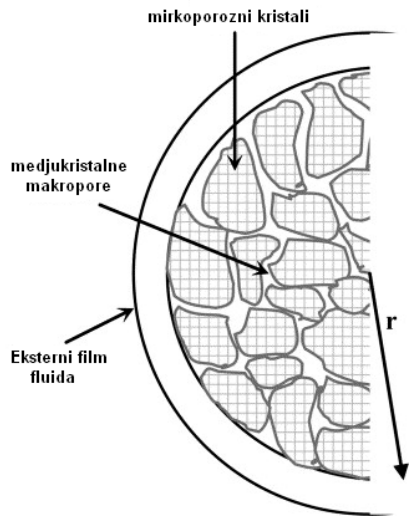
- ✓ **reakcioni modeli kinetike** nastali na principima izučavanja brzine odvijanja hemijskih reakcija. Osnovu ovih modela čini oblast fizičke hemije koja se bavi ispitivanjima brzine odvijanja hemijskih reakcija i svih faktora koji na nju utiču.

### ***1.6.1 Difuzioni modeli***

Difuzioni modeli kinetike definisani su brzinom odvijanja difuzionih procesa unutar sistema vodeni rastvor - adsorbent, u kome se odvija proces adsorpcije. Prema zakonitostima kojima ovi modeli podležu, brzina ukupnog procesa adsorpcije uslovljena je brzinom kojom se odvija difuzija jona metala u odnosu na čestice adsorbenta. Na osnovu toga, za difuzione modele kinetike može se konstatovati da je jedini uticajni parametar na brzinu adsorpcije jona iz vodenih rastvora, brzina difuzionog procesa koji se odvija neposredno pre i tokom adsorpcije.

Iz literaturnih podataka, uočava se da istraživači koji se bave ovom problematikom imaju različite pristupe u izučavanju brzine difuzionih procesa i načinu na koji ona utiče na kinetiku adsorpcije jona iz vodenih rastvora. Polazeći od teorijskih principa fenomena na granici faza, istraživači kinetike adsorpcije su definisali tri faze koje opisuju kompletan mehanizam difuzije jona iz vodenih rastvora, i to:

- ✓ difuzija jona iz rastvora do filma koji se obrazuje oko čestica zeolita (nije od značaja ukoliko se suspenzija meša čime se sprečava pojava koncentracionog gradijenta);
- ✓ difuzija jona kroz film do površine čestica adsorbenta
- ✓ difuzija jona sa površine u jezgro adsorbenta



**Slika 11.** Tri glavna otpora prenosu mase u sistemu vodeni rastvor-zeolit<sup>135</sup>

U zavisnosti od pristupa ispitivanjima u ovoj oblasti, formirani su različiti difuzioni modeli kinetike koji uzimaju u obzir važnost i uticaj ovih faza na ukupnu brzinu procesa adsorpcije.

Pojedini istraživači smatraju da difuzija jona iz rastvora do filma koji se obrazuje oko čestica zeolita nije od značaja ukoliko se suspenzija meša, čime se sprečava pojava koncentracionog gradijenta. To znači da ova faza prenosa mase unutar sistema nema značajnijeg uticaja na brzinu procesa adsorpcije, pa je većina naučnika pri definisanju modela kinetike zanemaruje<sup>136</sup>.

Druga faza difuzionog procesa, tj. jona metala iz vodenog rastvora kroz film na površini adsorbenta, najčešće se definiše posebnim modelom kinetike koji opisuje samo ovu fazu. Model kinetike difuzije jona kroz film do površine čestice u velikoj meri utiče na ukupnu brzinu prenosa mase naročito tokom početnih 30 minuta procesa. Značajno je istaći da ova faza ima posebno izražen uticaj kada su u pitanju heterogene površine, kao što je to slučaj kod zeolita. Ukoliko se pođe od sledećih pretpostavki:

- difuzija jona kroz film je brza u poređenju sa promenom koncentracije na granici filma sa rastvorom,

- film se posmatra kao ravan sloj ujednačene debljine koja je mnogo manja od poluprečnika čestice adsorbenta, moguće je primeniti sledeću jednačinu<sup>137</sup>:

$$\alpha_t = 1 - e^{-\frac{3Dct}{r\delta c_z}} \quad (20)$$

$$\alpha_t = 1 - \exp\left(\frac{-3Dct}{r\delta c_z}\right) \quad (21)$$

$\alpha_t$  se dobija iz eksperimentalnih podataka:

$$\alpha_t = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_\infty} = \frac{q_t}{q_e} \quad (22)$$

gde su :

$\alpha_t$  – deo jona iz rastvora vezanog za česticu u trenutku t [del.jed.]

D – efektivni difuzioni koeficijent [ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ]

c – koncentracija u rastvoru [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]

$c_z$  – koncentracija izmenjivih jona u zeolitu [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]

t – vreme [min]

r – poluprečnik čestice [cm]

$\delta$  – debljina sloja filma [cm]

$c_0$  – početna koncentracija jona u rastvoru [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]

$c_t$  – koncentracija jona u rastvoru u trenutku t [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]

$c_\infty$  – ravnotežna koncentracija jona u rastvoru [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]

$3Dc/r\delta c_z = D$  – difuziona konstanta [ $\text{min}^{-1}$ ]

Jednačina (20) se može predstaviti i na sledeći način:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -t \frac{3Dc}{r\delta c_z} = -Dt \quad (23)$$

Model difuzije kroz film je dat relacijom br. 23 koja u koordinatnom sistemu [t,  $\ln(1 - q_t/q_e)$ ] predstavlja pravu a koeficijent pravca prave odgovara relativnoj brzini difuzije. Sa ciljem utvrđivanja dominantnih mehanizama tokom procesa adsorpcije, Trgo i saradnici<sup>136</sup> su sprovedli ispitivanja kinetike jona cinka na prirodnom zeolitu, uzevši u obzir sve pomenute faze zasebno u vremenskom intervalu od 1500 min. Tom prilikom

je utvrđeno da ova pravolinijska zavisnost daje zadovoljavajući nivo aproksimacije eksperimentalnih podataka samo u početnom periodu procesa.

Nakon difuzije kroz film, dolazi do sorpcije jona na površini adsorbenta. Adsorpcija na spoljašnjim izmenjivim mestima čestice adsorbenta, u velikoj meri zavisi od pH vrednosti rastvora i veličine hidratisanog katjona koji se adsorbuje i direktno utiče na površinsku difuziju.

Površinska difuzija se opisuje jednačinom<sup>138</sup>:

$$\alpha_t = a + \left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (24)$$

a – bezdimenziona konstanta

Jednačina 15 predstavlja Veber-Morisov model kinetike adsorpcije jona iz vodenih rastvora. Prema ispitivanjima Trgo i saradnika<sup>136</sup>, ovaj model dobro opisuje reakciju, takođe, samo u početnom intervalu trajanja procesa.

Nakon početnih 20-30 minuta procesa, brzina uklanjanja jona naglo opada i do trenutka dok sistem ne uđe u ravnotežno stanje, brzina difuzije unutar jezgra čestice predstavlja jedini parametar koji utiče na ukupnu brzinu reakcije. Zbog porozne strukture zeolita i prisustva hidratisanih katjona koji u određenoj meri inhibiraju proces jonske izmene, unutar jezgra adsorbenta odvija se heterogena difuzija jona<sup>139</sup>. Uz pretpostavku da brzina difuzije jona kroz čestice zeolita nije konstantna, heterogena difuzija se može dobro opisati sledećom relacijom<sup>140</sup>:

$$\frac{d(\alpha_t)}{d \ln t} = \frac{1}{\rho} \left[ 1 - \left(\frac{4t}{\pi\tau_m}\right)^{1/2} - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{4\tau_i}\right) \right] \quad (25)$$

gde je:

$$\rho = \ln \frac{\tau_m}{\tau_i}$$

$$\tau = \frac{s^2}{D} [\text{min}]$$

s - maksimalna dužina difuzionog puta [m]

$\tau_m$  - maksimalna vrednost  $\tau$  [min]

$\tau_i$  - minimalna vrednost  $\tau$  [min]

Za vrednosti  $\tau_i \ll \tau_m$ , jednačina se svodi na:

$$\frac{d(\alpha_t)}{d \ln t} = \frac{1}{\rho} \quad (26)$$

koja nakon integracije dobija oblik:

$$\alpha_t = \frac{1}{\rho} \ln t + C \quad (27)$$

Uočava se da izraz br. 27 predstavlja pravu liniju u koordinatnom sistemu [ $\alpha_t$ ,  $\ln t$ ], međutim, zadovoljavajući stepen korelacije se postiže tek nakon određenog perioda od početka reakcije, koji je bolje opisan relacijom 23. Treba istaći da jednačina 26 dobro opisuje kinetiku procesa adsorpcije od tog trenutka pa sve do postizanja ravnotežnog stanja.

Prezentovani difuzioni modeli kinetike, uglavnom, dobro opisuju proces adsorpcije jona metala iz vodenih rastvora na zeolitima. Pri tome, svaka faza prenosa mase u toku difuzionih procesa unutar sistema posebno je opisana odgovarajućim modelom kinetike.

Imajući u vidu da je primena pomenutih modela kinetike moguća samo za pojedinu fazu i vremenski interval procesa, može se konstatovati da kao krajnji rezultat ovih ispitivanja nije dobijen univerzalni model kinetike koji dobro opisuje ceo proces. Ovo je jedan od osnovnih nedostataka primene difuzionih modela kinetike za adsorpciju jona metala iz vodenih rastvora. Pored toga, ispitivanja kinetike do uspostavljanja

ravnotežnog stanja u sistemu (~1500 min) gube smisao imajući u vidu da se već nakon 30 minuta od početka reakcije adsorbuje 80% od ukupno adsorbovanih jona. U daljem toku procesa, uklanjanje jona metala iz vodenog rastvora odvija se po principu asimptotskog približavanja krive adsorpcije konačnoj vrednosti. Ovako definisani modeli kinetike komplikovani su za širu primenu u industrijskim uslovima, čime gube na značaju posmatrano sa tehničko-tehnološkog i ekonomskog aspekta.

Pojedini istraživači koji su se bavili sličnom problematikom, nisu uzimali u obzir proces heterogene difuzije upravo iz razloga što je to dugotrajan proces u toku koga se adsorbuje veoma mali deo mase. Oni su dobili, operativno, efikasnije rezultate i jednostavnije modele kinetike adsorpcije jona iz vodenih rastvora. Kao jedan od najčešće primenjivanih modela ističe se Veber-Morisov model koji dobro opisuje procese na granici faza čvrsto-tečno.

### ***1.6.2 Reakcioni modeli***

Reakcioni modeli kinetike adsorpcije jona iz vodenih rastvora zasnivaju se na fizičko-hemijskim principima oblasti hemijske kinetike. Prema ovome, red brzine hemijske reakcije predstavlja broj parametara koji utiču na brzinu njenog odvijanja. U zavisnosti od broja uticajnih parametara, izraz koji opisuje kinetiku određenog hemijskog procesa može biti manje ili više složen. Analogno principima definisanja brzine i toka hemijskih reakcija, reakcioni modeli kinetike adsorpcije jona iz vodenih rastvora uzimaju u obzir broj parametara koji utiču na brzinu i tok adsorpcije. Istraživači koji su se bavili ovom problematikom usmeravali su svoja ispitivanja na definisanje parametara koji direktno ili indirektno utiču na brzinu adsorpcije, koristeći osnovne modele kinetike hemijskih reakcija.

Najčešće spominjani modeli kinetike su prikazani u Tabeli 1.

**Tabela 1.** Pregled reakcionih modela kinetike

Model	Linearni oblik
Model I reda <sup>141</sup>	$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_1 t$
Lagergrenov model pseudo I reda <sup>142-146</sup>	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln q_e - k_1 t$
Model II reda <sup>141, 147</sup>	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t$
Hoov model pseudo II reda <sup>141, 146, 148-151</sup>	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2h} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
Ričijev model II reda <sup>141, 143, 145</sup>	$\frac{q_e}{q_e - q_t} = k_r t + 1$
Elovičev model <sup>152-157</sup>	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$
Frakcioni model <sup>158, 159</sup>	$\ln q_t = \ln a + b \ln t$
Model I reda reverzibilne reakcije <sup>141, 160, 161</sup>	$\ln\left(\frac{c - c_e}{c_0 - c_e}\right) = -(k_1 - k_2)t$

U daljem tekstu koji sledi dat je kraći pregled modela primenjenih u ovom radu.

**Lagergrenov model pseudo prvog reda** je jedan od najviše korišćenih modela koji opisuje adsorpciju rastvorene supstance iz rastvora na adsorbentu. Po ovom modelu jedna adsorbat vrsta reaguje sa jednim aktivnim centrom formirajući adsorpcioni kompleks<sup>142</sup>. Ovaj model može se predstaviti sledećom relacijom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (28)$$

gde je:

$q_t$  – količina adsorbovanih jona nakon određenog vremena [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$q_e$  – količina adsorbovanih jona u ravnotežnom stanju [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$t$  – vreme [min]

$k_1$  – Lagergrenova konstanta brzine [ $\text{min}^{-1}$ ]

Integracijom jednačine za granične uslove,  $q_t=0$  za  $t=0$  i  $q_t=q_t$  za  $t=t$ , dobija se:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (29)$$

tj. u linearlnom obliku:

$$\ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = \ln q_e - k_1 t \quad (30)$$

Interpretirajući dobijene rezultate adsorpcije bakra na sintetičkom uzorku zeolita ovim modelom, Svilović<sup>143</sup> je dobio stepen korelacije eksperimentalnih podataka oko 94%. Ovaj model dobro opisuje početnu fazu adsorpcije, kada je adsorbovano 20-30% od ukupno adsorbovanih jona. Nakon ovog perioda i usled površinske adsorpcije dolazi do značajne promene koncentracije jona u rastvoru i smanjenja broja adsorpcionih mesta, pa ovaj model u toj fazi ne opisuje proces u zadovoljavajućoj meri<sup>144</sup>. Nasuprot ovom zaključku, Pandey i saradnici<sup>145</sup> su ispitivanjem kinetike sorpcije Cu(II) jona na NaX sintetičkom zeolitu, dobili slaganje eksperimentalnih podataka preko 99 % sa ovim Lagergrenovim modelom.

**Hoov model pseudo drugog reda**<sup>148-150</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2h} (q_e - q_t)^2 \quad (31)$$

gde je:

$q_t$  – količina adsorbovanih jona nakon određenog vremena [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$q_e$  – količina adsorbovanih jona u ravnotežnom stanju [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$t$  – vreme [min]

$k_{2h}$  - Hoova konstanta brzine pseudo drugog reda [ $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]

Integracijom jednačine za granične uslove,  $q_t=0$  za  $t=0$  i  $q_t=q_t$  za  $t=t$ , dobija se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2h} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (32)$$



Svilović i saradnici<sup>143</sup> su primenom ovog modela dobili viši stepen aproksimacije eksperimentalnih rezultata adsorpcije bakra na sintetičkom zeolitu (preko 98%), nego primenom Lagergrenovog modela. Ovo ukazuje da model pseudo drugog reda bolje opisuje ispitivani proces. Slična zapažanja su izneli i drugi autori, ispitujući adsorpciju  $Pb^{2+}$  na sepiolitu<sup>162</sup>,  $Cs^+$  i  $Sr^+$  na sintetičkom zeolitu<sup>163</sup> i  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Pb^{2+}$  na modifikovanom zeolitu<sup>164</sup>.

S druge strane, Jovanović i saradnici<sup>165</sup> su uočili da ovaj model pseudo drugog reda dobro predviđa povećanje ravnotežne koncentracije sa povećanjem početne koncentracije rastvora i temperature ali da ne postoji zakonitost u ponašanju konstante brzine. Naime, promene vrednosti konstante brzine ne prate promene početnih parametara i nije moguće izvesti nikakav zaključak niti predviđanje u pogledu njene vrednosti.

Ista grupa naučnika je utvrdila da iako se u toku celog procesa uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora adsorpcijom na zeolitu dobija dobro poklapanje eksperimentalnih rezultata sa predloženim modelom da ipak ukoliko se uzme u razmatranje samo početni period reakcije, tj. u toku prvih sat vremena to poklapanje je znatno lošije.

Oni su predložili novi model koji se bazira na modelu pseudo drugog reda ali koji mehanizam ne posmatra tako jednostavno kao što je to predviđeno modelom pseudo drugog reda. Naime, oni su pošli od pretpostavke da se sorpcija jona metala može opisati pomoću dve reverzibilne reakcije. Prvo dolazi do oslobađanja jona  $Na^+$  iz kristalne rešetke monojonskog zeolita a zatim se za slobodna mesta vezuju joni teških metala. Da bi se dvovalentni jon teškog metala vezao, neophodno je da se oslobode dva jona Na:



gde je:

$k_1, k_2, k_3, k_4$  – konstante brzine svake od datih reakcija

M<sup>2+</sup>- dvovalentni jon metala

P-slobodno mesto u rešetki zeolita za vezivanje M<sup>2+</sup>

Nakon definisanja zakona brzine prve i druge reverzibilne reakcije i polazeći od pretpostavke da je koncentracija slobodnih mesta niska i konstantna u toku vremena pa samim tim i da je brzina formiranja jednaka nuli, Jovanović i saradnici su došli do konačnog oblika modela izmene dvovalentnog jona teških metala, koji glasi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3 (C_{M_0} - x)(C_{S_{zo}} - 2x)^2 - 4k_2 k_4 x^3}{4k_2 x^2 + k_3 (C_{M_0} - x)} \quad (35)$$

gde je:

x - koncentracija sorbovanih M<sup>2+</sup>

C<sub>M<sub>0</sub></sub> – početna koncentracija M<sup>2+</sup>

C<sub>S<sub>zo</sub></sub> – početna koncentracija jona Na<sup>+</sup> u zeolitu

Primenom ovog modela pomenuta grupa naučnika je dobila odlično poklapanje, naročito u početnom delu reakcije tj. u toku prvih 2 h. Takođe, uočena je i zakonitost promena konstanti brzine sa promenama parametara kao što su početna koncentracija rastvora i temperatura. Naime, konstante brzine k<sub>1</sub> i k<sub>4</sub> se ne menjaju tj. ove reakcije su nezavisne od promene datih parametara, dok najveći uticaj promena početnih uslova ima na k<sub>3</sub> tj na izmenu jona teških metala u zeolitu, gde sa povećanjem početne koncentracije i temperature se povećava i vrednost ove konstante.

Ukoliko se pođe od pretpostavke da je prva reakcija nepovratna tj. da je k<sub>2</sub>=0, dobijena jednačina se svodi na jednačinu pseudo drugog reda.

**Ričijev model kinetike drugog reda** prvobitno je razvijen u cilju opisivanja kinetike adsorpcije u sistemu čvrsto-gas, međutim on se uspešno primenjuje i u sistemima čvrsto-tečno:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_r (1 - \theta)^n \quad (36)$$

gde je:

$$\theta = q_t/q_e$$

$q_t$  – količina adsorbovanih jona nakon određenog vremena [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$q_e$  – količina adsorbovanih jona u ravnotežnom stanju [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$t$  – vreme [min]

$k_r$  – konstanta brzine Ričijevog modela [ $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]

$n$  – red reakcije

Integracijom jednačine za granične uslove,  $q_t=0$  za  $t=0$  i  $q_t=q_t$  za  $t=t$ , i kada je  $n=2$ , dobija se:

$$\frac{q_e}{q_e - q_t} = k_r t + 1 \quad (37)$$

Po ovom modelu jedna adsorbat vrsta zauzima dva adsorpciona mesta formirajući adsorpcioni kompleks<sup>142</sup>.

Za razliku od Pandeya<sup>145</sup> i saradnika koji su primenom Lagergrenovog modela dobili najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima ispitivanja adsorpcije bakra na sintetičkom NaX zeolitu, Svilović<sup>143</sup> i saradnici su na istom zeolitu postigli bolje slaganje, od preko 99% , upravo primenom Ričijevog modela.

***Elovič kinetički model*** je predložio Zeldovič i on daje eksponencijalnu zavisnost između brzine hemijske reakcije (adsorpcije) i količine adsorbovane materije<sup>152</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (38)$$

gde je:

$q_t$  – količina adsorbovanih jona nakon određenog vremena [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$t$  – vreme [min]

$\alpha$  – početna brzina adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  [ $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]

$\beta$  – konstanta desorpcije [ $\text{g mg}^{-1}$ ]

Model je prvobitno razvijen i korišćen kako bi se njime opisala adsorpcija gasova, međutim, u poslednje vreme sve je više rezultata koji ukazuju da ovaj model može efikasno da se koristi i za adsorpciju iz vodenih rastvora <sup>153-155</sup>.

Ovaj model u literaturi je osim kao Elovič model poznat i kao Roginsky-Zeldovich. Primenu ovog modela su pojednostavili Chien i Clayton <sup>156</sup>, koji su pošli od pretpostavke da je  $\alpha\beta \gg 1$ , tako da se nakon integracije, za granične uslove  $q_t = 0$  za  $t = 0$  i  $q_t = q_t$  za  $t = t$  dobija linerni oblik ovog modela <sup>157</sup>:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (39)$$

Iz ovako dobijenog linernog oblika se lako određuje konstanta desorpcije iz nagiba prave a pomoću odsečka na y-osi i eksperimentalno dobijene konstante desorpcije se izračunava i početna brzina adsorpcije.

**Frakcioni kinetički model** <sup>158</sup>, dobijen modifikacijom Frojndlihove jednačine, koji karakterišu dve konstante a takođe daje eksponencijalnu zavisnost između adsorbovane količine  $q_t$  i vremena t:

$$q_t = at^b \quad (40)$$

a linearni oblik ovog modela se dobija logaritmovanjem navedenog izraza:

$$\ln q_t = \ln a + b \ln t \quad (41)$$

gde je:

a- konstanta koja je definisana količinom  $Cu^{2+}$  adsorbovanom u prvoj sekundi odvijanja procesa

b- konstanta koja predstavlja faktor brzine

Proizvod ove dve konstante  $ab$  daje specifičnu brzinu sorpcije,  $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ .

### 1.7 Kinetika adsorpcije u kontinualnom sistemu u koloni

U velikim sistemima za prečišćavanje otpadnih voda, primena postupaka u stacionarnim uslovima bi zahtevala kontaktne reaktore/ bazene velikih zapremina. Primena protočnih tj. dinamičkih sistema bi u mnogome mogla da olakša postupak. Postupak u koloni

sastoji se od naizmjeničnog ponavljanja radnog ciklusa i ciklusa regeneracije filterske ispune. U toku radnog ciklusa voda koja treba da se prečisti se propušta kroz sloj zeolita u koloni sve dok se koncentracija zagađujuće materije na izlazu ne izjednači s koncentracijom na ulazu. Postoji više karakterističnih tačaka za ovakav sistem i ovaj proces se najbolje opisuje krivom proboja, koja daje grafičku zavisnost promene koncentracije ( $c/c_0$ ) u jedinici vremena ( $t$ , min), količine propuštene vode kroz sloj ( $V$ ,  $\text{dm}^3$ ) ili broja volumena (BV) gusto pakovanog sloja zeolita, izražen preko proteklog volumena rastvora (odnos zapremine propuštene vode prema zapremini adsorbenta).

Sloj sorbenta (zeolita) koji se nalazi u neposrednom kontaktu s vodom koja se prečišćava se zasićuje sa zagađujućom supstancom ( $\text{Cu}^{2+}$  jonima) i čini zonu prenosa materije. Kako proces napreduje, zona prenosa materije se spušta niz ili diže uz sloj zeolita (u zavisnosti od načina na koji se uvodi influent) brzinom koja treba biti znatno manja od linearne brzine protoka rastvora kroz kolonu. Kad se zona prenosa materije spusti na dno ili popne do vrha kolone, na izlazu se počinju pojavljivati joni zagađujuće materije ( $\text{Cu}^{2+}$ ), i postignuta je tačka proboja. Za tačku proboja se obično uzima tačka na kojoj je izlazna koncentracija rastvora ispitivanog zagađivača prihvatljiva. U većini istraživanja to je tačka na kojoj je odnos  $C/C_0 \sim 0.1$  (izlazna koncentracija rastvora iznosi 10% od ulazne koncentracije). Količina adsorbovanih jona u tački proboja se izračunava prema sledećoj formuli:

$$q_p = \frac{c_0 V_p}{m} \quad (42)$$

gde je:

$q_p$  – količina adsorbovanih jona u tački proboja [ $\text{mmol g}^{-1}$ ]

$c_0$  – početna koncentracija rastvora [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ]

$V_p$  – zapremina prečišćenog rastvora u tački proboja [ $\text{dm}^3$ ]

$m$  – masa zeolite [g]

Kad se sloj u potpunosti zasiti, koncentracija zagađujuće materije na izlazu se izjednači s koncentracijom na ulazu, i u tom trenutku se postiže tačka zasićenja. Količina adsorbovanih jona u tački zasićenja se izračunava prema sledećoj formuli:

$$q_z = q_p + \frac{(c_0 - c_p) + (c_0 - c_z)(V_z - V_p)}{2m} \quad (43)$$

gde je :

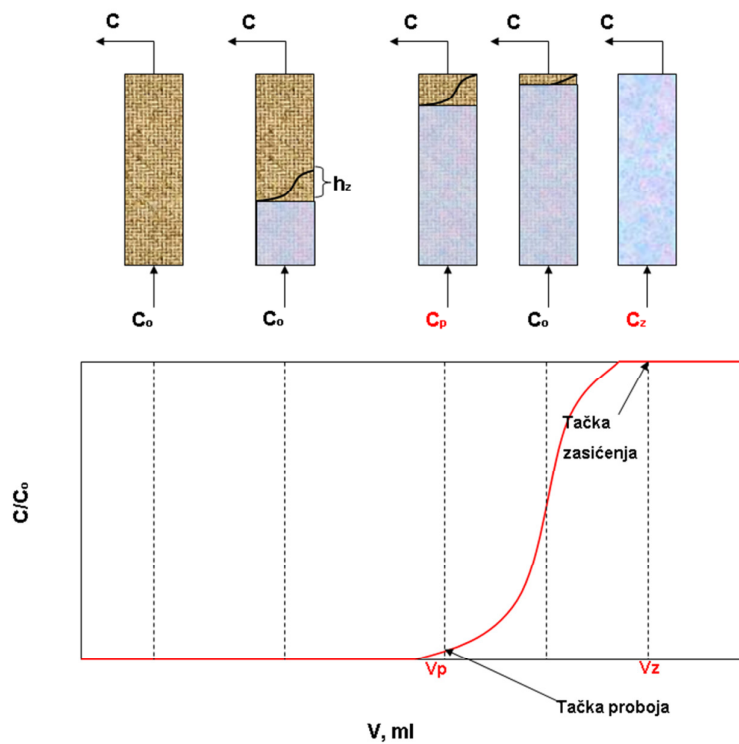
$q_z$  – količina adsorbovanih jona u tački zasićenja [ $\text{mmol g}^{-1}$ ]

$c_p$  – koncentracija rastvora u tački proboja [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ]

$c_z$  – koncentracija rastvora u tački zasićenja [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ]

$V_z$  – zapremina prečišćenog rastvora u tački zasićenja [ $\text{dm}^3$ ]

Na Slici 12 je dat šematski prikaz prenosa materije i grafički prikazana kriva proboja.



**Slika 12.** Šematski prikaz prenosa materije u koloni

Proces vezivanja metalnih jona na sloju zeolita odigrava se u zoni prenosa materije visine  $h_z$ , u kojoj se koncentracija metalnog jona menja od  $C_p$  do  $C_z$ , pri čemu  $C_p$  predstavlja koncentraciju u tački proboja, a  $C_z$  koncentraciju u tački zasićenja. Visina zone prenosa materije se izračunava prema sledećoj formuli:

$$h_z = H \left[ \frac{(V_z - V_p)}{V_z - (1-F)(V_z - V_p)} \right] \quad (44)$$

gde je:

$h_z$  – visina zone prenosa materije [dm]

$H$  – visina sloja adsorbenta [dm]

$F$  – koeficijent simetričnosti krive proboja, koji se može uzeti da iznosi 0,5

### 1.7.1 Yoon Nelson model kinetike

Klasični kinetički modeli koji dobro opisuju proces sorpcije u diskontinualnim uslovima nisu našli primenu u sistemima za kontinualno prečišćavanje otpadnih voda kao što je kolona. Kontinualni sistemi su složeniji zbog većeg broja parametara koji imaju uticaja na kinetiku odvijanja procesa pa su, samim tim, i modeli koji opisuju ovakve sisteme u određenoj meri komplikovaniji. Kao jedan od najjednostavnijih modela koji opisuju kinetiku procesa prečišćavanja otpadnih voda u kontinualnim sistemima, se izdvaja Yoon-Nelsonov model<sup>166-168</sup>. Za ovaj model je karakteristično da ne uzima u obzir parametre sistema kao što su vrsta adsorbenta i fizička svojstva nasutog sloja kao faktore koji mogu da utiču na kinetiku procesa. To značajno utiče na jednostavnost njegove primene. Ovaj model za jednokomponentne sisteme glasi:

$$\frac{c}{c_0 - c} = \exp(K_{YN} * t - \tau * K_{yn}) \quad (45)$$

gde je:

$K_{YN}$  – konstanta brzine [ $h^{-1}$ ]

$\tau$  – vreme koje je neophodno da se adsorbuje 50% od ukupne količine tj.  $c/c_0=0,5$  [h]

Radi lakše primene ovog modela kao i analize dobijenih rezultata, primenjuje se linearni oblik ovog modela:

$$\ln \frac{c}{c_0 - c} = K_{YN} * (t - \tau) \quad (46)$$

gde se iz nagiba krive dobija vrednost konstante brzine a iz odsečka vreme  $\tau$  za koje je na krivoj proboja dostignuta vrednost koncentracije na izlazu 50% u odnosu na koncentraciju na ulazu, tj. kada je  $c/c_0=0,5$ .



## 2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Osnovni cilj doktorske teze bio je definisanje postupka prečišćavanja otpadnih voda iz RTB Bor, adsorpcijom jona bakra na zeolitu. Naučno-istraživački rad u eksperimentalnom delu teze je sproveden sa ciljem definisanja svih relevantnih parametara prečišćavanja rudničkih otpadnih voda sa povećanim sadržajem bakra. Osnovni uslov za ostvarivanje ovog cilja bio je osvajanje efikasnog a ekološki i ekonomski prihvatljivog adsorbenta za koji se smatra da, na osnovu zadovoljavajućih rezultata prečišćavanja u laboratorijskim uslovima, može naći primenu u pogonu za prečišćavanje otpadnih voda na industrijskom nivou.

Istraživanjima u ovom radu je definisana kinetika procesa adsorpcije jona bakra na prirodnom i modifikovanom zeolitu koji su se u toku ispitivanja pokazali kao najefikasniji adsorbenti. Cilj ispitivanja i definisanja osnovnih parametara kinetike je formiranje modela kinetike koji dovoljno dobro opisuje proces prečišćavanja otpadnih voda iz rudnika adsorpcijom jona bakra na ispitivanim adsorbentima. Model kinetike procesa predstavlja matematičku definiciju čitavog niza složenih fizičko-hemijskih procesa na granici faza i u velikoj meri pojednostavljuje mogućnost opisivanja složenog mehanizma adsorpcije jona bakra iz rastvora.

Jedan od ciljeva u ovom radu je bio i ispitivanje mogućnosti regeneracije iskorišćenog zeolita. Svrha regeneracije je što se naj taj način stvara mogućnost za iskorišćenje bakra adsorbovanog na zeolitu a istovremeno omogućava ponovna upotreba korišćenog zeolita. Time se dobija potpuniji uvid u upotrebnost potencijal primenjene sirovine za adsorpciju i mogućnost primene u pogonskim uslovima sa tehnološkog, ekonomskog i ekološkog aspekta.

Kao polazna osnova naučno-istraživačkog rada u laboratoriji i koncepcije ispitivanja, u najvećoj meri su korišćena svojstva pogonskih otpadnih voda kao početni parametri za formiranje sintetičkih uzoraka za laboratorijska ispitivanja. Nakon toga, ostvareni rezultati su u velikoj meri potvrđeni i tokom ispitivanja na uzorcima industrijskih otpadnih voda iz pogona RTB Bor.

Pojedinačni ciljevi rada su bili:

- ✓ karakterizacija čestica prirodnog i modificiranih zeolita (XRDP analiza, elementni sastav, DTA/TG, specifična površina, kapacitet katjonske izmene, filtrabilnost)
- ✓ modifikacija zeolita pomoću Fe(III) oksida
- ✓ ispitivanje uticaja veličine čestice i količine adsorbenta na efikasnost adsorpcije jona bakra na prirodnom i modificiranim uzorcima u diskontinualnim uslovima
- ✓ ispitivanje uticaja početne koncentracije rastvora i pH vrednosti na kinetiku adsorpcije jona bakra na prirodnom i modificiranim uzorcima u diskontinualnim uslovima
- ✓ utvrđivanje kinetike procesa sorpcije bakra na zeolitu u diskontinualnim uslovima
- ✓ ispitivanje uticaja početne koncentracije rastvora, visine sloja i brzine protoka na kinetiku adsorpcije jona bakra na prirodnom zeolitu u kontinualnim uslovima u koloni bez recirkulacije
- ✓ ispitivanje uticaja početne koncentracije rastvora, prečnika kolone, brzine protoka i količine recirkulativnog rastvora na kinetiku adsorpcije jona bakra na prirodnom zeolitu u kontinualnim uslovima u koloni sa recirkulacijom
- ✓ ispitivanje mogućnosti i uslova regeneracije zasićenih zeolita u kontinualnim uslovima
- ✓ prečišćavanja industrijskih plavih voda u kontinualnim uslovima u koloni bez recirkulacije.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1 Sirovine i postupci

##### 3.1.1 Sirovine

Kao polazne sirovine korišćeni su zeolitski tufovi iz domaćeg ležišta Zlatokop, Vranjska banja i Igroš, Kopaonik kao i ležišta Baia Mare, Rumunija. Uzorci su pripremljeni mlevenjem u mlinu sa kuglama a zatim prosejani kroz sita različitih veličina otvora.

- ✓ Za karakterizaciju polaznih uzoraka i eksperimente u šaržnim uslovima mokrim postupkom sejanja je izdvojena klasa -0,043 mm.
- ✓ Za šaržne i eksperimente u koloni suvim postupkom sejanja su izdvojene klase 0,6-0,8 mm, 1,0-2,0 mm, 2,0-3,0 mm i 3,0-4,0 mm.

##### 3.1.2 Postupci modifikacije

U cilju povećanja efikasnosti adsorpcije bakra iz vodenih rastvora, izvršeno je više metoda modifikacije prirodnog zeolita.

I metoda: 100 g zeolita se meša 1 h sa 0,500 dm<sup>3</sup> 0,1 M rastvora FeCl<sub>3</sub> u acetatnom puferu pH=3,6. Uzorak se profiltrira i tretira sa 0,450 dm<sup>3</sup> 4% rastvora NaOH. Nakon 1 h u profiltrirani uzorak se dodaje 0,250 dm<sup>3</sup> 4% rastvora NaCl i meša se dodatnih 60 minuta uz zagrevanje do 50° C. Smeša se filtrira, talog ispere destilovanom vodom do negativne reakcije na jone hlorida i suši na sobnoj temperaturi do konstantne mase<sup>169</sup>. Ovako dobijeni uzorak ja u daljem tekstu označen sa FeCl<sub>1</sub>.

II metoda: Uzorka dobijen po ovoj metodi nosi naziv FeCl<sub>2</sub> a dobija se kombinovanjem metode za dobijanje čistog getita<sup>170</sup> i metode za dobijanje gvožđe-obloženog zeolita<sup>171</sup>. U polietilenskoj boci 50 g zeolita se meša sa 0,025 cm<sup>3</sup> 10 % svežeg rastvora FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O i 0,700 dm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora KOH. Boca se zatvori i smeša ostavi u kontaktu 20 dana na sobnoj temperaturi. Nakon reakcionog perioda suspenzija se filtrira, ispira do negativne reakcije na jone hlorida i suši 24 h na 40°C.

III metoda: Ova metoda podrazumeva isti postupak kao i I metoda, s tim što je prvo izvršen predtretman uzorka sa 1M rastvorom NaCl kako bi se dobio monojonski oblik zeolita a zatim se nastavio postupak po I metodi. Ovako dobijeni uzorak ja u daljem tekstu označen sa FeNaCl<sub>1</sub>.

U toku procesa modifikacije sve korišćene hemikalije su proizvođača "Zorka Pharma" (Šabac, Srbija).

### **3.2 Instrumentalne metode**

#### ***3.2.1 Rendgenska difrakcija praha (XRPD)***

Najjednostavnija, najefikasnija, vrlo precizna i tačna metoda za identifikaciju kristalnih materijala jeste metoda rendgenske difrakcije. Osim toga ova metoda je nedestruktivna, i što je veoma bitno, ova metoda lako razlikuje minerale čak i kada je njihov hemizam potpuno isti <sup>172</sup>.

Za rendgenska ispitivanja polaznih i modifikovanih uzoraka korišćen je automatski rendgenski difraktometar za prah PW 1710 (Phillips) sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i proporcionalnim brojačem. Rendgenska cev sa bakarnom anodom bila je pod naponom od 40kV i strujom od 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difrakovanog snopa bili 1,0 i 0,1 mm. Uzorci su ispitivani u opsegu od 4 do 65° 2 $\theta$  sa korakom 0,02° i vremenskim zadržavanjem na svakom koraku od 0,5 s.

Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma i vrednosti rastojanja  $d$  (Å) i upoređivanjem sa literaturnim podacima (JCPDS kartice – Joint Committee of Powder Diffraction Standards) identifikovane su prisutne kristalne faze.

Na osnovu dobijenih rezultata može se odrediti kvalitativni sastav ispitanih uzoraka, dok se kvantitet prisutnih faza može utvrditi samo aproksimativno. Generalno, za materijale kristalne strukture karakteristični su oštri pikovi velikog intenziteta, dok amorfne faze utiču na rasipanje X-zraka, te se dobijaju širi pikovi nižeg intenziteta

### ***3.2.2 Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije***

Za elementnu analizu, kristalohemijska ispitivanja i dobijanje mikrofotografija polaznih i modifikovanih uzoraka korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM) JSM-6610LV (JEOL) povezan sa energetske disperzivnim sistemom (EDS). Prilikom dobijanja SEM fotografija korišćeni su aluminijumski nosači a uzorci su napareni zlatom kako bi se poboljšala provodljivost tj. dobila kvalitetnija slika.

### ***3.2.3 Metoda termogravimetrijske i diferencijalno termičke analize (TGA/DTA)***

Za praćenje promena hemijskih i fizičkih osobina sirovina u funkciji temperature je korišćen DTA/TG uređaj 409EP (Netzsch). Primenom ove instrumentalne metode određen je ukupan sadržaj vode u uzorcima. Uzorci polaznih zeolita su termički tretirani u rasponu temperatura od 20 do 800°C pri brzini zagrevanja od 10°C/min, u atmosferi vazduha. Kao referentni materijal korišćen je Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ***3.2.4 Određivanje ukupnog kapaciteta katjonske izmene***

Ukupan kapacitet katjonske izmene (KKI) polaznih uzoraka zeolita određen je standardnom metodom jonske izmene sa amonijum-hloridom<sup>173</sup>. Masa uzorka od 1g ostavi se da stoji 24 h u 0,100 dm<sup>3</sup> amonijačnog rastvora, na pH 7, uz mešanje. Nakon završene jonske izmene, suspenzija se filtrira i u filtratu se određuju koncentracije izmenjivih katjona Ca, Mg, K i Na, koja preračunata na kg uzorka predstavlja ukupni KKI. Koncentracije jona Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> su određene na atomskom adsorpcionom spektrofotometru (AAS) Aanalysis 300 (Perkin Elmer).

Kod zeolitskog tufa kod kog se kao nečistoće javljaju karbonati, KKI se određuje tako što se pored standardne metode sa amonijum-hloridom, potpuno isti postupak ponovi i sa natrijum-hloridom. Nakon jonske izmene i filtracije koncentracije Ca i Mg se određuju iz filtrata, preračunavaju se i sabiraju sa Na i K dobijenim standardnom metodom.

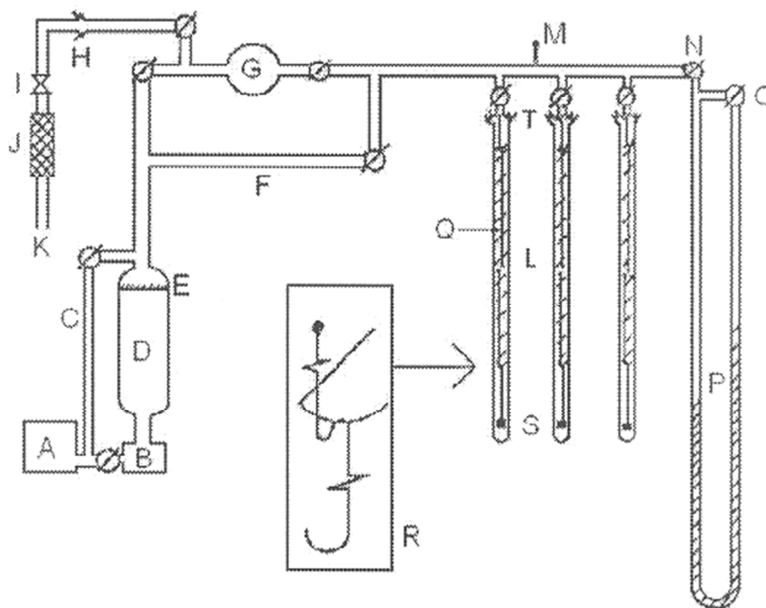
Određivanjem KKI utvrđeno je koji je jon u dominantnom položaju i dostupnost izmenjivih katjona na površini i u kanalima minerala klinoptilolita.

U procesu jonske izmene korišćen je  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a. proizvođača "Lach:ner".

### 3.2.5 Određivanje specifične površine i poroznosti

Određivanje specifične površine materijala vršeno je određivanjem adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota, u statičkim uslovima, na temperaturi tečnog azota ( $-196^\circ\text{C}$ ). Za ova merenja korišćena je Mak Benova (McBain) vaga čiji je šematski prikaz dat na Slici 13. Promena mase uzorka usled adsorpcije ili desorpcije gasa određivana je iz promene dužine kvarcne spirale na koju je okačen uzorak. Promena dužine spirale očitavana je pomoću katetometra.

Pre početka merenja uzorak je degaziran na  $120^\circ\text{C}$  i vakuumiran u toku 24 h. Postignuti vakuum meren je pomoću Pirani merača (opseg merenja  $5,6 \times 10^{-3} - 1 \times 10^3$  mbar, sa greškom merenja 2 % za pritisak  $\leq 10^{-2}$  mbar). U opsegu veličina reda mbar merenje pritiska vršeno je živinim manometrom.



**Slika 13.** Šematski prikaz Mak Benove vage.

A - mehanička pumpa	K - veza sa uvodnim gasom
B - difuziona pumpa	L - cevi za smeštanje uzorka
C - linija za premošćavanje	M - Pirani merač vakuuma
D - trap za tečni azot	N – priključak za manometar
E - prigušni ventil	O – krak za evakuaciju
F - linija za premošćavanje	P – živin manometar
G - balon zapremine 1dm <sup>3</sup>	Q – kvarcna spirala
H - veza sa ulaznom strujom gasa	R – mesto kačenja uzorka za spiralu
I - igličasti ventil	S – uzorak
J - kolona sa sušačem	T – veza preko vakuum slavina

Analiza rezultata podrazumevala je određivanje specifične površine uzorka korišćenjem BET jednačine. Raspodela pora određena je iz desorpcione grane izoterme, korišćenjem BJH metode<sup>174</sup> a mezoporozna površina i mikroporozna zapremina određene su korišćenjem  $\alpha_s$  metode<sup>175-177</sup>.  $\alpha_s$  metoda visoke rezolucije zasniva se na poređenju adsorpcije na ispitivanom uzorku i na referentnom uzorku dobro definisane površine. U ovoj metodi, adsorpciona izoterma za dati porozni materijal,  $v(P)$ , izražava se kao funkcija standardne relativne adsorpcije,  $\alpha_s$ , za makroporozni, referentni adsorbent. Standardna relativna adsorpcija,  $\alpha_s$ , definiše se kao odnos adsorbovanog udela na referentnom uzorku u funkciji od relativnog pritiska,  $v_{ref}(P)$ , i adsorbovanog udela na relativnom pritisku  $P/P_0 = 0,4$ ,  $v_{0,4ref}$ .

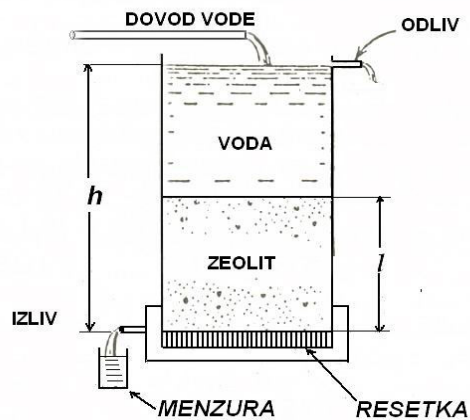
$$\alpha_s = \frac{v_{ref}(P)}{v_{0,4ref}} \quad (47)$$

Prelaz iz  $v(P)$  u  $v(\alpha_s)$  je jednostavan jer veza između  $P$  i  $\alpha_s$  može da se nađe iz adsorpcione izoterme za referentni uzorak.

Mikroporozna površina je izračunata oduzimanjem vrednosti mezoporozne površine od vrednosti ukupne površine uzorka. Svi uzorci su okarakterisani na ovaj način.

### 3.2.6 Filtrabilnost uzorka

U eksperimentu ispitivanja filtrabilnosti zeolita meri se protok vode kroz sloj zeolita pri konstantnom hidrauličkom gradijentu (metoda Darsi-Tiema), prema Slici 14:



Slika 14. Šema pribora za merenje filtrabilnosti

Ispitana je filtrabilnost polaznog uzorka zeolita različitih veličina zrna. Protok vode kroz sloj zeolita je meren više puta u toku trajanja eksperimenta i iz dobijenih vrednosti je izračunata srednja vrednost protoka.

U eksperimentima određivanja koeficijenta filtrabilnosti uzoraka Cli, ispitivanja su vršena na česticama sledeće krupnoće:

- 0,6-0,8 mm
- 1,0-2,0 mm
- 2,0-3,0 mm
- 3,0-4,0 mm

Parametri neophodni za izračunavanje koeficijenta filtracije su:

- ✓ Visina kolone  $\Delta h = 32,3$  cm
- ✓ Visina sloja zeolita  $\Delta z = 24$  cm
- ✓ Masa uzorka  $m = 580$  g
- ✓ Površina poprečnog preseka kolone  $A = 120,7$  cm<sup>2</sup>



### 3.3 Eksperimentalna procedura

#### 3.3.1 Eksperimenti u diskontinualnom sistemu

Adsorpciona svojstva, adsorpcione izoterme i maksimalni adsorpcioni kapacitet su određeni uravnotežavanjem rastvora različitih početnih koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  sa određenom količinom uzorka na sobnoj temperaturi, na orbitalnom šejkeru marke Unimax 1010 (Heidolph). Nakon isteka reakcionog vremena, suspenzije su centrifugirane i u filtratu su određene neadsorbovane tj. ravnotežne koncentracije bakra. Sva merenja su izvršena na atomskom adsorpcionom spektrofotometru Aanalysis 300 (Perkin Elmer).

Količina jona uklonjena iz rastvora adsorpcijom,  $q_e$  (mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g zeolita), određena je na osnovu formule:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V \quad (48)$$

gde su:

$c_0$  i  $c_e$  početna i ravnotežna koncentracija [ $\text{mg Cu}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ ],

$m$ - masa adsorbenta [g] i

$V$ - zapremina početnog rastvora [ $\text{dm}^3$ ].

Na osnovu količine adsorbovanih jona na polaznim i modifikovanim uzorcima određene su adsorpcione izoterme kao zavisnost  $q_e$  od ravnotežne koncentracije  $c_e$ . U rastvorima u kojima je određivana ravnotežna koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona merena je i koncentracija promenljivih jona,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , na osnovu čega je određena njihova ukupna promenjena suma. Sadržaj  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  u filtratu je određivan na atomskom adsorpcionom spektrofotometru (AAS) Aanalysis 300 (Perkin Elmer).

*Kinetički parametri adsorpcije* jona bakra na prirodnom i modifikovanom zeolitu definisani su ispitivanjem uticaja:

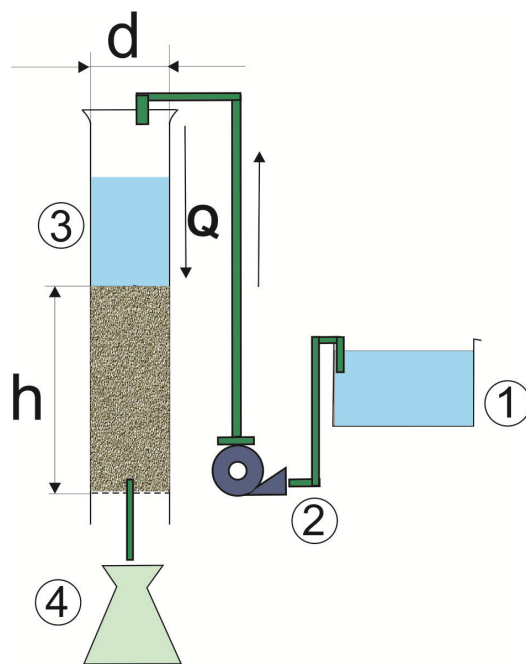
- početne koncentracije rastvora (50, 100, 300 i 500 mg dm<sup>-3</sup>)
- početne pH rastvora (2; 3,5 i 5)
- krupnoće zrna adsorbenta (-0,043 mm i 0,60-0,80 mm).

U svim eksperimentima je korišćena hemikalija CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O p.a. proizvođača "Lach:ner". Za podešavanje pH vrednosti a zbog manjeg uticaja prisutnih anjona korišćena je razblažena H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a. proizvođača "Sigma-Aldrich".

### 3.3.2 Eksperimenti u kontinualnim sistemima

Kinetika sorpcije procesa pod kontinualnim uslovima ispitivana je, naizmeničnim ponavljanjem radnih i ciklusa regeneracije, u tri različita sistema:

#### 1. Sistem u koloni bez recirkulacije



Legenda:

- |                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| 1. Sud sa otpadnom vodom | 3. Kolona        |
| 2. Pumpa                 | 4. Prihvatni sud |

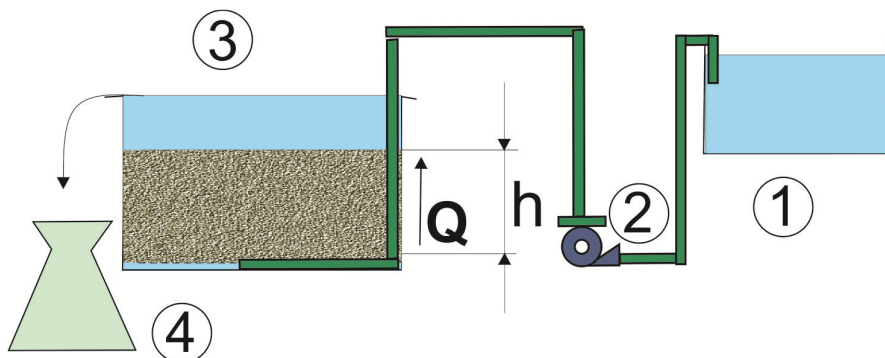
**Slika15.** Šematski prikaz kontinualnog procesa prečišćavanja u koloni bez recirkulacije

Uslovi izvođenja eksperimenata:

- Prečnik kolone,  $d=1,2$  cm,
- Krupnoća čestica zeolita,  $d_z=0,6-0,8$  mm,
- Visina i masa nasutog sloja zeolita,  $h_1=4$  cm,  $m_1=3$  g i  $h_2=8$  cm,  $m_2=6$  g,
- Početna koncentracija rastvora,  $c_0=65,100$  i  $300$  mg  $dm^{-3}$ ,
- Protok rastvora kroz sloj zeolita,  $Q=1$  i  $3$   $cm^3$   $min^{-1}$ .

Na izlazu iz kolone hvatani su alikvoti od  $50$   $cm^3$  i u njima određivana koncentracija  $Cu^{2+}$  jona kompleksometrijskom titracijom koristeći  $0,05$  M EDTA (proizvođač Lach:ner) i indikator murexide (proizvođač Fluka). Dobijene vrednosti su proverene i na AAS Aanalysis 300 (Perkin Elmer).

## 2. Sistem u bazenu



Legenda:

- |                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| 1. Sud sa otpadnom vodom | 3. Bazen         |
| 2. Pumpa                 | 4. Prihvatni sud |

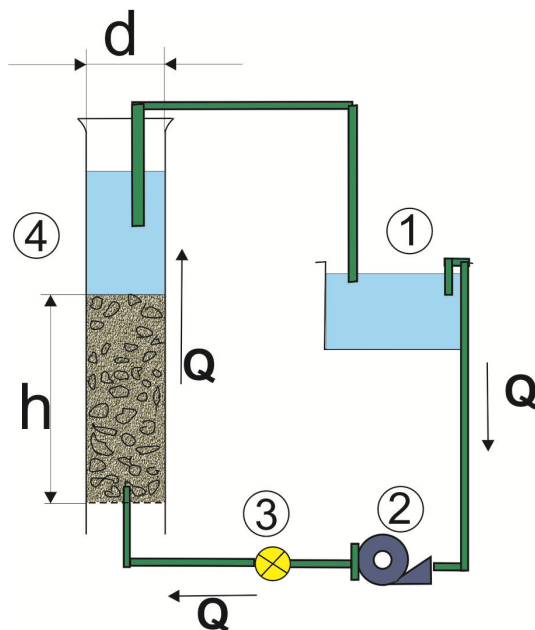
**Slika 16.** Šematski prikaz kontinualnog procesa prečišćavanja u bazenu

Uslovi izvođenja eksperimenata:

- Dimenzije četvorougaoanog suda:  $13,5 \times 13$  cm,
- Krupnoća čestica zeolita,  $d_z=0,6-0,8$  mm,
- Visina i masa nasutog sloja zeolita:  $h=5,7$  cm,  $m=890$  g,
- Početna koncentracija rastvora:  $c_0=300$  mg  $dm^{-3}$ ,
- Protok rastvora kroz sloj zeolita,  $Q=33$   $cm^3$   $min^{-1}$ .

Na izlazu iz sistema su hvatani alikvoti od  $50 \text{ cm}^3$  i u njima određivana koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona na isti način kao i u koloni.

### 3. Sistem u koloni sa recirkulacijom



Legenda:

- |                                     |                  |
|-------------------------------------|------------------|
| 1. Sud sa recirkulativnim rastvorom | 3. Merač protoka |
| 2. Pumpa                            | 4. Kolona        |

**Slika 17.** Šematski prikaz kontinualnog procesa prečišćavanja u koloni sa recirkulacijom

Uslovi izvođenja eksperimenata:

- Prečnik kolone,  $d=2,4; 4,0$  i  $6,0 \text{ cm}$ ,
- Krupnoća čestica zeolita,  $d_z=2,0-3,0 \text{ mm}$ ,
- Visina nasutog sloja zeolita uz konstantnu vrednost mase zeolita  $m=350 \text{ g}$ ,  $h=102, 28$  i  $15 \text{ cm}$ ,
- Početna koncentracija rastvora,  $c_0= 100, 300$  i  $500 \text{ mg dm}^{-3}$ ,
- Protok rastvora kroz sloj zeolita,  $Q= 100, 200$  i  $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ ,
- Zapremina recirkulativnog rastvora,  $V= 10$  i  $30 \text{ dm}^3$ .

Za razliku od eksperimenata u koloni u kojima se proces prečišćavanja vršio propuštanjem rastvora za prečišćavanje i nakon toga odvodio iz sistema, u ovoj fazi ispitivanja tokom eksperimenata rastvor koji se prečišćavanja je nakon svakog prolaska kroz filtersku ispunu vraćan na početak procesa. To znači da je u navedenim uslovima, tokom ovih eksperimenata, omogućeno da se jedna te ista količina vode za prečišćavanje, više puta propusti kroz filterski sloj tj. prečisti. Time je ostvaren kružni ciklus procesa prečišćavanja sa ciljem definisanja tehnoloških efekata. Na izlazu iz kolone hvatani su alikvoti od  $10 \text{ cm}^3$  i u njima određivana koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1 Karakterizacija uzoraka

Kao polazni minerali u ovoj disertaciji korišćeni su zeolitski tufovi iz ležišta Zlatokop-Vranjska banja (Cli), Baia Mare-Rumunija (Cli-R) i Igroš-Kopaonik (Cli-K). Zeolit iz ležišta Zlatokop-Vranjska banja je domaća sirovina i na početku izrade doktorske disertacije nabavljena je velika količina dovoljna za celokupna ispitivanja. Iz tog razloga, izuzev preliminarnih ispitivanja, odlučeno je da sva dalja ispitivanja na prirodnim i modifikovnim uzorcima budu obavljena na ovom zeolitu.

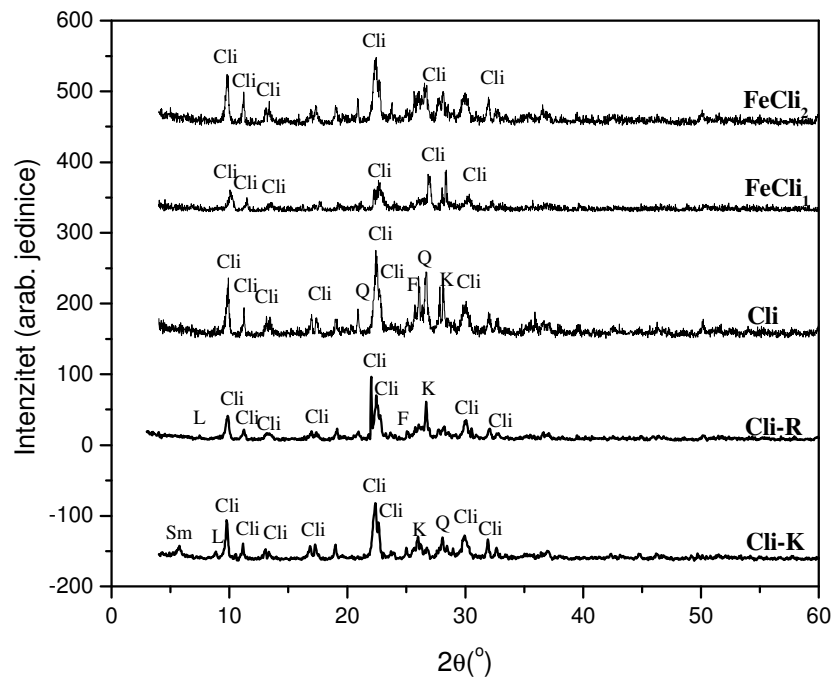
#### 4.1.1 Rendgenska difrakcija praha - XRPD analiza

Rendgenski difraktogrami praha polaznih uzoraka različitih zeolitskih tufova i modifikovanih predstavljeni su na Slici 18. Mineralne komponente identifikovane na rendgenskim difraktogramima praha označene su na sledeći način: Cli-klinoptilolit-hejlandit, Sm-smektiti, L-liskuni, Q- kvarc, K-karbonati, F-feldspati.

Rendgenskom difrakcijom praha polaznih uzoraka potvrđeno je da je zeolit - klinoptilolit kao osnovni mineralni sastav prisutan kod sva tri uzorka. Sva tri polazna zeolitska tufa imaju različite prateće sastave, koji se na osnovu svoje zastupljenosti mogu smatrati kao nečistoće, i zavise od uslova formiranja odgovarajuće sirovine i mogu varirati i u okviru samog ležišta.

Na osnovu rezultata dobijenih rendgenskom analizom praha utvrđen je i sastav pratećih minerala:

- a) Cli-R - prisutni su liskuni (L), karbonati (kalcit) (K), i minerali feldspata plagioklasi (F).
- b) Cli-K - prisutni su karbonati (kalcit) (K), kvarc (Q), liskuni (L) i smektiti (Sm)
- c) Cli - prateće faze čine kvarc (Q), feldspati (F) i karbonati (kalcit) (K).



**Slika 18.** Rendgenski difraktogrami praha uzoraka zeolita sa ležišta Zlatokop-Vranjska banja (Cli), Baia Mare-Rumunija (Cli-R) i Igroš-Kopaonik (Cli-K).

Na difraktogramu modifikovanih uzoraka zeolita uočavaju se pikovi specifični za zeolit, što ukazuje na to da tokom modifikacije zeolitskog tufa u jako baznoj sredini nije došlo do narušavanja osnovne strukture zeolita. Međutim, na difraktogramu modifikovanih uzoraka došlo je do smanjenja intenziteta pikova svih prisutnih minerala, odnosno do smanjenja kristaliničnosti u odnosu na polazni uzorak. Prisustvo nove kristalne faze hidratiranih oksida gvožđa nije uočeno, što ukazuje na nastanak amorfne faze jedinjenja gvožđa.

Rendgenski difraktogram praha  $\text{FeNaCl}_1$  se ne razlikuje od difraktograma praha  $\text{FeCl}_1$  i zbog lakše preglednosti nije prikazan.

#### 4.1.2 Elementni sastav

Na osnovu analize hemijskog sastava odabranih tačaka na zeolitu određen je prosečan hemijski sastav polaznih uzoraka zeolita sa različitih lokaliteta i modifikovanih uzoraka. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 2.

**Tabela 2.** Hemijski sastav uzoraka prirodnih (Cli, Cli-R i Cli-K) i modifikovanih ( $\text{FeCl}_1$ ,  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$ ) zeolita određen pomoću EDXS-analize

	Sadržaj, mas. %							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
Cli-R	66,09	13,06	0,21	3,54	0,24	2,83	0,46	13,57
Cli-K	66,04	12,73	0,16	3,84	0,98	0,92	0,98	14,35
Cli	66,97	12,43	0,67	3,98	0,87	1,94	1,88	11,26
$\text{FeCl}_1$	65,15	11,02	5,92	2,27	0,73	1,03	2,33	11,55
$\text{FeNaCl}_1$	66,21	11,49	6,44	0,21	0,10	0,14	4,11	11,31
$\text{FeCl}_2$	64,41	11,27	5,53	2,09	0,90	5,53	0,39	9,88

Analize pokazuju visok sadržaj silicijuma za sva tri polazna uzorka, kao i prisustvo oksida alkalnih i zemnoalkalnih metala, što je karakteristično za zeolite.

U literaturi je navedeno da je za prirodni klinoptilolit odnos  $\text{Si}/\text{Al} > 4$  pri čemu je za klinoptilolit karakterističan odnos  $4 < \text{Si}/\text{Al} < 5,5$ , te je izračunata vrednost za zeolite Cli (4,57), Cli-K (4,41) i Cli-R (4,29) u skladu sa literaturnim podacima.

U toku procesa modifikacije kojim je dobijen  $\text{FeCl}_1$  korišćeni su i NaOH i NaCl i tom prilikom je došlo do jonske zamene preostalih kompenzujućih katjona kao što su  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  sa  $\text{Na}^+$ . Kao rezultat toga dobijeni  $\text{FeCl}_1$  sadrži veću količinu  $\text{Na}^+$  i manju količinu ostalih kompenzujućih katjona u odnosu na polazni uzorak. Preračunavanjem količine  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  koji su izašli iz strukture i poređenjem sa rezultatima dobijenim prilikom određivanja KKI dolazi se do zaključka da nisu svi kompenzujući katjoni zamenjeni sa jonima  $\text{Na}^+$  i da su određene količine, naročito  $\text{Ca}^{2+}$  još uvek zaostale u uzorku  $\text{FeCl}_1$ .



Isti zaključci se mogu izvesti i za uzorak  $\text{FeCl}_2$  samo što je u toku postupka dobijanja upotrebljen  $\text{KOH}$  pa je samim tim jon  $\text{K}^+$  taj koji je ušao u strukturu i istisnuo, takođe ne u potpunosti, preostale katjone.

U toku procesa modifikacije po metodi III, prvo je izvršen predtretman sa 1M rastvorom  $\text{NaCl}$  kako bi se dobio monojonski oblik. Zbog toga se hemijska analiza  $\text{FeNaCl}_1$  razlikuje u pogledu sadržaja izmenjivih katjona u odnosu na  $\text{FeCl}_1$ . Dobijeni rezultati pokazuju da je kao rezultat predtretmana i zatim postupka modifikacije dobijen uzorak  $\text{FeNaCl}_1$  u kom su skoro u potpunosti uklonjeni joni  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  i  $\text{K}$ . Naime, ako se na osnovu rezultata hemijske analize preračuna količina pojedinačnih jona koji su izašli iz strukture i uporede sa vrednostima dobijenim prilikom određivanja KKI može se zaključiti da su svi vanmrežni joni u izmenjivom položaju u potpunosti izašli iz strukture a da preostale količine  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{MgO}$  potiču od pratećih minerala.

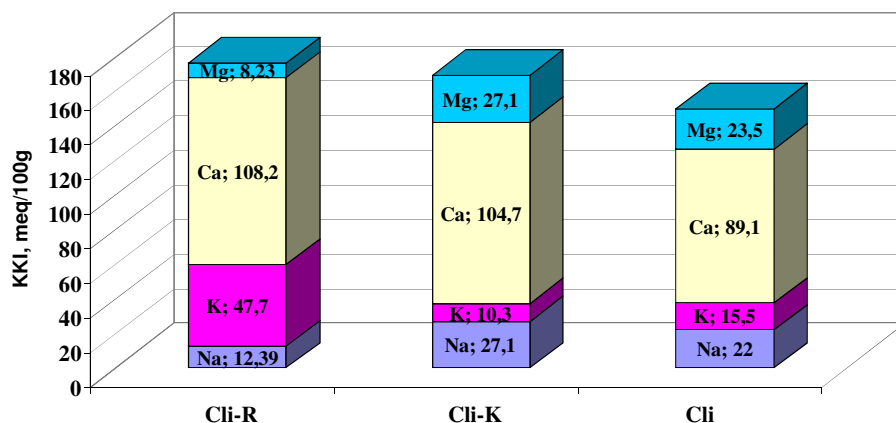
Modifikovani uzorci sadrže veće količine  $\text{Fe}$  u poređenju sa polaznim uzorkom. Ukupna količina  $\text{Fe}$  varira u odnosu na primenjeni metod modifikacije.

#### ***4.1.3 Ukupni KKI i vrsta izmenjivih katjona polaznih uzoraka zeolita***

Vrsta i sadržaj izmenjivih katjona u polaznom uzorku zeolita sa različitih lokaliteta su prikazani na Slici 19. Ukupan kapacitet katjonske izmene dobijen je sabiranjem sadržaja izmenjivih katjona (Tabela 3).

**Tabela 3.** Ukupan KKI uzoraka zeolita iz različitih ležišta

	Cl-R	Cl-K	Cl
	meq/100g		
KKI	176,52	160,6	150,1

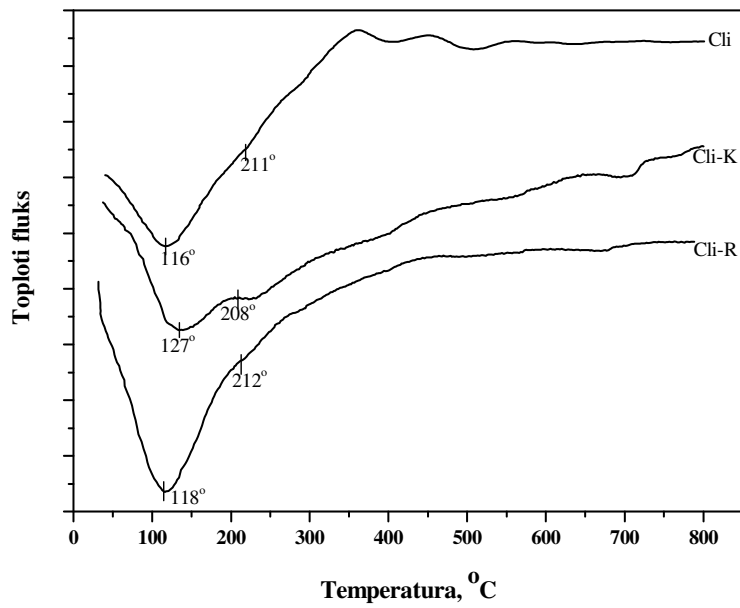


**Slika 19.** Grafički prikaz sadržaja izmenjivih katjona uzoraka zeolita sa različitih lokaliteta

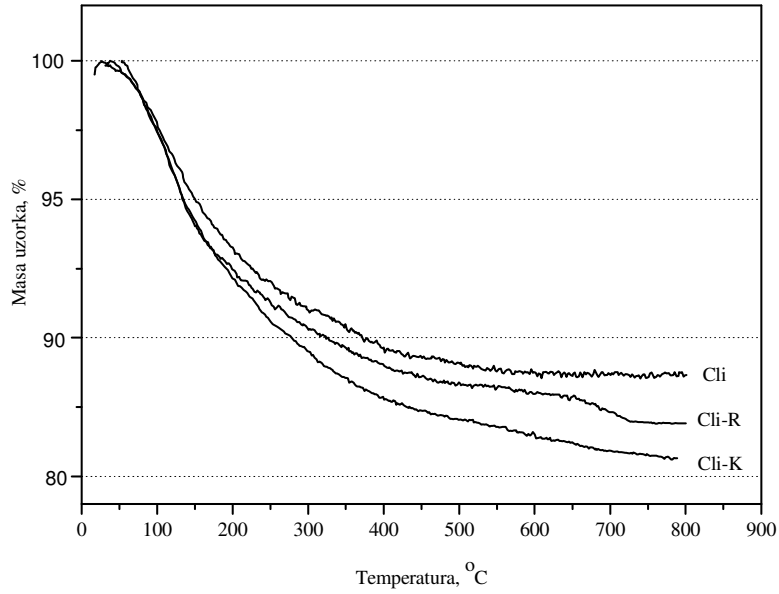
U sva tri uzorka zeolita dominantan jon u izmenjivom položaju je jon  $\text{Ca}^{2+}$ , zatim slede joni  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  koji su prisutni u manjim količinama. Na osnovu elementne analize utvrđen je hemijski sastav zeolita na osnovu koga je izračunat odnos Si/Al, odnosno, utvrđena je vrednost izomorfne supstitucije. Naime, niža vrednost Si/Al odnosa ukazuje na veći stepen supstitucije pa je shodno tome i očekivano da Cli-R ima najveću a Cli najnižu vrednost kapaciteta katjonske izmene.

#### ***4.1.4 Termička analiza polaznih uzoraka zeolita***

Termička analiza daje značajne informacije o procesima dehidratacije, dehidroksilacije i termičke stabilnosti alumosilikatnih minerala. Razlike, koje nastaju u toku termičkog tretmana, su u funkciji kristalohemijskog sastava, odnosno vrste i sadržaja katjona<sup>178-185</sup>. Polazni uzorci su pre analize osušeni na 60 °C, tokom dva sata, a zatim čuvani u eksikatoru pri relativnoj vlažnosti 75 %.



(a)



(b)

**Slika 20.** DTA (a) i TG (b) krive polaznih uzoraka zeolita

**Tabela 4.** Gubitak mase po temperaturnim oblastima

Uzorak	TG, %				
	0-200°C	200-400 °C	400-600 °C	600-800 °C	Σ (0-800 °C)
Cli-R	7,60	3,64	1,35	0,98	13,57
Cli	6,75	3,62	0,85	0,09	11,26
Cli-K	7,83	4,37	1,36	0,79	14,35

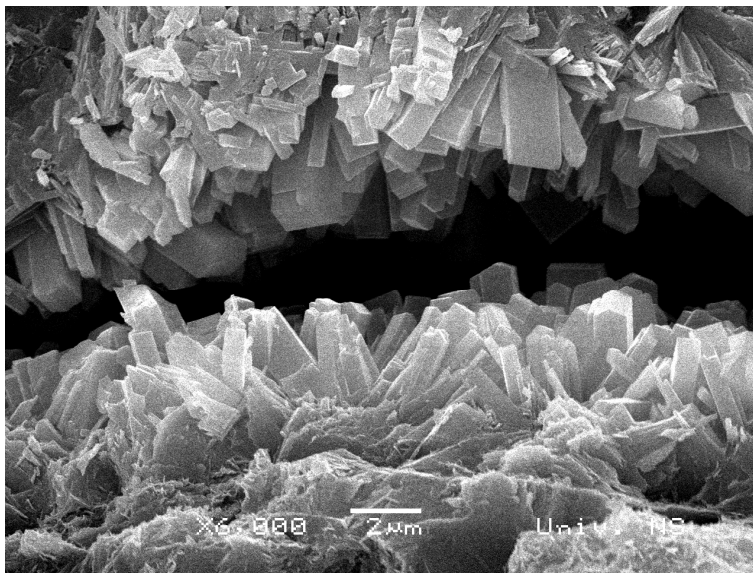
Istraživanja strukture klinoptilolita-hejlandita <sup>186</sup> su potvrdila da vrsta, sadržaj i raspored izmenjivih katjona u zeolitskim kavezima ima bitan uticaj na dehidrataciju, gde važniju ulogu imaju jednovalentni katjoni u odnosu na dvovalentne katjone. Bitan uticaj na termičku stabilnost klinoptilolita-hejlandita ima i odnos Si/Al, gde veći sadržaj Si u tetraedarskim položajima favorizuje stabilniju strukturu. Na Slici 20 je prikazan DTA/TG dijagram polaznih uzoraka klinoptilolita.

Kod prirodnih zeolita, promena mase potiče od otpuštanja vode vezane za različite katjonske centre u kanalima zeolita (dehidratacija), koja je praćena endotermnim maksimumima na DTA krivoj i sporijeg otpuštanja strukturne vode (dehidroksilacije) koja se odvija na višim temperaturama. TG krive (Slika 20b) polaznih uzoraka karakteriše nagli gubitak mase u temperaturnoj oblasti do 400 °C, a pri daljem zagrevanju sledi sporiji gubitak mase, što je karakteristično za klinoptilolite.

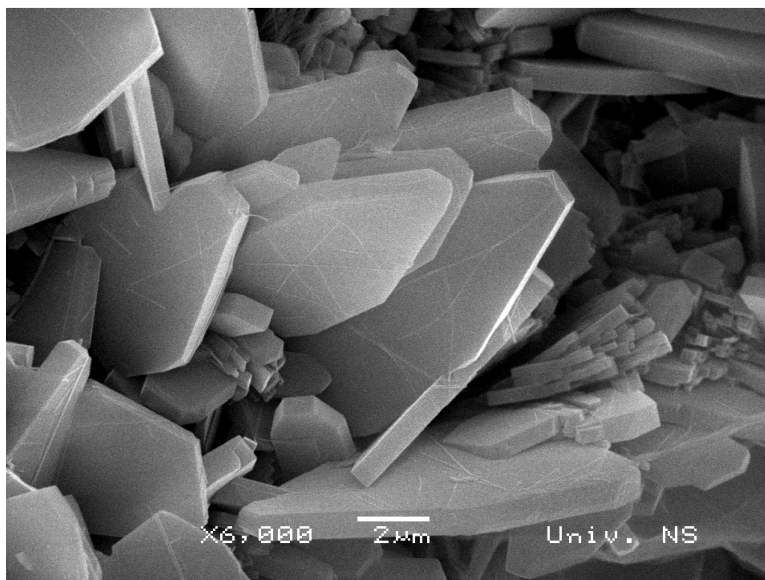
DTA krive polaznih uzoraka klinoptilolita pokazuju dva endotermna pika u temperaturnoj oblasti do 220 °C, jedan jačeg i jedan slabijeg intenziteta, što ukazuje na to da se proces dehidratacije odvija u dva stupnja. U ovom temperaturnom intervalu dolazi do otpuštanja najslabije vezane vode, koja je koordinirana katjonima prisutnim u položajima M1 i M4 (kanal A). Na osnovu KT-modela (vidi Sliku 5.) najveći afinitet prema ovim katjonskim položajima imaju katjoni Na<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup>. Endotermni pikovi u oblasti 600 °C – 700 °C su posledica gubitka čvrsto vezane vode koja je koordinirana katjonima u položaju M3, koji se nalazi u kanalu C. Za ovaj katjonski položaj najveći afinitet ima katjon K<sup>+</sup>.

#### 4.1.5 Skenirajuća elektronska mikroskopija

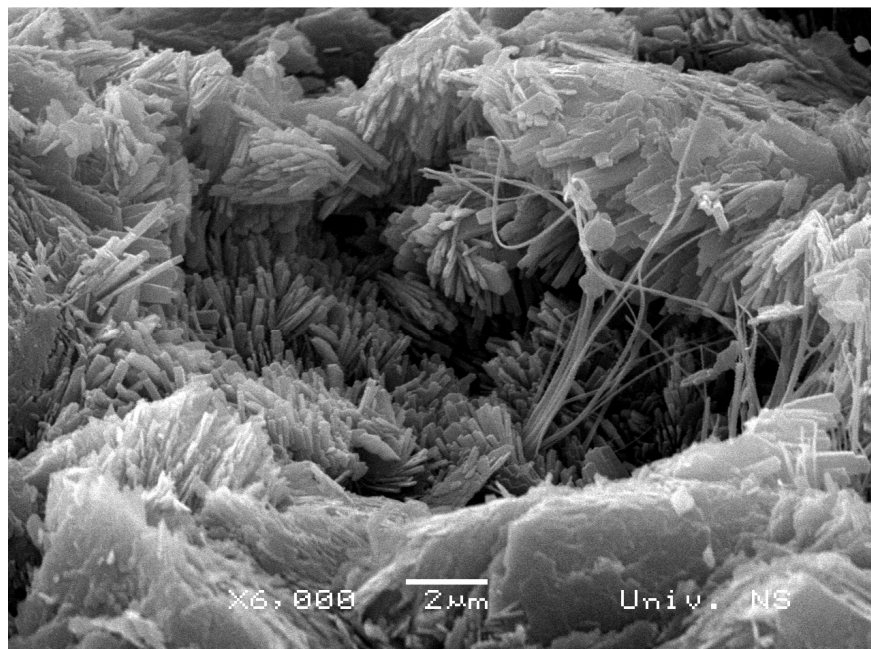
Na Slikama 21, 22 i 23 su prikazane SEM fotografije polaznih uzoraka zeolita Cli, Cli-R i Cli-K. Pri uvećanju od 6 000 puta uočava se karakteristična morfologija klinoptilolita. Minerali zeolita su vidljivi kao kristali sa monokliničnom morfologijom (pločaste do tabličaste forme) što je karakteristično za klinoptilolit-hejlandit.



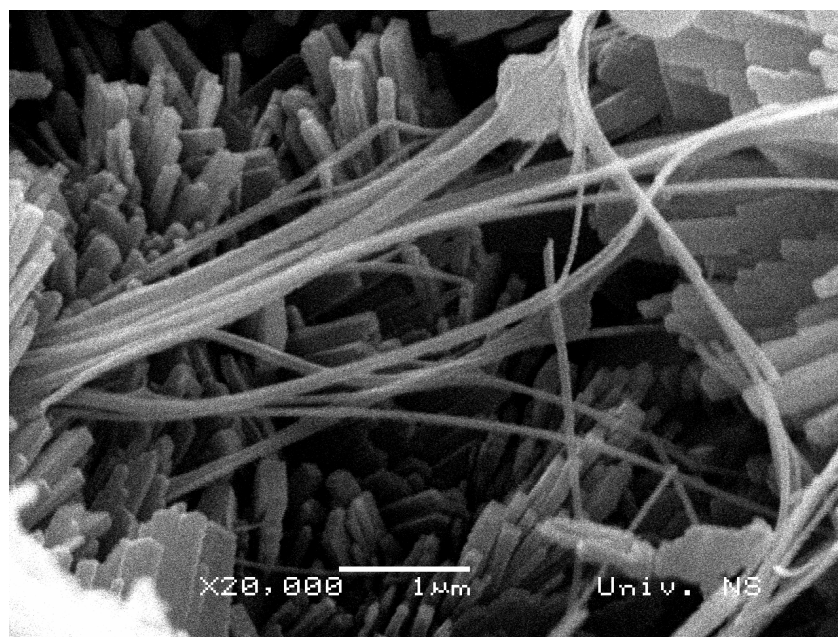
**Slika 21.** SEM fotografija uzorka Cli-R



**Slika 22.** SEM fotografija uzorka Cli-K



(a)

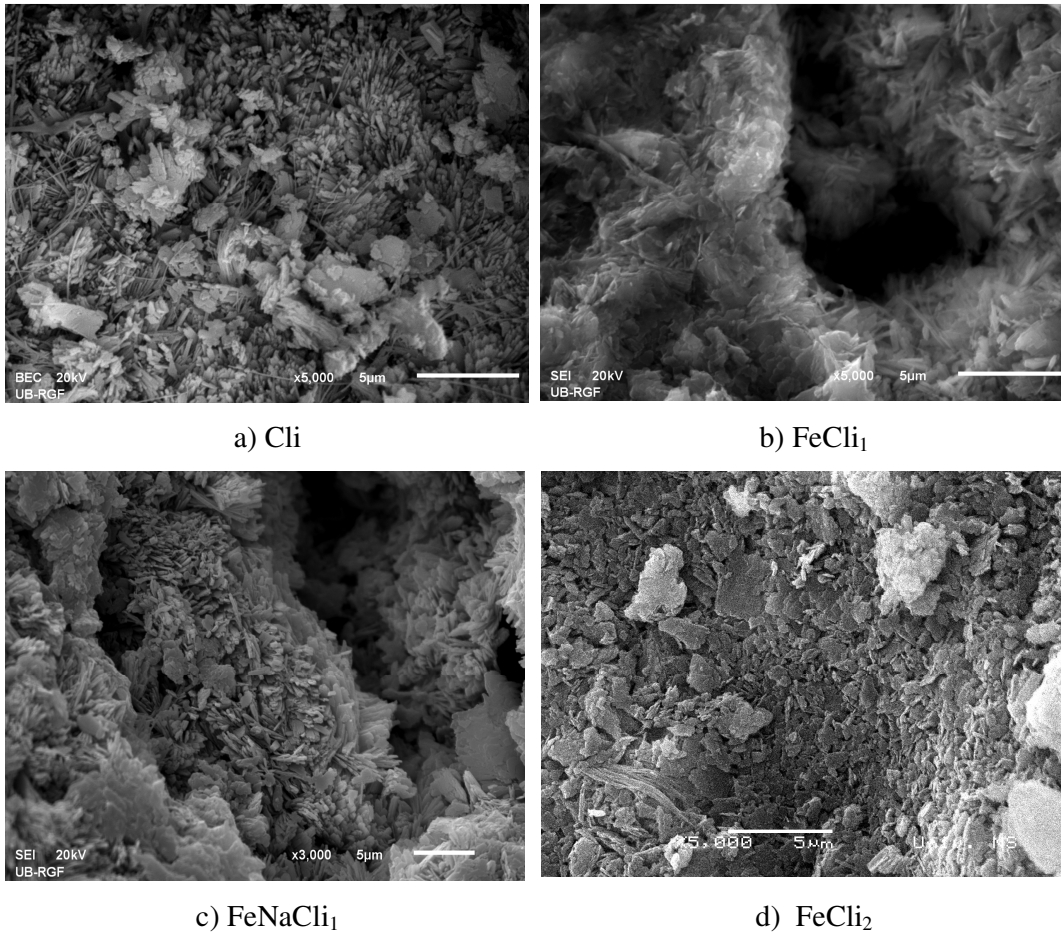


(b)

**Slika 23.** SEM fotografija uzorka Cli pri različitim uvećanjima

Na SEM fotografijama uzorka Cli pri većem uvećanju se može uočiti i prisustvo prirodnih nano vlakana.

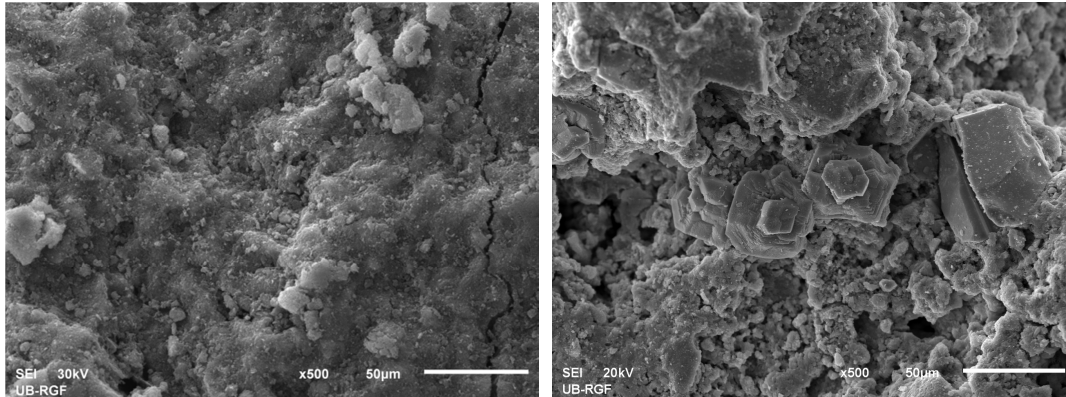
Na Slici 24 su prikazane SEM fotografije polaznog zeolitskog tufa klinoptilolitskog sastava i nakon različitih postupaka modifikacije.



**Slika 24.** SEM fotografije polaznog i modifikovanih uzoraka zeolita

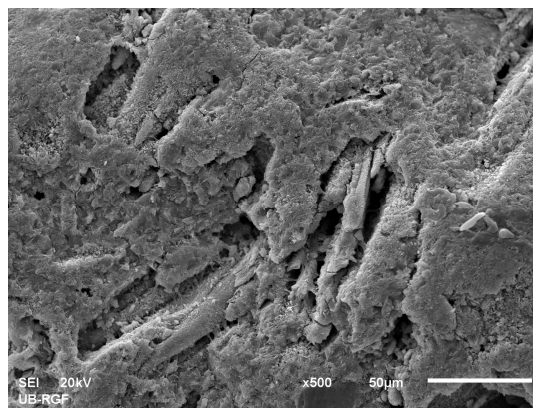
Na Slici 24 a) na kojoj je prikazan polazni uzorak, minerali klinoptilolita su vidljivi kao agregati pločastih formi. U toku procesa modifikacije nije došlo do bitnijih morfoloških promena samih kristala. Kristali su zadržali monokliničnu morfologiju (pločaste do tabličaste forme) što je karakteristično za klinoptilolit-hejlandit (Slike 24 b-d).

Međutim, pri manjem uvećanju (Slika 25) uočava se zanimljiva i neočekivana pojava na površini FeCl<sub>1</sub>. Mikrofotografije uzorka FeCl<sub>1</sub> ukazuju na prisustvo kristala na površini zeolita.



a) Cli

b) FeCli<sub>1</sub>

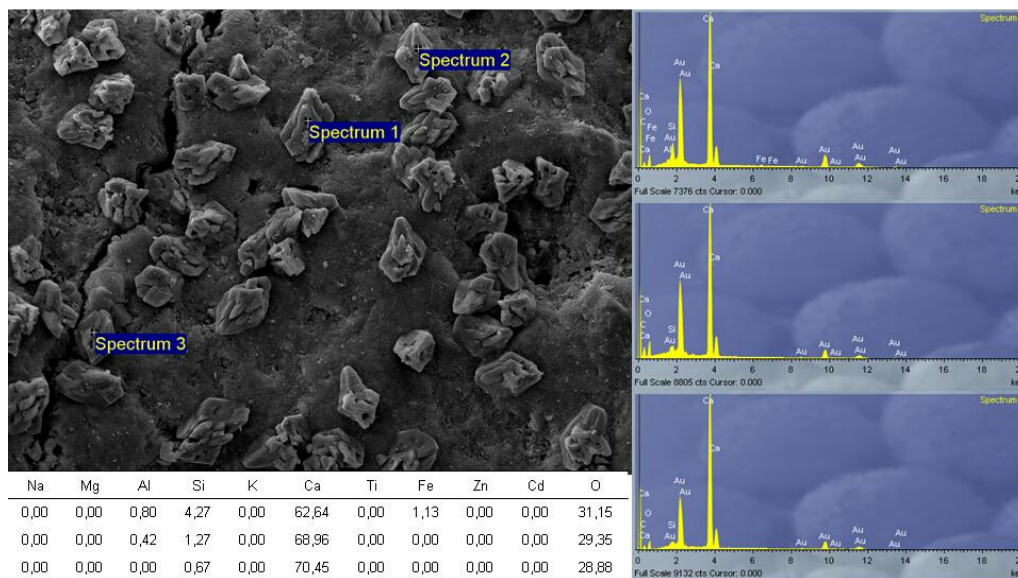


c) FeNaCli<sub>1</sub>

**Slika 25.** SEM fotografije polaznog i modifikovanih uzoraka zeolita pri uvećanju x500

EDS analiza je identifikovala visoke koncentracije kalcijuma (62,64 % - 70,45 %) i kiseonika (31,15 % - 29,35 %). Pravičan izometričan oblik ovih struktura zajedno sa Ca/O odnosom ukazuju na stvaranje kristala CaO na površini klinoptilolita (Slika 26). S obzirom da je Ca dominantan jon u izmenjivom položaju može se pretpostaviti da su se u toku postupka modifikacije stvorili uslovi koji pogoduju stvaranju ovog jedinjenja.



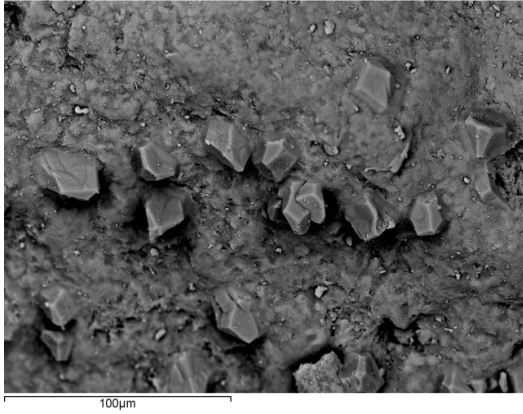


**Slika 26.** SEM fotografija sa EDS analizom novonastalih kristalnih struktura na površini  $\text{FeCl}_1$

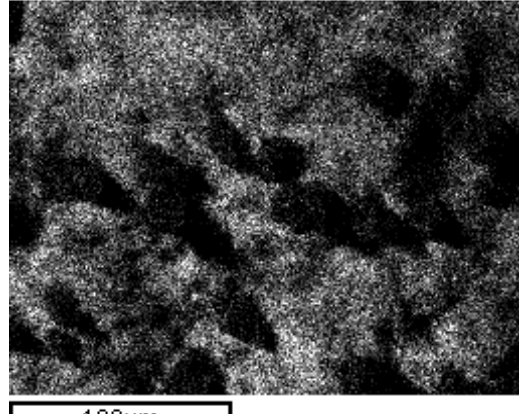
Na Slici 27 je data SEM fotografija uzorka  $\text{FeCl}_1$  i prikazane su mape raspodele elemenata Si, Al, Ca i Fe, dobijenih primenom EDS analize na prikazanoj površini. Mape jasno prikazuju da kristalne faze formirane na površini zeolita, od katjona sadrže isključivo Ca. Takođe, mapiranje elemenata ukazuje na ravnomernu rasporedu Fe po površini  $\text{FeCl}_1$ .

U eksperimentima modifikacije korišćen je prirodni zeolit koji sadrži jone Na, K, Mg i u najvećoj meri kao dominantan jon Ca. Zbog fenomena stvaranja CaO struktura na površini zeolita koji se javio prilikom metode modifikacije I, polazni uzorak  $\text{Cl}_1$  je prethodno preveden u monojonski oblik tretiranjem 1M rastvorom NaCl. Zbog toga na površini  $\text{FeNaCl}_1$  nije uočeno prisustvo ovih kristalnih formi CaO.

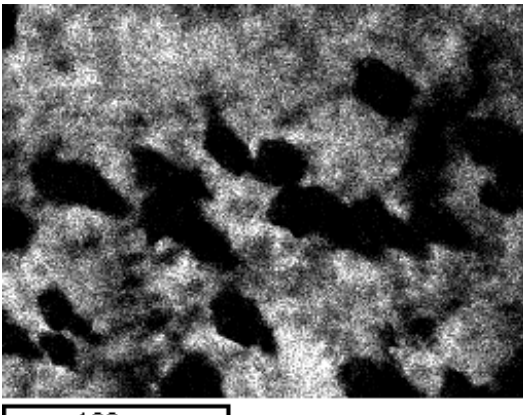
Na Slici 28 prikazane su mape raspodele elemenata Si, Al, Na, Ca i Fe, dobijenih primenom EDS analize na prikazanoj površini  $\text{FeNaCl}_1$ . Mape prikazuju da je površina zeolita standardna bez prisustva kristalnih formi CaO. Zbog predtretmana sa Na kao i samog postupka modifikacije, mape beleže značajno prisustvo Na. Na Slici 28 d) se vidi da se Ca nalazi u tragovima koji najverovatnije potiču od pratećih minerala. Takođe, mapiranje elemenata ukazuje na ravnomernu rasporedu Fe po površini  $\text{FeNaCl}_1$ .



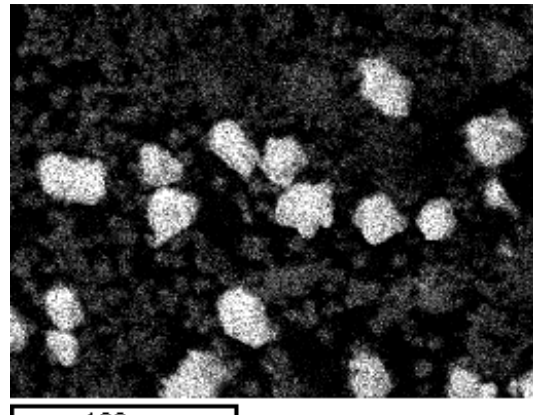
a)  $\text{FeCl}_3$



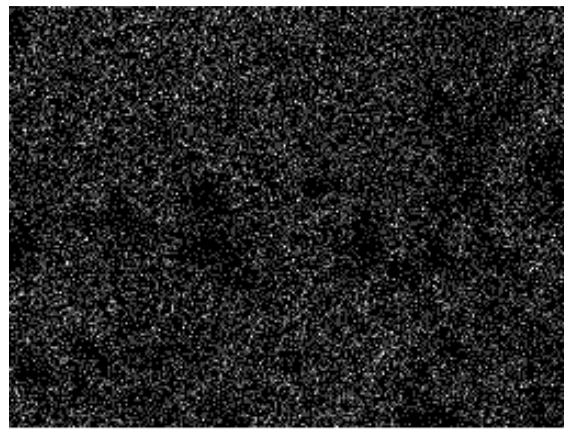
b) Al



c) Si

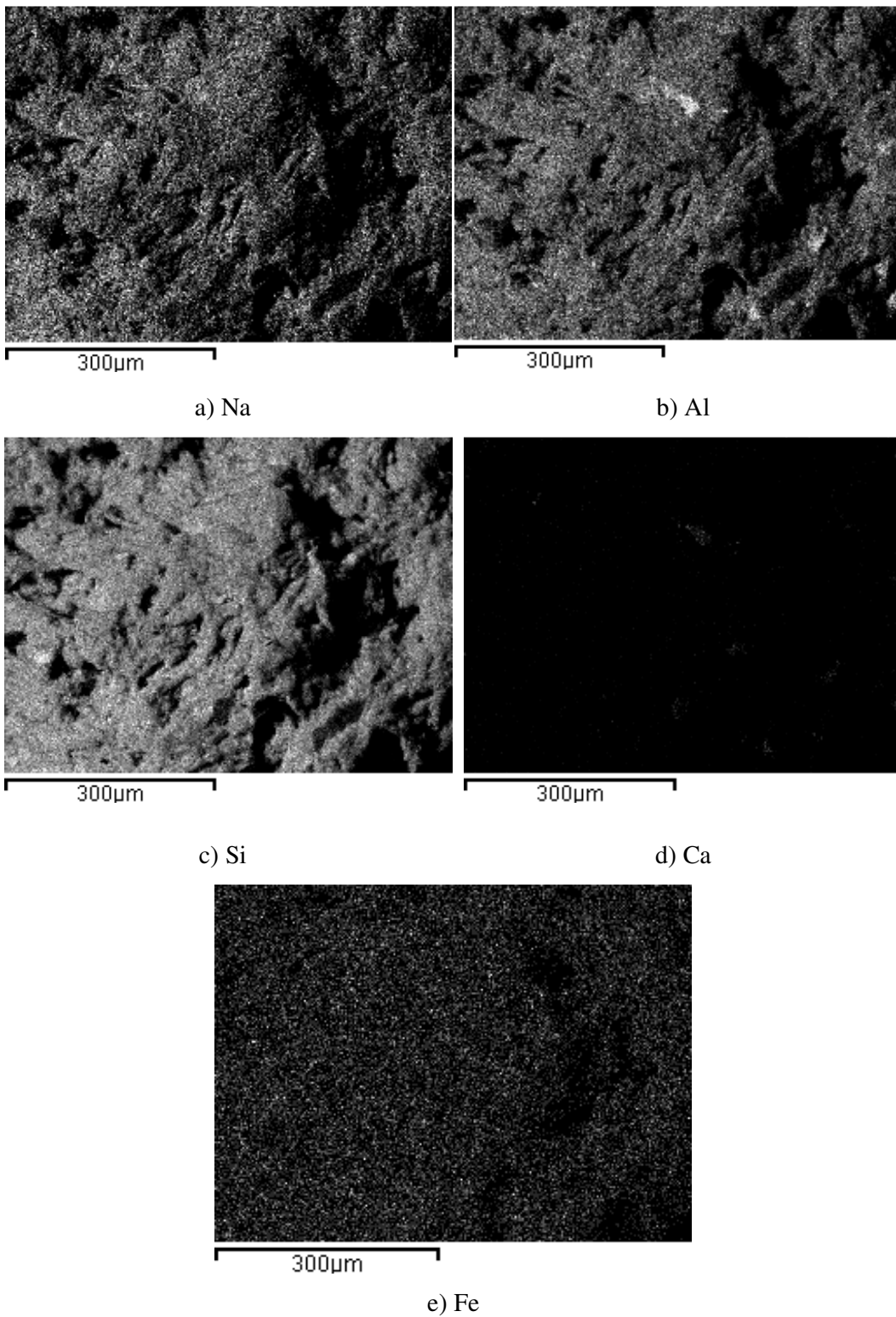


d) Ca



e) Fe

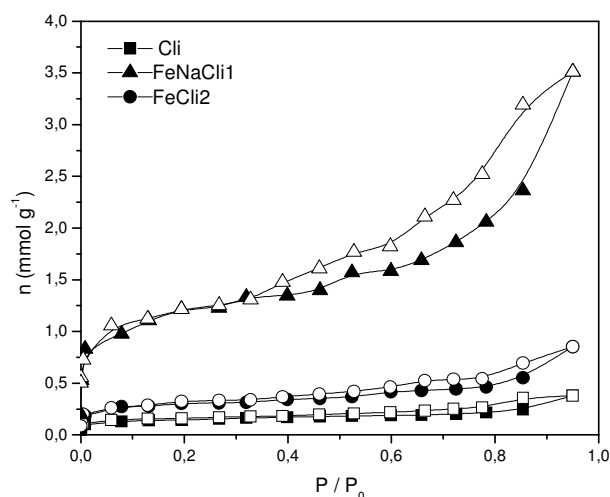
**Slika 27.** Mapa raspodele elemenata Si, Al, Na, Ca i Fe uzorka  $\text{FeCl}_3$



**Slika 28.** Mapa raspodele elemenata Si, Al, Na, Ca i Fe uzorka  $\text{FeNaCl}_1$

#### 4.1.6 Određivanje specifične površine i poroznosti materijala

Teksturalne osobine polaznog (Cli) i modifikovanih ( $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeNaCl}_1$ ) zeolita su ispitivane praćenjem fizisorpcije azota. Adsorpciono-desorpcione izoterme date kao udeo adsorbovanog azota u funkciji od relativnog pritiska, na  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , prikazane su na Slici 29.



**Slika 29.** Adsorpcione izoterme azota na uzorcima zeolita. Puni simboli – adsorpcija, prazni simboli – desorpcija.

Izoterme imaju oblik koji, po IUPAC klasifikaciji<sup>187</sup>, pripada tipu IV. Na izotermama su uočljive jasne histeretične petlje koje pokazuju da se procesi adsorpcije i desorpcije ne odvijaju na isti način. Ovakav izgled izoterme vezuje se za veliki procenat mezopora u uzorku. Oblik histeretične petlje pripada tipu IV što ukazuje na to da su pore u obliku pukotina. Adsorpcija pri malim vrednostima relativnih pritisaka ukazuje na prisustvo i mikropora<sup>188</sup> u uzorku.

Na osnovu prikazanih adsorpcionih izoterma izračunata je specifična površina uzoraka korišćenjem BET jednačine a dobijene vrednosti su prikazane u Tabeli 5. Na osnovu tih vrednosti uočava se da modifikacijom zeolita dolazi do značajnijeg porasta specifične površine uzorka, što je posebno izraženo kod  $\text{FeNaCl}_1$ . Povećanje specifične površine je uslovljeno povećanjem površine i mezopora i mikropora, pri čemu je mnogo veći

uticaj na mezopore. Naime, hemijska analiza  $\text{Cl}_i$  i  $\text{FeNaCl}_1$  je pokazala<sup>189</sup> da modifikacijom zeolita dolazi do porasta sadržaja gvožđa za 1,30% u odnosu na polazni uzorak, gledano na celokupni uzorak. Međutim, elementna analiza samog minerala klinoptilolita je pokazala mnogo veći sadržaj gvožđa što ukazuje da se gvožđe, u obliku hidratiranih oksida, nalazi na površini zeolita i da su, upravo oni zaslužni za značajno povećanje specifične površine. Povećanje mikropora zeolita se može objasniti jonskom izmenom jona gvožđa malog prečnika sa izmenjivim katjonima većih dimenzija, usled čega su mikropore postale dostupne za adsorpciju molekula azota<sup>190, 191</sup>.

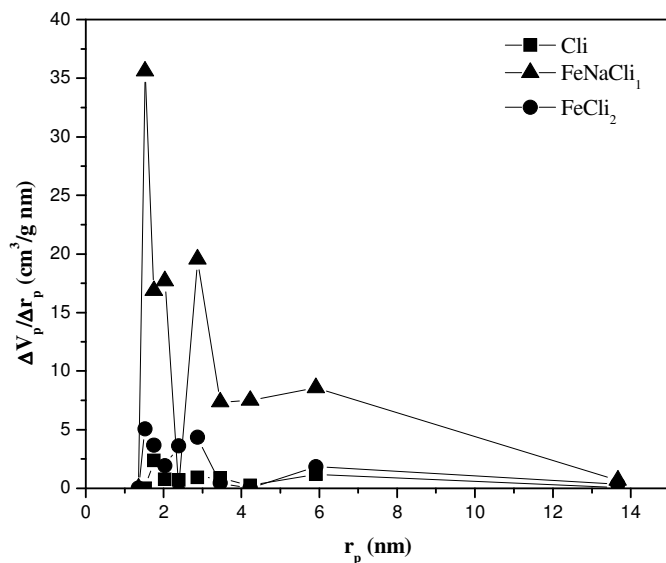
**Tabela 5.** Površinska svojstva uzoraka prirodnog i modifikovanih zeolita

Uzorak	<sup>1</sup> $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	<sup>2</sup> $S_{\text{meso}}$ (m <sup>2</sup> /g)	<sup>3</sup> $S_{\text{mic}}$ (m <sup>2</sup> /g)	<sup>4</sup> $V_{\text{mic}}$ (cm <sup>3</sup> /g)
$\text{Cl}_i$	12	6	6	0,002
$\text{FeNaCl}_1$	91	57	34	0,018
$\text{FeCl}_2$	23	15	8	0,003

<sup>1</sup> $S_{\text{BET}}$  – Ukupna specifična površina dobijena BET metodom, <sup>2</sup> $S_{\text{meso}}$  – Specifična površina mezopora,

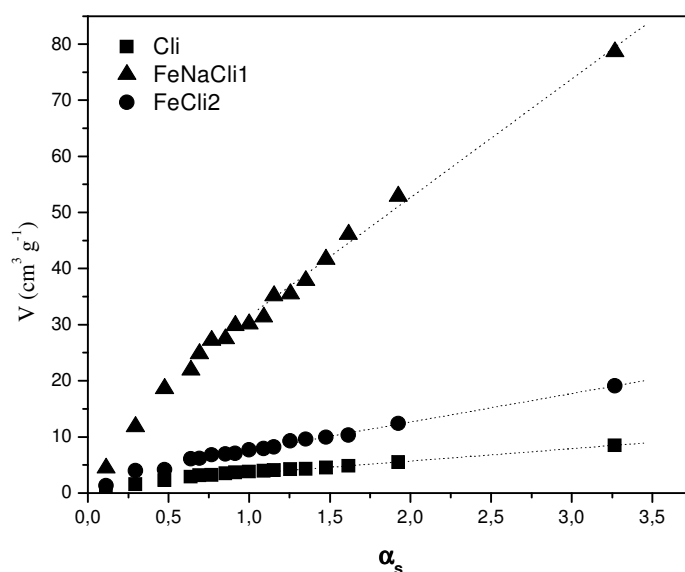
<sup>3</sup> $S_{\text{mic}}$  – Specifična površina mikropora, <sup>4</sup> $V_{\text{mic}}$  – zapremina mikropora

Raspodela pora kod uzoraka zeolita prikazana je na Slici 30. Raspodela pokazuje da je najveći procenat pora prečnika manjeg od 14nm, što potvrđuje zaključak da su uzorci mezo- i mikroporozni.



**Slika 30.** Raspodela pora za uzorke zeolita

$\alpha_s$  krive, dobijene na osnovu adsorpcionih izoterma azota prikazane su na Slici 31. Na osnovu nagiba prave, koja prolazi kroz tačke u srednjoj oblasti  $\alpha_s$  krive, određene su vrednosti površine mezopora (uključujući i spoljašnju površinu),  $S_{mezo}$ , a na osnovu odsečka prave određene su vrednosti mikroporozne zapremine,  $V_{mikro}$ . Mikroporozna površina dobijena je oduzimanjem mezoporozne površine od ukupne specifične površine izračunate korišćenjem BET jednačine. Izračunate vrednosti ovih parametara prikazane su u Tabeli 5. Rezultati prikazani u tabeli potvrđuju da su uzorci mezoporozni sa određenim udelom mikropora.



**Slika 31.**  $\alpha_s$  krive, dobijene na osnovu adsorpcionih izoterma azota

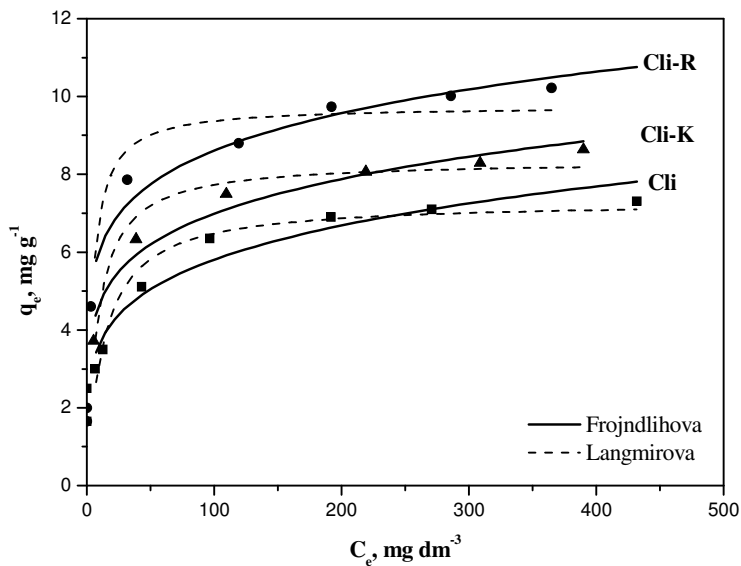
## 4.2 Ispitivanje adsorpcije Cu(II) na prirodnom zeolitu

### 4.2.1 Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme, kao zavisnosti adsorbovane količine  $q_e$  ( $\text{mg Cu}^{2+} \text{ g}^{-1}$  zeolita) od ravnotežne koncentracije  $C_e$  ( $\text{mg Cu}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ ) na Cli, Cli-R i Cli-K prikazane su na Slici 32.

Eksperimenti su rađeni na sledeći način:  $0,100 \text{ dm}^3$  vodenog rastvora  $\text{Cu}^{2+}$  (20, 40, 80, 100, 150, 200, 300, 400  $\text{mg dm}^{-3}$ ) je mešano sa 2 g adsorbenta ( $d_z=0,043\text{mm}$ ) u vremenskom periodu od 120 min, na sobnoj temperaturi (295 K).

Adsorpcione izoterme za sva tri zeolita pokazuju porast adsorbovane količine  $\text{Cu}^{2+}$  sa porastom početne koncentracije, slične su po obliku, a jedina razlika je u maksimalnom adsorpcionom kapacitetu. Maksimalna vrednost kapaciteta adsorpcije opada u nizu Cli-R > Cli-K > Cli što je i u skladu sa vrednostima KKI.



**Slika 32.** Adsorpcione izoterme adsorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli, Cli-R i Cli-K na  $T=295 \text{ K}$ , primenom Frojndlihovog i Langmirovog modela

Parametri primenjenih adsorpcionih izoterma prikazani su u Tabeli 6. Preko parametra slaganja  $R^2$  izražava se slaganje eksperimentalno dobijenih podataka sa adsorpcionim izotermama.

Iz Tabele 6 se može uočiti da veće slaganje sa eksperimentalnim podacima u sva tri slučaja pokazuje Frojndlijeva izoterma. Prema ovom modelu adsorpcije, vrednost adsorpcione konstante ravnoteže za Cli, Cli-K i Cli-R iznosi  $1,31 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$ ,  $1,61 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$  i  $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$  redom, dok faktor heterogenosti površine iznosi 0,202; 0,173 i 0,153.

**Tabela 6.** Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na polaznim uzorcima na  $T=295 \text{ K}$

Frojndlije	$R^2$	$K_F (\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	$\beta$
Cli-R	0,965	1,98	0,153
Cli-K	0,961	1,61	0,173
Cli	0,951	1,31	0,202
Langmir	$R^2$	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1})$
Cli-R	0,928	9,78	0,24
Cli-K	0,954	8,38	0,12
Cli	0,964	7,30	0,08

Zadovoljavajuće slaganje pokazuje i Langmirova izoterma i prema ovom modelu adsorpcije, maksimalna adsorbovana količina bakra, pri ovim eksperimentalnim uslovima, na Cli, Cli-K i Cli- R iznosi  $7,3 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $8,38 \text{ mg g}^{-1}$  i  $9,78 \text{ mg g}^{-1}$ , redom. Langmirova izoterma je izvedena u uslovima, pod kojima se smatra da su svi adsorpcioni centri međusobno ekvivalentni, odnosno faktor heterogenosti iznosi 1. Na osnovu izračunatog maksimalnog kapaciteta adsorbenata se zaključuje da je efikasnost zeolita za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona opada u nizu Cli-R>Cli-K>Cli.

Ako se uporede eksperimentalno dobijene vrednosti  $q_e$  sa vrednostima KKI, uočava se da maksimalni adsorpcioni kapacitet za  $\text{Cu}^{2+}$  iznosi do 10% od vrednosti KKI. Kao što je već prethodno naglašeno, dimenzije hidratisanog katjona  $\text{Cu}^{2+}$  prevazilaze dimenzije



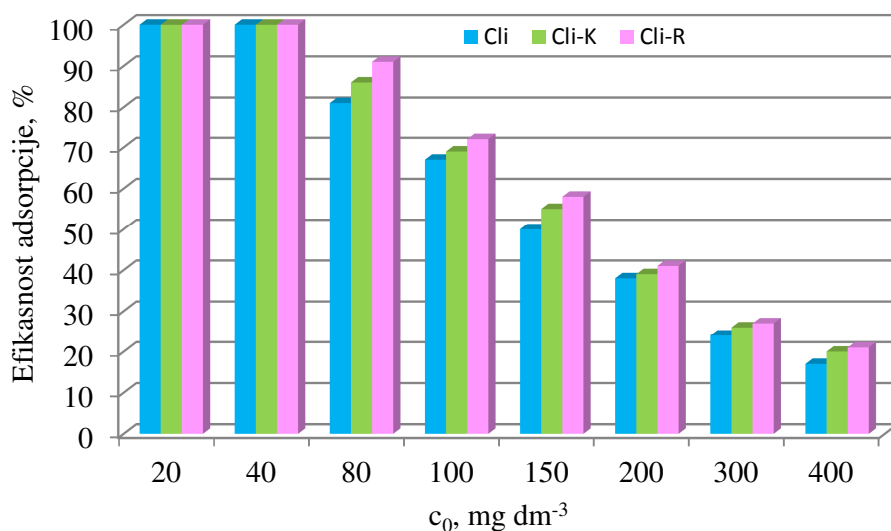
otvora zeolitnih kanala usled čega se adsorpcija vrši uglavnom na površinskim mestima u zeolitu.

Pored ukupnog kapaciteta katjonske izmene, zeolite karakteriše i spoljašnji kapacitet katjonske izmene (SKKI), koji predstavlja sumu izmenjivih katjona na spoljašnjim površinama zeolita i obično iznosi oko 10% od ukupnog kapaciteta katjonske izmene<sup>65,66</sup>. U situacijama kada se vrši adsorpcija jona čije dimenzije prevazilaze dimenzije otvora zeolitnih kanala ovaj parametar je od većeg značaja od samog KKI. Na osnovu ovih činjenica može se zaključiti da se adsorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  odigrava uglavnom na površinskim slojevima zeolita.

Nakon eksperimentalno određenih vrednosti  $K_L$  i na osnovu njih izračunatih vrednosti separacionog faktora  $R_L$  za Cli (0,03-0,39), Cli-K (0,02-0,29) i Cli-R (0,01-0,17) može se zaključiti da adsorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  na zeolitima spada u favorizovane procese. Iz dobijenih vrednosti se može zaključiti da sa porastom sadržaja bakra u početnom rastvoru, favorizovanost reakcije raste.

Na osnovu eksperimentalno dobijenog parametra  $K_L$  izračunata je i vrednost slobodne Gibsove energije adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na zeolitima. Reakcioni sistemi pri normalnim uslovima generalno teže da dostignu stanje minimalne slobodne energije. Usled ove opšte prirodne tendencije negativna promena Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ) je kvantitativna mera povoljnosti potencijalne reakcije. Drugim rečima spontane reakcije oslobađaju energiju. Ovo je bitan parametar jer ukazuje na spontanost odvijanja reakcije. Izračunate negativne vrednosti za Cli (-21,1 kJ mol<sup>-1</sup>), Cli-K (-22,2 kJ mol<sup>-1</sup>) i Cli-R (-23,9 kJ mol<sup>-1</sup>) ukazuju da je adsorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  na zeolitima spontan proces.

Efikasnost adsorpcije u zavisnosti od sadržaja bakra je data grafički na Slici 33.



**Slika 33.** Uticaj početne koncentracije na efikasnost adsorpcije

Sa Slike 33 se može videti da kada je sadržaj bakra u rastvoru nizak, do  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ , sva tri zeolita pokazuju visok procenat uklanjanja bakra - 100%. Pri početnoj koncentraciji bakra do  $80 \text{ mg dm}^{-3}$  Cli-K i Cli postižu visok stepen uklanjanja bakra koji iznosi preko 80%, dok je adsorpcija na Cli-R, i dalje, preko 90%. Sa daljim porastom sadržaja bakra u rastvoru kod adsorbenata se zapaža dalji pad ukupne količine adsorbovanog bakra s tim što se razlika u efikasnosti između ova tri prirodna zeolita smanjuje. Pri sadržaju bakra preko  $150 \text{ mg dm}^{-3}$  efikasnost adsorpcije sva tri zeolita pada ispod 50%.

#### 4.2.1.1 Zavisnost adsorpcionog kapaciteta Cu(II) od KKI

Na osnovu prikazanih rezultata i zapažanja uočene su određene zakonitosti i pravilnosti u ponašanju zeolita sa različitih lokaliteta, porekla, hemijskog sastava i ostalih fizičko-hemijskih karakteristika. Prema tome, uočava se trend povećanja maksimalne količine adsorbovanog  $\text{Cu}^{2+}$  proporcionalno porastu KKI čime se za ova dva parametra, uslovno, može uspostaviti korelacioni odnos, za opseg ispitivanja u ovom radu.

Naime, detaljnijom analizom ostvarenih rezultata, može da se zapazi da je odnos KKI dva uzorka zeolita sa različitih lokacija približno jednak odnosu njihovih maksimalnih sorpcionih kapaciteta za  $\text{Cu}^{2+}$ , što je prikazano u Tabeli 7.

**Tabela 7.** Odnosi KKI i maksimalnih sorpcionih kapacitet za  $\text{Cu}^{2+}$  za ispitivane zeolite

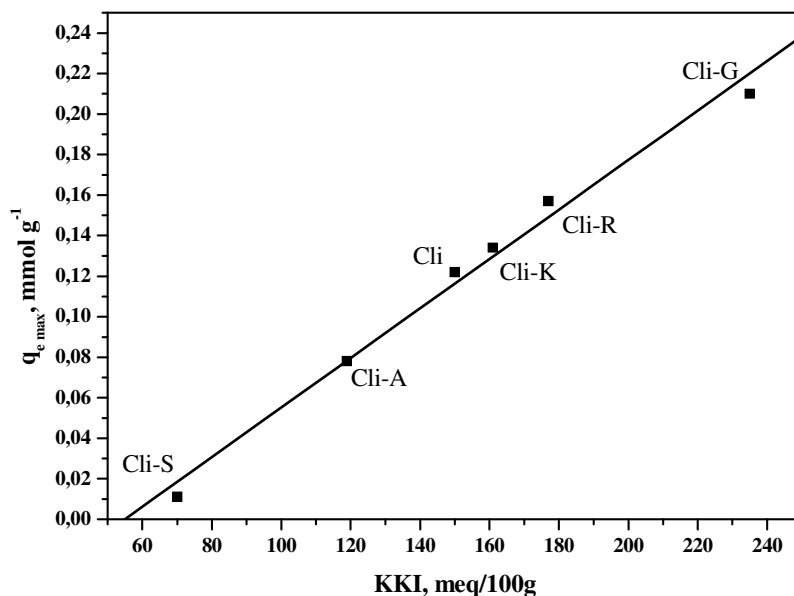
	Cli-R:Cli-K	Cli-R:Cli	Cli-K:Cli
KKI : KKI	1,10	1,18	1,07
$q_{e, \max} : q_{e, \max}$	1,17	1,28	1,10

Na osnovu ovih opažanja, pristupilo se detaljnijoj analizi u cilju eventualnog utvrđivanja koreleacionog odnosa između između ovih parametara zasnovanog na matematičkim principima i zakonitostima. Matematičkom obradom podataka rezultata ispitivanja koja su sprovedena u ovom radu, dobijena je kriva zavisnosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za bakar,  $q_{e, \max}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) u funkciji KKI ( $\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$ ), koja je prikazana na Slici 27. Može da se zaključi da je kriva zavisnosti ovih parametara linearnog tipa što znači da se njihov međusobni odnos može vrlo jednostavno opisati matematičkom funkcijom prvog reda. Imajući u vidu da se ova zakonitost odnosi samo na uzorke zeolita sa ispitivanih lokaliteta, u cilju proširivanja ovih saznanja i potvrđivanja matematičke zavisnosti analizirani su rezultati autora drugih radova koji su se bavili sličnom problematikom, a pri istim uslovima. U tu svrhu odabrani su rezultati ispitivanja sprovedenih na zeolitima sa nižim i višim vrednostima KKI od ospega koji je prikazan u ovoj disertaciji. Dakle, na Slici 27 je sa nižom vrednošću KKI prikazan uzorak prirodnog zeolitnog tufa sa Sardinije<sup>192</sup> koji nosi oznaku Cli-S, zatim uzorka "Escott", Australija<sup>193</sup> koji nosi oznaku Cli-A a sa višom vrednošću KKI prikazan je uzorak zeolita "Thrace", Severna Grčka<sup>194</sup> sa oznakom Cli-G.

Kao što se može primetiti sa Slike 34, tačkama koje opisuju odnos parametara KKI i  $q_{e, \max}$  za zeolite koji nisu bili predmet ispitivanja, u velikoj meri se potvrđuje hipoteza o matematičkoj zavisnosti ova dva parametra. Dobijeni matematički izraz koji opisuje funkcionalnu zavisnost koja je ispitivana, glasi:

$$\text{KKI} = -0,06715 + 0,00122 q_{e, \max} \quad (49)$$

a stepen korelacije ove prave iznosi 0,994.



**Slika 34.** Kriva linearne zavisnosti KKI zeolita i maksimalnog adsorpcionog kapaciteta  $\text{Cu}^{2+}$

Značaj prethodnih razmatranja se ogleda u proceni i predviđanju rezultata na osnovu vrednosti KKI. Naime, poznavajući vrednost ovog parametra može se predvideti maksimalni adsorpcioni kapacitet za  $\text{Cu}^{2+}$  i na taj način u mnogome smanjiti neophodan broj eksperimenata ispitivanja nepoznatog uzorka zeolita na laboratorijskom nivou, a takođe može olakšati manipulaciju na industrijskom nivou u slučaju zamene polazne sirovine za prečišćavanje otpadnih voda.

Neophodno je naglasiti da se ova konstatacija odnosi samo na uzorke zeolita iz grupe klinoptilolita i to bez prethodne modifikacije ili nekog drugog predtretmana.

Nakon ovih zapažanja i definisanja odnosa koji je preciznije opisan u prethodnom delu, odlučeno je da se u daljem toku ispitivanja koristi samo jedan uzorak zeolita. Princip za odabir reprezentativnog uzorka je bio:

- sirovina iz domaćih resursa,
- pristupačnost, i

- manipulativni troškovi

Kao reprezentativni uzorak odabran je zeolit iz ležišta Zlatokop, Vranjska Banja.

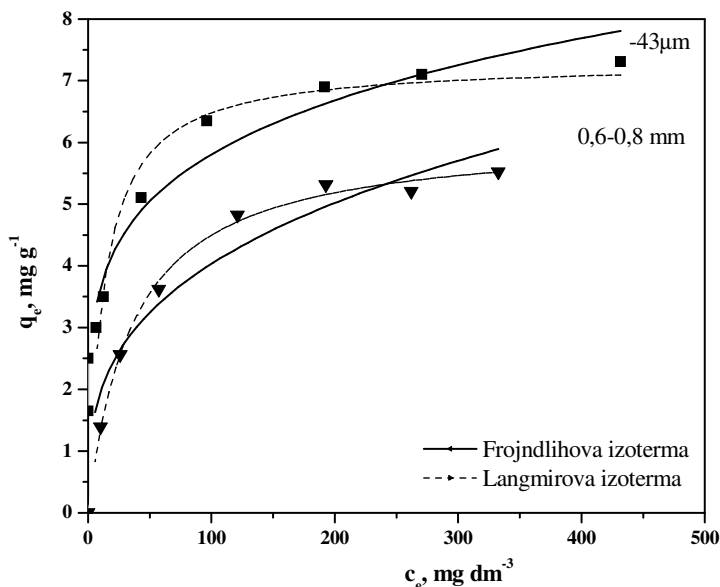
#### *4.2.1.2 Uticaj krupnoće zrna na adsorpcioni kapacitet*

Eksperimenti su rađeni na sledeći način: 100 dm<sup>3</sup> vodenog rastvora Cu<sup>2+</sup> (20, 40, 80, 100, 150, 200, 300, 400 mg dm<sup>-3</sup>) je mešano sa 2 g adsorbenta ( $d_z = 0,043$  i 0,6-0,8 mm) u vremenskom periodu od 120 min, na sobnoj temperaturi (295 K).

Prethodno ostvareni rezultati su pokazali da se Cu<sup>2+</sup> adsorbuje na zeolitu do 10% od njegove vrednosti KKI tj. reda veličine SKKI, što po svemu sudeći ukazuje na činjenicu da se adsorpcija odigrava samo na površini zeolita a ne i u unutrašnjim kanalima zeolitne strukture. S druge strane, mogućnost korišćenja mineralnog adsorbenta sa većom krupnoćom čestica, znatno olakšava i proširuje mogućnost njegove primene pri prečišćavanju voda. Zbog toga je neophodno da se ispita uticaj ovog parametra na efekte adsorpcije specifičnog zagađivača tj. Cu<sup>2+</sup> jona.

Sa porastom veličine zrna smanjuje se specifična površina minerala pri čemu opada i dostupnost izmenjivih katjona na površini i u kanalima minerala klinoptilolita. Zbog obrnute proporcionalnosti između veličine zrna i specifične površine, sa povećanjem krupnoće čestica zeolita smanjuje se maksimalni adsorpcioni kapacitet.

Iz Tabele 8, u kojoj su prikazani vrednosti parametara Langmirove i Frojndlihove izoterme, se primećuje da je visok stepen korelacije postignut primenom oba modela. Očekivano, sa povećanjem krupnoće čestica zeolita raste i stepen heterogenosti površine. Analiza Langmirovog modela i parametra  $K_L$  potvrđuje da povećanje krupnoće čestica adsorbenta negativno utiče na spontanost njenog odigravanja.



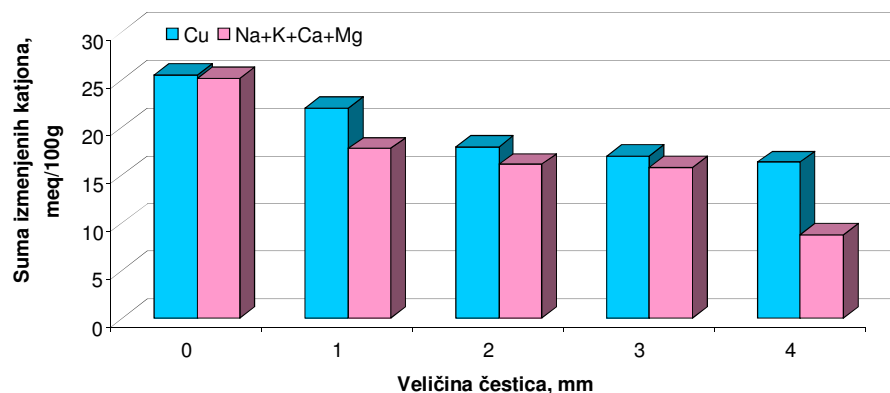
**Slika 35.** Adsorpcione izoterme adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli zavisno od krupnoće čestice za vreme od 120 min na  $T=295\text{ K}$

**Tabela 8.** Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli zavisno od krupnoće zrna adsorbenta za vreme od 120 min na  $T=295\text{ K}$

Frojdlih	$R^2$	$K_F (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}) * 10^{-3}$	$\beta$
-0,043mm Cli	0,951	1,31	0,203
-0,6+0,8mm Cli	0,935	0,87	0,315
Langmir	$R^2$	$M (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})$
-0,043mm Cli	0,964	7,30	0,08
-0,6+0,8mm Cli	0,994	6,10	0,03

Na Slici 36 prikazana je zavisnost ukupne sume izmenjenih katjona od krupnoće zrna zeolita. Uočava se da sa povećanjem krupnoće se smanjuje količina vezanog bakra. Uklanjanje jona bakra iz rastvora adsorpcijom na zeolitu se primarno odigrava mehanizmom katjonske izmene. Međutim, sa Slike 36 se jasno vidi da jedino u slučaju najsitnije ispitivane frakcije ( $-43\mu\text{m}$ ) količina vezanog bakra odgovara sumi izmenjenih katjona. U slučaju primene krupnijih frakcija zeolita kao adsorbenta, suma izmenjenih

katjona je nešto niža od ukupne količine vezanog bakra. Ova razlika se može pripisati činjenici da se zeoliti ponašaju kao molekulska sita pa je u tom slučaju izraženija mogućnost mehaničkog zadržavanja jona bakra u strukturnoj rešetki krupnijih zrna zeolita.



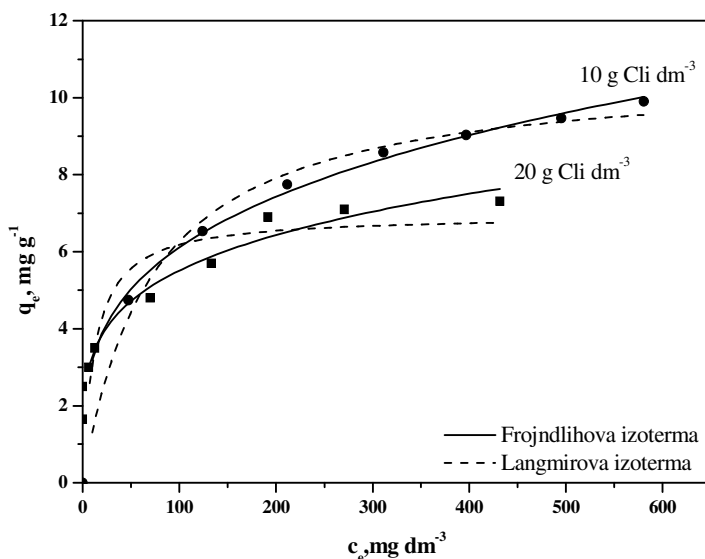
**Slika 36.** Suma izmenjenih katjona u toku procesa adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli u zavisnosti krupnoće čestica zeolita

#### 4.2.1.3 Uticaj odnosa čvrsto /tečno na adsorpcioni kapacitet

Eksperimenti su rađeni na sledeći način: 0,100 dm<sup>3</sup> vodenog rastvora  $\text{Cu}^{2+}$  (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600 i 700 mg dm<sup>-3</sup>) je mešano sa 1 i 2 g adsorbenta ( $d_z=0,043$  mm) u vremenskom periodu od 120 min, na sobnoj temperaturi (295 K).

Sadržaj čvrste faze u sistemu za prečišćavanje adsorpcijom na zeolitu, je jedan od bitnijih parametara u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Sa stanovišta adsorpcije, povećanjem sadržaja čvrste faze povećava se specifična površina i broj kontakata između  $\text{Cu}^{2+}$  i aktivnih centara na površini zeolita a samim tim i verovatnoća efikasnog procesa adsorpcije. Na ovaj način povećava se efikasnost prečišćavanja ali ujedno opada i maksimalni specifični kapacitet adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na zeolitu.

Na Slici 37 su prikazane adsorpcione izoterme za različite sadržaje čvrste faze u sistemu sa koje se jasno uočava da sa smanjenjem količine adsorbenta u sistemu raste adsorpcioni kapacitet a smanjuje se efikasnost prečišćavanja.



**Slika 37.** Adsorpcione izoterme adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli zavisno od odnosa čvrsto/tečno za vreme od 120 min na  $T=295\text{ K}$

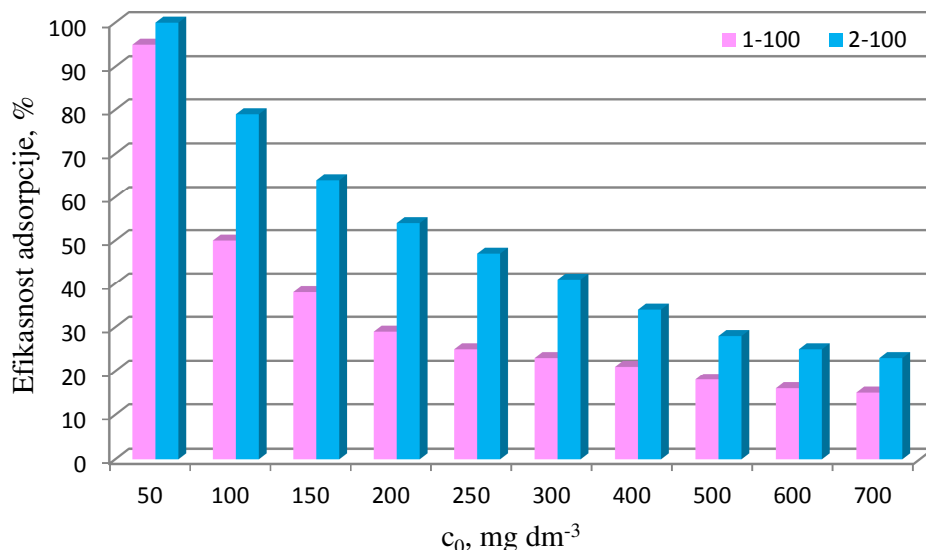
Iz Tabele 9, u kojoj su prikazani vrednosti parametara Langmirove i Frojndlihove izoterme, se primećuje da je visok stepen korelacije postignut primenom oba modela. Povećanjem količine adsorbenta povećava se i specifična površina što prividno dovodi do smanjenja heterogenosti površine adsorbenta. Analiza Langmirovog modela i parametra  $K_L$  potvrđuje da smanjenje količine adsorbenta negativno utiče na spontanost njenog odigravanja jer se smanjenjem količine adsorbenta smanjuje i broj dostupnih adsorpcionih mesta.

**Tabela 9.** Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli u zavisnosti od odnosa čvrsto/tečno za vreme od 120 min na  $T=295\text{ K}$

Frojndlih	$R^2$	$K_F (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}) * 10^{-3}$	$\beta$
10 g Cli $\text{dm}^{-3}$	0,993	1,34	0,281
20 g Cli $\text{dm}^{-3}$	0,951	1,31	0,203
Langmir	$R^2$	$M (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})$
10 g Cli $\text{dm}^{-3}$	0,974	10,16	0,01
20 g Cli $\text{dm}^{-3}$	0,964	7,30	0,08



Efikasnost adsorpcije u zavisnosti od odnosa čvrsto/tečno je prikazana na Slici 38.



**Slika 38.** Efikasnost adsorpcije Cu<sup>2+</sup> na Cli pri različitim odnosima čvrsto/tečno

Uočava se da smanjenje količine adsorbenta u velikoj meri utiče na efikasnost adsorpcije. Pri sadržaju bakra do 300 mg dm<sup>-3</sup> razlika u efikasnosti iznosi skoro 50% u korist veće količine adsorbenta. Pri većoj koncentraciji bakra, u slučaju duplo veće količine adsorbenta ostvaruju se oko 35 % bolji efekti prečišćavanja.

Sa ekonomskog aspekta, neophodno je izvršiti detaljnu tehno-ekonomsku analizu u cilju optimizacije procesa i uspostavljanja ravnoteže između uložениh sredstava i efekata prečišćavanja. Tako, na primer, za uklanjanje tone bakra čija vrednost prema trenutnoj proceni London Market Exchange ([www.lme.com](http://www.lme.com)) iznosi 6400 \$/t ukoliko je sadržaj Cli 20 g dm<sup>-3</sup> neophodno je 43,5 t zeolita, dok u slučaju 10 g Cli dm<sup>-3</sup> ta količina iznosi 24,4 t. Ako je trenutna cena zeolita na tržištu oko 250 \$/t, dolazi se do podatka od 4 775 \$ koju treba više uložiti u slučaju kada je duplo veća količina adsorbenta prisutna u sistemu.

#### 4.2.2 Ispitivanje kinetike procesa u diskontinualnom sistemu

Sastav i količina otpadnih voda u realnim sistemima u velikoj meri variraju što sve može da utiče na ostvarene efekte prečišćavanja. Poznavanje modela kinetike i načina na koji promena nekog parametra utiče na dalje odvijanje procesa omogućava da se adekvatno reaguje i da se sve posledice promene procesnih parametara tokom njegovog trajanja minimalizuju ili u potpunosti neutrališu.

Tokom eksperimenata ispitivanja kinetike adsorpcije Cu(II) na Cli u obzir su uzeti parametri prikazani u Tabeli 10.

**Tabela 10.** Ispitivani parametri tokom određivanja modela kinetike

Br.	$C_0$ , mg dm <sup>-3</sup>	pH <sub>0</sub>
1	50,0	5,0
2	100,0	5,0
3	300,0	5,0
4	500,0	5,0
5	100,0	2,0
6	100,0	3,5

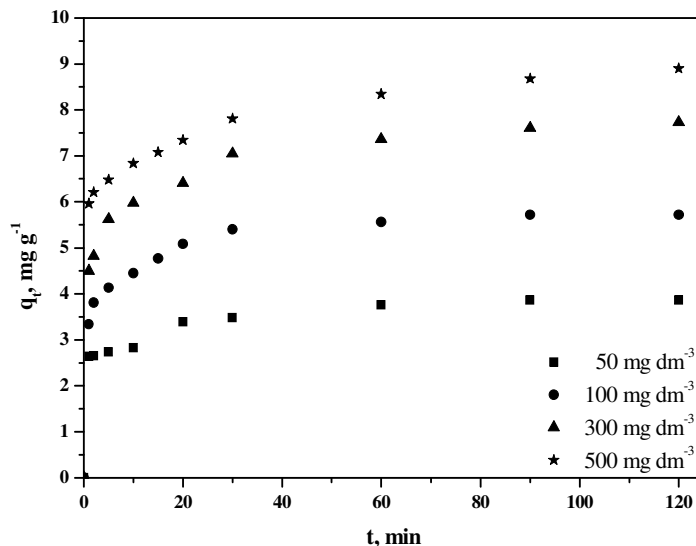
##### 4.2.2.1 Reakcioni modeli

- *Uticao početne koncentracije Cu(II) u rastvoru*

Eksperimenti su rađeni na sledeći način: 0,100 dm<sup>3</sup> vodenog rastvora Cu<sup>2+</sup> (50, 100, 300 i 500 mg dm<sup>-3</sup>) je mešano sa 1g adsorbenta (-0,043 mm) pri početnoj vrednosti pH=5,0 u vremenskom periodu od 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 min, na T=295 K.

Dobijene zavisnosti adsorbovanih Cu(II) jona po jedinici mase adsorbenta od vremena, prikazane su na Slici 39, gde je:  $q_t$ - koncentracija Cu<sup>2+</sup> u vremenu t (mg g<sup>-1</sup>), a t- vreme

kontakta (min). Očigledno je da sve krive imaju isti oblik, nezavisno od koncentracije bakra u rastvoru na početku procesa.



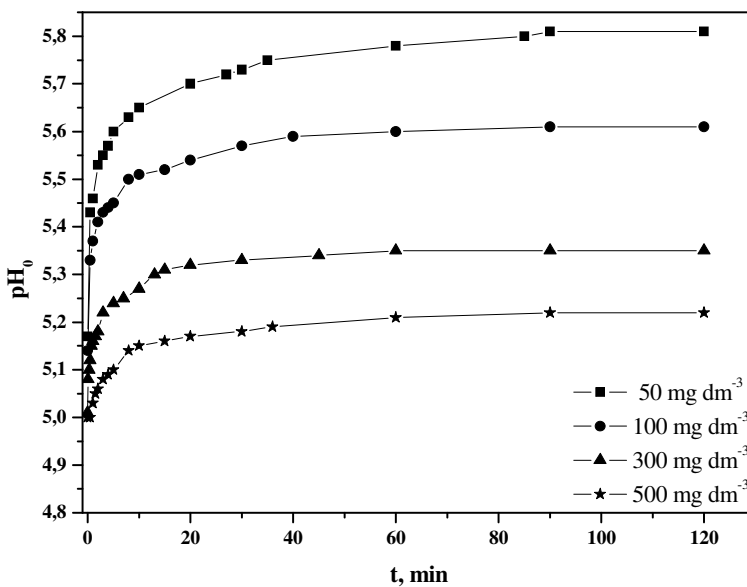
**Slika 39.** Uticaj početne koncentracije jona bakra u rastvoru na adsorpcijski kapacitet  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli zavisno od vremena kontakta

Iz dobijenih rezultata se uočava da proces adsorpcije bakra počinje brзом reakcijom, pri kojoj se najveći deo adsorbuje u prvih 20 minuta. U tom vremenskom intervalu adsorbuje se 89, 88, 83 i 82% od ukupne adsorbovane količine bakra za početnu koncentraciju 50, 100, 300 i 500  $\text{mg dm}^{-3}$ , respektivno.

Nakon ove faze procesa sa velikom brzinom sledi znatno sporija faza (vremenski interval od 20 do 120 minuta) u kojem dolazi do dalje adsorpcije bakra. Naime, na početku procesa adsorpcije je najveća koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona, koji su istovremeno i jedini joni koji se nalaze u rastvoru. Stvara se velika razlika u gradijentu koncentracije između rastvora i površine zeolita što predstavlja pokretačku snagu za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona, pa se ona odvija velikom brzinom. Površina zeolita je na početku u potpunosti dostupna za izmenu jer su sva katjonska mesta upražnjena<sup>73</sup>. Tokom adsorpcije, opada sadržaj  $\text{Cu}^{2+}$  jona u rastvoru, raste količina adsorbovanih jona na površini zeolita, što rezultuje smanjenjem gradijenta koncentracije i slobodnih mesta na zeolitu za dalju adsorpciju. To dovodi do opadanja u brzini adsorpcije jona bakra iz rastvora i

uspostavljanja ravnoteže. Na osnovu dobijenih rezultata se uočava da se sa povećanjem koncentracije bakra u rastvoru povećava i vreme neophodno za postizanje ravnoteže tj. za postizanje maksimalnog stepena uklanjanja jona bakra adsorpcijom na zeolitu. Ovo se može pripisati tome da sa povećanjem koncentracije bakra raste difuzioni otpor unutar pora dok pri nižem sadržaju bakra spoljašnji difuzioni otpor je dominantan<sup>73, 132, 151</sup>. Ovakav zaključak podržava i molekularna kinetička teorija koja kaže da sa povećanjem koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona, raste i broj sudara između molekula što rezultuje smanjenjem srednjeg slobodnog puta jona bakra do površine zeolita.

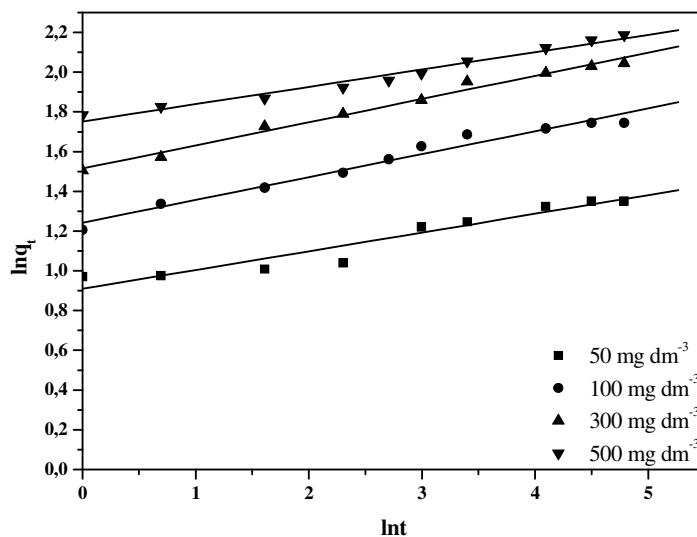
Paralelno sa određivanjem uticaja koncentracije bakra u rastvoru na kinetiku adsorpcije, praćena je i promena pH vrednosti u toku vremena i to je prikazano na Slici 40.



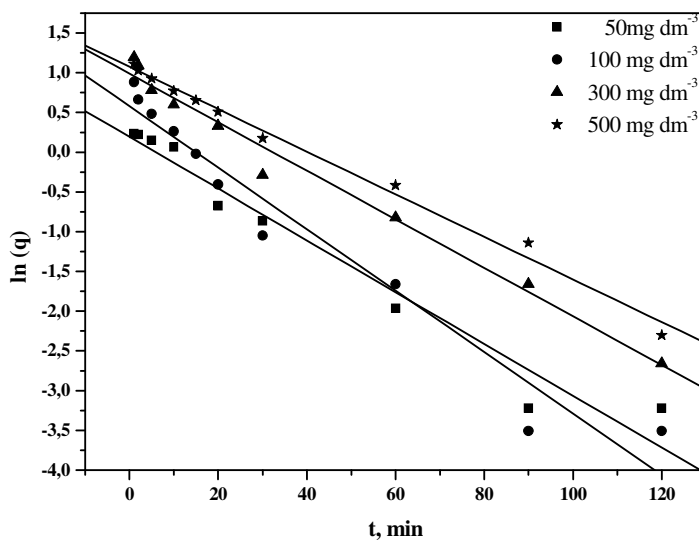
**Slika 40.** Uticaj početne koncentracije jona bakra u rastvoru na pH vrednost rastvora tokom adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli zavisno od vremena kontakta

Uočava se da kako opada koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona u rastvoru tj. raste količina adsorbovanog bakra, tako raste i pH rastvora. Takođe, što je viša koncentracija bakra u rastvoru, ravnotežne pH vrednosti rastvora opadaju tj. niže su. To se objašnjava time što pri višoj koncentraciji  $\text{Cu}^{2+}$  joni lakše istiskuju  $\text{H}^+$  jone protonovanih grupa na površini adsorbenta, pri čemu  $\text{H}^+$  joni prelaze u rastvor.

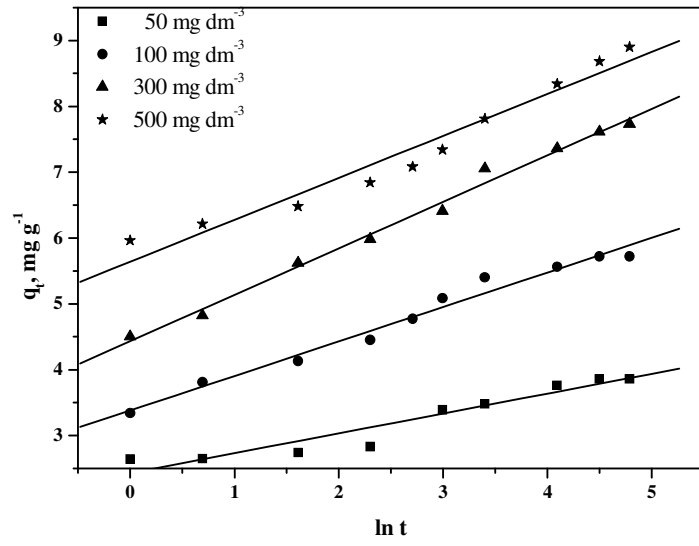
Dobijeni rezultati su obrađeni različitim modelima kinetike a grafički prikaz primenjenih modela na eksperimentalne rezultate je dat na Slici 41. Osnovni parametri dobijeni primenom različitih modela kinetike su prikazani u Tabeli 11.



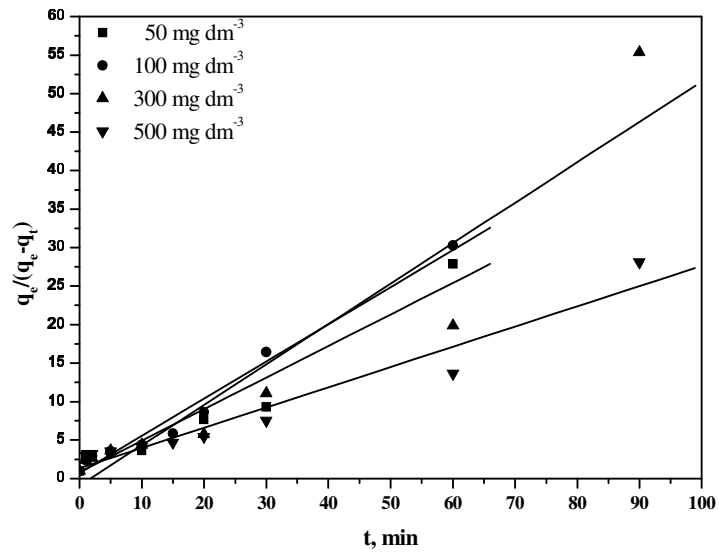
(a)



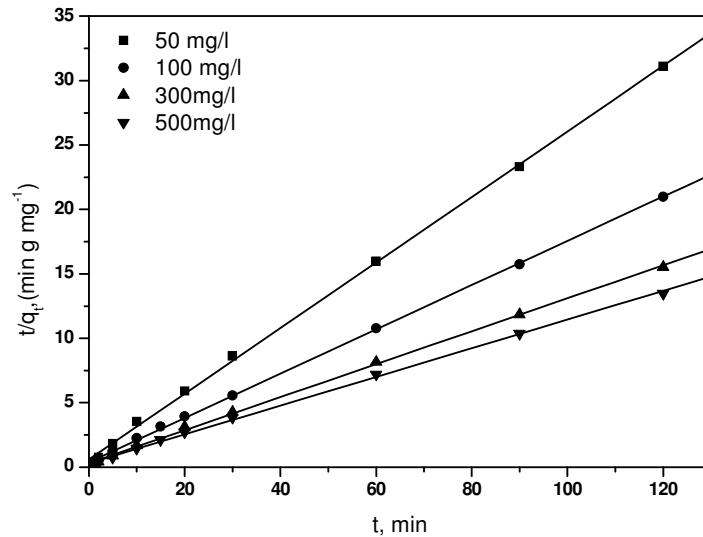
(b)



(c)



(d)



(e)

**Slika 41.** Rezultati kinetike adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli u zavisnosti od početne koncentracije bakra u rastvoru dobijeni primenom različitih modela kinetike: a) Frakcioni, b) Lagergrenov, c) Elovičev, d) Ričijev i e)Hoov

Najviši nivo slaganja eksperimentalnih rezultata je dobijen primenom Hoovog modela. Vrednosti stepena korelacije u celom opsegu ispitivanih koncentracija iznose preko 0,99. Preostali primenjeni modeli su dali reativno visok stepen korelacije preko 0,95, međutim, može se uočiti da primenom ovih modela ne može da se utvrdi trend krivih tj. ponašanja bitnih parametara. Naime, jedino primenom Hoovog modela se mogu izvesti zaključci o ponašanju konstante brzine čija vrednost opada sa povećanjem koncentracije bakra u početnom rastvoru što ukazuje da se u sistemu sa nižom koncentracijom brže uspostavlja ravnoteža u odnosu na sistem u kome je viša početna koncentracija.

Prilikom povećanja početne koncentracije bakra u rastvoru povećava se i Langmirova konstanta  $K_L$  što rezultuje smanjenjem promene Gibsove slobodne energije  $\Delta G$ . Na osnovu termodinamičkih zakonitosti i principa, promena Gibsove slobodne energije je obrnuto proporcionalna promeni entropije, koja predstavlja meru neuređenosti sistema:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (50)$$

Sve ovo ukazuje da sa povećanjem početne koncentracije raste Langmirova konstanta  $K_L$ , smanjuje se promena Gibsove slobodne energije i raste entropija tj. mera neuređenosti sistema zbog čega opada i konstanta brzine i sistemu treba više vremena da postigne ravnotežno stanje.

**Tabela11.** Osnovni parametri dobijeni primenom ispitivanih modela kinetike za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli pri različitim početnim koncentracijama bakra u rastvoru

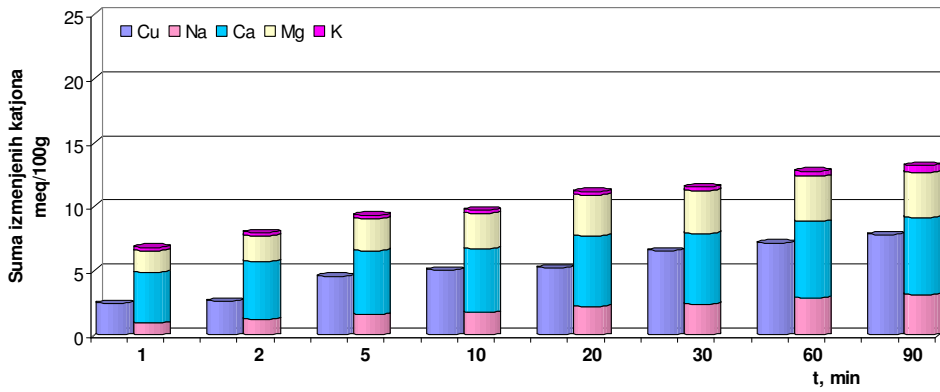
Model	Parametar	$C_0, \text{mg dm}^{-3}$			
		50	100	300	500
Eksperimentalno	$q_e$	3,911	5,750	7,801	9,030
	$R^2$	0,980	0,977	0,992	0,996
Lagergrenov	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	1,212	1,782	2,682	2,932
	$k_1, \text{min}^{-1}$	0,032	0,039	0,031	0,027
	$R^2$	<b>0,999</b>	<b>0,999</b>	<b>0,999</b>	<b>0,999</b>
Hoov	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	3,927	5,816	7,816	8,970
	$k_{2h}, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,110	0,079	0,052	0,040
	$R^2$	0,971	0,990	0,948	0,971
Ričijev	$n=1$	0,823	0,722	-0,925	0,525
	$k_{2h}, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,497	0,483	0,525	0,263
	$R^2$	0,962	0,986	0,994	0,986
Frakcioni	a	2,485	3,460	4,545	5,762
	b	0,094	0,115	0,117	0,087
	$a*b, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,234	0,398	0,532	0,501
	$R^2$	0,959	0,989	0,996	0,977
Elovič	$a*10^3, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	10,627	1,204	0,756	10,919
	$\beta, \text{g mg}^{-1}$	0,301	0,524	0,706	0,637

Takođe, eksperimentalno dobijene vrednosti ravnotežnih koncentracija se skoro u potpunosti poklapaju sa vrednostima dobijenim primenom ovog modela. Ukoliko se vrednosti ravnoteženih koncentracija koje su dobijene primenom Lagergrenovog modela uporede sa eksperimentalnim vrednostima, jasno se uočava da ovaj model bez obzira na visok stepen korelacije ne opisuje dovoljno dobro dati proces a i vrednosti

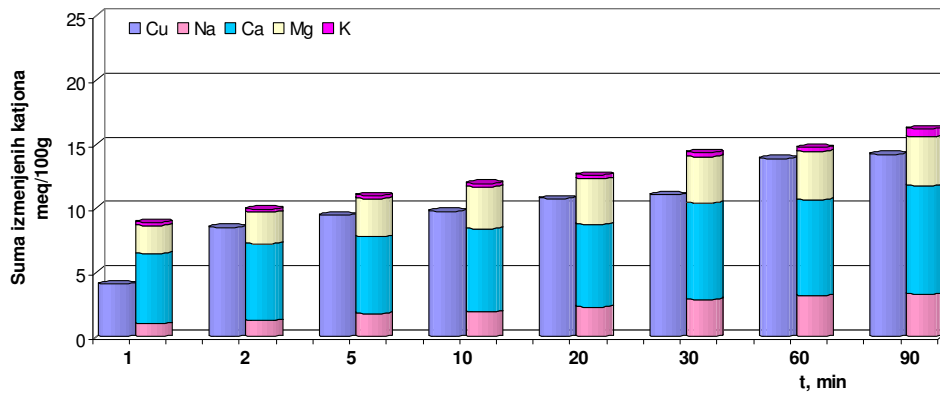


dobijenih ravnotežnih koncentracija drastično odstupaju od eksperimentalno dobijenih. Takođe, primenom Ričijevog modela odsečak na y-osi bi trebalo da iznosi 1 što u ovom slučaju nije dobijeno.

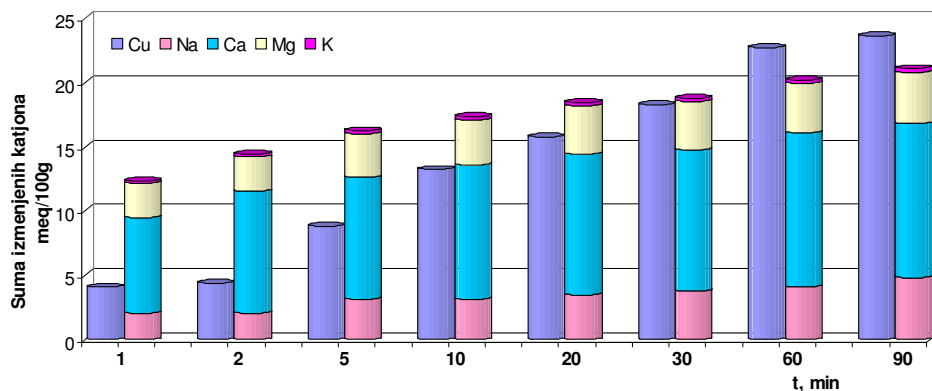
Na Slici 42 je dat grafički prikaz sume izmenjenih katjona iz kojeg se vidi da sa porastom početne koncentracije bakra u rastvoru, proporcionalno raste i suma izmenjenih katjona. To ukazuje da je jedini mehanizam kojim se vrši uklanjanje jona bakra mehanizam katjonske izmene. Dominantan jon u izmenjivom položaju je  $\text{Ca}^{2+}$  što je i očekivano na osnovu poznavanja hemijskog sastava polaznog uzorka.



(a)



(b)



(c)

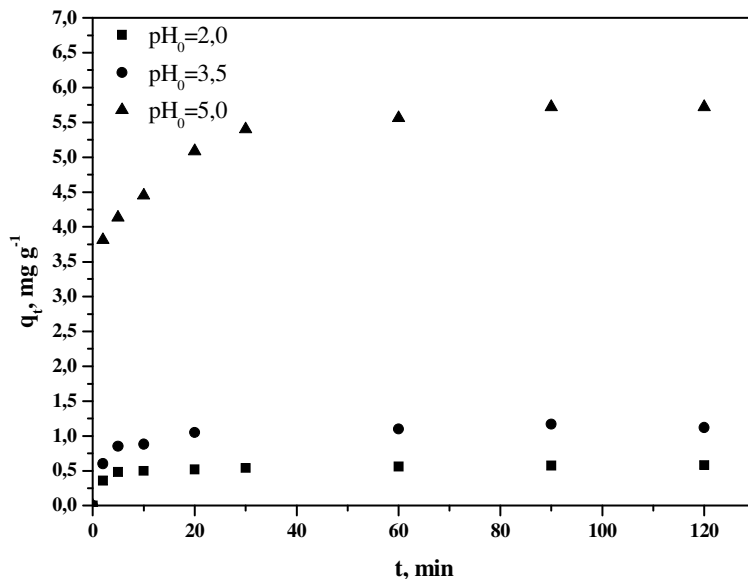
**Slika 42.** Suma izmenjenih katjona adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli za različite vrednosti početne koncentracije bakra u rastvoru (a)  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  (b)  $300 \text{ mg dm}^{-3}$  i (c)  $500 \text{ mg dm}^{-3}$  u funkciji vremena reakcije

- *Uticaj početne pH vrednosti rastvora*

Kinetika adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli je ispitivana i u funkciji promene pH vrednosti rastvora (2,0; 3,5 i 5,0), pri istoj koncentraciji jona bakra tokom ispitivanja od  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , vremenu uravnotežavanja (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 i 120 min), količini adsorbenta 1g, zapremini rastvora  $0,100 \text{ dm}^3$  i na temperaturi  $T=295 \text{ K}$ .

Krive kinetike adsorpcije bakra na zeolitu u zavisnosti od početne pH su prikazane na Slici 43, gde je:  $q_t$ - koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  u vremenu t ( $\text{mg g}^{-1}$ ), a t- vreme kontakta (min).

pH vrednost rastvora je bitan faktor koji utiče na površinsko naelektrisanje adsorbenta, odnosno na protonizaciju i deprotonizaciju površinskih funkcionalnih grupa, na hemijski oblik u kom je metal prisutan u rastvoru, a samim tim i na interakciju adsorbenta i adsorbata. Eksperimenti su vršeni u opsegu od  $\text{pH}=2-5$  jer pri vrednostima višim od 5, dolazi do taloženja  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a pri nižim vrednostima od 2 narušava se kristalna rešetka zeolita.

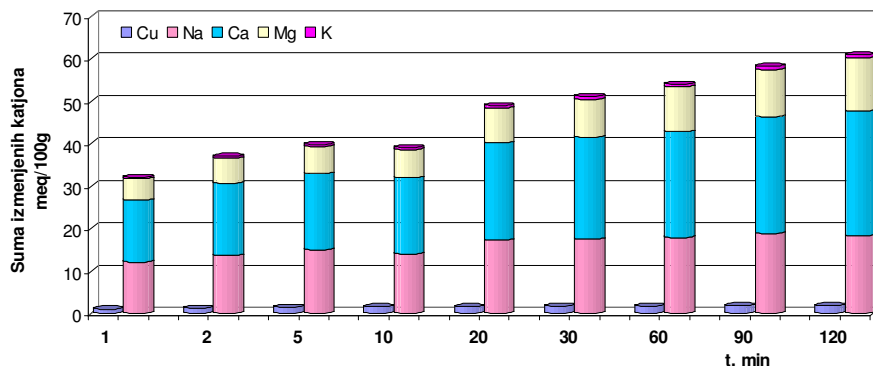


**Slika 43.** Uticaj pH vrednosti u rastvoru na adsorpcioni kapacitet  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli zavisno od vremena kontakta

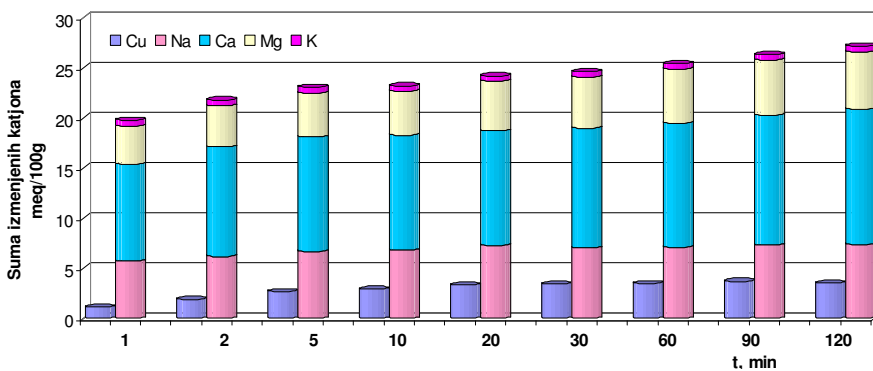
Iz krivih kinetike (Slika 43), se vidi da proces adsorpcije bakra u velikoj meri zavisi od pH vrednosti rastvora. Naime, pri nižim vrednostima pH u rastvoru je prisutna visoka koncentracija  $\text{H}^+$  jona, čije je radijus manji od radijusa  $\text{Cu}^{2+}$ , pa se samim tim i lakše izmenjuje sa katjonima u rešetki zeolita. Već pri pH vrednosti od 3,5, adsorpcioni kapacitet se smanjuje za više od 3 puta.

Koliko veliki uticaj ima pH sredine najbolje svedoče rezultati dobijeni praćenjem ukupne sume izmenjenih katjona. Sa Slike 44 na kojoj je grafički prikazana ukupna suma izmenjenih katjona kao i količina adsorbovanog bakra uočava se da je pri niskim pH vrednostima razlika između otpuštenih i adsorbovanih jona drastična. Ova razlika ide u korist  $\text{H}^+$  jona čija koncentracija u rastvoru opada u toku reakcionog vremena tj. vezuje se za sorpciona mesta i istiskuje kompenzujuće katjone iz strukture klinoptilolita. Sa povećanjem vremena kontakta povećava se i ukupna količina izmenjenih katjona tj.  $\text{H}^+$  jona koji se vezuju ali proces jonske izmene je jako brz tako da se u prvih 2 minuta izmeni preko 60% ukupne sume katjona. Kada početna pH vrednost rastvora iznosi 5, u rastvoru je zanemarljivo prisustvo  $\text{H}^+$  jona već je  $\text{Cu}^{2+}$  dominantan jon. Reakcija jonske

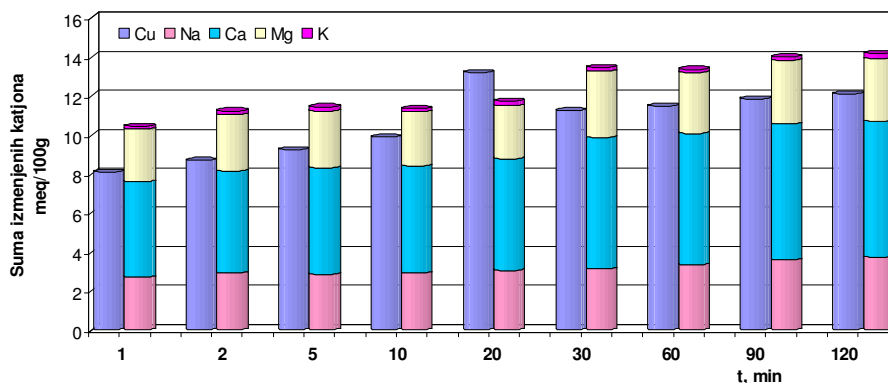
izmene je isto tako brza i vremenski zavisna pa se u prvih nekoliko minuta odigra najveći deo procesa.



(a)



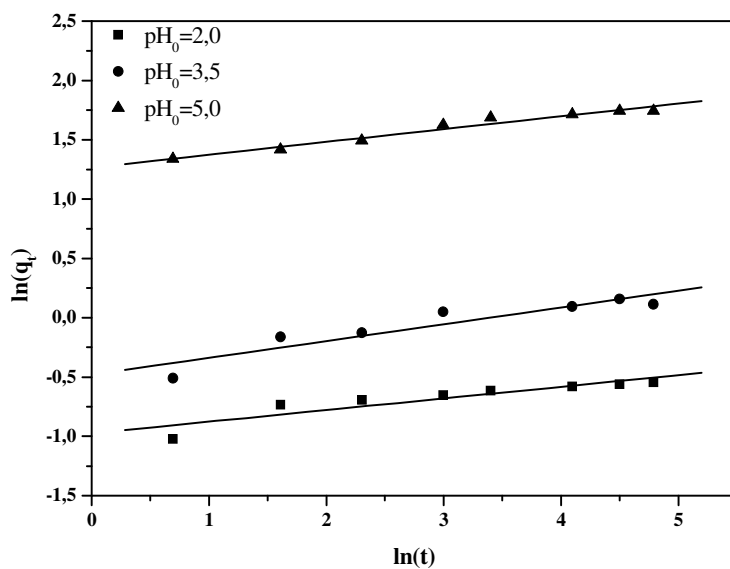
(b)



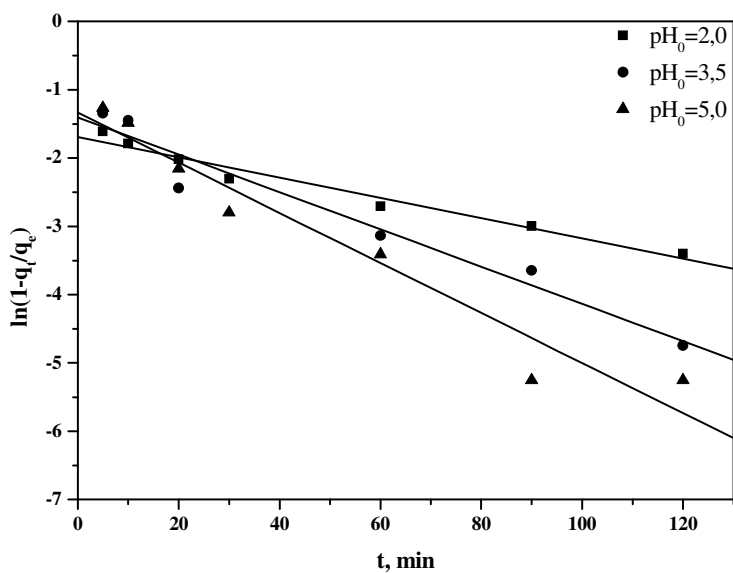
(c)

**Slika 44.** Suma izmenjenih katjona adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli pri različitim početnim vrednostima pH (a) 2,5 (b) 3,0 i (c) 5,0 u funkciji vremena reakcije

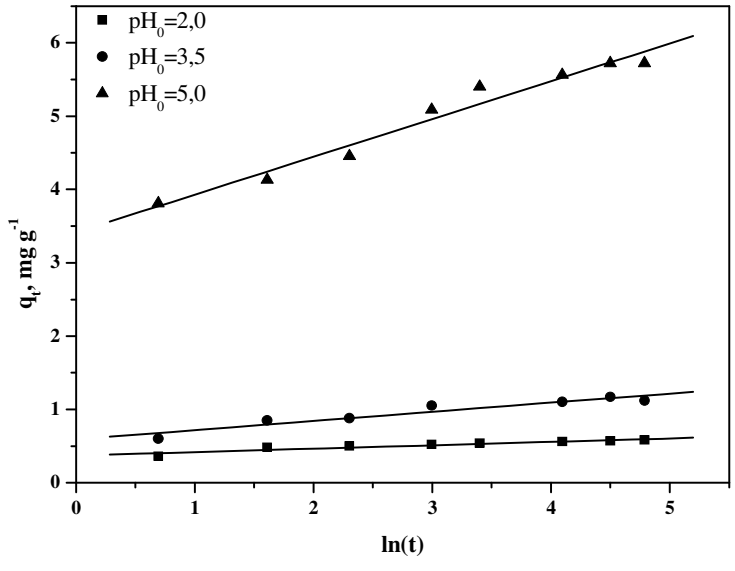
Dobijeni rezultati su obrađeni različitim modelima kinetike a grafički prikaz primenjenih modela na eksperimentalne rezultate je dat na Slici 45. Osnovni parametri dobijeni primenom različitih modela kinetike su prikazani u Tabeli 12.



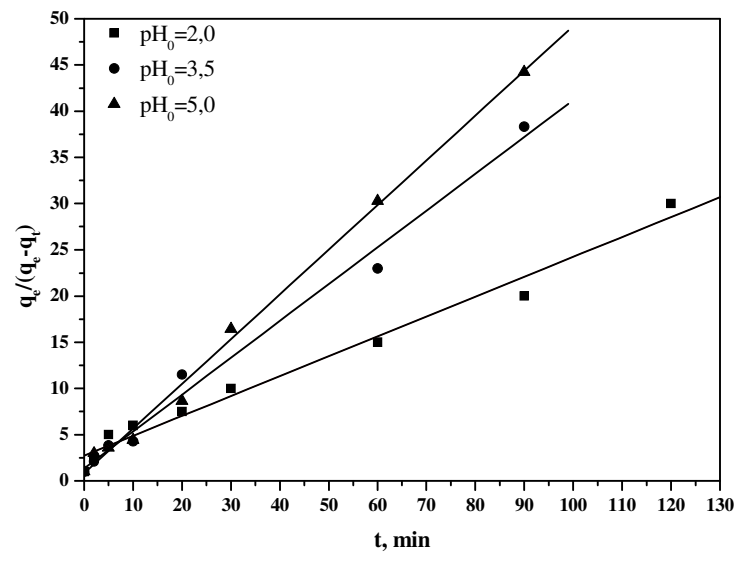
(a)



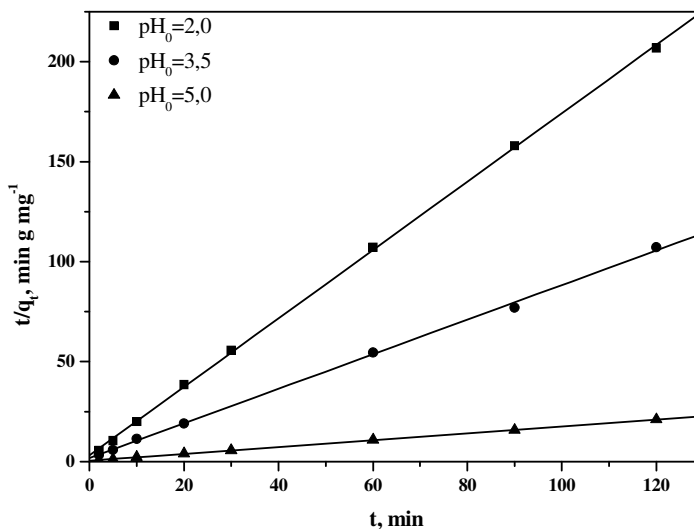
(b)



(c)



(d)



(e)

**Slika 45.** Rezultati kinetike adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli u zavisnosti od pH vrednosti u rastvoru dobijeni primenom različitih modela kinetike: a) Frakcioni, b) Lagergrenov, c) Elovičev, d) Ričijev i e) Hoov

Analizom dobijenih parametara, prikazanih u Tabeli 12, dolazi se do istih zaključaka vezanih za uticaj na kinetiku adsorpcije kao i u slučaju ispitivanja uticaja početne koncentracije. Naime, najviši stepen slaganja eksperimentalnih podataka je dobijen primenom Hoovog modela gde vrednosti stepena korelacije u celom opsegu ispitivanih koncentracija iznose preko 0,99. Primenom drugih modela se dobijaju zadovoljavajuće vrednosti stepena korelacije, međutim analizom dobijenih parametara ne zapaža se ikakva zakonitost u ponašanju koja se može izvesti. Jedino primenom Hoovog modela se može zaključiti da sa povećanjem početne vrednosti pH, opada konstanta brzine tj, da se u sistemu sa nižom pH brže uspostavlja ravnotežno stanje nego u sistemu u kome je početna pH viša. Sa povećanjem pH vrednosti raste Langmirova konstanta  $K_L$ , smanjuje se promena Gibsove slobodne energije  $\Delta G$ , povećava se entropija  $\Delta S$ , sistemu treba više vremena da postigne ravnotežno stanje što znači da opada i konstanta brzine. Pored toga, primenom Hoovog modela, eksperimentalno dobijene vrednosti ravnotežnih koncentracija i računskih se skoro u potpunosti poklapaju.

**Tabela 12.** Osnovni parametri dobijeni primenom ispitivanih modela kinetike za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli za različite početne vrednosti pH rastvora

Model	Parametar	pH		
		2,0	3,5	5,0
Eksperimentalno	$q_e$	0,587	1,172	5,720
	$R^2$	0,985	0,977	0,977
Lagergrenov	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	0,184	0,245	1,782
	$k_1, \text{min}^{-1}$	0,015	0,027	0,039
	$R^2$	<b>1,000</b>	<b>0,999</b>	<b>1,000</b>
Hoov	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	0,584	1,157	5,816
	$k_{2h}, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,922	0,407	0,079
	$R^2$	0,990	0,994	0,998
Ričijev	$n=1$	2,722	1,361	0,809
	$k_{2h}, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,215	0,398	0,484
	$R^2$	0,983	0,971	0,986
Frakcioni	A	0,418	0,722	3,460
	B	0,072	0,102	0,115
	$ab, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,030	0,074	0,398
	$R^2$	0,942	0,955	0,989
Elovič	$a \cdot 10^3, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	64,244	0,926	1,205
	$\beta, \text{g mg}^{-1}$	0,047	0,125	0,524

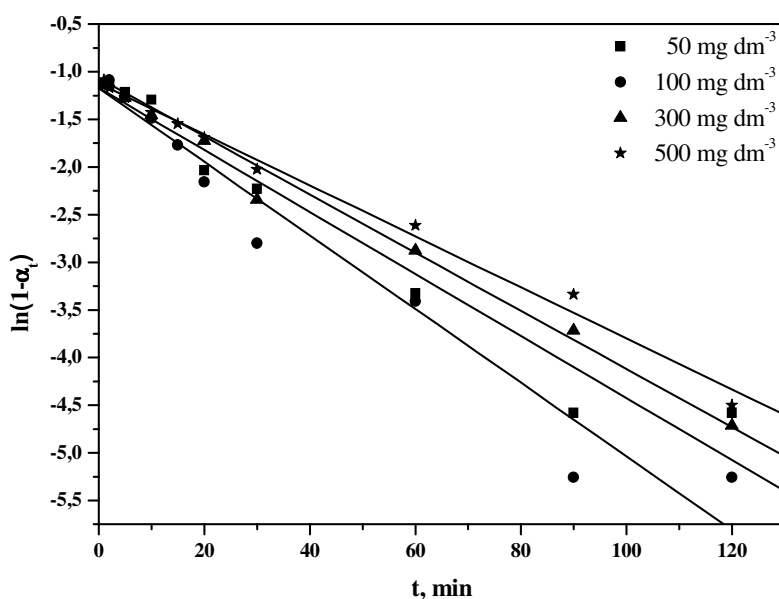
Primenom različitih reakcionih modela kinetike može se izvesti zaključak da adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na zeolitu najbolje opisuje Hoov kinetički model pseudo-drugog reda. Osim što se upotrebom ovog modela postiže najviši nivo slaganja rezultata, vrednosti parametara koje se dobijaju njegovom primenom se u potpunosti poklapaju sa eksperimentalnim podacima. Istovremeno, konstanta brzine ukazuje da je sa povećanjem početne koncentracije bakra i pH vrednosti rastvora, potrebno više vremena da se uspostavi ravnoteža u sistemu. Do sličnih zaključaka su došli Svilović i saradnici<sup>143</sup> koji su ispitivali adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na NaX sintetičkom zeolitu.



#### 4.2.2.2 Difuzioni modeli

- *Uticaoj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru*

Tokom eksperimentalne faze ovog rada, dobijeni podaci su analizirani i primenom difuzionih modela kinetike. Analizom ovih rezultat, koji su prikazani u Tabeli 13 i na Slici 46, uočava se da model difuzije kroz film dobro opisuje proces za ispitivani vremenski interval.

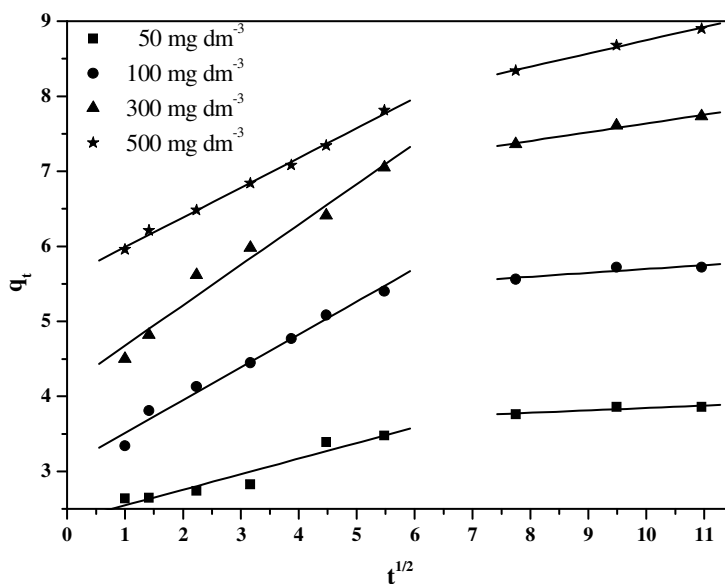


**Slika 46.** Difuzija Cu<sup>2+</sup> kroz film pri različitim početnim koncentracijama

Vreme trajanja svakog pojedinačnog eksperimenta kinetike iznosilo je 120 min jer se smatra da se za to vreme adsorbuje preko 90% Cu<sup>2+</sup>. Koeficijent difuzije dobijen iz nagiba krive je direktno proporcionalan sadržaju Cu<sup>2+</sup> jona u rastvoru i blago se smanjuje sa povećanjem početne koncentracije jona bakra. Može se pretpostaviti da se u slučaju viših vrednosti koncentracije bakra obrazuje deblji film na i oko površine čestice adsorbenta usled otpuštenih kompenzujućih katjona. Usled toga dolazi do većeg broja sudara čestica i adsorbata međusobno a i sa kompenzujućim katjonima pa kao posledica toga opada brzina difuzije kroz film. Bez obzira što je primenom ovog modela dobijen

visok stepen korelacije sa eksperimentalnim podacima, prave koje opisuju kinetiku ne prolaze kroz koordinatni početak. To znači da difuzija jona bakra kroz film na površini čestica nije jedini mehanizam koji kontroliše ukupnu brzinu reakcije.

Nakon difuzije jona bakra kroz film sledi intračestična difuzija koja se dobro opisuje Weber-Morris-ovim modelom (Slika 47).



**Slika 47.** Weber-Morris model, intračestična difuzija Cu<sup>2+</sup> pri različitim početnim koncentracijama

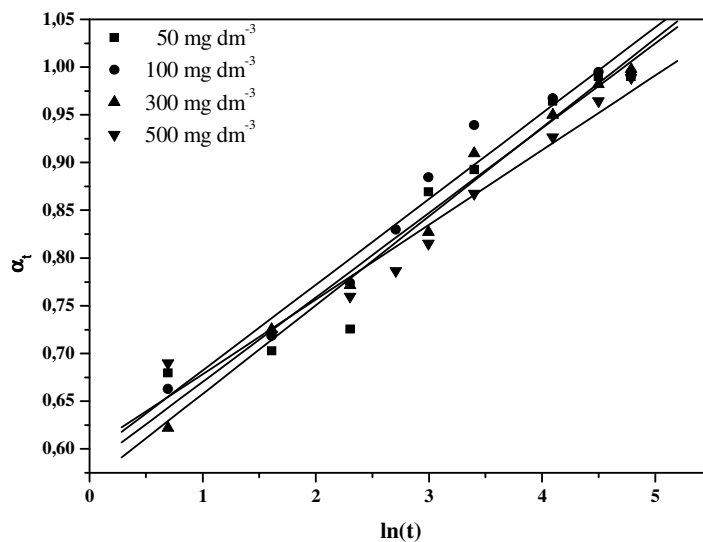
Prilikom analize eksperimentalnih podataka nisu uzete u obzir tačke koje se odnose na prvi minut trajanja procesa jer su ove tačke u velikoj meri odstupale od ostalih dobijenih na grafiku. Naime, može se pretpostaviti da u toku prvog minuta čestice Cu<sup>2+</sup> jona difunduju kroz film i da se u tom periodu još uvek uspostavljaju uslovi za intračestičnu difuziju. Takođe, za istu početnu koncentraciju jona bakra u rastvoru, primenom ovog modela se mogu, uočiti dva različita linearna dela. Prvi deo do 30 min se odnosi na difuziju na površini adsorbata. Nagib prave je proporcionalan početnoj brzini adsorpcije i blago raste sa porastom početne koncentracije. Kada čestice difunduju kroz film, usled više početne koncentracije jona bakra, stvara se veća razlika u koncentraciji adsorbata u rastvoru i na čestici, što predstavlja veću pogonsku silu za proces adsorpcije i usled toga

raste i brzina adsorpcije. Odsečak na y-osi je proporcionalan debljini graničnog sloja i opada sa povećanjem početnog sadržaja.

Nakon početnih 30 minuta brzina adsorpcije drastično opada sve do uspostavljanja ravnoteže. Ova faza sa nešto sporijim tokom procesa prikazana je drugim pravolinijskim delom a dobijeni plato ukazuje da, u tim trenucima, dolazi do uspostavljanja ravnoteže. Zapaža se da sa porastom početne koncentracije bakra vrlo blago raste i nagib prave što znači da je pri višoj koncentraciji potrebno više vremena da se uspostavi ravnoteža.

Nakon prvobitnog bržeg dela reakcije kada se čestice  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbuju na površini zeolita, sledi unutarčestična difuzija tj. prodiranje adsorbata u strukturu adsorbenta. Zahvaljujući strukturi zeolita koja je bogata kanalima i šupljinama, unutarčestična difuzija se odvija znatno sporije i uslovljena je dimenzijama kanala na klinoptilolitu i samih čestica adsorbata tj.  $\text{Cu}^{2+}$ . Istovremeno, istisnuti kompenzujući katjoni dodatno ometaju pokretljivost  $\text{Cu}^{2+}$ , što sve zajedno rezultuje time da pored intračestične difuzije i unutarčestična difuzija utiče na ukupnu brzinu adsorpcionog procesa.

Unutarčestična difuzija je prikazana na Slici 48. Prilikom analize eksperimentalnih rezultata, primenom ovog modela, uzeti su u obzir podaci od petog minuta pa do uspostavljanja ravnoteže. Na ovaj način dobijena je pravolinijska zavisnost sa visokim stepenom korelacije, a izuzete tačke odstupaju od dobijenih pravih. Ovo ukazuje da se u početnim minutima procesa dešava difuzija kroz film i intračestična difuzija a da unutarčestična tj. heterogena difuzija nastupa tek nakon 3-4 minuta procesa. Na osnovu prethodne analize može se konstatovati da koeficijent unutarčestične difuzije pa samim tim i brzina odvijanja ovog dela procesa ne zavisi od početne koncentracije bakra u rastvoru. Takođe, može se konstatovati da ovaj modela samo delimično dobro opisuje kinetiku procesa prečišćavanja, i to samo u fazama za koje je njegova primena adekvatna i karakteristična.



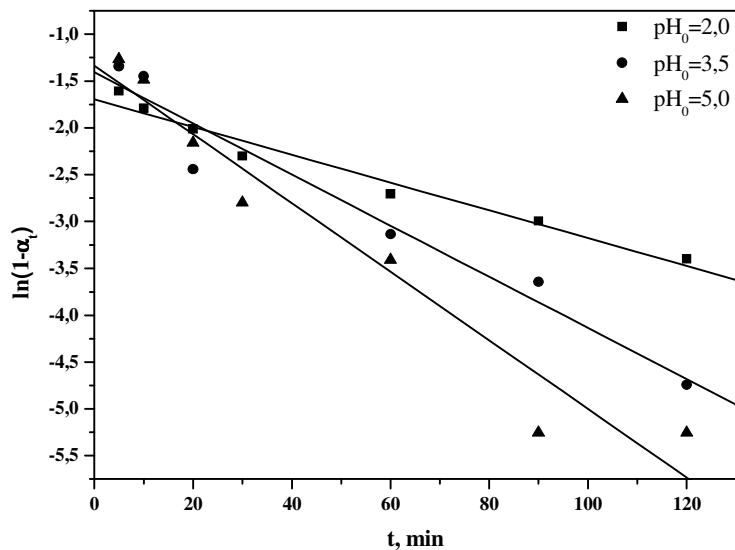
**Slika 48.** Unutarčestična, heterogena difuzija  $\text{Cu}^{2+}$  pri različitim početnim koncentracijama rastvora

**Tabela 13.** Osnovni parametri dobijeni primenom difuzionih modela kinetike za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli u zavisnosti od početne koncentracije rastvora

Model	Parametar	$C_0, \text{mg dm}^{-3}$				
		50	100	300	500	
Difuzija kroz film	$R^2$	0,980	0,977	0,992	0,996	
	$D, \text{min}^{-1}$	-0,039	-0,033	-0,031	-0,027	
	$n=0$	-1,169	-1,171	-1,068	-1,122	
Površinska difuzija (Weber-Morris)	0-30 min	$R^2$	0,961	0,991	0,983	0,998
		$k_{wb}, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	0,053	0,069	0,076	0,044
		$a, \text{mg g}^{-1}$	0,600	0,535	0,534	0,624
	60-120 min	$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
		$k_{wb} \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	0,008	0,009	0,015	0,019
		$a, \text{mg g}^{-1}$	0,904	0,902	0,835	0,777
Heterogena difuzija	$R^2$	0,971	0,983	0,994	0,983	
	$1/\rho$	0,089	0,090	0,093	0,078	
	$C$	0,582	0,593	0,565	0,600	

- *Uticaj početne pH vrednosti rastvora*

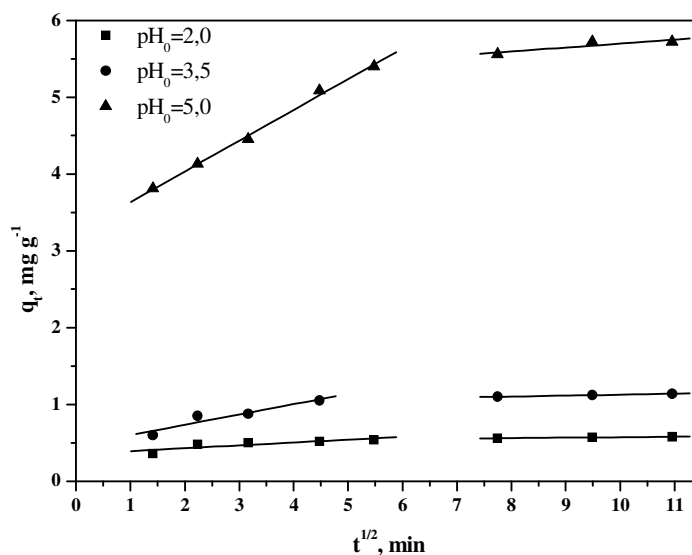
Rezultati ispitivanja uticaja početne pH na kinetiku procesa adsorpcije su, takođe, obrađeni primenom difuzionih modela. Jasno se zapaža da sa povećanjem pH vrednosti dolazi do porasta koeficijenta difuzije  $\text{Cu}^{2+}$  jona kroz film pa samim tim i brzine adsorpcije jona bakra za razliku od uticaja početnog sadržaja, gde je sa njegovim povećanjem opadala vrednost koeficijenta difuzije  $\text{Cu}^{2+}$  jona kroz film. Naime, pri nižim pH vrednostima, dolazi do intenzivnije jonske izmene sa kompenzujućim katjonima, kao što je prikazano na Slici 44, usled prisustva visokih koncentracija  $\text{H}^+$  u rastvoru. Dakle, velika količina kompenzujućih katjona kao i prisustvo dominantnog  $\text{H}^+$  jona ometaju difuziju  $\text{Cu}^{2+}$  jona kroz film. Usled toga, sa porastom početne vrednosti pH, tj sa opadanjem sadržaja  $\text{H}^+$  jona povećava se koeficijent difuzije  $\text{Cu}^{2+}$  jona kroz film, Slika 49 i Tabela 14. Ni u ovom slučaju, krive kinetike koje opisuju proces ne prolaze kroz koordinatni početak a njihovo odstupanje od koordinatnog početka je još više izraženo nego u slučaju uticaja promene početnog sadržaja.



**Slika 49.** Difuzija  $\text{Cu}^{2+}$  kroz film u zavisnosti od početne pH vrednosti

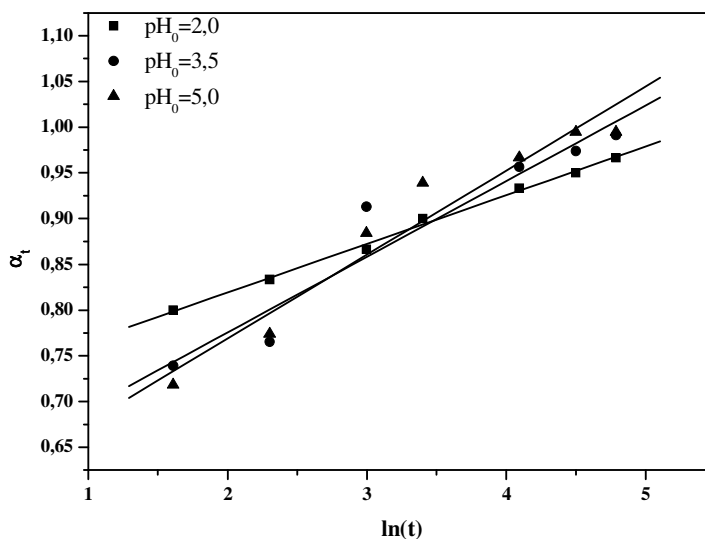
Uticaj početne pH je veoma izražen i u slučaju intračestične difuzije. Sa porastom pH vrednosti smanjuje se sadržaj  $\text{H}^+$  jona koji su konkurentni joni  $\text{Cu}^{2+}$  jonima u pogledu

interakcije, pa se samim tim povećava i koeficijent intračestične difuzije  $\text{Cu}^{2+}$  jona. U slučaju niže pH vrednosti rastvora, proces adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  nije tako brz jer je prisutna velika količina konkurentnih  $\text{H}^+$  jona, tako da je razlika između dva linearna platoa manje izražena, Slika 50. Naime, pri nižim pH vrednostima adsorpcija bakra je sekundarni proces u odnosu na adsorpciju  $\text{H}^+$  jona i ona se od početka procesa primetno sporije odvija nego na  $\text{pH}_0=5,0$ , što se vidi i iz razlike u koeficijentu difuzije koji je višestruko niži na nižim pH vrednostima, Tabela 14.



**Slika 50.** Weber-Morris model, intračestična difuzija  $\text{Cu}^{2+}$  u zavisnosti od početne pH vrednosti rastvora

U slučaju unutarčestične difuzije, koeficijent difuzije nije nezavistan od početne pH i povećava se sa povećanjem pH vrednosti. Pri nižim pH vrednostima, usled velikog prisustva konkurentnih  $\text{H}^+$  jona, dolazi do otežanog procesa difuzije  $\text{Cu}^{2+}$  jona. To znači da sa povećanjem pH vrednosti a pri nižim koncentracijama  $\text{H}^+$  jona, joni  $\text{Cu}^{2+}$  lakše i brže difunduju što utiče na povećanje koeficijenta unutarčestične difuzije, Slika 51 i Tabela 14.



**Slika 51.** Unutarčestična difuzija  $\text{Cu}^{2+}$  u zavisnosti od početne pH vrednosti rastvora

**Tabela 14.** Osnovni parametri dobijeni primenom difuzionih modela kinetike za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli u zavisnosti od početne pH vrednosti rastvora

Model	Parametar	pH		
		2,0	3,5	5,0
Difuzija kroz film	$R^2$	0,985	0,977	0,977
	$D, \text{min}^{-1}$	-0,015	-0,027	-0,033
	$n=0$	-1,694	-1,406	-1,171
Površinska difuzija (Weber-Morris)	$R^2$	0,997	0,960	0,991
	$k_{wb}, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	0,004	0,014	0,069
	$a, \text{mg g}^{-1}$	0,735	0,624	0,535
60-120 min	$R^2$	0,999	0,999	0,999
	$k_{wb} \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	0,010	0,011	0,009
	$a, \text{mg g}^{-1}$	0,853	0,872	0,902
Heterogena difuzija	$R^2$	0,998	0,961	0,983
	$1/\rho$	0,053	0,083	0,090
	$C$	0,713	0,610	0,593

### ***4.2.3 Kinetika adsorpcije bakra u kontinualnim sistemima***

Otpadne vode koje su akumulirane i koje se konstantno stvaraju u toku procesa otkopavanja, pripreme i koncentracije rude bakra, usled dinamike i količine koje tom prilikom nastaju, nisu pogodne za prečišćavanje u diskontinualnim uslovima koji karakterišu šaržne sisteme. Kontinualno generisanje ovih voda zahteva i kontinualne sisteme za njihovo prečišćavanje, kao optimalno rešenje ovog problema.

Eksperimenti koji su izvršeni u ovoj tezi, izvedeni su u laboratorijskim uslovima sa ciljem da obrada, prikaz i analiza ostvarenih rezultata u što većoj meri omogućavaju njihovu analognu primenu i u uvećanim laboratorijskim, poluindustrijskim i industrijskim uslovima.

#### ***4.2.3.1 Filtrabilnost zeolita***

Filtrabilnost adsorbenta je značajan parametar koji ukazuje na mogućnost njegovog korišćenja u ulozi reakcionog filtra, tj. sloja adsorbenta ili kombinacije više slojeva koji imaju sposobnost zadržavanja (adsorpcije) zagađivača pri prolasku kontaminirane vode. Za razliku od glina, kao što su smektit i bentonit, i njihove osobine bubrenja u vodi, zeoliti imaju čvršću trodimenzionu kristalnu strukturu, a samim tim i hidrauličke osobine koje im omogućavaju širi spektar primene pri prečišćavanju kontaminiranih voda.

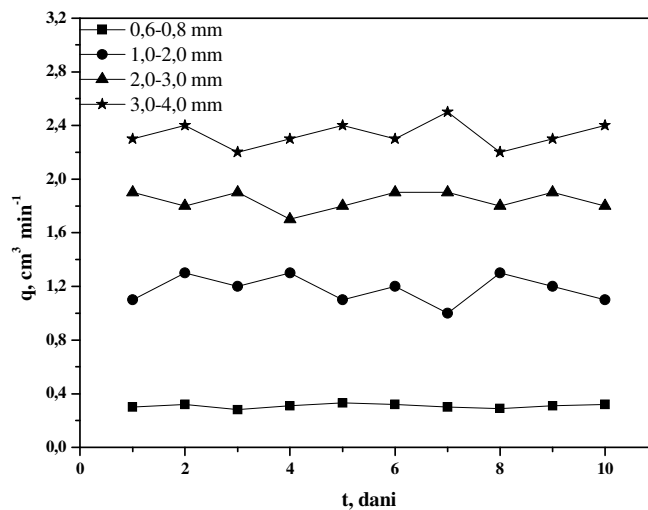
Podaci dobijeni merenjem protoka vode kroz sloj zeolita su prikazani na Slici 52.

Na osnovu ukupne srednje vrednosti protoka vode izračunati su koeficijenti filtracije adsorbenata različitih krupnoća zrna i prikazani na Slici 53.

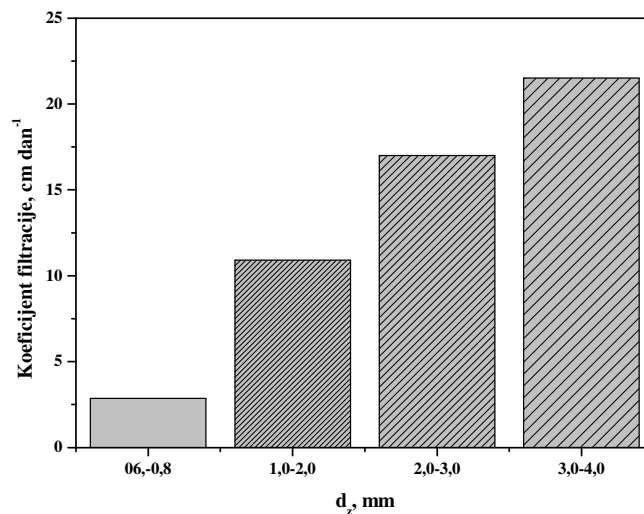
Očekivano, sa porastom krupnoće čestica zeolita raste i protok vode kroz filterski sloj pa samim tim se povećava i koeficijent filtrabilnosti. Ova činjenica je bitna sa aspekta mogućnosti upotrebe krupnijih frakcija zeolita u sistemima za prečišćavanje što pojednostavljuje proces njegove pripreme i daje doprinos ekonomskim efektima.



Međutim, treba imati u vidu da se ovi efekti ističu samo u određenom opsegu krupnoće čestica zeolita jer sa porastom krupnoće čestica adsorbenta opada njegova specifična površina pa samim tim i sorpcioni kapacite. Uzimajući ove činjenice u obzir, jasno je da se optimizacija procesa prečišćavanja vrši usaglašavanjem pomenutih parametara.



Slika 52. Zavisnost protoka vode kroz sloj adsorbenta od vremena



Slika 53. Koeficijenti filtracije u zavisnosti od krupnoće zrna

#### 4.2.3.2 Sistem u koloni bez recirkulacije

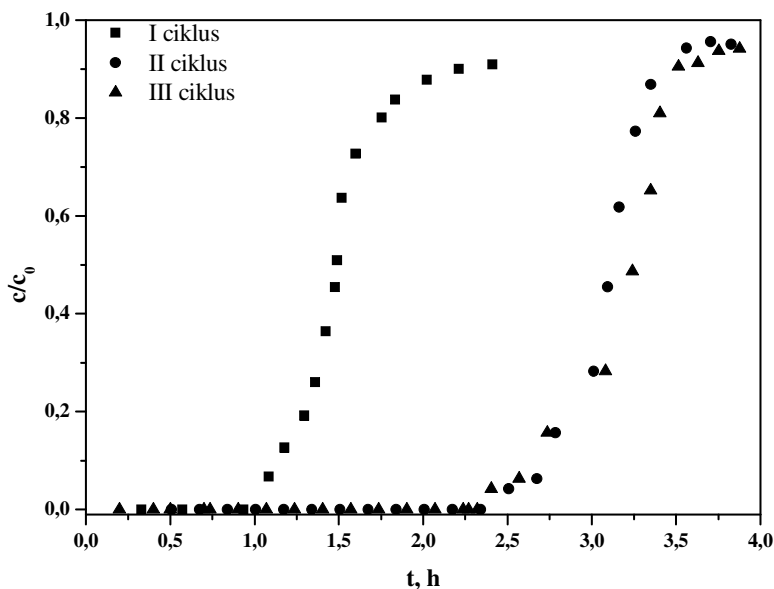
Radni ciklusi kao i regeneracija filterske ispune tj. prirodnog zeolita su sprovedeni u koloni pri čemu je ispitivan uticaj parametara: početna koncentracija bakra ( $c_0$ ), visina nasutog sloja zeolita ( $h$ ) i protok ( $Q$ ), na efekte prečišćavanja. Opseg vrednosti ispitivanih parametara je dat u Tabeli 15. Dobijeni rezultati su prikazani kao funkcija zavisnosti  $c/c_0$  i vremena ( $t$ ) tj. broja volumena ( $BV$ ).

**Tabela 15.** Eksperimentalni uslovi pod kojima su izvođeni opiti i vrednosti dobijenih parametara iz krivih proboja

$c_0$ mg dm <sup>-3</sup>	$Q$ cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	$v$ cm min <sup>-1</sup>	$h$ cm	$\tau$ min	$q_p$ mg g <sup>-1</sup>	$q_z$ mg g <sup>-1</sup>	$h_{zp}$ cm	$\eta$ %
63,5	3	2,66	4	1,5	4,13	7,37	2,42	56,1
63,5	3	2,66	4	1,5	9,78	12,00	1,49	81,5
63,5	3	2,66	4	1,5	9,97	11,87	1,52	83,9
63,5	3	2,66	8	3	9,97	11,94	2,26	83,5
63,5	2	1,77	4	2,3	9,97	11,62	2,11	85,8
63,5	1	0,88	4	4,5	9,91	11,24	1,02	88,1
100,0	1	0,88	4	4,5	9,72	11,62	1,04	83,6
300,0	1	0,88	4	4,5	9,78	12,19	1,12	80,2

Na Slici 54 su prikazane krive proboja pod potpuno istim početnim uslovima. Uočava se da je u toku prvog ciklusa ostvaren znatno manji kapacitet adsorpcije Cu<sup>2+</sup> nego u slučaju narednog ciklusa prečišćavanja. Naime, sloj nasutog filtera je od prirodnog zeolita u čijoj strukturi su prisutni svi izmenjivi katjoni (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>) i nakon prvog ciklusa prečišćavanja vrši se njegova regeneracija koncentrovanim rastvorom Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nakon čega zeolit prelazi u monojonski Na-oblik. Tip katjona koji je prisutan u kanalima klinoptilolita određuje i broj molekula vode koji je koordiniran u elementarnoj ćeliji a jednovalentni katjoni kao što je Na<sup>+</sup>, vezuju manje molekula voda. Smanjeni sadržaj vode u strukturi klinoptilolita dovodi do manjih smetnji pri vezivanju Cu<sup>2+</sup> jona u odnosu na strukturu u kojoj su prisutni i dvovalentni katjoni. Istovremeno, prilikom prvog ciklusa prečišćavanja i regeneracije zeolita dolazi do potpunog kvašenja filterske ispune, nabijanja čestica zeolita čime se dodatno popunjavaju postojeće šupljine. Pri

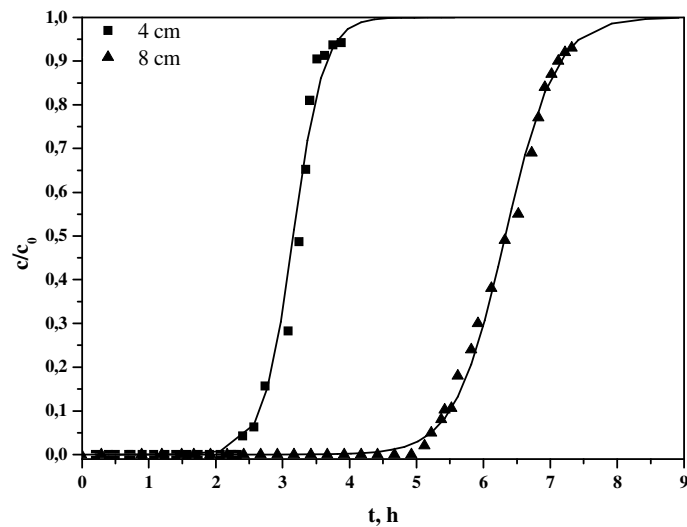
tome se smanjuje međuprostor između čestica, ispuna postaje kompaktnija i homogenija, što utiče na kvalitetniji i duži kontakt između zeolita i rastvora. Radni ciklusi koji slede nakon prvog, se, međusobno, u velikoj meri podudaraju po dinamici i mehanizmu procesa.



**Slika 54.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra iz rastvora u toku I, II i III radnog ciklusa pod istim uslovima u koloni

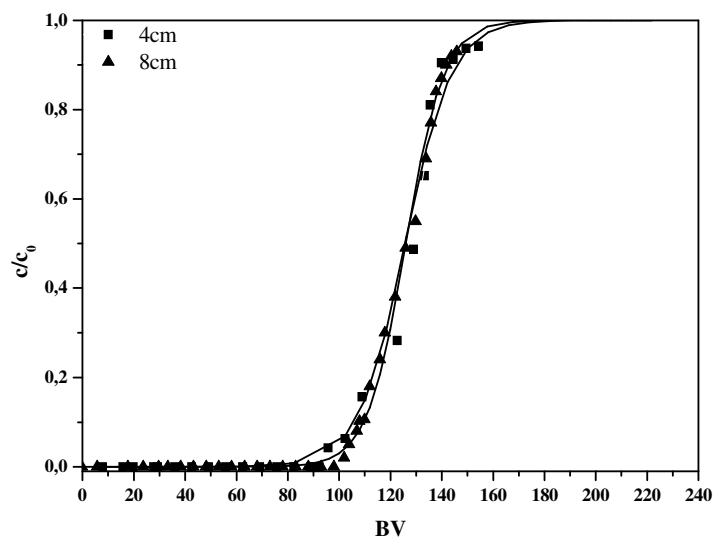
- *Uticaj visine sloja adsorbenta*

Ispitivanje uticaja visine nasutog sloja ukazuje na to da sa povećanjem visine filterskog punjenja, vreme za koje se javlja tačka proboja se pomera udesno što znači da kasnije dolazi do proboja pa se samim tim adsorbuje kumulativno veća količina bakra (Slika 55). Razlog tome je duže vreme kontakta između zeolita i rastvora  $\text{Cu}^{2+}$  jona, čime se produžava vreme boravka ( $\tau$ ) rastvora otpadne vode u sistemu. Istovremeno se povećava i visina zone prenosa supstance i efikasnost kolone se u izvesnoj meri smanjuje. Međutim, ako se celokupna količina adsorbovanog bakra preračuna po jedinici mase zeolita, čime se definiše njegov specifični kapacitet, dobija se približno ista vrednost. To ukazuje da se sa povećanjem visine sloja ne menja količina vezanog bakra po gramu zeolita tj. njegov kapacitet.



**Slika 55.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim visinama nasutog sloja izraženo u odnosu na ukupno vreme trajanja procesa

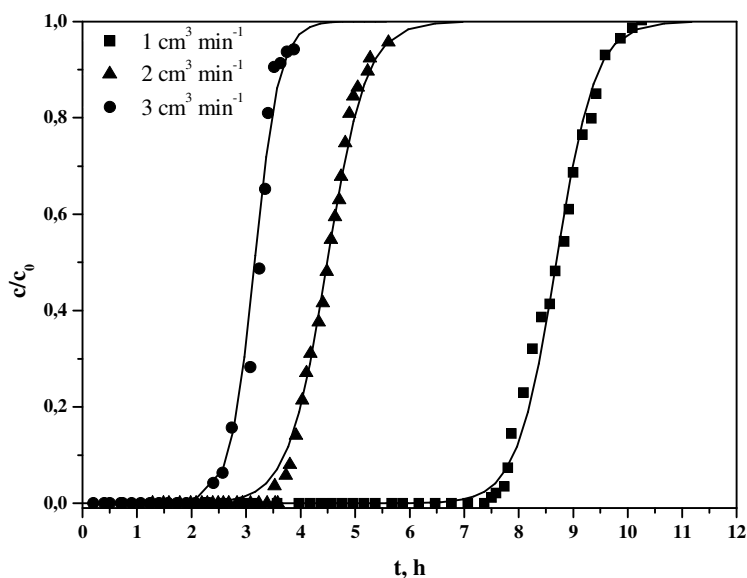
Ukoliko se dobijeni rezultati izraze preko broja volumena, kao što je prikazano na Slici 56, zapaža se da se tačka proboja postiže posle približno istog broja volumena, što olakšava transfer ostvarenih laboratorijskih rezultata analogno na industrijske uslove.



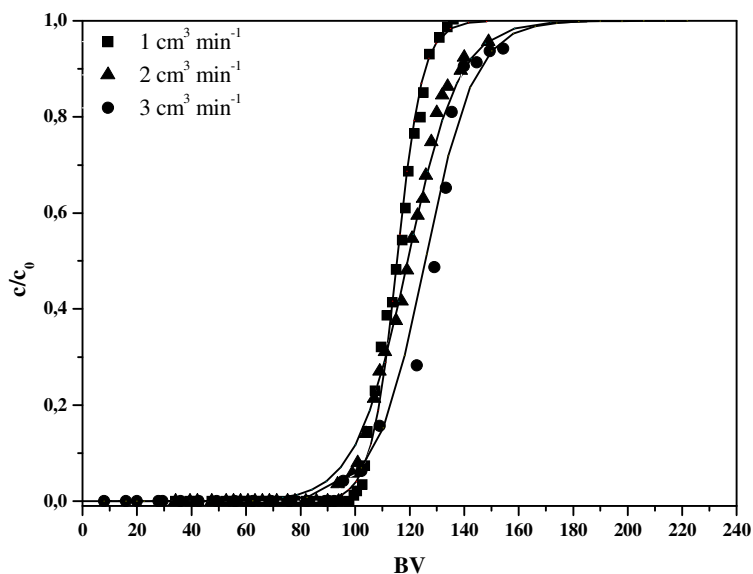
**Slika 56.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim visinama nasutog sloja izraženo u odnosu na broja volumena

- *Uticaj protoka*

U kontinualnim sistemima jedan od bitnih faktora predstavlja protok rastvora kroz kolonu sa adsorbentom. Poznavanje mehanizma međusobnog dejstva ovog i ostalih bitnih parametara procesa prečišćavanja i njegovog uticaja na efikasnost procesa, je od velikog značaja. Naime, smanjenjem protoka rastvora produžava se vreme kontakta između adsorbenta i adsorbata, a samim tim se povećava i efikasnost prečišćavanja u koloni pri zadatim uslovima dok se visina zone prenosa supstance smanjuje. Na Slici 57 se uočava da se sa smanjenjem protoka, tačka proboja pomera ka višim vremenskim vrednostima na dijagramu zavisnosti, ali ukupan broj volumena u tački proboja ostaje približno isti, Slika 58. Na osnovu ove konstatacije, može se zaključiti da je za niže vrednosti protoka rastvora koji se prečišćava, potrebno mnogo duže vreme da bi se ista količina vode prečistila.



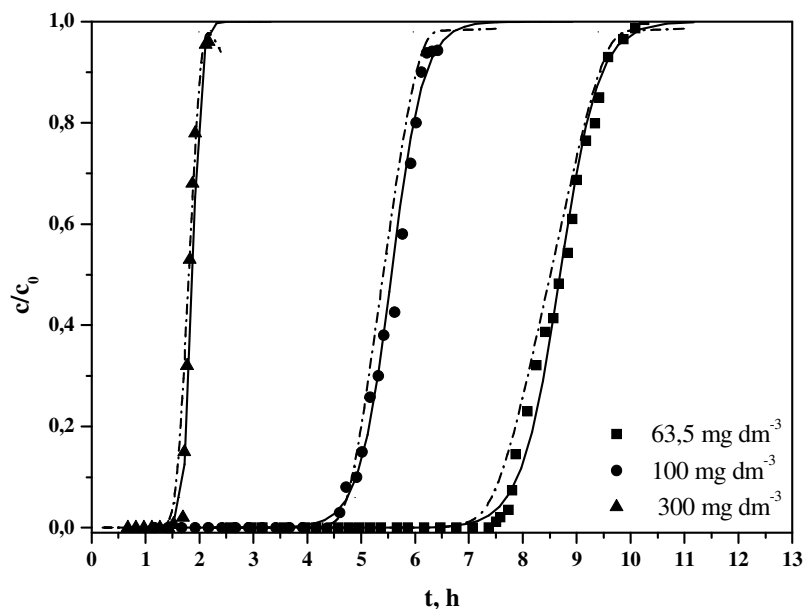
**Slika 57.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim protocima izraženo u odnosu na ukupno vreme trajanja procesa



**Slika 58.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim protocima izraženo u odnosu na broj volumena

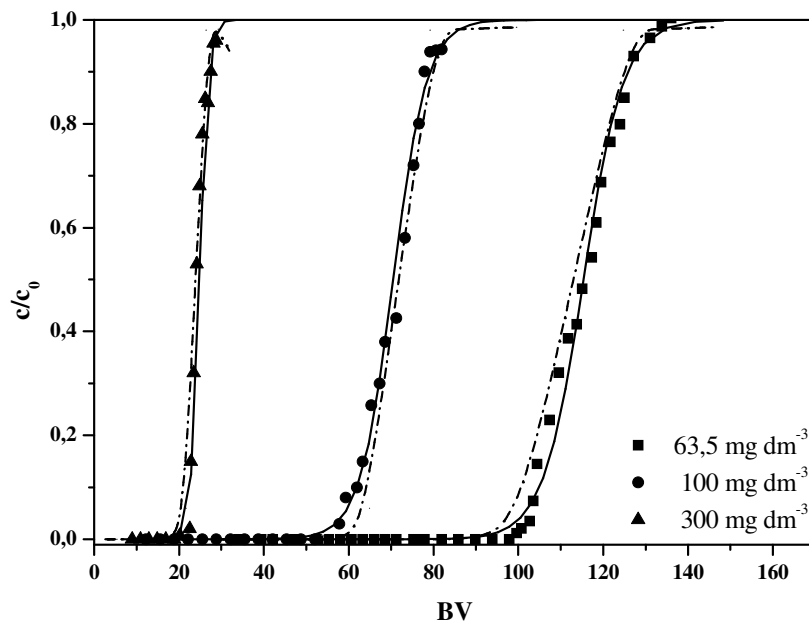
- *Uticaj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru*

Dakle, sa aspekta uticaja visine sloja filterske ispune i protoka rastvora kroz nju na parametre adsorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$  u koloni, a na osnovu prethodnih konstatacija, moguće je predvideti ponašanje sistema za prečišćavanje i pri uslovima promene koncentracije bakra. Naime, ukoliko se usvoji da je kapacitet u tački proboja oko  $9,8 \text{ mg g}^{-1}$ , a u tački zasićenja oko  $11,9 \text{ mg g}^{-1}$ , poznavajući vrednost protoka od  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  i visinu nasutog sloja od  $4,0 \text{ cm}$ , mogu se izvršiti matematički proračuni za različite početne koncentracije bakra u otpadnoj vodi i na taj način predvideti vreme nakon kojeg dolazi do proboja i zasićenja u sistemu. Na Slici 59 su punom linijom prikazane eksperimentalne a isprekidanom linijom računski predviđene vrednosti.



**Slika 59.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim početnim koncentracijama rastvora izraženo u odnosu na ukupno vreme trajanja procesa

Sa povećanjem početne koncentracije bakra u rastvoru koji se prečišćava ranije se dostiže tačka proboja i smanjuje se ukupan broj volumena (Slika 59 i 60). To znači da sa povećanjem vrednosti ovog parametra zeolit se brži zasiti. Vrednosti ukupnog kapaciteta u tački proboja i zasićenja ostaju približno iste, s tim što sa povećanjem početne koncentracije blago opada kapacitet adsorpcije bakra u tački proboja ali se ukupan kapacitet u tački zasićenja povećava (Tabela 15). Ta promena  $q_p$  i  $q_z$  nije od velikog značaja jer se uporednom analizom eksperimentalnih rezultata i računski očekivanih vrednosti, zapaža visok stepen poklapanja ovih krivih, naročito pri višem ulaznom sadržaju. Ovo je od velikog značaja sa aspekta analognog preslikavanja ostvarenih laboratorijskih saznanja na poluindustrijske i industrijske uslove. Poznavajući kinetičke karakteristike kontinualnog sistema moguće je uslove prečišćavanja prilagoditi ulaznim parametrima, tj. ostvariti željeni kvalitet prečišćene vode iz sistema bez obzira na varijacije u sadržaju ili količini vode koja treba da se prečisti na ulazu u sistem.



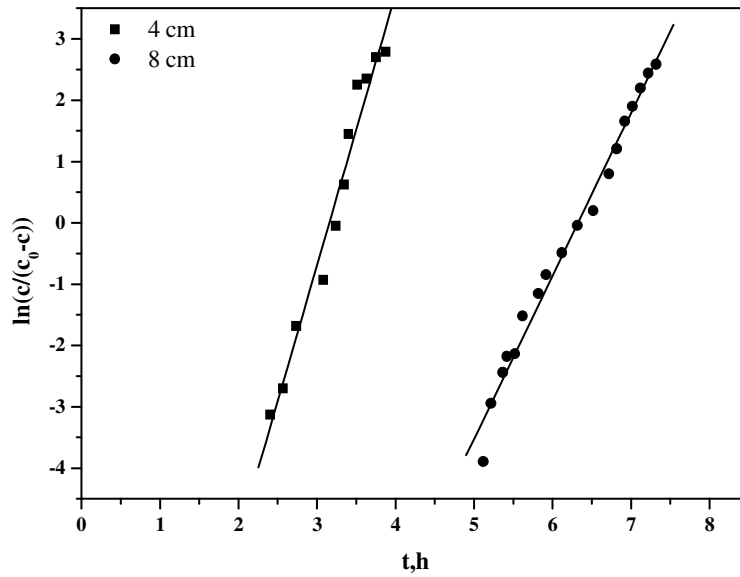
**Slika 60.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim početnim koncentracijama rastvora izraženo u odnosu na broj volumena

- *Primena Yoon-Nelson modela kinetike na sistem u koloni*

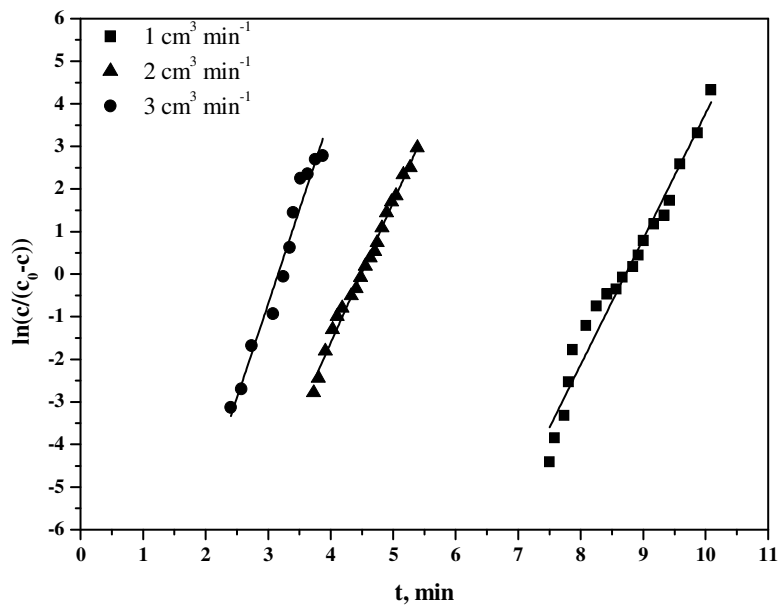
Dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani primenom Yoon-Nelson modela kinetike. U Tabeli 16 su prikazane vrednosti parametara dobijenih primenom ovog modela a na Slikama 61-63 je dat i njihov grafički prikaz.

Iz Tabele 16 se može primetiti da je postignuto zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih podataka sa Yoon-Nelson modelom i da se proračunate vrednosti u velikoj meri poklapaju sa eksperimentalnim.

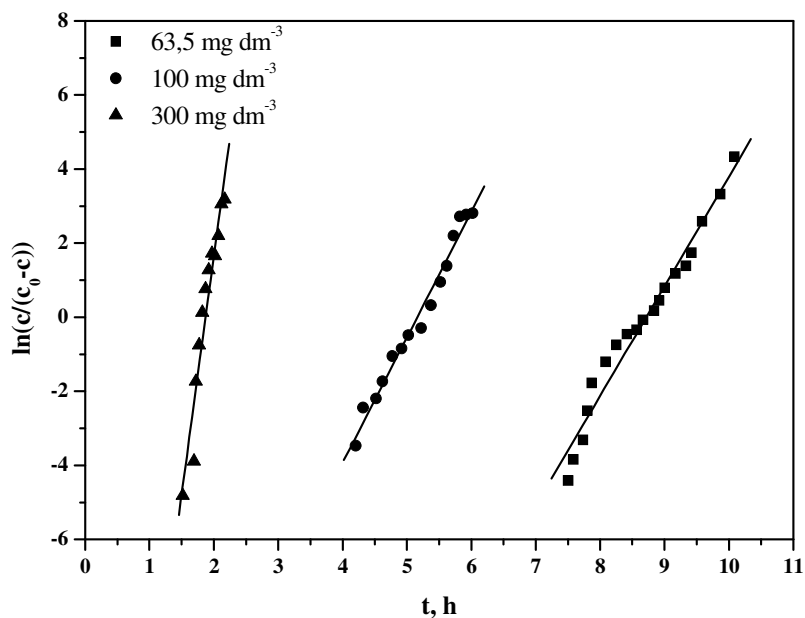




Slika 61. Yoon-Nelson model za različite visine nasutog sloja



Slika 62. Yoon-Nelson model za različite protoke



**Slika 63.** Yoon-Nelson model pri različitim početnim koncentracijama bakra u rastvoru

**Tabela 16.** Parametri Yoon-Nelsonovog modela

$C_0$ mg dm <sup>-3</sup>	Q cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	h cm	R <sup>2</sup>	K <sub>YN</sub> h <sup>-1</sup>	τ h	τ <sub>exp</sub> h
63,5	3	8	0,993	2,659	6,326	6,332
63,5	3	4	0,996	4,424	3,160	3,241
63,5	2	4	0,992	3,309	4,489	4,506
63,5	1	4	0,984	2,954	8,721	8,643
100,0	1	4	0,990	3,390	5,160	5,265
300,0	1	4	0,962	12,850	1,638	1,786

Na osnovu dobijenih parametara može se konstatovati da brzina procesa u najvećoj meri zavisi od koncentracije bakra u rastvoru jer Yoon-Nelson konstanta brzine proporcionalno raste sa povećanjem početne koncentracije.

Sivakumar i Palanisami <sup>195</sup>, kao i Nwabanne i Igbokwe <sup>196</sup> u svom radu smatraju da se sa povećanjem koncentracije bakra u rastvoru povećava i takmičenje između jona bakra za adsorpciona mesta i da to rezultuje povećanjem brzine reakcije. Na osnovu rezultata dobijenih u diskontinualnim uslovima gde je konstanta brzine obrnuto proporcionalna porastu koncentracije bakra kao što je objašnjeno u poglavlju 4.2.2.1, može se pretpostaviti da zaključak koji je izvela ova grupa naučnika, na osnovu mišljenja autora teze, nije u potpunosti ispravan. Za razliku od diskontinualnih, u kontinualnim sistemima rastvor stalno dolazi u kontakt sa svežim adsorbentom tj. zeolitom kome su slobodna sva katjonska mesta. To znači da sa povećanjem koncentracije rastvora raste gradijent koncentracije koji predstavlja pokretačku silu za adsorpciju a anulira se efekat ometanja kao i zauzetosti katjonskih mesta.

Sa povećanjem protoka blago raste i Yoon-Nelson konstanta brzine. Vukojević-Medvidović i saradnici <sup>197</sup> smatraju da pri većim brzinama joni bakra lakše savladavaju otpor prenosu mase koji se javlja stvaranjem filma na površini zeolita. Usled toga povećanjem protoka se povećava i brzina reakcije. Smanjenje vremena  $\tau$  sa povećanjem protoka ukazuje da pod tim uslovima brže dolazi do zasićenja zeolita.

Sa povećanjem visine sloja zeolita takođe dolazi do promena u vrednostima Yoon-Nelson parametara. Iz jednačine 45 se zapaža da  $K_{YN}$  i  $\tau$  stoje u obrnuto proporcionalnom odnosu. Upravo iz tog razloga, sa povećanjem visine sloja produžava se vreme prolaska jona bakra kroz sloj adsorbenta što dovodi do smanjenja vrednosti konstante  $K_{YN}$ .

#### *4.2.3.3 Sistemi za kontinualno prečišćavanje-bazeni*

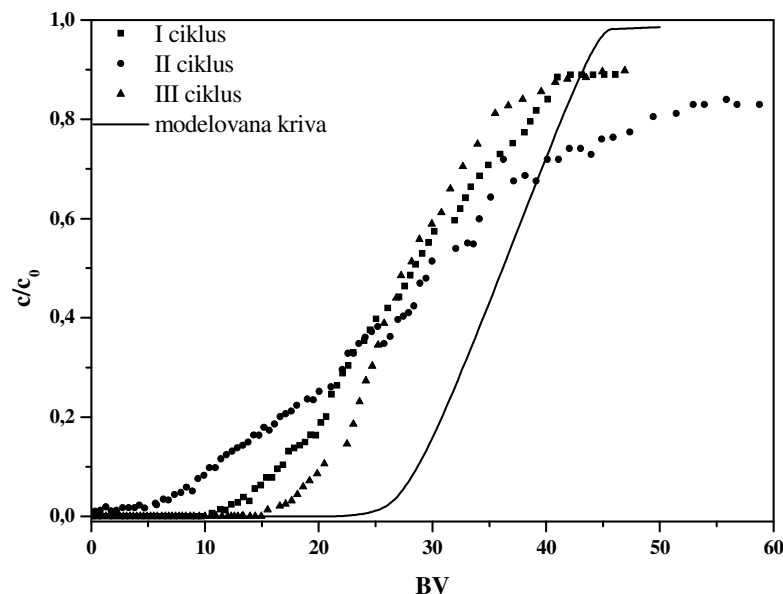
Za prečišćavanje velikih količina rudničkih otpadnih voda u realnim sistemima, prednost moraju imati kontinualni sistemi za prečišćavanje koji su jednostavne konstrukcije i što jednostavniji sa aspekta vođenja procesa i kontrole i regulacije osnovnih parametara prečišćavanja. U tom pogledu, za primenu u industrijskim uslovima, kao mnogo prihvatljivije rešenje od kolona nameću se bazeni sa filterskom ispunom u kojima je uspostavljen kontinualni protok otpadne vode. Time se ostvaruje

znatno veći kapacitet prerade otpadnih voda, a drastično smanjuju investicioni troškovi i troškovi održavanja. To je vrlo bitno sa tehno-ekonomskog aspekta i ide u prilog primeni ovog postupka na industrijskom nivou.

Logično je bilo očekivati da će u laboratorijskim uslovima ovaj sistem za prečišćavanje biti manje efikasan od procesa prečišćavanja u koloni. U sistemu gde je osnova filterske ispune mnogo veća u odnosu na visinu sloja zeolita (suprotno od uslova u koloni), otpadna voda pređe kraći put kroz zonu gde se prečišćava čime se smanjuje vreme kontakta otpadne vode i adsorbenta. Na taj način se smanjuje i verovatnoća uklanjanja jona bakra iz otpadne vode. Npr., kada bi količinu adsorbenta koja je korišćena za testove, sa visinom sloja od 5,7 cm prebacili u kolonu u kojoj bi odnos prečnika i visine bio isti kao i u eksperimentima u koloni, visina nasutog sloja bi iznosila 26,7 cm, čime se dobija skoro 5 puta duži sloj filtera kroz koji otpadna voda prolazi i ostvaruje se kontakt između otpadne vode i adsorbenta.

Još jedan od razloga slabije efikasnosti procesa prečišćavanja u sistemu tipa bazena, predstavlja način doziranja otpadne vode. Naime, uvođenje otpadne vode u sistem za prečišćavanje vršeno je na taj način da je nemoguće izvršiti distribuciju po uglovima suda sa filterskom ispunom i na taj način se stvaraju tzv. „mrtve zone“ u kojima je protok otpadne vode bio manji nego na ostatku filterskog sloja. Samim tim, deo filterske ispune od zeolita nije bio u potpunosti uključen u proces prečišćavanja što se odrazilo na efikasnost procesa.

Ostvareni rezultati su prikazani na Slici 64. Punom linijom je prikazana kriva koja bi se dobila u slučaju da je pod istim ispitivanim uslovima eksperiment odrađen u koloni.



**Slika 64.** Kriva proboja uklanjanja jona bakra iz rastvora u toku I, II i III radnog ciklusa pod istim uslovima

**Tabela 17.** Eksperimentalni uslovi pod kojima su izvođeni opiti i vrednosti dobijenih parametara iz krive proboja

$C_0$	$Q$	$v$	$h$	$\tau$	$q_p$	$q_z$	$h_{zp}$	$\eta$
$\text{mg dm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$\text{cm min}^{-1}$	cm	min	$\text{mg g}^{-1}$	$\text{mg g}^{-1}$	cm	%
300	33	0,18	5,7	30	6,35	10,22	4,2	62,1

#### 4.2.3.4 Sistemi za kontinualno prečišćavanje u koloni sa recirkulacijom

Rezultati dobijeni ispitivanjem kinetike adsorpcije bakra u šaržnim uslovima ukazuju na veliku brzinu reakcije tokom procesa prečišćavanja. Naime, već nakon prvog minuta procesa prečišćavanja adsorbuje se čak 55-65% od ukupne količine bakra koja se adsorbuje do kraja reakcije. Međutim, tom prilikom se ostvaruje niži adsorpcioni kapacitet zeolita u odnosu na rezultate dobijene prilikom prečišćavanja u koloni.

U cilju ostvarivanja zadovoljavajućih efekta prečišćavanja u koloni u odnosu na početne uslove, neophodno je omogućiti optimalno vreme kontakta vode koja se prečišćava sa filterskim punjenjem. To može u velikoj meri usporiti proces prečišćavanja, naročito u slučajevima kada se radi o prečišćavanju voda u industrijskim sistemima velikih kapaciteta. Povećanjem protoka otpadne vode kroz filter smanjuje se verovatnoća izdvajanja jona bakra tj. efikasnost prečišćavanja.

Na osnovu prethodnih zapažanja javlja se potreba za iznalaženje rešenja za sistemima u kojima bi se ostvarivao kontinualan proces prečišćavanja otpadne vode sa većom brzinom protoka kroz sistem. Kao jedno od mogućih rešenja nameće se sistem sa recirkulacijom koji je osmišljen tako da se postigne adsorpcioni kapacitet uklanjanja jona bakra kao u koloni a da istovremeno voda protiče kroz filterski sloj mnogo većom brzinom nego što je to uobičajeno za procese u koloni. Naime, recirkulacijom se u sistemu za prečišćavanje ostvaruje višestruki kontakt jona bakra i čestica zeolita jer se rastvor više puta vraća na početak procesa. Time se povećava verovatnoća uklanjanja jona bakra iz otpadne vode koji nisu reagovali u prethodnom ciklusu a samim tim se omogućava ubrzavanje protoka otpadne vode kroz filter što povoljno utiče na ukupne efekte prečišćavanja.

U okviru eksperimenata u koloni sa recirkulacijom, ispitivan je uticaj početne koncentracije rastvora, protoka, količine rastvora i prečnika kolone, kao što je prikazano u Tabeli 18.

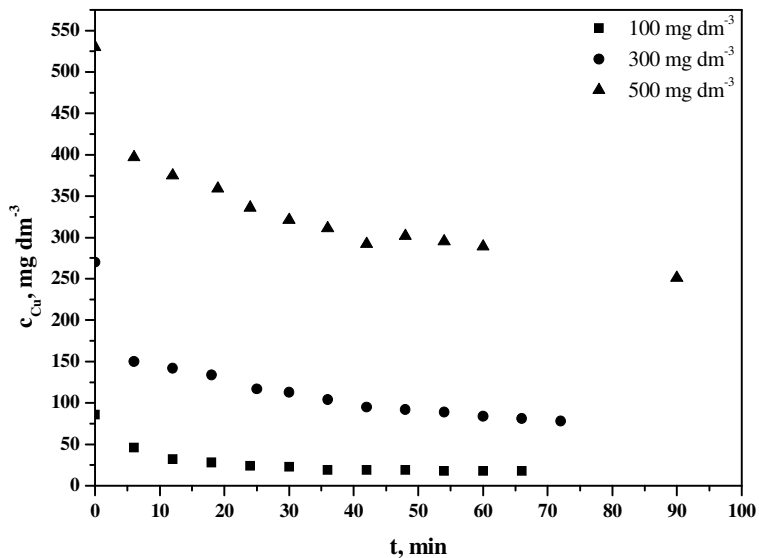
**Tabela 18.** Eksperimentalni uslovi pod kojima su izvođeni opiti i vrednosti dobijenih adsorpcionih kapaciteta

Br	$C_0$ , mg dm <sup>-3</sup>	Q, dm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	v, cm min <sup>-1</sup>	h, cm	d <sub>k</sub> , cm	τ, s	V <sub>cr</sub> , dm <sup>3</sup>	q, mg g <sup>-1</sup>
1	<b>100,0</b>	100	60	15	6,0	15	10	1,943
2	<b>300,0</b>	100	60	15	6,0	15	10	5,486
3	<b>500,0</b>	100	60	15	6,0	15	10	7,971
4	100,0	<b>200</b>	120	15	6,0	7,5	10	2,102
5	100,0	<b>350</b>	210	15	6,0	4,3	10	2,028
6	100,0	100	60	15	6,0	15	<b>30</b>	6,771
7	300,0	100	60	15	6,0	15	<b>30</b>	9,773
8	500,0	100	60	15	6,0	15	<b>30</b>	10,971
9	100,0	100	105	27	<b>4,5</b>	15	10	2,560
10	300,0	100	105	27	<b>4,5</b>	15	10	6,229
11	500,0	100	105	27	<b>4,5</b>	15	10	8,601
12	100,0	100	369	93	<b>2,4</b>	15	10	2,626
13	300,0	100	369	93	<b>2,4</b>	15	10	7,224
14	500,0	100	369	93	<b>2,4</b>	15	10	9,429

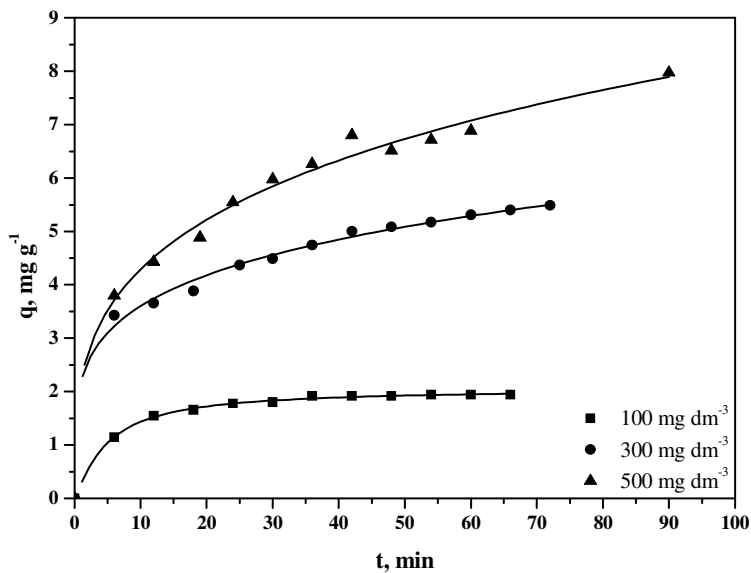
- *Uticaoj početne koncentracije Cu(II) u rastvoru*

Sistem sa recirkulacijom bez obzira što je u koloni i što podrazumeva kontinualan protok, može da se analizira na isti način kao i šaržni sistemi jer je sve vreme konstantna količina rastvora u kontaktu sa konstantnom količinom adsorbenta. Iz tog razloga ostvareni eksperimentalni rezultati su obrađeni primenom Hoovim modelom kinetike, koji je i u slučaju kontinualnih sistema pokazao najbolje slaganje.

Uticaoj početne koncentracije jona bakra je grafički prikazan na Slici 65. Analizom dobijenih rezultata dolazi se do sličnih zaključaka kao u i slučaju eksperimenata u diskontinualnim uslovima. Sa porastom početne koncentracije smanjuju se efekti prečišćavanja ali se povećava ukupna količina adsorbovanog bakra.



(a)



(b)

**Slika 65.** Krive kinetike adsorpcije jona bakra u kontinualnim sistemima sa recirkulacijom pri različitim početnim koncentracijama jona bakra u rastvoru



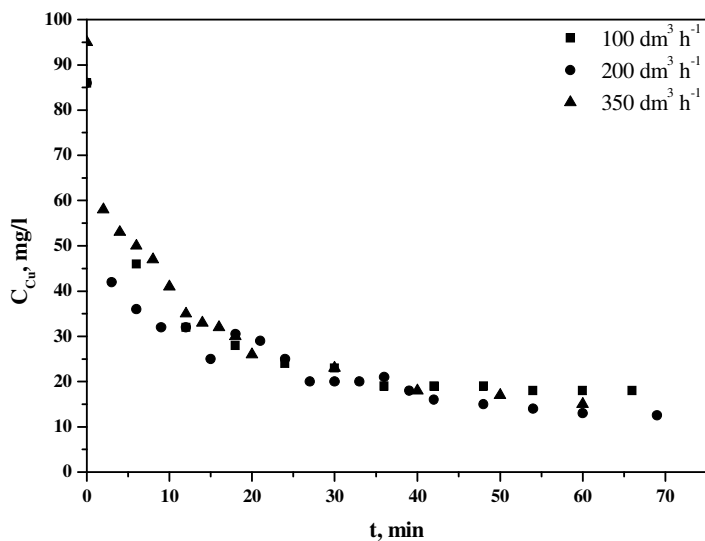
Ono što je interesantno prilikom analize ovih rezultata je činjenica da se u ovim eksperimentima koristila frakcija zeolita 2-3 mm i da su postignuti bolji efekti prečišćavanja nego u šaržnom sistemu u kojem je, pri tome, korišćena znatno sitnija frakcija (-0,43 $\mu$ m i 0,6-0,8 mm). Primena ovako sitnih frakcija zeolita prilično otežava manipulaciju jer se čestice adsorbenta teško razdvajaju iz reakcione smeše nakon prečišćavanja. Krupnije frakcije nisu primenjivane u eksperimentima u šaržnim uslovima jer efikasnost ovakvih sistema direktno zavisi od kvaliteta mešanja koji utiču na broj sudara i kontakata koji se ostvaruju između čestica adsorbenta i adsorbata. Kako zeoliti spadaju u materijale koji se lako usitnjavaju prilikom mešanja, tom prilikom neminovno dolazi i do promene granulo sastava u određenoj meri. Usled toga, primenom krupnijih čestica zeolita u agitacionim sistemima za prečišćavanje dolazi do njihovog raspadanja na sitnije frakcije što opet otežava razdvajanje faza nakon prečišćavanja. Pored toga treba imati u vidu da bi se promena krupnoće šarže zeolita tokom procesa odrazila i na rezultate sa aspekta specifične površine adsorbenta.

U sistemima sa recirkulacijom se mešanje obezbeđuje kontinualnim protokom kroz nasuti sloj i na taj način se usitnjavanje čak i krupnijih čestica svodi na zanemarljiv nivo. S obzirom da su u kontinualnom sistemu sa recirkulacijom postignuti zapaženiji efekti prečišćavanja i viši adsorpcioni kapacitet upućuje na zaključak da se na ovaj način postiže bolji kontakt između čestica adsorbenta i adsorbata nego što je to slučaj kod diskontinualnih agitacionih procesa u šaržnom sistemu.

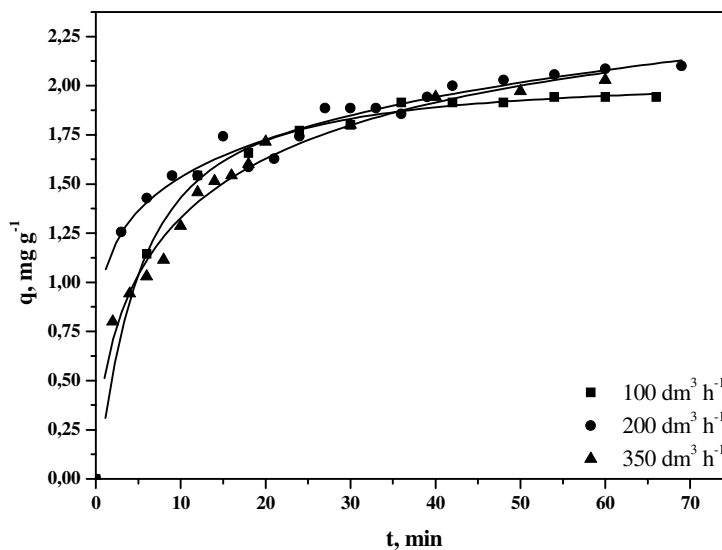
- *Uticao protoka*

Promena protoka u ovakvim sistemu, suštinski ne utiče na efekte prečišćavanja (Slika 66). Naime, povećanjem protoka vode koja se prečišćava kroz sistem sa recirkulacijom tokom jednog radnog ciklusa, smanjuje se vreme kontakta između adsorbenta i adsorbata i verovatnoća uklanjanja jona bakra. Uzimajući u obzir činjenicu da efikasnost prečišćavanja direktno zavisi od vremena i kvaliteta kontakta između čestica adsorbenta i adsorbata, jasno je da se sa povećanjem brzine protoka mora sprovesti veći broj recirkulativnih radnih ciklusa kako ne bi došlo do promene efekata prečišćavanja. Međutim, posmatrano kroz parametar ukupnog vremena prečišćavanja, tokom istog

vremenskog intervala zahvaljujući većem broju radnih ciklusa ostvaruju se isti efekti prečišćavanja kao i u slučaju prečišćavanja sa sporijim protokom a manjim brojem radnih ciklusa, za ispitivane uslove prečišćavanja.



(a)



(b)

**Slika 66.** Krive kinetike adsorpcije jona bakra u kontinualnim sistemima sa recirkulacijom pri različitim protocima

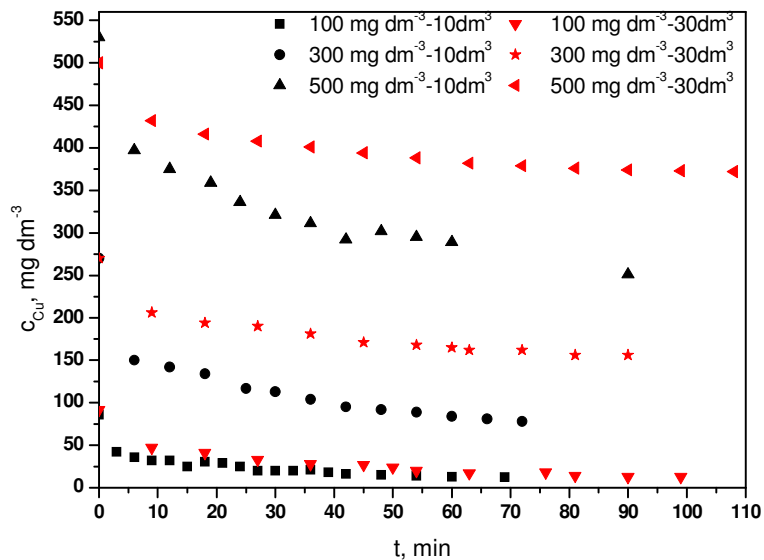
- *Uticaoj količine rastvora koji cirkuliše*

Kako bi rezultati u ovakvom sistemu bili uporedivi sa rezultatima dobijenim ispitivanjem u šaržnim uslovima, sa aspekta istog odnosa čvrsta faza:tečna faza, urađen je niz eksperimenata sa količinom vode koja odgovara sadržaju čvrste faze od  $10 \text{ g Cl}$   $\text{dm}^{-3}$ . Dobijeni rezultati su prikazani na Slici 67.

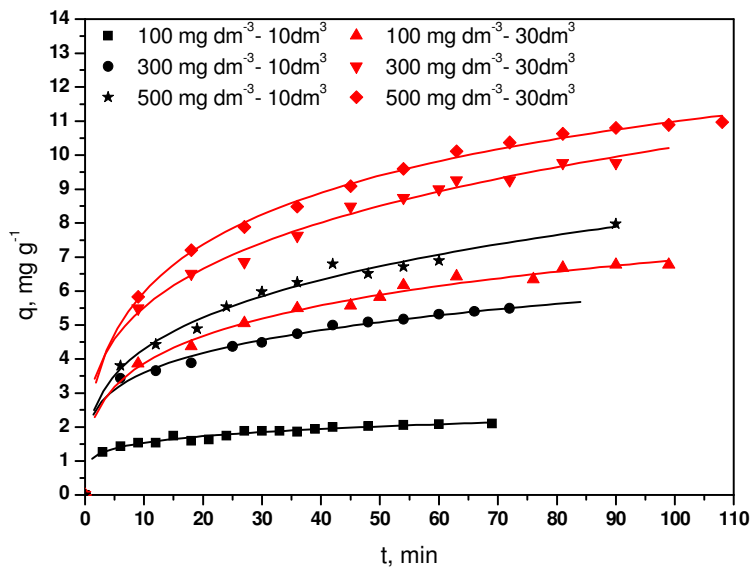
Pri početnoj koncentraciji rastvora od  $100 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ dm}^3$ , postižu se potpuno isti efekti prečišćavanja kao i u slučaju manje količine vodenog rastvora. Povećanjem početne koncentracije smanjuju se efekti prečišćavanja u odnosu na eksperimente sa 3 puta manjom količinom rastvora. Međutim, vrednost adsorpcionih kapaciteta je daleko veća.

U svim dosadašnjim eksperimentima, a naročito pri ispitivanim uslovima, nedvosmisleno se ističe činjenica da se prilikom prvog radnog ciklusa adsorbuje najveća količina  $\text{Cu}^{2+}$  jona. To znači da u toku procesa adsorpcije, prilikom čega dolazi do prenosa masa, osnovnu ulogu igra postojanje gradijenta koncentracije tj. što viši stepen razlike u vrednostima koncentracija između površina gde se taj prenos odvija.

U toku prvog radnog ciklusa, sadržaj  $\text{Cu}^{2+}$  jona u rastvoru je najveća a filterska ispuna u potpunosti funkcionalna jer su sva katjonska mesta u zeolitu slobodna i dostupna za izmenu čime je ostvarena velika razlika u gradijentu koncentracije. To predstavlja jaku pogonsku silu za otpočinjanje reakcije tj. procesa adsorpcije. Već nakon prvog radnog ciklusa, određeni broj katjonskih mesta je zauzet, takođe smanjen je ulazni sadržaj jona bakra u otpadnoj vodi što dovodi do smanjenja razlike u gradijentu koncentracije tj. do opadanja pogonske sile za adsorpciju. U toku prvog radnog ciklusa se adsorbuje više od 50% od ukupne količine adsorbovanog bakra dok pri svakom narednom radnom ciklusu efikasnost opada po određenom principu.



(a)



(b)

**Slika 67.** Krive kinetike adsorpcije jona bakra u kontinualnim sistemima sa recirkulacijom pri različitim količina i početnoj koncentraciji rastvora

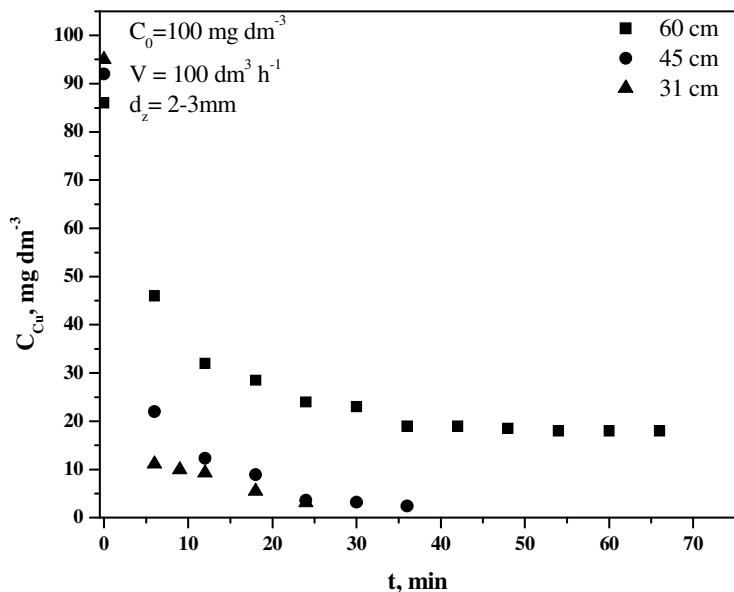
- *Uticaoj prečnika kolone*

U prethodnim eksperimentima u koloni bez recirkulacije je utvrđeno da se sa porastom visine sloja filtera povećava količina vode koja može da se prečisti tj. količina jona bakra koju adsorbent može da primi.

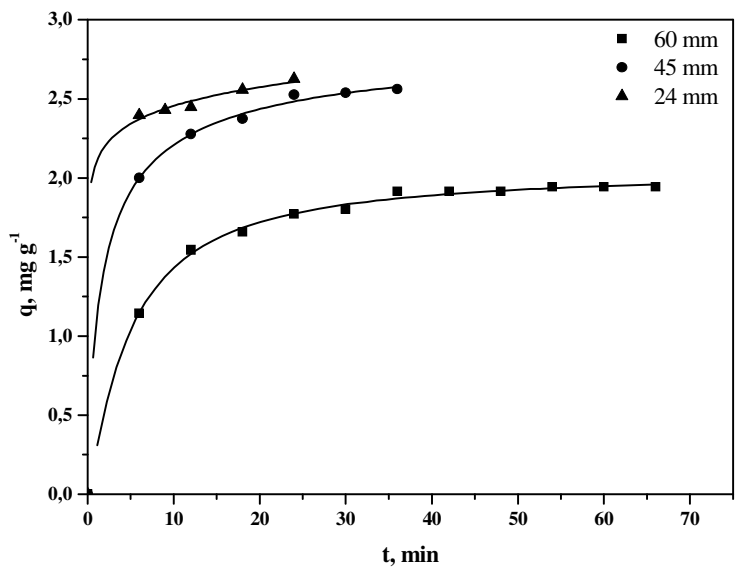
Tokom ispitivanja, kao jedan od interesantnijih fenomena koji zavređuje pažnju sa aspekta detaljnijeg proučavanja nameće se odnos prečnika kolone i visine nasutog sloja, pri konstantnim ostalim eksperimentalnim uslovima i količini adsorbenta. U svrhu preciznijeg definisanja uticaja pomenutog fenomena na efekte prečišćavanja izvršene su serije laboratorijskih eksperimenata u kolonama sa različitim prečnicima i to:  $D=60$  mm,  $D=45$  mm i  $D=24$  mm. Tom prilikom, parametri kao što su početna koncentracija jona bakra u otpadnoj vodi i količina adsorbenta u filterskoj ispuni, održavani su na konstantnoj vrednosti. Ostvareni rezultati su prikazani grafički na Slikama 80-85.

Sa smanjenjem prečnika kolone raste visina nasutog sloja zeolita tj. filterske ispune u koloni a samim tim i pređeni put adsorbata kroz adsorbent. Usled toga, za istu količinu adsorbenta, sa smanjenjem prečnika kolone povećava se adsorpcioni kapacitet zeolita i raste efikasnost prečišćavanja. Na Slikama 68b, 69b i 70b su prikazani odnosi kapaciteta adsorpcije bakra za sve tri ispitivane vrednosti polaznog sadržaja bakra u rastvoru i prečnika kolone tj. filterskog sloja. Jasno se može zapaziti da sa porastom sadržaja jona bakra u rastvoru smanjuje se razlika u efikasnosti u zavisnosti od prečnika kolone. Tačnije, pri nižem sadržaju bakra pomenuta zavisnost je izraženija tako da se uticaoj dimenzija kolone na efikasnost prečišćavanja, u tim slučajevima, posebno mora uzeti u obzir.

Takođe, prema ostvarenim rezultatima može se konstatovati da je razlika u efikasnosti kolona prečnika 24 i 45 cm neznatna i da se za isto vreme postižu skoro identični efekti prečišćavanja. U tom pogledu, iznalaženje optimalnog rešenja za primenu ovog procesa trebalo bi posmatrati i sa aspekta konstruktivnih karakteristika. Ukoliko promena prečnika kolone nema većeg značaja za efikasno odvijanje procesa prečišćavanja, treba težiti njenoj što manjoj visini radi jednostavnije konstrukcije i manipulacije.

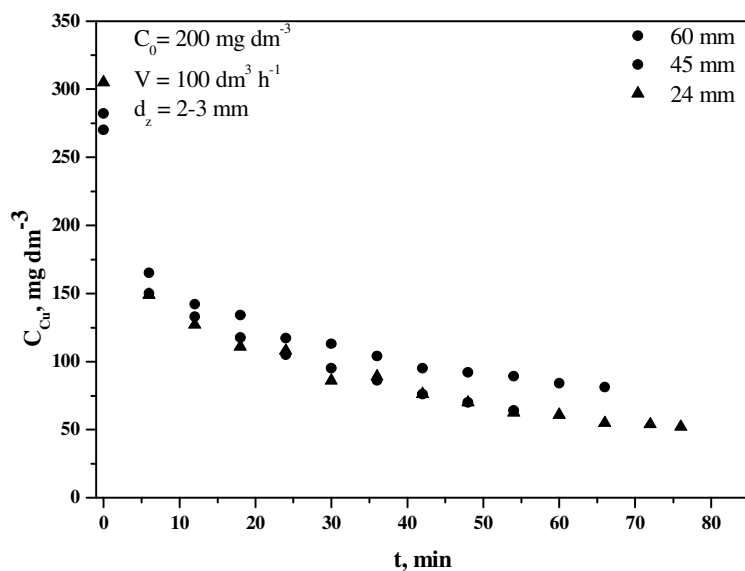


(a)

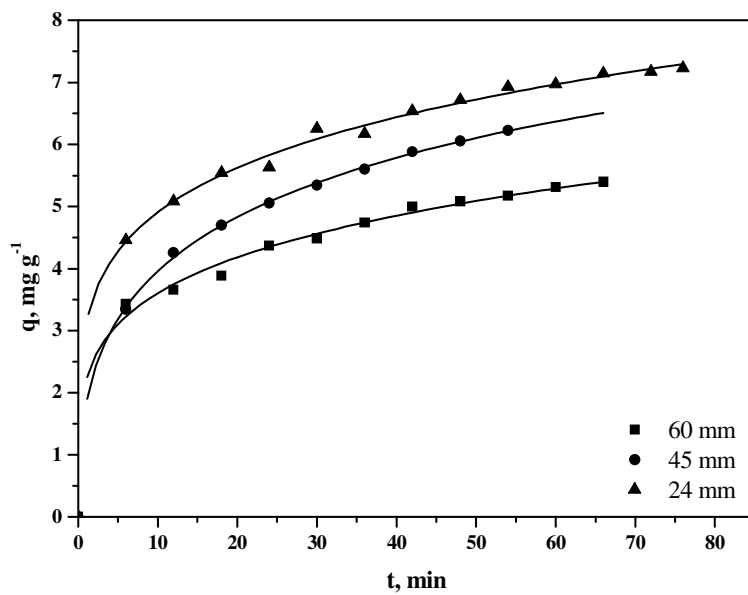


(b)

**Slika 68.** Krive kinetike adsorpcije jona bakra u kontinualnim sistemima sa recirkulacijom pri različitim prečnicima kolona,  $c_0=100 \text{ mg dm}^{-3}$

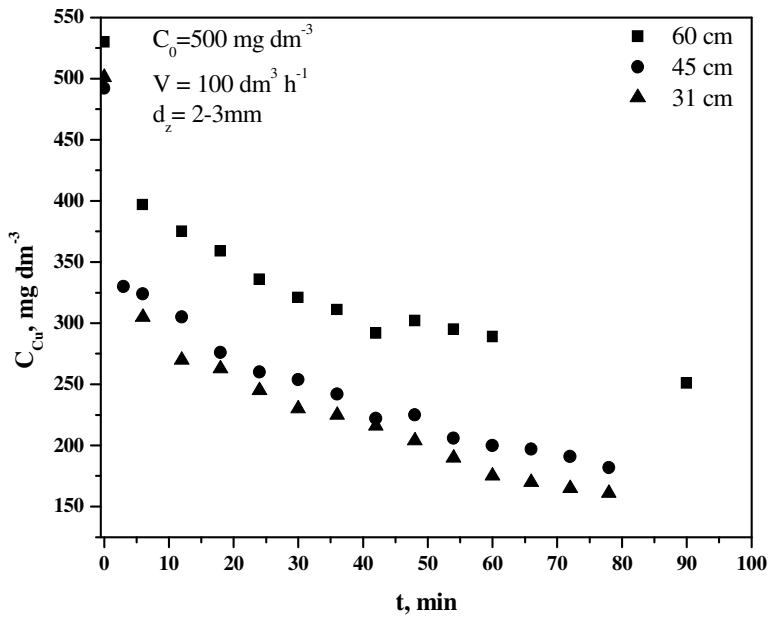


(a)

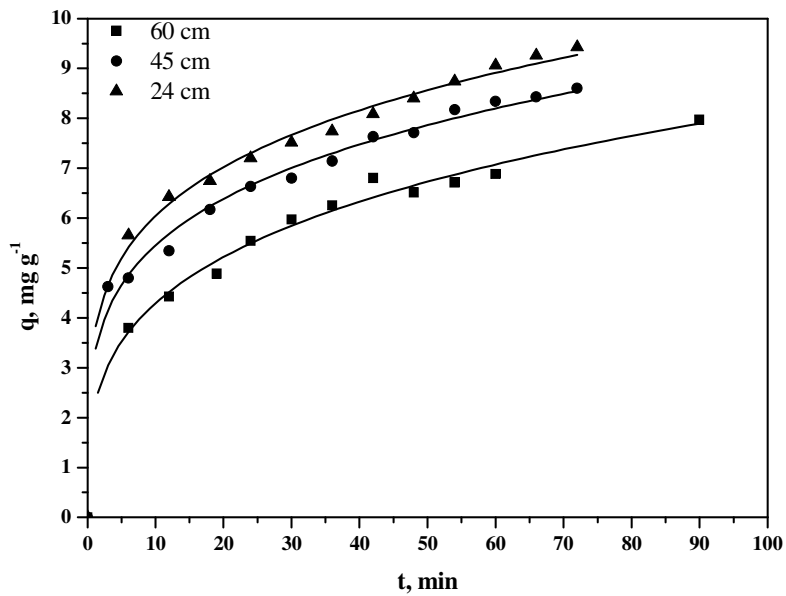


(b)

**Slika 69.** Krive kinetike adsorpcije jona bakra u kontinualnim sistemima sa recirkulacijom pri različitim prečnicima kolona,  $c_0=300\ mg\ dm^{-3}$



(a)



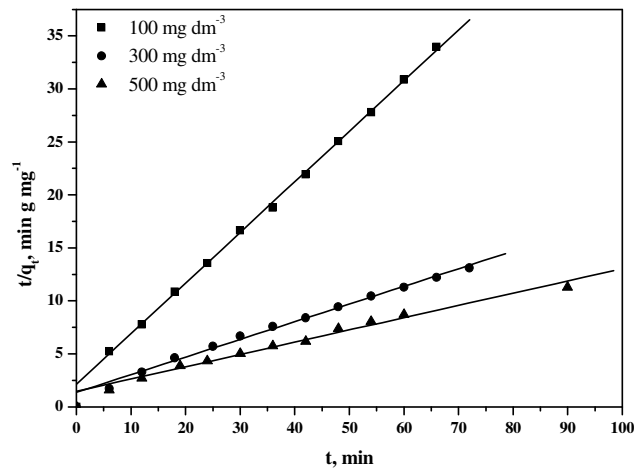
(b)

**Slika 70.** Krive kinetike adsorpcije jona bakra u kontinualnim sistemima sa recirkulacijom pri različitim prečnicima kolona,  $c_0=500 \text{ mg dm}^{-3}$

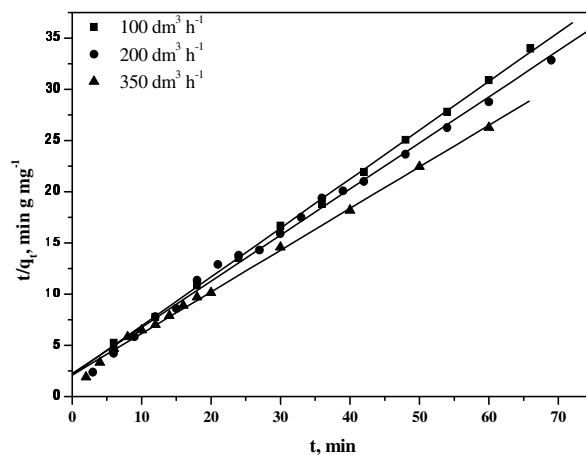


- *Primena Hoovog modela kinetike na sistem u koloni sa recirkulacijom*

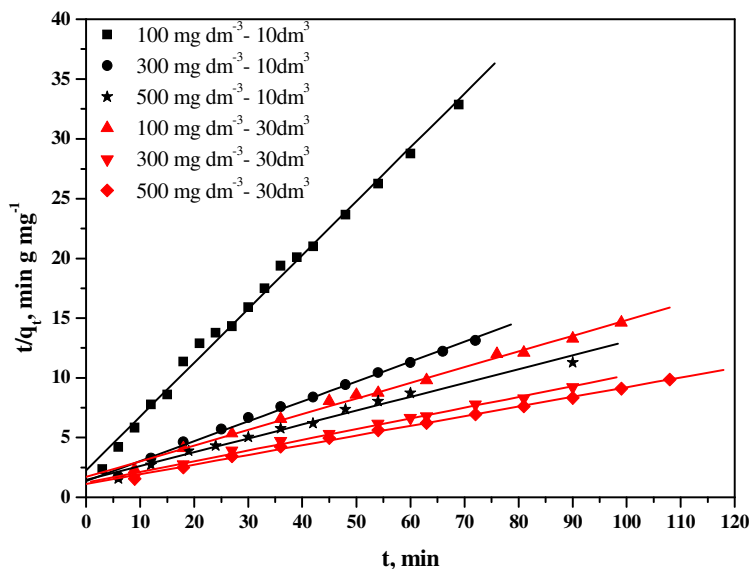
Rezultati koji su dobijeni tokom eksperimenata na koloni sa recirkulacijom su obrađeni svim dostupnim kinetičkim modelima i najviši stepen korelacije tj. najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,993-1,000$ ) je postignuto primenom Hoovog modela pseudo drugog reda. Grafički prikaz prethodno navedenog je dat na Slikama 71-76 a parametri kinetike su prikazani u Tabeli 19.



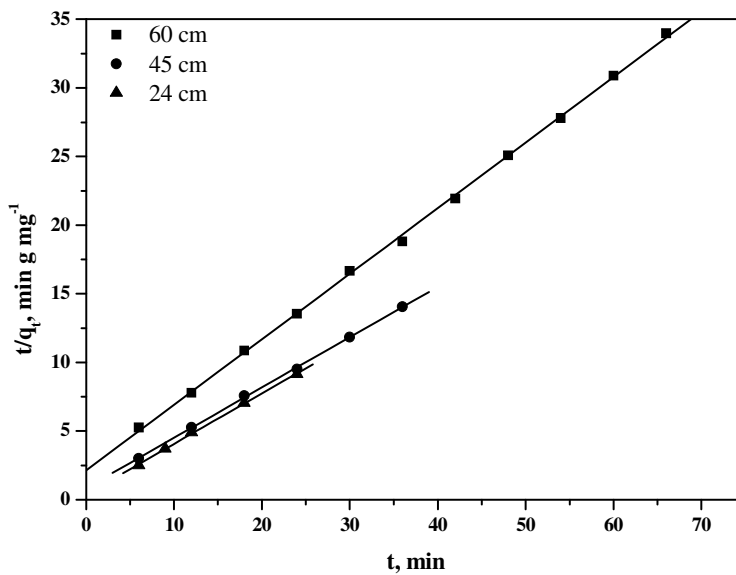
**Slika 71.** Hoov model kinetike primenjen na eksperimentalne rezultate dobijene ispitivanjem uticaja početne koncentracije bakra u koloni sa recirkulacijom



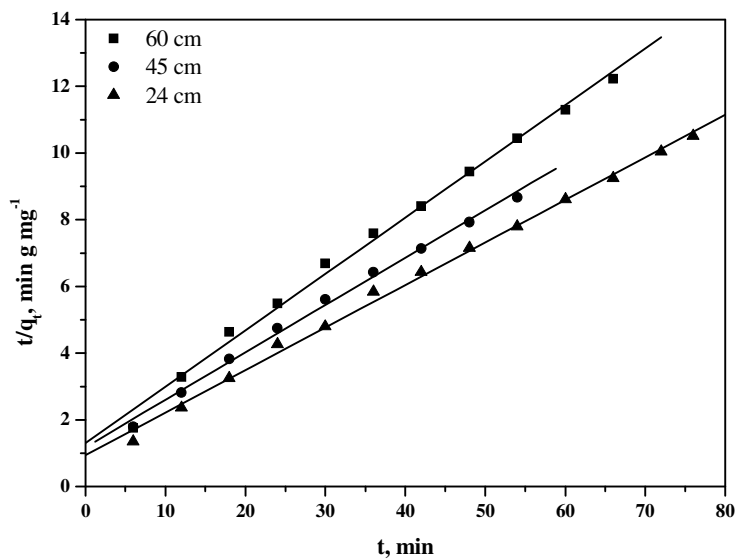
**Slika 72.** Hoov model kinetike primenjen na eksperimentalne rezultate dobijene ispitivanjem uticaja protoka u koloni sa recirkulacijom



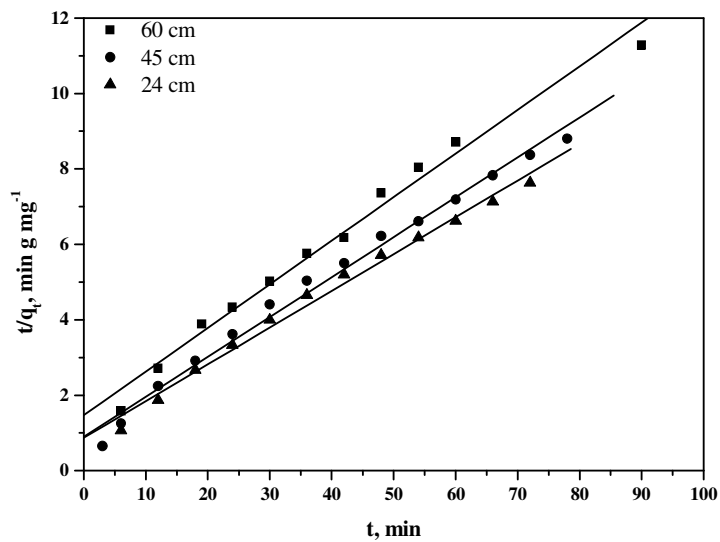
**Slika 73.** Hoov model kinetike primenjen na eksperimentalne rezultate dobijene ispitivanjem uticaja različitih količina i sadržaja bakra u koloni sa recirkulacijom



**Slika 74.** Hoov model kinetike primenjen na eksperimentalne rezultate dobijene ispitivanjem uticaja prečnika kolone u sistemu sa recirkulacijom,  $c_0=100$  mg dm<sup>-3</sup>



**Slika 75.** Hoov model kinetike primenjen na eksperimentalne rezultate dobijene ispitivanjem uticaja različitih prečnika kolone u sistemu sa recirkulacijom,  $c_0=300 \text{ mg dm}^{-3}$



**Slika 76.** Hoov model kinetike primenjen na eksperimentalne rezultate dobijene ispitivanjem uticaja različitih prečnika kolone u sistemu sa recirkulacijom,  $c_0=500 \text{ mg dm}^{-3}$

Na osnovu prethodnih razmatranja i analize parametara koji utiču na kinetiku, definitivno se može konstatovati sledeće:

- Sa povećanjem početne koncentracije bakra smanjuje se konstanta brzine. Pošto se proces difuzije materije odigrava pod direktnim uticajem gradijenta koncentracije, logično je da sa porastom početnog sadržaja bakra u rastvoru raste i gradijent koncentracije, čime se povećava neuređenost sistema tj. entropija. Nivo neuređenosti sistema je osnovni faktor za otpočinjanje procesa i direktno utiče na dinamiku njegovog odvijanja tokom vremena. Dakle, gradijent koncentracije bakra u otpadnoj vodi u odnosu na adsorbent igra ključnu ulogu za definisanje brzine tj. kinetike procesa prečišćavanja. Na osnovu Fikovog zakona, difuzija materije je proporcionalna razlici u koncentraciji materije koja difunduje iz otpadne vode u adsorbent ali je suprotnog smera od smera porasta koncentracije. Na osnovu toga sledi da sa porastom koncentracije bakra u rastvoru opada brzina difuzije pa samim tim i konstanta brzine, koja direktno opisuje kinetiku procesu.
- Povećanje protoka nepovoljno utiče na proces difuzije. Naime, ova problematika bi, najpre, trebalo da se posmatra sa aspekta ostvarivanja neophodnog vremena kontakta između čestice adsorbenta i materije koja difunduje. Pošto se sa povećanjem protoka smanjuje vreme kontakta, dolazi do povećanja nivoa neuređenosti sistema usled haotičnijeg kretanja čestica i sve to neminovno rezultuje opadanjem konstante brzine.
- Povećanjem količine recirkulativnog rastvora u sistemu, takođe, dolazi do smanjenja konstante brzine sa povećanjem početnog sadržaja bakra. Međutim, ta razlika se sa smanjenjem količine recirkulativnog rastvora smanjuje u izvesnoj meri. Iz Tabele 24 se može zapaziti da se konstanta brzine pri visokom sadržaju bakra od  $500 \text{ mg dm}^{-3}$  zanemarljivo menja bez obzira na količinu rastvora koja cirkuliše.
- Smanjenje prečnika kolone a pri istim karakteristikama filterskog sloja, dovodi do porasta konstante brzine procesa samo pri nižim vrednostima početne koncentracije ( $100 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ ). Pri višim koncentracijama recirkulativnog rastvora ( $300 \text{ i } 500 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ ), vrednosti konstanti brzine skoro da se i ne razlikuju, za opseg vrednosti u kojima su vršena ispitivanja.

Na osnovu prethodnih konstatacija vezanih za testiranje Hoovog modela kinetike, za ispitivane uslove, može se zaključiti da promena početne koncentracije bakra u rastvoru ima najveći uticaj na kinetiku procesa. Samim tim ovaj parametar ima odlučujući uticaj na efikasnost procesa prečišćavanja. Detaljnijom analizom uticaja ovog parametra pri različitim uslovima ispitivanja, ustanovljeno je da se sistem za prečišćavanje ne ponaša isto pri višim i nižim vrednostima koncentracije jona bakra u rastvoru. Zbog toga, nivo njegovog uticaja na kinetiku nije isti pri njegovim različitim početnim vrednostima. Na osnovu toga, pri nižoj početnoj koncentraciji, parametri kao što su: protok, prečnik kolone i količina recirkulativnog rastvora, primetno utiču na promenu vrednosti konstante brzine. To znači da se pri nižoj koncentraciji bakra u rastvoru, koji se nalazi na nivou od oko  $100 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ , promenom ovih parametara može značajno promeniti tok i brzina procesa.

S druge strane, pri višim ispitivanim vrednostima početne koncentracije bakra u rastvoru (preko  $300 \text{ Cu}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ ) veće prisustvo  $\text{Cu}^{2+}$  jona ometa proces difuzije, utiče na neuređenost sistema i u takvim uslovima promena početnih parametara nema većeg uticaja na brzinu procesa. Ovaj zaključak se zasniva na činjenici da se, usled smanjenja međučestičnog prostora, mogućnosti kretanja čestica i većeg broja sudara, menjaju i hidrodinamički uslovi u kojima se odvija difuzija jona bakra. U pomenutim uslovima u sistemu za prečišćavanje bilo kakva promena jednog od ispitivanih parametara koji su malopre navedeni, ne dovodi do bitnije promene u uslovima za difuziju jona bakra pa se samim tim ne menja ni brzina procesa.

Dakle:

- ✓ U uslovima ispitivanja pri nižim vrednostima sadržaja bakra, promena početnih parametara procesa prečišćavanja igra značajnu ulogu za definisanje kinetike.
- ✓ Pri višem sadržaju jona bakra u rastvoru, promena parametara koji mogu da utiču na kinetiku, ne dovodi do bitnije promene same kinetike procesa.

**Tabela 19.** Osnovni parametri dobijeni primenom Hoovog modela pseudo drugog reda za ispitivane eksperimentalne uslove

Br	$C_0,$ $\text{mg dm}^{-3}$	$Q,$ $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$	$V_{cr},$ L	$d_k,$ cm	$R^2$	$q_e,$ $\text{mg g}^{-1}$	$k_{2h},$ $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
1	<b>100,0</b>	100	10	6,0	1,000	2,096	0,107
2	<b>300,0</b>	100	10	6,0	0,997	6,005	0,020
3	<b>500,0</b>	100	10	6,0	0,993	8,643	0,009
4	100,0	<b>200</b>	10	6,0	0,997	2,222	0,090
5	100,0	<b>350</b>	10	6,0	0,997	2,457	0,079
6	100,0	100	<b>30</b>	6,0	0,997	7,576	0,010
7	300,0	100	<b>30</b>	6,0	0,996	11,111	0,007
8	500,0	100	<b>30</b>	6,0	0,999	12,347	0,006
9	100,0	100	10	<b>4,5</b>	1,000	2,733	0,158
10	300,0	100	10	<b>4,5</b>	0,998	7,043	0,017
11	500,0	100	10	<b>4,5</b>	0,995	9,434	0,012
12	100,0	100	10	<b>2,4</b>	1,000	2,723	0,345
13	300,0	100	10	<b>2,4</b>	0,998	7,812	0,017
14	500,0	100	10	<b>2,4</b>	0,995	10,256	0,011

#### ***4.2.4 Regeneracija zeolita***

S obzirom da zeoliti poseduju svojstva katjonske izmene, moguće je da se nakon zasićenja tretiraju koncentrovanim rastvorom soli i na taj način istisnu joni bakra iz katjonskih mesta.

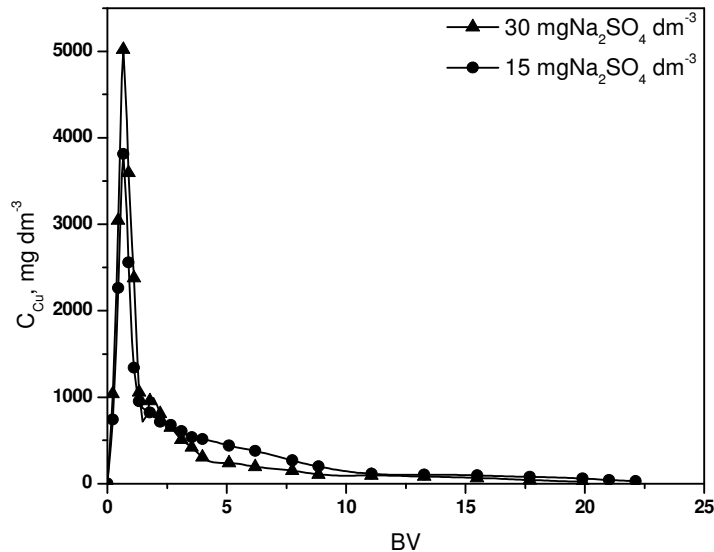
Regeneracija zeolita je ispitivana pod svim kontinualnim uslovima pod kojima je vršeno i ispitivanje adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona.

Regeneracija sistema u koloni bez recirkulacije je vršena pod potpuno identičnim uslovima kao i sam radni ciklus procesa prečišćavanja. Ispitivan je uticaj koncentracije  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tj.  $\text{Na}^+$  jona u regenerativnom rastvoru. Rezultati koji su ostvareni tokom ovih ispitivanja prikazani su na Slici 78.

Sa ovih dijagrama se jasno uočava da se primenom regenerativnog rastvora sa višom koncentracijom  $\text{Na}^+$  jona postiže viša koncentracija bakra na izlazu iz sistema za prečišćavanje kao i da je potrebna manja količina regenerativnog rastvora kako bi se filterska ispuna u potpunosti regenerisala. Primenom regenerativnog rastvora koncentracije  $30 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ dm}^{-3}$  u ovu svrhu, dostiže se maksimalna vrednost koncentracije bakra na izlazu od oko  $5000 \text{ mgCu dm}^{-3}$ , dok se primenom regenerativnog rastvora koncentracije  $15 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ dm}^{-3}$  dostiže maksimalna vrednost od oko  $3800 \text{ mg Cu dm}^{-3}$ .

Takođe, vrlo je bitno istaći da se primenom rastvora sa višom koncentracijom  $\text{Na}^+$  jona za regeneraciju zeolita koji je korišćen kao filter u procesu prečišćavanja, pored više koncentracije bakra u rastvoru, ista operacija obavlja sa manjom zapreminom nego što je to slučaj kada su niže vrednosti koncentracije regenerativnog rastvora.

Dakle, na osnovu ovih konstatacija može se zaključiti da se prednosti primene koncentrovanijeg rastvora za regeneraciju ogledaju, pre svega u višem sadržaju bakra na izlazu iz sistema za prečišćavanje i u smanjenju zapremine neophodne za proces regeneracije.



**Slika 78.** Kriva regeneracije sistema u koloni bez recirkulacije pri različitim koncentracijama regenerativnog rastvora

Proces regeneracija iskorišćenog zeolita iz filterske ispune nakon procesa prečišćavanja se vrši u cilju uklanjanja prethodno adsorbovanih jona bakra što se povoljno odražava na ekonomske efekte procesa. Na ovaj način se stvaraju uslovi za valorizaciju bakra iz otpadnih voda i nivo efikasnosti ovog postupka zahteva da se na ovu operaciju, kao fazu celokupnog procesa prečišćavanja, obrati posebna pažnja sa aspekta definisanja parametara od kojih ključnu ulogu igra koncentracija rastvora za regeneraciju.

Količina regenerisanog bakra u odnosu na količinu ukupno adsorbovanog bakra tokom procesa prečišćavanja, može da dostigne vrednost i od 95 % što ukazuje na činjenicu da se sistem za prečišćavanje, koji funkcioniše u pomenutim uslovima, može veoma efikasno regenerisati.

Kao primer efikasnosti sprovođenja postupka regeneracije zeolita nakon prečišćavanja po prethodno opisanom principu, treba istaći činjenicu da je za količinu prečišćene otpadne vode tokom 100 radnih ciklusa, sav adsorbovani bakar moguće regenerisati u potpunosti kroz samo 20 radnih ciklusa, pri čemu se već nakon 5 radnih ciklusa

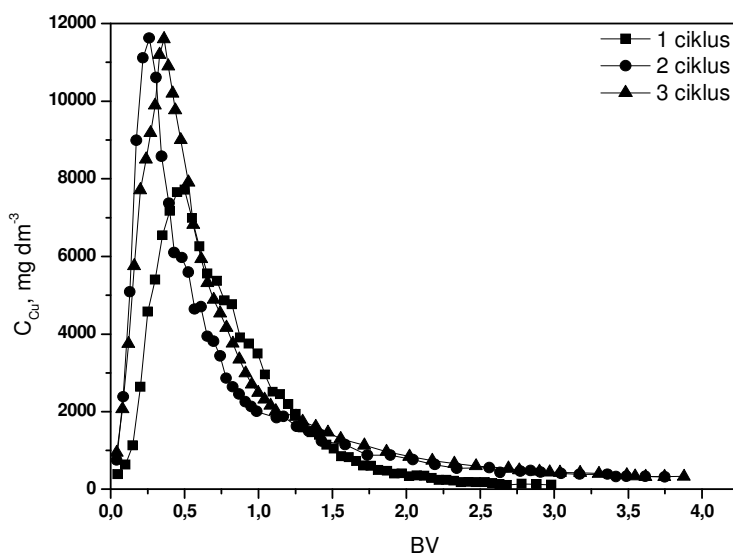


regeneriše najveća količina bakra. Dakle, značaj ovog postupka ogleda se kroz podatak da se adsorbovani bakar, u najvećoj meri, može regenerisati sa 20 puta manjom količinom regenerativnog rastvora u odnosu na količinu prečišćene vode, i na taj način izvršiti koncentracija bakra u rastvoru nakon regeneracije čime se stvaraju uslovi za njegov dalji tretman elektrohemijskim postupcima u cilju njegove valorizacije. Ako se problem rešavanja "plavih" rudničkih voda posmatra i sa ovog aspekta, tečni otpad postrojenja za preradu rude bakra se može tretirati i kao perspektivna tehnogena sirovina, što procesu prečišćavanja ovih otpadnih voda daje sasvim drugu dimenziju.

Regeneracija zeolita nakon kontinualnog procesa prečišćavanja u bazenu bez recirkulacije vršena je pod istim uslovima kao i sam proces prečišćavanja, s tim što je u sistem na ulazu doziran rastvor za regeneraciju. Na Slici 79 su prikazani rezultati procesa regeneracije nakon tri ciklusa adsorpcije. U prethodnom tekstu je objašnjeno zašto prilikom prvog ciklusa adsorpcije dolazi do smanjenja nivoa sorpcije jona bakra u odnosu na naredne cikluse. Iz tog razloga i proces regeneracije se nakon prvog ciklusa prečišćavanja odvija samo u onoj meri koliko je to moguće u odnosu na količinu adsorbovanog bakra u prvom ciklusu. Iz tog razloga se ovaj ciklus regeneracije razlikuje u odnosu na naredne cikluse koji se u velikoj meri poklapaju po intenzitetu i izgledu krive. Maksimalna količina regenerisanog bakra koji je dobijen regeneracijom zeolita u ovom sistemu za prečišćavanje, iznosi oko 80% od ukupno adsorbovanog bakra tokom prečišćavanja, što ukazuje da se ovaj sistem ne regeneriše u potpunosti. Razlog tome, po svemu sudeći, leži u činjenici da se u pomenutim uslovima ne vrši ravnomerna raspodela rastvora za regeneraciju po uglovima suda za prečišćavanje i da u tim delovima sistema zaostaje određena količina bakra. Može se realno očekivati da ako bi se regeneracija nastavila duži vremenski period, od ispitivanog tokom eksperimenata, efikasnost regeneracije bi bila viša ali bi to sa druge strane uticalo na povećanje broja volumena i smanjenje koncentracije regenerisanog rastvora što bi se odrazilo na tehnološke ekonomske efekte procesa.

Poređenjem rezultata regeneracije zeolita u bazenu za prečišćavanje sa sistemom za prečišćavanje u koloni, zapaža se oštar pik na grafiku zavisnosti broja volumena od izlazne koncentracije bakra, u oba ispitivana slučaja. S obzirom da se u ovom sistemu

nalazi mnogo veća količina zeolita, koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  u izlaznom ratvoru je, takođe, viša i iznosi oko  $12\ 000\ \text{mg}\ \text{Cu}^{2+}\ \text{dm}^{-3}$ . Međutim, ovi rezultati se ne mogu direktno porediti iz pomenutih razloga, već je neophodno izraziti ih na jedini mogući način upoređivanja tj, preko specifičnih vrednosti. U ovom slučaju, specifične vrednosti se odnose na masu zeolita. U sistemu sa kolonom specifična količina regenerisanog bakra u tački u kojoj dostiže svoj maksimum, iznosi  $1675\ \text{mg}\ \text{Cu}^{2+}\ \text{g}^{-1}$  zeolita dok u bazenu za prečišćavanje ova vrednost iznosi  $14\ \text{mg}\ \text{Cu}^{2+}\ \text{g}^{-1}$  zeolita.

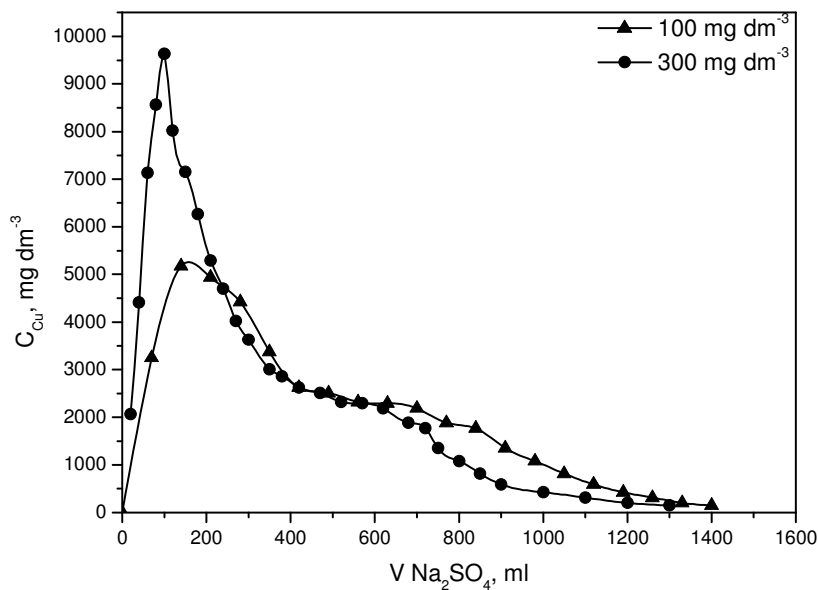


**Slika 79.** Kriva regeneracije u sistemu sa kontinualnim protokom u bazenu za tri različita radna ciklusa

Regeneracija sistema u koloni sa recirkulacijom je vršena pod drugačijim uslovima i principima u odnosu na sam postupak prečišćavanja otpadne vode. Pri istim eksperimentalnim uslovima, bi bila potrebna znatno veća količina regenerativnog rastvora kako bi se zapunio ceo sistem, što je osnovni uslov za njegovo neometano funkcionisanje. Dalje, recirkulacijom regenerativnog rastvora pod ovim uslovima ne mogu se očekivati zadovoljavajući efekti regeneracije. Razlog tome leži u činjenici da pored jona natrijuma iz regenerativnog rastvora u rastvoru su prisutni i joni bakra koji bivaju istisnuti jonima natrijuma iz čestica zeolita. Pri svakom novom prolasku kroz

filtersku ispunu sadržaj jona natrijuma opada što se negativno odražava na pogonsku silu procesa pa samim tim i na efikasnost regeneracije.

Usled prethodno navedenih razloga, regeneracija zeolita u ovako formiranom sistemu za prečišćavanje je vršena na isti način kao i regeneracija u sistema za prečišćavanje u koloni bez recirkulacije.



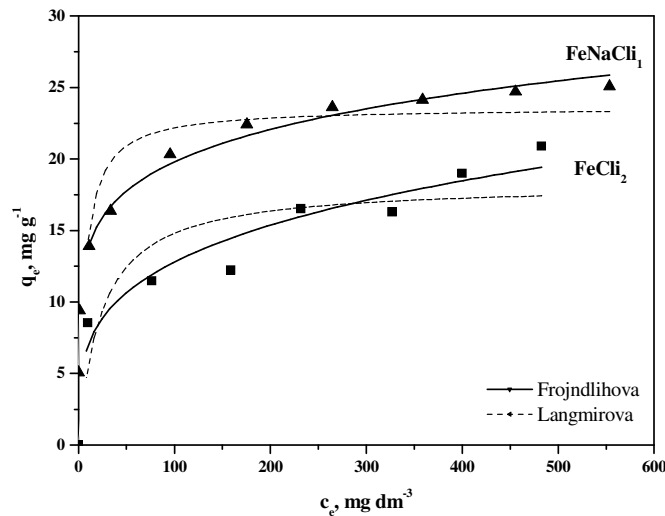
**Slika 80.** Kriva regeneracije sistema u koloni sa recirkulacijom nakon prečišćavanja rastvora različite početne koncentracije

U ovom slučaju, specifična količina regenerisanog bakra u tački u kojoj dostiže svoj maksimum, iznosi oko  $30\ mg\ Cu^{2+}\ g^{-1}$  zeolita. Treba imati u vidu da sistem u koloni bez recirkulacije ne funkcioniše po principu zasićenja filterskog sloja do maksimuma, kao što je to slučaj sa kolonom bez recirkulacije. Upravo iz tog razloga se kod sistema u koloni sa recirkulacijom postižu lošiji rezultati sa aspekta specifične količine regenerisanog bakra po gramu zeolita.

### 4.3 Ispitivanje adsorpcije na modificovanim zeolitima

#### 4.3.1 Adsorpcione izoterme

Adsorbovane količine bakra na uzorcima modificovanih zeolita, u zavisnosti od ravnotežne koncentracije nakon adsorpcije, su prikazane tačkama na Slici 81.



**Slika 81.** Adsorpcione izoterme adsorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$ , primenom Freundlihovog i Langmirovog modela na  $T=295\text{ K}$

U toku vršenja eksperimenata u laboratoriji, uočeno je da kod uzorka sa oznakom  $\text{FeCl}_1$  dolazi do izdvajanja koloidnog tirkiznog taloga. Takođe, bez obzira na vrednost početne koncentracije, u rastvoru nakon reakcionog vremena nije se detektovalo prisustvo  $\text{Cu}^{2+}$ , tj. došlo je do potpunog uklanjanja jona bakra. Na osnovu SEM/EDS analize koja je pokazala prisustvo kristalnih formi  $\text{CaO}$  na površini zeolita (poglavlje 4.1.5), može se konstatovati da prilikom kontakta čestica  $\text{FeCl}_1$  sa vodenim rastvorom, dolazi do hidrolize  $\text{CaO}$ . Tom prilikom se oslobađaju  $\text{OH}^-$  joni koji dovode do stvaranja taloga  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  i na taj način se u potpunosti uklanja bakar koji je prisutan u ispitivanom uzorku. Zahvaljujući prisustvu ovog fenomena, tokom ispitivanja, nije bilo moguće utvrditi adsorpcioni kapacitet  $\text{FeCl}_1$  za  $\text{Cu}^{2+}$  jer se smanjenje sadržaja ovih jona događa

usled i tokom taloženja a ne adsorpcije. Iz tog razloga adsorpciona izoterma adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeCl}_1$  nije prikazna na Slici 81.

Ostvareni rezultati su analizirani u celom opsegu ispitivanih vrednosti a viši nivo slaganja sa eksperimentalnim podacima dobijen je, takođe kao i kod prirodnog zeolita, primenom Frojndlihove izoterme. Parametri primenjenih adsorpcionih izotermi prikazani su u Tabeli 20.

**Tabela 20.** Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na modifikovanim uzorcima

Frojndlih	$R^2$	$K_F (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}) * 10^{-3}$	$\beta$
$\text{FeCl}_2$	0,916	2,83	0,26
$\text{FeNaCl}_1$	0,989	0,29	0,16
Langmir	$R^2$	$M (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})$
$\text{FeCl}_2$	0,602	19,68	0,04
$\text{FeNaCl}_1$	0,773	23,50	0,16

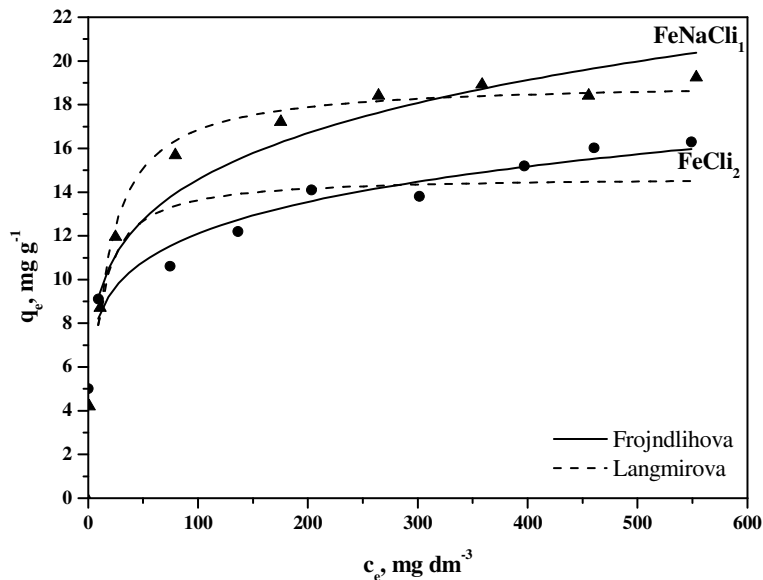
Rezultati ukazuju na činjenicu da je primenom metode modifikacije I u kombinaciji sa predtretmanom sa NaCl dobijen adsorbent  $\text{FeNaCl}_1$  koji poseduje skoro dva i po puta veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na Cli ( $10,16 \text{ mg g}^{-1}$ ).

#### 4.3.1.1 Uticaj krupnoće zrna na adsorpcioni kapacitet

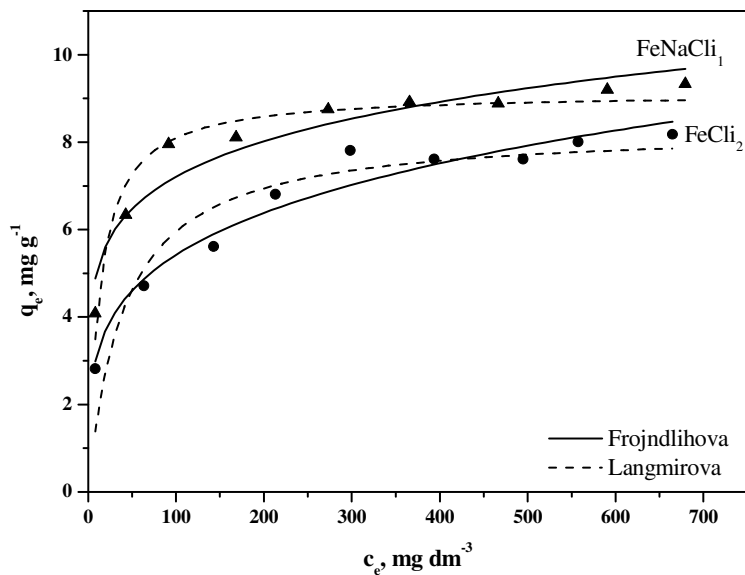
Rezultati adsorpcije jona bakra na uzorcima  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$  različitih veličina zrna adsorbenta, prikazani su na Slikama 82 i 83. Parametri primenjenih adsorpcionih izotermi prikazani su u Tabeli 11.

Očekivano, kao i kod adsorpcije na prirodnom zeolitu (Cli) sa smanjenjem krupnoće zrna povećava se adsorpcioni kapacitet prema bakru za modifikovane klinoptilolite. Za istu vrednost razlike u krupnoći čestica kod ovih adsorbenata, razlika u adsorpcionom kapacitetu je daleko izraženija kod modifikovanih klinoptilolita. Čestice Fe-hidratisanih oksida, koje su direktno odgovorne za povećanje adsorpcionog kapaciteta, raspoređene su po površini zeolita. Sa smanjenjem krupnoće zrna zeolita, povećava se specifična

površina zeolita, povećava se i količina hidratiranih oksida gvožđa kojima su zrna obložena i na taj način se poboljšavaju efekti adsorpcije.



**Slika 82.** Adsorpcione izoterme adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$  krupnoće zrna adsorbenta -0,043 mm za vreme od 120 min na  $T=295$  K



**Slika 83.** Adsorpcione izoterme adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$  krupnoće zrna adsorbenta 0,60-0,80 mm za vreme od 120 min na  $T=295$  K

Poređenjem maksimalnih adsorpcionih kapaciteta uočava se sledeće:

- ✓ Cli sitnija frakcija ( $7,30 \text{ mg g}^{-1}$ ) adsorbuje 1,2 puta više  $\text{Cu}^{2+}$  nego krupnija ( $6,10 \text{ mg g}^{-1}$ ),
- ✓  $\text{FeNaCli}_1$  sitnija frakcija ( $19,05 \text{ mg g}^{-1}$ ) adsorbuje 2,1 puta više  $\text{Cu}^{2+}$  nego krupnija ( $9,14 \text{ mg g}^{-1}$ )
- ✓  $\text{FeCli}_2$  sitnija frakcija ( $14,73 \text{ mg g}^{-1}$ ) adsorbuje 1,8 puta više  $\text{Cu}^{2+}$  nego krupnija ( $8,32 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Kod krupnijih frakcija zeolita u znatnoj meri se smanjuje prisustvo Fe-hidratisanih oksida na površini zeolita pa samim tim je i stepen modifikacije manji. Na osnovu toga:

- ✓ sitnija frakcija  $\text{FeNaCli}_1$  ( $19,05 \text{ mg g}^{-1}$ ) adsorbuje 2,6 puta veću količinu  $\text{Cu}^{2+}$  u odnosu na Cli ( $7,30 \text{ mg g}^{-1}$ )
- ✓ krupnija frakcija  $\text{FeNaCli}_1$  ( $9,14 \text{ mg g}^{-1}$ ) adsorbuje 1,5 puta veću količinu  $\text{Cu}^{2+}$  u odnosu na Cli ( $6,10 \text{ mg g}^{-1}$ )
- ✓ sitna frakcija  $\text{FeCli}_2$  ( $14,73 \text{ mg g}^{-1}$ ) adsorbuje 2 puta veću količinu od Cli
- ✓ krupnija frakcija  $\text{FeCli}_2$  ( $8,32 \text{ mg g}^{-1}$ ) adsorbuje 1,3 puta veću količinu.

**Tabela 21.** Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCli}_1$  i  $\text{FeCli}_2$  zavisno od krupnoće zrna adsorbenta za vreme od 120 min na  $T=295 \text{ K}$

Frojndlih	$R^2$	$K_F (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}) * 10^{-3}$	$\beta$
-0,043mm $\text{FeCli}_2$	0,936	2,79	0,163
-0,043mm $\text{FeNaCli}_1$	0,946	3,31	0,196
-0,6+0,8mm $\text{FeCli}_2$	0,960	1,21	0,236
-0,6+0,8mm $\text{FeNaCli}_1$	0,922	1,67	0,153
Langmir	$R^2$	$M (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})$
-0,043mm $\text{FeCli}_2$	0,618	14,32	0,12
-0,043mm $\text{FeNaCli}_1$	0,961	19,05	0,08
-0,6+0,8mm $\text{FeCli}_2$	0,871	8,32	0,02
-0,6+0,8mm $\text{FeNaCli}_1$	0,948	9,14	0,08

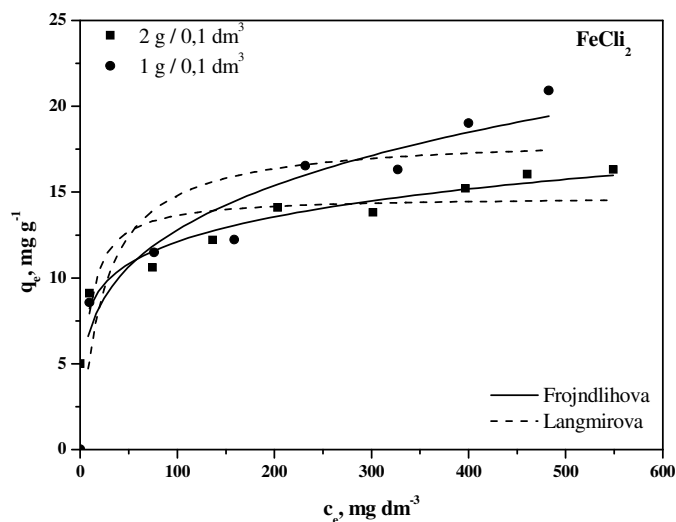
Sa povećanjem krupnoće zrna, smanjuje se stepen modifikacije pa sam tim i efekat poboljšane adsorpcije slabije dolazi do izražaja. Ovi rezultati ukazuju na to da ukoliko je neophodna primena krupnijih čestica, kao što je to slučaj u kontinualnim sistemima,

primena ove modifikacije, posmatrano sa tehno-ekonomske tačke gledišta, može da rezultuje i finansijskim deficitom u odnosu na primenu prirodne sirovine.

#### 4.3.1.2 Uticaj odnosa čvrsto/tečno na adsorpcioni kapacitet

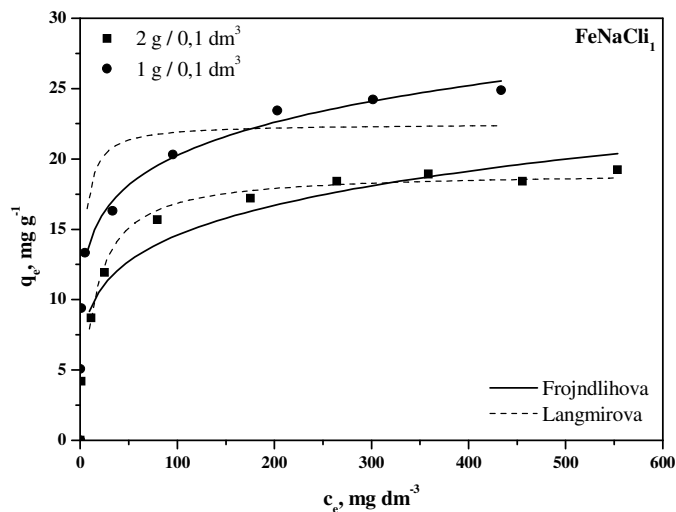
Adsorpcione izoterme adsorpcije jona bakra na uzorcima  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$  pri različitim odnosima čvrsto/tečno, prikazane su na Slikama 84 a) i b). Parametri primenjenih adsorpcionih izoterma prikazani su u Tabeli 12.

Kao i u slučaju zavisnosti adsorpcionog kapaciteta od krupnoće zrna, i kod ovog parametra je karakteristično da je razlika u maksimalnom specifičnom kapacitetu adsorpcije pri različitim odnosima čvrsto/tečno, znatno izraženija kod modifikovanih zeolita, nego što je to slučaj kod prirodnog (Cli). Naime, pri istoj količini adsorbenta Cli,  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$ , znatno je veća vrednost specifične površine kod uzoraka modifikovanih zeolita, tako da se sa smanjenjem količine adsorbenta značajnije povećava njegov specifični kapacitet adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  nego što je to slučaj kod prirodnog zeolita.



(a)





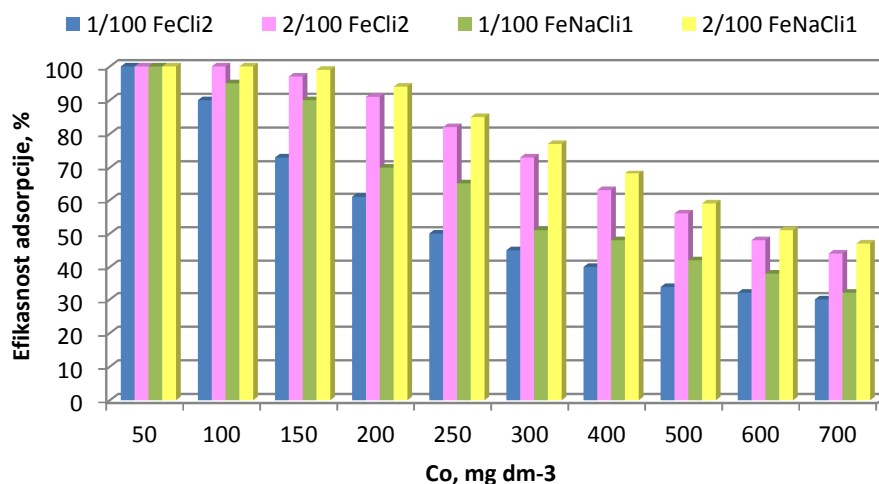
(b)

**Slika 84.** Adsorpcione izoterme adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na (a)  $\text{FeNaCl}_1$  i (b)  $\text{FeCl}_2$  pri različitim odnosima čvrsto/tečno

**Tabela 22.** Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  i  $\text{FeCl}_2$  u zavisnosti do odnosa čvrsto/tečno za vreme od 120 min na  $T=295\text{ K}$

Frojndlih	$R^2$	$K_F (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	$\beta$
1/100 $\text{FeCl}_2$	0,901	2,82	0,265
1/100 $\text{FeNaCl}_1$	0,989	4,68	0,158
2/100 $\text{FeCl}_2$	0,936	2,79	0,163
2/100 $\text{FeNaCl}_1$	0,946	3,31	0,196
Langmir	$R^2$	$M (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})$
1/100 $\text{FeCl}_2$	0,603	0,288	0,04
1/100 $\text{FeNaCl}_1$	0,794	0,354	0,37
2/100 $\text{FeCl}_2$	0,619	0,232	0,12
2/100 $\text{FeNaCl}_1$	0,961	0,300	0,08

Sa Slike 84 i dijagrama Slike 85 se uočava da sa smanjenjem količine adsorbenta u sistemu raste adsorpcioni kapacitet a smanjuje se efikasnost prečišćavanja.



**Slika 85.** Efikasnost adsorpcije u zavisnosti od početne koncentracije i različitih odnosa adsorbent:adsorbat na FeNaCl<sub>1</sub> i FeCl<sub>2</sub>

Sa Slike 85 se uočava da sa povećanjem sadržaja čvrste faze tj. količine adsorbenta, efikasnost adsorpcije je obrnuto proporcionalna maksimalnom specifičnom adsorpcionom kapacitetu. Naime, sa povećanjem sadržaja adsorbenta, dolazi do rasipanja koncentracionog gradijenta jona bakra između adsorbenta i rastvora, što za posledicu ima smanjenje količine adsorbovanih jona metala po jedinici mase adsorbenta. Ovaj fenomen se može objasniti na osnovu dejstva početnog koncentracionog gradijenta između čvrste faze i rastvora. Za određenu zapreminu i masu adsorbenta, početni koncentracioni gradijent raste sa porastom sadržaja jona bakra u rastvoru. Smanjenje količine dodatog adsorbenta utiče na koncentracioni gradijent analogno povećanju početnog sadržaja u rastvoru<sup>171</sup>. Istovremeno, usled veće količine adsorbenta u sistemu dolazi do smanjenja slobodnog međučestičnog prostora i međusobnog ometanja adsorpcionih mesta što utiče na to da specifični adsorpcioni kapacitet opada.

#### *4.3.2 Ispitivanje kinetike procesa na modifikovanom zeolitu (FeNaCl<sub>1</sub>)*

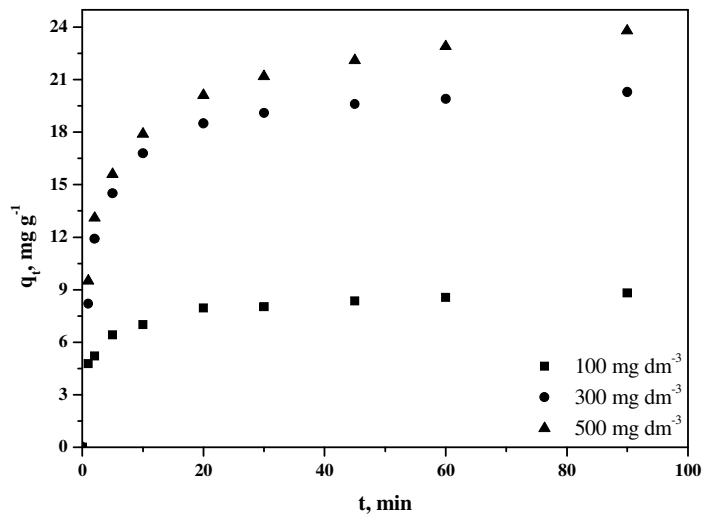
Imajući u vidu da se u prethodnim ispitivanjima efikasnosti dobijenih modifikovanih zeolita pokazalo da su primenom FeNaCl<sub>1</sub> ostvareni приметно bolji rezultati nego u slučaju primene FeCl<sub>2</sub>, dalja ispitivanja kinetike procesa adsorpcije na modifikovanim zeolitima su usmerena samo na efikasniji adsorbent tj. FeNaCl<sub>1</sub>. Ispitivanje kinetike adsorpcije Cu<sup>2+</sup> jona na FeNaCl<sub>1</sub> je vršeno pod istim uslovima kao i tokom ispitivanja na prirodnom zeolitu.

Eksperimentalni rezultati su analizirani primenom reakcionih i difuzionih modela kinetike. Međutim, tokom procesa modifikacije na površini zeolita nastaju čestice hidratiranih oksida gvožđa i na taj način se stvara sekundarni porozni sloj. Prisustvo dva porozna sloja dovodi do kombinacije različitih vrsta difuzionih procesa koji su složeni što onemogućava primenu difuzionih modela na dobijene kinetičke podatke zbog čega oni nisu dalje obrađivani u ovom radu.

##### *4.3.2.1 Reakcioni modeli kinetike*

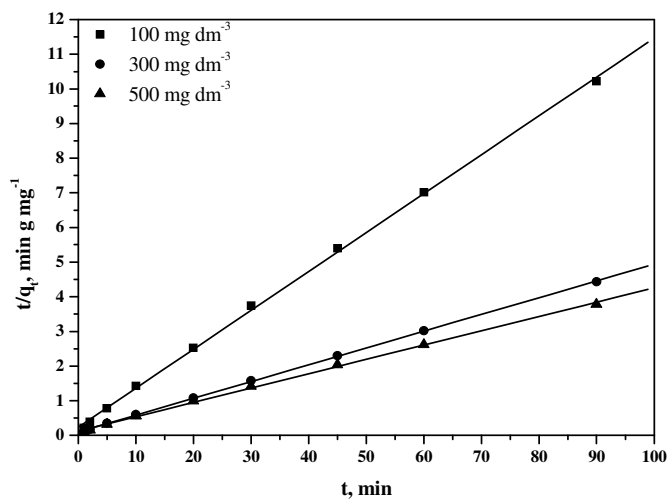
- *Uticao početne koncentracije Cu(II) u rastvoru*

Isto kao i u slučaju adsorpcije na Cl<sub>1</sub>, reakcija je u početku jako brza i već nakon prvih 20 min se adsorbuje najveći deo od ukupno adsorbovanog bakra (Slika 86). Nakon ovog perioda sledi faza znatno sporijeg procesa, nakon kog se u određenom trenutku u sistemu za prečišćavanje uspostavlja ravnoteža.

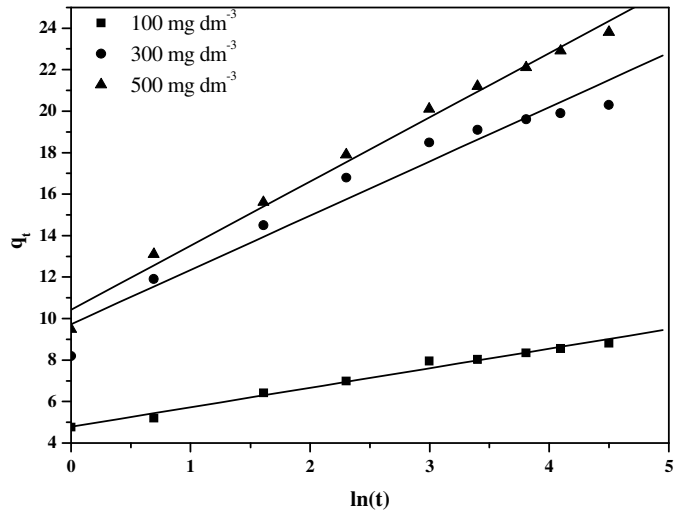


**Slika 86.** Uticaj početne koncentracije bakra u rastvoru na adsorpcijski kapacitet  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  zavisno od vremena kontakta

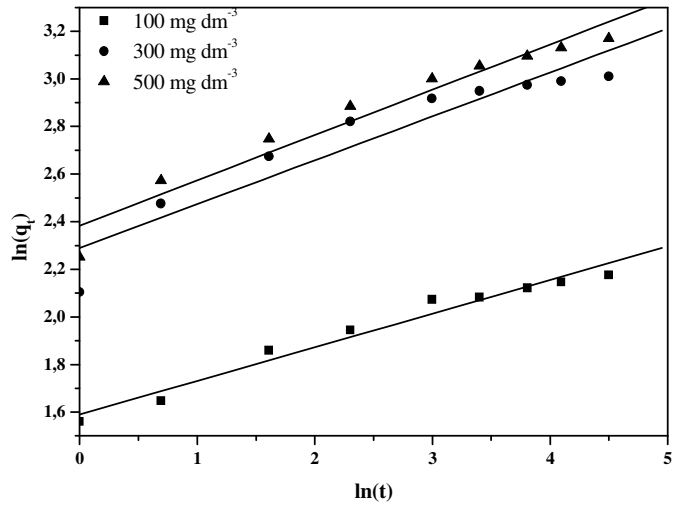
Eksperimentalni podaci su analizirani u ispitivanom opsegu vrednosti primenom već pomenutih reakcionih modela kinetike (Slika 87). Najbolje slaganje rezultata je dobijeno primenom Hoovog modela isto kao i u slučaju ispitivanja na prirodnom zeolitu. Eksperimentalno dobijene ravnotežne koncentracije bakra se poklapaju sa računski izračunatim vrednostima primenom ovog modela kinetike (Tabela 23).



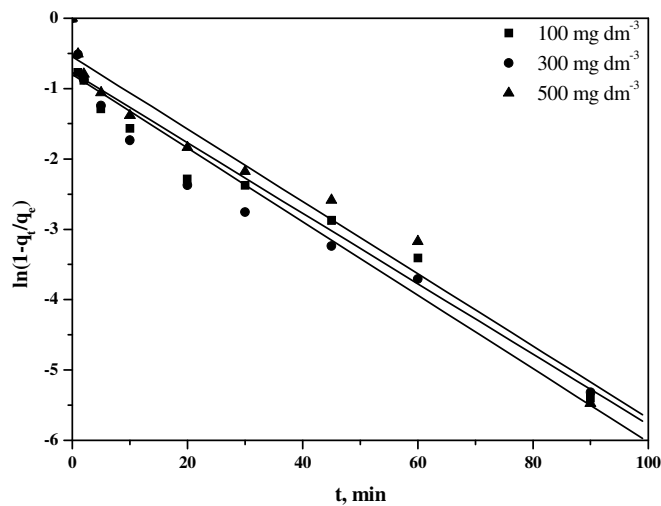
(a)



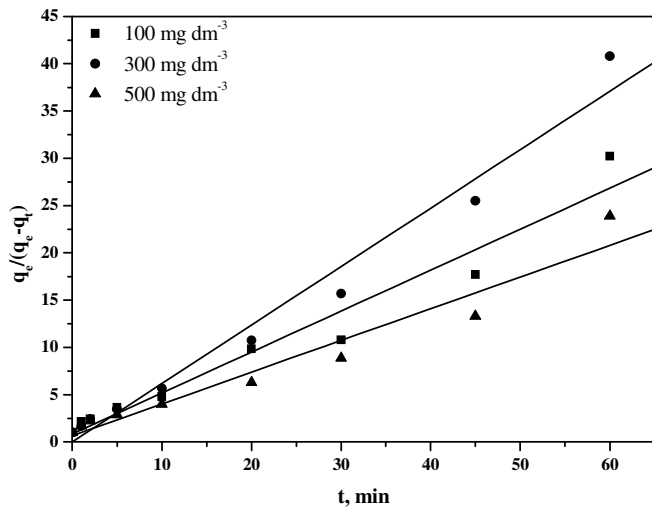
(b)



(c)



(d)



(e)

**Slika 87.** Rezultati kinetike adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  u zavisnosti od početne koncentracije bakra u rastvoru dobijeni primenom različitih modela kinetike: a) Hoov, b) Elovičev, c) Frakcioni, d) Lagergrenov i e) Ričijev

Sa povećanjem početne koncentracije rastvora opada vrednost konstanti brzine tj, sistemu je potrebno više vremena da uspostavi ravnotežu. Poređenjem vrednosti konstanti brzine sa analognim vrednostima dobijenim praćenjem kinetike procesa na  $\text{Cl}_1$

uočava se da su one niže u slučaju adsorpcije na FeNaCl<sub>1</sub>. Naime, vrednost Langmirove konstante K<sub>L</sub> za adsorpciju pod istim uslovima na Cl<sub>i</sub> i FeNaCl<sub>1</sub> je znatno viša u slučaju FeNaCl<sub>1</sub>. Viša vrednost Langmirove konstante rezultuje smanjenjem Gibsove slobodne energije tj povećanjem entropije sistema. S obzirom da je sistemu sa većom merom neuređenosti neophodno više vremena da se uspostavi ravnoteža, očekivano su dobijene niže vrednosti konstanti brzine u slučaju ispitivanja adsorpcije na modifikovanom uzorku. Veća neuređenost sistema je, verovatno, posledica postojanja dvostrukog difuzionog sloja na površini FeNaCl<sub>1</sub>.

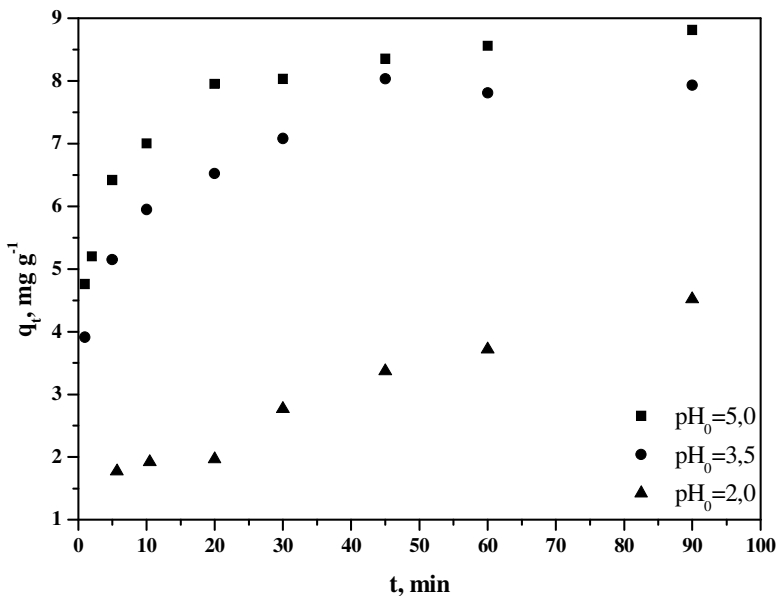
**Tabela 23.** Osnovni parametri dobijeni primenom ispitivanih modela kinetike za adsorpciju Cu<sup>2+</sup> na FeNaCl<sub>1</sub> pri različitim početnim koncentracijama bakra u rastvoru

Model	Parametar	C <sub>0</sub>		
		100,00	300,00	500,00
Eksperimentalno	q <sub>e</sub> , mg g <sup>-1</sup>	8,915	20,494	23,854
	R <sup>2</sup>	0,985	0,981	0,990
Lagergrenov	q <sub>e</sub> , mg g <sup>-1</sup>	0,362	0,375	0,475
	k <sub>1</sub> , min <sup>-1</sup>	0,040	0,049	0,043
	R <sup>2</sup>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>0,999</b>
Hoov	q <sub>e</sub> , mg g <sup>-1</sup>	8,929	20,661	24,390
	k <sub>2h</sub> , g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,053	0,024	0,014
Ričijev	R <sup>2</sup>	0,986	0,988	0,975
	n=1	1,186	-0,05	0,665
	k <sub>2r</sub> , g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,375	0,618	0,336
Frakcioni	R <sup>2</sup>	0,985	0,946	0,975
	A	4,904	9,865	10,848
	B	0,141	0,185	0,190
	ab, mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,691	1,825	2,061
Elovič	R <sup>2</sup>	0,989	0,981	0,998
	α, mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	179,075	61,195	17,249
	β, g mg <sup>-1</sup>	0,937	2,240	2,869

- *Uticaj početne pH vrednosti rastvora*

Poređenjem rezultata nakon ispitivanja uticaja početne koncentracije na kinetiku procesa adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na Cli i  $\text{FeNaCli}_1$  može se konstatovati da se oba adsorbenta isto ponašaju i slede iste zakonitosti. Međutim, rezultati dobijeni praćenjem uticaja pH vrednosti na adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCli}_1$  se razlikuju od onih dobijenih adsorpcijom na Cli što je prikazano na Slici 88.

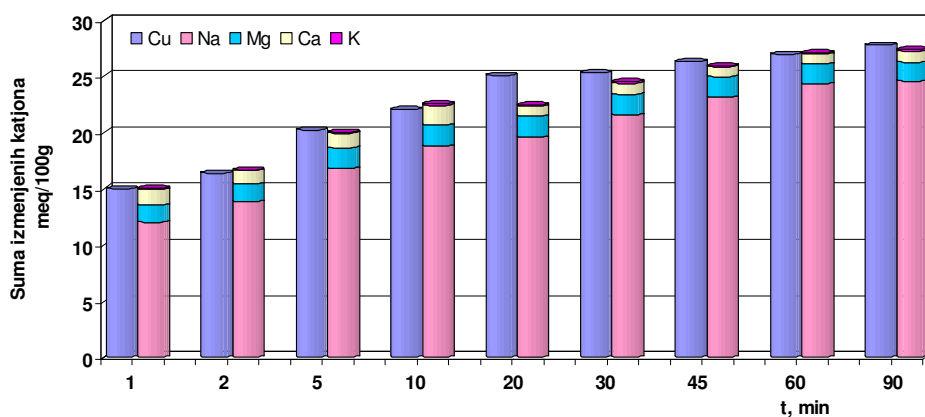
Sa smanjenjem pH vrednosti rastvora opada i adsorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ , ali za razliku od Cli gde je ravnotežna koncentracija 10 puta niža na  $\text{pH}=2,5$  nego na  $\text{pH}=5,0$ , kod  $\text{FeNaCli}_1$  ova vrednost je samo 2 puta niža. Takođe, na  $\text{pH}=3,5$  adsorpcija je neznatno niža nego na  $\text{pH}=5$ , dok je u slučaju adsorpcije na Cli ona bila 5 puta niža. Ovo ukazuje na to da se adsorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  jona osim mehanizmom jonske izmene sa kompenzujućim katjonima vrši i vezivanjem za funkcionalne grupe nastale postupkom modifikacije, na koje  $\text{H}^+$  joni nemaju značajnijeg uticaja.



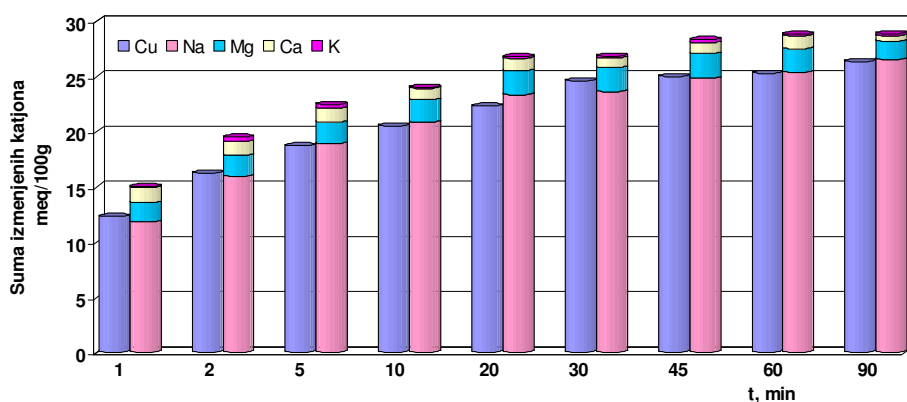
**Slika 88.** Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpcioni kapacitet  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCli}_1$  zavisno od vremena kontakta



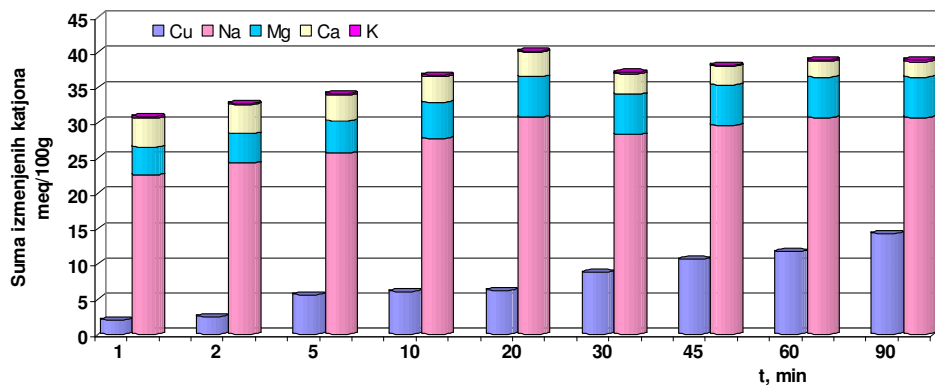
Na Slici 89 je dat grafički prikaz sume izmenjenih katjona. Pri  $\text{pH}=2,5$  uočava se velika razlika između sume izmenjenih katjona i ukupne količine adsorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$  jona, međutim ta razlika je mnogo manje izražena nego u slučaju nemodifikovanog zeolita. Sa porastom  $\text{pH}$  vrednosti smanjuje se sadržaj  $\text{H}^+$  jona u rastvoru pa samim tim se smanjuje i ukupna suma izmenjenih katjona. Sa smanjenjem koncentracije konkurentnog  $\text{H}^+$  jona povećava se količina adsorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$  jona. Na  $\text{pH}=5,0$  se uočava da je sadržaj adsorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$  jona veći od ukupne količine izmenjivih katjona što ukazuje na očigledno prisustvo još nekog mehanizma uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona u sistemu osim mehanizma katjonskom izmenom.



(a)



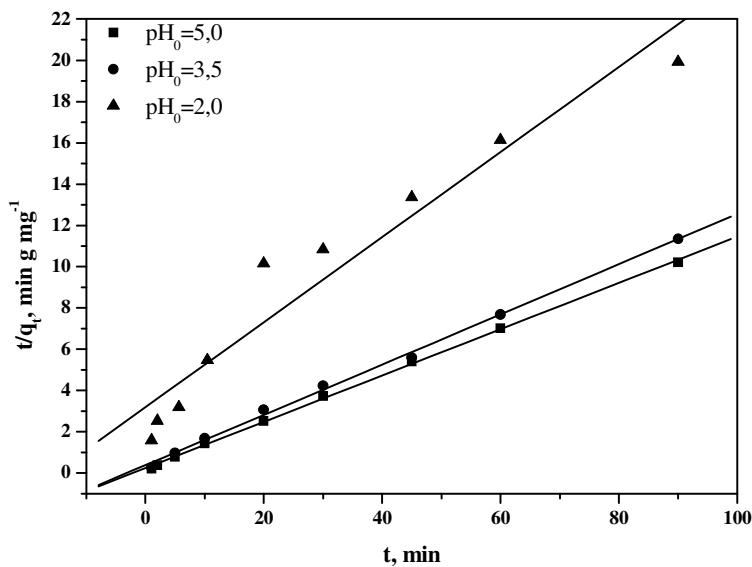
(b)



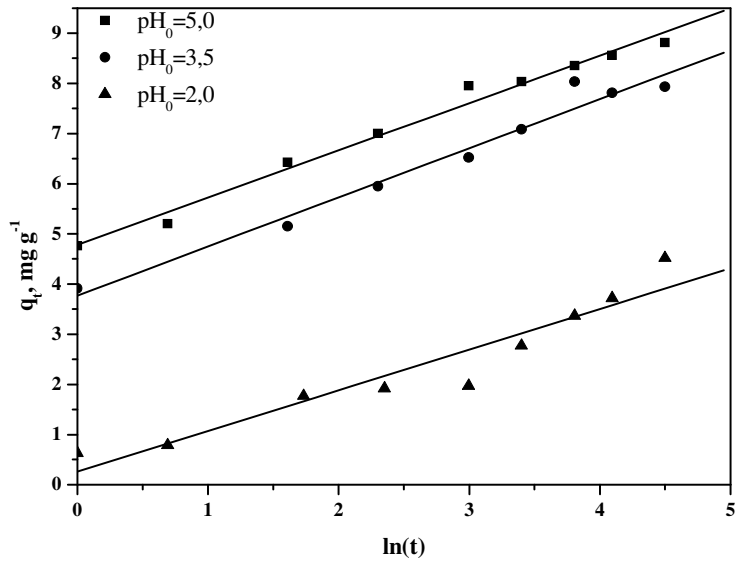
(c)

**Slika 89.** Suma izmenjenih katjona u toku procesa adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  na (a)  $\text{pH}=5,0$ , (b)  $\text{pH}=3,5$  i (c)  $\text{pH}=2,5$

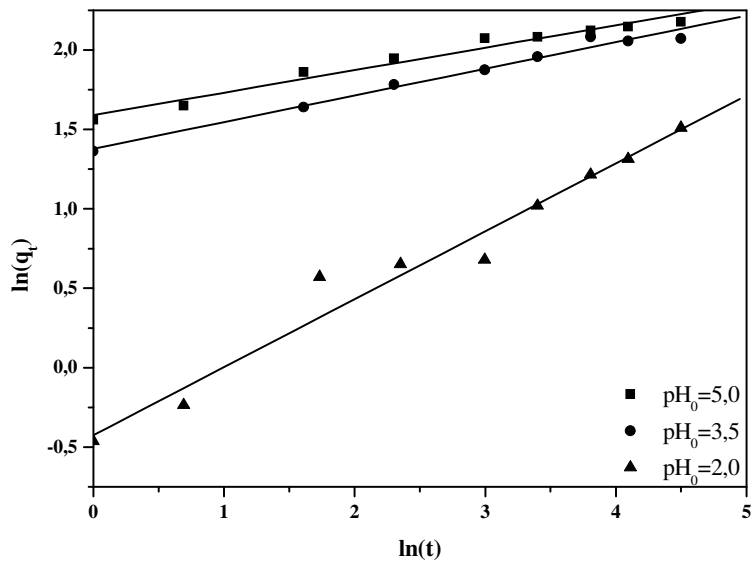
Na Slici 90 su prikazani rezultati dobijeni primenom ispitivanih modela kinetike na eksperimentalne rezultate. Najbolje slaganje dobijeno je, takođe, primenom Hoovog modela pseudo drugo reda (Tabela 24).



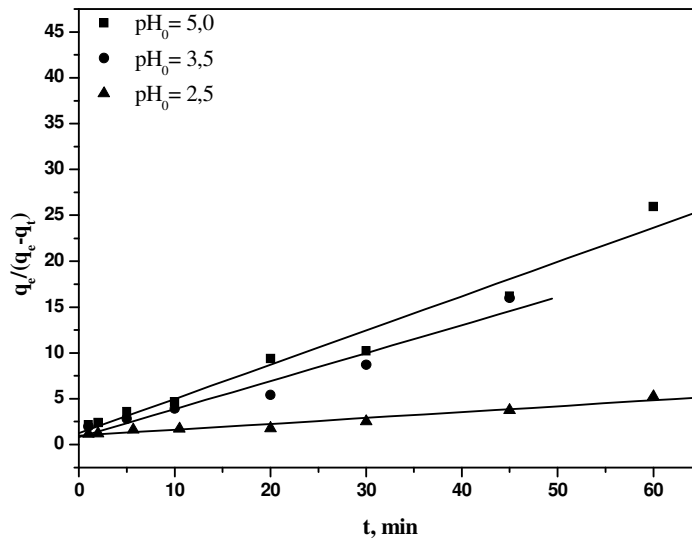
(a)



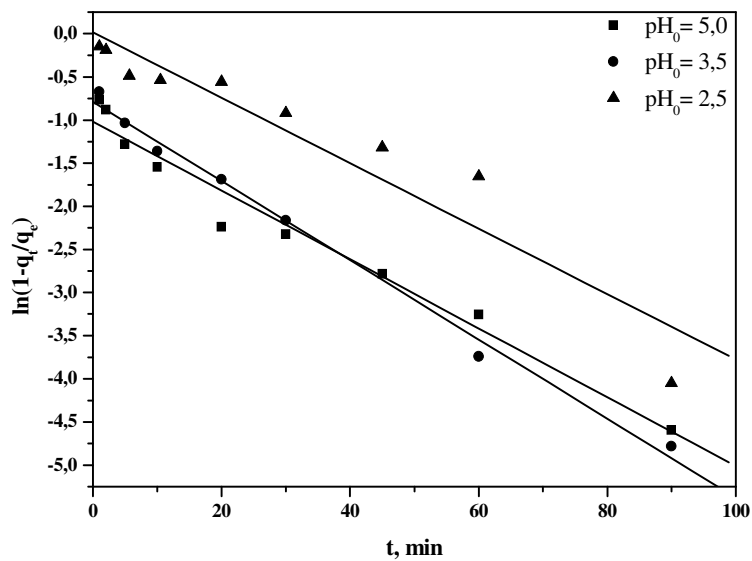
(b)



(c)



(d)



(e)

**Slika 90.** Rezultati kinetike adsorpcije Cu<sup>2+</sup> na FeNaCl<sub>1</sub> u zavisnosti od pH vrednosti u rastvoru dobijeni primenom različitih modela kinetike: a) Hoov, b) Elovičev, c) Frakcioni, d) Lagergrenov i e) Ričijev

Na osnovu dobijenih vrednosti konstante brzine procesa primenom Hoovog modela zaključuje se da se sa povećanjem pH vrednosti povećava i konstanta brzine adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona na  $\text{FeNaCl}_1$  a u sistemu se brže uspostavlja ravnotežno stanje. Ovo zapažanje je u suprotnosti sa zapažanjima vezanim za uticaj pH vrednosti na konstantu brzine adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona na  $\text{Cl}_1$  gde vrednost konstante opada sa povećanjem pH. Može se pretpostaviti da pri izrazito niskim pH vrednostima visoka koncentracija  $\text{H}^+$  jona kao i količina izmenjivih katjona ometaju adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona na amorfnim Fe-hidratisanim oksidima koji se nalaze na površini zeolita. Iz tog razloga, logično je očekivati da se sa povećanjem početne pH vrednosti, tačnije, smanjenjem pomenutih negativnih uticaja povećava uređenost sistema i raste konstanta brzine adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona na  $\text{FeNaCl}_1$ .

**Tabela 24.** Parametri kinetike različitih modela adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{FeNaCl}_1$  za različite početne pH vrednosti rastvora

Model	Parametar	$C_0$		
		$\text{pH}_0 = 2,5$	$\text{pH}_0 = 3,5$	$\text{pH}_0 = 5,0$
Eksperimentalno	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	4,6	8,00	8,915
	$R^2$	0,950	0,996	0,985
Lagergrenov	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	1,185	0,454	0,362
	$k_1, \text{min}^{-1}$	0,037	0,046	0,040
	$R^2$	<b>0,969</b>	<b>0,999</b>	<b>1,000</b>
Hoov	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	4,854	8,197	8,929
	$k_{2h}, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,013	0,039	0,053
	$R^2$	0,975	0,974	0,986
Ričijev	$n=1$	0,968	0,0811	1,186
	$k_{2r}, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,064	0,305	0,375
	$R^2$	0,984	0,996	0,985
Frakcioni	A	0,654	3,983	4,904
	B	0,427	0,163	0,141
	$ab, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,279	0,649	0,691
Elovič	$R^2$	0,956	0,996	0,989
	$\alpha, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	1,706	58,513	179,075
	$\beta, \text{g mg}^{-1}$	0,810	0,946	0,937

## 5. PREČIŠĆAVANJE INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA POGONA

### RBB

Svojstva i ponašanje “plavih voda“ u velikoj meri varira u zavisnosti od svojstva dela ležišta koje se eksploatiše i uslova na površini, tj. od: sadržaja bakra, načina pojavljivanja i strukture minerala bakra, pratećih korisnih komponenti, svojstva stenske mase, stepena oksidisanosti površine. Istovremeno, veliki uticaj imaju i atmosfere prilike tj. godišnje doba i količina padavina.

Zbog svega navedenog kvalitet „plavih voda“ unutar pogona RTB Bor zavisi od lokacije, godišnjeg doba i atmosferskih padavina u trenutku uzorkovanja. U kišnim periodima i periodima topljenja snega dolazi do smanjenja sadržaja štetnih supstanci u otpadnim vodama usled razređenja. U Tabeli 25 su prikazane vrednosti koncentracije jona bakra i pH sredine “plavih voda“, koje najbolje opisuju međusobna odstupanja u hemijskom sastavu.

**Tabela 25** Vrednosti pH i sadržaja jona bakra na različitim mernim mestima u pogonima RTB Bor

	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	1,89	2,43	2,87	4,75	3,65	3,89	3,68	4,22
[Cu], mg/l	198	180	70,8	44,1	1269,6	1928	963	338

Zbog teških uslova uzorkovanja usled nepristupačnosti mesta pogodnih za uzimanje reprezentativnih uzoraka, uzorkovanje je vršeno kada su tehnički atmosferski uslovi bili povoljni. Uzorak je uzet sa preliva sabirnika ekološke brane u pogonu Cerovo a karakteristike te vode su date u Tabeli 26.

Ekološka brana predstavlja veštački napravljeno jezero, nastalo podizanjem brane na mestu akumulacije “plavih voda”, koje sakuplja vode sa raskrivke i površinskog kopa ležišta Cerovo.

**Tabela 26** Hemijski sastav i pH vrednost uzorka „plave vode“ sa preлива ekološke brane

Cu	Fe	Zn	Mn	Na	K	Ca	Mg	pH
$\text{mg dm}^{-3}$								
205,0	14,6	27,6	45,1	84,7	1,27	480,0	442,0	2,89



Slika 91. Površinski kop ležišta Cerovo



Slika 92. Ekološka akumulacija ležišta Cerovo

Ispitivanja uklanjanja jona bakra iz „plavih voda“ adsorpcijom na zeolitu su vršena u diskontinualnim i kontinualnim sistemima.

## 5.1 Prečišćavanje „plavih“ voda u diskontinualnom sistemu

Na osnovu hemijskih analiza prikazanih u Tabeli 26 uočava se da su pored jona bakra prisutni i joni Fe, Zn i Mn, a takođe i Ca i Mg u visokim koncentracijama. S obzirom da je ovo jedan višekomponentan sistem teško se, pod istim uslovima, mogu ostvariti efekti prečišćavanja kao u jednokomponentnom sintetičkom sistemu.

Preliminarna ispitivanja su vršena bez prethodnog predtretmana kako bi se stekao uvid uticaja svih pratećih komponenti na efikasnost prečišćavanja. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 27.

**Tabela 27** Hemijski sastav plave vode nakon adsorpcije na različitim količinama zeolita

	Cu	Fe	Zn	Mn	Na	K	Ca	Mg	pH
	mg dm <sup>-3</sup>								
Cli-1	173,03	7,65	23,75	45,0	78,25	26,5	510,0	436,0	3,60
Cli-3	163,25	0,71	24,25	44,0	83,5	34,25	610,0	445,0	4,15
Cli-5	153,00	0,40	23,0	42,75	87,5	38,75	730,0	435,0	4,30
Cli-7	143,50	0,26	22,75	44,0	94,75	43,5	840,0	452,0	4,45
Cli-10	41,60	0,11	14,1	26,2	69,3	31,3	620,0	239,0	5,55
Cli-20	23,45	0,11	14,1	30,5	96,1	43,8	750,0	259,5	6,73
Cli-30	0,41	0,09	0,56	0,98	91,5	46,2	790,0	270,0	7,60

\*Broj pored oznake Cli označava količinu zeolita u g

U poglavlju 4.2.1.3 su na Slici 38 prikazani rezultati adsorpcije Cu<sup>2+</sup> na Cli pri sadržaju 10 gCli dm<sup>-3</sup>. Tada je za početnu koncentraciju bakra od 200 mg dm<sup>-3</sup> ostvaren efekat prečišćavanja od 29%. Pri istim eksperimentalnim uslovima ali sa plavom vodom pogona ležišta Cerovo, posmatrano sa aspekta uklanjanja samo Cu<sup>2+</sup> jone, ostvaren je efekat od 15,5%, dok je ukupan efekat uklanjanja Cu, Fe i Zn, 18,2%. S obzirom da je početna pH vrednost plave vode niska i da je u pitanju višekomponentni sistem dobijeni rezultati su zadovoljavajući.



Povećanjem količine adsorbenta povećava se i efikasnost prečišćavanja. Pri količini adsorbenta u sistemu koja je nekoliko desetina puta veća od uobičajenih dolazi do potpunog uklanjanja i jona Cu, Fe, Zn i Mn, međutim to je posledica jako visoke pH vrednosti sredine tako da u takvom sistemu dolazi, pored adsorpcije, i do taloženja navedenih jona pa se prečišćavanje vrši i na taj način.

Na osnovu dobijenih rezultata kao i prethodno usvojenih saznanja o uticaju pH sredine na adsorpciju na zeolitu, mogu se očekivati primenom predtretmana, u pogledu regulacije sredine, poboljšani efekti prečišćavanja. U tu svrhu, pH vrednost sredine je podešena rastvorom KOH i iznosila je 4,5. Nakon podešavanja pH, rastvor je profiltriran a hemijski sastav tako dobijenog rastvora je prikazan u Tabeli 28. U istoj tabeli su prikazani i ponovljeni eksperimenti na novom polaznom uzorku.

**Tabela 28** Hemijski sastav „plave vode“ nakon predtretmana sa KOH i adsorpcije na različitim količinama zeolita

	Cu	Fe	Zn	Mn	Na	K	Ca	Mg	pH
	mg dm <sup>-3</sup>								
Ulaz	201,0	1,21	25,3	43,1	85,2	91,5	476,0	445,0	4,5
Cli-1	151,3	/	19,8	40,9	90,3	108,3	490,0	456,0	4,7
Cli-3	108,4	/	15,9	36,7	102,1	119,5	560,0	458,0	4,9
Cli-5	57,7	/	12,3	30,5	99,8	125,3	605,0	463,0	5,2
Cli-7	34,6	/	10,7	28,6	98,7	124,6	735,0	468,0	6,1

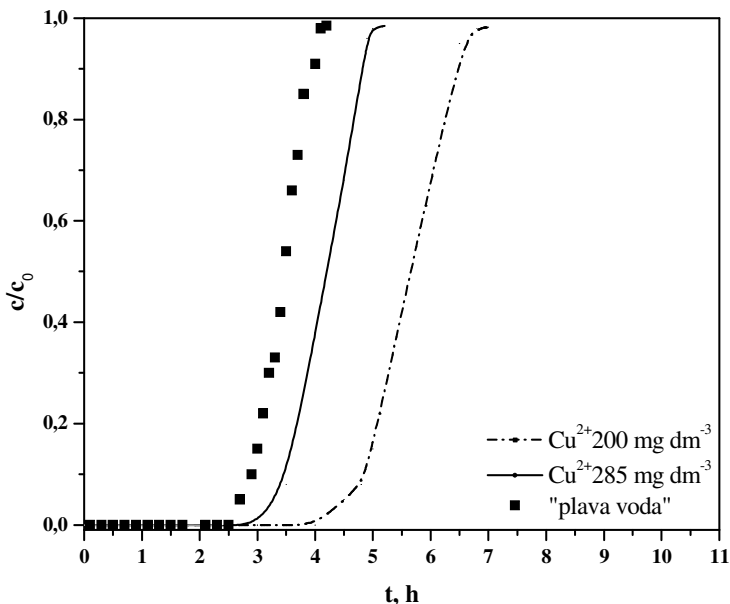
\*Broj pored oznake Cli označava količinu zeolita u g

Na osnovu dobijenih rezultata se uočava da kada se pH vrednost početnog rastvora podesi na nivo koji podrazumeva uslove pri kojima je koncentracija H<sup>+</sup> jona niska, postignuti efekti prečišćavanja su mnogo bolji. Naime, efikasnost adsorpcije pri sadržaju od 10 gCli dm<sup>-3</sup> iznosi 24,7% što je u poređenju sa 29% u jednodimenzionalnom sistemu više nego zadovoljavajuće.

Dodatni benefit podešavanja početne pH vrednosti predstavlja i to što se na taj način vrši i taloženje prisutnog Fe, što umanjuje kompleksnost sistema, a i zeolit poseduje veći afinitet prema gvožđu nego prema bakru.

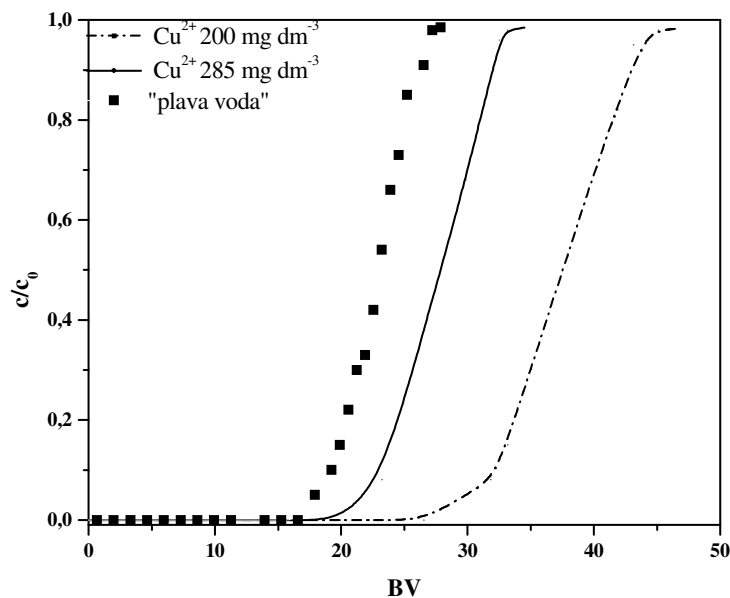
## 5.2 Prečišćavanje “plavih voda“ u kontinualnom sistemu

Rezultati dobijeni ispitivanjem prečišćavanja “plavih voda“ u kontinualnom sistemu u koloni su predstavljeni na Slikama 93 i 94. Eksperimentalno dobijene vrednosti su prikazane tačkama dok su modelovane krive za jednokomponentne sisteme koje sadrže samo jone  $\text{Cu}^{2+}$  prikazane isprekidanom crnom linijom za početnu koncentraciju od  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  tj. punom linijom za  $285 \text{ mg dm}^{-3}$ . Naime, početna koncentracija reprezentativnog uzorka, posmatrana samo na jone bakra iznosi  $200 \text{ mg dm}^{-3}$ , međutim ukoliko se uzmu u obzir i prisutni  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  joni, preračunati na  $\text{Cu}^{2+}$ , onda je ukupna početna koncentracija oko  $285 \text{ mg dm}^{-3}$ . Iz tog razlog su na Slikama 93 i 94 prikazane obe krive.



**Slika 93** Kriva proboja uklanjanja jona bakra iz plavih voda u odnosu na ukupno vreme trajanja procesa

Zapaža se da su eksperimentalne tačke bliže po vrednostima krivoj kojoj odgovara početna koncentracija rastvora jednokomponentnog sistema od  $285 \text{ mg dm}^{-3}$ . Nešto niži efekti prečišćavanja koji su postignuti sa "plavom vodom" u odnosu na očekivane mogu se objasniti visokim sadržajem  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  u rastvoru. Ovi joni se takođe, u određenoj meri, adsorbuju i resorbuju i ometaju adsorpciju jona bakra.



**Slika 94** Kriva proboja uklanjanja jona bakra iz plavih voda u odnosu na broj volumena

**Tabela 29** Eksperimentalni uslovi pod kojima je vršen opit i vrednosti dobijenih parametara iz krive proboja

$c_0 [\text{Cu}^{2+}]$ $\text{mg dm}^{-3}$	$Q$ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$v$ $\text{cm min}^{-1}$	$h$ $\text{cm}$	$\tau$ $\text{min}$	$q_p$ $\text{mg g}^{-1}$	$q_z$ $\text{mg g}^{-1}$	$h_{zp}$ $\text{cm}$	$\eta$ $\%$
200,0	1	0,88	8	9,01	5,84	7,05	2,89	87,4

## 6. ZAKLJUČAK

- ✓ XRPD analizom polaznih uzoraka zeolita iz ležišta “Zlatokop” Vranjska Banja, “Igroš Vidojević” Brus i “Baia Mare” Rumunija utvrđeno je da se kod svih zeolitskih tufova kao dominantan mineral u strukturi pojavljuje klinoptilolit. Određivanjem hemijskog sastava i kapaciteta katjonske izmene, pokazalo se da je  $\text{Ca}^{2+}$  dominantan jon u izmenjivom položaju.
- ✓ U radu je izvedena linearna zavisnost između maksimalnog adsorpcionog kapaciteta zeolita za bakar i kapaciteta katjonske izmene. Prikazana relacija može da se koristi za predviđanje vrednosti adsorpcionog kapaciteta zeolita za bakar na osnovu poznavanja vrednosti kapaciteta katjonske izmene.
- ✓ Krupnoća zrna zeolita kao i sadržaj čvrste faze u sistemu za prečišćavanje utiču na efikasnost adsorpcije. Sa porastom krupnoće smanjuju se efekti prečišćavanja i vrednost maksimalnog adsorpcionog kapaciteta. Sa porastom sadržaja čvrste faze efikasnost sistema raste ali opada vrednost maksimalnog adsorpcionog kapacitet.
- ✓ Proučavanjem kinetike utvrđeno je da se adsorpcija bakra na zeolitu odvija po Hoovom modelu pseudo-drugog reda.
- ✓ U početnoj fazi adsorpcija jona bakra na adsorbentu se odvija brzo tako da se proces prečišćavanja u prvih 20 minuta odvija veoma intenzivno. Nakon toga adsorpcija se usporava, dolazi do postepenog zasićenja adsorbenta jonima bakra a sistem teži ravnotežnom stanju. Optimalno vreme za koje se uspostavi ravnoteža u sistemu iznosi 120 min.
- ✓ Ispitivanjem uticaja pH i početne koncentracije rastvora Cu(II) pokazalo je da promena ovih parametara utiče na kinetiku procesa i stepen vezivanja bakra za zeolit. Sa povećanjem početne koncentracije bakra i vrednosti pH raste i konstanta brzine tj. povećava se brzina reakcije.
- ✓ Testiranje difuzionih modela kinetike vršeno je primenom: modela kinetike difuzije jona kroz film i modela intračestične i unutarčestične difuzije. pH vrednost utiče na kinetiku procesa tako što sa njenim povećanjem se ubrzavaju svi pomenuti difuzioni procesi. Uticaj početne koncentracije se različito

odražava na brzinu difuzionih procesa i usled toga adsorpcija jona bakra nije u potpunosti definisana pomenutim difuzionim procesima.

- ✓ Ispitivanja kinetike procesa adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona i efikasnosti procesa prečišćavanja u kontinualnim sistemima su vršena u koloni sa i bez recirkulacije i bazenu.
- ✓ Brzina procesa adsorpcije u koloni u najvećoj meri zavisi od početne koncentracije rastvora koja predstavlja osnovni parametar kinetike u sistemu za prečišćavanje u koloni. Brzina procesa adsorpcije je direktno proporcionalna ovom parametru dok efikasnost prečišćavanja u koloni stoji u obrnuto proporcionalnom odnosu sa promenom vrednosti ovog parametra. Protok i visina sloja adsorbenta u koloni znatno manje utiču na brzinu procesa prečišćavanja. Povećanjem protoka povećava se konstanta brzine i smanjuje vreme trajanja procesa prečišćavanja. Povećanje visine sloja negativno utiče na brzinu procesa prečišćavanja.
- ✓ Efikasnost procesa prečišćavanja u bazenu je znatno niža nego u koloni pri analogno istim tehničko-tehnološkim uslovima.
- ✓ Brzina procesa prečišćavanja u koloni sa recirkulacijom u najvećoj meri zavisi od početne koncentracije rastvora. Sa povećanjem vrednosti početne koncentracije opadaju vrednosti konstante brzine procesa i efikasnost adsorpcije jona bakra a raste maksimalni adsorpcioni kapacitet zeolita u filterskoj ispuni. Protok rastvora i prečnik kolone (pri konstantnoj količini zeolita) imaju manjeg uticaja na brzinu procesa prečišćavanja. Povećanjem protoka smanjuje se konstanta brzine procesa a raste adsorpcioni kapacitet zeolita. Za promenu veličine prečnika kolone karakteristično je da je pri koncentracijama nižim od  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , prečnik i konstanta brzine stoje u obrnuto proporcionalnom odnosu. Pri višim vrednostima koncentracije bakra u rastvoru, promena vrednosti prečnika kolone ima zanemarljiv uticaj na brzinu procesa prečišćavanja.
- ✓ Regeneracija zasićenog zeolita nakon procesa prečišćavanja se vrši vrlo efikasno što upućuje na mogućnost potpunog obnavljanja adsorpcionih mogućnosti prethodno upotrebljenog zeolita. Praktično je moguće u potpunosti regenerisati zeolit uklanjanjem jona bakra adsorbovanog tokom procesa prečišćavanja. U opsegu ispitivanja koja su sprovedena u ovom radu, mogućnost regeneracije

zeolita je neograničena. Najefikasnije se regeneriše sistem u koloni bez recirkulacije. Takođe, procesom regeneracije moguće je dobiti visoko koncentrovani rastvor bakra u zapremini manjoj i do 20 puta u odnosu na prečišćenu količinu vode.

- ✓ Različitim postupcima modifikacije zeolita sa gvožđe(III)-oksidom dobijeni su adsorbenti koje, usled prisustva amorfnog Fe, karakteriše niži stepen kristaliničnosti i veća specifična površina u odnosu na polazni uzorak.
- ✓ Primenom prvog postupka modifikacije uz prethodni predtretman sa NaCl, dobijen je adsorbent  $\text{FeNaCl}_1$  čija je vrednost adsorpcionog kapaciteta dva i po puta veća u odnosu na polazni uzorak.
- ✓ Krupnoća zrna adsorbenta utiče na efikasnost modifikacije pa samim tim i na adsorpcione karakteristike modifikovanog uzorka. Sa povećanjem krupnoće zrna smanjuje se efikasnost modifikacije što u velikoj meri ograničava njegovu primenu u kontinualnim sistemima, pa je zaključeno da modifikovan zeolit nema ekonomsku isplativost.
- ✓ Kinetika adsorpcije bakra na  $\text{FeNaCl}_1$ , takođe, sledi Hoov model pseudo-drugog reda. Konstanta brzine opada sa povećanjem koncentracije bakra i, za razliku od  $\text{Cl}_1$ , raste sa povećanjem vrednosti pH. Prisustvo dva porozna sloja na površini  $\text{FeNaCl}_1$  u potpunosti onemogućava primenu difuzionih modela kinetike.
- ✓ Rezultati i usvojena saznanja iz eksperimentalnog dela rada su u velikoj meri potvrđena i tokom ispitivanja na industrijskim otpadnim vodama uzorkovanim u pogonu Cerovo u RBB, RTB Bor.
- ✓ Dobijeni rezultati predstavljaju podlogu za definisanje tehnološke šeme prečišćavanja rudničkih otpadnih voda. Najefikasniji sistem je "kolona bez recirkulacije" sa prirodnim zeolitom ( $\text{Cl}_1$ ) kao filterskom ispunom. Prednost ovog sistema ogleda se u mogućnosti njegovog modelovanja, tj. mogućnosti regulisanja režima rada kada dođe do promene ulaznih parametara, među kojima je najznačajniji parametar promenljiva vrednost koncentracije bakra u otpadnoj vodi. Kao predtretman, tretmanu prečišćavanja rudničkih otpadnih voda u koloni, je proces regulacije pH sredine, koja varira i u velikoj meri utiče na efikasnost rada kolone. Naizmenični postupci regeneracije i prečišćavanja

omogućavaju laku manipulaciju konstruktivno-tehnološkim parametrima ovog sistema.

## 6. LITERATURA

1. Li, Z., Anghel, I., Bowman, R.S., *Journal of Dispersion Science and Technology*, **19** (6&7), 1998, 843-857
2. Li, Z., Bowman, R.S., *Water Research*, **35** (16) 2001, 3771-3776
3. <http://pubs.usgs.gov/fs/2009/3031/FS2009-3031.pdf> (01.04.2015)
4. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2015-coppe.pdf>
5. Milošević, V., Milićević, S., Andrić, Lj., Bartulović, Z., Jovanović, I, IV Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Kladovo, Srbija, Novembar 3-6, 2009, 511-516
6. Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., *Science of the Total Environment*, **366**, 2006, 409-426
7. Hartiger, L., *Hanbuch der Abwasser und Recyclingtechnik*, Munchen, Wien: Carl Hanser Verlag 1991
8. Dohse, D., Dold, A., Czeska, B., *Metalloberflaeche*, **49**, 1995, 365
9. Panayotova, M.I., *Waste Managment*, **21**, 2001, 671-676
10. Esalah, O.J., Weber, M.E., Vera, J.H., *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **78** (5), 2000, 948-954
11. Peters, R., Y. Ku and D. Bhattacharyya, *AIChE Symposium Series*, 165-203, 1985
12. Patterson, J., Allen, H., Scala, J., *J. Water Pollut. Control Fed.*, **49** (12), 1977, 2397-2410
13. Brooks, C., *Journal of Metals*, **38**, 1986, 50-57
14. Barakat, M.A., *Arabian Journal of Chemistry*, in press, 2010



15. Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., *Chem. Engineering J.*, **118**, 2006, 83-98
16. Steenkamp, G.C., Keizer, K., Neomagus, H.W.J.P., Krieg, H.M., *J. of Membrane Science*, , **197**, 2002, 147-156
17. Findon, A., McKay, G., Blair, H.S., *J. Environ. Sci. Health*, **28**, 1993, 173
18. McKay, G., Blair, H.S., Findon, A., *Ind. J. Chem.*, **28**, 1989, 356
19. Juang, S.H., Shiau, R.C., *J. Membr. Sci.*, **165**, 2000, 159-167
20. Bingau, P., Lonsdale, H., Pinho, M., Eds. Synthetic membranes: Science, Engineering and Application, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Science, Vol 181, D.Riedel Publishing Company, Dordrecht 1986
21. Aliane, A., Bounatiro, N., Cherif, A.T., Akretche, D.E., *Water research*, **35** (9), 2001, 2320-2326
22. Lazarević, S., Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojsta sepiolita, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko –metalurški fakultet, Beograd, 2012
23. Sulaymon, A.H., Abid, B.A., Al-Najar, J.A., *Chem. Engineering Journal*, **155**, 2009, 647-653
24. Tumin, N.D., Chuah, A.L., Zawani, Z., Rashid, S.A., *Journal of Engineering and Technology*, **3** (2), 2008, 180-189,
25. Patnukao, P., Kongsuwan, A., Pavasant P., *Journal of Environmental Sciences*, **20**, 2008, 1028-1034
26. Babel, S., Konawa, T.A., *Journal of Hazardous Materials*, **B97**, 2003, 219–243
27. Wan Ngah, W.S., Isa, I.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1998, 1067–1070

28. Annachhatre, A.P., Win, N.N., Chandkrachang, S., in: W.J. Stevens, M.S. Rao, S. Chandkrachang (Eds.), *Proceedings of the Second Asia-Pacific Symposium*, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand, 1996, pp. 169–173
29. Crini, G., *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 2005, 38-70
30. El-Ashtoukhy, E.S.Z., Amin, N.K., Abdelwahab, O., *Desalination*, **223**, 2008, 162-173
31. Ajmal, M., Rao, R., Ahmad, J., *Journal of Hazard Materials*, **79**, 2000, 117-131
32. Amana, T., Kazi, A.A., Sabri, M.U., Banoa, Q., *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **63**, 2008, 116-121
33. Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešanin, Ž., Klačnja, M., *Bioresource Technology*, **98**, 2007, 402-409
34. Ahluwalia, S.S., Goyal, D., *Bioresource Technology*, **99**, 2008, 6150-6155
35. Fenga, D., Aldrich, C., *Hydrometallurgy*, **73**, 2004, 1-10;
36. Gupta, V.K., Rastogi, A., Saini, V.K., Jain, N., *J. Colloid Interface Science*, **296**, 2006, 59-63
37. Schawabkeh, R.A., Rockstraw, D.A., Bhada, R.K., *Carbon*, **40**, 2002, 781-786
38. Galan, E., *Clay Minerals* **31**, 1996, pp.443-453
39. Ming, D.W., Mumpton, F.A., Second Edition, Soil Science Society of America, Medison, Wisconsin USA, 1989, pp. 873-906
40. Цицишвили, Г.В., Андроникашбили, Т.Г., Киров, Г.Х., Филизова, Л.Д., *Химия, Москва, Недрa*, 1985, pp. 41-46
41. Miranda-Trevino, J.C., Coles, C.A., *Applied Clay Science* **23**, 2003, 133–139

42. Milićević, S., Daković, A., Milošević, V., Stanić, T., Kragović M., III  
Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Soko banja, Srbija,  
Oktobar 2008, 379-383
43. Ulmanu, M., Maranon, E., Fernandez, Y., Castrillon, L., Anger, I., Dumitriu, D.,  
*Water Air Soil Pollution*, **142** (1-4), 2002, 357-373
44. Alkan, M., Kalay, B., Dogan, M., Demirbas, O., *Journal of Hazardous Materials*  
**153**, 2008, 867-876
45. Abolino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., *Water*  
*Research*, **37**, 2003, 1619-1627
46. Ma, Y. L., Xu, Z.R., Guo T., You, P., *Journal of Colloid and Interface Science*,  
**280** (2), 2004, 283-288
47. Lin, S.H., Juang, R.S., *Journal of Hazardous Materials B* **92**, 2002, 315-326
48. Vengris, T., Binkiene, R., Sveikauskaite, A., *App. Clay Sci.*, **18**, 2001, 183-190
49. Tomašević-Čanović, M., "Zeoliti", u "Domaće nemetalične mineralne sirovine za  
primenu u privredi", Milošević, S. (ured.), monografija ITNMS, Beograd, 1998,  
205-208
50. Tomić, S., Primena prirodnih zeolita u disperznim sistemima za pripremu vode  
za piće, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški  
fakultet, 2013
51. Ouki, S.K., Cheeseman, C., Perry, R., *Journal of Chemical Technology and*  
*Biotechnology*, **59**, 1994, 121-126)
52. Baerlocher, Ch., Meier, W.M., Olson D.H., Atlas of Zeolite Framework Types,  
Fifth Revised Edition, Structure Commission of the International Zeolite  
Association, Elsevier, 2001, 2-7; 146-147
53. Mojsova, S. "Neke fizičko-hemijske osobine jonskom izmenom dobivenih oblika  
zeolita tipa A", Diplomski rad, PMF, Beograd, 1971

54. Vučinić, D., magistarski rad, Fizičko-hemijske osobine klinoptilolita ležišta "Zlatokop" – Vranje, Univerzitetu Beogradu, Prirodno-matematički fakultet, Institut za fizičku hemiju, Beograd 1985
55. Gottardi, G., Galli, E., *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, Berlin, 1985, 256-283
56. Mumpton, F.A., Sand, L.B., *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use*. Pergamon, New York, 1978, 3-27
57. Mercer, B.W., Ames, L.L., Sand, L.B., Mumpton, F.A., *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*. Pergamon, New York, 1978, 48
58. Coombs, D.S., Alberti, A., Ambruster, T., Artioli, T., Colella, C., Galli, E., Grice, D.J., Liebau, F., Manadarino, A.J., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., Vezzalini, G., *Eur. Can. Mineral.*, **35**, 1997, 1571
59. Kallo, D., Papp, J., Valyon, J., *Zeolites*. **2**, 1982, 13
60. Ming, D.W., Mumpton, F.A., *Zeolites in Soils*, In: *Minerals in Soil Environments*, Dixon, J.B., Weed, S.B., (Eds.), SSSA, Madison, Wisconsin USA, 1989, 873-906
61. Bersciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., *Journal of the Chemical Society*, Dalton Transactions, Inorganic Chemistry, 1981, 2288-2291
62. Shulze, D. G., *An Introduction to Soil Mineralogy*. In: *Minerals in Soil Environments*, Dixon, J.B., Weed, S.B., (Eds.), SSSA, Madison, Wisconsin USA, 1989, 1-34
63. Booker, A.N., Cooney, L.E., Priestley, J.A., *Water Sci. Technol.*, **34**, 1996., 17-24
64. Baykal, B.B., Guven, D.A., *Water Sci. Technol.*, **35**, 1997., 47-54
65. Baykal, B.B., *Water Sci. Technol.*, **37**, 1998, 235-242

66. Galindo, C., Ming, D.W., Carr, M.J., Morgan, A., Pickering, K.D., C. Collela and F. A. Mumpton, Natural zeolites for the third millenium, De Frede Editore, Napoli, 2000, 363-371
67. Milićević, S. Milošević, V., Daković, A., Matijašević, S., Kragović, M., Book of Abstracts, 8th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Sofia, Bulgaria, July 10-18, 2010
68. Milićević, S., Daković, A., Milošević, V., Kragović, M., Matijašević, S., *Reciklaža i održivi razvoj*, **1** (2) 19-25, 2009
69. Banković, P. (2002): Jonska izmena amonijum jona na klinoptilolitu, Diplomski rad
70. Marcus Y., Kertes A.S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Inter. Publ. Co., London, 1969
71. Gržetić, I., Hemijska veza, jonski radijus i elektronegativnost u Fizička hemija ležišta mineralih sirovina, Fizička hemija u geologiji, 95-97, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996
72. Rozić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Ćurković, L., *Croatia Chemica Acta*, **75**, 2002, 255-269
73. Rajić, N., Stojaković, Đ., Jevtić, S., Zabukovec Logar, N., Kovač, J., Kaučić, V., *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 2009, 1450-1457
74. Orechovska, J., Misaelides, P., Godelitsas, A., Rajec, P., Kleve-Nebenius, H., Noli, F., Pavlidou, E., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **241**, 1999, 519-527
75. Stolz, J., Armbruster, T., In: C. Colella and F.A. Mumpton, Eds. Natural Zeolites for the Third Millennium, De Frede Editore, Napoli, Italy, 2000, 119-138
76. Palmer, J.L., Gunter, M.E., *American Mineralogist*, **86**, 2001, 431-437

77. Kalló, D., In: D.L. Bish and D.W. Ming, Eds., Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Vol. 45 of Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 2001, 519-550
78. Tomić, S., Knežević, M., Rajić, N., Povrenović, D., *Hemijska industrija*, **68** (4), 2014, 475-482
79. Tomić, S., Rajić, N., Hrenović, J., Povrenović, D., *Clay Minerals*, **47** (1), 2012, 81-92
80. Wang, S., Peng, Y., *Chemical Engineering Journal*, **156**, 2010, 11-24
81. Pavelić, K., Hadžija M., in Auerbach S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., (Eds.), Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, New York, 2003, 1143-1174
82. Xia M. S., Hu C. H., Xu Z. R., *Poultry Science* **83**, 2004, 1868
83. Ledoux D. R., Rottinghaus G. E., Bermudez A. J., Alonso-Debolt M., *Poultry Science* **78**, 1999, 204
84. Pavelić, K., Hadžija, M., Bedrica, L., Pavelić, J., Dikić, I., Katić, M., Bosnar, M.H., Kapitanović, S., Poljak-Blazi, M., Križanac, S., Stojković, R., Jurin, M., Subotić, B., Colić, M., *Journal of Molecular Medicine*, **78**, 2003, 708-720
85. Arpe, H.J., 1996, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 28, Wiley VCH, Weinheim
86. Miller J., Snun, R. Kung, H., *Microporous and Mesoporous Materials*, **35-36**, 2000, 61-74)
87. Dyer , A., Keir, D., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **132**, 1989, 423-441
88. Barrer R.M., Makki, M.B., *Can. J. Chem.*, **42**, 1964, 1481-1487

89. Vasylechko, V.O., Gryshchouk, G.V., Kuzma, Yu.B., Zakordnskiy, V.P., Vasylechko, L.O., Lebedynets, L.O., Kalytovska, M.B., *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**, 2003, 183-196
90. Stanić, T. Adsorpcija arsenata na modifikovanim klinoptilolitima, Magistraska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2008
91. Hiemenz, P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker Inc., New York, 1986, 427-488
92. Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surface*. John Wiley and Sons, New York, 1982, 449-451
93. Trgo, M., Perić, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **260**, 2003, 166-175
94. Godelitsas, A., Armbruster, T., *Microporous Mesoporous Mater.*, **61**, 2003, 3-24
95. Lemić, J., Modifikovani alumosilikatni minerali kao adsorbenti u tretiranju kontaminiranih voda, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2006
96. Sullivan, E.J., Hunter, D.B., Bowman, R.S., *Clays Clay Miner.*, **45**, 1997, 42-53
97. Huddleston, R.G., Hydrology Open File Report No. H90-8, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, NM, 1990
98. Popovici, E., Vatajanu, A., Anastasiu, A., *Natural Zeolites, Sofia '95*, 1995, 61-64
99. Bowman, R.S., Haggerty, G.M., Huddleston, R.G., Neel, D., Flynn, M.M., ACS Symposium Series 594, Washington, 1995, 54-64
100. Li, Z., Bowman, R.S., *Environmental Science and Technology*, **32**, 1998, 2278-2282
101. Zhang, P., Tao, X., Li, Z., Bowman, R.S., *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2002, 3597-3603

102. Sheng, G., Boyd, S.A., *Clays and Clay Minerals*, **46**, 1997, 10-17
103. Vujaković, A., Tomašević-Čanović M., Daković, A., Dondur, V., *Applied Clay Science*, **17**, 2000, 265-277
104. Li, Z., Anghel, I., Bowman, R.S., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **19**, 1998, 843-857
105. Tomašević-Čanović, M., Stanić, T., Živanović, A., Lemić, J., 7th Intern. Conf. on Fundam. and Appl. Aspects of Physical Chemistry, Beograd., Vol. II, 2004, 751-753
106. Lemić, J., Tomašević-Čanović, M., Kovačević, D., Adamović, M., Milićević, S., *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**, 2007, 317-323
107. Lemić J., B Kovačević D., Tomašević-Čanović M., Kovačević D., Stanić T., Pfend R., *Water Research*, **40** (5), 2006, 1079-1085
108. Dmirkou, A., Ioannou, A., Kalliannou, C., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **27**, 1996, 1091-1106
109. Dmirkou, A., Ioannou, A., Doula, M., *Adv. Colloid Inter. Sci.*, **97**, 2002, 37-61
110. Ioannou, A., Dmirkou, A., Theodoropoulou, E., *Soil Sci. Plant Anal.*, **27**, 1996, 1925-1947
111. Chen, H.Y., Voskoboinikov, T., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, **180**, 1998, 171-183
112. Kögel, M., Mönning, R., Schwieger, W., Turek, T., *J. Catal.*, **182**, 1999, 470-478
113. Doula, M., *Chemosphere*, **67**, 2007, 731-740
114. Douillard, J.M., Salles, F., *Fundamentals and Applications In: Clay Surfaces*, Wypych, F., Satyanarayana, K.G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2004, 118
115. Goldberg, S., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 2002, 413-421



116. Jevtić, S., Arčon, I., Rečnik, A., Babić, B., Mazaj, M., Pavlović, J., Matijašević, D., Nikšić, M., Rajić, N., *Microporous and Mesoporous Materials*, **197**, 2014, 92-100
117. Mehra, O.P., Jackson, M.L., *Clays Clay Miner.*, **7**, 1960, 317
118. Fey, M.V., LeRoux, J., *Clays Clay Miner.*, **25**, 1977, 285
119. El-Malki, E.M., Van Santen, R.A., Sachtler, W.M.H., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1999, 4611-4622
120. Pérez-Ramírez, J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Overweg, A.R., Doménech, A., Ribera, A., Arends, I.W.C.E., *J. Catal.*, **207**, 2002, 113-126
121. Demir, A., Gunay, A., Debik, E., *Water SA*, **28** (3), 2002, 329-335
122. Tarasevich, Z.I., Polyakov, V.E., Pilot plant of ammonium removal from: A Galarneu, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vadrine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsevier, Amsterdam Stud. Surf. Sci. Catal. 135, 2001
123. Cooney, E.L., Booker, N.A., Shallcross, D.C., Stevens G.W., *Separ. Sci. Technol.* **34** (14), 1999, 2741-2760.
124. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., *J. Hazard. Mater. B* **113**, 2004, 223-230
125. Vukojević Medvidović, N., Perić, J., Trgo, M., *Separation and Purification Technology*, **49**, 2006, 237-244
126. Šljivić-Ivanović M., Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2012
127. Giles C. H., Macewans T. H., Nakhwa N., Smith D., "Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its

Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids". (1960) 3973-3993.

128. Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Sznknect S., Barthés V., Krimissa M., *Appl. Geochem.* **22**, 2007, 249–275
129. Pignatello J.J., *Adv. Agron.* **69**, 2000, 1-73.
130. Groisman L., Rav-Acha C., Gerstl Z., Mingelgrin U., *Applied Clay Science*, **24**, 2004, 159-166
131. Sposito, G. "The surface chemistry of soils", Oxford Univ. Press, Oxford, England, 1984
132. Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović, S., Plećaš, I., *Applied Clay Science*, **43**, 2009, 33-40
133. Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., Vermeulen T., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **5**, 1966, 212-215
134. Gulicovski, J.J., Čerović, Lj.S., Milonjić, S.K., *Mater. Manuf. Process.* **23**, 2008, 615–619
135. Robinson, S.M., Arnold, W.D., Bzers, C.H., *AIChE J.*, **40**, 1994, 2045-2054
136. Trgo, M., Perić, J., Vukojević Medvidović, N., *J. Environ. Managment*, **79**, 2006, 298-304
137. Helfferich F., Ion Exchange, Mc Graw-Hill, New York, 1962, 250-265
138. Guibal, E., Milot, C., Tobin, J.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37** (4), 1998, 1454-1463
139. Trgo, M., Perić, J., *J. Colloid Interf. Sci.*, **260** (1), 2003, 166-175
140. Kithome, M. Paul, J.W., Lavakulich, L.M., Bromke, A.A., *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **3**, 1995, 622-629

141. Pandey P. K., Sharma S. K., Sambi S. S., *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **7** (2), 2010, 395-40
142. Onyango, M.S., Matsuda, H., Ogada T., *J. Chem. Eng. Japan* **36**, 2003, 447-485
143. Svilović, S., Rušić, D., Stipšić, R., *J. Hazard. Mater.*, **170**, 2009, 941-947
144. Shek, T.-H., Ma, A., Lee, V.K.C., McKay, G., *Chem. Engineering J.*, **146**, 2009, 63-70
145. Pandey, P., Sambi, S.S., Sharma, S.K., Singh, S., Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, WCECS 2009, October 20-22, 2009, San Francisco, USA, Volumen 1
146. Shahmohammadi-Kalalagh Sh., Babazadeh H., Nazemi A. H., Manshoury M., *Caspian J. Env. Sci.* **9** (2), 2011, 243-255
147. Qiu H., Lv L., Pan B., Zhang Q.J., Zhang W.M., Zhang Q.X., *J. Zhejiang Univ Sci A* **10** (5), 2009, 716-724
148. Ho, Y.S., McKay, G., *Trans. Inst. Chem. Eng.* **76**, 1998, 332-340
149. Ho, Y.S., McKay, G., *J. Environ. Sci. Health*, **A34**, 1999, 1179-1204
150. Ho, Y.S., McKay, G., *Water Res.*, **34**, 2000, 735-742
151. Rajić, N., Stojaković, Đ., Jovanović, M., Zabukovec Logar, N., Mazaj, M., Kaučič, V., *Applied Surface Science*, **257**, 2010, 1524-1532
152. Low, M.J.D. (1960) *Chem. Rev.* **60**, 267
153. Ho Y.S., McKay G., *Adsorption Science & Technology* **20** (8), 2002, 797-815
154. Ho Y.S., McKay G., *Water, Air, and Soil Pollution*, **158**, 2004, 77-97
155. Juang, R.S., Chen, M. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (3), 1997, 813-820
156. Chien, S.H., Clayton, W.R., *J. Soil. Sci. Soc. Am.* **44**, 1980, 265-268

157. Spark, K.M., Wells, J.D. and Johnson, B.B., *Aust. J. Soil Res.* **35**, 1997, 89.
158. Ainane T., Abourriche A., Kabbaj M., Elkouali M., Bennamara A., Charrouf M., Talbi M., *J. Mater. Environ. Sci.* **5** (4), 2014, 975-982
159. Dalal R.C., *Commun Soil Sci Plant Anal*, **5**, 1974, 531-538
160. Ghosh, U. C.; Goswami, S., *Water SA.*, **31** (4), 2005, 597-602
161. Nnaji N.J., Ani J.U., Ekwonu A.M., *Acta Chim. Pharm. Indica*, **3** (3), 2013, 212-218
162. Bektas, N., Agim, B.A., Kara, S., *J. Hazard. Mater.*, **B 112**, 2004, 115-122
163. El-Kamash, A.M., *J. Hazard. Mater.*, **151**, 2008, 432-445
164. Apiratikul, R., Pavasant, P., *Chem. Eng. J.*, **144**, 2008, 245-258
165. Jovanović M., Rajić N., Obradović B., *J Hazard Mater.* **233-234**, 2012, 57-64.
166. Shawabkeh R., *Process Safety and Environmental Protection*, **87**, 2009, 261-266
167. Saadi Z., Saadi R., Fazaeli R., *Journal Of Nanostructure in Chemistry*, 2013, **3:48**
168. Trgo M., Vukojević Medvidović N., Perić J., *Indian Journal of Chemical Technology*, **18**, 2011, 123-131
169. Habuda-Stanić, M., Kalajdžić, B., Kuleš, M., Velić, N., *Desalination*, **229**, 2008, 1-9
170. Mustafa, G., Singh, B., Kookana, R. S., *Chemosphere*, **57**, 2004, 1325-1333
171. Jeon, C.S., Baek, K., Park, J.K., Oh, Y.K., Lee, S.D., *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 2009, 804-808
172. Stojanović J., Mineralne parageneze rudne zone "Nova Jama" polimetaličnog ležišta Rudnik, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2005

- 173.Schollenberger, C. J., Simon, R. H., *Soil Science*, **59**, 1945, 13-24
- 174.Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1), 1951, 373–380
- 175.Kaneko, K., Ishii, C., Ruike, M., Kuwabara, H., *Carbon*, **30**, 1992, 1075-1088.
- 176.Kaneko, K., Ishii, C., Kanoh, H., Hanzawa, Y., Setoyama, N., Suzuki, T. *Advances in Colloid and Interface Science*, **76–77**, 1998, 295-320.
- 177.Kruk, M., Jaroniec, M., Gadakaree, K.P. *Journal of Colloid and Interface Science*, **192**, 1997, 250-256.
- 178.Coombs, D.S., Alberti, A., Ambruster, T., Artioli, T., Colella, C., Galli, E., Grice, D.J., Liebau, F., Manadarino, A.J., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., Vezzalini, G., *Eur. Can. Mineral.*, **35**, 1997, 1571
- 179.Allieti, A., Brigatti, M.F., Poppi, L., *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1977, 493-501
- 180.Allieti, A., *Tschermaks mineral. Petrogr. Mitt.*, **21**, 1972, 291-298
- 181.Bish, D.L., *Clays Clay Miner.*, **32**, 1984, 444-452
182. Bish, D.L., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. In Kallo, D., Sherry, H.S. (Eds), *Akademia Kiado, Budapest*, 1998, pp. 565-576
183. Bish, D.L., *Eur. J. Mineral.*, **2**, 1990, 771-777
- 184.Ambruster, T., Kohler, T., Meisel, T., Nagler, T.F., Gotzinger, M.A., Stalder, H.A., *Schweizerische und Pterographische Mitteilungen*, **76**, 1996, 131-146
185. Ambruster, T., *Am. Mineral.*, **78**, 1993, 260-264
- 186.Mumpton, F.A., *Am. Mineral.*, **45**, 1960, 351-369

187. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A. and Rouquerol J. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619, 1985
188. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., and Thommes M. (2004) *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands, 44 pp.
189. Milićević, S., Milošević, V., Povrenović, D., Stojanović, J., Martinović, S., Babić, B., *Clays and Clay minerals*, **61** (6), 508-517, 2013
190. Markus, Y., *Journal of chemical society, faraday transaction* **87**, 1991, 2995-2999
191. Kragović, M., *Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2014
192. Cincotti A., Lai N., Orru R., Cao G., *Chemical Engineering Journal*, **84** (2001) 275-283
193. Woinarski A.Z., Snape I., Stevens G.W., Stark S.C., *Cold Regions Science and Technology*, **37** (2003) 159-168
194. Doula, M.K. and Dimirkou, A., *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 2008, 738-745.
195. Sivakumar P., Palanisamy P.N., *Indian Journal of Chemical Technology*, **16**, 2009, 301-307
196. Nwabanne, J. T. i Igbokwe, P. K., *Int. J. Environ. Res.*, **6** (4), 2012, 945-952
197. Vukojević Medvidović, N., Perić, J., Trgo, M., Mužek, M.N., *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**, 2007, 298-304

## BIOGRAFIJA AUTORA

---

Sonja Milićević, dipl. inž. teh, rođena je 24.06.1979. godine u Beogradu. 1998. godine je završila je XIV Beogradsku gimnaziju i iste godine je upisala osnovne studije Biohemijuskog inženjerstva i biotehnologije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, koje je završila 2004. godine sa prosečnom ocenom 8,16 i ocenom 10 na diplomskom radu i stekla zvanje diplomirani inženjer tehnologije.

Doktorske studije je upisala školske 2007/2008 godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na smeru Inženjerstvo zaštite životne sredine. Sve predviđene ispite je položila sa prosečnom ocenom 9,85.

Od 2005. godine, zaposlena je na neodređeno kao istraživač pripravnik u Institutu za tehnologiju nukleranih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) Beograd, u centru za razvoj novih materijala za poljoprivredu i tehnologiju (Laboratorija za fizičko-hemijsku karakterizaciju). 08.04.2008. godine stiče zvanje istraživač saradnik.

U ITNMS-u je uključena u istraživanja koja se odnose na fizičko-hemijska ispitivanja nemetaličnih mineralnih sirovina (zeolita, bentonita, kaolina, vermikulita, krečnjaka, itd.) i njihovih modifikacija sa ciljem dobijanja materijala koji imaju primenu u prečišćavanju voda (uklanjanje toksičnih metala – bakar, cink, olova, itd., zatim neorganskih anjona – arsenati i organskih jedinjenja kao što su policiklični aromatični ugljovodonici, pesticidi i jedinjenja iz grupe BTEX).

Od početka svoje profesionalne karijere u ITNMS učestvovala je kao saradnik na projektima finansiranim od strane resornog Ministarstva:

U periodu 2005 – 2007. učestvovala je na projektu MPNTR: projektu tehnološkog razvoja TR6702: "Razvoj novih adsorbenata na bazi modifikacije mineralnih materija (Supersorb–minerali)". Od 2007 – 2008. angažovana kao saradnik na inovacionim projektima "Ekosorb – efikasan materijal za prečišćavanje pijaćih voda" i "Cu-montmorilonit kao novi aditiv stočnoj hrani". U periodu 2008 – 2010. saradnik na TR 19022: „Razvoj materijala – akceptora, donora i nosača aktivnih materija na bazi

zeolita, bentonita i krečnjaka“ i bilateralnom projektu sa Republikom Hrvatskom: „Razvoj i primena novog Fe(III)-modifikovanog prirodnog zeolita u zaštiti životne sredine. Od 2011. učesnik je na dva projekta koje finasira MPNTR: TR 33007 "Implementacija savremenijih tehničko-tehnoloških i ekoloških rešenja u postojećim proizvodnim sistemima RBB i RBM" i TR34013 "Osvajanje tehnoloških postupaka dobijanja ekoloških materijala na bazi nemetalnih mineralnih sirovina".

Autor i koautor velikog broja radova objavljenih u domaćim i međunarodnim časopisima i na skupovima.

**1. MONOGRAFIJE, MONOGRAFSKE STUDIJE, TEMATSKI ZBORNICI, LESKIKOGRAFSKE I KARTOGRAFSKE PUBLIKACIJE MEĐUNARODNOG ZNAČAJA M10**

**1.1. *M14 Monografska studija/poglavlje u knjizi M12 ili rad u tematskom zborniku međunarodnog značaja***

Zagorka Aćimović-Pavlović, Aurel Prstić, Ljubiša Andrić, Vladan Milošević and **Sonja Milićević** (2012), Ceramic Coating for Cast House Application, Chapter 9:, pp.261-286, Ceramic Coatings - Applications in Engineering, Feng Shi (Ed.), InTech

**2. OBJAVLJENI RADOVI U NAUČNIM ČASOPISIMA MEĐUNARODNOG ZNAČAJA M<sub>20</sub>**

**2.1. *M21 Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu***

Jovan Lemić, Magdalena Tomašević-Čanović, Dragana Kovačević, Milan Adamović, **Sonja Milićević**: *Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites*, Microporous and Mesoporous Materials, 105,2007, 317-323.

Zagorka Aćimović-Pavlović, Ljubiša Andrić, Vladan Milošević, **Sonja Milićević**: *Refractory coating based on cordierite for application in new evaporate pattern casting process*, Ceramics International, 37, 2011, 99-104.

**Sonja Milićević**, Tamara Boljanac, Sanja Martinović, Milica Vlahović, Vladan Milošević, Biljana Babić: *Removal of copper from aqueous solutions by low cost adsorbent-Kolubara lignite*, Fuel Processing Technology, 95, 2012, 1-7.

Ljubiša Andrić, Zagorka Aćimović-Pavlović, Ninoslav Pavlović, Vladan Milošević, **Sonja Milićević**: *Mechanical activation of talc in high-energy speed rotary mechanoactivator*, Ceramic International, 38 (4), 2012, 2913–2920.



Slavica Mihajlović, Dušica Vučinić, Živko Sekulić, **Sonja Milićević**, Božo Kolonja, *Mechanism of stearic acid adsorption to calcite*, Powder Technology, 245, 2013, 208-216.

## 2.2. *M22 Rad u istaknutom međunarodnom časopisu*

Aleksandra Dakovic, Milan Kragovic, George E. Rottinghaus, Živko Sekulic, **Sonja Milicevic**, Slobodan Milonjic, S. Zaric, *Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B1*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76, 2010, 272-278.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Dragan Povrenović, Jovica Stojanović, Sanja Martinović, Biljana Babić, *Removal of heavy metals from aqueous solution by using natural and Fe(III) oxyhydroxide clinoptilolite*, Clays and Clay minerals, 61 (6), 2013, 508-517.

## 2.3. *M23 Rad u međunarodnom časopisu*

Tanja Stanić, Aleksandra Daković, Aleksandar Živanović, Magdalena Tomašević-Čanović, Vera Dondur, **Sonja Milićević**: *Adsorption of Arsenic (V) by Iron (III) Modified Natural Zeolitic Tuff*, Environmental Chemistry Letters, 7, 2009, 161-166.

Aleksandra Daković, Živko Sekulic, George E. Rottinghaus, Ana Stojanović, **Sonja Milićević**, Milan Kragović: *T-2 toxin adsorption by hectorite*, Journal of the Serbian Chemical Society, 74 (11), 2009, 1283–1292.

Milan Kragović, Aleksandra Daković, **Sonja Milićević**, Živko Sekulić, Slobodan Milonjić: *Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita*, Hemijska Industrija, 63(4), 2009, 325-330.

Srđan Matijašević, Aleksandra Daković, Deana Ileš, **Sonja Milićević**: *Adsorpcija uranil-jona na modifikovanim klinoptilolitima*, Hemijska industrija, 63(5), 2009, 407-414.

## 2.4. *M24 Časopis međunarodnog značaja verifikovan posebnim odlukama*

Aleksandra Daković, Živko Sekulić, George E. Rottinghaus, Srđan Matijašević, **Sonja Milićević**, Ana Stojanović: *Montmorilonit modifikovan jonima bakra – efikasan adsorbent aflatoksina B1*, Veterinarski glasnik, 62(1-2), 2008, 35-42.

Jelena Jekić, **Sonja Milićević**, Vladan Milošević *Mogućnost primene mikroorganizama u cilju dobijanja bakra iz otpadnih mineralnih sirovina (Investigation the possibility of application the microorganisms in copper recovery from waste mineral materials)*, Rudarski radovi, 4/2012, 79-90.

Slavica Mihajlović, Dragan Radulović, **Sonja Milićević**, Živko Sekulić *Primena krečnjaka u industriji polivinil-hlorida (Application of lime in the polyvinyl*

chloride industry), Rudarski radovi, 1/2014, 57-68.

### 3. ZBORNICI MEĐUNARODNIH NAUČNIH SKUPOVA M<sub>30</sub>

#### 3.1. *M33 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini*

**Sonja Milićević**, Aleksandra Daković, Vladan Milošević, Tanja Stanić, Srđan Matijašević, *Removal of copper by natural zeolite*, 9<sup>th</sup> Intern.Conf. on Fundam.and Appl.Aspects of Physical Chemistry, Serbia, Belgrade, Septembar 2008., Vol. II, 683-685

Aleksandra Daković, Živko. Sekulic, George E. Rottinghaus, David R. Ledoux, **Sonja Milićević**, P. Butkeraitis: *Adsorption of aflatoxin B1 by copper and zinc modified montmorillonites*, 9<sup>th</sup> Intern.Conf. on Fundam.and Appl.Aspects of Physical Chemistry, Serbia, Belgrade, Septembar 2008., Vol. II, 677-679.

Aleksandra Daković, George E. Rottinghaus, **Sonja Milićević**, Tanja Stanić, Milan Kragović: *Mycotoxins adsorption by organomodified natural zeolitic tuff*, First croatian symposium on zeolites, Croatia, Split, 26-27 Septembar 2008., 59-62.

Ljubiša Andrić, Nadežda Čalić, Vladan Milošević, Miodrag Glušac, **Sonja Milićević**, *The Perspective Development of The Mechanical Activation*, XIII Balkan Mineral Processing Congress, Bucharest, Romania 14-17 Jun 2009, Volume I, 103-112.

Aleksandra Daković, **Sonja Milićević**, Milan Kragović, Živko Sekulić, Jovica Stojanović, Jelena Perić, Marina Trgo, Nedeljka Vukojević-Medvidović, Ivona Nuić: *Adsorption of toxic metals by iron (III) modified clinoptilolite*. Proceedings 2nd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Oktobar 1-2, 2009, Ljubljana, Slovenia, 83-86.

Marin Ugrina, Jelena Perić, Marina Trgo, Aleksandra Daković, **Sonja Milićević**, Živko Sekulić, Nedeljka Vukojević-Medvidović, Ivona Nuić: *Preliminary examinations of metal uptake by iron coated zeolites*. Proceedings 2nd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Oktobar 1-2, 2009, Ljubljana, Slovenia, 79-82.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Milan Kragović, Srđan Matijašević: *Comparative study of copper and zinc uptake by natural and iron modified zeolites*, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Septembar 21-24, 2010, Beograd, Srbija, Volumen II, 426-428

Milan Kragović, Aleksandra Daković, **Sonja Milićević**, Živko Sekulić, Marina Trgo, Marin Ugrina and Nedeljka Vukojević Medvidović, *Sorption of lead by*

*natural and its iron(III)modified zeolite*, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Septembar 21-24, 2010, Beograd, Srbija, Volumen II, 588-590.

Marin Ugrina, Nedeljka Vukojević-Medvidović, Jelena Perić, Marina Trgo, Aleksandra Daković, Ivona Nuić, **Sonja Milićević**, Živko Sekulić, *Chemical behaviour of iron modified zeolite at different pH values of aqueous solutions*, 3<sup>rd</sup> Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Septembar 16-17, 2010, Trogir, Hrvatska, 69-72.

Milan Kragović, Aleksandra Daković, **Sonja Milićević**, Živko Sekulić, Marina Trgo, Jelena Perić, Nedeljka Vukojević-Medvidović, Marin Ugrina, Ivona Nuić, *Immobilization of lead from aqueous solutions using the natural and Fe (III) modified zeolite*, 3<sup>rd</sup> Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Septembar 16-17, 2010, Trogir, Hrvatska, 89-92.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Ljubiša Andrić, Dragan Povrenović, Jovica Stojanović, *Diversity in physical-chemical and sorption properties of zeolites from different locality*, BMPC 2011, Jun 2011, Tuzla, Bosna i Hercegovina, 354-358.

Ljubiša Andrić, Ivana Jovanović, Vladan Milošević, Zagorka Aćimović-Pavlović, Danijela Golubović, *Influence of mechanical activation on physical characteristics of fly ash*, XIV Balkan Mineral Processing Congress, XIV BMPC, 14-16 Jun 2011, Tuzla, Bosna i Hercegovina, Volumen I, 93-98.

Vladan Milošević, **Sonja Milićević**, Ljubiša Andrić, Zoran Bartulović, Dejan Todorović, *Assessing the environmental impact of copper production process in RTB Bor by LCA method*", XIV Balkan Mineral Processing Congress, XIV BMPC, 14-16 Jun 2011, Tuzla, Bosna i Hercegovina, Volumen II, 687-691.

Ivana Jovanović, Dejan Todorović, Ljubiša Andrić, Zoran Bartulović, **Sonja Milićević**, Ana Stanojević, *Influence of different collectors on copper recovery in flotation concentrate*, XIV Balkan Mineral Processing Congress, XIV BMPC, 14-16 Jun 2011, Tuzla, Bosna i Hercegovina, Volumen II, 846-850.

Sanja Martinovic, Milica Vlahovic, Tamara Boljanac, **Sonja Milićević**, Vladan Milosevic, *Removal of copper from aqueous solutions by low cost adsorbent-lignite: influence of pH and contact time*, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Oktobar 12-15, 2011, Kladovo, Srbija, 358-361.

Milica Vlahovic, Sanja Martinovic, Tamara Boljanac, **Sonja Milićević**, Vladan Milosevic, *Influence of adsorbent amount and initial solution concentration on copper removal*, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Oktobar 12-15, 2011, Kladovo, Srbija, 361-365.

Ivana Jovanovic, Dejan Todorovic, Vladan Milosevic, Zoran Bartulovic, **Sonja Milićević**, Ljubisa Andric, *Influence of phosphine-based collector on the recovery*

*of copper and precious metals from ore deposit Tenka 3*, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Oktobar 12-15, 2011, Kladovo, Srbija, 641-644.

Dejan Todorovic, Ivana Jovanovic, Vladan Milosevic, Zoran Bartulovic, Milan Petrov, **Sonja Milićević**, *Influence of ethoxycarbonyl thiourea based collector on the recovery of copper from ore deposit Tenka 3*, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, October 12-15, 2011, Kladovo, Srbija, 645-648

Zorica Lopičić, Mirjana Stojanović, Marija Mihajlović, Mirko Grubišić, **Sonja Milićević**, Dragan Radulović, Jelena Milojković, *Natural controlled-release fertilizer based on zeolite/apatite system*, 16th INTERNATIONAL ECO-CONFERENCE 2012, 26-26 Septembar, 2012, Novi Sad, 235-242.

Ivana Jovanović, Vladan Milošević, Dejan Todorović, Ljubiša Andrić, Zoran Bartulović, **Sonja Milićević**, *Influence of Sodium isopropyl xanthate on the recovery of copper and precious metals from ore deposit Tenka-3*. International Multidisciplinary 12<sup>th</sup> Scientific GeoConference SGEM 2012., 17.-23. Jun 2012., p.395-400.

Zoran Bartulović, Vladan Milošević, Jelena Čarapić, Dejan Todorović, Ivana Jovanović, **Sonja Milićević**, *The degree of imprecision in laboratory flotation testing*, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 Oktobar 2012, Bor, Srbija, 181-186.

Ivana Jovanović, Vladan Milošević, Dejan Todorović, Zoran Bartulović, **Sonja Milićević**, Ljubiša Andrić, *Influence of NaIpx and 3418A collectors on the recovery of copper and precious metals from ore deposit Tenka-3*, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 Oktobar 2012, Bor, Srbija, 173-176.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Dragan Povrenovic, Sanja Martinović, Milica Vlahović, Tamara Boljanac, *Hydrophobization of the mineral surface*, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 Oktobar 2012, Bor, Srbija, 643-648

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Ljubiša Andrić, Jelena Avdalović, Vladimir Adamović, *Examination of copper ions adsorption on different types of zeolites*, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 October 2012, Bor, Serbia, 629-932

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Dragan Povrenović, Dušica Vučinić, Vladimir Pavićević, Jelena Čarapić, *Modification of the aluminosilicates surface*, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 Oktobar 2012, Bor, Srbija, 187-190

Anja Terzić, Ljubiša Andrić, Vladan Milošević, **Sonja Milićević**, Ljubica

Pavlović, Zagorka Aćimović Pavlović, *Possibility of valorization of copper obtained from various wastes*, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 Oktobar 2012, Bor, Srbija, 503-506

Zagorka Aćimović-Pavlović, Vladimir Pavićević, Ljubiša Andrić, Vladimir Milošević, Sonja Milićević, Jelena Čarapić, *Wear-Resistant Basalt Products for Application In Mining Industry*, IX Naučno/Stručni Simpozij sa Međunarodnim Učešćem, "Metalni i Nemetalni Materijali" Univerzitet U Zenici, Fakultet za Metalurgiju i Materijale, 23-24 April 2012., Zenica, Bosna i Hercegovina 355-359.

**Sonja Milićević**, Dragan Povrenović, Vladimir Adamović, Ivana Jovanović, *Zeolite-Benefits and disadvantages of using it in a real wastewater treatment*, 45<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 16-19 Oktobar 2013., Bor, Srbija, 451-454.

Milica Vlahović, Sanja Martinović, Tamara Boljanac, **Sonja Milićević**, *Adsorption properties of Tent fly ash in removal of copper from wastewater*, 45<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 16-19 Oktobar 2013., Bor, Srbija, 439-442.

Vladimir Adamović, Aleksandar Ćosović, Jelena Avdalović, **Sonja Milićević**, *Assesment of dust emissions from mobile equipment during future exploitation of lead-zinc ore from the open pit mine Kizevak*, 45<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 16-19 Oktobar 2013., Bor, Srbija, 507-510.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Ivana Jovanović, Jelena Čarapić *Hydrophobization of the aluminosilicates – efficient adsorbent for organic compounds*, 8th Symposium Recycling technologies and sustainable development, 3.-5. Juli 2013., Bor, Srbija, 183-190

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Milica Vlahović, Sanja Martinović, Dragan Povrenović, *Concentration method for the mining wastewater – valorization of the copper*, International Science Conference Reporting for Sustainability, 7-10<sup>th</sup> Maj 2013., Bečići, Crna Gora, 431-435.

Ivana Jovanovic, Dejan Todorovic, Zoran Bartulovic, **Sonja Milicevic**, S. Bugarinovic, O. Dimitrijevic, *Grinding and classification as the methods of fly ash processing*, XXI International Scientific and Professional Meeting Ecological Truth, 4-7 Jun 2013, Borsko jezero, Srbija, 173-178.

Vladimir Adamović, Aleksandar Ćosović, Mašan Grujić, Branislav Ivošević, **Sonja Milićević**, Marija Mihailović, Slavica Mihajlović, *Dust emissions that can be expected during exploitation of lead-zinc ore from the open pit and its subsequent processing in the flotation plant*, XXII International Conference "Ecological Truth" Eco – Ist '14, 2014, 10 – 13 Jun 2014, Bor, Srbija, 168 – 174. Vladimir Adamović, Aleksandar Ćosović, Titomir Obradović, Violeta Erić, **Sonja**

**Milićević**, *Determination of the dispersion range of air pollutants around the tunnel kiln emitter*, The 46th International October Conference on Mining and Metallurgy - IOC 2014, 01.-04. Oktobar, 2014, Bor, Srbija, 334-337.

### 3.2. **M34 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu**

Aleksandra Daković, Milan Kragović, G.E. Rottinghaus, Živko Sekulić, **Sonja Milićević**, *Interactions of fumonisin B1 with natural zeolitic tuff and organozeolites*, Book of abstracts, Second Humboldt Conference on Noncovalent Interactions, Vršac, Srbija, 22-25. Oktobar 2009, 38.

Srđan Matijašević, Aleksandra Daković, Deana Ileš, Jovica Stojanović, **Sonja Milićević**, *Uranium (VI) adsorption on acids modified zeolitic tuff*, Book of Abstracts, Yucomat 2009, Herceg Novi, Crna Gora, 31.Avgust-4.Septembar 2009.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Aleksandra Daković, Srđan Matijašević, Milan Kragović, *Ammonium exchanged clinoptilolite – efficient Cu adsorbent*, Book of Abstracts, 8th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Sofija, Bugarska, Juli 10-18, 2010.

Milan Kragović, **Sonja Milićević**, Aleksandra Daković, Jelena Perić, Marina Trgo, Nediljka Vukojević Medvidović, Marin Ugrina, Živko Sekulić, Ivona Nuić, *Removal of copper and lead by clinoptilolite and clinoptilolite-iron system*, Book of Abstracts, 8th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Sofija, Bugarska, Juli 10-18, 2010.

Marin Ugrina, Marina Trgo, Jelena Perić, Aleksandra Daković, Nediljka Vukojević Medvidović, Ivona Nuić, **Sonja Milićević**, Živko Sekulić, Milan Kragović, *Uptake of zinc ions on iron - coated zeolite clinoptilolite*, Book of Abstracts, 8th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Sofija, Bugarska, Juli 10-18, 2010.

Vladimir Adamović, Titomir Obradović, Violeta Erić, Aleksandar Ćosović, **Sonja Milićević**, Vladan Milošević, *Modelovanje disperzije zagađujućih gasovitih materija koje se očekuju u emisiji nakon supstitucije energenta u tunelskoj peći*, Ecologica, International Scientific Conference on Impact of climate change on the environment and the economy, Book of Abstracts, 23 – 25 April, 2014, p. 166

## 4. ČASOPISI NACIONALNOG ZNAČAJA M<sub>50</sub>

### 4.1. **M51 Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja**

Vladimir Adamović, Aleksandar Ćosović, Jelena Avdalović, **Sonja Milićević**, Vladan Milošević, *Dejstvo zagađujućih materija na osobine mokre depozicije*, Ecologica, 72, 663-667, 2013.

Vladimir Adamović, Titomir Obradović, Violeta Erić, Aleksandar Čosović, **Sonja Milićević**, Vladan Milošević, *Modelovanje disperzije zagađujućih gasovitih materija koje se očekuju u emisiji nakon supstitucije energenta u tunelskoj peći*, *Ecologica*, 76, 714-721, 2014.

#### 4.2. *M53 Rad u naučnom časopisu*

**Sonja Milićević**, Aleksandra Daković, Vladan Milošević, Ana Stojanović, Tanja Stanić, *Adsorpcija Cu(II) jona na prirodnom zeolitskom tufu*, *Voda i sanitarna tehnika*, 38(2), 67-70, 2008.

Tanja Stanić, Aleksandar Živanović, Aleksandra Daković, **Sonja Milićević**, A. Stojanović, S. Matijašević, *Adsorpcija arsenata na modifikovanim klinoptilolitima*, *Voda i sanitarna tehnika*, 2, 71-73, 2008.

Tanja Stanić, Aleksandar Živanović, Aleksandra Daković, **Sonja Milićević**, Ana Stojanović, Srđan Matijašević, *Uticaj termičkog tretiranja na adsorpcione osobine alumosilikatnih minerala*, *Tehnika*, 59, (5), 7-12, 2008.

Živko Sekulić, Aleksandra Daković, G.E. Rottinghaus, **Sonja Milićević**, Jovica Stojanović, Tanja Stanić, *Ispitivanje mogućnosti dobijanja montmorilonita modifikovanog jonima bakra kao adsorbenta aflatoksina B1*, *Tehnika*, 60, (4), 13-18, 2009.

**Sonja Milićević**, Aleksandra Daković, Vladan Milošević, Milan Kragović, Srđan Matijašević, *Sorpcija bakra na prirodnom i modifikovanom zeolitu*, *Reciklaža i održivi razvoj*, 1,(2), 19-25, 2009.

### 5. ZBORNICI SKUPOVA NACIONALNOG ZNAČAJA M<sub>60</sub>

#### 5.1. *M63 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini*

**Sonja Milićević**, Jovan Lemić, Tanja Stanić, Dragana Kovačević, Miodrag Gajić, *Organomineralne gline kao adsorbenti organskih zagađivača*, I Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Soko banja, Srbija, Novembar 2006, 323-328, 2006.

**Sonja Milićević**, Aleksandra Daković, Vladan Milošević, Tanja Stanić, Milan Kragović, *Ispitivanje adsorpcije bakra na klinoptilolitu*, III Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Sokobanja, Srbija, Oktobar 2008, 379-383.

Vladan Milošević, Ljubiša Andrić, **Sonja Milićević**, Ivana Ilić, Miodrag Gajić, *Čistija proizvodnja– sredstvo održivog upravljanja mineralnim resursima*, III Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Sokobanja, Srbija, 5-8 Oktobar 2008., 276-282.

Vladan Milošević, **Sonja Milićević**, Ljubiša Andrić, Zoran Bartulović, Ivana Jovanović, *Mogućnost procene štetnog uticaja proizvodnje bakra u RTB-Bor primenom metode životnog ciklusa proizvoda*, IV Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Kladovo, Srbija, Novembar 3-6, 2009, 511-516.

Milan Kragović, **Sonja Milićević**, Aleksandra Daković, Jovica Stojanović, Slavica Mihajlović, *Adsorpcija olova na prirodnom zeolitu*, IV Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Kladovo, Srbija, Novembar 3-6, 2009., 367-371, 2009.

Srđan Matijašević, Deana Ileš, Jovica Stojanović, **Sonja Milićević**, Vladan Milošević, *Removal of uranium(VI) from aqueous solution by acid modified zeolites*, IV Simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Kladovo, Srbija, Novembar 3-6, 2009., 372-378, 2009.

Aleksandra Daković, Milan Kragović, Živko Sekulić, **Sonja Milićević**, Srđan Matijašević, Mirjana Stojanović, *Primena prirodnih zeolita u zaštiti životne sirovine*, I Međunarodni simpozijum „Rudarstvo 2010“, Tara, Srbija, 24-26 maj 2010, 498-503.

Vladimir Pavićević, **Sonja Milićević**, Milena Knežević, Dragan Povrenović, *Vrednovanje projekata prečišćavanja komunalnih i industrijskih otpadnih voda*, Kvalitet vode u sistemima vodovoda i vode u industriji, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Beograd, 2012, 115-124.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Vladimir Pavićević, Dragan Povrenović, *Uticaj pH sredine na adsorpciju jona bakra iz rudničkih otpadnih voda*, Kvalitet vode u sistemima vodovoda i vode u industriji, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Beograd, 2012, 149-154.

**Sonja Milićević**, Vladan Milošević, Vladimir Pavićević, Dušica Vučinić, Dragan Povrenović, *Hidrofobizacija različitih tipova alumosilikata za primenu u prečišćavanju industrijskih otpadnih voda*, Kvalitet vode u sistemima vodovoda i vode u industriji, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Beograd, 2012, 155-162.

## 6. TEHNIČKA I RAZVOJNA REŠENJA M<sub>80</sub>

### 6.1 *M81 Novi proizvod ili tehnologija uvedeni u proizvodnju, recenzovano i priznato na međunarodnom nivou*

Dragan S. Radulović, **Sonja Milićević**, Slavica Mihajlović, Velimir Antanasković, Srđan Matijašević, Vladimira Jovanovića, *Novi tehnološki postupak dobijanja punioca na bazi krečnjaka iz ležišta "Platac"- Kotor za primenu u sledećim industrijama: boja i lakova, gume i PVC-a, livarskoj, šećera, metalurgiji, stakla, mineralnih đubriva i stočne hrane*, Projekat TR 34013



ITNMS, (prof. dr Milun Krgović i prof. dr Dinko Knežević) , I-54, 25.07.2013.

**6.2 M84 Bitno poboljšan postojeći proizvod ili tehnologija, recenzovano i priznato na nacionalnom nivou**

Vladan Milošević, Zoran Bartulović, Dejan Todorović dip, Vladimir Jovanović, Branislav Ivošević, **Sonja Milićević**, Jelena Čarapić: *Poboljšanje tehnoloških rezultata (iskorišćenje bakra i sadržaj bakra) procesa osnovnog flotiranja rude ležišta „Cerovo-Cementacija“ u pogonu flotacije „Veliki Krivelj“, promenom reagensnog režima*, Projekat TR 33007 ITNMS, (prof. dr Milan Trumić i prof. dr Slaven Deušić), 13/28-7, 29.12.2014.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Соња Милићевић

број индекса 2007/4021

### Изјављујем


да је докторска дисертација под насловом

Адсорпција јона бакра из рудничких отпадних вода на различитим минералним адсорбентима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, 21.05.2015.



---

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Соња Милићевић

Број индекса 2007/4021

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада Адсорпција јона бакра из рудничких отпадних вода на различитим  
минералним адсорбентима

Ментор Проф. Др Драган Повреновић

Потписани/а Соња Милићевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 21.05.2015.



**Прилог 3.**

## **Изјава о коришћењу**

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Адсорпција јона бакра из рудничких отпадних вода на различитим  
минералним адсорбентима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, 21.05.2015.



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.