

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mina B. Jovanović

**UKLANJANJE JONA METALA IZ VODENIH
RASTVORA KORIŠĆENJEM ZEOLITA:
MEHANIZAM, KINETIKA I PRIMENA U
FLUIDIZOVANOM SLOJU**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Mina B. Jovanović

**REMOVAL OF HEAVY METALS IONS FROM
AQUEOUS SOLUTIONS USING ZEOLITES:
MECHANISM, KINETICS AND APPLICATION
IN FLUIDIZED BED**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentor:

Prof. dr Bojana Obradović, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Mentor:

Prof. dr Nevenka Rajić, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Prof. dr Nikola Nikačević, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Prof. dr Ljiljana Damjanović, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane doktorske disertacije: _____, Beograd

Želela bih da se zahvalim svom mentoru, prof. dr Bojani Obradović, na velikoj podršci i usmeravanju u eksperimentalnom i umnom razvoju tokom doktorskih studija, kao i na savetima i sugestijama prilikom brojnih sati izrade ove doktorske disertacije. Veliku zahvalnost dugujem i svom mentoru, prof. dr Nevenki Rajić na pomoći i strpljenju pri radu tokom godina i korisnim savetima i sugestijama prilikom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se prof. dr Nikoli Nikačeviću na kritičkom osvrtu na ovu disertaciju sa inženjerskog aspekta i korisnim predlozima tokom toga.

Zahvaljujem se prof. dr Ljiljani Damjanović na strpljivoj analizi ove doktorske disertacije i svim predloženim sugestijama.

Posebno bih želela da se zahvalim svojoj porodici i svom Vladi na neizmernoj podršci, strpljenju, razumevanju, ohrabrivanju i pomoći koju su mi pružili tokom izrade ove doktorske disertacije.

Mina Jovanović

UKLANJANJE JONA METALA IZ VODENIH RASTVORA KORIŠĆENJEM ZEOLITA: MEHANIZAM, KINETIKA I PRIMENA U FLUIDIZOVANOM SLOJU

REZIME

Zagađenje prirodnih voda jonima teških metala predstavlja rastuću opasnost za čoveka i životnu sredinu. Postupci koji se koriste u tretmanima otpadnih voda praćeni su velikim investicionim i operativnim troškovima, kao i troškovima odlaganja iskorišćenog materijala nakon obrade. Jedno od rešenja predstavlja primenu adsorpcije uz korišćenje adsorbenata niske cene među kojima se izdvaja prirodni zeolit koji je mineralni resurs Srbije.

Cilj istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je bio razvoj procesa uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda korišćenjem zeolita. Izabrani su prirodni zeolit-klinoptilolit iz ležišta Zlatokop u Vranjskoj Banji koje se smatra najvećim u Evropi, i zeolit A koji je komercijalno najdostupniji sintetički zeolit. U eksperimentima je ispitano uklanjanje dvovalentnih katjona Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora korišćenjem prirodnog zeolita u vidu praha i sintetičkog zeolita 4A u vidu kuglica. Eksperimentalna ispitivanja su obuhvatila određivanje adsorpcionih kapaciteta zeolita, ravnotežnih parametara, mehanizma i kinetike procesa, potrebnog vremena kontakta zeolita i rastvora za postizanje ravnoteže, kao i afiniteta prirodnog zeolita u pogledu uklanjanja različitih katjona. U cilju primene u pilot-postrojenju i industriji u procesima prečišćavanja otpadnih voda, u ovom radu je ispitana i mogućnost primene fluidizovanog sloja kuglica zeolita A za uklanjanje Cu(II) i Mn(II) iz vodenih rastvora.

Ustanovljeno je da potrebno vreme kontakta rastvora i zeolita za uspostavljanje ravnoteže iznosi 24 – 48 h. Utvrđeno je da je adsorpcija višeslojna i da kapaciteti prirodnog zeolita-klinoptilolita obogaćenog natrijumom i zeolita A za Cu(II) iznose $0,27 \text{ mmol g}^{-1}$ i $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$, redom, (odnosno $17,1 \text{ mg g}^{-1}$ i $21,6 \text{ mg g}^{-1}$). Takođe je pokazano da afinitet prirodnog zeolita u pogledu adsorpcije ispitivanih jona sledi trend: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)}$.

Za opisivanje kinetike adsorpcije, u ovom radu je razvijen i uspešno primenjen nov kinetički model zasnovan na mehanizmu jonske izmene koji je predstavljen kroz dva ravnotežna procesa. U prvom procesu dva Na^+ -jona napuštaju rešetku zeolita, dok u drugom procesu, dvovalentni katjon metala zauzima napušteno slobodno mesto. Nov

kinetički model je uspešno opisao kinetiku adsorpcije svih ispitivanih jona u toku čitavog vremena adsorpcije. Pored toga, model je omogućio i kvantitativno poređenje parametara procesa adsorpcije za različite katjone metala. Naime, uočeno je da ukupna brzina procesa najvećim delom zavisi od brzine vezivanja katjona za zeolit, pri čemu se ova brzina menja u zavisnosti od vrste jona i od temperature. U zavisnosti od vrste jona, brzina vezivanja katjona za zeolit je sledila niz $Pb(II) > Cu(II) > Mn(II) \approx Zn(II) > Ni(II)$ što je slično trendu afiniteta zeolita prema ovim katjonima. Uz to konstante brzina vezivanja katjona za zeolit su pokazale logično objašnjivu zavisnost od temperature. U radu su takođe prikazane mogućnosti predviđanja kinetike adsorpcije primenom novog modela na osnovu poznavanja samo jednog eksperimentalno određenog parametra, odnosno ravnotežne koncentracije adsorbovanih jona metala na zeolitu. Uz to, model je uspešno opisao i kinetiku adsorpcije Mn(II) na zeolitu A što ukazuje na potencijal primene modela i za druge vrste zeolita.

Kuglice zeolita A su primenjene u fluidizovanom sloju u sistemu sa recirkulacijom pri čemu su određeni operativni režimi u opsegu površinskih brzina vode između $2,0$ i $13,2 \text{ cm s}^{-1}$ za veće kuglice (prečnika $\sim 2 \text{ mm}$) i između $0,2$ i $5,6 \text{ cm s}^{-1}$ za manje kuglice (prečnika $\sim 0,7 \text{ mm}$). Pokazano je da je brzina adsorpcije Cu(II) i Mn(II) na kuglicama limitirana unutrašnjim prenosom mase na temperaturama do $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Model unutrašnje difuzije je odlično opisao eksperimentalne rezultate sa vrednostima prividnih koeficijenata difuzije reda veličine $\sim 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ukazujući da je limitirajući korak procesa difuzija kroz zeolitnu rešetku. Zasićen zeolit je uspešno regenerisan primenom Na_2EDTA tokom $1 - 2 \text{ h}$ uz efikasnost od $\sim 80 \%$. U ponovljenim ciklusima adsorpcije i desorpcije Mn(II) u fluidizovanom sloju pokazalo se da efikasnost uklanjanja Mn(II) ostaje konstantna $\sim 70 \%$ tokom 4 ciklusa, nakon čega počinje da opada.

Rezultati ove doktorske disertacije su ukazali na mogućnosti primene sintetičkog zeolita A, ali i prirodnog zeolita-klinoptilolita koji predstavlja mineralni resurs Srbije, za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda, uz značajan potencijal fluidizovanih sistema za industrijsku upotrebu.

KLJUČNE REČI: zeoliti, teški metali, otpadne vode, kinetika, adsorpcija, jonska izmena, kinetički modeli, regeneracija zeolita, fluidizovan sloj

NAUČNA OBLAST: HEMIJSKO INŽENJERSTVO I NEORGANSKA HEMIJA

UDK BROJ: 54-71-034:621.78.063:549.67:531.3:544.6.076.328.6

REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ZEOLITES: MECHANISM, KINETICS AND APPLICATION IN FLUIDIZED BEDS

ABSTRACT

Heavy metals present one of the major environmental pollutants hazardous also to human health. Current wastewater treatment processes are burdened with high investment and operational costs as well as the expenses for disposal of the used materials. One of the solutions is application of adsorption processes with the use of low cost adsorbents among which natural zeolites are attractive candidates, especially taking into account the fact that Serbia has large depositions of these minerals.

The aim of this doctoral dissertation was development of processes for removal of heavy metal ions from wastewater using zeolites. Natural clinoptilolite-rich zeolitic tuff from the region of Vranjska Banja (Serbia), which is considered the largest deposit in Europe, was chosen as a low-cost zeolite, while zeolite A was selected as a commercially available synthetic zeolite. Removal of divalent heavy metal ions, Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II), from aqueous solutions was experimentally investigated by using natural zeolite in the form of powder and beads of synthetic zeolite A. The investigation included determination of the adsorption capacity of the zeolite, equilibrium parameters, mechanism and kinetics of the adsorption process, required contact time of zeolite and solution to achieve the equilibrium, and the affinity of the natural zeolite with respect to the investigated cations. In order to assess design parameters for a large-scale process of wastewater treatment, potentials for the use of fluidized bed systems with zeolite A beads were investigated for removal of Cu(II) and Mn(II) from aqueous solutions.

It was found that the contact time of the solution and zeolite required to achieve equilibrium was between 24 – 48 h. The maximal adsorption capacities of natural zeolite-clinoptilolite converted to the Na-rich form and zeolite A beads for Cu(II) were determined as 0.27 mmol g⁻¹ and 0.34 mmol g⁻¹, respectively, (*i.e.* 17.1 mg g⁻¹ and 21.6 mg g⁻¹). It was also shown that the affinity of the natural zeolite followed the order: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Ni(II).

In order to describe the kinetics of adsorption of heavy metal ions in zeolites, a novel kinetic model based on the ion-exchange mechanism was derived assuming two equilibrium processes. In the first process, sodium ions are released from the zeolite lattice, while in the second, metal ions are bonded to the unoccupied free sites.

The novel kinetic model successfully described kinetics of adsorption of all investigated heavy metal ions in the natural zeolite. In addition, the model has enabled quantitative comparison of the adsorption parameters for different metal cations. In specific, the model indicated that the overall adsorption rate was governed by the rate of cation bonding to the zeolite lattice, which was in turn determined by the cation type and temperature. The cation rate followed the order: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Mn(II)} \approx \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$, similarly to the zeolite affinity to these cations. In addition, kinetic constants in the novel model consistently depended on temperature. The model has also demonstrated the ability to predict the adsorption kinetics based on the knowledge of only one experimentally determined parameter – the equilibrium concentration of the metal ion adsorbed in zeolite. Finally, the model has successfully described the kinetics of adsorption of Mn(II) in zeolite A, which indicates potentials for model application to other zeolite types.

Zeolite A beads were applied in a fluidized bed system with recirculation, which was characterized first regarding the operating ranges of superficial water velocities determined as $2.0 - 13.2 \text{ cm s}^{-1}$ for the 2.2 mm beads and $0.2 - 5.6 \text{ cm s}^{-1}$ for the 0.7 mm beads. It was shown that Cu(II) and Mn(II) adsorption rates on zeolite A beads were limited by the mass transfer rates at temperatures up to $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Intraparticle diffusion model described well the obtained experimental results with apparent diffusivity values in the order of magnitude of $\sim 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ implying that diffusion through the zeolite lattice was the rate limiting step. The spent beads were successfully regenerated by using Na_2EDTA during 1 – 2 h with the efficiency of $\sim 80 \%$. In repeated adsorption/desorption cycles in the fluidized bed, it was shown that the zeolite A beads could be reused for about 4 cycles with satisfactory Mn(II) adsorption efficiency of $\sim 70 \%$, after which it began to decrease.

The results in this doctoral thesis indicated possibilities for use of synthetic zeolite A and the natural zeolite, the mineral resource of Serbia, for removal of heavy metal ions from wastewater, as well as significant potentials of fluidized bed systems for industrial applications.

KEYWORDS: zeolites, heavy metal ions, wastewater, kinetics, adsorption, ion-exchange, kinetic model, zeolite regeneration, fluidized bed

SCIENTIFIC FIELD: CHEMICAL ENGINEERING AND INORGANIC CHEMISTRY

UDC NUMBER: 54-71-034:621.78.063:549.67:531.3:544.6.076.328.6

SADRŽAJ

UVOD	1
1 TEORIJSKI DEO	3
1.1 Zeoliti.....	4
1.1.1 Prirodni zeoliti	6
1.1.1.1 <i>Strukturna svojstva klinoptilolita</i>	7
1.1.2 Sintetički zeoliti.....	9
1.1.2.1 <i>Strukturna svojstva zeolita A</i>	9
1.1.3 Jonska izmena u zeolitima.....	11
1.1.3.1 <i>Uticaj strukturnih svojstava i hemijskog sastava zeolita na vrednost KKI</i>	12
1.1.3.2 <i>Uticaj prirode, naelektrisanja i veličine katjona na vrednost KKI</i>	12
1.1.3.3 <i>Uticaj temperature i pH rastvora na vrednost KKI</i>	13
1.1.4 Primena zeolita	14
1.2 Postupci uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda.....	20
1.2.1 Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora korišćenjem zeolita..	23
1.3 Mehanizam adsorpcije i jonske izmene.....	26
1.3.1 Postizanje ravnoteže kod procesa adsorpcije.....	28
1.3.1.1 <i>Frojdlihova izoterma</i>	28
1.3.1.2 <i>Lengmirova izoterma</i>	29
1.3.1.3 <i>Temkinova izoterma</i>	30
1.3.2 Kinetika i mehanizam vezivanja jona teških metala iz rastvora za zeolit.....	30
1.3.2.1 <i>Lagergrenov model pseudo-prvog reda</i>	33
1.3.2.2 <i>Lagergrenov model pseudo-drugog reda</i>	34
1.3.3 Procesi adsorpcije koji su kontrolisani prenosom mase	39
1.3.4 Regeneracija adsorbenta.....	42
1.4 Zeoliti kao adsorbenti u kontinualnim sistemima.....	43
1.4.1 Sistemi sa pakovanim slojem	43

1.4.2	Sistemi sa fluidizovanim slojem.....	45
1.4.3	Hidrodinamičke karakteristike fluidizovanog sloja.....	47
2	CILJEVI ISTRAŽIVANJA	54
3	MATERIJALI I METODE.....	55
3.1	Materijali.....	56
3.2	Prevođenje klinoptilolita u „Na-oblik”	57
3.3	Predtretman kuglica zeolita 4A.....	57
3.4	Ispitivanje kinetike adsorpcije u sudu sa mešanjem	57
3.4.1	Adsorbent: NaCLI.....	58
3.4.2	Adsorbent: kuglice zeolita 4A	59
3.5	Ispitivanje kinetike adsorpcije u koloni sa fluidizovanim slojem kuglica zeolita 4A.....	61
3.5.1	Opis kolone.....	61
3.5.2	Ispitivanje hidrodinamičkih parametara kolone sa fluidizovanim slojem	62
3.5.3	Ispitivanje kinetike adsorpcije Cu(II)	63
3.6	Ispitivanje procesa desorpcije Cu(II) i Mn(II) sa kuglica zeolita 4A	63
3.6.1	Regeneracija kuglica zeolita 4A u ponovljenim ciklusima „adsorpcija/desorpcija” Mn(II).....	64
3.7	Instrumentalne metode.....	65
3.7.1	Određivanje koncentracije jona u rastvoru.....	65
3.7.2	Karakterizacija zeolita	65
4	REZULTATI	67
4.1	Razvoj kinetičkog modela adsorpcije jona teških metala na zeolitu zasnovanog na mehanizmu jonske izmene.....	68
4.1.1	Model kinetike ravnotežnog procesa.....	68
4.1.1.1	<i>Kinetički model za ravnotežan proces sa zanemarljivom promenom koncentracije M(II) u rastvoru</i>	<i>70</i>
4.1.1.2	<i>Kinetički model za ravnotežan proces kada promena koncentracije M(II) u rastvoru nije zanemarljiva</i>	<i>72</i>
4.1.2	Model kinetike dva ravnotežna procesa zasnovan na mehanizmu jonske izmene.....	75

4.2 Adsorpcija M(II) na NaClI u sudu sa mešanjem	78
4.2.1 Adsorpcija Cu(II).....	78
4.2.1.1 <i>Određivanje ravnotežnih parametara adsorpcije</i>	80
4.2.1.2 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije primenom Lagergrenovih modela</i>	83
4.2.1.3 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela ravnotežnog procesa</i>	88
4.2.1.3.1 <i>Primena kinetičkog modela za ravnotežan proces sa zanemarljivom promenom koncentracije M(II) u rastvoru</i>	88
4.2.1.3.2 <i>Primena kinetičkog modela za ravnotežan proces kada promena koncentracije M(II) u rastvoru nije zanemarljiva</i>	89
4.2.1.4 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela dva ravnotežna procesa zasnovanog na mehanizmu jonske izmene</i>	91
4.2.2 Adsorpcija Mn(II).....	94
4.2.2.1 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije</i>	95
4.2.3 Adsorpcija Zn(II)	98
4.2.3.1 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije</i>	98
4.2.4 Adsorpcija Ni(II)	101
4.2.4.1 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela pseudo-drugog reda</i>	102
4.2.4.2 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela dva ravnotežna procesa</i>	105
4.2.5 Adsorpcija Pb(II)	107
4.2.5.1 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela pseudo-drugog reda</i>	109
4.2.5.2 <i>Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela dva ravnotežna procesa</i>	111
4.3 Validacija kinetičkog modela dva ravnotežna procesa	114
4.4 Ispitivanje adsorpcije M(II) na zeolitu A u sudu sa mešanjem.....	121

4.4.1	Karakterizacija zeolita	121
4.4.2	Adsorpcija Cu(II)	122
4.4.2.1	<i>Određivanje ravnotežnih parametara</i>	124
4.4.2.2	<i>Modelovanje kinetike</i>	126
4.4.2.3	<i>Ispitivanje desorpcije Cu(II)</i>	131
4.4.2.4	<i>Modelovanje kinetike desorpcije Cu(II)</i>	133
4.4.3	Adsorpcija Mn(II)	136
4.4.3.1	<i>Modelovanje kinetike</i>	138
4.4.3.2	<i>Određivanje termodinamičkih parametara adsorpcije</i>	145
4.4.3.3	<i>Ispitivanje desorpcije Mn(II)</i>	146
4.5	Ispitivanje mogućnosti primene kuglica zeolita 4A u fluidizovanom sloju za uklanjanje Cu(II) iz vodenih rastvora	150
4.5.1	Ispitivanje hidrodinamičkih karakteristika fluidizovanog sloja	150
4.5.1.1	<i>Određivanje minimalne brzine fluidizacije</i>	150
4.5.1.2	<i>Određivanje brzine odnošenja čestica zeolita</i>	153
4.5.2	Ispitivanje adsorpcije Cu(II) u koloni sa fluidizovanim slojem sa recirkulacijom	154
4.5.2.1	<i>Modelovanje kinetike adsorpcije Cu(II)</i>	156
5	DISKUSIJA	160
6	ZAKLJUČAK	174
7	PRILOG	180
7.1	Spisak simbola	181
7.2	Spisak slika	184
7.3	Spisak tabela	194
8	LITERATURA	197

UVOD

Danas u celom svetu postoji problem nezadovoljavajuće dostupnosti čiste vode, a u najveće zagađivače prirodnih voda ubrajaju se industrija, rudnici i poljoprivreda. Oko 50 % zagađenja ispuštenog u reke dolazi od industrijskih postrojenja i dovodi do prisutnosti visokih koncentracija jona teških metala. Ovi joni su toksični i nisu biodegradabilni i kao takvi predstavljaju rastuću opasnost za ljudsko zdravlje i očuvanje životne sredine. Zagađenje vode jonima teških metala je problem širokih razmera koji sve više privlači pažnju naučne javnosti radi osmišljavanja novih metoda za njihovo uklanjanje. Postupci koji se trenutno koriste su zasnovani na primeni fizičkih, hemijskih, mikrobioloških i elektrohemijskih metoda. Međutim, većinu ovih metoda prate veliki investicioni i operativni troškovi, kao i problem odlaganja iskorišćenog materijala nakon obrade vode. Adsorpcija je jedna od najčešće korišćenih tehnika za uklanjanje jona teških metala zahvaljujući jednostavnosti i efikasnosti. Ovaj proces je u najvećoj meri određen karakteristikama adsorbenta, tako da se teži iznalaženju adsorbenata niske cene i visoke selektivnosti i adsorpcionog kapaciteta. Zeoliti predstavljaju atraktivan izbor jer zadovoljavaju sve navedene zahteve uz mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe u više ciklusa. U okviru zeolitske rešetke nalaze se lako pokretljivi joni natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma koji se lako izmenjuju sa katjonima drugih metala prisutnih u rastvoru. Za industrijsku primenu zeolita za uklanjanje jona teških metala, neophodno je poznavanje mehanizma i kinetike adsorpcije radi određivanja ograničavajućeg koraka u procesu, predviđanja brzine adsorpcije na različitim uslovima i optimizacije parametara izvođenja procesa. Pri tome je takođe neophodno ispitati proces u laboratorijskim sistemima da bi se odredili hidrodinamički i parametri prenosa mase i toplote neophodni za uvećanje razmera do pilot postrojenja i industrijskog nivoa.

U industrijskim procesima adsorpcije najčešće se koriste sistemi sa pakovanim slojem čestica dok je tek odnedavno počela da se ispituje potencijalna primena zeolita u fluidizovanom sistemu. Prednosti sistema sa pakovanim slojem su jednostavna konstrukcija i rukovanje, kao i laminarni tok fluida, dok su nedostaci pojava kanala i mrtvih zona koja dovodi do koncentracionih i temperaturnih gradijenata. Fluidizacijom

se omogućava prevazilaženje ovih problema usled efikasnog mešanja tečne i čvrste faze što obezbeđuje i veće brzine prenosa mase i toplote.

U ovom radu ispitivana je adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora korišćenjem prirodnog i sintetičkog zeolita. Prirodni zeolit-klinoptilolit je odabran upravo zato što predstavlja mineralni resurs Srbije koji je dostupan, niske cene i ekološki prihvatljiv. Prirodni zeolit korišćen u ovom radu je bio u vidu praha i uzet je sa nalazišta „Zlatokop“ koji se nalazi u regionu Vranjske Banje. Konkretno, ovaj zeolit sadrži ≈ 73 mas. % klinoptilolitne faze. Sintetički zeolit 4A je odabran kao komercijalno najdostupniji zeolit niske cene. Zeolit 4A je korišćen u granulisanom obliku kao kuglice dve veličine (prečnika ~ 2 mm i $\sim 0,7$ mm). Kuglice predstavljaju pogodno rešenje za primenu u fluidizovanim sistemima većih razmera.

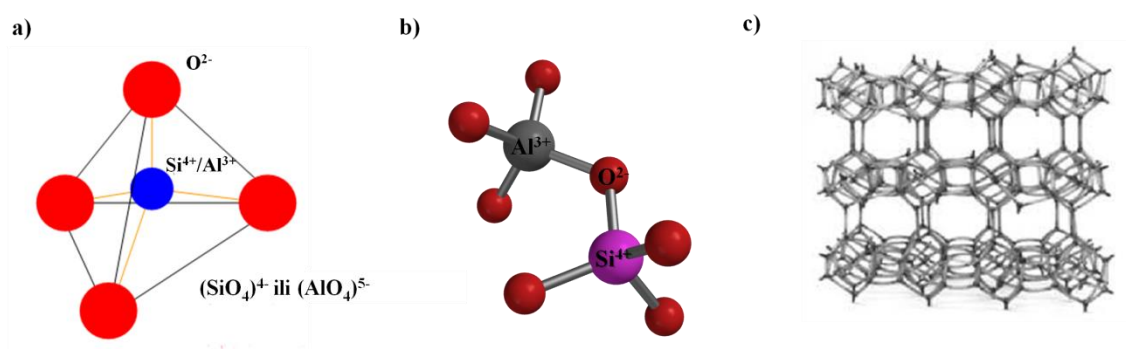
U ovoj doktorskoj disertaciji je ispitana adsorpcija Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora. Pri tome je cilj bio da se ispituju adsorpciona svojstva zeolita i mogućnost primene u industrijskom tretmanu otpadnih voda. Konkretno, predmet rada je ispitivanje i određivanje mehanizma i kinetike adsorpcije jona teških metala, zatim ispitivanje mogućnosti regeneracije zeolita i na kraju primena laboratorijskog sistema sa fluidizovanim slojem kuglica zeolita A za uklanjanje Cu(II) i Mn(II).

1 TEORIJSKI DEO

1.1 Zeoliti

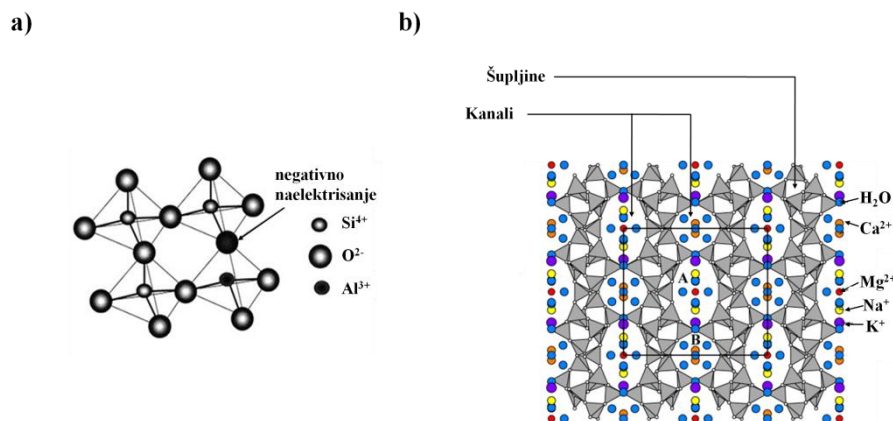
Zeoliti su mikroporozni kristali alumosilikatnog sastava čija je struktura sačinjena od dobro definisanih šupljina, međusobno povezanih kanalima u kojima su smešteni katjoni i molekuli vode.

Primarna ili osnovna gradivna jedinica zeolita je tetraedar TO_4 ($T=Si, Al$) (slika 1.1a) u čijem su središtu smešteni atomi Si i/ili Al, dok se na rogljevima nalaze atomi kiseonika. Ove jedinice se u prostoru povezuju preko zajedničkih atoma kiseonika (slika 1.1b) gradeći sekundarne poliedarske jedinice čijim povezivanjem nastaje kristalna (alumosilikatna) rešetka (slika 1.1c).



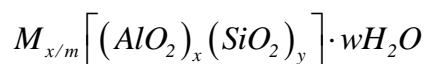
Slika 1.1 Tetraedarska struktura $(SiO_4)^{4+}$ i $(AlO_4)^{5-}$ gradivnih jedinica (a) povezanih zajedničkim atomom kiseonika (b) i kristalna rešetka klinoptilolita (c)

S obzirom da alumosilikatna rešetka nastaje povezivanjem Si(IV)-O i Al(III)-O gradivnih jedinica, ona je negativno naelektrisana (slika 1.2a), a elektroneutralnost obezbeđuju katjoni alkalnih i/ili zemnoalkalnih metala koji se nalaze unutar kanala i šupljina rešetke (slika 1.2b). To su najčešće hidratizirani katjoni Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} i ređe Ba^{2+} i Sr^{2+} . Usled slabih elektrostatičkih interakcija sa alumosilikatnom rešetkom, ovi katjoni su pokretljivi, pa se u kontaktu sa rastvorom lako izmenjuju jonima iz rastvora što zeolitima pruža svojstvo jonoizmenjivača. U kanalima i šupljinama su smešteni i molekuli vode koji se mogu reverzibilno desorbovati što zeolitima daje svojstva sredstava za sušenje.



Slika 1.2 Struktura zeolita: a) negativno naelektrisanje alumosilikatne rešetke potiče od $(AlO_2)^{-1}$; b) kristalna struktura prirodnog zeolita-klinoptilolita: katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala okruženi molekulima vode su smešteni unutar šupljina i kanala (IZA)

Hemijski sastav zeolita se može predstaviti sledećom opštom formulom:



gde je y/x jednako ili veće od 1, m je valenca katjona M , a w je broj molekula vode. Molski odnos Si/Al je uvek ≥ 1 . U alumosilikatnoj rešetki se nikad ne obrazuju Al - O - Al veze (Lonwenstein, 1954).

Većina fizičko-hemijskih svojstava zeolita zavise od hemijskog sastava i kristalne strukture zeolita. U zavisnosti od molskog odnosa Si/Al izvršena je podela na (Flanigen i sar., 2010):

- zeolite sa malim sadržajem silicijuma, odnosno velikim sadržajem aluminijuma; u ovoj grupi su zeoliti A i X (Si/Al: 1 – 1,5),
- zeolite sa srednjim sadržajem silicijuma; u ovoj grupi su prirodni zeoliti klinoptilolit, erionit i mordenit i sintetički zeoliti L i Y (odnos Si/Al: 2 – 5),
- zeolite bogate silicijumom; u ovoj grupi su zeolit beta i ZSM-5 (odnos Si/Al: 10 – 100),
- porozne silikate (odnos Si/Al > 100).

Što je molski odnos Si/Al manji, udeo pokretljivih katjona, kao i hidrofilnost zeolita je veća.

Do danas je saopšteno preko 200 različitih strukturnih vrsta zeolita. Neki od sintetičkih zeolita predstavljaju analoge prirodnih zeolita (npr. kabazita, klinoptilolita, mordenita, erionita, hojlandita), dok je većina sa jedinstvenom strukturom. Strukture se mogu pronaći u bazi podataka Međunarodnog zeolitskog udruženja (*International Zeolite Association, IZA*) i svrstane su u Atlasu zeolitnih struktura (*Baerlocher i sar., 2007*) koje izdaje ovo udruženje.

Svakom zeolitu dodeljen je specifičan strukturni kod od 3 slova, na primer: *HEU* za hojlandit i njegov strukturni analog klinoptilolit, *SOD* za sodalit, *FAU* za fožasit i za njegove strukturne analoge zeolite X i Y, *LTA* za zeolite tipa A i dr.

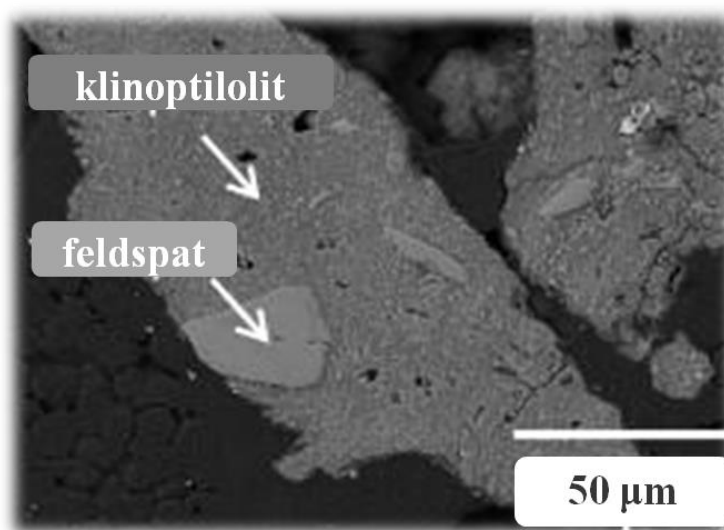
1.1.1 Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su minerali vulkanskog porekla sa jedinstvenim strukturnim svojstvima. Prvi prirodni zeolit – stilbit, otkrio je švedski minerolog Aksel Fredrik Krouštet (Axel Fredrick Croustedt) 1756. godine. Budući da se iz minerala izdvajala vodena para tokom zagrevanja nazvan je zeolit, što potiče od grčkih reči *zeo* i *lithos* što u prevodu znači „ključajuće stene” (*Breck, 1974*).

Pre otkrića velikih naslaga zeolita u mnogim delovima sveta, 50-tih godina prošlog veka, zeoliti su smatrani minerološkim kuriozitetom. Kasnije je utvrđeno da zeoliti čine više od 60 % mnogih sedimentnih stena i da su široko rasprostranjeni svuda u svetu. Pojedini zeoliti poput kabazita i klinoptilolita se iskopavaju i komercijalno koriste kao adsorbenti (*Flanigen i sar., 2010*).

Klinoptilolit je najrasprostranjeniji prirodni zeolit. Za nalazištima klinoptilolita postoji veliki komercijalni interes, jer su često prilično čista i mogu se iskopavati jednostavnim tehnikama. Karakteristične, klinoptilolitom bogate stene, sadrže 50 – 90 % klinoptilolita uz feldspat, glinu i kvarc kao glavne mineralne nečistoće. Tretiranjem klinoptilolita koncentrovanim rastvorom natrijum-hlorida („Na-oblik”) povećava se adsorpcioni kapacitet zeolita za uklanjanje katjona teških metala iz otpadnih voda (*Inglezakis, 2005*).

Klinoptilolit predstavlja značajan mineralni resurs Republike Srbije. Može se naći u Timočkoj oblasti, okolini Vranja, Brusa, Jošaničke banje, Stalaća i Gnjilana. Nažalost, trenutno su ova nalazišta slabo eksploatisana. Ispitivanja su pokazala da zeolitski tuf iz rudnika „Zlatokop” u okolini Vranjske Banje sadrži 72 mas.% klinoptilolita dok su feldspat (15 %) i kvarc (13 %) prateći minerali (Stefanović i sar., 2007). Na slici 1.3 prikazana je fotografija zrna zeolitnog tufa dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom na kojoj se mogu uočiti različite mineralne faze.

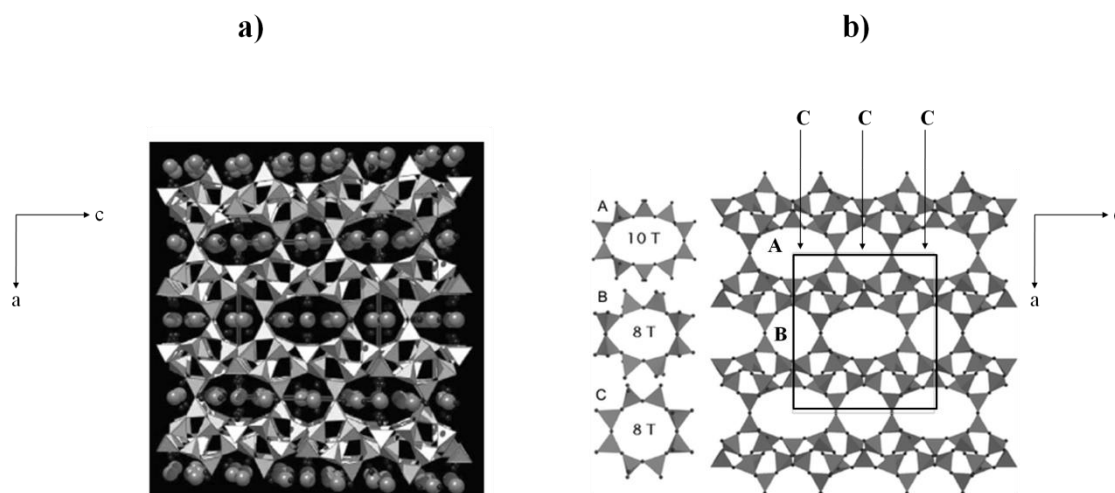


Slika 1.3 Fotografija zrna zeolitnog tufa iz rudnika „Zlatokop” pod elektronskim mikroskopom: klinoptilolit – tamnije sive površine; feldspat i kvarc – svetlije sive površine (Stefanović i sar., 2007)

1.1.1.1 Strukturna svojstva klinoptilolita

Klinoptilolit i hojlandit imaju strukturu kod *HEU*. Strukturu *HEU* zeolita karakterišu dva različita sistema mikropora, koji su međusobno povezani (slika 1.4a). Prvi sistem mikropora čine desetočlani i osmočlani prstenovi izgrađeni od 10, odnosno 8, TO_4 -tetraedara koji obrazuju dve vrste kanala: A i B (slika 1.4b). Kanali A imaju otvore dimenzija $0,30 \times 0,76$ nm, a kanali B $0,33 \times 0,46$ nm. Ovi kanali se pružaju duž c-ose i ukrštaju sa kanalima C koji se pružaju duž a-ose (slika 1.4b). Kanali C su

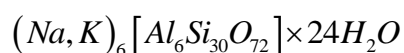
izgrađeni od 8-članih prstenova i imaju otvore dimenzija $0,26 \times 0,47$ nm (Godelitsas i Armbruster, 2003).



Slika 1.4 Šematski prikaz kristalne rešetke klinoptilolita: a) projekcija paralelna c-osi: velike svetlo-sive sfere predstavljaju jono-izmenjive katjone, dok su male, tamno sive sfere molekuli H_2O (Godelitsas i Armbruster, 2003); b) desetočlani i osmočlani prstenovi kanala A i B, redom, duž c-ose, i osmočlani prstenovi kanala C koji se pružaju duž a-ose; kanal C se ukršta sa kanalima A i B (Ockwig i sar., 2007)

Osnovna razlika između klinoptilolita i hojlandita je molski odnos Si/Al koji utiče na njihovu termičku stabilnost. Hojlandit ima molski odnos $Si/Al < 4$, dok je ovaj odnos kod klinoptilolita $Si/Al \geq 4$ (Coombs i sar., 1997). Zagrevanjem na ~ 230 °C hojlandit se transformiše u „hojlandit B” i na 350 °C postaje amorfan, dok klinoptilolit ostaje stabilan do ~ 700 °C (Mumpton, 1960).

Jedinična ćelija klinoptilolita je monoklinična i sadrži 72 atoma kiseonika i 24 molekula vode. Ukoliko je u jediničnoj ćeliji 6 atoma Al i 30 Si, tada će elektroneutralnost obezbeđivati 6 jednovalentnih katjona (ili odgovarajuće kombinacije jednovalentnih i dvovalentnih katjona). Hemijski sastav klinoptilolita se može prikazati opštom empirijskom formulom:



Katjoni u rešetki klinoptilolita se mogu naći na 4 kristalografska položaja: M(1) i M(3) na presecima kanala A i B sa kanalom C, redom, M(2) u kanalu B i M(4) u

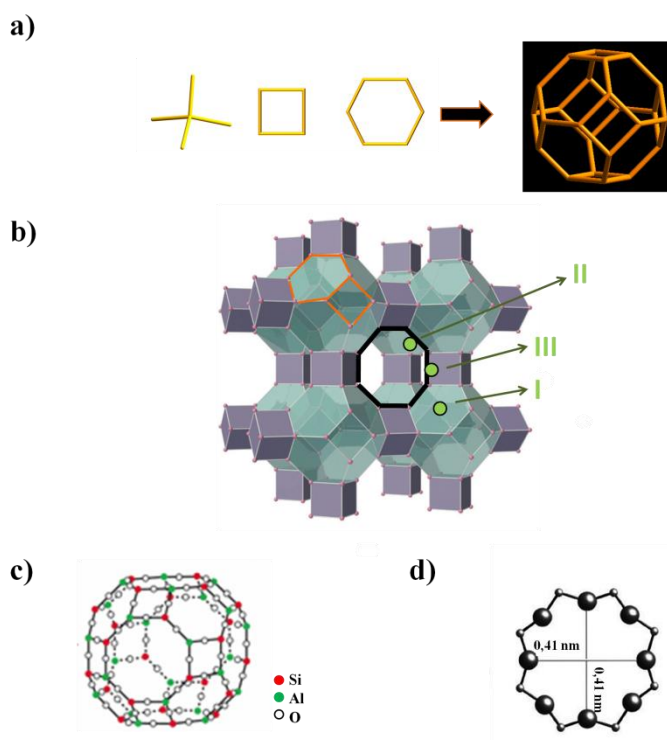
centru kanala A (slika 1.4b). Pri tome različiti katjoni imaju sklonosti ka različitim mestima. Mesto M(1) najčešće zauzimaju Na^+ -joni, mesto M(2) zauzimaju Ca^{2+} -joni, mesto M(3) zauzimaju K^+ -joni, dok mesto M(4) zauzimaju mali joni poput Mg^{2+} (Uzunova i Mikosch, 2013).

1.1.2 Sintetički zeoliti

Tridesetih godina prošlog veka zeoliti su sintetisani u laboratorijskim uslovima. Prvi sintetički zeolit imao je strukturu prirodnog zeolita mordenita (Barrer, 1948). Ubrzo je dobijen alumosilikat sa strukturom zeolita koji je označen kodom *KFI* (Barrer i Riley, 1948). Krajem četrdesetih, Robert Milton (Robert M. Milton) i kompanija Junion Karbajd („Union Carbide”) otpočinjju istraživanja vezana za razvoj sintetičkih zeolita i njihovu primenu u adsorpciji, separaciji, prečišćavanju i katalizi. Do sredine pedesetih godina prošlog veka sintetisani su zeoliti koji su danas komercijalno dostupni: A, X i Y (Flanigen i sar., 2010).

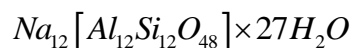
1.1.2.1 Strukturna svojstva zeolita A

Jedinična ćelija zeolita A je u obliku kocke na čijim rogljevima se nalaze zarubljeni oktaedri koji se nazivaju sodalitni kavez. Sodalitni kavez ili, kako se još naziva, β -kavez je izgrađen od šest četvoročlanih i osam šestočlanih prstenova obrazovanih međusobnim povezivanjem TO_4 -tetraedara preko atoma kiseonika (slika 1.5a). Sodalitni kavez su u jediničnoj ćeliji povezani kanalima kvadratnog poprečnog preseka (odnosno, dvostrukim četvoročlanim prstenovima, slika 1.5b). U središtu kocke, na ovaj način, nastaje najveća šupljina u rešetki zeolita A, koja se naziva α -kavez (slika 1.5c) i ima prečnik 1,14 nm, dok osmočlani prstenovi na ulazu u ovu šupljinu imaju prečnik 0,41 nm (Yang, 2003; Ruthven, 1984).



Slika 1.5 Prikaz strukture zeolita A: a) sodalitni kavez (β -šupljina) je zarubljeni kubooktaedar; b) jedinična ćelija zeolita A obrazuje se povezivanjem 8 sodalitnih kaveza preko dvostrukih četvoročlanih prstenova, narandžastom bojom su označeni četvoročlani i šestočlani prstenovi sodalitnog kaveza, dok je crnom bojom označen 8-člani prsten na ulazu u centralnu, najveću, šupljinu kocke; c) α -kavez, najveća šupljina u centru kocke, nalazi se unutar jedinične ćelije koju sačinjava 8 zarubljenih kubooktaedara; d) osmočlani prsten (prečnika 0,41 nm) na ulazu u α – kavez (Shapley, 2010)

U zeolitu A (strukturni kod *LTA*) moljski odnos Si/Al jednak je 1. Hemijski sastav zeolita A u Na-obliku može se prikazati sledećom formulom:

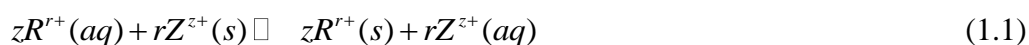


Katjoni u rešetki zeolita A se mogu nalaziti na 3 kristalografska položaja: I, II i III (slika 1.5b). Položaj I se nalazi u centru šestočlanih prstenova (prečnika 0,28 nm) u okviru α -kaveza. Položaj II nalazi se na ulazu u α -kavez. Položaj III je blizu četvoročlanog prstena unutar šupljine (Yang, 2003) (slika 1.5b). Prilikom jonske izmene, katjoni najpre zauzimaju položaje I, zatim II i III (Ruthven, 1984).

U zeolitu 4A izmenjivi joni su Na⁺-joni. Dimenzije pora iznose 0,38 nm. U zeolitu 3A izmenjivi joni su K⁺-joni, a pore su manjih dimenzija (0,30 nm) što se pripisuje većim dimenzijama K⁺-jona u odnosu na Na⁺. Kod zeolita 5A izmenjivi joni su Ca²⁺ ili Mg²⁺, pri čemu su pore većih dimenzija (0,43 nm) jer 2 jona natrijuma bivaju zamenjena jednim dvovalentnim katjonom (Yang, 2003).

1.1.3 Jonska izmena u zeolitima

Jonska izmena je hemijska reakcija koja se može prikazati sledećom jednačinom:



gde r označava naelektrisanje katjona R koji se nalazi u rastvoru, dok je z naelektrisanje pokretljivog katjona Z u zeolitu.

Količina katjona koju zeolit može da zameni katjonima iz rastvora naziva se jono-izmenjivački kapacitet ili kapacitet katjonske izmene (KKI). Vrednost KKI klinoptilolita iznosi od 200 – 300 mmol M⁺/100 g u zavisnosti od mesta nalazišta. Ukupna zapremina pora (UZP) u strukturi zeolita iznosi oko 35 % što ukazuje na otvorenost rešetke. Specifična površina zeolita je vrlo velika i može da iznosi i 700 m² g⁻¹, dok UZP iznosi od 0,1 do 0,35 cm³ g⁻¹ (Payra i Dutta, 2003).

Jono-izmenjivački kapacitet zeolita zavisi od velikog broja parametara, a najvažniji su (Godelitsas i Armbruster, 2003):

- 1) struktura i hemijski sastav zeolita,
- 2) vrsta, naelektrisanje i dimenzije katjona,
- 3) temperatura i pH rastvora.

Drugi parametri koji mogu da utiču na jonsku izmenu i koje bi trebalo uključiti u razmatranje su: maseni odnos čvrsto/tečno, veličina čestica zeolita (odnosno specifična površina), priroda rastvarača, koncentracije katjona u rastvoru, kao i vreme kontakta. Treba dodati da se jonska izmena uglavnom izvodi u vodenim rastvorima.

1.1.3.1 Uticaj strukturnih svojstava i hemijskog sastava zeolita na vrednost KKI

Važna strukturna karakteristika zeolita koja utiče na jonsku izmenu je poroznost koja se definiše kao odnos zapremine pora prema ukupnoj zapremini. Pore se klasifikuju prema veličini na mikropore (prečnika, $d \leq 2$ nm), mezopore (prečnika, $2 \text{ nm} < d \leq 50$ nm) i makropore (prečnika, $d > 50$ nm). Ukupan broj pora, kao i njihov oblik, veličina i zapremina određuju KKI i dinamiku procesa jonske izmene.

Vrednost KKI zavisi i od vrednosti molskog odnosa Si/Al. Sa povećanjem ovog odnosa smanjuje se koncentracija izmenjivih katjona i kapacitet katjonske izmene (Flanigen i sar., 2010).

Eksperimentalno je često teško izvršiti potpunu katjonsku zamenu. Razlozi su različiti: nepristupačnost katjanskog položaja, sterni razlozi, dimenzije hidratiranih jona i slično.

1.1.3.2 Uticaj prirode, naelektrisanja i veličine katjona na vrednost KKI

U opštem slučaju zeoliti pokazuju veći afinitet za katjone sa većim naelektrisanjem. Pokazano je da selektivnost klinoptilolita sledi trend: Fe(III) > Al(III) > Cu(II) > Zn(II) > Mg²⁺ > Mn(II) (Cui i sar., 2006). Pored toga, afinitet zeolita je veći za jone većeg jonskog radijusa. U studiji uklanjanja Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) i Ni(II) afinitet klinoptilolita je bio najveći za Pb(II) koji ima najveći jonski radijus (121 pm) i najmanji za Ni(II) sa najmanjim jonskim radijusem (69 pm) (Panayotova i Velikov, 2002). Treba napomenuti da je radijus potpuno hidratiranog jona proporcionalan naelektrisanju jona, ali nije proporcionalan i jonskom radijusu (bez hidratacionog omotača). Afinitet zeolita je veći za jone sa manjim hidratiranim radijusem i manjom energijom hidratacije. Pokazano je da afinitet klinoptilolita sledi niz: Pb(II) > Zn(II) > Cu(II) > Ni(II) što je objašnjeno najmanjom vrednošću energije hidratacije kod Pb(II) (-1481 kJ mol⁻¹) i najvećom kod Ni(II) (-2105 kJ mol⁻¹) (Oter i Akcay, 2007).

Zeoliti sa malom vrednošću Si/Al (Si/Al: 1 – 1,5) imaju hidrofilnu rešetku pa time i veći afinitet prema katjonima sa većim hidratiranim radijusem. Tako, ako se

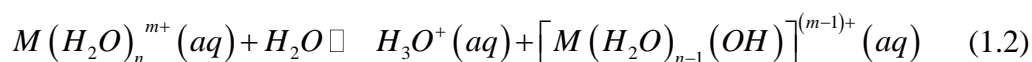
uporede Cs^+ , Li^+ i Be^{2+} -joni čiji jonski radijusi iznose 169, 60 i 31 pm, redom, a radijusi hidratiranih jona 329, 382 i 459 pm, redom, Be^{2+} -joni se najlakše izmenjuju. Sa druge strane, zeoliti sa srednjim sadržajem silicijuma (Si/Al: 2 – 5) i zeoliti bogati silicijumom (Si/Al: 10 – 100) imaju hidrofobnu rešetku pa time i veći afinitet prema katjonima sa manjim hidratiranim radijusom. U tom smislu Cs^+ -joni najlakše ulaze u zeolitsku rešetku (*Godelitsas i Armbruster, 2003*).

Takođe, radijus hidratiranih jona može biti veći od otvora šupljina i kanala zeolitne rešetke što onemogućava njihov prolaz kroz kanale rešetke. Na primer, pokazano je da je selektivnost klinoptilolita najveća prema jonu olova ne samo u odnosu na druge dvovalentne katjone, već i u odnosu na trovalentne katjone Cr(III) i Fe(III) ($\text{Pb(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Fe(III)} \geq \text{Cu(II)}$). Ovo je objašnjeno činjenicom da svi navedeni joni osim Pb(II) grade stabilne akva-komplekse ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Jedino se Pb(II) lako „oslobađa” hidratacionog omotača i lako izmenjuje sa katjonima prisutnim u zeolitu (*Inglezakis i Grigoropoulou, 2004*).

1.1.3.3 Uticaj temperature i pH rastvora na vrednost KKI

Povećanje temperature dovodi, kako do bržeg kretanja jona, tako i do smanjenja hidratacionog omotača katjona koji onda lakše prolaze kroz otvore alumosilikatne rešetke. Sa druge strane, pH-vrednost predstavlja kritičan parametar (posebno u slučaju kiselih rastvora), zbog malih H^+ -katjona koji su veoma pokretljivi i konkurentni katjonima metala.

U slučaju katjona prelaznih elemenata, na reakciju jonske izmene veliki uticaj ima hidroliza. Katjoni ovih metala se nalaze u hidratisanom obliku i ponašaju se kao slabe kiseline:



Jonska izmena jonima Co, Ni, Hg, Th u velikoj meri zavisi od kiselo-baznih svojstava rastvora. Takođe, u nekim slučajevima, mehanizam vezivanja jona iz rastvora ne obuhvata samo jonsku izmenu već može da obuhvati i hemisorpciju (stvaranje

kompleksa na površini i taloženje hidratiranih oksida po površini zeolita) (*Godelitsas i Armbruster, 2003*).

Na primer, selektivnost zeolita A koji je sintetisan iz pepela, prema Co(II), Cr(III), Cu(II), Zn(II) i Ni(II) veća je od očekivane prema dimenzijama hidratiranih katjona. Ovo je objašnjeno upravo hemisorpcijom (*Hui i sar., 2005*).

1.1.4 Primena zeolita

Zahvaljujući jedinstvenoj strukturi zeoliti se upotrebljavaju u različitim procesima: separaciji, adsorpciji, jonskoj izmeni i katalizi.

Separacija. Otvori na ulazima u šupljine i kanale zeolitne rešetke su pravilnog oblika, veličina koje odgovaraju veličinama molekula što omogućava korišćenje zeolita kao „molekulskog sita” za razdvajanje molekula različitih dimenzija. Na taj način se zeoliti koriste za razdvajanje gasova, pri čemu proces separacije može biti zasnovan kako na polarnosti, tako i na prostornoj građi molekula gasa.

Separacija komponenata prirodnog gasa je predmet mnogih studija u kojima se ispituju različiti zeoliti poput 4A, 5A, CaX, LiX i 13X i prirodni zeolit-klinoptilolit za razdvajanje N₂, CH₄, CO i CO₂ (*Ahn i sar., 2004; Silva i sar., 2012; Hu i sar., 2014; Ju i sar., 2015; Alver i Sakizci, 2015; Wang i sar., 2015*). Zeoliti 5A i 13X se mogu upotrebiti za dobijanje kiseonika iz vazduha. Od devedesetih godina ovi zeoliti zamenjeni su zeolitima LiX, LSX, LiLSX (*Gaffney, 1996; Yang, 2003*) koji su povećali ekonomsku efikasnost separacije. Pored toga, primenom zeolita AgLiX (*Hutson i sar., 1999*), i AgLiLSX (*Ferreira i sar., 2015; Ferreira i sar., 2016*), se dobija kiseonik velike čistoće ($\geq 99\%$) koji se koristi uglavnom u oblastima medicine i vazduhoplovstva.

Adsorpcija. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja se može ukloniti zagrevanjem, obično na oko 350 °C. Zeoliti se koriste za sušenje prirodnih i tehničkih gasova, uklanjanje tragova vlage iz organskih rastvora i uklanjanje vlage iz prostorija.

Slično, zeoliti se koriste za uklanjanje organskih boja i drugih organskih zagađenja iz vode. Primena prirodnog zeolita-klinoptilolita za uklanjanje organskih boja iz vode je ispitivana u brojnim radovima (Armagan i sar., 2004; Wang i Zhu, 2006; Karadag i sar., 2007; Alpat i sar., 2008; Han i sar., 2009a), pri čemu je pokazano da se modifikacijom klinoptilolita različitim organskim jedinjenjima povećava njegov adsorpcioni kapacitet (Benkli i sar., 2005; Alver i Metin, 2012). Trenutno se teži dobijanju zeolita u obliku kuglica ili vlakana koji bi imao dobru efikasnost uklanjanja organskih boja sa jedne strane i mogućnost jednostavnog odvajanja zasićenog zeolita iz vode na kraju procesa, sa druge strane. Pokazano je da neorganska vlakna koja se sastoje od zeolita kao aktivne komponente i glinice kao neorganske matrice mogu da uklone 30 mg g⁻¹ organske boje (metilensko plavo), što je ipak manje u odnosu na maksimalni kapacitet prirodnog zeolita u prahu od 72 mg g⁻¹ (Saepurahman i sar., 2016).

Jonska izmena. Zeoliti u svojoj strukturi sadrže pokretljive, lako izmenjive katjone usled čega se koriste kao jonoizmenjivači. Zeoliti se koriste kao dodatak deterđentima, pri čemu iz vode uklanjaju dvovalentne i trovalentne katjone koji umanjuju efikasnost površinski aktivnih komponenata koje obezbeđuju uklanjanje masnoće. Zeoliti su zamenili polifosfate za koje je utvrđeno da doprinose eutrofikaciji. Najčešće korišćen zeolit u ove svrhe je komercijalni zeolit A. Novija istraživanja pokazuju da bi se, u ove svrhe, mogli koristiti zeoliti 4A i Na-P1 sintetisani iz pepela nastalog tokom različitih procesa sagorevanja. Na taj način bi se smanjili troškovi u odnosu na cenu nabavke komercijalnih adsorbenata, pri čemu bi se iskoristili otpadni materijali i smanjili i troškovi odlaganja ovih materijala (Cardoso i sar., 2015; Meshram i sar., 2015).

Zeoliti efikasno uklanjaju Mg²⁺ i Ca²⁺-jone što je posebno značajno za omekšavanje vode, jer tvrda voda dovodi do oštećenja i skupih kvarova u kotlovima, rashladnim uređajima, kao i drugim uređajima i opremi u kojoj se koristi. Za uklanjanje ovih jona, je najviše korišćen komercijalni zeolit 4A. Novija istraživanja pokazuju da se korišćenjem zeolita LTA sa mezoporama prečnika 3 nm (mezo-zeolit) povećava brzina difuzije Mg²⁺-jona čak do oko 17 puta u odnosu na brzinu u konvencionalnom LTA zeolitu. Pri tome adsorpcioni kapacitet mezo-zeolita u pogledu Ca²⁺-jona ostaje isti kao kod konvencionalnog tipa, ali se povećava u pogledu Mg²⁺-jona usled većeg broja

dostupnih mesta zahvaljujući većem radijusu pora. Mezo-zeolit pokazuje znatno veću selektivnost u pogledu Mg^{2+} što ga čini atraktivnim materijalom za uklanjanje ovog jona (Xue i sar., 2014). Sa druge strane, zeolit 4A sintetisan iz pepela nastalog tokom različitih procesa sagorevanja ima adsorpcioni kapacitet za Ca^{2+} -jone u opsegu 90 – 109 mgCa g⁻¹ što je približno kapacitetu komercijalnog zeolita 4A od 112 mgCa g⁻¹ (Cardoso i sar., 2015; Meshram i sar., 2015). Zeoliti 4A dobijeni iz otpadnih sirovina predstavljaju ekološki povoljne materijale čije korišćenje predstavlja prednost kako u pogledu ekonomske isplativosti u odnosu na cenu komercijalnih zeolita, tako i u pogledu smanjenja količine otpadnih materijala i samim tim troškova odlaganja istih.

Zeoliti se koriste i u tretmanu slane vode koja nastaje kao otpadna voda tokom procesa dobijanja gasa iz nekonvencionalnih izvora, kao što su na primer gasovi koji se dobijaju iz slojeva uglja. Ovakva voda često sadrži i toksične i radioaktivne jone teških metala. Pokazano je da tretiranje zeolita sumpornom kiselinom koncentracije < 0,1 mol dm⁻³ dovodi do negativnijeg naelektrisanja površine, odnosno do dealuminacije što je praćeno uspostavljanjem novih Si-O-Si veza na mestima tetraedarskih šupljina i širenjem pora zeolita (Wang i sar., 2012; Wang i Nguyen, 2016). Primenom ovako tretiranog zeolita sadržaj natrijuma u vodi se smanjuje sa 563 na 183 mgNa dm⁻³, dok se pH vrednost snižava sa 8,74 na 6,95 (Wang i sar., 2012). Pored toga, joni vodonika koji se adsorbuju na negativnoj površini zeolita su se pokazali korisnim za neutralizaciju jona bikarbonata koji se nalazi u ovim otpadnim vodama, ponovo smanjujući pH vrednost vode (Wang i Nguyen, 2016).

Takođe, zeoliti služe za uklanjanje amonijaka koji predstavlja često zagađenje u prirodnim vodama. Amonijak dospeva u vodu raspadanjem organskih supstanci (npr. uginule biljke, životinje, fekalije iz komunalnih otpadnih voda), spiranjem sa zemljišta đubrenih azotnim đubrivima, kao i izlivanjem zagađenih voda iz industrije ili u kontaktu sa zagađenim vazduhom. Izvedena je studija uklanjanja amonijum-jona iz vode u laboratorijskom pilot postrojenju. Voda koja je sadržala uobičajena zagađenja, uključujući NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ -jone je prečišćavana u koloni sa pakovanim slojem prirodnog zeolita-klinoptilolita (Cooney i sar., 1999). Pokazano je da se NH_4^+ -joni najefikasnije uklanjaju korišćenjem klinoptilolita u Na-obliku čija je selektivnost u ovom višekomponentnom sistemu bila najveća za NH_4^+ -jone (Cooney i sar., 1999). U drugoj studiji, uklanjanje NH_4^+ -jona je ispitivano u koloni sa pakovanim slojem pri

različitim operativnim uslovima korišćenjem klinoptilolita ili modifikovanog klinoptilolita u više različitih veličina frakcija. Pokazano je da se NH_4^+ -joni izmenjuju sa pokretljivim katjonima u zeolitu prema redosledu: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. Maksimalni adsorpcioni kapacitet je ostvaren pri protoku od $9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ u iznosu od $21,5 \text{ mgNH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ za početnu koncentraciju rastvora od $100 \text{ mgNH}_4^+ \text{ dm}^{-3}$ (*Sprynskyy i sar., 2005*). Ispitan je i uticaj različitih parametara na adsorpcioni kapacitet klinoptilolita u pogledu ovog jona i upoređen sa tri tipa sintetičkih zeolita (5A, 13X i ZSM-5, *Maranon i sar., 2006*). Određeno je da je za postizanje ravnoteže potrebno 3 h i da optimalna pH vrednost iznosi 7. Adsorpcioni kapacitet klinoptilolita u višekomponentnom rastvoru (NH_4^+ , Zn(II) , Cd(II) , Ca^{2+} , Na^+) je iznosio $19 \text{ mgNH}_4^+ \text{ g}^{-1}$, pri čemu je pokazano da drugi katjoni prisutni u rastvoru ne utiču na kapacitet zeolita u pogledu uklanjanja NH_4^+ -jona. Poređenjem adsorpcionih kapaciteta prirodnog i sintetičkih zeolita za početne koncentracije rastvora $< 100 \text{ mgNH}_4^+ \text{ dm}^{-3}$ pokazano je da je efikasnost uklanjanja ovog jona prirodnim zeolitom približno ista kao efikasnost uklanjanja zeolitima 5A i 13X, dok je značajno veća od efikasnosti uklanjanja korišćenjem zeolita ZSM-5 (*Maranon i sar., 2006*). Takođe je pokazano da uklanjanje NH_4^+ -jona na prirodnom zeolitu i zeolitu u Na-obliku sledi kinetiku drugog reda, pri čemu je proces spontan i egzoterman, a ravnotežne izoterme se najbolje mogu opisati Lengmirovim modelom (*Alshameri i sar., 2014*). Treba pomenuti i praktičnu primenu prirodnog zeolita-klinoptilolita za odvajanje NH_4^+ - od Na^+ -jona korišćenjem membrana na bazi klinoptilolita. Najveća adsorpciona efikasnost je postignuta kod membrana koje su sadržale 70 % klinoptilolita u Na-obliku i 30 % polimera. Ove membrane su uspešno adsorbovale NH_4^+ -jone, dok adsorpcija Na^+ -jona nije primećena (*Casadella i sar., 2016*).

Hibridni materijal, zeolit sintetisan iz pepela i modifikovan oksidom lantana (*zeolite/hydrous lanthanum oxide – ZHLO*) se pokazao efikasan u uklanjanju fosfata iz pet različitih jezera u Kini, pri čemu je koncentracija fosfata u svim jezerima snižena ispod granice detekcije (*Wang i sar., 2016*).

Kataliza. Zeoliti se koriste kao katalizatori hemijskih reakcija, i to posebno u kiselo-baznim reakcijama, a služe i kao nosači metala koji ispoljavaju katalitička svojstva. Na primer, zeolit ZSM-5 na kome su dispergovane nanočestica MnO_2 korišćen je za proizvodnju ozona katalitičkom oksidacijom gasovitog benzola (*Huang et al.*

2015), dok su se oksidi mangana na klinoptilolitu pokazali efikasnim u katalitičkom sagorevanju toluena (Soylu et al. 2010). Zeolit ZSM-5 modifikovan cinkom je pokazao odlične karakteristike za proces selektivne katalitičke redukcije NO_x u širokom temperaturnom opsegu (Yuan E. H. i sar., 2016).

Nove primene. U brojnim radovima ispitivano je korišćenje zeolita 13X kao adsorbenta za skladištenje toplote (Duquesne i sar., 2014; Mette i sar., 2014; Xue i sar., 2015; Schreiber i sar., 2015; Tatsidjoudoung i sar., 2016) usled visokog adsorpcionog kapaciteta i niske temperature dehidratacije (120 – 180 °C). Pokazano je da se korišćenjem zeolita može iskoristiti toplota iz izduvnih gasova motora za klimatizaciju, odnosno hlađenje kabine putničkih vozila (Lu i sar., 2003; Ali i Chakraborty, 2015). Na primer, eksperimentalno određena toplota skladištenja kod zeolita 13 X je iznosila 600 kJ po kilogramu zeolita čime je bilo moguće obezbediti snagu hlađenja od 4,1 kW u kabini lokomotive (Lu i sar., 2003). Sa druge strane, u studiji u kojoj je napravljen prototip sistema za skladištenje toplote za grejanje zgrada u hladnom periodu, pokazano je da sa 40 kg zeolita, temperatura vlažnog vazduha može biti povećana sa 20 na 38 °C (Tatsidjoudoung i sar., 2016). Takođe, pokazano je da se skladištenjem toplote primenom zeolita u industrijskim procesima značajno povećava energetska efikasnost čime se potrošnja energije potrebne za ove procese može smanjiti za 25 % (Schreiber i sar., 2015).

Interesantno je pomenuti primenu zeolita za obezbeđivanje vode za život u laboratorijskom modulu „NASA Mars Reference Mission”. U ovom procesu, vodena para iz atmosfere Marsa je najpre adsorbovana na zeolitu 3A. Nakon toga, zeolit je zagrevan u zatvorenoj komori i na taj način se oslobađala voda koja je dalje zamrzavana za buduću upotrebu (Grover i sar., 1998).

Usled mobilnosti katjona u šupljinama i kanalima, zeoliti se ponašaju i kao provodnici. Ova osobina otvara mogućnosti primene zeolita kao membrana u jon-selektivnim elektrodama, kao katodnog materijala u baterijama, zatim u nelinearnim optičkim materijalima i u hemijskim senzorima (Flanigen i sar., 2010). Porozna membrana obložena ultra tankim filmom zeolita ZSM-35 je pokazala izuzetno visoku efikasnost za vanadijum baterije. Zeolit koji je korišćen kao jonska membrana sa porama prečnika ($d = 0,5$ nm) je pokazao odlično razdvajanje protona ($d < 0,24$ nm) od hidratizanih jona vanadijuma ($d > 0,6$ nm) (Yuan Z. i sar., 2016).

Najzad, usled mogućnosti efikasne jonske izmene, mnogobrojna istraživanja su sprovedena u pogledu uklanjanja jona teških metala korišćenjem prirodnih i sintetičkih zeolita u tretmanu otpadnih voda o čemu će u narednim poglavljima biti više reči.

1.2 Postupci uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda

Kontaminacija vode jonima teških metala se rapidno povećava poslednjih decenija predstavljajući rastuću opasnost usled njihove toksičnosti i nemogućnosti biodegradacije. Velike koncentracije jona teških metala u prirodnim vodama se javljaju kao posledica vađenja i izluživanja ruda, industrijske proizvodnje, korišćenja veštačkih đubriva u poljoprivredi i drugih ljudskih aktivnosti. Većina zagađenih voda sadrže Hg(II), Pb(II), Ag⁺, Cu(II), Cd(II), Cr(III), Zn(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II) koji su štetni za ljude, životinje i životnu sredinu.

Tehnologije uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda uključuju fizičke, hemijske i elektrohemijske postupke od kojih su najčešće korišćeni: hemijsko taloženje, koagulacija-flokulacija, elektrohemijske metode, membranska filtracija, adsorpcija i jonska izmena.

Hemijsko taloženje se zasniva na taloženju rasvorenih supstanci, pre svega soli kalcijuma, magnezijuma i teških metala dodatkom određenih hemikalija tako da kao proizvod reakcije nastaje nerastvorni talog. Količina i vrsta hemikalije koju pri tom treba dodati zavisi od pH vode i vrste zagađenja. Nastao talog se zatim od bistre vode odvaja ceđenjem ili filtracijom u hemijskim taložnicima. Hemijsko taloženje jona teških metala u vodi predstavlja dobro razvijenu tehnologiju sa dostupnom opremom i hemikalijama i koristi se kao primarni metod u tretmanu industrijskih otpadnih voda već mnogo godina.

Najčešće korišćen postupak je hemijsko taloženje pomoću Ca(OH)₂ ili NaOH. Ovo je jednostavna tehnika kod koje se lako postiže kontrola pH vrednosti. Veliki broj različitih hidoksida metala su slabo rastvorljivi u pH opsegu 8 – 11 (*Fu i Wang, 2011*). Međutim, pri taloženju nastaju velike količine mulja što stvara dodatne troškove i problem odlaganja otpada. Drugi problem predstavlja to što su hidoksidi nekih metala amfoterni pa nije moguće pri istoj vrednosti pH staložiti sve prisutne katjone. Naime, rastvorljivost hidoksida metala se značajno povećava sa malim odstupanjima od pH vrednosti pri kojoj dolazi do taloženja. Usled toga, taloženje jednog metala može da dovede do rastvaranja hidoksida drugog metala. Takođe, često dolazi do nepotpunog

taloženja hidroksida kada su u vodi prisutna kompleksirajuća sredstva, pa zbog toga nije moguće zadovoljiti zahtevani kvalitet vode (Fu i Wang, 2011).

Pored hidroksida, za taloženje se koriste i sulfidi. Jedna od glavnih prednosti taloženja sulfidom je mala rastvorljivost sulfida. Ovom tehnikom se postiže velika efikasnost uklanjanja jona metala u širokom opsegu pH-vrednosti. Čvrsta faza se lako izdvaja iz suspenzije. Ipak, potencijalna opasnost koja se javlja i koja se ne sme zanemariti je izdvajanje vodonik-sulfida (Fu i Wang, 2011).

Koagulacija i flokulacija su postupci destabilizacije suspendovanih čestica i formiranje njihovih aglomerata. Dodavanjem koagulanata kao što su soli aluminijuma, i gvožđa formiraju se nerastvorni hidroksidi ovih metala. Ovi hidroksidi na pH manje od 8,5 su pozitivno naelektrisani tako da se deponuju na negativno naelektrisanim česticama što dovodi do njihove destabilizacije i taloženja. Sa druge strane, flokulanti, najčešće polimeri, omogućavaju formiranje mostova između flokula čime dolazi do njihovog zgušnjavanja ili do formiranja aglomerata. Glavni nedostatak ove tehnologije je što su talozi u obliku lakih, malih flokula, usled čega zahtevaju sekundarnu koagulaciju/flokulaciju, hemijsko taloženje ili neki drugi tretman.

Elektrohemijski postupci, kao što su elektrodepozicija, elektrokoagulacija i elektroflotacija, su postupci koji zahtevaju manju potrošnju hemikalija i smatraju se brzim i dobro kontrolisanim procesima, a proizvode i manje mulja. Nedostaci su relativno veliki investicioni troškovi i velika cena električne energije (Fu i Wang, 2011).

Membranska filtracija obuhvata postupke u kojima se koriste različite vrste membrana za razdvajanje jona na osnovu različitih dimenzija. U ove postupke spadaju ultrafiltracija, reverzna osmoza, nanofiltracija i elektrodijaliza. Uprkos efikasnosti, membranski procesi su skupi. Osnovni problemi koji se javljaju pri projektovanju i konstrukciji postrojenja u kojima se koriste membranski postupci su obezbeđenje membrana koje treba da izdrže velike razlike pritisaka i zadrže odgovarajuću permeabilnost, kao i odgovarajući kvalitet tokom velikog broja ciklusa (Fu i Wang, 2011).

Adsorpcija je jedna od najpogodnijih i najčešće korišćenih metoda u prečišćavanju otpadne vode. Predstavlja jednostavnu i efikasnu tehniku koja najviše

zavisi od efikasnosti adsorbenta, a pruža mogućnost lakog uklanjanja adsorbenta iz tečne faze nakon tretmana vode. Pored toga, adsorpcija može biti reverzibilna, odnosno adsorbent se može regenerisati i koristiti u velikom broju ciklusa. Adsorpcija se može koristiti za uklanjanje različitih nečistoća, ali predstavlja posebno efikasan i ekonomičan metod za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda.

Pored niza prednosti koje ova metoda pruža neki od nedostataka mogu biti postepeno smanjenje kapaciteta adsorbenta, neselektivnost, kao i utrošak energije za regeneraciju adsorbenta, ili troškovi odlaganja otpada kod adsorbenata koji se ne regenerišu (*Inglezakis i Poulopoulos, 2006*)

Adsorbenti mogu biti prirodni i sintetički materijali, amorfne ili kristalne supstance. Kao adsorbent se najviše koristi aktivni ugalj. Poslednjih godina se kao alternativni adsorbenti ispituju poljoprivredni otpadi, industrijski nusproizvodi i različiti prirodni materijali (zeolit, glina, pesak, treset) (*Fu i Wang, 2011*).

Aktivni ugalj je efikasan za uklanjanje komponenata koje nisu sklone biodegradaciji, kao i za uklanjanje slabo polarnih supstanci, pa se koristi u procesima prečišćavanja podzemnih voda i industrijskih otpadnih voda od organskih i neorganskih zagađivača (*Inglezakis i Poulopoulos, 2006*).

Međutim, mnogi joni teških metala, kao na primer Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Mn(II) se slabo adsorbuju na aktivnom uglju (*EPA, 2000*). Osim toga, aktivni ugalj pokazuje malu selektivnost i teško se regeneriše (*Noble i Terry, 2004*).

Jonoizmenjivački postupci prečišćavanja vode zasnovani su na svojstvu određenih prirodnih i sintetičkih supstanci – jonoizmenjivača, da razmenjuju jone iz svoje strukture sa jonima iz vode. Jonska izmena je efikasan postupak za omekšavanje vode zbog jednostavnog postupka. Ovaj proces se uspešno koristi i za uklanjanje velikog broja različitih katjona metala.

Postupak jonske izmene ima niz prednosti u odnosu na druge postupke (*Inglezakis i Poulopoulos, 2006*):

- velika efikasnost,
- brz proces,
- različiti jonoizmenjivači,
- mogućnost uklanjanja gotovo svih jonskih vrsta iz vode,

- mogućnost regeneracije,
- manja potrošnja hemijskih reagenasa,
- željeni kvalitet se ostvaruje bez dodatnih postupaka,
- jednostavan postupak i mali troškovi održavanja.

Najčešće korišćeni jonoizmenjivači su jonoizmenjivačke smole i zeoliti.

Jonoizmenjivačke smole su sintetički jonoizmenjivači, organski polimeri ili kopolimeri sa velikim stepenom umreženosti što ih čini nerastvorljivim u vodi i u većini rastvarača. Proizvode se u obliku zrna koja bubre u vodi. Imaju veliku molarnu masu, otporni su na kiseline, baze i termički stabilni do 100 °C. U zavisnosti od veličine pora i stepena umrežavanja, proizvode se dve vrste jonoizmenjivačkih smola: makroporozne smole sa porama od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara i gel smole sa porama < 3 nm. Zavisno od toga da li razmenjuju katjone ili anjone, dele se na katjonske i anjonske izmenjivače. Kod katjonskih smola, katjoni prisutni u vodi se izmenjuju sa Na⁺-jonima, dok se kod anjonskih smola anjoni prisutni u vodi izmenjuju sa OH⁻-jonima.

Jonoizmenjivači na bazi zeolita su ekološki prihvatljiviji, termički stabilniji i pokazuju bolju selektivnost.

1.2.1 Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora korišćenjem zeolita

Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora korišćenjem zeolita je ispitivano u mnogim radovima, pri čemu je pokazano da adsorpcioni kapacitet zeolita zavisi od lokacije njegovog nalazišta, odnosno od sastava zeolita koji se razlikuje od teritorije do teritorije. Pri ispitivanju kapaciteta dva zeolita uzetih sa različitih nalazišta u Turskoj (oblasti Bigadic i Gordes) utvrđeno je da je efikasnost uklanjanja zeolita iz oblasti Gordes u pogledu Zn(II) dva puta veća od efikasnosti zeolita uzetog iz oblasti Bigadic (Ören i Kaya, 2006). Kapaciteti prirodnih zeolita sa različitih teritorija (Turska, Bugarska, Grčka, Sardinija, Kina, Azija) u pogledu uklanjanja Cu(II) kreću se u opsegu 5,9 – 11,7 mg g⁻¹ (Panayotova, 2001b; Inglezakis i sar., 2002; Alvarez-Ayuso i sar.,

2003; Erdem i sar., 2004; Han i sar., 2006; Cincotti i sar. 2006; Oter i Akcay, 2007; Han i i sar., 2009b), dok se u pogledu Mn(II) kreću u opsegu 4 – 15 mg g⁻¹ (Erdem i sar., 2004; Doula, 2006; Taffarel i Rubio, 2010).

Kapacitet prirodnog zeolita u pogledu vezivanja jona teških metala se povećava prevođenjem zeolita u „Na-oblik”. Bugarski prirodni zeolit-klinoptilolit korišćen je za uklanjanje Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II) (Panayotova i Velikov, 2002). Pri tome je pokazano da se prevođenjem klinoptilolita u „Na-oblik” korišćenjem rastvora NaCl ili CH₃COONa povećava adsorpcioni kapacitet za Ni(II) od 25 do 30 % (Panayotova, 2001a), a Cu(II) od 35 do 40 % (Panayotova, 2001b). Takođe, adsorpcioni kapacitet prirodnog zeolita-klinoptilolita sa teritorije Srbije (rudnik Vranjska Banja) za Zn(II) povećava se skoro 7 puta kada se prethodno tretira 2 mol dm⁻³ rastvorom NaCl (Stefanović i sar., 2007). Slično, adsorpcioni kapacitet prirodnog zeolita sa teritorije Turske u pogledu Pb(II) se povećava za ~35 % kada se prevede u „Na-oblik” (Günay i sar., 2007).

Adsorpcioni kapacitet zeolita se povećava i modifikacijom zeolita Fe³⁺-jonima. Tako se kapacitet prirodnog zeolita-klinoptilolita za Mn(II) (Doula, 2006), Zn(II) (Dimirkou, 2008) i Cu(II) (Doula, 2009) povećao 3,4, 1,3 i 2,3 puta, redom, kada je klinoptilolit modifikovan Fe³⁺-jonima.

Iako se mnoge studije bave ispitivanjem uklanjanja pojedinačnih jona teških metala, otpadne vode najčešće sadrže više različitih jona između kojih može postojati kompeticija u pogledu vezivanja za zeolit. Zeoliti pokazuju selektivnost prema određenim katjonima, a najčešće dolazi do smanjenja KKI u odnosu na slučaj kada je samo jedan katjon prisutan u rastvoru. Pokazano je da je adsorpcioni kapacitet prirodnog zeolita najveći u pogledu Pb(II) u jednokomponentnim rastvorima prema redosledu: Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) > Ni(II), ali i u višekomponentnim rastvorima gde je redosled: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) ≈ Cd(II) ≈ Ni(II) (Panayotova i Velikov, 2002). Prirodni zeolit-klinoptilolit, ispitivan je u pogledu uklanjanja Pb(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti klinoptilolita u jednokomponentnim rastvorima su iznosili 76, 8, 7 i 5 mg g⁻¹ za Pb(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II), redom, dok su ove vrednosti u višekomponentnom rastvoru bile značajno manje i iznosile su, redom, 31, 3,5, 0,7 i 0,5 mg g⁻¹ (Oter i Akcay, 2007). Sličan trend je dobijen korišćenjem klinoptilolita u

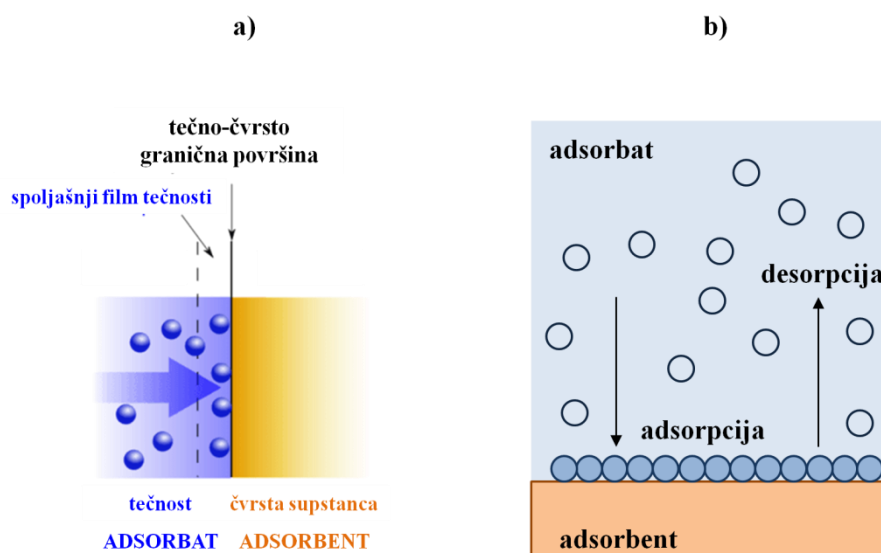
Na-obliku: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} \approx \text{Zn(II)}$ (Cincotti i sar., 2006) i korišćenjem prirodnog zeolita modifikovanog Fe(III) jonima: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Zn(II)}$ (Ngyuen i sar., 2015). Pri tome je kapacitet zeolita modifikovanog sa Fe(III) za navedene jone u jednokomponentnim rastvorima bio u opsegu 5,0 – 11, 2 mg g^{-1} dok je u višekomponentnom rastvoru iznosio 3,7 – 7,6 mg g^{-1} (Ngyuen i sar., 2015).

Brzina adsorpcije jona takođe zavisi od vrste korišćenog adsorbenta. Poređenjem rezultata dobijenih korišćenjem aktivnog uglja, prirodnih zeolita (klinoptilolit i kabazit) i sintetičkih zeolita 13X i 5A, pokazano je da brzina adsorpcije jona sledi niz: 13X > kabazit > klinoptilolit > 5A > aktivni ugalj (Payne i Fattah, 2004). Primenom Lengmirove izoterme određeni su maksimalni adsorpcioni kapaciteti u iznosu od 122, 55 i 38 mgPb g^{-1} za zeolit 13X, aktivni ugalj i zeolit 5A, redom (Payne i Fattah, 2004). Prirodni zeolit-klinoptilolit je poređen i sa sintetičkim zeolitom NaP₁ u pogledu efikasnosti uklanjanja Cr(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II) i Cd(II) iz vodenih rastvora. Adsorpcioni kapaciteti klinoptilolita su iznosili 6, 5, 4, 3,5 i 2 mg g^{-1} za Cu(II), Cd(II), Cr(III), Zn(II) i Ni(II), dok su kapaciteti sintetičkog zeolita NaP₁ bili oko 10 puta veći u pogledu svih jona (Alvarez-Ayuso i sar., 2003).

1.3 Mehanizam adsorpcije i jonske izmene

Adsorpcija je proces u kome se vezuje jedna ili više komponenata, adsorbata, iz smeše za spoljašnju i/ili unutrašnju površinu poroznog čvrstog adsorbenta (slika 1.6a). Adsorbat se akumulira na adsorbentu obrazujući sloj atoma ili molekula usled čega dolazi do povećanja koncentracije adsorbata na adsorbentu i samim tim do smanjivanja površinske energije.

Desorpcija je proces suprotan adsorpciji u kome adsorbat sa čvrste površine prelazi u tečnu, odnosno gasovitu fazu (slika 1.6b).



Slika 1.6 Šematski prikaz procesa adsorpcije i desorpcije: a) adsorpcija na graničnoj površini između adsorbenta i tečnosti; b) razlika između procesa adsorpcije i desorpcije

U zavisnosti od prirode veze između adsorbata i adsorbenta adsorpcija može biti: fizička i hemijska.

Kod *fizičke adsorpcije* (fizisorpcija) adsorbat se međumolekulskim silama vezuje za povoljna energetska mesta na adsorbentu. Fizičku adsorpciju karakterišu male energije vezivanja, koje imaju vrednosti slične energijama isparavanja ili kondenzacije. Adsorbat se vezuje za površinu slabim Van der Valsovim silama, često obrazujući više slojeva što se označava kao višeslojna adsorpcija. Takođe, na površini adsorbenta mogu

se javiti i elektrostatičke interakcije sa adsorbatom. Van der Valsove sile su uvek prisutne za razliku od elektrostatičkih koje se ne javljaju uvek, ali su značajne u slučaju adsorbenata kao što su zeoliti koji imaju jonsku strukturu.

Fizisorpcija se uglavnom odigrava brzo, osim u slučaju poroznih adsorbenata, poput zeolita, kada proces usporava unutrašnji prenos mase. Entalpija adsorpcije iznosi $5 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Inglezakis i Poulopoulos, 2006). Usled slabih veza koje se javljaju, „adsorbat-adsorbent“ fizisorpcija je reverzibilna i regeneracija zasićenog adsorbenta je uglavnom jednostavan postupak.

Kod *hemijske adsorpcije* (hemisorpcija) dolazi do obrazovanja hemijske veze (kovalentne i/ili jonske) između adsorbata i adsorbenta. Adsorpcija je obično monoslojna sa vrednostima entalpije u opsegu $40 - 800 \text{ kJ mol}^{-1}$. Desorpcija je u ovom slučaju složen proces i često nije moguće regenerisati adsorbent u potpunosti (Inglezakis i Poulopoulos, 2006).

U mnogim slučajevima adsorpcija je mešovite prirode, tj. delom je hemijska, a delom fizička adsorpcija, što zavisi od temperature na kojoj se izvodi eksperiment. Odigrava se u više slojeva, pri čemu prvi sloj adsorbata uspostavlja jake sile sa adsorbentom, dok naredni slojevi ostvaruju slabe veze sa prvim slojem.

Jonska izmena je proces u kome se razmenjuju joni između čvrste faze i rastvora. Jonska izmena je stehiometrijski proces – svaki jon iz rastvora biva zamenjen sa jednim ili više jona iz čvrste faze tako da sačuva elektroneutralnost čvrste faze. Entalpija procesa je uglavnom mala, vrednosti $< 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Helfferich, 1995).

Jonska izmena, takođe, može da uključi više fenomena odjednom, kao što se često dešava kod neorganskih prirodnih materijala gde jonsko vezivanje uključuje i jonsku izmenu i proces adsorpcije, a čak može da obuhvati i taloženje unutar strukture (Inglezakis i sar., 2004). U ovom radu će za procese uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora primenom zeolita biti korišćen termin adsorpcija.

1.3.1 Postizanje ravnoteže kod procesa adsorpcije

Proces adsorpcije, odnosno kretanje određene komponente iz jedne faze u drugu i njena akumulacija na graničnoj površini faza se odvija uz uspostavljanje ravnoteže. Trenutak kada se dva suprotno usmerena procesa, adsorpcija i desorpcija, uravnoteže naziva se adsorpciona ravnoteža. U stanju ravnoteže, sva raspoloživa aktivna mesta adsorbenta su zauzeta molekulima ili jonima adsorbata. Ravnoteža se prikazuje ravnotežnim (adsorpcionim) izotermama, odnosno kao koncentracija adsorbata na adsorbentu u zavisnosti od koncentracije adsorbata u rastvoru na konstantnoj temperaturi. Poznavanje ravnotežne izoterme je važno za određivanje kapaciteta i selektivnosti adsorbenta.

Za proces adsorpcije, specifična površina adsorbenta, ima veliki uticaj na adsorpcioni kapacitet. Pri tome treba praviti razliku između specifične i aktivne površine koja predstavlja površinu dostupnu za adsorpciju i uvek je manja od specifične površine. Kod procesa jonske izmene, količina jona koja se izmeni obično je manja od količine jona u jonoizmenjivaču usled činjenice da nisu sva mesta lako dostupna i da je prečnik hidratiziranih jona iz rastvora često veći od prečnika otvora kanala i šupljina na adsorbentu. Još jedan važan parametar su hemijski procesi na površini adsorbenta koji mogu da utiču na adsorpcionu ravnotežu. Na primer, posebno je nepovoljna oksidacija adsorpcionih centara, jer smanjuje kapacitet adsorpcije (*Inglezakis i Pouloupoulos, 2006*).

U literaturi se može naći veći broj modela za ravnotežne izoterme, pri čemu se za modelovanje najčešće koriste Frojndlihova, Lengmirova i Temkinova izoterma (*Wang i Peng, 2010*).

1.3.1.1 Frojndlihova izoterma

Frojndlihova izoterma se primenjuje za adsorbente za koje se pretpostavlja da imaju heterogenu površinu koja se sastoji od aktivnih centara različite energije, pri čemu svaki centar može vezati samo jedan molekul (*Perry i Green, 1999*). Ovaj model

dobro opisuje višeslojnu adsorpciju i adsorpciju na heterogenim površinama. Frojndliхова izoterma je data sledećom jednačinom:

$$x_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

gde su x_e i C_e koncentracije adsorbata na adsorbentu i u rastvoru u ravnoteži, redom, K_F je Frojndliхова konstanta, a n je Frojndliхов eksponent.

Frojndliхова izoterma u linearnom obliku data je kao:

$$\ln x_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.4)$$

1.3.1.2 Lengmirova izoterma

Lengmirova izoterma je izvedena za adsorbente koji na površini sadrže tačno definisan broj lokalizovanih adsorpcionih centara od kojih svaki može da veže samo jedan molekul formirajući tako monosloj. Pri tome je energetsko stanje identično za sve adsorbovane molekule bez obzira na položaj u prostoru ili stanje susednog adsorpcionog centra, što znači da je površina adsorbenta homogena i da su interakcije među molekulima adsorbata zanemarljive (*Perry i Green, 1999; Ruthven, 1984*). Lengmirova izoterma je predstavljena sledećom jednačinom:

$$\frac{x_e}{x_{\max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.5)$$

gde je x_{\max} maksimalni adsorpcioni kapacitet pri monoslojnoj adsorpciji, dok je K_L je Lengmirova ravnotežna konstanta koja je povezana sa energijom procesa adsorpcije.

Prethodna jednačina se može linearizovati u obliku pogodnom za određivanje parametara iz eksperimentalnih podataka:

$$\frac{C_e}{x_e} = \frac{1}{x_{\max} K_L} + \frac{C_e}{x_{\max}} \quad (1.6)$$

1.3.1.3 Temkinova izoterma

Temkinov model pretpostavlja da se na površini adsorbenta nalaze mesta na kojima adsorbat sa adsorbentom uspostavlja različite interakcije. Za svako takvo mesto važe sva ostala pravila Lengmirovog modela, ali sa različitim vrednostima entalpije vezivanja. Temkinova izoterma predstavljena je sledećom jednačinom:

$$x_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.7)$$

gde su A i b Temkinove konstante, R je univerzalna gasna konstanta i T je apsolutna temperatura.

1.3.2 Kinetika i mehanizam vezivanja jona teških metala iz rastvora za zeolit

Kinetika adsorpcije pokazuje koliko je proces praktično primenljiv pri određenim eksperimentalnim uslovima. Proces adsorpcije jona teških metala na zeolitu je ispitivan primenom velikog broja kinetičkih modela uključujući kinetiku povratne i nepovratne reakcije prvog i drugog reda, kinetiku pseudo prvog i pseudo drugog reda, jednačinu Eloviča (Elovich) i Ričijevu (Ritchie) jednačinu (Ho, 2006). Navedeni modeli su zasnovani na mehanizmima o kojima će biti više reči u narednim poglavljima, osim poslednje dve jednačine koje su poluempirijske. Pri tome je jednačina Eloviča data kao:

$$x = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (1.8)$$

gde je x koncentracija jona metala na adsorbentu u vremenu t , α je početna brzina adsorpcije, β je konstanta koja ukazuje na zauzetost površine i u vezi je sa energijom aktivacije hemisorpcije.

Jednačina Ričija je data u sledećem obliku:

$$x = x_e \left(1 - \frac{1}{1 + k_{2r}t} \right) \quad (1.9)$$

gde je x_e ravnotežna koncentracija jona metala na adsorbentu, a k_{2r} je kinetička konstanta Ričijevog modela drugog reda.

Primena navedenih kinetičkih modela je ispitivana za adsorpciju različitih jona teških metala kako na prirodnim, tako i na sintetičkim zeolitima. U tabeli 1.1, dat je literaturni pregled ovih studija pri čemu su obeleženi najpogodniji modeli odabrani prema autorima radova.

Tabela 1.1 Literaturni pregled kinetičkih modela koji se najčešće koriste prilikom modelovanja eksperimentalnih podataka vezivanja jona teških metala iz vodenih rastvora na zeolitu

Zeolit	Ispitivani kinetički modeli	Joni teških metala	Reference
Klinoptilolit	Povratna reakcija prvog reda Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Cu(II), Cd(II), Ni(II)	Kocaoba i sar., 2007
Klinoptilolit	Lagergren pseudo-prvi red*	Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II)	Panayotova i Velikov, 2002
Klinoptilolit-hitozan	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Cu(II), Co(II), Ni(II)	Dinu i Dragan, 2010
Klinoptilolit	Lagergren pseudo-prvi red* Pseudo-drugi red*	Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II)	Sprynskyy i sar., 2006
Klinoptilolit	Povratna reakcija prvog reda Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Pb(II)	Bektas i Kara, 2004
Klinoptilolit	Nepovratna reakcija prvog reda Povratna reakcija prvog reda Nepovratna reakcija drugog reda Jednačina Eloviča*	Cu(II)	Panayotova, 2001b
Zeolit NaX	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red Ričijeva jednačina*	Cu(II)	Svilović i sar., 2009
Zeolit A	Povratna reakcija prvog reda Pseudo-drugi red Povratna reakcija drugog reda*	Cu(II), Cd(II), Ni(II)	Biskup i Subotic, 2004
Zeoliti: NaA i NaX	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Zn(II)	Nibou i sar., 2010
Prirodni zeolit	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Mn(II)	Taffarel i Rubio, 2009
Klinoptilolit	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Mn(II), Fe(III)	García-Mendieta i sar., 2009
Prirodni zeolit prevučen mangan oksidom	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Mn(II)	Taffarel i Rubio, 2010
Zeolit A prevučen gvožđe oksidom	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red* Jednačina Eloviča	Cs ⁺ , Sr ²⁺	Faghihian i sar., 2014
Prirodni zeolit	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Ni(II), Pb(II), Zn(II)	Varank i sar., 2014
Kompozit klinoptilolit-celuloza	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Cu(II)	Dascalu i sar., 2015
Kompozit prirodnog zeolita sa česticama Fe(0)	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Pb(II)	Arancibia-Miranda i sar., 2016
Zeolit NaA	Lagergren pseudo-prvi red Pseudo-drugi red*	Ni(II)	Ghasemi i sar., 2016

*Najpogodniji kinetički model odabran u datoj studiji

Kao što se može zapaziti i iz tabele 1.1, najčešće korišćeni kinetički modeli su Lagergrenovi modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda pri čemu je u većini radova drugi Lagergrenov model pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima.

1.3.2.1 Lagergrenov model pseudo-prvog reda

Lagergrenov model pseudo-prvog reda je zasnovan na nepovratnoj reakciji u sledećem obliku:



gde je M^{2+} dvovalentan katjon metala u rastvoru, Z je slobodno mesto na zeolitu, a MZ je katjon metala koji je adsorbovan na zeolitu.

Brzina reakcije data je u sledećem obliku:

$$\frac{dx}{dt} = k_1' C_M C_Z \quad (1.11)$$

gde x predstavlja koncentraciju adsorbovanog $M(II)$ na zeolitu u određenom vremenskom trenutku t , dok je C_M koncentracija jona metala u rastvoru, a C_Z koncentracija slobodnih mesta u zeolitu. Pri tome je k_1' konstanta brzine reakcije.

Pretpostavka ovog modela je da se početna koncentracija jona u rastvoru ne menja značajno sa vremenom, odnosno da je:

$$C_{M,0} = C_M = const \quad (1.12)$$

Na taj način se dobija izraz za Lagergrenovu pseudo konstantu brzine reakcije prvog reda, k_{L1} , u obliku:

$$k_{L1} = k_1' C_M = const \quad (1.13)$$

Zamenom jednačine (1.13) u jednačinu (1.11) dobija se sledeći izraz za brzinu reakcije:

$$\frac{dx}{dt} = k_{L1} C_Z \quad (1.14)$$

Druga pretpostavka ovog modela je da je koncentracija slobodnih mesta jednaka razlici koncentracija vezanih jona na zeolitu u ravnoteži i nakon vremena t što se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$C_Z = x_e - x \quad (1.15)$$

gde je x_e koncentracija adsorbovanog M(II) na zeolitu u stanju ravnoteže.

Zamenom jednačine (1.15) u (1.14) dobija se sledeći oblik:

$$\frac{dx}{dt} = k_{L1} (x_e - x) \quad (1.16)$$

Integraljenjem od početnog trenutka 0 do trenutka t i od $x = 0$ do x , dobija se sledeći oblik:

$$\ln\left(\frac{x_e}{x_e - x}\right) = k_{L1}t \quad (1.17)$$

Jednačina (1.17) je pogodna za eksperimentalno određivanje konstante brzine k_{L1} crtanjem zavisnosti $\ln\left[x_e/(x_e - x)\right]$ od t gde se vrednost k_{L1} određuje iz nagiba linearne zavisnosti.

1.3.2.2 Lagergrenov model pseudo-drugog reda

Lagergrenov model pseudo-drugog reda ima sličan oblik kao prethodni model pseudo-prvog reda pri čemu je zavisnost od koncentracije slobodnih mesta u ovom slučaju drugog reda i data jednačinom:

$$\frac{dx}{dt} = k_{L2} (x_e - x)^2 \quad (1.18)$$

gde je k_{L2} pseudo konstanta brzine reakcije drugog reda.

Integraljenjem ove jednačine u granicama od početnog trenutka 0 do trenutka t i od $x = 0$ do x , dobija se:

$$x = \frac{x_e^2 k_{L2} t}{1 + x_e k_{L2} t} \quad (1.19)$$

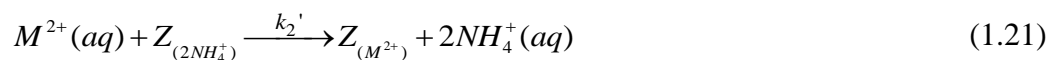
Jednačina (1.19) se dalje može prevesti u linearan oblik, pogodan za primenu na eksperimentalnim podacima:

$$\frac{t}{x} = \frac{1}{k_{L2} x_e^2} + \frac{1}{x_e} t \quad (1.20)$$

Vrednosti x_e i k_{L2} se mogu odrediti iz nagiba i odsečaka linearne funkcije zavisnosti t/x i t , redom.

Ovaj model je korišćen za širok opseg različitih sistema bez određenih pretpostavki ili specifikacije eksperimentalnih uslova procesa (Azizian, 2004). Takođe nije precizno definisan sam mehanizam reakcije. U literaturi je razmatrano nekoliko mehanizama (navedenih u nastavku) koji bi mogli da se koriste za predstavljanje eksperimentalnih podataka ovim kinetičkim modelom.

I Prvi mehanizam pretpostavlja reakciju izmene NH_4^+ -jona u zeolitu katjonima dvovalentnog metala iz rastvora:



gde Z predstavlja mesto u zeolitu zauzeto ili sa dva NH_4^+ -jona, $Z_{(2NH_4^+)}$, ili sa dvovalentnim jonom metala, $Z_{(M^{2+})}$. Pri tome je k_2' konstanta brzine reakcije. Zatim je pretpostavljeno da je brzina reakcije drugog reda u odnosu na broj dostupnih mesta za razmenu u bilo kom trenutku t gde važi jednačina (1.15):

$$\frac{dx}{dt} = k_2' C_M (x_e - x)^2 \quad (1.22)$$

a oznake imaju značenje kako je prethodno navedeno.

Dalje je pretpostavljeno da je koncentracija M^{2+} -jona u rastvoru približno konstantna tokom prvog sata, pa se pseudo konstanta brzine drugog reda, k_{L2} , može predstaviti sledećom jednačinom:

$$k_{L2} = k_2' C_M = \text{const} \quad (1.23)$$

Zamenom jednačine (1.23) u jednačinu (1.22) dobija se oblik Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda dat jednačinom (1.18).

II Drugi mehanizam je predložen za adsorpciju Cu(II) na tresetu, i uključuje i hemisorpciju. Predstavljen je na dva načina (Ho, 2006):



i



gde su P^- i HP slobodna mesta na tresetu.

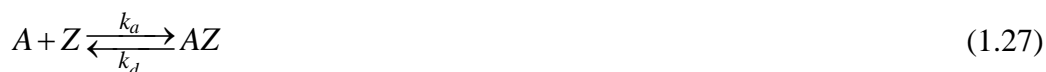
Brzina reakcije prikazana je sledećom jednačinom:

$$\frac{dx}{dt} = k_{p1} C_P^2 C_{Cu^{2+}} - k_{p2} x \quad (1.26)$$

gde su k_{p1} i k_{p2} konstante brzine direktne i suprotne reakcije, redom, C_P je koncentracija slobodnih mesta na tresetu, $C_{Cu^{2+}}$ je koncentracija jona bakra u rastvoru i x je koncentracija adsorbovanog Cu(II) na tresetu.

Dalje je pretpostavljeno da ukupna brzina procesa zavisi samo od brzine direktne reakcije, kao i da se početna koncentracija jona u rastvoru ne menja značajno sa vremenom tako da se ponovo dobija pseudo konstanta drugog reda: $k_{L2} = k_{p1} C_{Cu^{2+}}$. Najzad koncentracija slobodnih mesta je i ovde jednaka razlici adsorbovanih M(II) u ravnoteži i u trenutku t (jednačina (1.15)) što zamenom u jednačinu (1.26) ponovo dovodi do Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda.

III Treći mehanizam je pretpostavio ravnotežni sistem (Azizian, 2004):



gde su k_a i k_d konstante brzine adsorpcije i desorpcije, Z je slobodno mesto na adsorbentu, dok je A adsorbat. Brzina procesa se onda može predstaviti jednačinom:

$$\frac{dx}{dt} = k_a C_A C_Z - k_d x \quad (1.28)$$

gde su C_A i C_Z koncentracije adsorbata u rastvoru i slobodnog mesta na adsorbentu u vremenu t , redom, dok je x koncentracija vezanih molekula adsorbata na adsorbentu.

Ovaj izraz je predstavljen u odnosu na stepen pokrivenosti površine, Θ , pri čemu se Θ može napisati u sledećem obliku:

$$\Theta = \frac{x}{C_{Z,0}} \quad (1.29)$$

gde je $C_{Z,0}$ ukupna koncentracija slobodnih mesta na adsorbentu na početku adsorpcije.

Sada se jednačina (1.28) deljenjem sa $C_{Z,0}$ može prevesti u oblik:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a C_A (1 - \Theta) - k_d \Theta \quad (1.30)$$

Zatim je pretpostavljeno da se smanjivanje koncentracije jona u rastvoru tokom vremena može predstaviti sledećom zavisnošću:

$$C_A = C_{A,0} - \beta \Theta \quad (1.31)$$

gde je $C_{A,0}$ početna koncentracija adsorbata u rastvoru, dok se β može predstaviti jednačinom:

$$\beta = \frac{C_{A,0} - C_{A,e}}{\Theta_e} \quad (1.32)$$

gde je $C_{A,e}$ ravnotežna koncentracija adsorbata na adsorbentu, a Θ_e je stepen pokrivenosti površine adsorbenta u ravnoteži.

Dalje, zamenom jednačine (1.31) u jednačinu (1.30) dobija se izraz za ukupnu brzinu adsorpcije:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_{A,0} - \beta\Theta)(1 - \Theta) - k_d\Theta \quad (1.33)$$

Konačno, integraljenjem jednačine (1.33), može se izvesti model pseudo-drugog reda za sve slučajeve kada početna koncentracija adsorbata u rastvoru nije previše visoka (Azizian, 2004). U suprotnom, dato izvođenje pokazuje da je konstanta k_{L2} kompleksna funkcija početne koncentracije rastvora (Azizian, 2004), što dalje dovodi do zaključka da mora biti definisana vrednost početne koncentracije rastvora do koje se može reći da proces sledi kinetiku modela pseudo-drugog reda.

Treba primetiti da su mehanizami opisani jednačinama (1.21) i (1.24) u direktnoj vezi sa procesom jonske izmene koji se odvija u zeolitnoj rešetki. Međutim, u ovim mehanizmima je pretpostavljeno da je proces nepovratan i da je koncentracija jona metala u rastvoru približno konstatna iako su ove pretpostavke tačne samo u određenim slučajevima. Pored toga, jedna od najznačajnijih karakteristika zeolita je svakako jonska izmena, koja se smatra ravnotežnim procesom (Petrus i Warchol, 2003; Trgo i Peric, 2003; Coruh, 2008; Ören i Kaya, 2006; Biskup i Subotic, 2004; Nibou i sar., 2010; Wang i Peng, 2010).

Uticaj temperature na brzinu hemijske reakcije u suštini se svodi na uticaj temperature na konstantu brzine reakcije. Zavisnost konstante brzine od temperature predstavlja se Arenijusovom jednačinom u sledećem obliku:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.34)$$

gde je E_a energija aktivacije, R je univerzalna gasna konstanta ($R = 8,314 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) i A je predeksponencijalni faktor.

1.3.3 Procesi adsorpcije koji su kontrolisani prenosom mase

U procesima koji se odvijaju na granici faza ili uključuju prenos mase kroz jednu ili više faza često je brzina prenosa mase korak koji limitira ukupnu brzinu procesa. Pri tome se u stagnantnom fluidu prenos mase odvija difuzijom dok se u strujnom polju masa prenosi i strujanjem fluida. Uz to se poseban slučaj prenosa mase između strujnog polja i granične površine između faza naziva konvekcija.

Konvekcija se najčešće opisuje teorijom filma. Kada fluid struji preko granične površine, uz samu površinu uvek postoji tanak film fluida koji je statičan i kroz koji se masa prenosi samo difuzijom (1.7a). Debljina filma zavisi od brzine i režima strujanja fluida tako da je najčešće nije moguće odrediti, pa se konvektivni fluks uopšteno predstavlja kao odnos pogonske sile i otpora. Brzina prenosa konvekcijom se povećava sa povećanjem brzine strujanja fluida i najveća je pri turbulentnom strujanju pri kome je film fluida na granici faza najtanji.

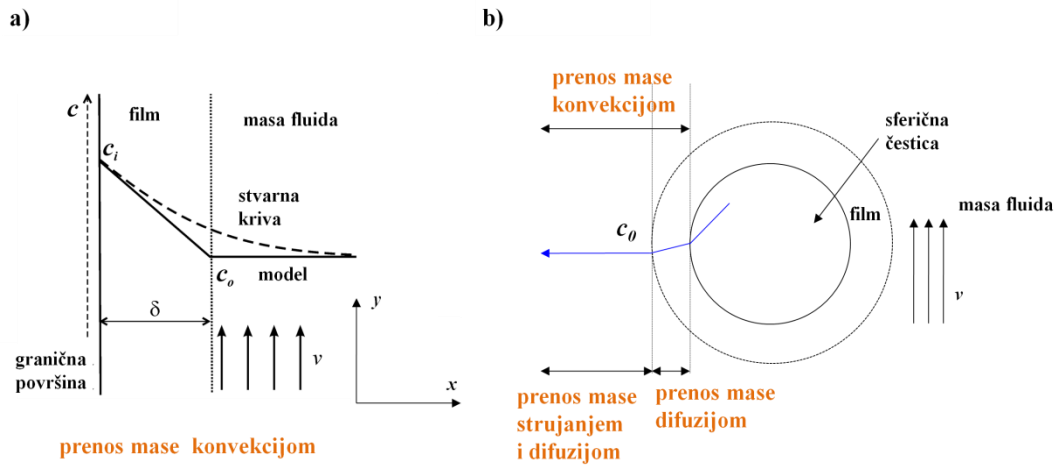
Difuzija je spontani transport materije pod uticajem odgovarajućeg gradijenta iz zone više u zonu niže koncentracije. Kao i mnogi spontani procesi, difuzija je entropijski vođen proces u kojem se materija koja difunduje uniformno raspoređuje u raspoloživom prostoru podižući time entropiju sistema. Difuzija se opisuje prvim Fikovim zakonom koji kaže da je fluks (J_A) proporcionalan gradijentu koncentracije difundujuće komponente, C_A , i predstavlja se sledećom jednačinom:

$$\overline{J}_A = -D \overline{\text{grad}} C_A \quad (1.35)$$

gde je D koeficijent difuzije difundujuće komponente A u datoj supstanci ili rastvoru.

Za slučaj sferične čestice iz koje difunduje komponenta A u okolni rastvor kako je prikazano na slici 1.7b mogu se razlikovati brzine:

- unutrašnjeg prenosa mase difuzijom kroz česticu i
- spoljašnjeg prenosa mase kroz granični sloj filma fluida.



Slika 1.7 Prenos mase u sistemu čvrsto-fluid: a) konvektivni prenos mase sa čvrste granične površine u fluid opisan teorijom filma: uz graničnu površinu se stvara statičan film fluida debljine δ kroz koji koncentracija c linearno opada od c_i do c_o (na slici je predstavljeno jednodimenzionalno strujanje preko granične površine brzinom v u y pravcu pri čemu se prenos obavlja u x pravcu (Obradović, 2010)) b) prenos mase iz sferične čestice iz koje difunduje komponenta u okolni rastvor – masa se prenosi konvekcijom i difuzijom. Difuzija kroz česticu predstavlja unutrašnji prenos mase, dok konvektivni prenos kroz granični sloj fluida predstavlja spoljašnji prenos mase

U slučaju kada fluid struji, odnosno kada u sistemu postoji mešanje fluida, uticaj spoljašnjeg prenosa mase je najčešće zanemarljiv u odnosu na unutrašnju difuziju. Za sferične čestice se brzina otpuštanja komponente A onda može predstaviti jednačinom:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{d}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \quad (1.36)$$

gde je r radijalna koordinata. Opšte rešenje ove jednačine je dato u obliku (Crank, 1975; Siepmann i Siepmann, 2012):

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}\right) \quad (1.37)$$

gde je m_t količina komponente A otpuštena u rastvoru u trenutku t , m_∞ količina otpuštena posle beskonačnog vremena, a R poluprečnik sferične čestice. Za početna vremena kad je $m_t/m_\infty < 0,4$, jednačina se svodi na:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - \frac{3Dt}{R^2} \quad (1.38)$$

Međutim, drugi član desne strane jednačine (1.38) se često može zanemariti tako da se dobija sledeći oblik:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = k_d' t^{0.5} \quad (1.39)$$

gde je k_d' konstanta brzine unutrašnje difuzije definisana kao:

$$k_d' = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (1.40)$$

Sa druge strane, isti model unutrašnje difuzije je korišćen i za modelovanje uklanjanja jona teških metala pomoću zeolita i to u obliku:

$$x = k_d t^{0.5} \quad (1.41)$$

gde je x koncentracija adsorbovanih jona na zeolitu u trenutku t , dok je k_d pseudo-konstanta brzine unutrašnje difuzije definisana za sferičnu česticu kao:

$$k_d = \frac{6x_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (1.42)$$

Treba primetiti da pseudo-konstanta k_d uključuje ravnotežnu koncentraciju adsorbata u zeolitu, x_e .

Kod zeolita, posebno kada se koriste u granulisanom obliku u statičkim uslovima prenos mase obuhvata tri procesa prenosa kroz: 1) film tečnosti oko granula, 2) makropore i punilac unutar granula i 3) sistem pora rešetke zeolita. Pri tome se u poslednjem koraku odvija jonska izmena pokretljivih jona iz rešetke sa jonima teških metala iz rastvora. Kada eksperimentalno nije moguće razdvojiti ova tri koraka, a proces je dobro opisan modelom difuzije, koeficijent difuzije predstavlja zapravo efektivni koeficijent difuzije kroz česticu zeolita.

Uticaj temperature na koeficijent difuzije predstavlja se Arenijusovom zavisnošću u obliku (Breck, 1974):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.43)$$

koja se može prikazati i u linearizovanom obliku u vidu jednačine:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1.44)$$

pri čemu je D_0 predeksponencijalni faktor, E_a je energija aktivacije, R univerzalna gasna konstanta, a T je temperatura sistema.

Difuzija kroz granični sloj se u većini slučajeva javlja na samom početku procesa, jer razlika koncentracija u masi fluida i na granici faze (pogonska sila) opada veoma brzo, pa je uticaj spoljašnjeg prenosa na celokupan proces ograničen samo na ranu fazu adsorpcije.

1.3.4 Regeneracija adsorbenta

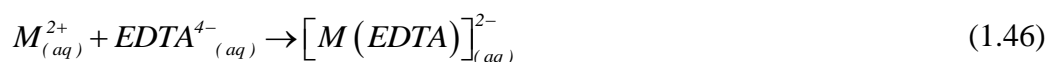
Za regeneraciju zeolita najčešće se koristi postupak jonske izmene u kome se zeolit tretira koncentrovanim rastvorom NaCl.

Desorpcija jona teških metala iz zeolita, izmenom sa jonima natrijuma, može se prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



gde je MZ zeolit koji sadrži katjone metala, a NaZ regenerisani zeolit.

Za regeneraciju se može koristiti i kompleksirajući agens, EDTA, koji katjone metala (M^{2+}) prevodi u veoma stabilne helatne komplekse. Obrazovanje kompleksa prikazano je hemijskom jednačinom:



1.4 Zeoliti kao adsorbenati u kontinualnim sistemima

Izvedene su brojne studije u kojima su korišćeni zeoliti u procesu adsorpcije različitih jona teških metala, ali većina ispitivanja je vršena u šaržnim laboratorijskim sistemima, dok sa druge strane, industrijska primena obično zahteva kontinualni operativni režim. Kontinualni sistemi koji se najčešće primenjuju pri korišćenju čestica adsorbenata su sistemi sa pakovanim i fluidizovanim slojem čestica.

1.4.1 Sistemi sa pakovanim slojem

Sistemi sa pakovanim slojem čestica adsorbenata su jednostavne konstrukcije koju čini kolona u koju su nasute čestice kroz koje struji fluid, najčešće u smeru odozdo naviše. Na taj način se ostvaruje laminarno strujanja kroz sloj uz kontakt fluid/čestice pri malim smicajnim naponima. Ovi sistemi su ispitivani u tretmanu otpadnih voda korišćenjem prirodnog i modifikovanog prirodnog zeolita (*Inglezakis i sar., 2002; Inglezakis i Grigoropoulou, 2004; Han i sar., 2006, 2009b; Stylianou i sar. 2007a, 2007b*).

Na primer, uklanjanje Pb(II), Cr(III), Fe(III) i Cu(II) iz vodenih rastvora je ispitivano u koloni sa pakovanim slojem korišćenjem klinoptilolita sa dimenzijama čestica u opsegu $d_p = 1,2 - 1,4$ mm, pri protocima od 6 do 18 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (*Inglezakis i sar., 2002*). Pokazano je da je limitirajući korak procesa unutrašnja difuzija sa vrednostima koeficijenta difuzije u opsegu $(0,2 - 1,4) \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ u zavisnosti od vrste katjona. Iako je najveći koeficijent difuzije dobijen u slučaju Cu(II) ($1,4 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) klinoptilolit je pokazao najveću selektivnost prema Pb(II). Vrednosti dobijenih operativnih kapaciteta, odnosno kapaciteta zeolita u tački proboja kada izlazna koncentracija iznosi 10 % od ulazne koncentracije, iznosili su 14 – 88 % vrednosti ravnotežnog kapaciteta zeolita za određen jon, u zavisnosti od protoka i vrste jona. Pri tome je pokazano da se pri nižim protocima postiže veći operativni kapacitet zeolita (*Inglezakis i sar., 2002*). Takođe, uklanjanjem Pb(II), Cu(II) i Zn(II) iz vodenih rastvora korišćenjem pakovanog sloja klinoptilolita sa česticama veličine 2 – 5 mm (*Stylianou i sar., 2007a*) pokazano je da se efikasnost uklanjanja povećava smanjenjem protoka

rastvora kao posledica dužeg vremena kontakta. Selektivnost klinoptilolita sledila je trend: $\text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$, pri čemu je utvrđeno da se uklanjanje Pb(II) odvija kroz proces jonske izmene, dok se uklanjanje Zn(II) i Cu(II) odvija istovremeno kroz procese jonske izmene i adsorpcije (Stylianou i sar., 2007a). U cilju simuliranja uslova u kiselim otpadnim vodama, ispitivan je uticaj sirćetne kiseline ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) na kapacitet klinoptilolita u pogledu uklanjanja Pb(II) iz vodenih rastvora u koloni sa pakovanim slojem (Turan i sar., 2005). Pokazano je da se efikasnost klinoptilolita smanjuje za 45 % u prisutvu sirćetne kiseline. Ovo je objašnjeno činjenicom da se Pb(II) uklanja mehanizmom jonske izmene, ali i hemisorpcijom – taloženjem hidroksida olova, pri $\text{pH} > 5$, što u prisustvu sirćetne kiseline nije slučaj (Turan i sar., 2005).

Uklanjanje Pb(II) , Cr(III) , Fe(III) i Cu(II) je ispitivano i u pakovanom sloju čestica klinoptilolita i klinoptilolita u Na-obliku, sa dimenzijama čestica 0,8 – 1,7 mm (Inglezakis i Grigoropoulou, 2004). Pokazano je da se efikasnost uklanjanja jona povećava smanjenjem protoka rastvora, veličine čestica i koncentracije rastvora. Takođe, prevođenjem klinoptilolita u Na-oblik, povećava se efikasnost uklanjanja 32 – 100 % u zavisnosti od vrste jona, pri čemu afinitet zeolita sledi trend: $\text{Pb(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Fe(III)} \geq \text{Cu(II)}$. Pri tome, pokazano je da proces zavisi prvenstveno od koncentracije jona metala u rastvoru na ulazu u kolonu, zatim od površinske brzine rastvora, veličine čestica i na kraju od sastava korišćenog klinoptilolita (Inglezakis i Grigoropoulou, 2004).

Ispitivanje uklanjanja Fe(II) i Co(II) iz vodenih rastvora vršeno je i korišćenjem pakovanog sloja zeolita NaY, pri čemu je pokazano da je ovaj zeolit selektivniji u pogledu Co(II) u odnosu na Fe(II) (Kim i Keane, 2002). Regeneracija je vršena korišćenjem rastvora NaNO_3 ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), pri čemu je desorbovano ~ 80 % u slučaju oba jona. Utvrđeno je da se kapacitet regenerisanog zeolita smanjuje 10 – 15 % (Kim i Keane, 2002).

I pored prednosti sistema sa pakovanim slojem, pre svega zbog jednostavne konstrukcije i rukovanja, ovi sistemi imaju i nedostatke zbog pojave kanala i mrtvih zona, pa time i koncentracionih i temperaturnih gradijenata. Pored toga, relativno često dolazi i do zagušenja sloja.

Na primer, u jednoj studiji, razvijen je model za projektovanje pilot-postrojenja sa pakovanim slojem na osnovu koga je bilo moguće kvantitativno odrediti mrtvu zonu,

odnosno neiskorišćeni deo sloja pri različitim operativnim parametrima (*Fanfan i sar., 2005*). Model je primenjen na eksperimentalne rezultate uklanjanja Pb(II) iz vodenih rastvora u pakovanom sloju klinoptilolita. Pokazano je da model omogućava optimizaciju karakteristika sistema tako da se zapremina mrtve zone značajno smanji što dovodi do povećanja operativnog kapaciteta materijala od 10 do 40 % (*Fanfan i sar., 2005*).

1.4.2 Sistemi sa fluidizovanim slojem

Sistemi sa fluidizovanim slojem se razlikuju od sistema sa pakovanim slojem po tome što su površinske brzine fluida dovoljno velike da pokrenu čestice u sloju dovodeći do stanja fluidizacije. Ovakav sloj čestica se naziva *fluidizovani sloj*, jer poprima određene karakteristike fluida. Sistemi sa fluidizovanim slojem nude rešenje za većinu problema koji se javljaju kod sistema sa pakovanim slojem. Prednosti korišćenja fluidizovanog sloja su:

- jednostavna kontrola i upravljanje,
- dobro mešanje fluidizovanim česticama koje lebde u toku fluida obezbeđujući uniformnu raspodelu tečnosti,
- niske vrednosti napona smicanja,
- velike brzine prenosa mase i toplote zahvaljujući efikasnom mešanju,
- generalno spor odgovor na promene operativnih uslova, pa samim tim i jednostava kontrola procesa,
- primenljivost u operacijama i malih i velikih razmera.

Neki nedostaci korišćenja fluidizovanog sloja su moguće usitnjavanje i abrazija čestica, kao i erozija zidova cevi i kolona usled sudara sa česticama.

Kolone sa fluidizovanim slojem se koriste za operacije sušenja, razmenu toplote, adsorpciju, desorpciju i mnoge druge operacije gde je potrebno omogućiti dobar kontakt između fluida i čvrstih čestica.

Korišćenje zeolita u koloni sa fluidizovanim slojem se pokazalo korisnim u različitim procesima. Na primer, modifikovan zeolit SAPO-34 (Pt-Sn/Al-SAPO-34) je korišćen kao katalizator za dobijanje propena dehidrogenacijom propena u sistemu gas-čvrsto-čvrsto (Nawaz i sar., 2010). Korišćen je laboratorijski reaktorski sistem sa operativnim brzinama gasa u opsegu $0,1 - 0,3 \text{ m s}^{-1}$ na temperaturi od $590 \text{ }^\circ\text{C}$. Pokazano je da je selektivnost zeolita u pogledu propena bila $> 95 \%$ pri čemu je u fluidizovanom sloju ostvaren stepen konverzije u opsegu $24 - 31 \%$. Dobijanje propena u koloni sa fluidizacijom je omogućavalo uniformnu raspodelu toplote kao i efikasnu upotrebu u više ciklusa čime je pokazano da primena ovakvog sistema omogućava pogodno operativne karakteristike uz ekonomsku isplativost (Nawaz i sar., 2010).

U drugoj studiji poređene su efikasnosti različitih praškastih adsorbenata (aktivni ugalj, zeoliti H-ZSM-5, zeolit Y, molekulsko sito 13X i novi sintetički adsorbent) u pogledu uklanjanja CO_2 iz gasa nakon procesa sagorevanja pri čemu su procesi izvođeni u koloni sa fluidizovanim slojem (Raganati i sar., 2014). Ispitivanja su izvođena na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, a koncentracije CO_2 u gasu su odgovarale vrednostima koje se javljaju u dimnim gasovima. Pokazano je da na proces najviše utiče poroznost adsorbenta, pri čemu je najefikasnija adsorpcija u adsorbentima sa porama $0,83 - 1,2 \text{ nm}$ (Raganati i sar., 2014).

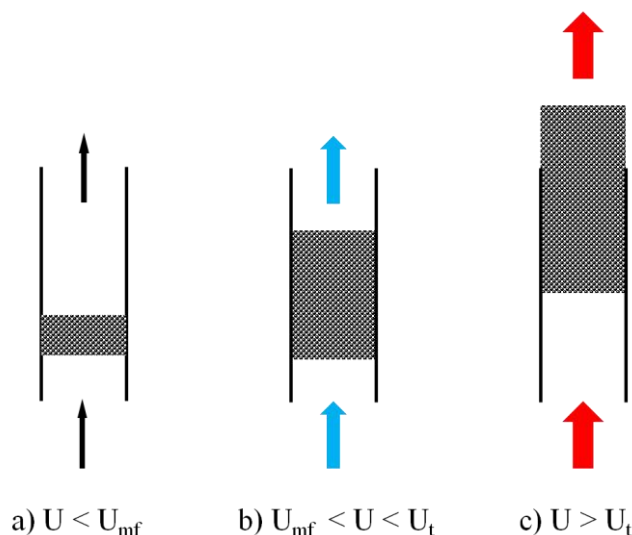
Zeolit Fe/ZSM-5 je ispitivan kao adsorbent u procesu adsorpcije NO_x u fluidizovanom sloju (srednji prečnik čestica $d_{sr} = 155 \text{ }\mu\text{m}$), pri čemu su ispitivane brzine gasa u opsegu $0,04 - 0,08 \text{ m s}^{-1}$ na različitim temperaturama ($250 - 350^\circ\text{C}$) (Cheng i Bi, 2013). Na eksperimentalne rezultate je primenjen matematički model koji je pokazao da se efikasnost adsorpcije NO_x u fluidizovanom sloju može povećati smanjenjem prečnika čestica i površinske brzine gasa (Cheng i Bi, 2013).

U tretmanu otpadnih voda, fluidizovani sistemi se najčešće koriste u procesima biološkog prečišćavanja otpadnih voda (Nicolella i sar., 2000), dok je mogućnost korišćenja prirodnih zeolita za uklanjanje nečistoća iz vode još uvek nedovoljno ispitana. U jednoj od studija (Gallant i sar., 2011) korišćena je laboratorijska kolona u kojoj su sferične čestice klinoptilolita ($550 < d_{sr} < 890 \text{ }\mu\text{m}$) fluidizovale pri brzinama vode u opsegu $1 - 8 \text{ mm s}^{-1}$, pri čemu su definisani samo hidrodinamički uslovi koji mogu biti potencijalno primenljivi u tretmanima otpadne vode.

Primena zeolita za uklanjanje jona teških metala u fluidizovanom sloju ispituje se tek u skorije vreme. U kolonama sa pakovanim i sa fluidizovanim slojem, ispitan je prirodni zeolit za uklanjanje Mn(II), Zn(II) i Cr(III) iz vodenih rastvora (Stylianou i sar., 2015). Veća efikasnost uklanjanja ispitivanih jona metala postignuta je u koloni sa pakovanim slojem, verovatno usled odnošenja čestica iz kolone sa fluidizovanim slojem zbog malih dimenzija čestica (90 – 180 μm , Stylianou i sar., 2015).

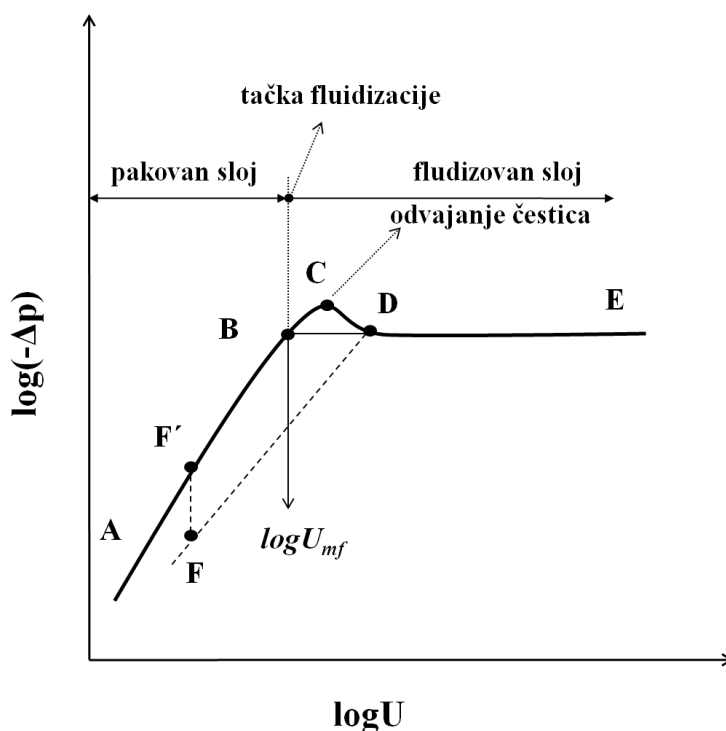
1.4.3 Hidrodinamičke karakteristike fluidizovanog sloja

Osnovni operativni parametri fluidizacije su minimalna brzina fluidizacije, brzina odnošenja čestica i pad pritiska. Ovi parametri su određeni kako karakteristikama fluida, tako i karakteristikama čestica. Brzina pri kojoj sloj čestica počinje da fluidizuje naziva se minimalna brzina fluidizacije, U_{mf} , dok brzina fluida pri kojoj čestice bivaju nošene strujom fluida predstavlja brzinu odnošenja, U_t (slika 1.8). Opseg mogućih radnih brzina u koloni za fluidizaciju kreće se, prema tome, u opsegu $U_{mf} < U < U_t$.



Slika 1.8 Mogući operativni režimi u sistemu fluid-čvrste čestice u zavisnosti od površinske brzine fluida: a) pakovani sloj gde je brzina fluida manja od U_{mf} ; b) fluidizovani sloj gde je brzina fluida u opsegu $U_{mf} < U < U_t$; c) čestice nošene fluidom gde je brzina fluida veća od U_t

Operativne parametre fluida je moguće odrediti i iz eksperimentalnih podataka. Naime, formiranje fluidizovanog sloja se može pratiti posmatranjem dijagrama logaritamske zavisnosti ukupnog pada pritiska, Δp , od površinske brzine fluida, U (slika 1.9). Linija AB odgovara malim brzinama fluida pri kojima nema kretanja čestica, odnosno pakovanom sloju čestica. U tački B, pad pritiska postaje jednak efektivnoj težini sloja po jedinici površine i pri daljem povećanju brzine njegova vrednost ostaje konstantna dajući liniju BD u idealizovanom sistemu. Tačka B odgovara minimalnoj brzini fluidizacije, U_{mf} . Međutim u realnim uslovima, u ovoj tački dolazi do blagog pomeranja čestica, pri čemu pri daljem povećanju brzine dolazi do postepenog odvajanja čestica, a pad pritiska dostiže maksimalnu vrednost u tački C, a zatim opada do tačke D u kojoj su sve čestice u pokretu. Maksimum u tački C je proporcionalan dopunskoj energiji potrebnoj za savlađivanje međučestičnih kohezivnih sila i za potpuno razdvajanje čestica. Pri daljem povećanju brzine fluida pad pritiska ostaje konstantan (segment DE).



Slika 1.9 Logaritamska zavisnost pada pritiska od površinske brzine fluida za idealizovan i realan sistem fluid-čestice

Prava DF se naziva *linija histerezisa* i prikazuje smanjenje brzine fluida u fluidizovanom sloju. U ovom slučaju se energija ne troši na savlađivanje međučestičnih sila, pa je pad pritiska manji nego pri povećanju protoka fluida. Sloj je rastresitiji pa je za istu brzinu fluida, u tački F pad pritiska manji nego u tački F'.

Širina prelazne oblasti, deo BD zavisi od vrste materijala koji se fluidizira, veličine čestica, raspodele veličine čestica, hrapavosti njihove površine i dr.

U tački minimalne brzine fluidizacije mogu se definisati bezdimenzioni kriterijumi, odnosno Rejnoldsov broj, Re_{mf} , i Arhimedov broj, Ar :

$$Re_{mf} = \frac{d_p \rho_f U_{mf}}{\mu_f} \quad (1.47)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 g \rho_f (\rho_p - \rho_f)}{\mu_f^2} \quad (1.48)$$

gde je d_p prečnik sferične čestice, ρ_p je gustina čestica, ρ_f i μ_f su gustina i viskoznost fluida, redom, U_{mf} je minimalna brzina fluidizacije i g je gravitaciono ubrzanje ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$).

Iz Ergunove jednačine za određivanje pada pritiska za pakovan sloj u tački minimalne fluidizacije i bilansa sila za fluidizovan sloj može se izvesti jednačina za određivanje nepoznatog Rejnoldsovog broja pri minimalnoj brzini fluidizacije kao:

$$Re_{mf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{1,75} Re_{mf} - \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1,75} Ar = 0 \quad (1.49)$$

gde je ε_{mf} poroznost sloja u stanju minimalne fluidizacije određena kao:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\sum V_p}{V_{sl}} = 1 - \frac{M}{\rho_p A_c H_{mf}} \quad (1.50)$$

gde je V_p zapremina čestice, V_{sl} ukupna zapremina poroznog sloja, M ukupna masa čestica u sloju, A_c površina poprečnog preseka kolone, dok je H_{mf} visina fluidizovanog sloja u stanju minimalne fluidizacije.

Rešavanjem jednačine (1.49), Re_{mf} se sada može izraziti na sledeći način:

$$\text{Re}_{mf} = \sqrt{(C_1^2 + C_2 Ar)} - C_1 \quad (1.51)$$

Parametri C_1 i C_2 su definisani prema jednačini (1.51) kao:

$$C_1 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{3,5} \quad (1.52)$$

i

$$C_2 = \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1,75} \quad (1.53)$$

Kako je Ergunova jednačina izvedena za uniformne, idealno sferične čestice, različite empirijske modifikacije parametara C_1 i C_2 su predložene u literaturi (tabela 1.2). Pored toga, konstante 150 i 1,75, u Ergunovoj jednači, nisu univerzalno prihvaćene, pa je tako Karman (*Carman, 1937*), na osnovu razmatranih eksperimentalnih podataka, predložio vrednost konstante od 180 umesto 150.

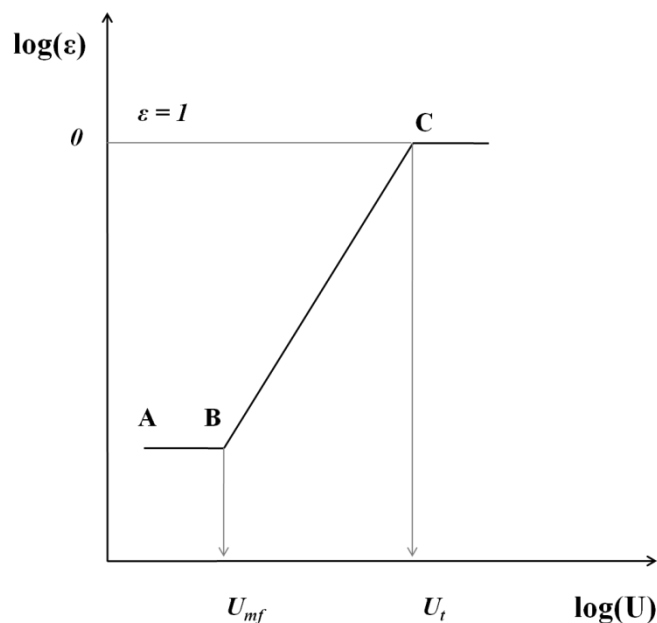
Takođe, pored Ergunove jednačine, korišćena je još jedna jednačina za određivanje Re_{mf} u slučaju fluidizacije sfera u tečnostima, za širok opseg Rejnoldsovih brojeva, $\text{Re}_{mf} = 10 - 1000$, kao (*Riba i sar., 1978*):

$$\text{Re}_{mf} = 0,0154 Ar^{0,66} \left(\frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f} \right)^{0,04} \quad (1.54)$$

Tabela 1.2 Literaturne vrednosti parametara C_1 i C_2 (jednačina (1.51))

Parametar C_1	Parametar C_2	Referenca
j-na (1.52)	j-na (1.53)	<i>Ergun, 1952</i>
$\frac{180(1 - \varepsilon_{mf})}{3.5}$	j-na (1.53)	<i>Carman, 1937</i>
25,46	0,0382	<i>Bourgeois i Grenier, 1968</i>
25,28	0,0571	<i>Saxena i Vogel, 1977</i>
25,74	$\varepsilon_{mf}^{4,8} / 0.336$	<i>Foscolo i sar., 1983</i>

Brzina odnošenja se može odrediti iz grafičkog prikaza zavisnosti poroznosti sloja od površinske brzine fluida u logaritamskom sistemu (slika 1.10). Horizontalna pravolinijska zavisnost data linijom AB odgovara proticanju kroz nepokretan sloj čestica, pri čemu se poroznost sloja ne menja sa povećanjem brzine fluida. U tački B brzina fluida je dostigla vrednost minimalne brzine fluidizacije ($U = U_{mf}$). Počev od ove tačke poroznost sloja raste, a vrednost $\log(\varepsilon)$ se linearno menja sa vrednošću $\log(U)$ (deo BC). U tački C brzina fluida je dostigla brzinu odnošenja čestica (U_t) pri kojoj je poroznost sloja jednaka 1, tj. zapreminski udeo međučestičnog prostora je jednak 1, odnosno u sloju nema više čestica, jer su sve odnete strujom fluida iz kolone.



Slika 1.10 Logaritamski dijagram zavisnosti poroznosti sloja od površinske brzine tečnosti u sistemu tečnost-čestice

Matematički prikaz date zavisnosti u delu ekspanzije sloja BC je Ričardson-Zakijeva jednačina (*Richardson i Zaki, 1954*):

$$U = U_t \varepsilon^n \quad (1.55)$$

gde je n eksponent koji zavisi od fizičkih karakteristika fluida i čestica, kao i od odnosa prečnika čestica i kolone, koji je posebno važan u slučaju uskih kolona malih prečnika i velikih čestica.

Jednačina (1.55) predstavljena u logaritamskom obliku prikazana je na slici 1.10 i data je sledećim izrazom:

$$\log U = \log U_t + n \log \varepsilon \quad (1.56)$$

Brzina odnošenja čestica se određuje na osnovu vrednosti $\log(U)$ za koje je $\log(\varepsilon)=0$. Odnosno, brzina odnošenja čestica, U_t , se iz eksperimentalnih podataka određuje kao ekstrapolisana vrednost iz $\varepsilon=1$.

Pored toga, brzina odnošenja može da se predvidi i korišćenjem teorijske jednačine izvedene iz Stoksove jednačine za taloženje usamljene sferične čestice u fluidu:

$$U_t = \sqrt{\frac{4gd_p(\rho_p - \rho_f)}{3\rho_f C_d}} \quad (1.57)$$

gde je g gravitaciono ubrzanje ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$), a C_d je koeficijent otpora usled oblika (ili C_d faktor), koji zavisi od režima strujanja fluida i međučestičnih interakcija. U cilju određivanja C_d faktora, a zatim i brzine odnošenja, U_t , koristi se korelacija Turton-Levenspiel (*Turton i Levenspiel, 1986*) koja je predložena za sferične čestice u neograničenom medijumu za širok opseg Rejnoldsovih brojeva za čestice ($10^{-4} < Re_t < 2 \times 10^5$) i predstavljena kao:

$$C_d = \frac{24}{Re_t} (1 + 0.173 Re_t^{0.657}) + \frac{0.413}{1 + 16300 Re_t^{-1.09}} \quad (1.58)$$

gde je Re_t Rejnoldsov broj za čestice koje bivaju odnošene fluidom definisan kao:

$$Re_t = \frac{d_p U_t \rho_f}{\mu_f} \quad (1.59)$$

Korišćenjem jednačina (1.57), (1.58), i (1.59), metodom iteracije, mogu se izračunati vrednosti za C_d , a zatim i U_t .

Izbor operativnih parametara fluidizovanog sistema se zatim svodi na izbor površinske brzine fluida, U , u opsegu $U_{mf} < U < U_t$, pri kojoj je postignuta zadovoljavajuća poroznost sloja i mešanje tečnosti uz dozvoljen pad pritiska.

2 CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja je bio ispitivanje uklanjanja određenih dvovalentnih katjona metala iz vodenih rastvora korišćenjem zeolitskog tufa bogatog klinoptilolitom i komercijalnog zeolita A. Osnovna ideja je bila da se utvrdi mogućnost primene ovih zeolita u prečišćavanju otpadnih voda. Pri tome, izabran je prirodni zeolit-klinoptilolit koji je mineralni resurs Republike Srbije i sintetički zeolit A koji je komercijalno najdostupniji sintetički zeolit.

Istraživanja su organizovana u sledeće četiri faze:

- 1) ispitivanje adsorpcionih svojstava zeolita u pogledu uklanjanja Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora pri različitim početnim koncentracijama i na različitim temperaturama;
- 2) ispitivanje kinetike i mehanizma adsorpcije, kao i ravnotežnih parametara, pri čemu je težište rada bilo razvijanje kinetičkog modela koji je u saglasnosti sa mehanizmom jonske izmene;
- 3) ispitivanje zeolita A kao adsorbenta za uklanjanje Cu(II) iz vodenih rastvora, u koloni sa fluidizovanim slojem: definisanje hidrodinamičkih parametara fluidizovanog sloja i ispitivanje kinetike adsorpcije;
- 4) regeneracija istrošenog adsorbenta na bazi zeolita A u fluidizovanom sloju: ispitivanje mehanizma i kinetike procesa regeneracije.

3 MATERIJALI I METODE

3.1 Materijali

U eksperimentima su korišćeni zeolitski tuf-klinoptilolit i sintetički zeolit 4A. Prirodni zeolitni tuf – klinoptilolit dobijen je iz rudnika Zlatokop, Vranjska Banja (Srbija). Uzorci su usitnjeni, prosejani i ispirani nekoliko puta dejonizovanom vodom radi uklanjanja površinskih nečistoća. Korišćena je veličina čestica u opsegu 63 – 125 μm za koju je prethodno pokazano da je optimalna sa gledišta jonoizmenjivačkog kapaciteta (*Stefanović i sar, 2007*).

Zeolit A korišćen je u obliku kuglica, u dve veličine (Asorbio ZAG1 i Asorbio ZAG3, Silkem d.o.o., Slovenija). Veličine kuglica bila je određena od strane proizvođača i iznosila je 0,5 – 1 mm (označene sa MK) i $2,5 \pm 1$ mm (označene sa VK). Prema specifikaciji proizvođača, kuglice korišćene u eksperimentima su sadržale: zeolit 4A (86 ± 3 mas.%), natrijum-silikat kao punilac (13 ± 1 mas.%) i vodu ($1,5 \pm 1$ mas.%).

U radu su korišćeni i sledeći hemijski reagensi:

- natrijum-hlorid (*Carlo Erba*, Italija),
- bakar(II)-sulfat-pentahidrat (*Zorka Pharma*, Šabac, Srbija),
- mangan(II)-sulfat-monohidrat (*Sigma Aldrich*, Nemačka),
- cink-hlorid, anhidrovani (*Merck*, Nemačka),
- nikel(II)-hlorid, anhidrovani (*Sigma Aldrich*, Nemačka),
- olovo(II)-nitrat, anhidrovani (*J. T. Baker*, Holandija),
- dinatrijum-etilendiamintetraacetat (*Lach-Ner*, Češka),
- amonijum-hlorid (*Lach-Ner*, Češka).

Sve korišćene hemikalije bile su p.a. čistoće.

3.2 Prevođenje klinoptilolita u „Na-oblik”

Uzorak tufa mase 100,0 g je suspendovan u 1,0 dm³ rastvora NaCl koncentracije 2,0 mol dm⁻³. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici tokom 48 h na sobnoj temperaturi. Klinoptilolit obogaćen natrijumom (u daljem tekstu označen kao NaCLI) je odvojen iz suspenzije filtracijom pomoću vodene vakuum pumpe, kroz filter hartiju srednje poroznosti. NaCLI je zatim ispran dejonizovanom vodom do negativne reakcije na hlorid-jone i ostavljen da se suši tokom 24 h na temperaturi 60 °C do konstantne mase. Osušeni NaCLI usitnjen je u sahatnom avanu i kao takav korišćen u daljim eksperimentima. Elementnom analizom je utvrđeno da količina izmenjenih katjona Na⁺ u uzorku NaCLI iznosi približno 30 mg Na po gramu uzorka NaCLI (*Rajic i sar, 2011*).

3.3 Predtretman kuglica zeolita 4A

Tokom probnih eksperimenata sa kuglicama različitih veličina (VK i MK) primećeno je da dolazi do izdvajanja belog taloga za koji je utvrđeno da je natrijum-silikat. Stoga su kuglice, pre eksperimenata, tretirane destilovanom vodom u koloni sa recirkulacijom pri protoku pri kojem je bila postignuta fluidizacija tokom 18 – 24 h. Na taj način je uklonjen višak natrijum-silikata sa kuglica.

3.4 Ispitivanje kinetike adsorpcije u sudu sa mešanjem

Eksperimentalna ispitivanja kinetike uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora izvođena su tako što je po 100 cm³ rastvora određenog jona (Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II)) željene koncentracije (100 – 400 mg dm⁻³) dodavano u erlenmajere sa zapušačem (250 cm³) u koje je prethodno odmereno po 1,0 g NaCLI, odnosno 0,3 g kuglica zeolita 4A. U određenim serijama masa NaCLI, odnosno zeolita 4A, i zapremina rastvora su se razlikovale od ovih vrednosti, i ovde su posebno

navedene u okviru opisa date eksperimentalne serije. Suspenzije su ostavljene da se kontinualno mešaju u vodenom kupatilu (model WNB 22, Memmert, Nemačka) pri brzini od 105 obrtaja min^{-1} na željenoj temperaturi koja se kretala u opsegu od 25 do 55 °C. Svaki eksperiment je izveden najmanje u duplikatu. Temperatura u vodenom kupatilu održavana je konstantnom sa tačnošću $\pm 0,1$ °C, dok su uzorci zeolita mereni na analitičkoj vagi sa tačnošću od 4 decimale.

Mikropipetom su uzimani uzorci vodenih rastvora zapremine $1,0 \text{ cm}^3$ u određenim vremenskim intervalima. Ovi uzorci su razblaženi do odgovarajućih koncentracija za kvantitativno određivanje pomoću atomske apsorpcione spektroskopije (AAS).

3.4.1 Adsorbent: NaClI

Ispitivano je uklanjanje Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora pomoću NaClI pri različitim koncentracijama odgovarajućih soli ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , NiCl_2 i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Uklanjanje Cu(II) iz vodenih rastvora izvedeno je u tri eksperimentalne serije.

Prva eksperimentalna serija izvedena je na temperaturi od 25 °C, pri početnim koncentracijama Cu(II) u rastvoru od 1,57, 3,15 i 4,72 mmol dm^{-3} (odnosno 100, 200 i 300 mg dm^{-3} , redom) u trajanju od 48 h.

Druga eksperimentalna serija izvedena je pri početnoj koncentraciji Cu(II) u rastvoru od 4,72 mmol dm^{-3} (odnosno 300 mg dm^{-3}) na temperaturama od 35 i 45 °C u trajanju od 48 h.

Treća eksperimentalna serija izvedena je pri početnoj koncentraciji Cu(II) u rastvoru od 4,72 mmol dm^{-3} (odnosno 300 mg dm^{-3}) na temperaturi od 55 °C u trajanju od 24 h.

Eksperimenti uklanjanja Mn(II) iz vodenih rastvora izvedeni su na temperaturi od 25 °C, pri početnoj koncentraciji Mn(II) u rastvoru od 5,46 mmol dm^{-3} (odnosno 300 mg dm^{-3}).

Eksperimenti uklanjanja Zn(II) iz vodenih rastvora izvedeni su na temperaturi od 25 °C, pri početnim koncentracijama Zn(II) u rastvoru od 3,06 i 4,59 mmol dm⁻³ (odnosno 200 i 300 mg dm⁻³).

Eksperimenti uklanjanja Ni(II) iz vodenih rastvora izvedeni su pri početnim koncentracijama Ni(II) u rastvoru od 1,70, 3,41 i 5,11 mmol dm⁻³ (odnosno 100, 200 i 300 mg dm⁻³, redom) na temperaturama od 25, 35, 45 i 55 °C.

Eksperimenti uklanjanja Pb(II) iz vodenih rastvora izvedeni su pri početnim koncentracijama Pb(II) u rastvoru od 0,97, 1,45 i 1,93 mmol dm⁻³ (odnosno 200, 300 i 400 mg dm⁻³, redom) na temperaturama od 25, 35, 45 i 55 °C. U ovim eksperimentima suspendovano je 0,2 g NaCl u 150 cm⁻³ rastvora određene koncentracije.

Eksperimenti uklanjanja Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) trajali su 24 h.

Koncentracije Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) u rastvorima određivane su korišćenjem AAS metode.

3.4.2 Adsorbent: kuglice zeolita 4A

Ispitivano je uklanjanje Cu(II) i Mn(II) iz vodenih rastvora pomoću velikih i malih kuglica (VK i MK, redom) pri različitim koncentracijama odgovarajućih soli (CuSO₄ × 5H₂O i MnSO₄ × H₂O).

Eksperimenti uklanjanja Cu(II) iz vodenih rastvora korišćenjem VK izvedeni su u tri serije, dok su eksperimenti sa MK izvedeni u četiri serije. U svim eksperimentalnim serijama adsorpcije Cu(II) na kuglicama zeolita A, najpre je urađen predtretman kuglica na već opisan način (*poglavlje 3.3*).

Prva eksperimentalna serija izvedena je korišćenjem VK, odnosno MK na temperaturi od 20 °C, pri početnoj koncentraciji Cu(II) u rastvoru od 4,72 mmol dm⁻³ (odnosno 300 mg dm⁻³).

Druga eksperimentalna serija izvedena je korišćenjem VK, odnosno MK na temperaturi od 20 °C, pri početnim koncentracijama Cu(II) u rastvoru od 1,57 i 3,15 mmol dm⁻³ (odnosno 100 i 200 mg dm⁻³, redom).

Treća eksperimentalna serija izvedena je korišćenjem VK, odnosno MK pri početnoj koncentraciji Cu(II) u rastvoru od 4,72 mmol dm⁻³ (odnosno 300 mg dm⁻³) na temperaturama od 35 i 45 °C.

Četvrta eksperimentalna serija je izvedena u cilju određivanja adsorpcione izoterme na 20 °C, korišćenjem MK pri početnim koncentracijama Cu(II) u rastvoru od 0,79 i 6,30 mmol dm⁻³ (odnosno 50 i 400 mg dm⁻³, redom).

U svim eksperimentalnim serijama je suspendovano 0,26 g VK, odnosno MK u 100 cm³ odgovarajućeg rastvora izuzev prve serije u kojoj je suspendovano 1 g VK, odnosno MK u istoj zapremini rastvora. Eksperimenti su trajali 24 h, sa izuzetkom četvrte serije u kojoj su eksperimenti trajali 72 h kako bi se potvrdilo dostizanje ravnoteže.

U cilju definisanja masenog bilansa u procesu jonske izmene, u drugoj eksperimentalnoj seriji izvedenoj pri početnoj koncentraciji Cu(II) u rastvoru od 100 mg dm⁻³ je određivana i koncentracija Na⁺-jona otpuštenih u rastvoru za obe veličine kuglica. Rastvori Cu(II) pravljani su u ovom slučaju korišćenjem dejonizovane vode tako da je eliminisana mogućnost greške prilikom određivanja koncentracije otpuštenih Na⁺-jona pošto su ovi joni često prisutni u destilovanoj vodi.

U eksperimentima adsorpcije Cu(II) na MK pri početnoj koncentraciji od 100 mg dm⁻³ na temperaturi od 20 °C (II serija) i pri početnoj koncentraciji od 300 mg dm⁻³ na temperaturama od 35 i 45 °C (III serija) izmerene su pH vrednosti na početku i na kraju procesa adsorpcije.

Eksperimenti uklanjanja Mn(II) iz vodenih rastvora izvedeni su u šest eksperimentalnih serija korišćenjem MK na kojima nije rađen predtretman.

Prva eksperimentalna serija izvedena je na temperaturama od 25 i 45 °C, pri početnim koncentracijama Mn(II) u rastvoru od 1,82, 3,64 i 5,46 mmol dm⁻³ (odnosno 100, 200 i 300 mg dm⁻³, redom). Pri početnoj koncentraciji Mn(II) u rastvoru od 100 mg dm⁻³ na 45 °C suspendovano je 0,2 g MK kako bi tačka zasićenja bila sa sigurnošću određena.

Druga eksperimentalna serija izvedena je pri početnoj koncentraciji Mn(II) u rastvoru od $7,28 \text{ mmol dm}^{-3}$ (odnosno 400 mg dm^{-3}) na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu je suspendovana masa od $1,0 \text{ g MK}$.

Treća eksperimentalna serija izvedena je pri početnoj koncentraciji Mn(II) u rastvoru od $5,46 \text{ mmol dm}^{-3}$ (odnosno 300 mg dm^{-3}) na temperaturama od 35 i $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Na temperaturi od $55 \text{ }^\circ\text{C}$ suspendovano je $0,2 \text{ g MK}$ kako bi bila određena tačka zasićenja sa sigurnošću.

Četvrta eksperimentalna serija izvedena je u cilju definisanja masenog bilansa u procesu jonske izmene. U rastvorima je pored koncentracije Mn(II) određivana i koncentracija Na^+ -jona. Eksperimenti su izvedeni pri početnoj koncentraciji Mn(II) u rastvoru od $5,46 \text{ mmol dm}^{-3}$ (odnosno 300 mg dm^{-3}) na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pri čemu je rastvor Mn(II) pravljen korišćenjem dejonizovane vode. U ovoj seriji suspendovano je $1,0 \text{ g}$ zeolita u 100 cm^3 rastvora i eksperimenti su trajali 48 h .

Peta eksperimentalna serija izvedena je takođe pri početnoj koncentraciji Mn(II) u rastvoru od $5,46 \text{ mmol dm}^{-3}$ (odnosno 300 mg dm^{-3}) na temperaturama od 25 i $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Ovi eksperimenti su trajali 24 h i izvedeni su u cilju pripreme kuglice za eksperimente desorpcije. U eksperimentu na temperaturi od $55 \text{ }^\circ\text{C}$ je suspendovano $0,2 \text{ g}$ zeolita u 100 cm^3 . Eksperimentalna serija izvedena na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ označena je kao uzorak 1, dok je eksperimentalna serija izvedena na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ označena kao uzorak 2.

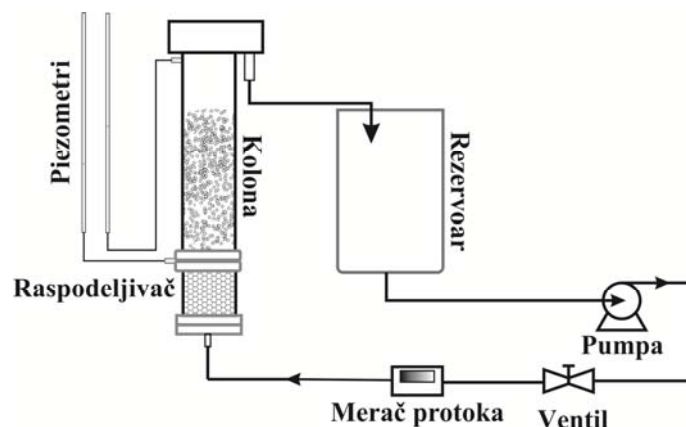
Koncentracije Cu(II), Mn(II) i Na^+ u rastvorima određivane su pomoću AAS.

3.5 Ispitivanje kinetike adsorpcije u koloni sa fluidizovanim slojem kuglica zeolita 4A

3.5.1 Opis kolone

Vertikalno postavljena kolona od polikarbonata, visine $16,7 \text{ cm}$, imala je kružni poprečni presek, unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika $2,4$ i $3,0 \text{ cm}$, redom. U donji deo kolone nasute su staklene kuglice koje su predstavljale raspodeljivač tečnosti i iznad

njih je ugrađena perforirana pločica koja je služila kao nosač kuglica zeolita A. Kolona je na vrhu imala prelivnik, a u eksperimentalnim ispitivanjima hidrodinamike je imala priključke za 2 piezometra za merenje razlike pritisaka. Eksperimentalni sistem je radio u režimu recirkulacije tečnosti i sastojao se od kolone, peristaltičke pumpe (Masterflex L/S, Cole-Parmer, USA), elektromagnetnog merača protoka tečnosti (Yamatake-Honeywell, Tokio, Japan) i čaše koja je služila kao rezervoar tečnosti (slika 3.1).



Slika 3.1 Šema eksperimentalnog sistema sa recirkulacijom: kolona sa fluidizovanim slojem kuglica zeolita A je povezana sa rezervoarom, peristaltičkom pumpom i meračem protoka. U ispitivanjima hidrodinamike na koloni su još bili priključeni piezometri za određivanje razlike pritisaka

3.5.2 Ispitivanje hidrodinamičkih parametara kolone sa fluidizovanim slojem

U prvoj eksperimentalnoj seriji, kolona je napunjena sa 17,0 g suvih VK tako da je visina pakovanog sloja iznosila 6,5 cm. Recirkulacija vode je izvedena u opsegu protoka od $1,0 - 28,0 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

U drugoj eksperimentalnoj seriji kolona je napunjena sa 18,0 g suvih MK tako da je visina pakovanog sloja iznosila 5,5 cm. Recirkulacija vode je izvedena u opsegu protoka od $0,3 - 9,9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

U svakoj eksperimentalnoj seriji ispitivana je zavisnost visine fluidizovanog sloja zeolitnih kuglica od protoka vode, pri čemu je visina fluidizovanog sloja najpre

merena pri povećanju protoka, a zatim pri smanjenju protoka vode. Eksperimenti su izvođeni u triplikatima.

3.5.3 Ispitivanje kinetike adsorpcije Cu(II)

Eksperimenti uklanjanja Cu(II) iz vodenih rastvora u fluidizovanom sloju kuglica zeolita A izvedeni su u dve eksperimentalne serije korišćenjem VK ili MK.

Kolona je punjena sa 10,5 g suvih VK, odnosno sa 12,5 g suvih MK pri čemu su visine pakovanih slojeva iznosile 3,7 i 4,1 cm, redom. U oba slučaja, prvo je izveden predtretman kuglica (*poglavlje 3.3*), a zatim je sistem napunjen sa 2 dm³ rastvora CuSO₄ × 5H₂O sa početnom koncentracijom Cu(II) u rastvoru od 4,72 mmol dm⁻³ (odnosno 300 mg dm⁻³). Rastvor je recirkulisan pri protocima od 13,5 i 11,6 cm³ s⁻¹ za VK i MK, redom, pri kojima su određene visine fluidizovanih slojeva od 4,3 odnosno 10,2 cm. U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci tečnosti (2 – 3 cm³) na izlazu iz kolone i dalje razblaženi do odgovarajućih koncentracija za kvantitativno određivanje koncentracije Cu(II) u rastvoru pomoću AAS metode. Eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi (oko 20 °C) i trajali su 24 h. Pri korišćenju VK eksperimenti su ponovljeni dva puta, a u slučaju MK eksperimenti su ponovljeni četiri puta. Zasićene kuglice iz ovih eksperimenata su dalje korišćene za ispitivanje mogućnosti desorpcije Cu(II).

3.6 Ispitivanje procesa desorpcije Cu(II) i Mn(II) sa kuglica zeolita 4A

Desorpcija Cu(II) sa VK i MK ispitana je pomoću rastvora NaCl ili Na₂EDTA u dve eksperimentalne serije korišćenjem zasićenih kuglica zeolita 4A (*poglavlje 3.5.3*). U obe serije, 1,0 g zasićenih kuglica je suspendovan u 100 cm³ odgovarajućeg rastvora. Suspenzije su mešane u zatvorenim erlenmajerima (250 cm³) u vodenom kupatilu na

temperaturi od 25 °C. Eksperimenti su izvedeni u najmanje dva ponavljanja.

U prvoj seriji ispitivana je desorpcija Cu(II) sa kuglica pomoću rastvora NaCl (1 mol dm⁻³). Za određivanje koncentracije Cu(II) u rastvoru primenom AAS uzimani su uzorci (1,5 ml) nakon 24 i 48 h.

U drugoj seriji desorpcija Cu(II) sa kuglica je ispitivana u rastvoru Na₂EDTA (0,01 mol dm⁻³). U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci tečnosti od 1 ml u kojima je određena koncentracija Cu(II) primenom AAS. Eksperimenti su trajali 24 h.

Ispitivanje desorpcije Mn(II) sa zasićenih MK (poglavlje 3.4.2, *V eksperimentalna serija*) izvedeno je u dve serije. Masa od 0,10 g zasićenih kuglica je suspendovana u 10 cm³ odgovarajućeg rastvora za desorpciju. Suspenzije su mešane u zatvorenim erlenmajerima (250 cm³) u vodenom kupatilu pri brzini od 105 obrtaja min⁻¹ na temperaturi od 25 °C. Eksperimenti su izvedeni u najmanje dva ponavljanja. Za određivanje koncentracije Mn(II) u rastvoru pomoću AAS metode uzimani su uzorci (1,0 ml) nakon 1, 2 i 24 h.

U prvoj seriji ispitivana je desorpcija Mn(II) sa MK u rastvoru NaCl (2 mol dm⁻³) sa kuglica koje su sadržale 40,0 mgMn g⁻¹.

U drugoj seriji desorpcija Mn(II) sa MK je ispitivana u rastvoru Na₂EDTA (0,01 mol dm⁻³) sa kuglica koje su sadržale 21,9 mgMn g⁻¹ i 40,0 mgMn g⁻¹.

3.6.1 Regeneracija kuglica zeolita 4A u ponovljenim ciklusima „adsorpcija/desorpcija” Mn(II)

Određivanje mogućnosti regeneracije kuglica zeolita 4A na koje je adsorbovan Mn(II) izvedeno je u fluidizovanoj koloni sa recirkulacijom (*opis dat u poglavlju 3.5.1*) korišćenjem MK. Najpre je izvršen predtretman kuglica na način opisan u poglavlju 3.3. Zatim je kolona, napunjena suvim kuglicama mase 15,2 g, pri čemu je visina pakovanog sloja iznosila 3,3 cm.

U ciklusima adsorpcije, korišćeno je 1,5 dm³ rastvora Mn(II) početne koncentracije 5,46 mmol dm⁻³, dok je u ciklusima desorpcije upotrebljeno 1,5 dm³ rastvora Na₂EDTA (c = 0,01 mol dm⁻³). U svim eksperimentima, rastvori su recirkulisani pri protoku od 10,2 cm³ s⁻¹. Ciklusi adsorpcije su trajali 24 h, dok su ciklusi desorpcije trajali 2 h. Na kraju svakog ciklusa su uzimani uzorci tečnosti (2–3 cm³) na izlazu iz kolone i dalje razblaženi do odgovarajućih koncentracija za kvantitativno određivanje koncentracije Mn(II) u rastvoru pomoću AAS metode. Eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi (oko 20 °C) i ukupno je izvedeno osam ciklusa adsorpcije/desorpcije.

3.7. Instrumentalne metode

3.7.1 Određivanje koncentracije jona u rastvoru

Koncentracije ispitivanih jona (Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) i Na⁺) u rastvoru su određivane korišćenjem atomske apsorpcione spektroskopije (AAS metoda) sa tačnošću merenja od ± 2 %; najmanje pet merenja je vršeno za svako određivanje koncentracije. U radu je korišćen model Varian Spectra AA 55B (*Varian Medical Systems*, Australasia Pty Ltd., Australija).

3.7.2 Karakterizacija zeolita

Dimenzije kuglica zeolita A (VK i MK) određivane su korišćenjem optičkog mikroskopa i IPLab programa (*BD Biosciences*, SAD). Na fotografijama je analizirano najmanje 20 kuglica za svaku frakciju ponaosob i na osnovu podataka dobijenih merenjem izračunati su srednji prečnici kuglica.

Gustine suvih i mokrih kuglica određene su korišćenjem piknometra, pri čemu su eksperimenti izvedeni u triplikatu.

Kapacitet kuglica u odnosu na apsorpciju vode je određen standardnom procedurom (*Vogel, 1978*). Zasićen rastvor NH_4Cl je smešten na dno eksikatora dok su kuglice zeolita A postavljene iznad rastvora. Masa kuglica je merena svakog dana do postizanja konstantne mase.

Morfologija uzorka zeolita A ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) korišćenjem elektronskog mikroskopa SUPRA35 VP (*Carl Zeiss, Nemačka*) i JEOL JSM 5800 (Tokyo, Japan). Površina kuglica je prethodno prevučena zlatom radi postizanja električne provodnosti.

4 REZULTATI

4.1 Razvoj kinetičkog modela adsorpcije jona teških metala na zeolitu zasnovanog na mehanizmu jonske izmene

Zeoliti su danas aktuelni adsorbenti za postupke prečišćavanja otpadnih voda zahvaljujući dobroj efikasnosti, selektivnosti i prihvatljivoj ceni. Proces adsorpcije pomoću zeolita u literaturi je predstavljen različitim kinetičkim modelima. U najvećem broju slučajeva model pseudo-drugog reda pokazao se dobrim u modelovanju eksperimentalnih podataka, ali dobijene vrednosti kinetičkih konstanti nisu pokazale zavisnost od temperature niti dosledan trend, a često su se menjale sa koncentracijom katjona u rastvoru.

Iz ovog razloga, jedan od ciljeva ove teze bio je razvoj novog kinetičkog modela. Pri postavljanju modela pošlo se prvo od jednostavnijih pretpostavki ka složenijim uz primenu na eksperimentalnim podacima. Pri tome, razvijeni kinetički modeli su najpre primenjeni na eksperimentalne rezultate u kojima je Cu(II) upotrebljen kao model jon. Primenjivost odabranog novog razvijenog modela je zatim proverena i za druge katjone: Mn(II), Zn(II) Ni(II) i Pb(II).

4.1.1 Model kinetike ravnotežnog procesa

Početni pristup se zasnivao na poboljšanju i proširivanju kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Prva pretpostavka je bila da se jonska izmena u zeolitu može predstaviti reakcijom u ravnoteži predloženom u literaturi (*Ho i McKay, 1999*):

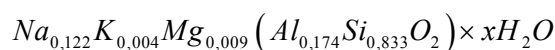


Radi preglednosti i usklađivanja sa drugim kinetičkim modelima razvijenim u ovom radu, jednačina (1.24) se može izraziti u sledećem obliku:



gde je M^{2+} jon metala koji se nalazi u rastvoru, Z je slobodno mesto u zeolitu, MZ je jon metala vezan za zeolit, k_{p1} i k_{p2} su kinetičke konstante brzine vezivanja i otpuštanja M^{2+} za, odnosno sa, slobodnog mesta u zeolitu, redom. Da bi se u rešetki zeolita oslobodilo slobodno mesto za jedan dvovalentni katjon, neophodno je da dva jednovalentna jona (tj. dva Na^+ -jona) napuste rešetku. Tako je početna koncentracija slobodnih mesta (označena sa $C_{Z,0}$) određena kao $1/2$ molske koncentracije jona natrijuma u zeolitu i izražena je po jedinici mase zeolita ($C_{Z,Na0}$).

Ova koncentracija je izračunata na osnovu hemijske analize Na-klinoptilolita, koja se može prikazati sledećom TO_2 -formulom:



Izračunata koncentracija jona natrijuma u NaCLI iznosila je $1,22 \text{ mmol g}^{-1}$, tako da je početna koncentracija potencijalno dostupnih mesta za vezivanje jona dvovalentnih katjona iznosila $C_{Z,0} = 1/2 C_{Na,0} = 0,61 \text{ mmol g}^{-1}$.

Koncentracija slobodnih mesta u zeolitu u toku vremena, C_Z , se može izraziti kao:

$$C_Z = C_{Z,0} - x \quad (4.2)$$

gde je x koncentracija adsorbovanog M(II) u molovima po gramu zeolitu nakon određenog vremena t .

Koncentracija M(II) u rastvoru se može označiti sa C_M , i izražava se kao broj molova po gramu zeolita.

Izraz za brzinu hemijske reakcije (4.1), koja je izražena kao promena koncentracije adsorbovanog M(II) na zeolitu u toku vremena ima oblik:

$$\frac{dx}{dt} = k_{p1}C_M C_Z - k_{p2}x \quad (4.3)$$

Kinetički model za ravnotežan proces predstavljen reakcijom (4.1) se dalje može razmatrati kroz dva slučaja:

- a) kada je promena koncentracije M(II) u rastvoru zanemarljiva, odnosno

$$C_M = \text{const} = C_{M,0} \text{ ili}$$

- b) kada se promena koncentracije M(II) u rastvoru ne može zanemariti, odnosno

$$C_M \neq \text{const}$$

4.1.1.1 Kinetički model za ravnotežan proces sa zanemarljivom promenom koncentracije M(II) u rastvoru

Prvi slučaj pretpostavlja, kao i prilikom izvođenja Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda, da se koncentracija jona metala u rastvoru ne menja značajno u toku adsorpcije, tako da se može definisati pseudo-konstanta k'_{p1} kao:

$$k'_{p1} = k_{p1} C_M \quad (4.4)$$

gde je C_M jednako početnoj koncentraciji jona u rastvoru, odnosno $C_M = \text{const} = C_{M,0}$.

Jednačina (4.3) uz primenu jednačina (4.2) i (4.4) se sad može izraziti kao:

$$\frac{dx}{dt} = k'_{p1} \left[(C_{Z,0} - x) - \frac{k_{p2}}{k'_{p1}} x \right] \quad (4.5)$$

Količnik, k_{p2}/k'_{p1} , predstavlja konstantu K'_p suprotne reakcije (4.1) koja sadrži konstantu ravnoteže K_p :

$$K'_p = \frac{k_{p2}}{k'_{p1}} = \frac{k_{p2}}{k_{p1} C_M} = \frac{1}{K_p C_M} \quad (4.6)$$

Jednačina (4.5) sada dobija oblik:

$$\frac{dx}{dt} = k'_{p1} [C_{Z,0} - x - K'_p x] \quad (4.7)$$

Metodom razdvajanja promenljivih, diferencijalna jednačina (4.7), se izražava kao:

$$\frac{dx}{C_{Z,0} - (1 + K'_p)x} = k'_{p1} dt \quad (4.8)$$

Dobijena jednačina (4.8) se može integraliti u granicama od $t=0$ i $x=0$ do nekog trenutka t i koncentracije adsorbovanog M(II) na zeolitu, x :

$$-\frac{1}{1 + K'_p} \int_0^x \frac{dx}{x - \frac{C_{Z,0}}{1 + K'_p}} = \int_0^t k'_{p1} dt \quad (4.9)$$

Uvođenjem smene i rešavanjem integrala dobija se konačan izraz:

$$\frac{1}{1 + K'_p} \ln \frac{C_{Z,0}}{C_{Z,0} - (1 + K'_p)x} = k'_{p1} t \quad (4.10)$$

Leva strana jednačine se radi preglednosti može označiti sa $y' = \frac{1}{1 + K'_p} \ln \frac{C_{Z,0}}{C_{Z,0} - (1 + K'_p)x}$. Kako za $t \rightarrow \infty$ proces dostiže ravnotežu, odnosno,

$\frac{dx}{dt} \rightarrow 0$, vrednost konstante K'_p iz jednačine (4.7) se može izraziti kao:

$$K'_p = \frac{C_{Z,0} - x_e}{x_e} \quad (4.11)$$

gde x_e predstavlja ravnotežnu koncentraciju adsorbovanog M(II) na zeolitu.

Jednačina (4.10) se može primeniti na eksperimentalne podatke u obliku linearne zavisnosti y' od t pri čemu nagib prave predstavlja pseudo konstantu brzine, k'_{p1} .

4.1.1.2 Kinetički model za ravnotežan proces kada promena koncentracije M(II) u rastvoru nije zanemarljiva

U drugom slučaju, kinetički model je razmatran uz pretpostavku da se promena koncentracije M(II) u rastvoru ne može zanemariti tako da je u svakom trenutku:

$$C_M = C_{M,0} - x \quad (4.12)$$

Primenom ove zavisnosti na jednačinu (4.3) dobija se:

$$\frac{dx}{dt} = k_{p1} (C_{M,0} - x)(C_{Z,0} - x) - k_{p2} x \quad (4.13)$$

odnosno:

$$\frac{dx}{dt} = k_{p1} \left[(C_{M,0} - x)(C_{Z,0} - x) - \frac{k_{p2}}{k_{p1}} x \right] \quad (4.14)$$

Količnik, k_{p2}/k_{p1} , predstavlja recipročnu vrednost konstante ravnoteže K_p i može se označiti kao konstanta $K'_{p,c}$:

$$K'_{p,c} = \frac{k_{p2}}{k_{p1}} = \frac{1}{K_p} \quad (4.15)$$

Metodom razdvajanja promenljivih i primenom jednačine (4.15), diferencijalna jednačina (4.14), dobija sledeći oblik:

$$\frac{dx}{(C_{M,0} - x)(C_{Z,0} - x) - K'_{p,c} x} = k_{p1} dt \quad (4.16)$$

odnosno:

$$\frac{dx}{\left[x^2 - (C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c})x + C_{M,0}C_{Z,0} \right]} = k_{p1} dt \quad (4.17)$$

Pošto razlomljena funkcija na levoj strani jednačine (4.17) ne predstavlja tablični integral, neophodno je izvršiti njenu transformaciju u zbir prostih razlomaka:

$$\frac{1}{x^2 - (C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c})x + C_{M,0}C_{Z,0}} = \frac{p}{x - x_1} + \frac{q}{x - x_2} = \frac{(p+q)x - px_2 - qx_1}{(x - x_1)(x - x_2)} \quad (4.18)$$

gde su x_1 i x_2 koreni kvadratne jednačine:

$$x^2 - (C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c})x + C_{M,0}C_{Z,0} = 0 \quad (4.19)$$

Rešenja korena date kvadratne jednačine su:

$$x_1 = \frac{(C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c}) + \sqrt{(C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c})^2 - 4C_{M,0}C_{Z,0}}}{2} \quad (4.20)$$

$$x_2 = \frac{(C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c}) - \sqrt{(C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c})^2 - 4C_{M,0}C_{Z,0}}}{2} \quad (4.21)$$

Prema jednačini (4.18) konstante p i q moraju da zadovolje sledeće uslove:

$$p + q = 0 \quad (4.22)$$

i

$$-px_2 - qx_1 = 1 \quad (4.23)$$

Sledi da je:

$$p = -q = -\frac{1}{(x_2 - x_1)} \quad (4.24)$$

Odnosno, prema jednačinama (4.20) i (4.21):

$$p = -q = \frac{1}{\sqrt{(C_{M,0} + C_{Z,0} + K'_{p,c})^2 - 4C_{M,0}C_{Z,0}}} \quad (4.25)$$

Tako se konačno diferencijalna jednačina (4.17) može izraziti na sledeći način:

$$p \int \frac{dx}{x-x_1} - p \int \frac{dx}{x-x_2} = k_{p1} \int dt \quad (4.26)$$

Integraljenjem jednačine (4.26) u granicama od početnog trenutka $t=0$ i $x=0$ do vremena t i koncentracije adsorbovanog M(II) na zeolitu, x , dobija se konačan izraz:

$$p \ln \frac{x_2(x-x_1)}{x_1(x-x_2)} = k_{p1}t \quad (4.27)$$

pri čemu su konstante p , x_1 i x_2 definisane jednačinama (4.24), (4.20) i (4.21), redom.

Leva strana jednačine (4.27) se može radi preglednosti obeležiti sa $y = p \ln \frac{x_2(x-x_1)}{x_1(x-x_2)}$.

Kako za $t \rightarrow \infty$ proces dostiže ravnotežu, odnosno $\frac{dx}{dt} \rightarrow 0$, vrednost konstante ravnoteže, $K'_{p,c}$, iz jednačine (4.16) se može izraziti:

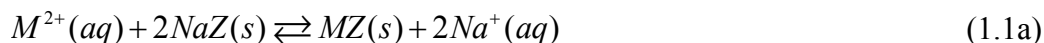
$$K'_{p,c} = \frac{(C_{M,0} - x_e)(C_{Z,0} - x_e)}{x_e} \quad (4.28)$$

gde x_e predstavlja ravnotežnu koncentraciju adsorbovanog M(II) na zeolitu.

Jednačina (4.27) se može primeniti na eksperimentalne podatke u obliku linearne zavisnosti y od t pri čemu nagib prave predstavlja konstantu brzine k_{p1} .

4.1.2 Model kinetike dva ravnotežna procesa zasnovan na mehanizmu jonske izmene

Druga mogućnost unapređenja kinetičkog modela je pretpostavka složenije reakcije jonske izmene prema jednačini (1.1) (*strana 11*), u sledećem obliku:



gde je M^{2+} jon metala koji se nalazi u rastvoru, NaZ su mesta u zeolitu zauzeta Na^+ -jonima, MZ su mesta u zeolitu zauzeta M^{2+} -jonima i Na^+ je jon natrijuma u rastvoru. Ovaj proces se može predstaviti u dva stupnja. U prvom, dolazi do oslobađanja jona natrijuma iz alumosilikatne rešetke, dok se u drugom, joni $M(II)$ vezuju za napuštena, slobodna mesta u rešetki. Ovaj proces može se prikazati sa dve reakcije predstavljene sledećim jednačinama:



gde k_1 i k_2 , predstavljaju kinetičke konstante brzine otpuštanja i vezivanja Na^+ jona sa odnosno za zeolit, redom, dok k_3 i k_4 , predstavljaju kinetičke konstante brzine vezivanja i otpuštanja $M(II)$ za, odnosno sa slobodnog mesta u rešetki, redom. Z predstavlja slobodno katjonsko mesto za koje se vezuje jedan katjon $M(II)$. Indeks $0,5$ u jednačini (4.29) ukazuje da dva mesta, zauzeta jonima natrijuma, moraju biti blizu jedno drugom kako bi se obezbedilo jedno mesto (Z) za vezivanje $M(II)$.

Brzina izmene $M(II)$ u zeolitu može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 C_M C_Z - k_4 x \quad (4.31)$$

gde je C_M koncentracija $M(II)$ u rastvoru, C_Z koncentracija slobodnih mesta u zeolitu, dok je x koncentracija adsorbovanog $M(II)$ na zeolitu nakon određenog vremena t .

Brzina obrazovanja slobodnih mesta je:

$$\frac{dC_Z}{dt} = k_1 C_{Z,Na}^2 - k_2 C_Z C_{Na}^2 - k_3 C_M C_Z + k_4 x \quad (4.32)$$

gde su $C_{Z,Na}$ i C_{Na} koncentracije Na^+ -jona u zeolitu i rastvoru, redom. Treba napomenuti da su sve koncentracije u jednačinama (4.31) i (4.32) izražene na isti način, a u ovom radu kao broj molova po jedinici mase zeolita.

Dalje, može se pretpostaviti da je koncentracija slobodnih mesta, C_Z , mala, odnosno, da slobodna mesta odmah bivaju zauzeta katjonima M(II). Stoga se može pretpostaviti da je ova koncentracija konstantna u toku vremena tako da promena koncentracije slobodnih mesta postaje jednaka 0. Iz jednačine (4.32) se sada izvodi:

$$C_Z = \frac{k_1 C_{Z,Na}^2 + k_4 x}{k_2 C_{Na}^2 + k_3 C_M} \quad (4.33)$$

Ako su C_{M0} i $C_{Z,Na0}$ početne koncentracije M(II) u rastvoru i Na^+ u zeolitu, redom, odgovarajuće koncentracije u trenutku t se izvide kao:

$$C_M = C_{M0} - x \quad (4.34)$$

$$C_{Z,Na} = C_{Z,Na0} - 2x \quad (4.35)$$

Dodatno, koncentracija otpuštenih Na^+ -jona u rastvoru predstavlja dvostruku vrednost koncentracije vezanih M(II) u zeolitu, tako da jednačina (4.33) može biti predstavljena kao:

$$C_Z = \frac{k_1 (C_{Z,Na0} - 2x)^2 + k_4 x}{4k_2 x^2 + k_3 (C_{M0} - x)} \quad (4.36)$$

Uvođenjem jednačina (4.34 – 4.36) u jednačinu (4.31) dobija se:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3 (C_{M0} - x)(C_{Z,Na0} - 2x)^2 - 4k_2 k_4 x^3}{4k_2 x^2 + k_3 (C_{M0} - x)} \quad (4.37)$$

U ravnoteži, promena koncentracije vezanih M(II) u zeolitu (jednačina 4.37) je jednaka 0. Iz jednačine (4.37) sada se izvodi:

$$k_1 k_3 (C_{M0} - x_e)(C_{Z,Na0} - 2x_e)^2 = 4k_2 k_4 x_e^3 \quad (4.38)$$

gde je x_e ravnotežna koncentracija adsorbovanog M(II) na zeolitu. Sada se može uvesti konstanta K' koja predstavlja recipročnu vrednost konstante ravnoteže K :

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} = \frac{(C_{M0} - x_e)(C_{Z,Na0} - 2x_e)^2}{4x_e^3} \quad (4.39)$$

Uvođenjem jednačine (4.39) u jednačinu (4.37) može se izvesti konačan izraz za brzinu jonske izmene u zeolitu kao:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(C_{M0} - x)(C_{Z,Na0} - 2x)^2 - 4K'x^3}{4k_2'x^2 + (C_{M0} - x)} \quad (4.40)$$

gde je k_2' konstanta definisana kao:

$$k_2' = \frac{k_2}{k_3} \quad (4.41)$$

Jednačina (4.40) predstavlja nov kinetički model u kome su prisutna dva nezavisna parametra odnosno konstante k_1 i k_2' . Treba napomenuti da nov kinetički model i dalje može da se svede na kinetički model pseudo-drugog reda uz pretpostavku da se prva reakcija (jednačina 4.29) odigrava do kraja (odnosno da je $k_2 = 0$). Time se, kinetika jonske izmene opisana jednačinom (4.40) svodi na sledeći oblik:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (C_{Z,Na0} - 2x)^2 = 4k_1 \left(\frac{C_{Z,Na0}}{2} - x \right)^2 \quad (4.42)$$

Da bi se jednačina (4.42) svela na kinetiku pseudo-drugog reda prikazanu jednačinom (1.18), početna koncentracija Na^+ -jona u zeolitu, $C_{Z,Na0}$, za koju se u novom modelu pretpostavilo da je u celosti izmenjiva, treba da bude jednaka ravnotežnoj koncentraciji Na^+ -jona u zeolitu, izračunatoj na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata.

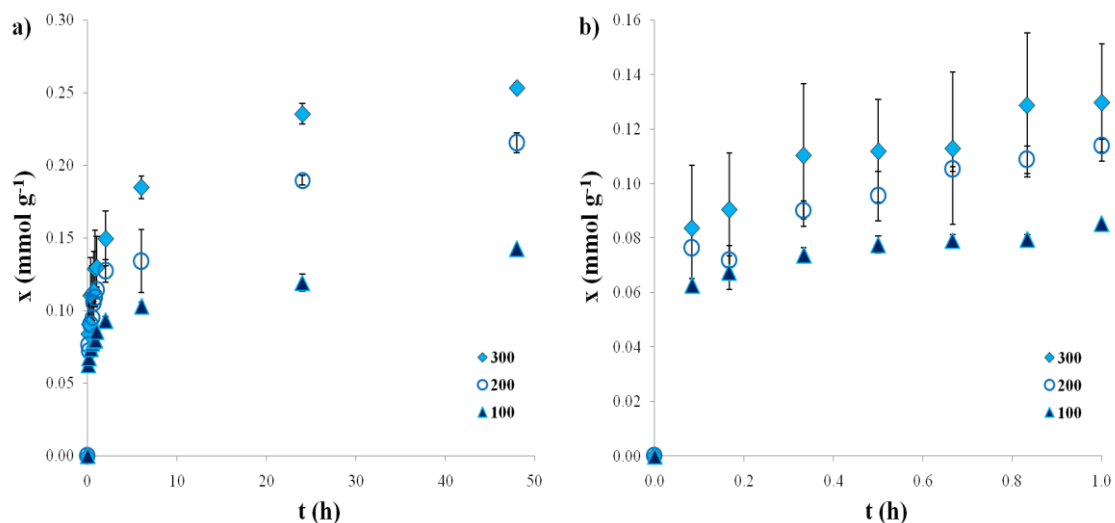
4.2 Adsorpcija M(II) na NaClI u sudu sa mešanjem

U ovom delu biće prikazani rezultati adsorpcije Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora na NaClI. Početne koncentracije rastvora iznosile su 100 – 400 mgM(II) dm⁻³, pri čemu su eksperimenti izvođeni u zatvorenim erlenmajerima na tresilici u termostatiranom vodenom kupatilu, na temperaturama od 25 do 55 °C. Dobijeni eksperimentalni podaci su modelovani modelima kinetike pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (jednačine (1.16) i (1.18)), kinetičkim modelom za ravnotežan proces kada je promena koncentracije jona metala u rastvoru zanemarljiva (jednačina (4.10)), odnosno kada se ne može zanemariti (jednačina (4.27)) i na kraju novim modelom kinetike dva ravnotežna procesa zasnovanim na mehanizmu jonske izmene (jednačina (4.40)).

4.2.1 Adsorpcija Cu(II)

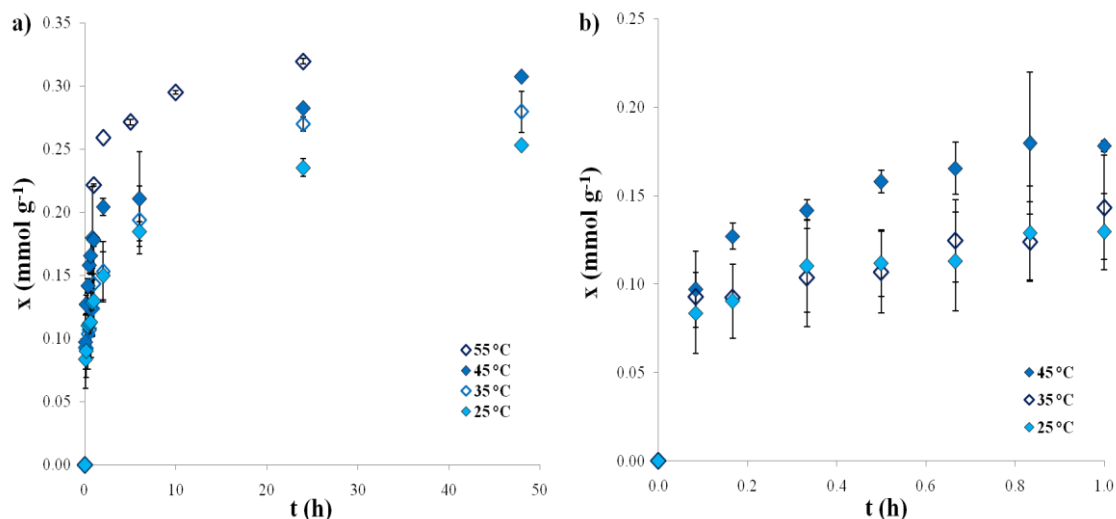
Brzina adsorpcije Cu(II) na NaClI je ispitana pri početnim koncentracijama od 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³ (odnosno: 1,57, 3,15 i 4,72 mmol dm⁻³) na temperaturama od 25 do 55 °C, uz kontinualno mešanje u vodenom kupatilu.

Na slici 4.1 prikazani su eksperimentalni rezultati koncentracija adsorbovanog Cu(II) na NaClI, x , u zavisnosti od vremena za različite početne koncentracije Cu(II) na temperaturi od 25 °C. Slika 4.1a prikazuje rezultate merenja tokom 48 h, dok su na slici 4.1b prikazani rezultati u prvih sat vremena. Može se uočiti da x raste sa povećanjem početne koncentracije Cu(II) u rastvoru, što je i očekivano. Sličan trend je uočen i na ostalim ispitivanim temperaturama.



Slika 4.1 Koncentracija $Cu(II)$ na zeolitu u zavisnosti od vremena pri početnim koncentracijama 100, 200 i 300 $mgCu\ dm^{-3}$ na 25 °C tokom: a) 48 h; b) 1h (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja)

Slika 4.2 prikazuje vrednosti x u zavisnosti od vremena za početnu koncentraciju od 300 $mgCu\ dm^{-3}$ na različitim temperaturama. Slika 4.2a prikazuje rezultate merenja tokom 48 h, dok su na slici 4.2b prikazani rezultati u prvih sat vremena. Treba napomenuti da su eksperimenti izvedeni na 55 °C trajali 24 h i vrednosti u toku prvog sata nisu merene na ovoj temperaturi. Na slikama se uočava da pri istoj početnoj koncentraciji jona u rastvoru, x raste sa porastom temperature.

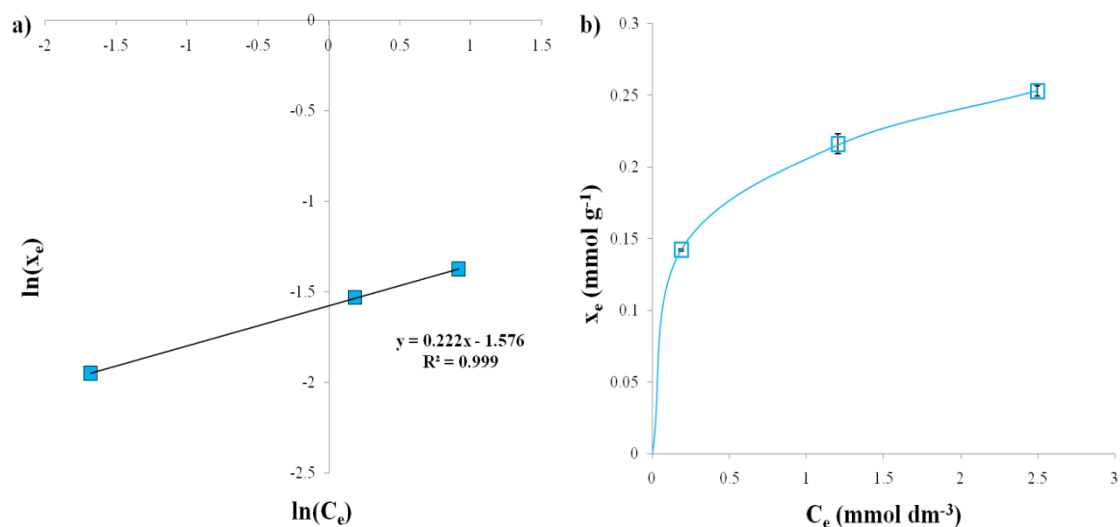


Slika 4.2 Koncentracija $Cu(II)$ na zeolitu u zavisnosti od vremena pri početnoj koncentraciji 300 mgCu dm^{-3} na 25, 35, 45 i 55 °C tokom: a) 48 h (na temperaturi od 55 °C eksperimenti su trajali 24 h); b) 1 h (na temperaturi 55 °C vrednosti nisu merene); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja)

4.2.1.1 Određivanje ravnotežnih parametara adsorpcije

Rezultati dobijeni na 25 °C u opsegu početnih koncentracija od 100 do 300 mgCu dm^{-3} (slika 4.1) analizirani su Frojndlihovom, Lengmirovom i Temkinovom adsorpcionom izotermom (*Ho i sar.*, 2002).

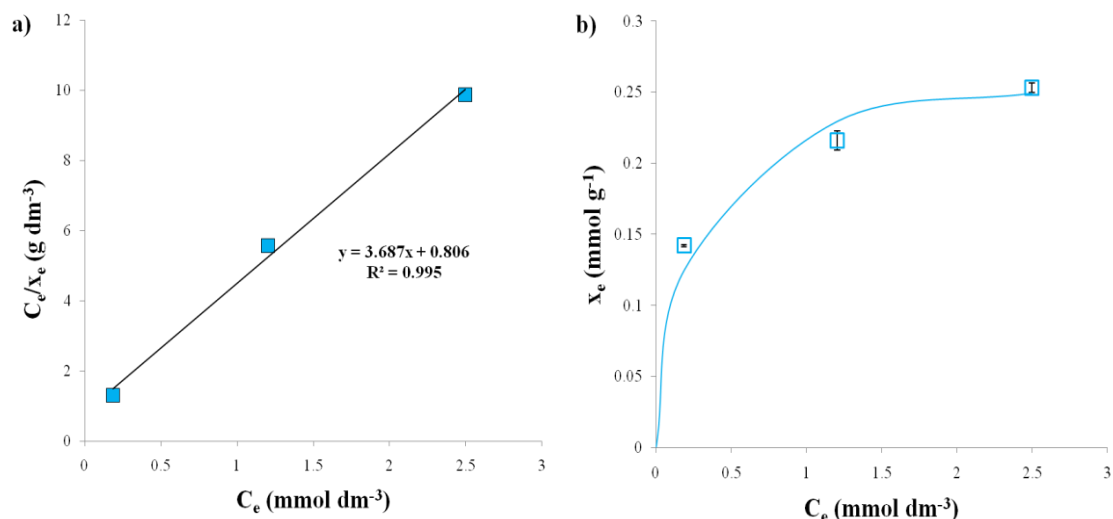
Na slici 4.3 je prikazana primena Frojndlihovog modela na eksperimentalne podatke.



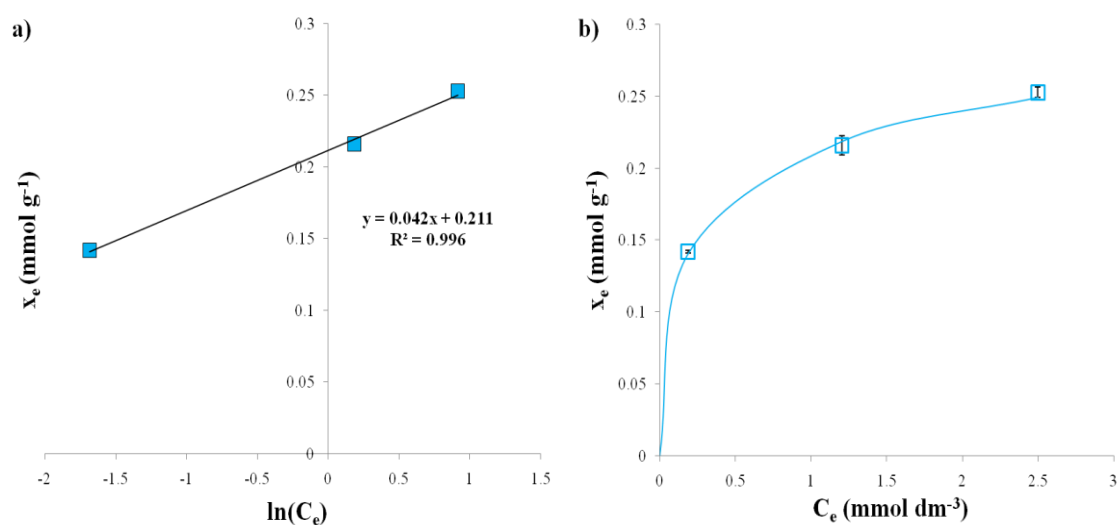
Slika 4.3 Frojndlihova izoterma na 25 °C za početne koncentracije 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanje modela (linija)

Sa slike 4.3a se može uočiti da je zavisnost $\ln x_e$ od $\ln C_e$ linearna sa vrednošću korelacionog faktora bliskoj jedinici ($R^2=0,999$) koji ukazuje na odlično slaganje modela sa eksperimentalnim podacima za ispitivane koncentracije. Vrednosti parametara modela, n i K_F , određene su iz nagiba i odsečka, redom i iznosile su 4,5 g dm⁻³ i 0,21mmol g⁻¹ (dm³mmol⁻¹)^{1/4,5}. Korišćenjem ovih vrednosti u jednačini modela (1.4) (strana 29) izračunata su predviđanja ravnotežnih koncentracija adsorbovanog Cu(II) na NaCLI. Predviđanja modela pokazala su dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima (slika 4.3b) sa malom vrednošću standardne devijacije, STD=0,1 %.

Na slikama 4.4 i 4.5 su prikazane primene Lengmirovog i Temkinovog modela, redom, na eksperimentalne rezultate. Parametri modela: x_{max} i K_L kod Lengmirove izoterme, odnosno b i A kod Temkinove izoterme određeni su iz nagiba i odsečka, redom. Ovi parametri su zatim primenjeni za predviđanje x u zavisnosti od početne koncentracije Cu(II) i dobijene vrednosti su direktno poređene sa eksperimentalnim rezultatima.



Slika 4.4 Lengmirova izoterma na 25 °C za početne koncentracije 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije)



Slika 4.5 Temkinova izoterma na 25 °C za početne koncentracije 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije)

Oba modela (slika 4.4a i 4.5a) su pokazala dobro slaganje sa ekperimentalnim podacima za tri koncentracije sa vrednostima korelacionog faktora $R^2 = 0,995$ i

$R^2 = 0,996$. Parametri modela određeni iz dobijenih linearnih zavisnosti su sumarno prikazani u tabeli 4.1. Predviđanja modela pokazala su dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima u oba slučaja (slike 4.4b i 4.5b).

Tabela 4.1 Parametri Frojndlihovog, Lengmirovog i Temkinovog modela na 25 °C za zeolit: konstante n i K_F , maksimalni adsorpcioni kapacitet pri monoslojnoj adsorpciji, x_{max} , i konstanta K_L , i konstante A i b , redom

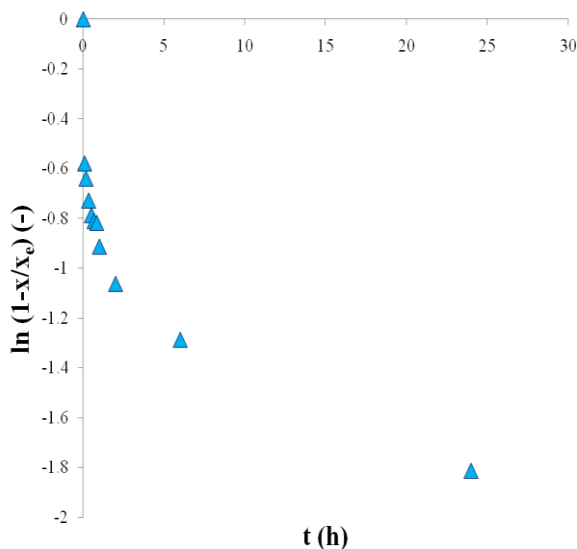
Frojndlihova izoterma		Lengmirova izoterma		Temkinova izoterma	
n	K_F	x_{max}	K_L	A	b
g dm ⁻³	mmol g ⁻¹ (dm ³ mmol ⁻¹) ^{1/5,4}	(mmol g ⁻¹)	dm ³ mmol ⁻¹	mmol g ⁻² dm ⁻³	mmol ⁻¹ dm ⁻¹ s ⁻²
4,5	0,21	0,27	4,6	152	5,9×10 ⁶

*Modeli su primenjeni na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD < 5 %)

Lengmirov model ukazuje da maksimalni adsorpcioni kapacitet za Cu(II) na 25 °C iznosi 0,27 mmol g⁻¹ (17,1 mg g⁻¹). Bolji rezultati su dobijeni Frojndlihovim modelom što ukazuje na višeslojnu adsorpciju.

4.2.1.2 Modelovanje kinetike adsorpcije primenom Lagergrenovih modela

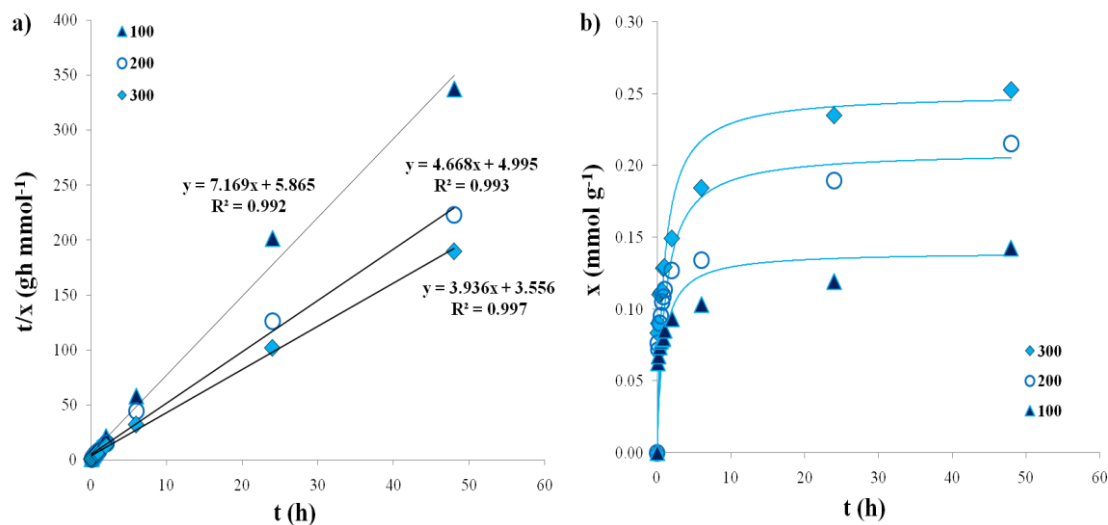
Na eksperimentalne podatke primenjen je prvo Lagergrenov model pseudo-prvog reda (jednačina (1.16)). Mogućnost primene ovog modela je ispitana na eksperimentalnim podacima dobijenim za početnu koncentraciju od 100 mgCu dm⁻³ na 25 °C. Lagergrenov model pseudo-prvog reda je jednoparametarski model sa konstantom brzine k_{LI} , pri čemu je ravnotežna koncentracija adsorbovanog Cu(II) na NaCLI određena eksperimentalno nakon 48 h i iznosila je $x_{e,exp}=0,142$ mmol g⁻¹. Na slici 4.6 prikazana je primena modela na eksperimentalne podatke primenom jednačine (1.17).



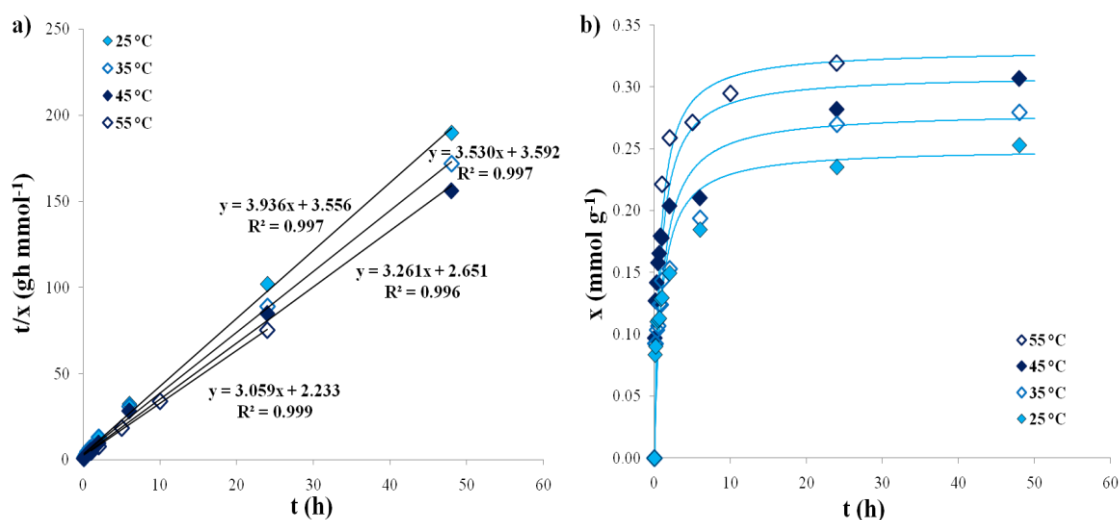
Slika 4.6 Primena modela kinetike pseudo-prvog reda na eksperimentalne podatke za početnu koncentraciju 100 mgCu dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)

Sa slike 4.6 može se uočiti da nije dobijena linearna zavisnost tako da se model kinetike pseudo-prvog reda ne može primeniti na dobijene eksperimentalne podatke. Slični rezultati su dobijeni pri modelovanju podataka dobijenih iz rastvora drugih početnih koncentracija. Ovaj model je stoga u daljem razmatranju odbačen.

U sledećem koraku je na eksperimentalne podatke za različite početne koncentracije Cu(II), kao i za različite temperature, primenjen Lagergrenov model pseudo-drugog reda (jednačina (1.18)). Najpre je na dobijene eksperimentalne rezultate primenjena jednačina (1.20) i iz linerane zavisnosti t/x od t su određeni parametri modela: konstanta brzine k_{L2} i ravnotežna koncentracija adsorbovanog Cu(II) na NaCLI, $x_{e,L2}$. Ovi parametri su zatim primenjeni za predviđanje kinetike adsorpcije korišćenjem modela pseudo-drugog reda (jednačina (1.19)), i dobijene vrednosti su direktno poređene sa eksperimentalnim rezultatima. Na slikama 4.7 i 4.8 su prikazani rezultati primene ovog modela na eksperimentalne podatke dobijene pri početnim koncentracijama od $100 - 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, kao i za rastvor početne koncentracije od 300 mgCu dm^{-3} u temperaturnom opsegu $25 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$, redom.



Slika 4.7 Primena kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za početnu koncentraciju 100, 200 i 300 $mgCu\ dm^{-3}$ na 25 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Cu(II) na zeolitu tokom 48 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)



Slika 4.8 Primena kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za početnu koncentraciju 300 $mgCu\ dm^{-3}$ u temperaturnom opsegu 25 – 55 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Cu(II) na zeolitu tokom 48 h (na 55 °C eksperimenti su trajali 24 h): eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)

Sa slika 4.7a i 4.8a se može uočiti da je zavisnost t/x od t linearna u svim prikazanim slučajevima, sa vrednostima korelacionog faktora $0,992 < R^2 < 0,999$ što ukazuje na dobro slaganje modela sa eksperimentalnim podacima. Parametri modela određeni iz dobijenih linearnih zavisnosti su sumarno prikazani u tabeli 4.2. Dobro slaganje modela je potvrđeno i poređenjem predviđanja modela izračunatih na osnovu dobijenih parametara (tabela 4.2) sa eksperimentalnim podacima (slike 4.7b i 4.8b).

Tabela 4.2 Parametri modela pseudo-drugog reda: k_{L2} i $x_{e,L2}$, kao i eksperimentalno određene ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu, $x_{e,exp}$, za različite početne koncentracije Cu(II) u rastvoru, C_0 , i temperature

C_0 (mg dm ⁻³)	25 °C			35 °C	45 °C	55 °C
	100	200	300	300		
k_{L2} (g mmol ⁻¹ h ⁻¹)	8,8±0,8	4,3±0,2	4,4±1,2	3,2±0,1	3,7±0,3	4,2±0,1
$x_{e,L2}$ [*] (mmol g ⁻¹)	0,14	0,21	0,25	0,28	0,31	0,33
$x_{e,exp}$ [*] (mmol g ⁻¹)	0,14	0,22	0,25	0,28	0,31	0,32

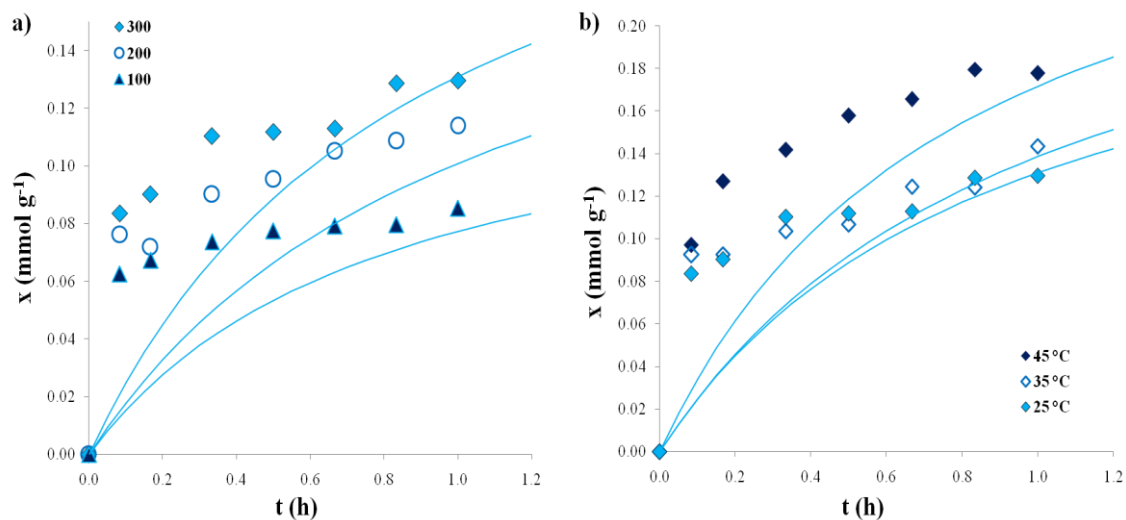
*Standardna devijacija eksperimentalnih podataka $< 1 \times 10^{-2}$ mmol g⁻¹

Može se uočiti da su vrednosti $x_{e,L2}$ određene modelom gotovo identične kao eksperimentalno određene vrednosti, i da rastu sa početnom koncentracijom Cu(II) i sa temperaturom.

Međutim, iz tabele 4.2 uočava se nedoslednost u pogledu vrednosti konstanti brzina koje variraju sa početnom koncentracijom Cu(II), kao i nedoslednost u zavisnosti od temperature, gde se ne može uočiti jasan trend. Moglo bi se zaključiti da konstanta brzine opada sa povećanjem početne koncentracije Cu(II), dok se na različitim temperaturama nedosledno menja. Prema početnoj pretpostavci modela pseudo-drugog reda koncentracija M(II) u rastvoru se ne menja značajno sa vremenom, pa se pseudo konstanta brzine izražava kao $k_{L2} = k_2 C_M$. Kako je vrednost k_2 konstantna, vrednosti k_{L2} bi trebale da rastu sa porastom početne koncentracije. Ove vrednosti bi takođe trebalo da rastu sa povećanjem temperature usled bržeg kretanja jona i time i brže izmene.

Pored toga, uočeno je značajno neslaganje predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima na početku procesa. Na slici 4.9, prikazane su

eksperimentalne vrednosti i predviđanja modela u prvih sat vremena, za sve eksperimentalne podatke do 45 °C.



Slika 4.9 Eksperimentalni podaci (simboli) i predviđanja modela kinetike pseudo-drugog reda (linije) u toku prvih sat vremena: a) iz rastvora sa početnim koncentracijama 100 – 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C; b) iz rastvora sa početnom koncentracijom 300 mgCu dm⁻³ na 25 – 45 °C (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

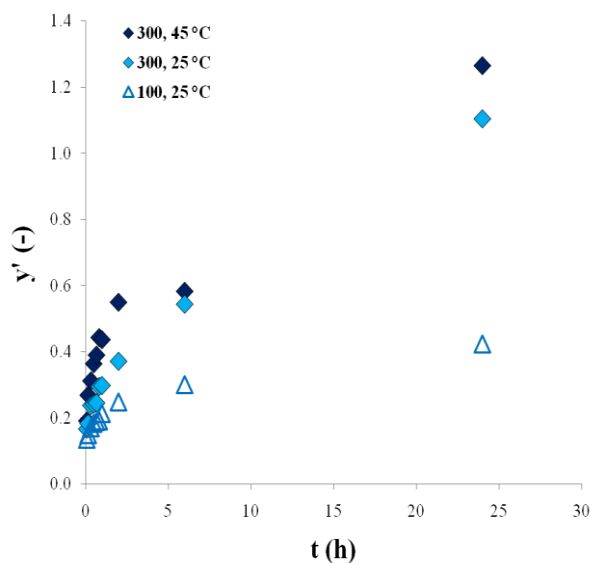
Može se uočiti značajno odstupanje modela pseudo-drugog reda od eksperimentalnih podataka u toku početnog perioda adsorpcije i pored naizgled odličnog slaganja koje je dobijeno za ceo eksperimentalni opseg do postizanja ravnoteže. Neslaganje modela sa eksperimentalnim podacima javlja se verovatno što nije zadovoljena pretpostavka modela da se početna koncentracija $Cu(II)$ u rastvoru ne menja značajno sa vremenom. Naprotiv, utvrđeno je da se koncentracija $Cu(II)$ u rastvoru tokom prvog sata menja za 27 – 54 % (u zavisnosti od početne koncentracije i temperature). Ovo ukazuje na činjenicu da je za detaljniji uvid u mehanizam procesa potreban složeniji model.

4.2.1.3 Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela ravnotežnog procesa

4.2.1.3.1 Primena kinetičkog modela za ravnotežan proces sa zanemarljivom promenom koncentracije M(II) u rastvoru

Na eksperimentalne podatke kinetike adsorpcije Cu(II) na NaCLI primenjen je kinetički model za ravnotežan proces sa zanemarljivom promenom koncentracije M(II) u rastvoru (jednačina (4.10)). Eksperimentalno dobijene vrednosti koncentracije Cu(II) na NaCLI, x , nakon vremena kontakta od 48 h su korišćene kao pretpostavljene ravnotežne vrednosti, x_e . Na slici 4.10 prikazana je primena jednačine (4.10) na eksperimentalne podatke u odabranim eksperimentalnim serijama: pri početnim koncentracijama 100 i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C i pri početnoj koncentraciji 300 mgCu dm⁻³ na 45 °C. Slični trendovi su dobijeni i za sve ostale eksperimentalne serije. Pošto je korišćena pretpostavka da posle 48 h dolazi do zasićenja desna strana jednačine (4.10) teži beskonačnosti pa je model primenjen za podatke do 24 h (slika 4.10).

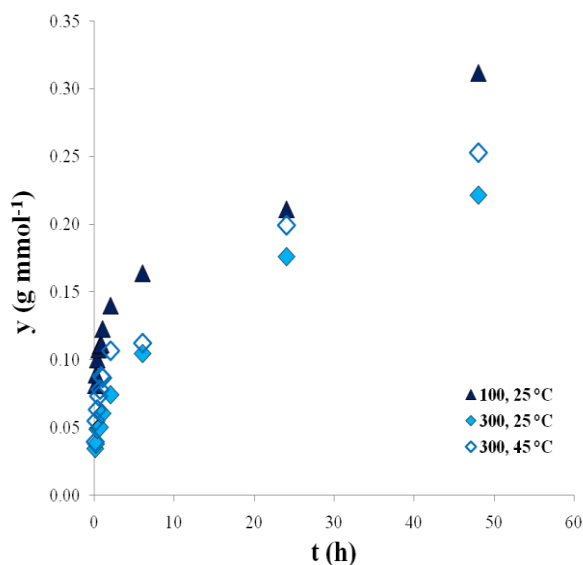
Sa slike 4.10 se može uočiti da nisu dobijene linearne zavisnosti što ukazuje da se kinetički model za ravnotežan proces sa zanemarljivom promenom koncentracije M(II) u rastvoru ne može primeniti na dobijene eksperimentalne podatke. Rezultat je u saglasnosti sa eksperimentalnim uslovima, odnosno sa činjenicom da se početna koncentracija Cu(II) u rastvoru značajno menja sa vremenom adsorpcije, kako je već prethodno rečeno, i ovaj model je stoga odbačen u daljem razmatranju.



Slika 4.10 Primena jednačine modela ravnotežnog procesa sa zanemarljivom promenom koncentracije jona metala u rastvoru na eksperimentalne podatke pri početnim koncentracijama 100 i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C i iz rastvora početne koncentracije od 300 mgCu dm⁻³ na 45 °C, gde je $y' = 1/(1+K'_p) \ln(C_{z,0}/[C_{z,0} - (1+K'_p)x])$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

4.2.1.3.2 Primena kinetičkog modela za ravnotežan proces kada promena koncentracije M(II) u rastvoru nije zanemarljiva

Na eksperimentalne serije navedene u poglavlju 4.2.1.3.1, primenjen je kinetički model za ravnotežan proces kada promena koncentracije M(II) u rastvoru nije zanemarljiva u toku vremena adsorpcije. I u ovom slučaju su eksperimentalno dobijene vrednosti koncentracije Cu(II) na NaCLI, x , nakon 48 h korišćene kao pretpostavljene ravnotežne vrednosti, x_e . Slika 4.11 predstavlja primenu modela (jednačina 4.27) na odabrane eksperimentalne podatke, a slični trendovi su dobijeni i za ostale eksperimentalne serije.



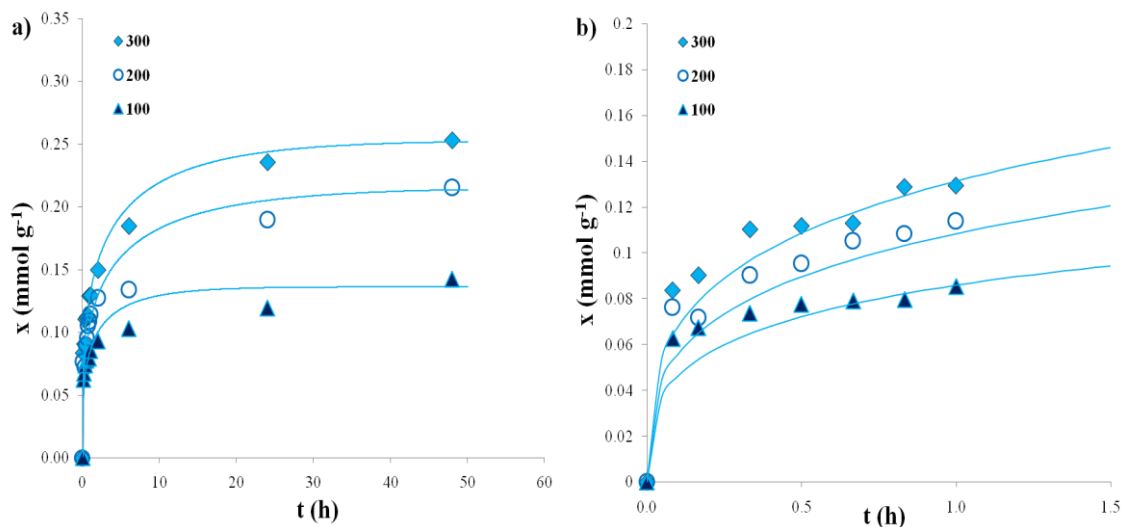
Slika 4.11 Primena jednačine modela ravnotežnog procesa kada promena koncentracije jona metala u rastvoru nije zanemarljiva na eksperimentalne podatke za početne koncentracije 100 i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C i za početnu koncentraciju 300 mgCu dm⁻³ na 45 °C, gde je $y = p \ln \left[\frac{x_2(x-x_1)}{x_1(x-x_2)} \right]$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Ni u ovom slučaju se ne dobijaju linearne zavisnosti što znači da nije moguće primeniti model na eksperimentalne podatke adsorpcije Cu(II) na NaCLI (slika 4.11). Može se zaključiti da kinetički model za ravnotežan proces kada promena koncentracije M(II) u rastvoru nije zanemarljiva ne opisuje mehanizam jonske izmene u zeolitu i da je potrebno primeniti složeniji model kako bi mehanizam procesa mogao da se opiše na odgovarajući način. Stoga je i ovaj model odbačen u daljem razmatranju.

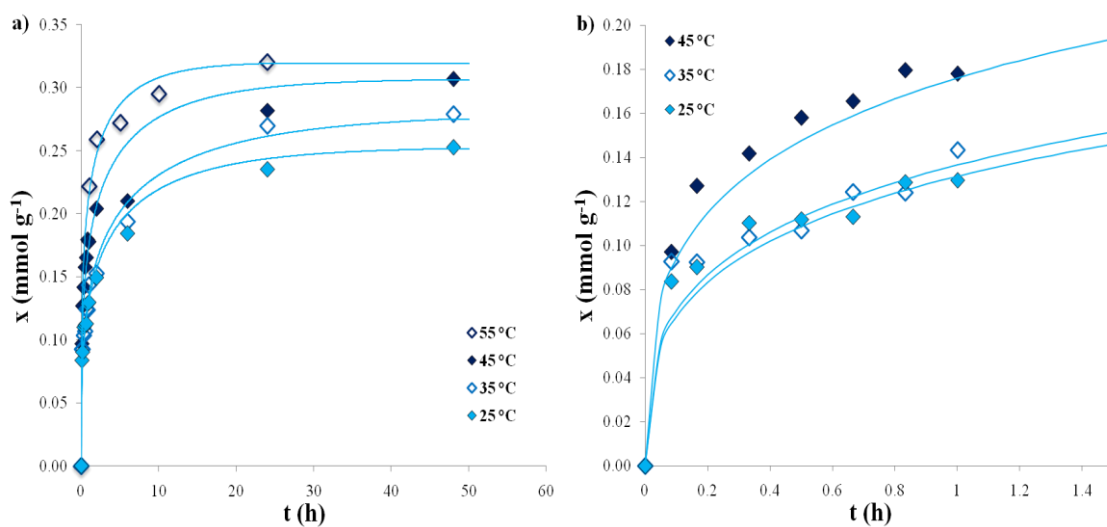
4.2.1.4 Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela dva ravnotežna procesa zasnovanog na mehanizmu jonske izmene

U sledećem koraku je primenjen kinetički model dva ravnotežna procesa na dobijene eksperimentalne rezultate (slike 4.1 i 4.2, str. 79-80). Pri tome su eksperimentalno određene koncentracije adsorbovanog Cu(II) na NaCLI posle 48 h usvojene kao ravnotežne koncentracije, x_e , i korišćene za izračunavanje ravnotežne konstante K i konstante K' primenom jednačine (4.39). Model predstavljen jednačinom (4.40) je zatim rešen numerički, korišćenjem MATLAB softverskog paketa, pri čemu su parametri modela, konstante k_1 i k_2' određeni metodom najmanjih kvadrata odstupanja.

Na slici 4.12 prikazani su rezultati predviđanja modela sa najmanjim odstupanjima uz eksperimentalne podatke adsorpcije Cu(II) na NaCLI iz rastvora različitih početnih koncentracija ($100 - 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a na slici 4.13 prikazani su rezultati dobijeni za rastvore sa početnom koncentracijom 300 mgCu dm^{-3} u opsegu temperatura od $25 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri tome je posebno prikazano predviđanje modela u početnom periodu adsorpcije do 1 h (slike 4.12b i 4.13b). Kao što se može videti, u svim slučajevima su dobijena odlična slaganja predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima tokom čitavog vremena adsorpcije ($\text{STD} \leq 11\%$). Dobijene vrednosti parametara modela sumirane su u tabeli 4.3.



Slika 4.12 Primena kinetičkog modela dva ravnotežna procesa (linije) na eksperimentalne podatke (simboli) za $C_0 = 100, 200$ i 300 mgCu dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tokom: a) 48 h; b) 1 h; (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)



Slika 4.13 Primena kinetičkog modela dva ravnotežna procesa (linije) na eksperimentalne podatke (simboli) za početnu koncentraciju od 300 mgCu dm^{-3} na $25, 35, 45$ i $55 \text{ }^\circ\text{C}$, tokom: a) 48 h; b) 1 h (eksperimentalni podaci na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ nisu mereni); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Tabela 4.3 Parametri kinetičkog modela dva ravnotežna procesa pri različitim početnim koncentracijama Cu(II), C_0 , i na različitim temperaturama

Temperatura (°C)	25			35	45	55
C_0 (mg dm ⁻³)	100	200	300		300	
K (-)	0,53	0,53	0,51	0,91	1,61	2,56
k_1 (g mmol ⁻¹ h ⁻¹)	29,6	22,1	21,9	21,7	19,2	18,1
$k_2' = k_2/k_3$ (g mmol ⁻¹)	3600	3546	2920	2503	834	300
$k_4 \cdot 10^2$ (h ⁻¹)	1,6	1,2	1,5	1,0	1,4	2,3

*Model je primenjen na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD < 15 %)

Treba napomenuti da je za $C_0 = 100 \text{ mgCu dm}^{-3}$, dobijeno nekoliko setova kinetičkih parametara u različitim opsezima koji su podjednako dobro opisali eksperimentalne podatke. Stoga, samo u ovom slučaju, odabran je set parametara (k_1 i k_2') tako da bude u okviru opsega parametara koji su dobijeni za ostale ispitivane eksperimentalne serije (tabela 4.3).

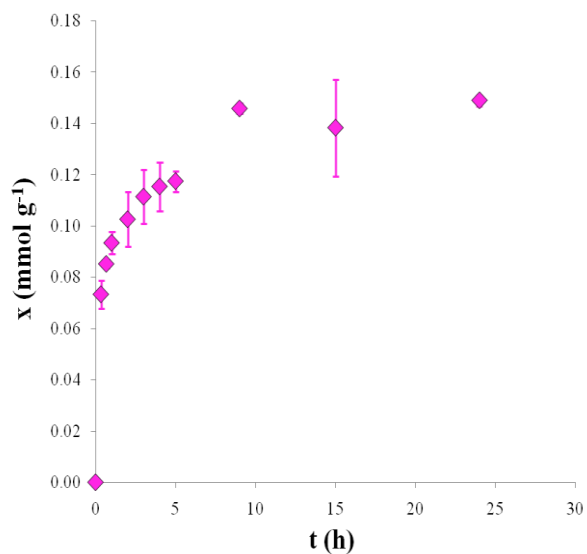
Pregledom dobijenih rezultata, može se primetiti da su vrednosti konstante ravnoteže približno iste na 25 °C ($K = 0,52 \pm 0,01$) i da vrednost konstante ravnoteže raste sa porastom temperature, što je i očekivano. Ovakvi rezultati ukazuju da brzine direktnih reakcija takođe rastu u većoj meri u odnosu na brzine suprotnih reakcija. Međutim, može se uočiti da je kinetička konstanta k_1 približno konstantna za sve ispitivane uslove tako da srednja vrednost iznosi $22,1 \pm 4,0 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (STD=18 %). Konstanta k_2' predstavlja odnos konstanti brzina vezivanja Na⁺ i Cu(II) za zeolit i pošto ova konstanta opada sa povećanjem temperature može se zaključiti da povećanje temperature najvećim delom vodi povećanju brzine vezivanja Cu(II), odnosno povećanju kinetičke konstante k_3 . Vrednost konstante k_2' pri promeni početne koncentracije Cu(II) u rastvoru ostaje približno konstantna i na 25 °C iznosi $3360 \pm 380 \text{ g mmol}^{-1}$. Na kraju, kinetička konstanta k_4 ostaje približno konstantna pri svim vrednostima početnih koncentracija i na svim ispitivanim temperaturama (tabela 4.3).

Može se zaključiti da je kinetički model dva ravnotežna procesa dobro opisao kinetiku adsorpcije $Cu(II)$ na NaCLI sa vrednostima kinetičkih konstanti koje su pokazale dosledne trendove na eksperimentalnim podacima dobijenim u ovom radu.

4.2.2 Adsorpcija $Mn(II)$

Kako bi se proverila primenljivost razvijenog kinetičkog modela ispitivana je brzina adsorpcije $Mn(II)$ na NaCLI iz rastvora početne koncentracije 300 mgMn dm^{-3} (odnosno $5,46 \text{ mmol dm}^{-3}$) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na slici 4.14 prikazani su eksperimentalni rezultati koncentracija adsorbovanog $Mn(II)$ na NaCLI, x , u zavisnosti od vremena.

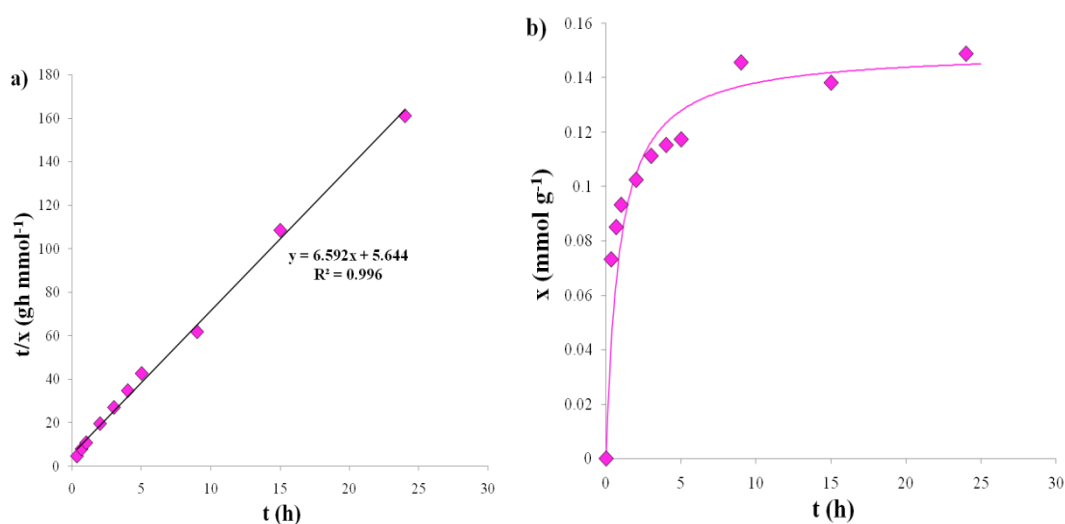
Sa slike 4.14 se uočava da proces adsorpcije pokazuje očekivani trend, odnosno da vrednost x raste sa povećanjem vremena adsorpcije.



Slika 4.14 Koncentracije $Mn(II)$ na zeolitu u zavisnosti od vremena adsorpcije za početnu koncentraciju 300 mgMn dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja)

4.2.2.1 Modelovanje kinetike adsorpcije

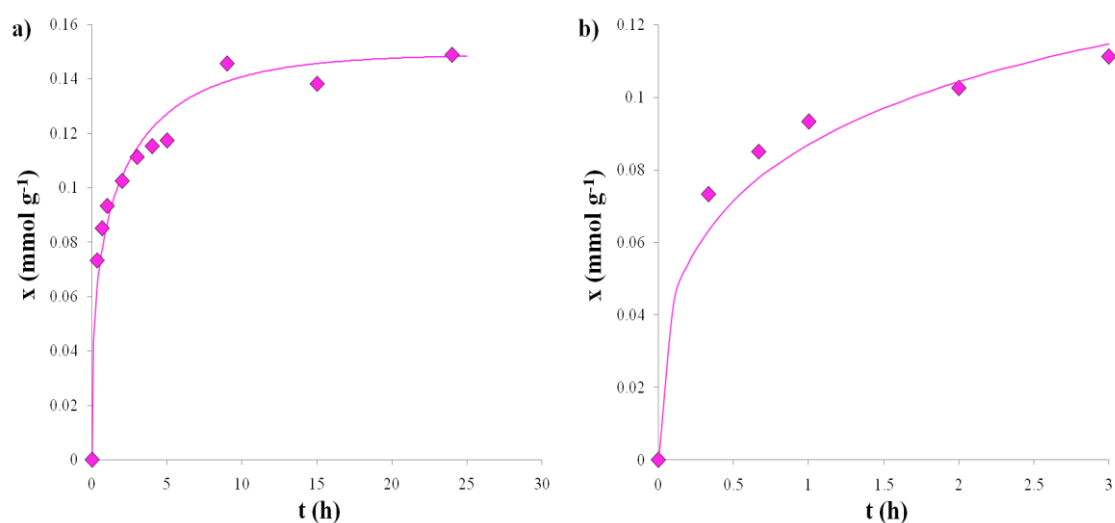
Na eksperimentalne rezultate je prvo primenjen model pseudo-drugog reda, a zatim i model kinetike dva ravnotežna procesa. Na slici 4.15a su prikazani rezultati primene jednačine (1.20) na eksperimentalne podatke i iz linearne zavisnosti t/x od t su određeni parametri modela pseudo-drugog reda, odnosno ravnotežna koncentracija adsorbovanog Mn(II) na NaCLI, $x_{e,L2} = 0,15 \text{ mmol g}^{-1}$, i konstanta brzine, $k_{L2} = 7,7 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Na slici 4.15b je prikazano predviđanje modela pseudo-drugog reda korišćenjem izračunatih kinetičkih parametara uporedo sa dobijenim eksperimentalnim vrednostima.



Slika 4.15 Primena modela kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke (simboli) za početnu koncentraciju 300 mgMn dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Mn(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Uočava se da je zavisnost t/x od t linearna (Slika 4.15a) i da se model pseudo-drugog reda dobro slaže sa eksperimentalnim podacima sa vrednošću korelacionog faktora od $R^2 = 0,996$. Relativno dobro slaganje je dobijeno i poređenjem predviđanja modela izračunatih na osnovu određenih parametara sa eksperimentalnim podacima (slika 4.15b).

Na eksperimentalne podatke je zatim primenjen model kinetike dva ravnotežna procesa, odnosno jednačina (4.40), numeričkim rešavanjem, korišćenjem MATLAB softverskog paketa. Pri tome su, eksperimentalno određene koncentracije adsorbovanog Mn(II) na NaCLI nakon 24 h usvojene kao ravnotežne vrednosti, x_e , i konstante K i K' su izračunate primenom jednačine (4.39). Ostali parametri modela, odnosno konstante k_1 i k_2' su određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja. Slika 4.16 prikazuje predviđanja ovog modela sa najmanjim odstupanjima u odnosu na eksperimentalne rezultate adsorpcije Mn(II) na NaCLI.



Slika 4.16 Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke (simboli), za početnu koncentraciju 300 mgMn dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$: a) tokom 24 h; b) početni period do 3 h (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Kao što se može videti, dobijeno je odlično slaganje sa eksperimentalnim podacima za čitavo vreme adsorpcije (STD = 5 %). Dobijene vrednosti parametra modela sumirane su u tabeli 4.4.

Tabela 4.4 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa pri $C_0 = 300 \text{ mgMn dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$

K	k_1	$k_2' = k_2/k_3$	$k_4 \cdot 10^2$
(-)	($\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	(g mmol^{-1})	(h^{-1})
0,039	24,0	14400	4,3

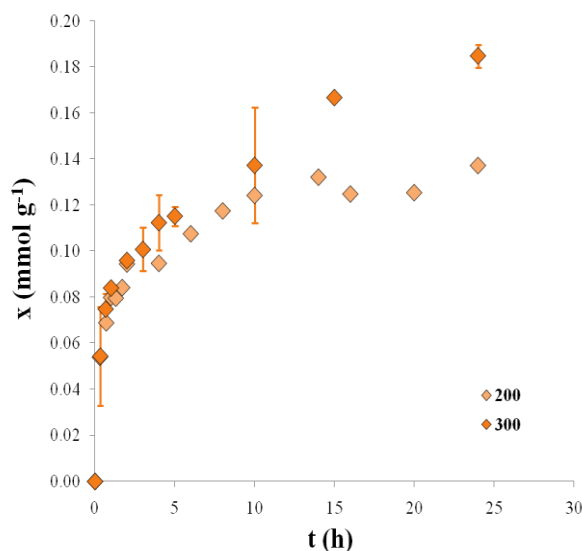
*Model je primenjen na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD = 6 %)

Poređenjem kinetičkih parametara za adsorpciju Mn(II) sa parametrima dobijenim u slučaju adsorpcije Cu(II) pri sličnoj početnoj koncentraciji jona u rastvoru ($5,46 \text{ mmolMn(II) dm}^{-3}$ i $4,72 \text{ mmolCu(II) dm}^{-3}$) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (tabele 4.4 i 4.3, redom) može se uočiti da je konstanta ravnoteže u slučaju Mn(II) za red veličine manja od konstante ravnoteže za Cu(II) što je u saglasnosti sa eksperimentalno određenim vrednostima x_e za Mn ($0,15 \text{ mmol g}^{-1}$) u odnosu na x_e za Cu ($0,25 \text{ mmol g}^{-1}$). Dobijena je približno ista vrednost konstante brzine otpuštanja Na^+ , k_1 , dok je konstanta k_2' oko četiri puta veća za Mn(II) u odnosu na Cu(II). Konstanta k_2' predstavlja količnik konstanti brzina vezivanja: Na^+ -jona (k_2) i Cu(II) (k_3) u zeolitu. S obzirom da je pokazano da je vrednost k_1 nezavisna od vrste katjona u rastvoru, može se pretpostaviti da ni vrednost k_2 ne zavisi od vrste katjona. Ovo ukazuje da su različite vrednosti k_2' posledica različitih vrednosti konstante k_3 . Stoga, vrednost k_2' koja je manja za Cu(II) ukazuje na brže vezivanje Cu(II) (veća vrednost k_3) nego Mn(II). Brže vezivanje Cu(II) u odnosu na Mn(II) na NaCLI bi se moglo objasniti time što je radijus hidratisanog katjona Cu(II) (419 pm) manji u odnosu na Mn(II) (438 pm) (Motsi i sar., 2011). Konstanta otpuštanja, k_4 , je nešto veća za Mn(II) u odnosu na Cu(II) što može značiti da je Mn(II) slabije vezan u zeolitnoj rešetki. Uzevši u obzir da je manja ravnotežna koncentracija dobijena za Mn(II) i da je radijus hidratisanog Mn(II) veći može se pretpostaviti da su ovi joni zauzeli lakše dostupna mesta u zeolitnoj rešetki u odnosu na Cu(II) tako da se i brže desorbuju.

4.2.3 Adsorpcija $Zn(II)$

Primenjivost novog kinetičkog modela je proverena i za slučaj adsorpcije $Zn(II)$ na NaCLI koja je ispitivana za početne koncentracije 200 i 300 $mgZn\ dm^{-3}$ (odnosno 3,06 i 4,59 $mmol\ dm^{-3}$, redom) na 25 °C. Na slici 4.17 su prikazani eksperimentalni rezultati koncentracija adsorbovanog $Zn(II)$ na NaCLI, x , u zavisnosti od vremena.

Sa slike 4.17 se uočava da proces adsorpcije pokazuje očekivani trend, odnosno da x raste sa povećanjem vremena adsorpcije, kao i sa povećanjem početne koncentracije $Zn(II)$.

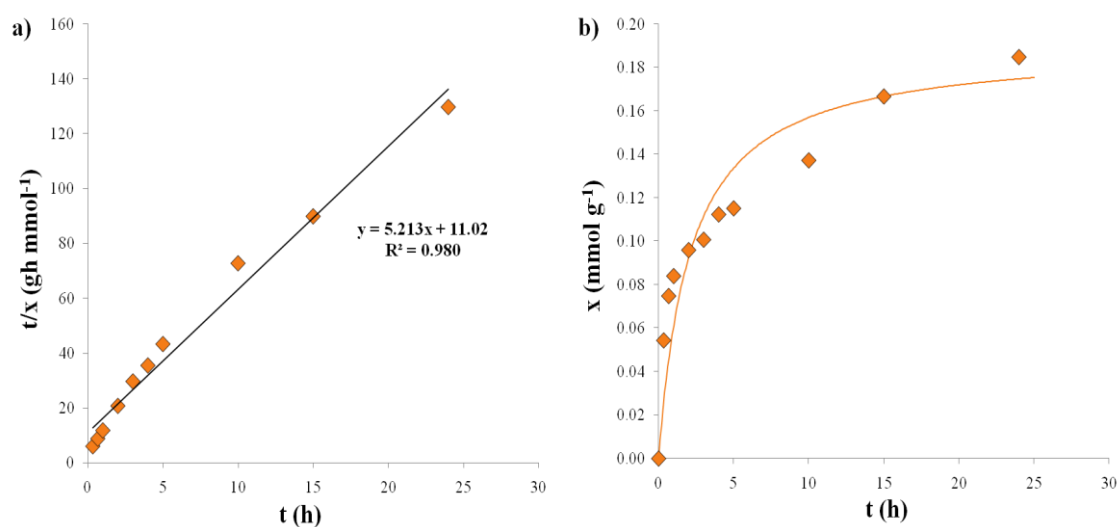


Slika 4.17 Koncentracija $Zn(II)$ na zeolitu u zavisnosti od vremena adsorpcije za rastvore početne koncentracije 200 i 300 $mgZn\ dm^{-3}$ na 25 °C (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja)

4.2.3.1 Modelovanje kinetike adsorpcije

Za modelovanje kinetike adsorpcije $Zn(II)$ na NaCLI korišćeni su eksperimentalni rezultati dobijeni za početnu koncentraciju 300 $mgZn\ dm^{-3}$, dok su eksperimentalni podaci za početnu koncentraciju 200 $mgZn\ dm^{-3}$ korišćeni za ispitivanje prediktivnih mogućnosti modela kinetike dva ravnotežna procesa. Ovi rezultati su prikazani u poglavlju 4.3.

Na eksperimentalne podatke je primenjen prvo model pseudo-drugog reda, a zatim i model kinetike dva ravnotežna procesa. Na slici 4.18a su prikazani rezultati primene jednačine (1.20) na eksperimentalne podatke i iz linearne zavisnosti t/x od t su određeni parametri modela, odnosno, $x_{e,L2} = 0,19 \text{ mmol g}^{-1}$ i $k_{L2} = 2,5 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Na slici 4.18b je prikazano predviđanje modela korišćenjem izračunatih kinetičkih parametara uporedo sa eksperimentalnim vrednostima.

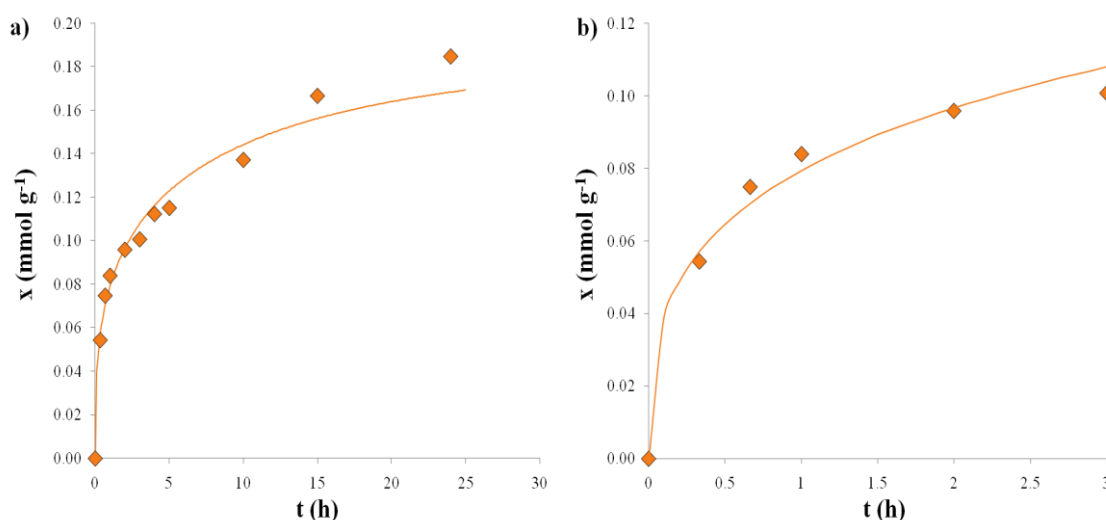


Slika 4.18 Primena kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgZn dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Zn(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Može se uočiti da je zavisnost t/x od t linearna (Slika 4.18a) sa manjom vrednošću korelacionog faktora od $R^2=0,980$ u odnosu na vrednosti dobijene za Cu(II) i Mn(II) što ukazuje na nešto slabije slaganje modela pseudo-drugog reda sa eksperimentalnim podacima kod adsorpcije Zn(II) . Ovo je potvrđeno i poređenjem predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima (slika 4.18b). Pored toga, i u ovom slučaju predviđanja modela značajno odstupaju od eksperimentalnih rezultata u toku početnog vremena.

Na eksperimentalne podatke je zatim primenjen model kinetike dva ravnotežna procesa, odnosno jednačina (4.40), numeričkim rešavanjem, korišćenjem MATLAB softverskog paketa. Pri tome su kao i u slučaju Cu(II) i Mn(II) , eksperimentalno

određene koncentracije adsorbovanog Zn(II) na NaCLI nakon vremena od 24 h, korišćene kao pretpostavljene ravnotežne vrednosti, x_e , i primenjene za izračunavanje ravnotežne konstante K i konstante K' primenom jednačine (4.39). Ostali parametri modela, odnosno konstante k_1 i k_2' su određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja. Slika 4.19 prikazuje predviđanja ovog modela sa najmanjim odstupanjima uz eksperimentalne rezultate adsorpcije Zn(II) na NaCLI.



Slika 4.19 Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgZn dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (simboli), tokom: a) 24 h; b) 3 h (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

I u ovom slučaju je dobijeno odlično slaganje predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima tokom čitavog vremena adsorpcije (STD = 5,5 %). Dobijene vrednosti parametra modela sumirane su u tabeli 4.5.

Tabela 4.5 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 300 \text{ mgZn dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$

K	k_1	$k_2' = k_2/k_3$	$k_4 \cdot 10^2$
(-)	($\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	(g mmol^{-1})	(h^{-1})
0,13	18,2	12800	1,1

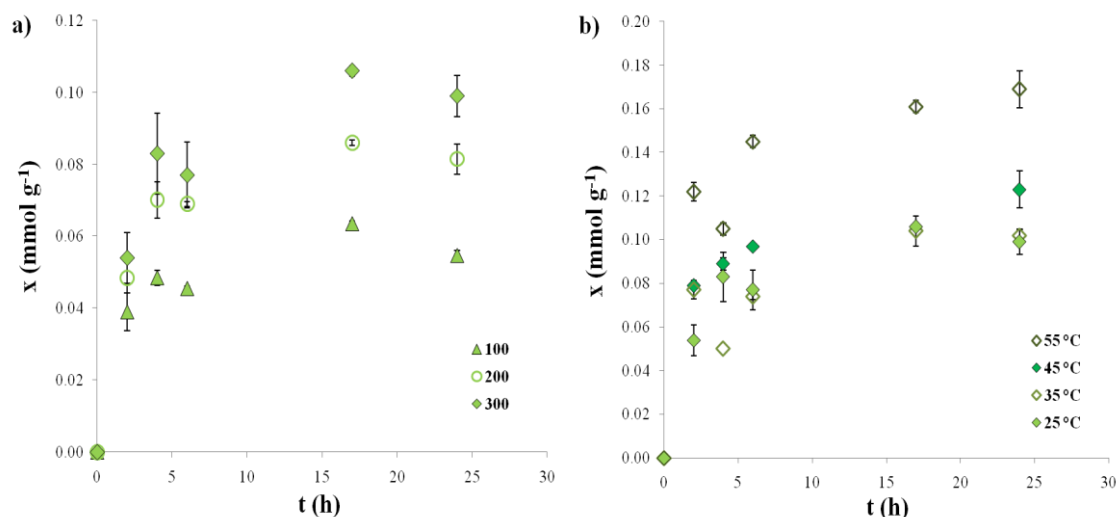
*Model je primenjen na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD = 9 %)

Poređenjem kinetičkih parametara za Zn(II) sa parametrima dobijenim za Cu(II) pri približno istoj početnoj koncentraciji u rastvoru ($4,59 \text{ mmolZn(II) dm}^{-3}$ i

4,72 mmolCu(II) dm⁻³) na 25 °C (tabele 4.5 i 4.3) može se uočiti da je konstanta ravnoteže za adsorpciju Zn(II) približno 4 puta manja od konstante ravnoteže Cu(II) što je u saglasnosti sa eksperimentalno određenim vrednostima x_e za Zn (0,19 mmol g⁻¹) u odnosu na x_e za Cu (0,25 mmol g⁻¹). I ovde je, kao i kod adsorpcije Cu(II), dobijena približno ista vrednost konstante brzine otpuštanja Na⁺, k_1 , dok je konstanta k_2' oko četiri puta veća za Zn(II) nego za Cu(II), slično kao kod Mn(II) (tabela 4.4). S obzirom da je $k_2' = k_2 / k_3$ i da je pretpostavljeno da je $k_2 = const$ (jer je $k_1 = const$) može se zaključiti da je brže vezivanje Cu(II) u odnosu na ova dva katjona. Ovaj rezultat se može objasniti manjim radijusom hidratisanog katjona Cu(II) (419 pm) u odnosu na radijus hidratisanog katjona Zn(II) (430 pm), (Motsi i sar., 2011). Konstanta otpuštanja Zn(II), k_4 , je približna konstanti otpuštanja Cu(II) u okviru eksperimentalne greške podataka.

4.2.4 Adsorpcija Ni(II)

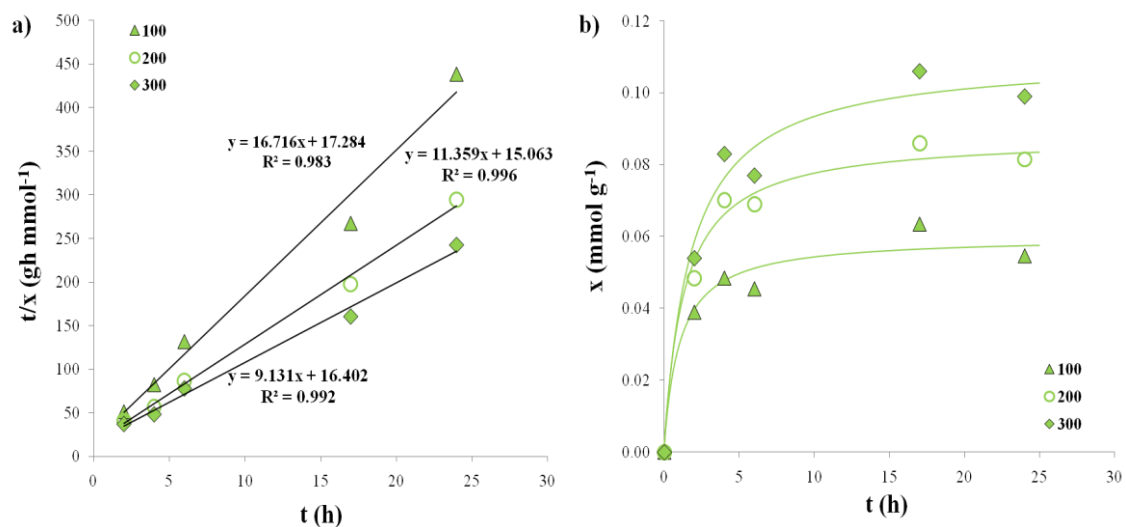
Kinetika adsorpcije Ni(II) na NaCLI ispitivana je za $C_0 = 100, 200$ i 300 mgNi dm⁻³ (odnosno: 1,70, 3,40 i 5,11 mmol dm⁻³) u opsegu temperatura od 25 °C do 55 °C. Na slici 4.20a prikazani su eksperimentalni rezultati koncentracija adsorbovanog Ni(II) na NaCLI, x , u zavisnosti od vremena za različite početne koncentracije Ni(II) u rastvoru na 25 °C, dok su na slici 4.20b prikazani eksperimentalni rezultati za početnu koncentraciju od 300 mgNi dm⁻³ na različitim temperaturama. Može se uočiti da sa povećanjem C_0 raste vrednost x (slika 4.20a), što je očekivano. Sličan trend je uočen i na ostalim ispitivanim temperaturama. Na slici 4.20b se uočava da su pri istoj početnoj koncentraciji Ni(II) u rastvoru dobijene približno iste vrednosti x na 25 i 35 °C, dok ove vrednosti dalje rastu sa porastom temperature.



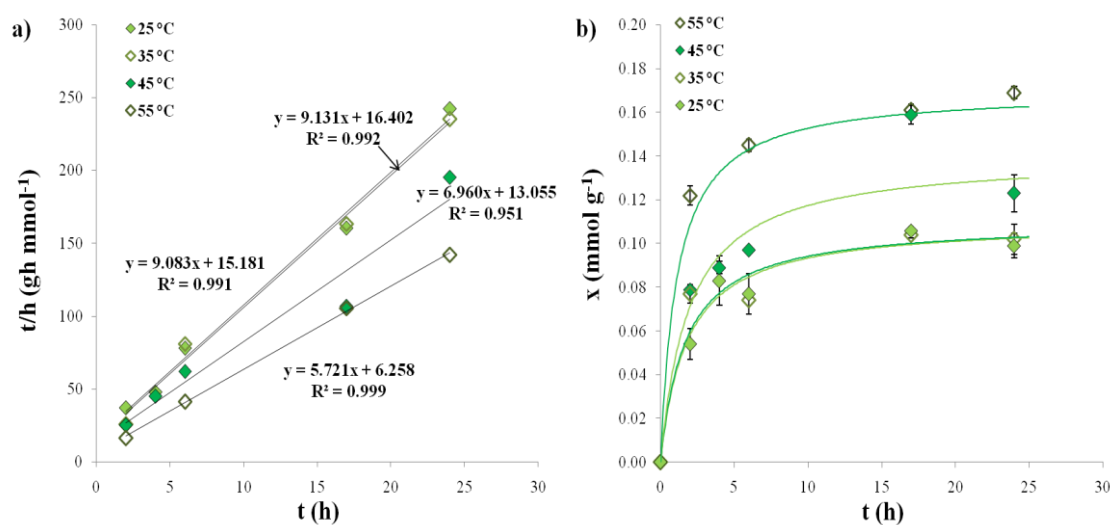
Slika 4.20 Koncentracija Ni(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena za: a) $C_0 = 100, 200$ i 300 mgNi dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$; b) $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ u temperaturnom opsegu $25 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja)

4.2.4.1 Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela pseudo-drugog reda

Na eksperimentalne podatke primenjen je prvo model pseudo-drugog reda (jednačina (1.20)) i iz linearne zavisnosti t/x od t su određeni parametri modela: $x_{e,L2}$ i k_{L2} . Ovi parametri su zatim korišćeni za izračunavanje predviđanja modela (jednačina (1.19)) i dobijene vrednosti su direktno poređene sa eksperimentalnim vrednostima. Na slici 4.21 je prikazana primena ovog modela na eksperimentalne podatke za različite početne koncentracije ($100 - 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dok slika 4.22 prikazuje primenu ovog modela na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ u temperaturnom opsegu od $25 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.21 Primena modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 100, 200$ i $300\ mgNi\ dm^{-3}$ na $25\ ^\circ C$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija $Ni(II)$ na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)



Slika 4.22 Primena modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300\ mgNi\ dm^{-3}$ u temperaturnom opsegu $25 - 55\ ^\circ C$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija $Ni(II)$ na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Sa slika 4.21a i 4.22a se može uočiti da su zavisnosti t/x od t linearne u svim prikazanim slučajevima, sa vrednostima korelacionog faktora u opsegu $0,951 < R^2 < 0,999$ koje ukazuju na dobro slaganje modela sa eksperimentalnim podacima. Ove zavisnosti su bile linearne i u ostalim ispitivanim serijama pri različitim početnim koncentracijama (100 i 200 mgNi dm^{-3}) i temperaturama (35 , 45 i $55 \text{ }^\circ\text{C}$) i ovde nisu posebno prikazane. Parametri modela su sumarno prikazani u tabeli 4.6. Predviđanja modela dobijenih iz izračunatih kinetičkih parametara su pokazala dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima (slike 4.21b i 4.22b).

Tabela 4.6 Parametri modela kinetike pseudo-drugog reda: k_{L2} i $x_{e,L2}$, kao i eksperimentalno određene ravnotežne vrednosti koncentracije Ni(II) na zeolitu, $x_{e,exp}$, za različite C_0 i različite temperature

Temperatura °C	C_0 (mg dm^{-3})	k_{L2}^{**} ($\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	$x_{e,L2}^{**}$ (mmol g^{-1})	$x_{e,exp}$ (mmol g^{-1})
25	100	16,2	0,060	0,055±0,001
	200	8,6	0,088	0,082±0,004
	300	5,1	0,110	0,099±0,006
35	100	8,6	0,074	0,070±0,001
	200	3,1	0,108	0,097±0,003
	300	5,4	0,110	0,102±0,003
45	100	3,9	0,100	0,087±0,004
	200	6,9	0,105	0,098±0,004
	300	3,7	0,144	0,123±0,008
55	100	2,9	0,126	0,110*
	200	3,4	0,179	0,173±0,001
	300	5,2	0,175	0,169±0,008

*Koncentracija adsorbovanog Ni(II) na NaCLI nakon 17 h

**Model je primenjen na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD < 9 %)

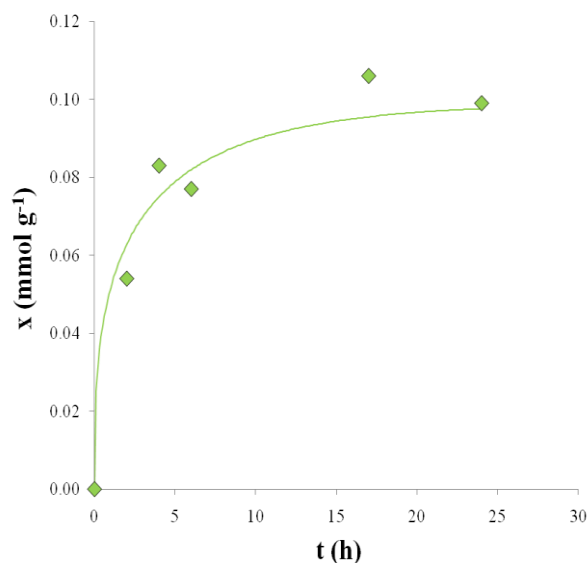
Može se uočiti da su $x_{e,L2}$ određene modelom približno iste kao eksperimentalno određene vrednosti i da rastu sa početnom koncentracijom ovih jona u rastvoru i sa temperaturom, što je i očekivano.

Međutim, iz tabele 4.6 uočava se variranje vrednosti konstanti brzina u zavisnosti od početne koncentracije $Ni(II)$ u rastvoru, kao i nedoslednost u pogledu zavisnosti konstante brzine od temperature.

4.2.4.2 Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela dva ravnotežna procesa

Model kinetike dva ravnotežna procesa je u sledećem koraku primenjen na iste eksperimentalne rezultate za početnu koncentraciju od 300 mgNi dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri tome je eksperimentalno određena koncentracija adsorbovanog $Ni(II)$ nakon 24 h (tabela 4.6), usvojena kao ravnotežna koncentracija, x_e , i korišćena za izračunavanje ravnotežne konstante K i konstante K' primenom jednačine (4.39). Model predstavljen jednačinom (4.40) je zatim rešen numerički, korišćenjem MATLAB softverskog paketa, pri čemu su parametri modela, konstante k_1 i k_2' određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja. Ostali eksperimentalni rezultati korišćeni su za ispitivanje prediktivnih mogućnosti modela. Opis je dat u poglavlju 4.3.

Slika 4.23 prikazuje predviđanja modela kinetike dva ravnotežna procesa i eksperimentalne podatke. Kao što se uočava, dobijeno je dobro slaganje predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima tokom čitavog vremena adsorpcije (STD = 8,8 %). Dobijene vrednosti parametra modela sumirane su u tabeli 4.7.



Slika 4.23 Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (simboli); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Tabela 4.7 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$

K	k_1	$k_2' = k_2/k_3$	$k_4 \cdot 10^2$
(-)	($\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	(g mmol^{-1})	(h^{-1})
0,0090	19,8	62600	3,5

*Model je primenjen na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD = 9 %)

Poređenjem kinetičkih parametara za adsorpciju Ni(II) sa parametrima dobijenim za adsorpciju Cu(II) pri sličnoj početnoj koncentraciji ($5,11 \text{ mmolNi(II) dm}^{-3}$ i $4,72 \text{ mmolCu(II) dm}^{-3}$) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (tabele 4.7 i 4.3) može se uočiti da je konstanta ravnoteže za adsorpciju Ni(II) za 2 reda veličine manja od konstante ravnoteže Cu(II) što je u saglasnosti sa eksperimentalno određenim vrednostima x_e za Ni(II) ($0,099 \text{ mmol g}^{-1}$) u odnosu na x_e za Cu ($0,25 \text{ mmol g}^{-1}$). Dobijena je približno ista vrednost konstante brzine desorpcije Na^+ , k_1 , dok je konstanta k_2' čak oko 19 puta veća za Ni(II) ukazujući na sporije vezivanje Ni(II) ($k_2' = k_2 / k_3$) u odnosu na Cu(II), kao i u odnosu na Mn(II) i Zn(II) (tabele 4.4 i 4.5, redom). Ovo se može objasniti manjim jonskim radijusom Ni(II) (69 pm), odnosno većim hidratiziranim radijusom, u odnosu na Cu(II) (80 pm) (Oter i Akcay, 2007). Konstanta otpuštanja, k_4 , je nešto veća za Ni(II) u

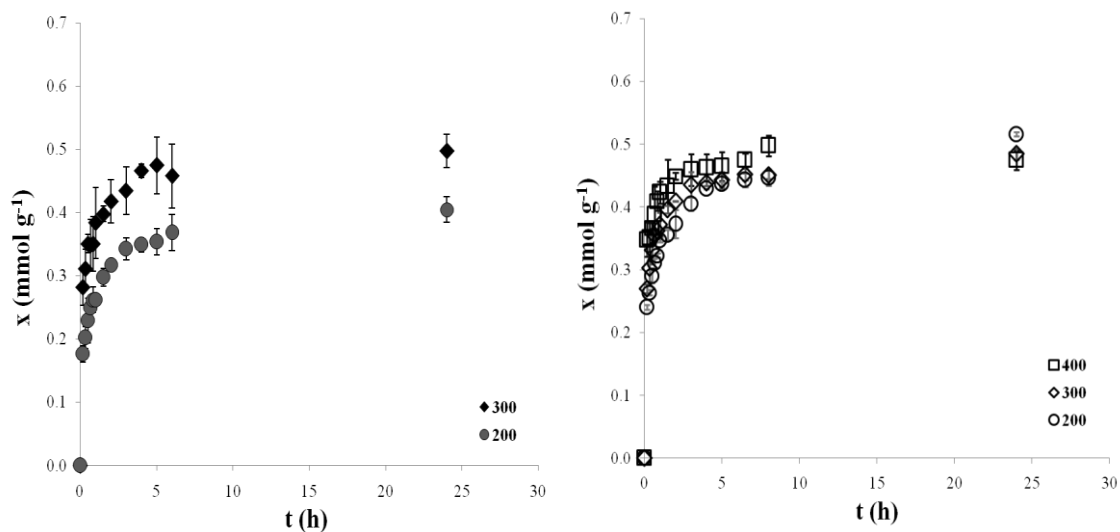
odnosu na Cu(II) što može značiti da je Ni(II) slabije vezan u zeolitnoj rešetki. Uzevši u obzir da je značajno manja ravnotežna koncentracija dobijena za Ni(II) i da je radijus hidratisanog Ni(II) veći može se pretpostaviti da su ovi joni zauzeli lakše dostupna mesta u zeolitnoj rešetki u odnosu na Cu(II) tako da se i brže desorbuju.

4.2.5 Adsorpcija Pb(II)

Kinetika adsorpcije Pb(II) na NaCLI ispitana je pri početnim koncentracijama 200, 300 i 400 mgPb dm⁻³ (odnosno, 0,97, 1,45 i 1,93 mmol dm⁻³, redom) u opsegu 25 – 55 °C.

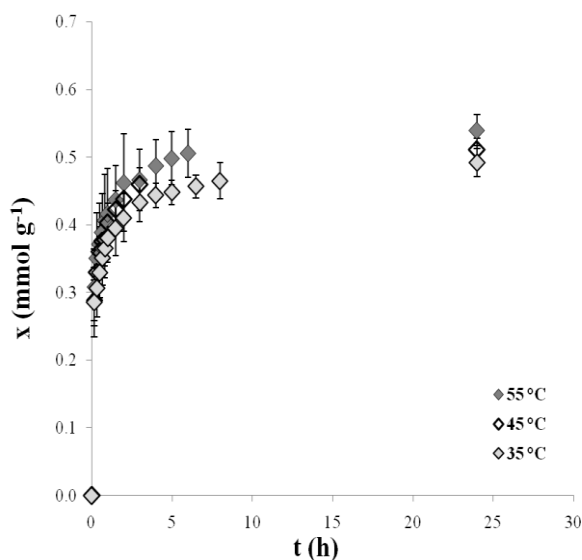
Na slici 4.24a prikazane su eksperimentalne vrednosti koncentracije adsorbovanog Pb(II) na NaCLI, x , u zavisnosti od vremena adsorpcije za $C_0 = 200$ i 300 mgPb dm⁻³ na 25 °C, a na slici 4.24b dobijene vrednosti za $C_0 = 200, 300$ i 400 mgPb dm⁻³ na 35 °C.

Uočavaju se različiti trendovi. Na 25 °C sa povećanjem početne koncentracije Pb(II) u rastvoru x raste, što je očekivano. Na 35 °C, početna koncentracija Pb(II) u rastvoru nema statistički značajnog uticaja na vrednost x (standardna devijacija podataka pri različitim početnim koncentracijama iznosi STD = 9 %). Sličan trend se uočava i na 45 i 55 °C (STD < 13 %), tako da ovi rezultati nisu zasebno prikazani.



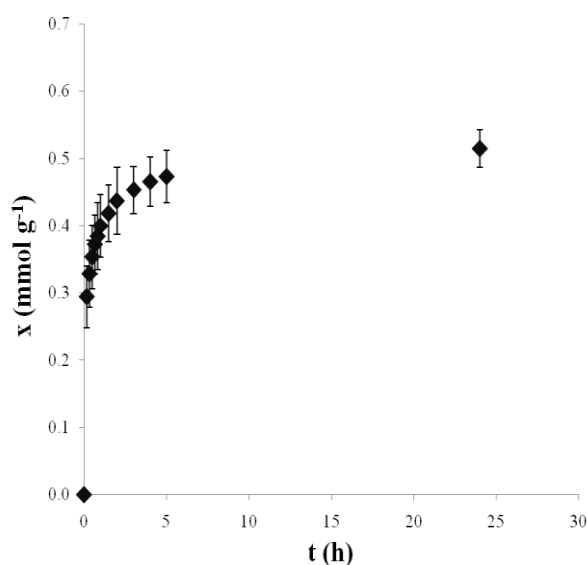
Slika 4.24 Koncentracija Pb(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena za $C_0 = 200, 300$ i 400 mgPb dm⁻³ na: a) 25 °C i b) 35 °C; (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja)

Na slici 4.25 prikazane su srednje vrednosti x dobijene iz celog opsega ispitivanih koncentracija na različitim temperaturama (35 – 55 °C).



Slika 4.25 Srednje vrednosti koncentracije Pb(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena dobijene iz opsega ispitivanih kocentracija (200 – 400 mgPb dm⁻³) i prikazane za 35 – 55 °C (eksperimentalni podaci predstavljaju srednje vrednosti šest merenja)

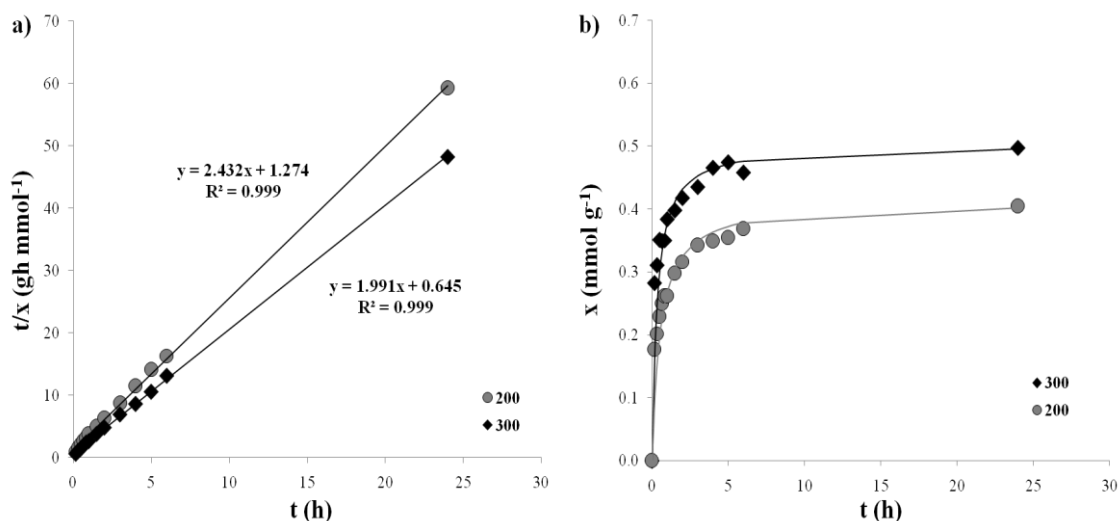
Sa slike se uočava da je zavisnost brzine adsorpcije od temperature u opsegu $35 - 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ mala, jer eksperimentalni podaci dobijeni iz iste početne koncentracije $\text{Pb}(II)$ na različitim temperaturama nisu statistički značajno različiti ($\text{STD} < 7\%$). Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da je adsorpcija $\text{Pb}(II)$ na NaCLI brz proces na koji na temperaturama većim od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, promena početne koncentracije ili promena temperature nema značajan uticaj. Stoga su, na slici 4.26 prikazane srednje vrednosti koncentracija $\text{Pb}(II)$ na NaCLI, x , svih ispitivanih početnih koncentracija ($200 - 400\text{ mgPb dm}^{-3}$) i temperatura ($35 - 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) u zavisnosti od vremena.



Slika 4.26 Srednje vrednosti koncentracije $\text{Pb}(II)$ na zeolitu u zavisnosti od vremena dobijene iz početnih koncentracija $200 - 400\text{ mgPb dm}^{-3}$ i na $35 - 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti 18 merenja)

4.2.5.1 Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela pseudo-drugog reda

Na eksperimentalne podatke dobijene na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ iz rastvora $C_0 = 200$ i 300 mgPb dm^{-3} (slika 4.24a) najpre je primenjen kinetički model pseudo-drugog reda (jednačina (1.20)) i iz linearne zavisnosti t/x od t (slika 4.27a) su određeni parametri modela: $x_{e,L2}$ i k_{L2} . Ovi parametri su zatim korišćeni za izračunavnje predviđanja modela (jednačina (1.19)) i dobijene vrednosti su direktno poređene sa eksperimentalnim vrednostima (slika 4.27b).



Slika 4.27 Primena modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 200$ i 300 mgPb dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Pb(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Sa slike 4.27a se može uočiti da je zavisnost t/x od t linearna u oba slučaja, sa vrednostima korelacionog faktora $R^2=0,999$ što ukazuje na odlično slaganje modela sa eksperimentalnim podacima. Dobijeni parametri modela su sumarno prikazani u tabeli 4.8. Dobro slaganje modela je potvrđeno i poređenjem predviđanja modela dobijenih na osnovu tih parametara sa eksperimentalnim podacima (slika 4.27b).

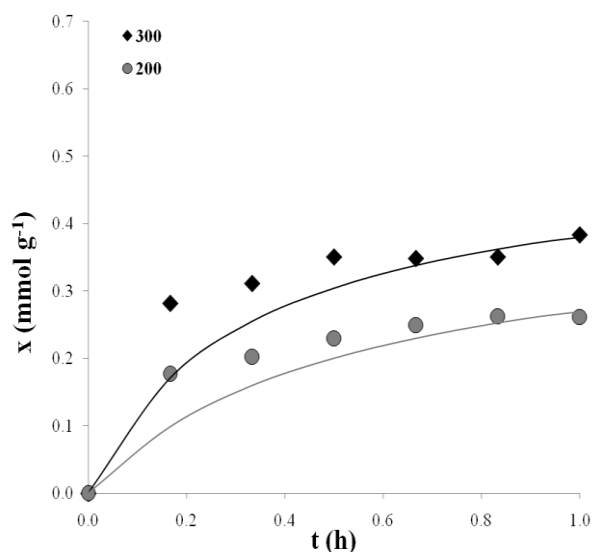
Može se uočiti da su vrednosti $x_{e,L2}$ određene modelom gotovo identične eksperimentalno određenim vrednostima i da rastu sa početnom koncentracijom, što je i očekivano. Vrednosti k_{L2} takođe rastu sa porastom početne koncentracije.

Tabela 4.8 Parametri modela pseudo-drugog reda: k_{L2} i $x_{e,L2}$, kao i eksperimentalno određene ravnotežne vrednosti koncentracije Pb(II) na zeolitu, $x_{e,exp}$, pri različitim C_0 , na $25 \text{ }^\circ\text{C}$

C_0 (mg dm^{-3})	25 $^\circ\text{C}$		
	$x_{e,exp}$ (mmol g^{-1})	$x_{e,L2}$ (mmol g^{-1})	k_{L2} ($\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)
200	$0,41 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$	$4,7 \pm 0,0$
300	$0,50 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,03$	$6,2 \pm 0,9$

Međutim, i ovde je uočeno neslaganje predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima u početnom periodu adsorpcije (1 h). Na slici 4.28, prikazane su eksperimentalne vrednosti i predviđanja modela u prvih sat vremena.

Neslaganje modela sa eksperimentalnim podacima moglo bi se pripisati značajnoj promeni početne koncentracije u toku vremena što ne odgovara početnoj pretpostavci modela. Koncentracija $Pb(II)$ u rastvoru u prvih sat vremena se snižava za ~ 35 %, dok posle 24 h iznosi ~ 50 % od C_0 .

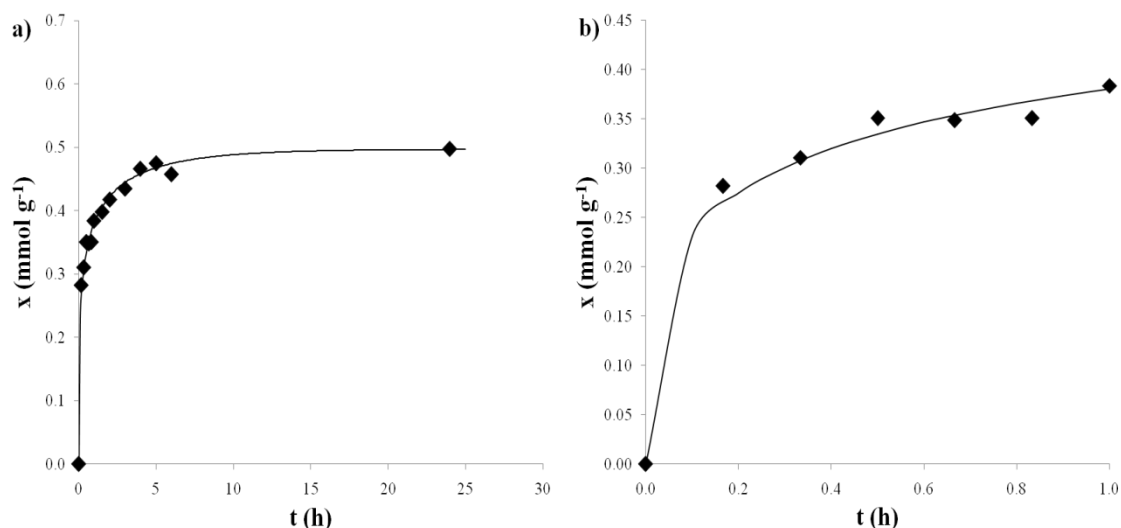


Slika 4.28 Eksperimentalni podaci (simboli) i predviđanja modela kinetike pseudo-drugog reda (linije) u prvih sat vremena za $C_0 = 200$ i 300 mgPb dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije su izostavljene sa grafika radi preglednosti)

4.2.5.2 Modelovanje kinetike adsorpcije primenom modela dva ravnotežna procesa

Za modelovanje su korišćeni eksperimentalni podaci za $C_0 = 300 \text{ mgPb dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 4.24a). Pri tome je kao i u slučaju adsorpcije $Cu(II)$, eksperimentalno određena koncentracija adsorbovanog $Pb(II)$ na NaCLI nakon 24 h, korišćena kao pretpostavljena ravnotežna vrednost, x_e , za izračunavanje konstante ravnoteže K i konstante K' primenom jednačine (4.39). Ostali parametri modela, odnosno konstante k_1 i k_2' su određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja. Slika 4.29 prikazuje

predviđanja ovog modela sa najmanjim odstupanjima uz eksperimentalne rezultate. Pri tome je posebno prikazano predviđanje modela u početnom periodu adsorpcije do 1 h (slika 4.29b). Kao što se može zapaziti, dobijena su odlična slaganja predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima tokom celokupnog vremena adsorpcije (STD = 2,4 %). Dobijene vrednosti parametra modela sumirane su u tabeli 4.9.



Slika 4.29 Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgPb dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom: a) 24 h; b) 1 h (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije su izostavljene sa grafika radi preglednosti)

Tabela 4.9 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 300 \text{ mgPb dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$

K	k_1	$k_2' = k_2/k_3$	$k_4 \cdot 10^2$
(-)	($\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	(g mmol^{-1})	(h^{-1})
16,4	22,3	80	1,7

*Model je primenjen na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD = 9 %)

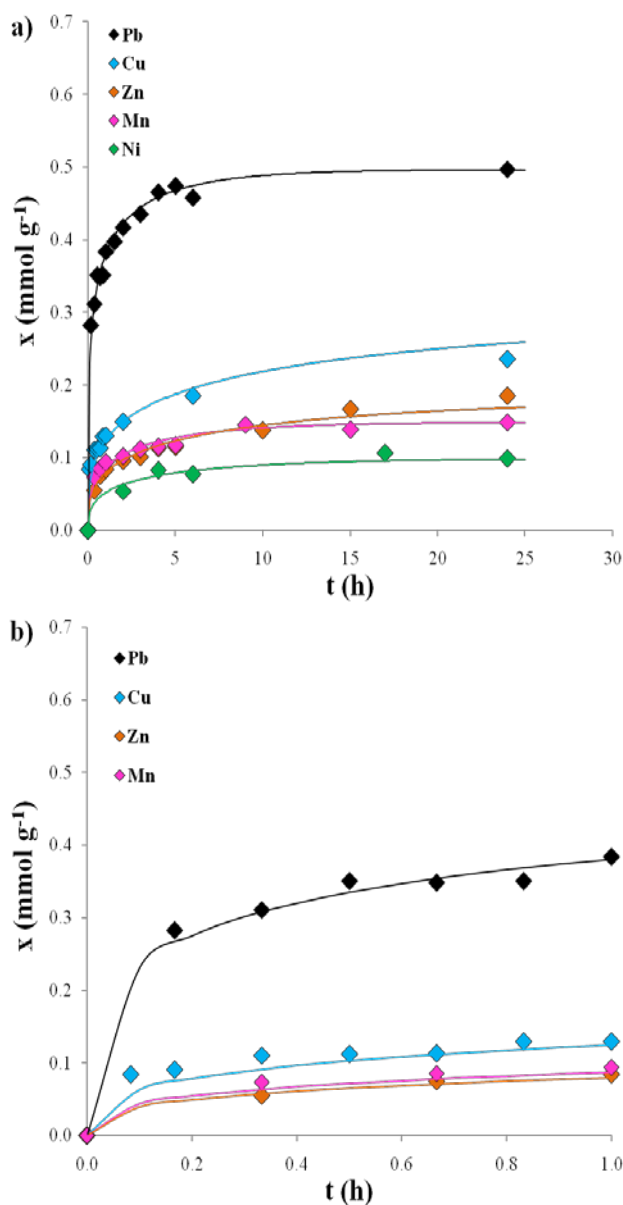
Poređenjem kinetičkih parametara dobijenih za Pb(II) sa parametrima dobijenim za Cu(II) pri sličnoj početnoj koncentraciji ($1,45 \text{ mmolPb(II) dm}^{-3}$ i $1,57 \text{ mmolCu(II) dm}^{-3}$) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (tabele 4.9 i 4.3) može se uočiti da je vrednost konstante ravnoteže za adsorpciju Pb(II) oko 30 puta veća u odnosu na Cu(II) što je u saglasnosti sa eksperimentalno određenim vrednostima x_e za Pb(II) ($0,50 \text{ mmol g}^{-1}$) u odnosu na x_e za Cu ($0,14 \text{ mmol g}^{-1}$). Dobijena je približno ista vrednost konstante brzine otpuštanja Na^+ , k_1 , dok je konstanta k_2' oko 42 puta manja za Pb(II) ukazujući na brže

vezivanje $Pb(II)$ ($k_2' = k_2 / k_3$) u odnosu na $Cu(II)$, ali i brže vezivanje u odnosu na $Mn(II)$, $Zn(II)$ i $Ni(II)$ (tabele 4.4, 4.5 i 4.7, redom). Ovo se može objasniti manjim radijusom hidratisanog katjona $Pb(II)$ (401 pm), u odnosu na $Cu(II)$ (419 pm) i ostale navedene katjone (Oter i Akcay, 2007). Najzad, konstanta otpuštanja $Pb(II)$, k_4 , je približno ista kao za $Cu(II)$.

4.3 Validacija kinetičkog modela dva ravnotežna procesa

U prethodnom delu (*poglavlje 4.1.2, str. 75*) razvijen je model kinetike dva ravnotežna procesa i primenjen na adsorpciju Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) na NaClI (*poglavlja 4.2.1.4, 4.2.2.1, 4.2.3.1, 4.2.4.2, 4.2.5.2*). Pokazano je da model odlično predviđa koncentracije adsorbovanih jona na NaClI za sve ispitivane koncentracije rastvora i temperature (25 – 55 °C) sa zadovoljavajućim vrednostima standardnih devijacija $STD < 11 \%$.

Na slici 4.30 prikazane su sumarno vrednosti koncentracija M(II) na NaClI, x , za sve ispitivane katjone metala dobijene eksperimentalno i predviđanjima modela u toku 24 h za $C_0 = 300 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na 25 °C, dok su u tabeli 4.10 sumarno prikazani dobijeni parametri modela. Pri tome treba napomenuti da su molske koncentracije imale sličnu vrednost ($4,97 \pm 0,39 \text{ mmol dm}^{-3}$) osim kod Pb(II) koja je bila značajno niža u iznosu od $1,45 \text{ mmolPb dm}^{-3}$. Uz to, kod adsorpcije Cu(II) na NaClI, za rešavanje modela su korišćene srednje vrednosti k_1 i k_4 dobijene iz celokupnog opsega ispitivanih početnih koncentracija na različitim temperaturama, i srednje vrednosti K i k_2 dobijene pri različitim početnim koncentracijama Cu(II) u rastvoru na 25 °C.



Slika 4.30 Sumarni prikaz primene modela kinetike dva ravnotežna procesa (linije) na eksperimentalne podatke (simboli) za adsorpciju Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) na NaClI za $C_0 = 300 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom: a) 24 h; b) 1 h (eksperimentalni podaci kod adsorpcije Ni(II) nisu mereni); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Tabela 4.10 Sumarni prikaz parametara modela kinetike dva ravnotežna procesa za adsorpciju Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) na NaCLI za $C_0 = 300 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$

	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Pb(II)
$K (-)$	0,52	0,039	0,13	0,009	16,4
$k_1 (\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1})$	22,1	24,0	18,2	19,8	22,3
$k_2' = k_2/k_3$ (g mmol^{-1})	3400	14400	12800	62600	80
$k_4 \cdot 10^2$ (h^{-1})	1,5	4,3	1,1	3,5	1,7
$r_H (\text{pm})$					
	419**	438**	430**	–	401***

*Model je primenjen na srednje vrednosti eksperimentalnih podataka (STD < 15 %)

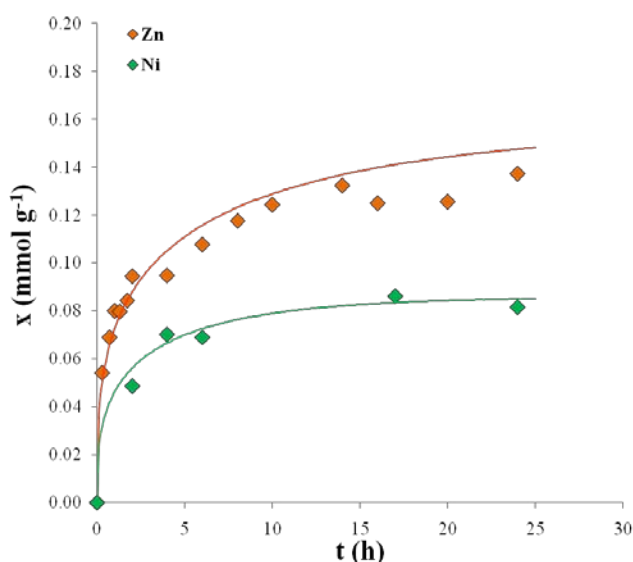
Motsi i sar., 2011 i *Oter i Akcay, 2007

Kao što se može primetiti, kinetička konstanta otpuštanja Na^+ -jona, k_1 , je približno konstantna za sve ispitivane metale i iznosi $21,7 \pm 3,4 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, na osnovu čega se može zaključiti da vrednost ove konstante ne zavisi od vrste katjona koji se vezuje za NaCLI (tabela 4.10). Sa druge strane, na osnovu vrednosti konstante k_2' zapaža se sledeći trend: $\text{Pb(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} \approx \text{Mn(II)} < \text{Ni(II)}$. Kako je konstanta k_2' obrnuto proporcionalna konstanti vezivanja jona, k_3 , može se zaključiti da se najbrže vezuje Pb(II), a najsporije Ni(II). Brzina vezivanja Zn(II) i Mn(II) je približno ista, što se uočava na osnovu srednje vrednosti konstante $k_2' = 13600 \pm 1131 \text{ g mmol}^{-1}$. Brzine vezivanja ispitivanih katjona se mogu objasniti i na osnovu vrednosti njihovih hidratiranih radijusa, r_H , (tabela 4.10). Najmanji hidratirani radijus ima Pb(II) i samim tim najlakše prolazi kroz otvore kanala i pora zeolita i najbrže se izmenjuje. Sa druge strane, najsporije vezivanje Ni(II) za zeolit u odnosu na ispitivane katjone može se objasniti najvećim hidratiranim radijusom ovog jona (najmanji jonski radijus: $r(\text{Ni(II)}) = 69 \text{ pm}$, dok je $r(\text{Pb(II)}) = 121 \text{ pm}$, Panayotova i Velikov, 2002). Hidratirani radijusi Mn(II) i Zn(II) su slične veličine, pa je i brzina vezivanja ovih jona približno ista. Brže vezivanje Cu(II) za zeolit u odnosu na Mn(II), Zn(II) i Ni(II) objašnjava se njegovim najmanjim hidratiranim radijusom (tabela 4.10). Na kraju, konstanta

otpuštanja jona, k_4 , pokazuje izvesnu zavisnost od vrste katjona u rastvoru, pri čemu je približno ista za Cu(II), Zn(II) i Pb(II), dok je nešto veća za Mn(II) i Ni(II) (tabela 4.10).

U sledećem koraku, kako bi se ispitale prediktivne mogućnosti modela kinetike dva ravnotežna procesa, izvršena su predviđanja brzina adsorpcije Zn(II) i Ni(II) za $C_0 = 200 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i dobijeni rezultati su upoređeni sa eksperimentalnim podacima. Kinetičke konstante (K , k_2' i k_4) su unapred definisane na osnovu prethodnih rezultata modelovanja (tabela 4.10). Pri tome je pri modelovanju jona korišćena srednja vrednost konstante otpuštanja Na^+ , $k_1 = 21,7 \text{ g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$. Predikcije modela uporedno sa eksperimentalnim podacima su predstavljene na slici 4.31.

Kao što se može zapaziti (slika 4.31), predviđanja modela ponovo pokazuju odlična slaganja sa eksperimentalnim podacima ($\text{STD} \approx 6,5 \%$).



Slika 4.31 Predviđanja modela kinetike dva ravnotežna procesa (linije) sa unapred utvrđenim vrednostima kinetičkih parametara modela u poređenju sa eksperimentalnim podacima (simboli) za Zn(II) i Ni(II) na NaCLI za $C_0 = 200 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h; (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

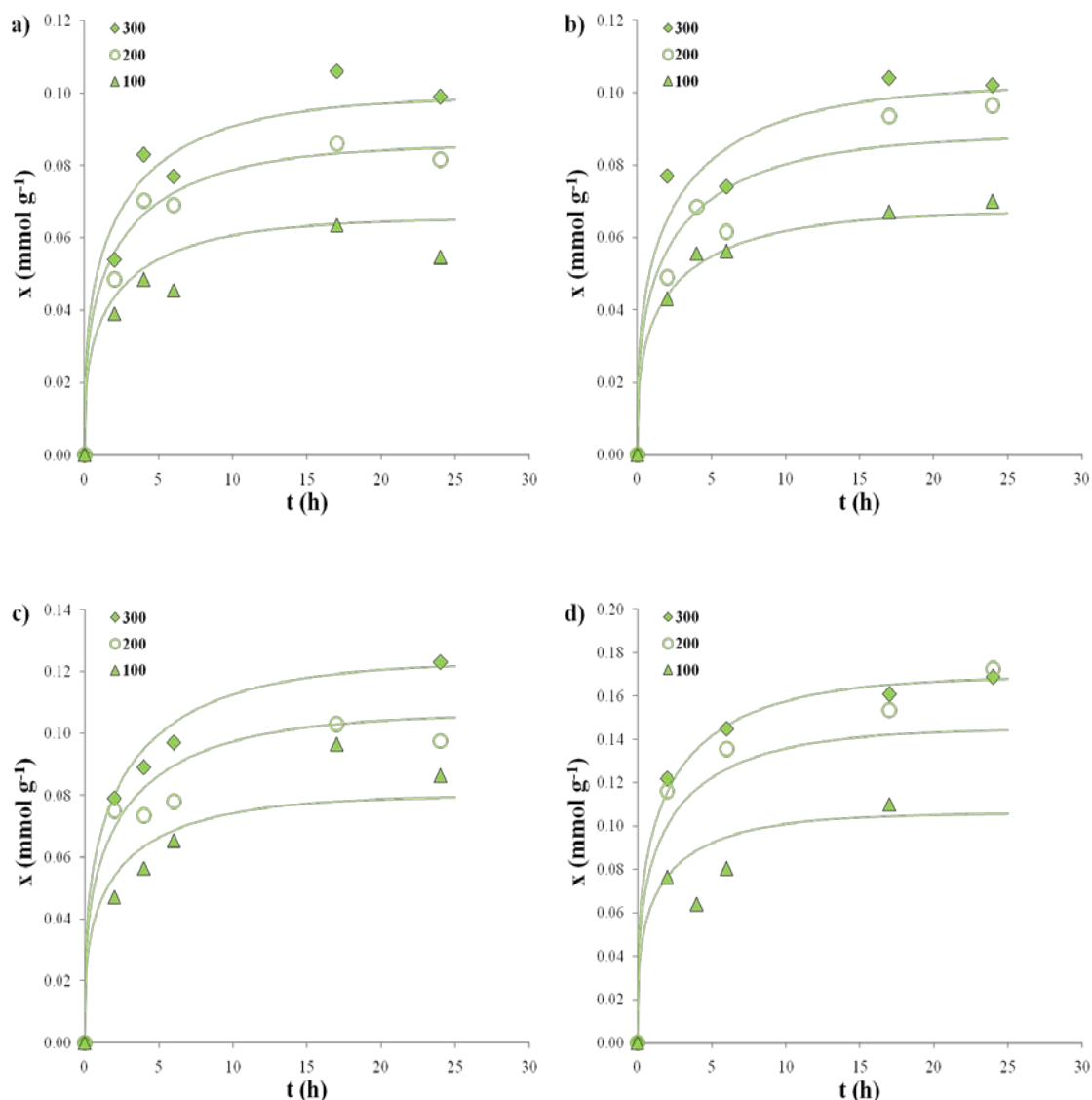
Na kraju, ispitivane su prediktivne mogućnosti modela kinetike dva ravnotežna procesa kod adsorpcije Ni(II) na NaCLI i za $C_0 = 100 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i za $C_0 = 100 - 300 \text{ mgNi(II) dm}^{-3}$ na $35, 45$ i $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri tome, u svim ispitivanim

slučajevima je korišćena srednja vrednost konstante otpuštanja Na^+ , $k_1 = 21,7 \text{ g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$, dok je kinetička konstanta, k_4 , unapred definisana na osnovu prethodnih rezultata modelovanja za Ni(II) ($k_4 = 3,5 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, tabela 4.10). Eksperimentalno određene koncentracije adsorbovanog Ni(II) na NaCLI nakon 24 h za $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na različitim temperaturama (tabela 4.6) su usvojene kao ravnotežne koncentracije, x_e , i korišćene za izračunavanje ravnotežne konstante K i konstante K' primenom jednačine (4.39). Vrednosti ravnotežnih konstanti su zatim usvojene za sve početne koncentracije Ni(II) u rastvoru na određenoj temperaturi i menjale su se samo sa promenom temperature. Dalje, konstante k_2' na različitim temperaturama su izračunate iz K primenom jednačine (4.39). Svi parametri modela sumirani su u tabeli 4.11, dok su predviđanja modela za različite C_0 i temperature u poređenju sa eksperimentalnim podacima prikazani na slici 4.32.

Tabela 4.11 Unapred utvrđeni parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 100 - 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na različitim temperaturama; vrednost konstante otpuštanja Na^+ , $k_1 = 21,7 \text{ g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$, i vrednost konstante otpuštanja Cu(II) , $k_4 = 3,5 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$

Temperatura (°)	25	35	45	55
K (-)	0,009	0,010	0,020	0,072
$k_2' = k_2/k_3$ (g mmol^{-1})	62600	61676	30665	8545

*Model je primenjen na srednje vrednosti eksperimentalnih podataka (STD < 9 %)



Slika 4.32 Predviđanja modela kinetike dva ravnotežna procesa (linije) sa unapred utvrđenim vrednostima parametara modela u poređenju sa eksperimentalnim podacima (simboli) za $C_0 = 100, 200$ i 300 mgNi dm^{-3} na: a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$; b) $35 \text{ }^\circ\text{C}$; c) $45 \text{ }^\circ\text{C}$ i d) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

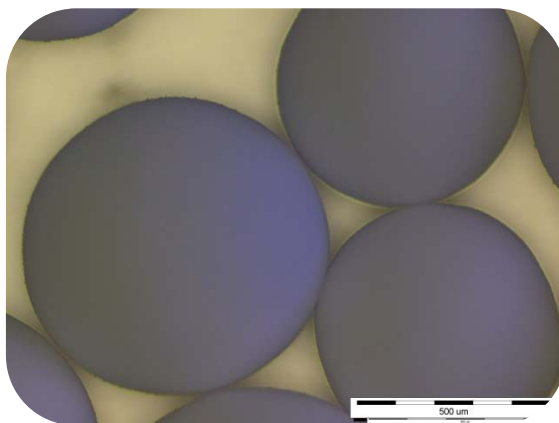
Sa slike 4.32 se zapaža da su ponovo dobijena dobra slaganja predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima u svim ispitivanim uslovima ($2,4 \% < \text{STD} < 15,2 \%$). Treba napomenuti da je broj eksperimentalnih tačaka u eksperimentima sa Ni(II) relativno mali da bi sa sigurnošću mogao da se usvoji odgovarajući kinetički model.

Uzevši u obzir sve dobijene rezultate (slika 4.30), kao i rezultate predviđanja modela (slike 4.31 i 4.32) može se zaključiti da je kinetički model dva ravnotežna procesa dobro opisao proces jonske izmene u prirodnom zeolitu gde kinetičke konstante zavise samo od temperature i pokazuju očekivani trend rasta sa temperaturom. Pokazano je da pouzdana predviđanja modela mogu biti izračunata na osnovu samo jednog eksperimentalnog parametra, odnosno na osnovu vrednosti ravnotežne koncentracije adsorbovanog jona metala na zeolitu.

4.4 Ispitivanje adsorpcije M(II) na zeolitu A u sudu sa mešanjem

4.4.1. Karakterizacija zeolita

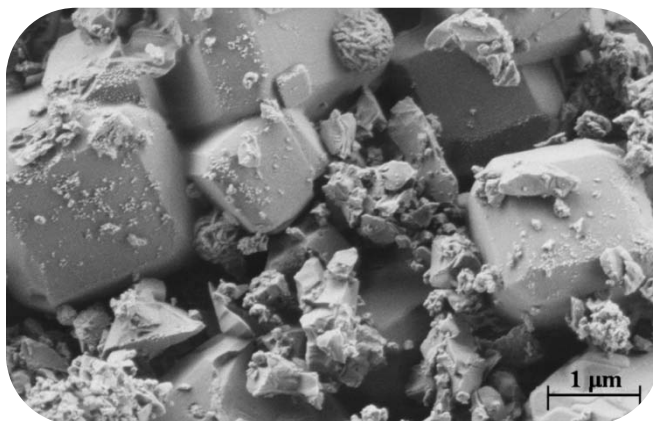
U ovom radu korišćen je zeolit 4A u obliku kuglica (slika 4.33) u dve veličine, koje su obeležene kao velike (VK) i male kuglice (MK).



Slika 4.33 Mikrofotografija malih kuglica zeolita 4A (MK)

Srednje vrednosti prečnika VK i MK određenih sa mikrofotografija iznosile su $2,2 \pm 0,6$ i $0,71 \pm 0,07$ mm, redom. Srednje vrednosti gustina suvih i vlažnih kuglica određenih piknometrom iznosile su 1612 ± 134 kg m⁻³ i 1468 ± 28 kg m⁻³ za VK, redom, dok su ove vrednosti za MK bile 1466 ± 40 kg m⁻³ i 1397 ± 40 kg m⁻³. Za obe frakcije kuglica, udeo apsorbovane vode određen je standardnom procedurom (opis dat u poglavlju 3.7.2) i iznosio je približno 18 %.

Na slici 4.34 prikazana je SEM-fotografija jedne raspuknute kuglice. Uočavaju se kristali u obliku zarubljene kocke, sa ivicom dužine oko 1 μm što ukazuje na dobru kristaliničnost zeolita A.



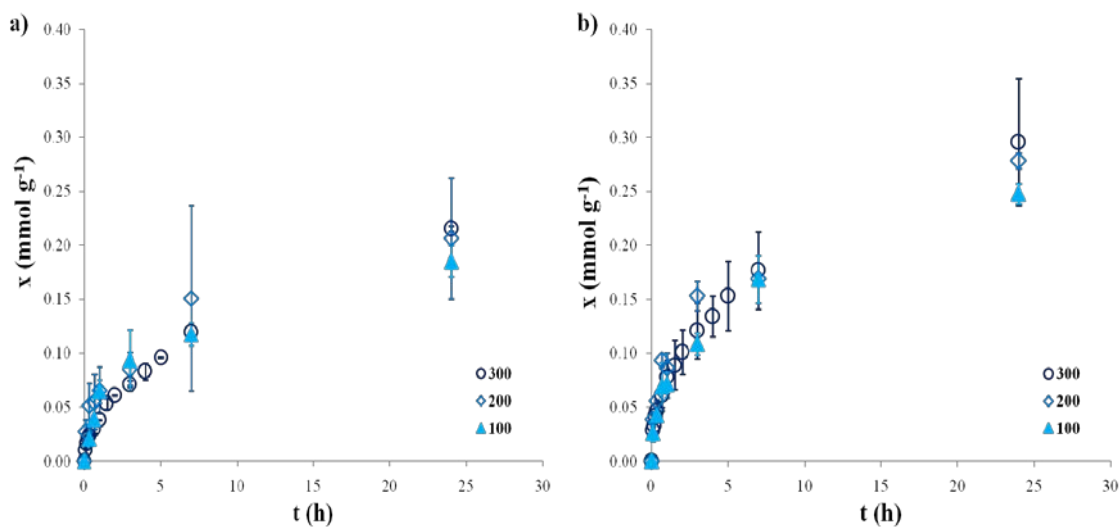
Slika 4.34 SEM-fotografija površine raspuknute kuglice

4.4.2 Adsorpcija Cu(II)

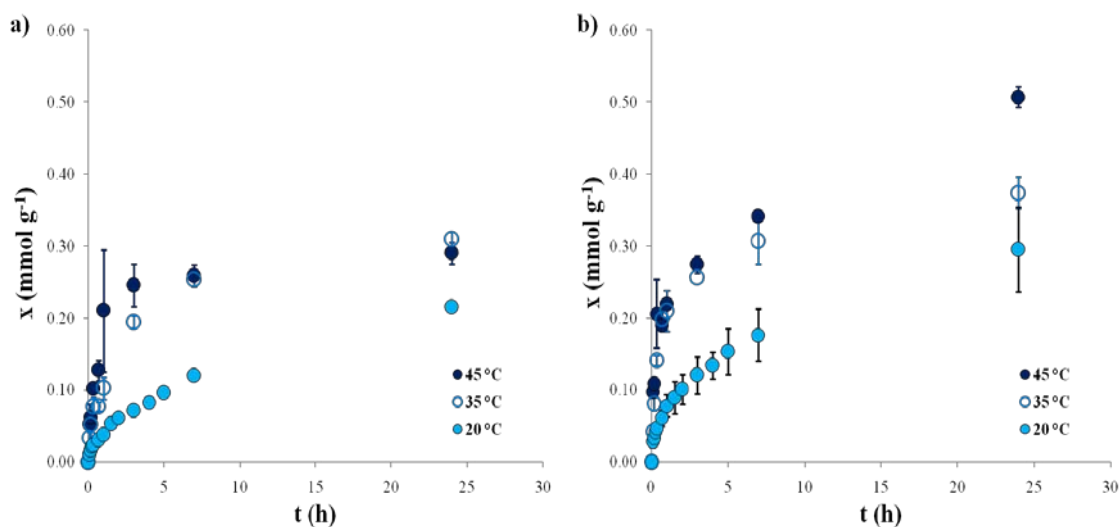
Kinetika adsorpcije Cu(II) ispitivana je korišćenjem obe veličine kuglica, VK i MK, u rastvoru koncentracija od 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³ (odnosno 1,57, 3,15 i 4,72 mmol dm⁻³, redom) na 20, 35 i 45 °C.

Tokom svih eksperimenata vrednost pH se praktično nije menjala (početne vrednosti 4,8 ± 0,1, i 5,0 ± 0,1 nakon 24 h).

Na slici 4.35 prikazane su eksperimentalne vrednosti koncentracije Cu(II) na zeolitu A, x , u zavisnosti od vremena za različite vrednosti C_0 na 20 °C. Na slici 4.36 prikazane su eksperimentalne vrednosti za $C_0 = 300$ mgCu dm⁻³ na različitim temperaturama.



Slika 4.35 Koncentracija Cu(II) na zeolitu A, x , u zavisnosti od vremena za $C_0 = 100$, 200 i 300 mgCu dm⁻³ na 20 °C: a) velike kuglice; b) male kuglice (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja)



Slika 4.36 Koncentracija Cu(II) na zeolitu A, x , u zavisnosti od vremena za $C_0 = 300$ mgCu dm⁻³ na 20, 35 i 45 °C: a) velike kuglice; b) male kuglice (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja)

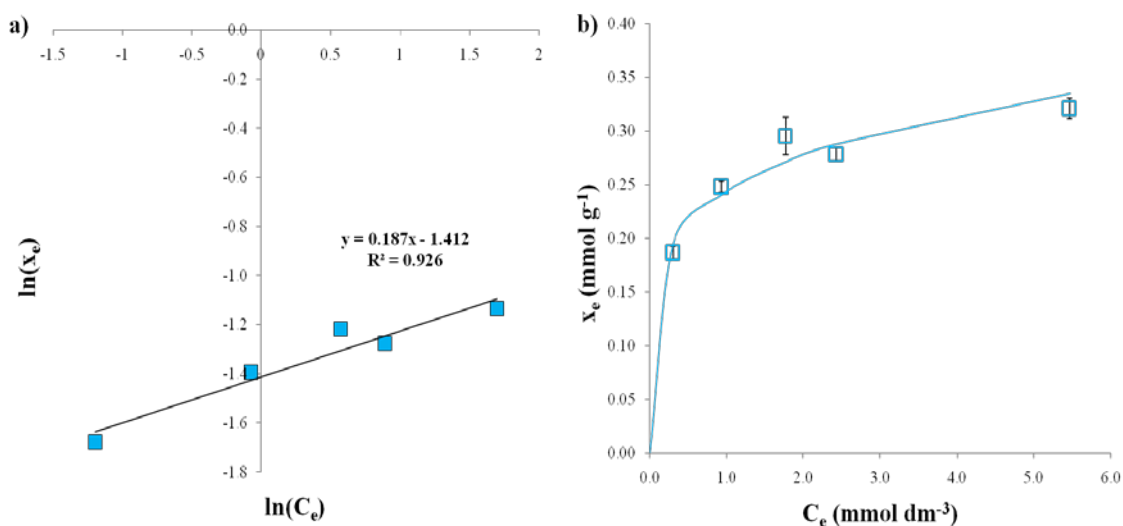
Slika 4.35 pokazuje da sa povećanjem početne koncentracije Cu(II), vrednosti x za obe ispitivane frakcije ostaju približno iste i ne pokazuje značajne razlike tokom trajanja eksperimenta, što ukazuje da je unutrašnja difuzija verovatno limitirajući korak u ovom procesu. Na slici 4.36 se zapaža da x za obe ispitivane frakcije raste sa povećanjem temperature, što je očekivano. Sa slika 4.35 i 4.36 može se primetiti da je u

svim ispitivanim slučajevim pri istoj C_0 ili temperaturi vrednost x veća za MK u odnosu na VK.

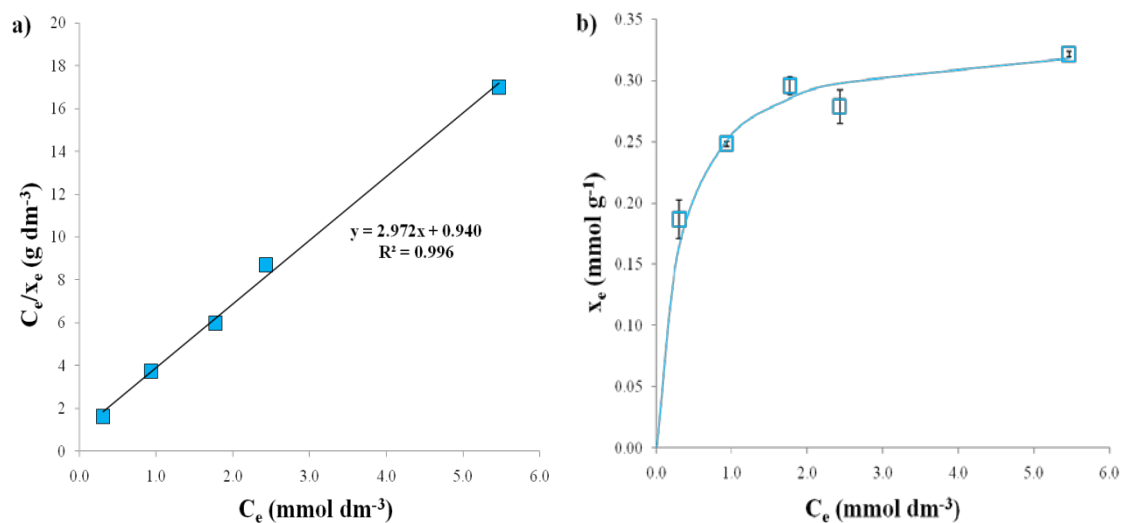
4.4.2.1 Određivanje ravnotežnih parametara

Ravnotežni parametri su određeni korišćenjem podataka za MK prikazanih na slici 4.35b kao i dodatnih podataka određenih u četvrtoj eksperimentalnoj seriji za MK (str. 60) za $C_0 = 50$ i 400 mgCu dm^{-3} (odnosno $0,79$ i $6,30 \text{ mmol dm}^{-3}$, redom). S obzirom da se većina industrijskih postupaka izvodi na $20 \text{ }^\circ\text{C}$, na ovoj temperaturi su određeni ravnotežni podaci nakon 24 h, pri čemu je u nekoliko eksperimenata koji su trajali 72 h potvrđeno da se u MK ravnoteža dostiže nakon 24 h ($\text{STD} \leq 16 \%$).

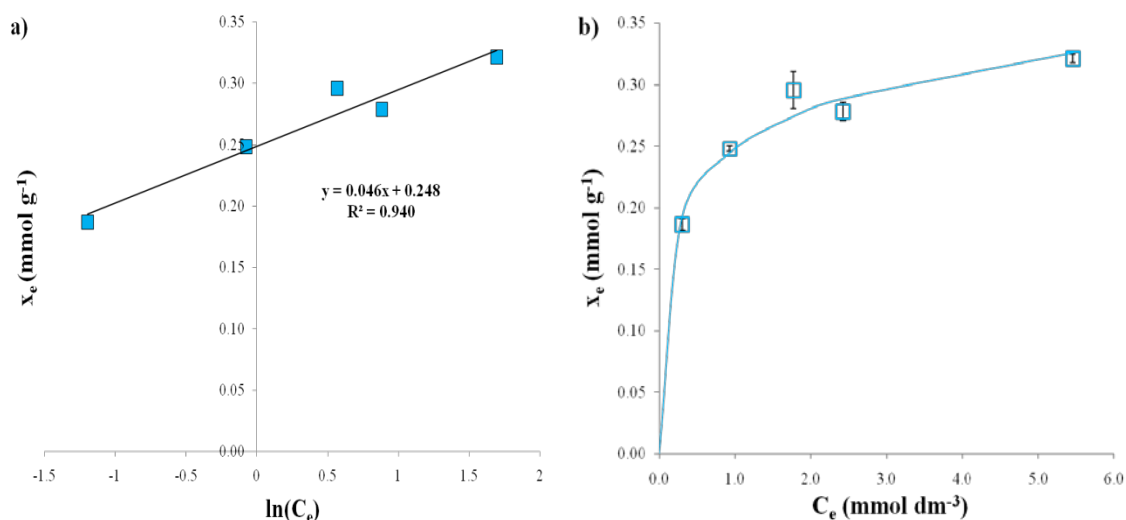
Dobijeni eksperimentalni rezultati analizirani su Frojndlihovom, Lengmirovom i Temkinovom adsorpcionom izotermom. Na slikama 4.37, 4.38 i 4.39 prikazana je primena ovih modela, redom. Na podatke su najpre primenjene linearizovane jednačine iz kojih su određeni parametri modela, a zatim su primenom dobijenih parametara predviđanja modela direktno poređena sa eksperimentalnim podacima.



Slika 4.37 Frojndlihova izoterma na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (male kuglice) za $C_0 = 50 - 400 \text{ mgCu dm}^{-3}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu A i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija)



Slika 4.38 Lengmirova izoterma na 20 °C (male kuglice) za $C_0 = 50 - 400$ mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu A i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija)



Slika 4.39 Temkinova izoterma na 20 °C (male kuglice) za $C_0 = 50 - 400$ mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu A i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija)

Poređenjem rezultata prikazanih na slikama 4.37 – 4.39 može se uočiti da su u svim slučajevima dobijene linearne zavisnosti, sa vrednostima korelacionog faktora u opsegu $0,926 < R^2 < 0,996$. Neophodno je istaći da je dobijeno dobro slaganje svih

modela sa eksperimentalnim podacima (slike 4.37b, 4.38b i 4.39b) uz standardne devijacije u opsegu 2,5 – 3,5 %. Iz dobijenih linearnih zavisnosti određeni su parametri modela i sumarno prikazani u tabeli 4.12.

Tabela 4.12 Parametri Frojndlihovog, Lengmirovog i Temkinovog modela na 20 °C za male kuglice zeolita A: konstante n i K_F , maksimalni adsorpcioni kapacitet pri monoslojnoj adsorpciji, x_{max} , i konstanta K_L , i konstante A i b , redom

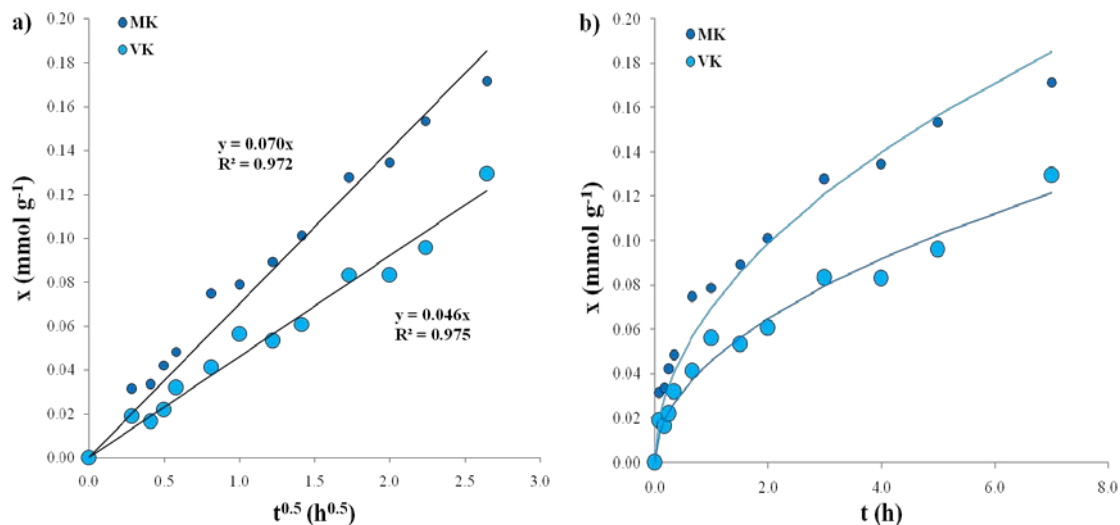
Frojndlihova izoterma		Lengmirova izoterma		Temkinova izoterma	
n	K_F	x_{max}	K_L	A	b
$g\ dm^{-3}$	$mmol\ g^{-1}\ (dm^3\ mmol^{-1})^{1/5,4}$	$(mmol\ g^{-1})$	$dm^3\ mmol^{-1}$	$mmol\ g^{-2}\ dm^{-3}$	$mmol^{-1}\ dm^{-1}\ s^{-2}$
5,4	0,24	0,34	3,2	220	$5,4 \times 10^6$

*Modeli su primenjeni na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD < 10 %)

Dobro slaganje Lengmirovog modela sa eksperimentalnim podacima ukazuje da je površina kuglica u najvećoj meri homogena. Osim toga, dobro slaganje Frojndlihove izoterme ukazuje na višeslojnu adsorpciju.

4.4.2.2 Modelovanje kinetike

Kinetika adsorpcije Cu(II) je ispitivana na VK i MK na 20 °C pri početnim koncentracijama $C_0 = 100, 200$ i $300\ mgCu\ dm^{-3}$ (odnosno $1,57, 3,15$ i $4,72\ mmol\ dm^{-3}$, redom). Pošto eksperimentalno određene vrednosti koncentracije Cu(II) na zeolitu A, x , nisu pokazale značajne razlike u prvih 7 sati adsorpcije za sve ispitivane početne koncentracije i za obe veličine korišćenih kuglica (slika 4.35), pretpostavljeno je da je unutrašnja difuzija limitirajući korak procesa. Stoga je, na srednje vrednosti svih eksperimentalnih podataka do 7 h, primenjen model unutrašnje difuzije (slika 4.40) definisan jednačinom (1.41) za početno vreme adsorpcije. Treba podsetiti da jednačina (1.41) važi za početno vreme adsorpcije do $x/x_e \leq 40\ %$ (Crank, 1975), što u slučaju adsorpcije Cu(II) na MK i VK odgovara početnom periodu do 7 h. Vrednosti pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , određene su iz nagiba linearnih zavisnosti x od $t^{0,5}$, a zatim su na slici 4.40b prikazana predviđanja modela izračunata korišćenjem dobijenih k_d zajedno sa eksperimentalnim podacima do 7 h.

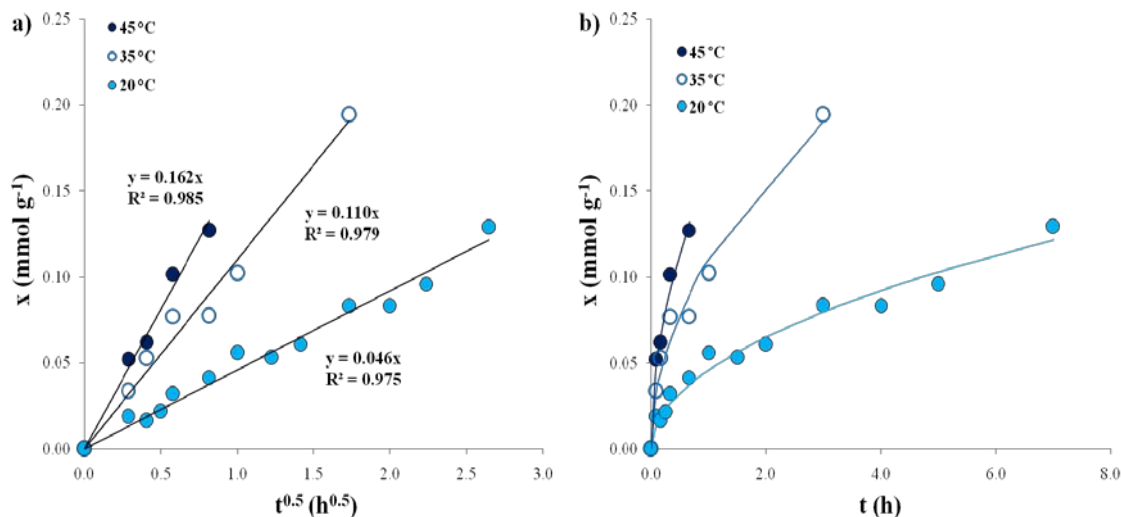


Slika 4.40 Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na srednje vrednosti eksperimentalnih podataka (simboli) dobijenih za različite C_0 (100, 200 i 300 mgCu dm⁻³) na 20 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) predviđanja modela na osnovu vrednosti pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti šest merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

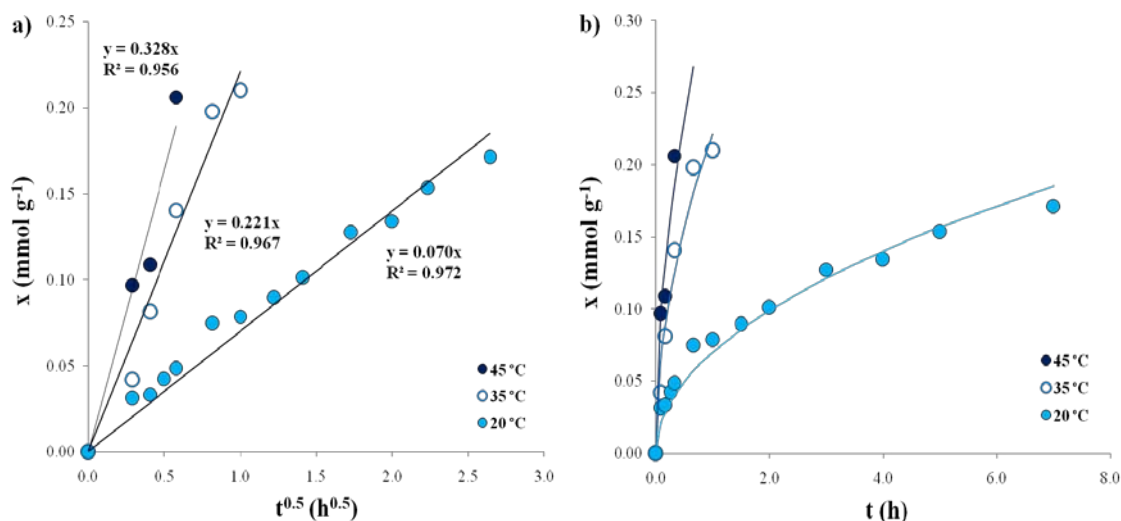
Slika 4.40 pokazuje dobro slaganje predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima, odnosno standardna devijacija predviđanja modela od eksperimentalnih podataka za VK iznosi 8 %, dok je za MK 9 %. Pri tome su određene vrednosti pseudo-konstante brzine $k_d = 0,049 \pm 0,013$ mmol g⁻¹h^{-0.5} za VK i $k_d = 0,070 \pm 0,008$ mmol g⁻¹h^{-0.5} za MK, redom.

Kinetika adsorpcije je ispitana na još dve temperature od 35 i 45 °C za $C_0 = 300$ mgCu dm⁻³. I u ovom slučaju je na eksperimentalne podatke primenjen model unutrašnje difuzije za početan period adsorpcije što je prikazano na slikama 4.41a i 4.42a za VK i MK, redom. Vrednosti k_d , određene su iz nagiba odgovarajuće prave, a zatim su na slikama 4.41b i 4.42b direktno poređena predviđanja modela izračunata na osnovu k_d sa eksperimentalnim podacima.

Na slikama 4.41 i 4.42 su radi poređenja predstavljeni i podaci dobijeni na 20 °C koji su već prikazani na slici 4.40.



Slika 4.41 Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na eksperimentalne podatke za velike kuglice (simboli) za $C_0 = 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na 20, 35 i 45 °C: a) primena jednačine u linearizovanom obliku; b) predviđanja modela na osnovu vrednosti pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)



Slika 4.42 Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na eksperimentalne rezultate za male kuglice (simboli) za $C_0 = 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na 20, 35 i 45 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) predviđanja modela na osnovu vrednosti pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)

Sa slika 4.41a i 4.42a se može uočiti da je zavisnost x od $t^{0.5}$ linearna u svim prikazanim slučajevima, sa vrednostima korelacionog faktora $0,956 < R^2 < 0,993$ koje

ukazuju na dobro slaganje modela sa eksperimentalnim podacima. Dobijene vrednosti pseudo-konstanti brzine unutrašnje difuzije su sumarno prikazane u tabeli 4.13. Treba napomenuti da su pseudo konstante na temperaturi od 45 °C određene iz relativno malog broja tačaka tako da ove rezultate treba razmatrati uz određenu rezervu.

Tabela 4.13 Pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , na 20, 35 i 45 °C za obe frakcije kuglica zeolita A za Cu(II)

Temperatura (°C)		20	35	45
k_d (mmol g ⁻¹ h ^{-0.5})	VK	0,049 ± 0,013	0,110 ± 0,007	0,162 ± 0,020
	MK	0,070 ± 0,008	0,223 ± 0,013	0,328 ± 0,052

Vrednost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu A, x_e , na temperaturi od 20 °C, za obe frakcije kuglica je usvojena kao srednja vrednost svih eksperimentalnih rezultata dobijenih za MK u vodenom kupatilu i u koloni sa fluidizovanim slojem nakon 24 h i iznosila je 0,28 ± 0,03 mmol g⁻¹ (odnosno 17,8 ± 2,1 mg g⁻¹). Na temperaturama od 35 i 45 °C ravnotežna koncentracija, x_e , za obe frakcije kuglica, usvojena je kao srednja vrednost svih eksperimentalnih rezultata dobijenih u vodenom kupatilu za MK nakon 24 h pri početnoj koncentraciji Cu(II) od 300 mg dm⁻³. Ove vrednosti iznosile su 0,37 ± 0,02 i 0,51 ± 0,01 mmol g⁻¹ za 35 i 45 °C, redom (odnosno 23,7 ± 1,4 i 32,2 ± 0,9 mg g⁻¹, redom). Primenom jednačine (1.42) (str. 41) izračunati su koeficijenti difuzije Cu(II) unutar kuglica zeolita A, D , na različitim temperaturama i prikazani su u tabeli 4.14.

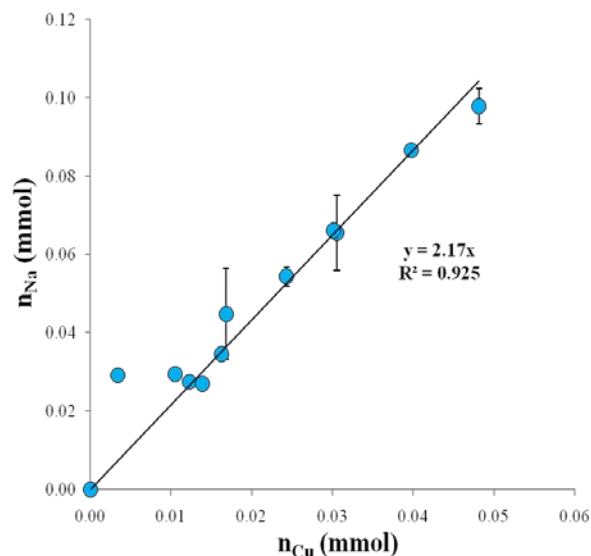
Tabela 4.14 Koeficijenti difuzije Cu(II), D , na različitim temperaturama za velike i male kuglice zeolita A

Temperatura (°C)		20	35	45
$D \times 10^{13}$ (m ² s ⁻¹)	VK	9,6±5,8	25,5±3,3	30,1±7,3
	MK	1,0±0,6	10,8±1,3	12,9±4,0

Može se uočiti da koeficijenti difuzije Cu(II) unutar kuglica rastu sa porastom temperature i za VK i za MK, što je i očekivano. Dobijeni koeficijenti difuzije

predstavljaju prividne difuzivnosti Cu(II) unutar kuglica, jer obuhvataju difuziju kroz: 1) film tečnosti oko kuglica, 2) makropore i punilac unutar kuglica i 3) pore rešetke zeolita A. U poslednjem koraku, odvija se jonska izmena Na⁺ sa Cu²⁺. Treba napomenuti da je tokom eksperimenata ostvareno dobro mešanje kuglica i rastvora, usled čega nije bilo značajnog uticaja spoljašnjeg prenosa mase na adsorpciju Cu(II) na zeolitu A, odnosno prvi korak, difuzija kroz film tečnosti oko kuglica, se brzo odvijao. Iz tabele 4.14 može se primetiti da su prividni koeficijenti difuzije unutar MK od 2 do 10 puta manji nego unutar VK u zavisnosti od temperature. Ovaj rezultat ukazuje na uticaj punioca, odnosno kompaktniju teksturu MK, što je i potvrđeno i od strane proizvođača (Silkem d.o.o., Slovenija). Modelovanje kinetike adsorpcije je ukazalo da ukupna difuzija Cu(II) kroz velike kuglice predstavlja najsporiji korak. Pored toga, dobijene vrednosti prividne difuzivnosti (tabela 4.14) su reda veličine 10⁻¹³ m² s⁻¹ što odgovara opsegu od 10⁻¹² – 10⁻¹⁷ m² s⁻¹ koji je u literaturi prikazan kao opseg koeficijenata difuzije različitih jona metala u zeolitu (Breck, 1974).

Kako bi dokazali da se jonska izmena takođe odvija unutar kuglica, odabrana su dva seta eksperimentalnih podataka (*str.* 60, druga eksperimentalna serija) u kojima su uporedo merene koncentracije adsorbovanog Cu(II) i koncentracije desorbovanih Na⁺-jona u rastvoru. Ovi eksperimentalni setovi su izvođeni pri početnoj koncentraciji 100 mgCu dm⁻³ na 20 °C, pri čemu su u jednom setu korišćene velike, a u drugom male kuglice. Zavisnost količine natrijuma od količine bakra za VK i MK prikazana je na slici 4.43.



Slika 4.43 Količina desorbovanih Na^+ -jona, n_{Na} , u funkciji količine adsorbovanih $Cu(II)$, n_{Cu} , za velike i male kuglice zeolita A za $C_0 = 100 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja)

Prikazana zavisnost je pravolinijska sa nagibom 2,17 ($R^2 = 0,925$, slika 4.43) što odgovara teorijskoj vrednosti od 2 mol Na^+ po 1 mol $Cu(II)$. Ovo dokazuje da se proces adsorpcije $Cu(II)$ odigrava po mehanizmu jonske izmene:

$$Cu^{2+}(aq) + NaZ(s) \rightleftharpoons 2Na^+(aq) + CuZ(s).$$

4.4.2.3 Ispitivanje desorpcije $Cu(II)$

Za ispitivanje desorpcije $Cu(II)$ sa VK i MK korišćene su kuglice koje su sadržale $21,1 \text{ mgCu g}^{-1}$ i $34,5 \text{ mgCu g}^{-1}$, redom. Eksperimenti desorpcije izvedeni su u po dve eksperimentalne serije korišćenjem VK i MK. Treba napomenuti da su tokom sušenja kuglice promenile boju iz plave u crnu ukazujući da je verovatno došlo do oksidacije.

U prvoj eksperimentalnoj seriji ispitana je desorpcija korišćenjem $NaCl$ koncentracije 1 mol dm^{-3} . U toku desorpcije uočeno je da kuglice ne menjaju boju što je ukazalo na mali stepen desorpcije $Cu(II)$. U tabeli 4.15. prikazan je stepen desorpcije izračunat na osnovu srednjih vrednosti koncentracije desorbovanog $Cu(II)$ nakon 24 h i nakon 48 h koje nisu bile značajno različite što je ukazalo da se proces desorpcije

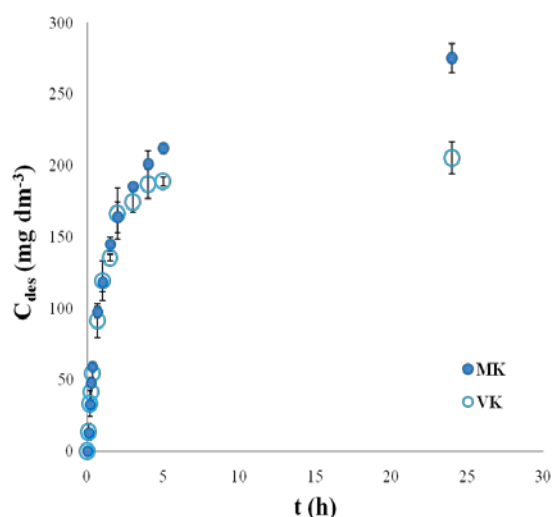
završio.

Tabela 4.15 Stepen desorpcije Cu(II) u rastvoru NaCl izračunat na osnovu ukupno unete mase Cu(II) u sistem (m_{tot}) i izmerenih koncentracija desorbovanog Cu(II) u rastvoru (C_{des}) na kraju procesa (predstavljene su srednje vrednosti izmerene posle 24 i 48 h)

	m_{tot} (mg)	C_{des} (mg dm ⁻³)	Stepen desorpcije (%)
VK	21,1	0,88 ± 0,19	0,4
MK	34,5	1,28 ± 0,28	0,4

Uočava se da stepen desorpcije iznosi svega 0,4 % (tabela 4.15) za obe veličine kuglica.

U drugoj eksperimentalnoj seriji desorpcija Cu(II) je ispitivana u rastvoru dinatrijum-etilendiamintetraacetata (Na₂EDTA) koncentracije 0,01 mol dm⁻³. Nakon 24 h, i VK i MK su promenile boju iz plavo-crne u belu što je ukazalo da se desorpcija odigrala u značajnom stepenu. Na slici 4.44 prikazane su eksperimentalno dobijene vrednosti koncentracije desorbovanog Cu(II) u rastvoru Na₂EDTA u zavisnosti od vremena, dok su u tabeli 4.16 sumirani rezultati desorpcije nakon 24 h.



Slika 4.44 Eksperimentalno određene koncentracije desorbovanog Cu(II) u rastvoru (C_{des}) u zavisnosti od vremena za velike kuglice (ukupno uneta masa u sistem $m_{tot} = 21,1$ mgCu) i za male kuglice ($m_{tot} = 34,5$ mgCu)

Tabela 4.16 Step en desorpcije $Cu(II)$ u rastvoru Na_2EDTA koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ izračunat na osnovu ukupno unete mase $Cu(II)$ (m_{tot}) i izmerene koncentracije desorbovanog $Cu(II)$ u rastvoru (C_{des}) posle 24 h

	m_{tot} (mg)	C_{des} (mg dm^{-3})	Step en desorpcije (%)
VK	21,1	205 ± 11	97
MK	34,5	275 ± 10	80

Zapaža se da koncentracija desorbovanog $Cu(II)$ za obe veličine kuglica raste sa vremenom, pri čemu su eksperimentalne vrednosti za MK i VK približno iste u prvih 2 h (slika 4.44). U tom vremenskom periodu je ostvaren najveći step en desorpcije ($\sim 50 \%$ za MK i 80% za VK). Nakon 24 h sa VK se desorbovalo 97% , a sa MK 80% $Cu(II)$. Ovi rezultati pokazuju da je rastvor Na_2EDTA dobar agens za desorpciju $Cu(II)$. Činjenica da se desorpcija nije mogla izvesti sa $NaCl$, a moguća je sa Na_2EDTA potvrdila je da se $Cu(II)$ u zeolitu A ne nalazi u obliku hidratiranih jona, već da je moguće da nakon izmene dolazi do stvaranja oksida koji se talože na površini i u unutrašnjosti kuglica.

4.4.2.4 Modelovanje kinetike desorpcije $Cu(II)$

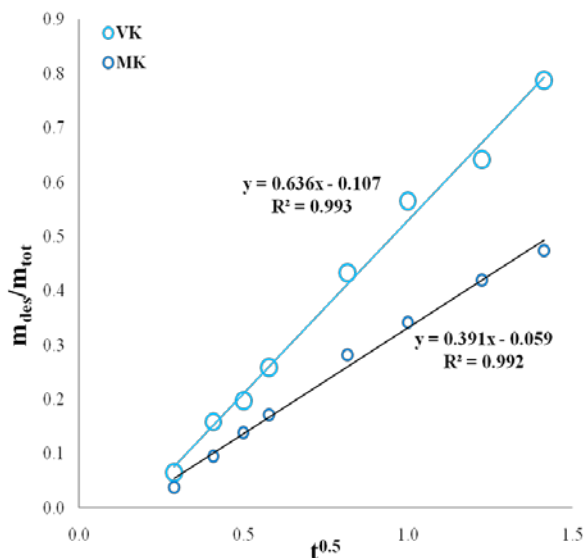
Na eksperimentalne rezultate desorpcije $Cu(II)$ primenjen je model unutrašnje difuzije što je u saglasnosti sa adsorpcijom $Cu(II)$ koja je limitirana difuzijom. Jednačina je data u obliku:

$$\frac{m_{des}}{m_{tot}} = k_d' t^{0.5} \quad (1.39a)$$

gde je m_{des} masa desorbovanih jona u određenom vremenskom trenutku t , m_{tot} je ukupna masa jona koja se može desorbovati, dok je k_d' konstanta brzine unutrašnje difuzije.

Obzirom da jednačina (1.39a) važi za početnu fazu desorpcije $m_{des}/m_{tot} < 0,4$,

model bi trebalo da pokazuje dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima do 40 min za VK, a do 1,5 h desorpcije za MK. U tom slučaju, grafička zavisnost m_{des}/m_{tot} od $t^{0.5}$ treba da bude prava koja prolazi kroz koordinatni početak. Na slici 4.45 prikazani su eksperimentalni podaci u ovom obliku za VK i MK i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja.



Slika 4.45 Masa desorbovanih $Cu(II)$ u odnosu na ukupnu unetu masu (m_{des}/m_{tot}) u zavisnosti od $t^{0.5}$: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Sa slike 4.45 uočava se linearan trend do perioda desorpcije od 2 h što predstavlja $m_{des}/m_{tot} = 0,79$ u slučaju VK i $m_{des}/m_{tot} = 0,47$ u slučaju MK. Za obe veličine kuglica dobijena je linearna zavisnost ($R^2 > 0,992$), ali u oba slučaja prave ne prolaze kroz koordinatni početak.

Ovaj rezultat ukazuje da je potreban određeni vremenski period od oko $1,5 \pm 0,2$ min da bi počela desorpcija. S obzirom da je za desorpciju korišćen rastvor Na_2EDTA , tokom desorpcije dolazi do nastanka helatnog kompleksa $Cu(II)$. Usled crne boje kuglica, primećene nakon eksperimenta adsorpcije, koja bi mogla ukazati na postojanje oksida bakra, pretpostavlja se da je umanjena dostupnost $Cu(II)$ za nastanak helatnog kompleksa i da je potreban početni period za rastvaranje oksida.

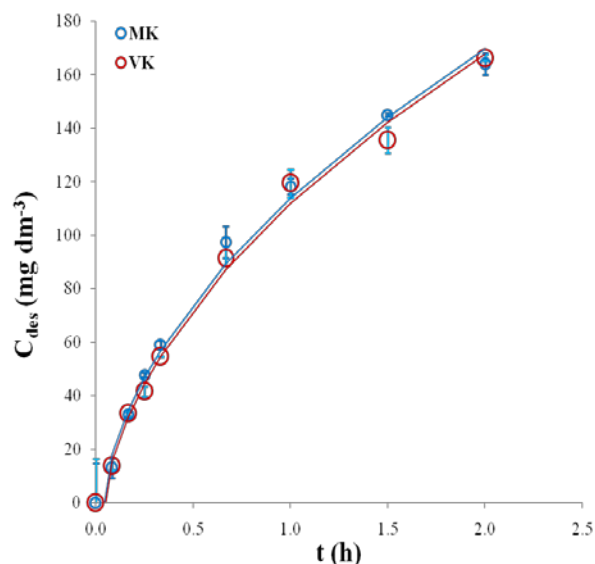
U tabeli 4.17 prikazane su vrednosti konstante k'_d određene iz nagiba pravih i vrednosti koeficijenta difuzije Cu(II) dobijenih primenom jednačine (1.40).

Tabela 4.17 Vrednosti konstante brzine unutrašnje difuzije, k'_d , i koeficijenta difuzije Cu(II), D , za velike i male kuglice zeolita A pri desorpciji Cu(II) u rastvoru Na₂EDTA

	k'_d (h ^{-0.5})	$D \times 10^{13}$ (m ² s ⁻¹)
VK	0,64±0,01	118±8
MK	0,39±0,001	4,7±0,7

Dobijena vrednost koeficijenta difuzije Cu(II) za MK je oko 25 puta manja nego za VK što se može pripisati većoj kompaktnosti kuglica.

Na slici 4.46 je prikazano poređenje predviđanja modela unutrašnje difuzije sa vremenskim kašnjenjem od $1,5 \pm 0,2$ min (izračunato iz jednačina pravih za $y=0$) uporedo sa eksperimentalnim vrednostima desorpcije za obe veličine kuglica gde se uočava odlično slaganje tokom prvih 2 h. Standardne devijacije odstupanja modela od eksperimentalnih rezultata iznosi 4, odnosno 5 % za VK i MK, redom.

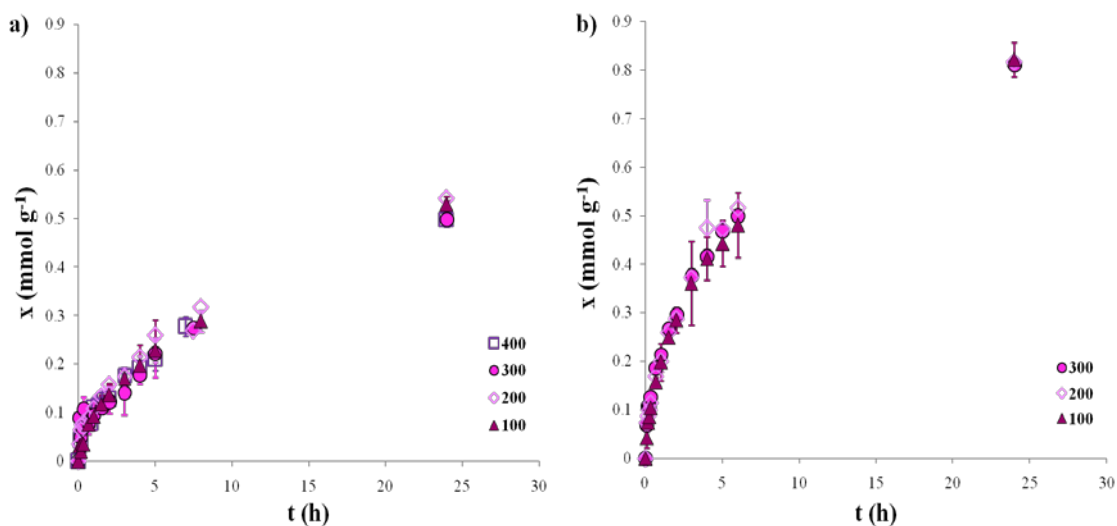


Slika 4.46 Koncentracija desorbovanog Cu(II) sa zeolita A, C_{des} , do 2 h desorpcije za velike i male kuglice: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela unutrašnje difuzije sa kašnjenjem od 1,5 min (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Treba navesti da su u slučaju adsorpcije, na 20 °C, vrednosti koeficijenta difuzije $Cu(II)$ u zeolitu A iznosile $(9,6 \pm 5,8) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ za VK i $(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ za MK. Poređenjem ovih vrednosti sa vrednostima koeficijenta difuzije određenih u eksperimentima desorpcije (tabela 4.17) može se uočiti da su se koeficijenti difuzije u slučaju obe veličine kuglica povećali posle adsorpcije. Ovo bi se možda moglo objasniti dodatnim uklanjanjem natrijum-silikata sa kuglica što je konstatovano tokom adsorpcije. Iz ovog razloga, difuzija $Cu(II)$ tokom desorpcije odigrava se lakše nego prilikom adsorpcije. Ovaj rezultat je značajan za proces koji bi se odvijao u više ciklusa „adsorpcije/desorpcije”.

4.4.3 Adsorpcija $Mn(II)$

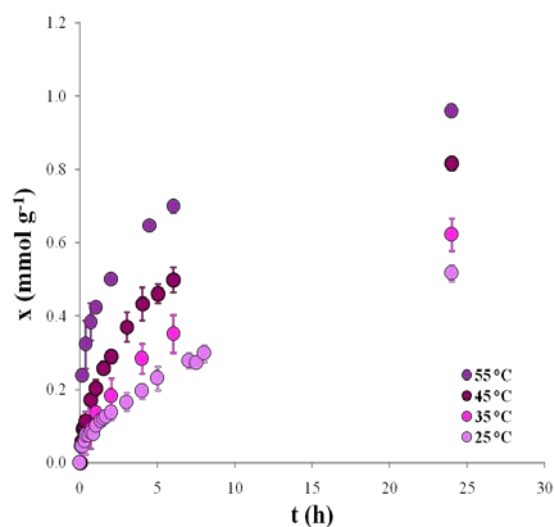
Adsorpcija $Mn(II)$ je ispitivana na malim kuglicama (MK) za $C_0 = 100, 200, 300$ i 400 mgMn dm^{-3} , odnosno $1,82, 3,64, 5,46$ i $7,28 \text{ mmol dm}^{-3}$, redom na 25 i 45 °C i eksperimentalni rezultati su prikazani na slici 4.47.



Slika 4.47 Koncentracija $Mn(II)$ na malim kuglicama zeolita A u zavisnosti od vremena adsorpcije za $C_0 = 100 - 400 \text{ mgMn dm}^{-3}$ na: a) 25 °C; b) 45 °C, (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja)

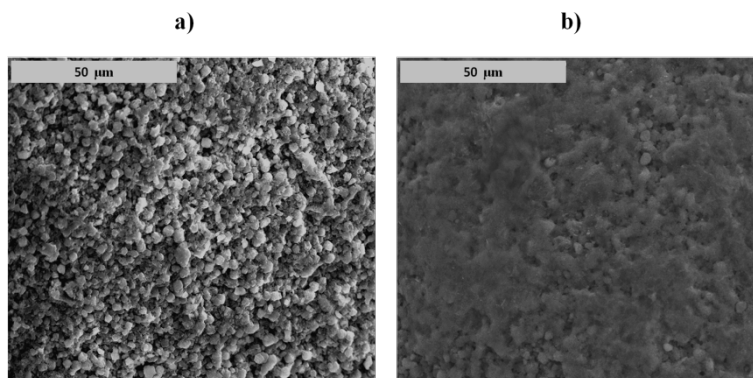
Može se uočiti da koncentracija adsorbovanog $Mn(II)$ na MK, x , ne zavisi od početne koncentracije. Naime, rezultati se statistički ne razlikuju ($STD < 18\%$) pri različitim početnim koncentracijama što ukazuje da unutrašnja difuzija limitira proces kao i u slučaju adsorpcije $Cu(II)$.

Radi utvrđivanja zavisnosti brzine adsorpcije od temperature, adsorpcija je ispitana za $C_0 = 300\text{ mgMn dm}^{-3}$ i na 35 i 55 °C (slika 4.48). Pri tome prikazani rezultati na 25 i 45 °C predstavljaju srednje vrednosti x dobijene za različite C_0 (100 – 400 mgMn dm^{-3}). Može se uočiti da sa povećanjem temperature, vrednost x raste.



Slika 4.48 Srednje vrednosti koncentracije $Mn(II)$ na malim kuglicama zeolita A za različite C_0 (100 – 400 mgMn dm^{-3}) u zavisnosti od vremena adsorpcije na 25, 35, 45 i 55 °C

Važno je napomenuti da je u toku eksperimenata na MK pri svim ispitivanim početnim koncentracijama i temperaturama uočeno da kuglice menjaju boju iz bele u smeđe-crnu na samom početku eksperimenata. Slika 4.49 pokazuje promenu površine zeolita A nakon adsorpcije $Mn(II)$. Ovaj fenomen je dodatno ispitivan metodama adsorpcije x-zraka u blizini granice (X-ray Absorption Near-Edge Spektroskopija, XANES) i širokoenergetske adsorpcije x-zraka fine strukture (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) (rezultati nisu prikazani u tezi). Zaključeno je da dolazi do stvaranja oksida mangana koji su ravnomerno raspoređeni na površini i unutar samog zeolita (Jovanović i sar., 2016).

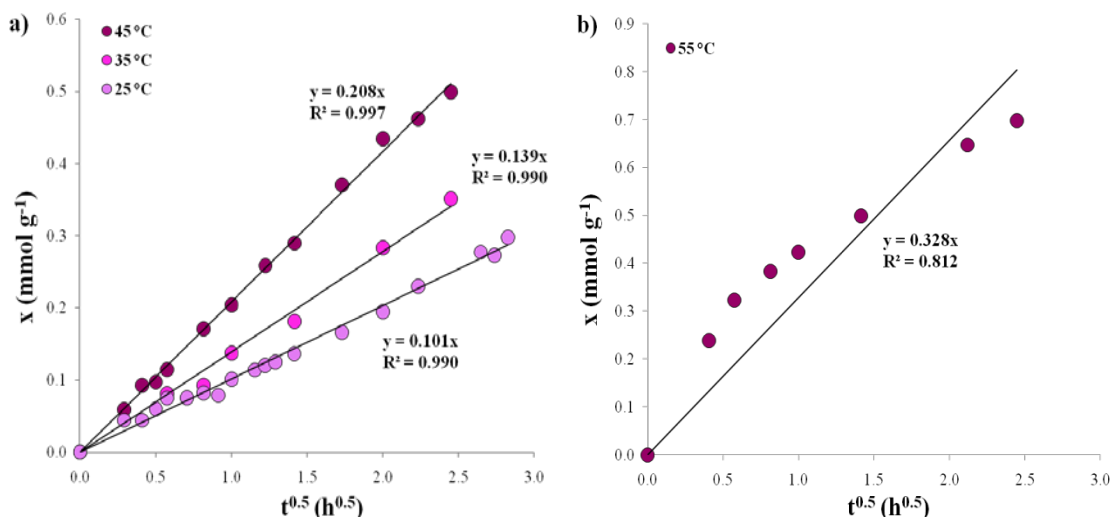


Slika 4.49 SEM fotografije površine kuglica zeolita A: a) pre i b) nakon procesa adsorpcije

4.4.3.1 Modelovanje kinetike

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata za MK (slika 4.48) može se zaključiti da je proces adsorpcije $Mn(II)$ limitiran unutrašnjom difuzijom. Shodno tome, kao i u slučaju adsorpcije $Cu(II)$, kinetika adsorpcije $Mn(II)$ je opisana modelom unutrašnje difuzije (jednačina (1.41)).

Na slici 4.50a prikazani su eksperimentalni rezultati kao zavisnosti x od $t^{0.5}$ na 25, 35 i 45 °C za početno vreme adsorpcije ($t \leq 8$ h), dok su na slici 4.50b izdvojeni rezultati na 55 °C.

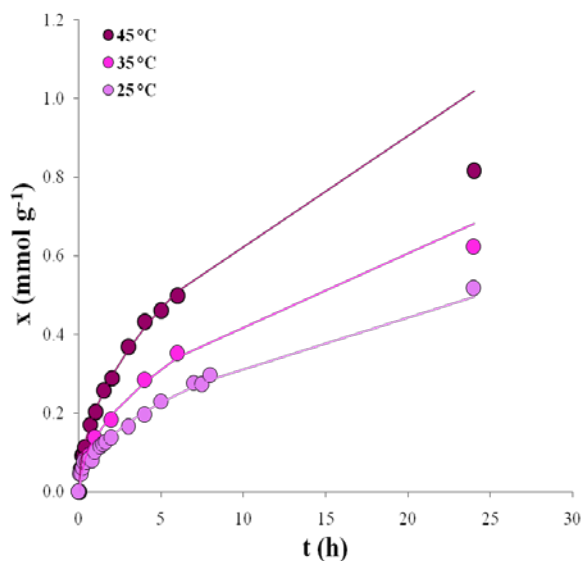


Slika 4.50 Primena modela unutrašnje difuzije na eksperimentalne rezultate na: a) 25, 35 i 45 °C; b) 55 °C: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)

Kao što se može uočiti sa slike 4.50a, sve eksperimentalno određene vrednosti na temperaturama do 45 °C, mogu se uspešno predstaviti modelom unutrašnje difuzije ($R^2 \geq 0,990$) tako da su iz nagiba pravih određene pseudo-konstante brzine difuzije.

Sa druge strane, jasno se uočava odstupanje dobijenih eksperimentalnih rezultata od linearnog trenda na 55 °C (slika 4.50b) što ukazuje na ovoj temperaturi brzinu procesa ne kontroliše unutrašnja difuzija.

Predviđanja modela na osnovu izračunatih parametara modela, k_d , za temperature do 45 °C u poređenju sa eksperimentalno dobijenim podacima u zavisnosti od vremena prikazana su na slici 4.51.



Slika 4.51 Predviđanje modela unutrašnje difuzije (linije) na osnovu vrednosti pseudo-konstanti brzine difuzije, k_d , i eksperimentalni rezultati (simboli) na 25, 35 i 45 °C u zavisnosti od vremena (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Sa slike 4.51, može se zapaziti da se predviđanja modela odlično slažu sa eksperimentalnim podacima u čitavom opsegu vremena na 25 i 35 °C, dok na 45 °C, model predviđa veću vrednost u odnosu na eksperimentalnu nakon 24 h (STD = 16 %). Kako je model izveden za početno vreme adsorpcije ($x/x_e < 0,4$) odnosno u našem slučaju $t \leq 8$ h, ovo odstupanje je prihvatljivo.

Iz vrednosti pseudo-konstanti brzine difuzije izračunati su prividni koeficijenti difuzije, D , na različitim temperaturama kao i u slučaju adsorpcije Cu(II) primenom jednačine (1.42). Sumiran pregled vrednosti parametara modela unutrašnje difuzije i usvojenih srednjih vrednosti adsorpcionog kapaciteta zeolita A, x_e , za različite temperature je dat u tabeli 4.18.

Tabela 4.18 Eksperimentalno određene vrednosti ravnotežne koncentracije, x_e , pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , i prividni koeficijenti unutrašnje difuzije, D , na različitim temperaturama

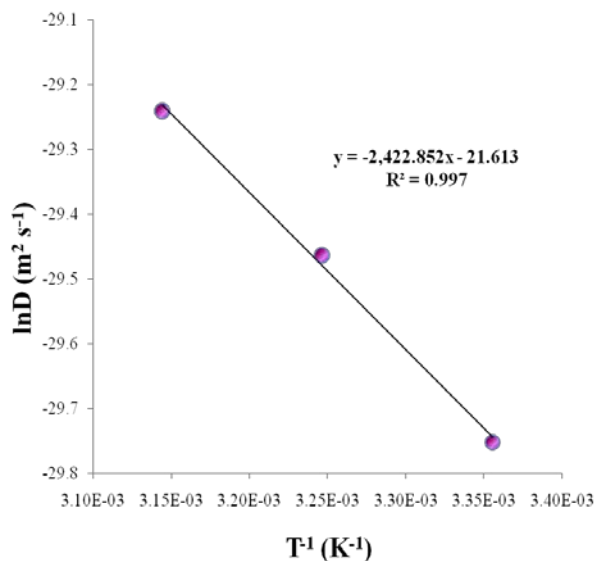
	25 °C	35 °C	45 °C
x_e (mmol g ⁻¹)	0,52±0,02	0,62±0,04	0,82±0,02
k_d (mmol g ⁻¹ h ^{-0.5})	0,10±0,01	0,14±0,03	0,21±0,01
$D \times 10^{13}$ (m ² s ⁻¹)	1,2±0,2	1,6±0,6	2,0±0,2

Dobijene vrednosti prividnih koeficijenata unutrašnje difuzije, D , reda veličine 10^{-13} (tabela 4.18) ukazuju da se i ovde, kao i kod Cu(II) može pretpostaviti da je limitirajući korak difuzija jona kroz zeolitnu rešetku. Takođe, vrednost dobijena na 25 °C se slaže sa prethodno određenim vrednostima difuzivnosti Cu(II) u malim kuglicama zeolita A od $(1,0 \pm 0,6) \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ na 20 °C.

Tabela 4.18 takođe pokazuje da obe konstante, odnosno k_d i D , rastu sa porastom temperature kao što je i očekivano. Zavisnost difuzivnosti od temperature, T , se uobičajeno opisuje Arenijusovim jednačinom koja se može primeniti na eksperimentalne podatke u linearizovanom obliku (jednačina (1.44)).

$$\ln D = \ln D_0 - E_a/RT \quad (1.44)$$

Primena jednačine (1.44) na dobijene rezultate difuzivnosti Mn(II) u MK na različitim temperaturama prikazana je na slici 4.52.



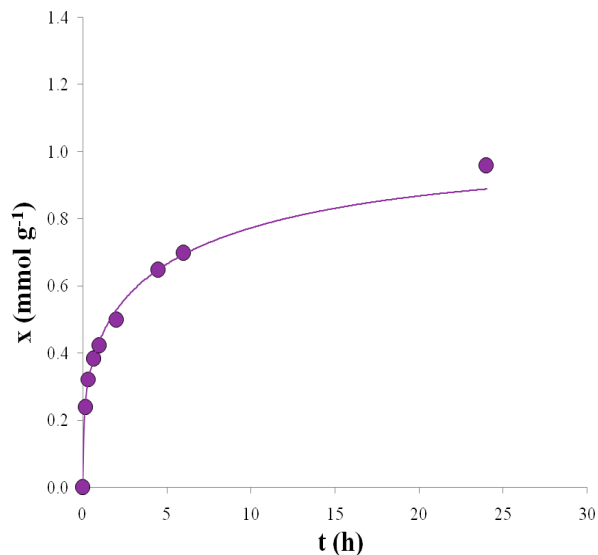
Slika 4.52 Primena Arenijusove jednačine u linearizovanom obliku na vrednosti difuzivnosti Mn(II) (male kuglice zeolita A)

Može se uočiti da je dobijena linearna zavisnost (slika 4.52, $R^2 = 0,997$), pri čemu vrednost energije aktivacije, E_a , iznosi $20,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ dok je vrednost predeksponencijalne konstante, $D_0 = 4,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Eksperimentalni podaci na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ne prate model unutrašnje difuzije (slika 4.50b), što ukazuje da se difuzija dovoljno ubrzava da više ne predstavlja limitirajući korak adsorpcije. Sada se može pretpostaviti da brzina jonske izmene postaje limitirajući korak tako da je na podatke kinetike adsorpcije na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ primenjen novi model kinetike dva ravnotežna procesa, jednačina (4.40).

Pri tome su najpre određeni parametri modela x_e , $C_{Z,Na0}$, K , k_1 i k_2' . Kapacitet adsorpcije zeolita A za Mn(II) na $55 \text{ }^\circ\text{C}$, x_e , je određen eksperimentalno nakon 24 h i iznosio je $0,96 \pm 0,02 \text{ mmol g}^{-1}$ ($52,6 \pm 0,8 \text{ mg g}^{-1}$) dok je početna koncentracija Na^+ -jona u zeolitu A, $C_{Z,Na0} = 4,73 \text{ mmol g}^{-1}$, izračunata na osnovu hemijskog sastava zeolita A. Ravnotežna konstanta K je zatim izračunata korišćenjem jednačine (4.39). Na osnovu prethodnih zaključaka modelovanja, uzeto je da konstanta brzine otpuštanja Na^+ -jona iznosi $k_1 = 23,1 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Jedini nezavisan parametar, konstanta k_2' , je određen metodom najmanjih kvadrata odstupanja u odnosu na eksperimentalne podatke korišćenjem jednačine (4.40) primenom MATLAB softverskog paketa. Konstanta brzine otpuštanja M(II), k_4 , je izračunata na kraju na osnovu dobijene

vrednosti k_2' i ravnotežne konstante, K , i jednačine (4.39). Predviđanja modela i eksperimentalni rezultati za adsorpciju Mn(II) na 55 °C su prikazani na slici 4.53.



Slika 4.53 Predviđanja modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) određena metodom najmanjih kvadrata odstupanja i eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) za $C_0 = 300 \text{ mgMn dm}^{-3}$ na 55 °C; (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Kao što se može uočiti sa slike 4.53, model sa velikom tačnošću opisuje eksperimentalne rezultate (STD = 3,7 %). Svi parametri modela sumirani su u tabeli 4.19. Radi poređenja prikazani su i prethodno definisani parametrima za NaClI na 25 °C i pri istoj početnoj koncentraciji od 300 mgMn dm^{-3} . Mora se uzeti u obzir da se porede dva različita adsorbenta na dve temperature.

Tabela 4.19 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za adsorpciju $Mn(II)$ na zeolitu A (male kuglice) na $55\text{ }^{\circ}C$ i na klinoptilolitu obogaćenom natrijumom (NaCLI) na $25\text{ }^{\circ}C$ za $C_0 = 300\text{ mgMn dm}^{-3}$

	zeolit A $55\text{ }^{\circ}C$	NaCLI $25\text{ }^{\circ}C$
x_e (mmol g^{-1})	$0,96 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,002$
K (-)	0,25	0,039
$k_2' = k_2/k_3$ (g mmol^{-1})	8000	13976
$k_4 \cdot 10^2$ (h^{-1})	1,2	4,2

*Model je primenjen na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD = 6 %)

Povećanje x_e i konstante ravnoteže K , kao i sniženje k_2' , kod adsorpcije $Mn(II)$ na zeolitu A se može objasniti uticajem veće temperature u ovom slučaju. Uticaj tipa zeolita se može uočiti jedino pri poređenju vrednosti k_4 , odnosno konstante otpuštanja $Mn(II)$, koja je niža kod zeolita A. Ovaj rezultat se može objasniti stvaranjem oksida mangana koji usporavaju proces desorpcije (slika 4.49).

Konačno, pošto su uz pretpostavljenu vrednost konstante brzine k_1 , dobijena odlična slaganja predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima može se zaključiti da je zanemarljiv uticaj vrste zeolita na proces oslobađanja Na^+ -jona iz zeolitne rešetke. Generalno, odlično slaganje predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima ukazuje da nov kinetički model dva ravnotežna procesa dobro opisuje proces adsorpcije dvovalentnih jona teških metala u zeolitu nezavisno od vrste zeolita. Ipak, ovaj rezultat bi trebalo dodatno ispitati na drugim vrstama zeolita i jonima teških metala.

4.4.3.2 Određivanje termodinamičkih parametara adsorpcije

Iz ravnotežnih podataka određenih nakon 24 h na 25, 35 i 45 °C za $C_0 = 300 \text{ mgMn dm}^{-3}$ određene su konstante ravnoteže, K , koje su dalje upotrebljene za izračunavanje termodinamičkih parametara. Vrednost standardna promena Gibsove slobodne energije (ΔG^\ominus) predstavljena je sledećom jednačinom:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (4.43)$$

gde su ΔH^\ominus i ΔS^\ominus standardne promene entalpije i entropije, redom.

Gibsova slobodna energija u funkciji konstante ravnoteže može se predstaviti u obliku:

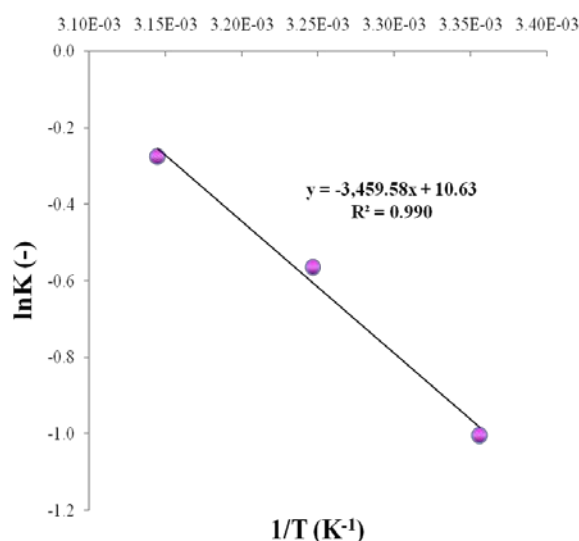
$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (4.44)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta, a K ravnotežna konstanta na temperaturi T . Konstanta K je izračunata kao količnik ravnotežne koncentracije $Mn(II)$ na adsorbentu i u rastvoru, nakon 24 h. Entalpija i entropija se mogu izračunati zamenom jednačine (4.43) u (4.44), pri čemu se dobija:

$$\ln K^\ominus = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (4.45)$$

Na slici 4.54 prikazana je zavisnost $\ln K$ od $1/T$ pri početnoj koncentraciji od 300 mgMn dm^{-3} .

Kao što se može videti, dobijena je pravolinijska zavisnost ($R^2 = 0,990$), tako da su vrednosti ΔH^\ominus i ΔS^\ominus , izračunate iz nagiba i odsečka ove zavisnosti, redom. Takođe, iz jednačine (4.44) izračunate su vrednosti standardne Gibsove slobodne energije i termodinamički parametri su sumirani u tabeli 4.20.



Slika 4.54 Zavisnost $\ln K$ od $1/T$ pri početnoj koncentraciji od 300 mgMn dm^{-3} (male kuglice zeolita A)

Tabela 4.20 Termodinamički parametri za male kuglice zeolita A na temperaturama 25 – 45 °C

ΔH^\ominus (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ominus (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ominus (kJ mol ⁻¹)		
		25 °C	35 °C	45 °C
28,8	88,4	2,4	1,5	0,7

*Izračunati u odnosu na srednju vrednost eksperimentalnih podataka (STD < 15 %)

Dobijena pozitivna vrednost ΔH^\ominus (tabela 4.20) ukazuje da je difuzija Mn(II) u zeolitu A endoterman proces. Prema literaturnim podacima, difuzija Zn(II), Cd(II), Cs⁺ i Sr²⁺ u zeolitu A je takođe endoterman proces sa sličnim vrednostima ΔH^\ominus u opsegu $5,6 - 13,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (El-Rahman i sar., 2006a, 2006b; El-Kamash i sar, 2005, 2008).

4.4.3.3 Ispitivanje desorpcije Mn(II)

Desorpcija Mn(II) je ispitivana sa kuglica MK u 2 serije.

U prvoj eksperimentalnoj seriji korišćene su MK na koje je adsorbovano $40,0 \text{ mgMn g}^{-1}$. Za desorpciju je korišćen rastvor NaCl. U toku eksperimenta uočeno je da kuglice zeolita nisu promenile boju iz smeđe-crne u belu, što je ukazivalo na mali stepen desorpcije. Ovo zapažanje je potvrđeno merenjem koncentracija Mn(II) u rastvoru. Izračunat je stepen desorpcije Mn(II) za MK i predstavljen je u tabeli 4.21.

Tabela 4.21 Stepen desorpcije Mn(II) sa zeolita A (male kuglice) u rastvoru NaCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) u zavisnosti od vremena izračunat na osnovu ukupno unete mase Mn(II) u sistem (4 mg) i izmerene koncentracije desorbovanog Mn(II) u rastvoru (C_{des})

		C_{des} (mg dm^{-3})	Stepen desorpcije (%)
t (h)	1	13,2±0,4	3,3
	2	17,6±0,6	4,4
	24	32,7±1,5	8,2

Zapaža se da se u rastvor NaCl desorbuje svega 8 % Mn(II) nakon 24 h.

U drugoj eksperimentalnoj seriji ispitivana je desorpcija u rastvoru Na₂EDTA ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$).

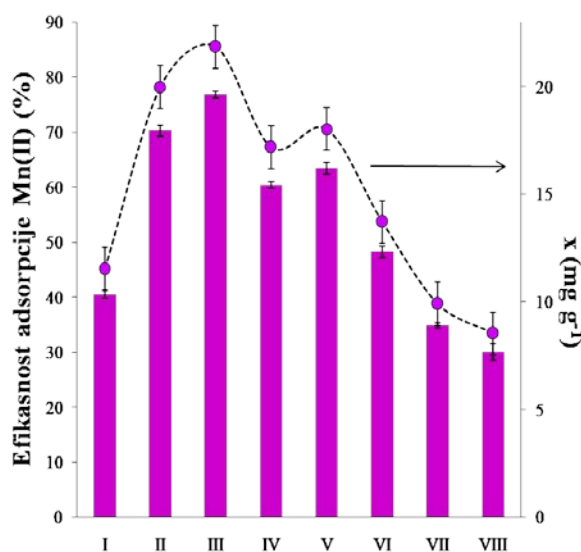
U ovoj eksperimentalnoj seriji korišćene su dve frakcije: MK sa $21,9 \text{ mgMn g}^{-1}$ (uzorak 1) i MK sa $40,0 \text{ mgMn g}^{-1}$ (uzorak 2). U toku eksperimenta uočeno je da se obe frakcije MK već posle 1 h obezbojavaju, bez značajne promene do kraja eksperimenta (24 h). Ovo ukazuje da se najveći deo Mn(II) desorbuje u toku prvog sata. Uz to iz izmerenih koncentracija Mn(II) u rastvoru i mase adsorbovanog Mn(II) unete u sistem izračunate su vrednosti stepena desorpcije (tabela 4.22).

Tabela 4.22 Stepen desorpcije Mn(II) sa zeolita A (male kuglice) u rastvoru Na₂EDTA ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) u zavisnosti od vremena izračunat na osnovu ukupno unete mase Mn(II) u sistem (m_{tot}) i izmerene koncentracije desorbovanog Mn(II) u rastvoru (C_{des})

	t (h)	m_{tot} (mg)	C_{des} (mg dm^{-3})	Stepen desorpcije (%)
uzorak 1	1		168,9±4,2	77
	2	5,5	174,8±0,0	80
	24		178,8±3,6	82
uzorak 2	1		245,2±3,5	61
	2	4,0	301,6±5,2	75
	24		323,3±5,2	81

Može se uočiti da stepen desorbovanog Mn(II) za obe frakcije MK blago raste sa vremenom i iznosi ~80 % posle 24 h. Ovo navodi na zaključak da je za desorpciju Mn(II) iz MK dovoljno vreme kontakta od 1 do 2 h kada se postiže 60 – 80 % regeneracije zeolita A.

U cilju ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe kuglica zeolita A, izvedeno je osam ciklusa adsorpcije i desorpcije u fluidizovanom sloju MK na sobnoj temperaturi (oko 20 °C). U svim eksperimentima, rastvor je recirkulisan pri protoku od $10,2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, pri kojem je određena visina fluidizovanog sloja od $9,3 \pm 0,4 \text{ cm}$. Na slici 4.55 prikazane su efikasnosti adsorpcije Mn(II) i koncentracije adsorbovanog Mn(II) na MK, x , u funkciji broja ciklusa. Pri tome je efikasnost adsorpcije računata kao količnik koncentracije adsorbovanog Mn(II) u koloni u određenom ciklusu i koncentracije adsorbovanog Mn(II) u ravnoteži na 25 °C ($x_e = 0,52 \text{ mmol g}^{-1} = 28,5 \text{ mg g}^{-1}$; tabela 4.18).



Slika 4.55 Efikasnosti adsorpcije Mn(II) i koncentracije adsorbovanog Mn(II) na malim kuglicama zeolita A, x , u funkciji broja ciklusa

Sa slike 4.55 uočava se da je efikasnost adsorpcije Mn(II) u prvom ciklusu manja nego u sledeća četiri ciklusa. U toku ovog ciklusa primećeno je da rastvor u koloni poprima žutu boju verovatno usled mehaničkog spiranja površinskih slojeva tokom sudara kuglica, pa je ovaj ciklus uzet kao pripremna faza. Tokom sledeća 4 ciklusa efikasnost adsorpcije Mn(II) i postignute koncentracije Mn(II) na zeolitu su

približno konstantne i iznose $68 \pm 7 \%$ i $19,3 \pm 2,1 \text{ mg g}^{-1}$, redom, nakon čega efikasnost opada za oko 15 % u šestom i sedmom ciklusu, i za 5 % u poslednjem ispitivanom, osmom ciklusu.

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa prethodno dobijenom vrednošću za efikasnost desorpcije $Mn(II)$ u rastvoru Na_2EDTA (~ 80 %). S obzirom da desorpcija nije potpuna, tokom vremena $Mn(II)$ se akumulira u kuglicama zeolita A, usled čega se smanjuje kapacitet zeolita.

4.5 Ispitivanje mogućnosti primene kuglica zeolita 4A u fluidizovanom sloju za uklanjanje Cu(II) iz vodenih rastvora

4.5.1 Ispitivanje hidrodinamičkih karakteristika fluidizovanog sloja

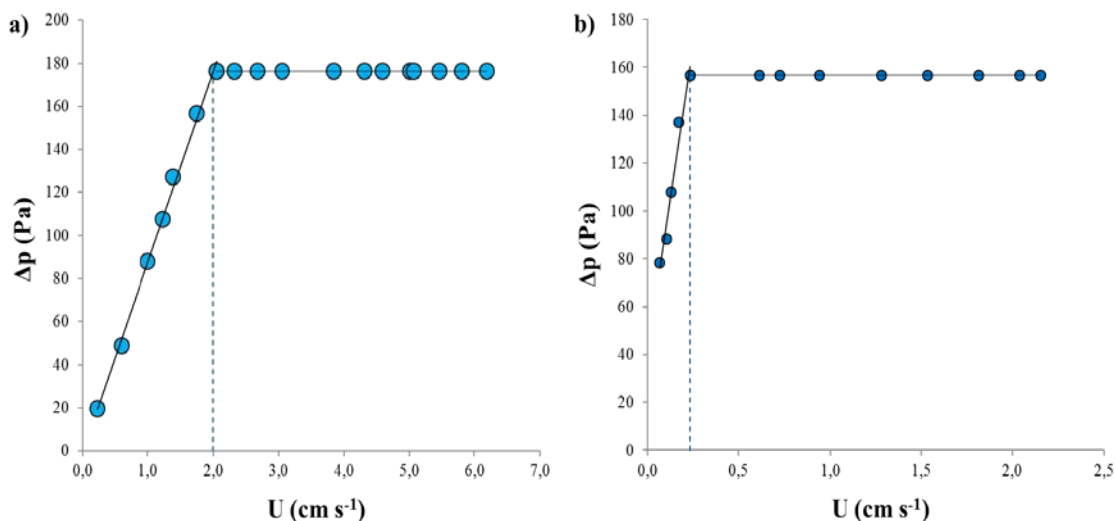
U cilju ispitivanja mogućnosti primene fluidizovanog sloja kuglica zeolita A za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora, ispitivane su obe frakcije kuglica (MK i VK) za adsorpciju Cu(II) iz vodenih rastvora. U prvoj fazi su ispitani operativni opsezi i hidrodinamičke karakteristike sloja. Glavni operativni parametar fluidizacije je površinska brzina fluida, čija vrednost mora da se nalazi između minimalne brzine fluidizacije (U_{mf}) i brzine odnošenja čestica (U_t).

U ovim ispitivanjima, eksperimentalno su određene minimalna brzina fluidizacije i brzina odnošenja za MK i VK na osnovu eksperimentalnih rezultata, a zatim su dobijene vrednosti upoređene sa vrednostima izračunatim na osnovu literaturnih modela.

4.5.1.1 *Određivanje minimalne brzine fluidizacije*

U prvoj eksperimentalnoj seriji, u koloni sa nasutim kuglicama zeolita A vršeno je naizmenično povećanje i smanjenje protoka vode, pri čemu su mereni razlika pritisaka i visina fluidizovanog sloja pri različitim površinskim brzinama tečnosti za obe veličine kuglica.

Kako je očekivano, pad pritiska je rastao sa porastom površinske brzine tečnosti sve do određene vrednosti koja odgovara minimalnoj brzini fluidizacije nakon koje pad pritiska ostaje približno konstantan. Slika 4.56 pokazuje padove pritisaka za fluidizovane slojeve obe frakcije kuglica u funkciji površinske brzine pri smanjenju protoka vode. Minimalne brzine fluidizacije su određene iz tačke preseka dva linearna trenda određena metodom najmanjih kvadrata odstupanja (slika 4.56) i iznosile su približno 2,00 i 0,23 cm s⁻¹ za VK i MK, redom.



Slika 4.56 Pad pritiska u fluidizovanom sloju u funkciji površinske brzine vode pri smanjenju protoka vode za: a) velike i b) male kuglice zeolita A; vertikalne isprekidane linije odgovaraju približnim vrednostima minimalnih brzina fluidizacije

Minimalna brzina fluidizacije (U_{mf}) može takođe biti izračunata korišćenjem semi-empirijskih korelacija zasnovanih na modifikovanoj Ergunovoj jednačini povezujući pad pritiska i brzinu fluida, koja za tačku početka fluidizacije ima oblik:

$$-\frac{\Delta p}{H_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_f}{d_p^2} U_{mf} + 1.75 \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_f}{d_p} U_{mf}^2 \quad (4.46)$$

gde je Δp pad pritiska duž visine sloja, H_{mf} i ε_{mf} su visina sloja i poroznost u tački minimalne brzine fluidizacije, redom, d_p je prečnik čestica, dok su μ_f i ρ_f viskoznost i gustina fluida, redom.

Jednačina (4.46) se može preurediti tako da bude u funkciji nepoznatog Reynoldsovog broja pri minimalnoj fluidizaciji (Re_{mf}) u obliku jednačine (1.54) (str. 50). Kao što je već rečeno, različite empirijske modifikacije parametara C_1 i C_2 su predložene u literaturi (tabela 1.2), kao i korišćenje vrednosti od 180 za konstantu u Ergunovoj jednačini umesto 150 (Carman, 1937). U ovom radu je takođe ispitana mogućnost primene i jednačine (1.54) koju su predložili Riba i saradnici, za širok opseg Reynoldsovih brojeva, $Re_{mf}=10 - 1000$, pri čemu je korišćena gustina vlažnih kuglica.

Minimalna brzina fluidizacije, U_{mf} , je izračunata na osnovu odabranih modela iz literature (tabela 1.2) i ovi rezultati su zatim upoređeni sa eksperimentalno određenim

vrednostima za obe frakcije kuglica što je prikazano u tabeli 4.23. Pri tome su vrednosti poroznosti sloja pri minimalnoj brzini fluidizacije, ε_{mf} , izračunate korišćenjem jednačine (1.50) i iznosile su 0,55 i 0,39 za VK i MK, redom.

Tabela 4.23 Izračunate vrednosti minimalne brzine fluidizacije, U_{mf} , za dve frakcije kuglica zeolita A korišćenjem literaturnih modela i procentualne greške u odnosu na eksperimentalno određene vrednosti

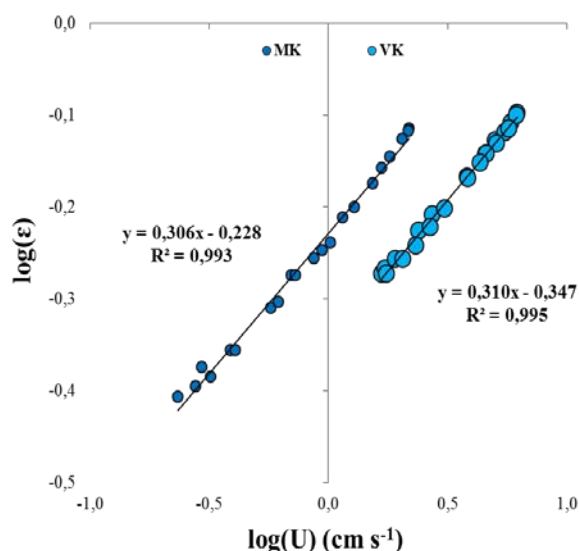
Parametar C_1 u	Parametar C_2 u	VK		MK		Reference
		U_{mf} (cm s ⁻¹)	greška (%)	U_{mf} (cm s ⁻¹)	greška (%)	
j-ni (1.51)	j-ni (1.51)					
j-na (1.52)	j-na (1.53)	2.4	20	0.13	-43	Ergun, 1952
$\frac{180(1-\varepsilon_{mf})}{3.5}$	j-na (1.53)	2.2	10	0.11	-52	Carman, 1937
25.46	0.0382	1.1	-45	0.14	-39	Bourgeois i Grenier, 1968
25.28	0.0571	1.5	-25	0.21	-9	Saxena i Vogel, 1977
25.74	$\varepsilon_{mf}^{4.8} / 0.336$	3.1	55	0.12	-48	Foscolo i sar., 1983
	j-na (1.54)	0.9	-58	0.25	9	Riba i sar., 1978

Kao što se može videti pregledom tabele 4.23, u slučaju VK, primena konstanti koje je predložio Karman (Carman, 1937) rezultuje najboljim predviđanjima minimalne brzine fluidizacije, U_{mf} sa greškom od ~ 10 % u odnosu na eksperimentalno određene vrednosti. Takođe, predviđanja modela Saksene i Vogela (*Saxena i Vogel, 1977*) dale su zadovoljavajuće rezultate sa greškom od ~ 25 %. Osim toga, primenom ovog modela na frakciju MK, dobijeno je odlično slaganje izračunate vrednosti U_{mf} sa svega 9 % greške. Za ovu veličinu kuglica, model koji su predložili Riba i saradnici (*Riba i sar., 1978*) takođe je dao dobra predviđanja sa približno istom greškom (9 %). Sveukupno, može se zaključiti da je za fluidizovane slojeve obe frakcije kuglica zeolita A korišćene u ovom radu, model Saksene i Vogela najpogodniji model za predviđanje minimalne brzine fluidizacije, U_{mf} , što je donekle i očekivano s obzirom da su parametri ovog modela

definisani na osnovu fluidizacionih eksperimenata izvedenih sa česticama slične veličine ($\sim 0,7$ mm) i gustine (1900 i 2460 kg m⁻³) (Saxena i Vogel, 1977).

4.5.1.2 Određivanje brzine odnošenja čestica zeolita

Brzina odnošenja, U_t , je određena korišćenjem Ričardson-Zakijeve jednačine (1.56). Prema jednačini (1.56), zavisnost $\log(U)$ od $\log(\varepsilon)$ treba da bude linearna, iz koje brzina odnošenja, U_t može biti određena kao ekstrapolisana vrednost za $\varepsilon=1$. Primena jednačine (1.56) na eksperimentalne podatke i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja prikazane su na slici 4.57.



Slika 4.57 Primena Ričardson-Zakijeve jednačine na eksperimentalne podatke (simboli) i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja (linije) za obe frakcije kuglica zeolita A

Može se uočiti odlično slaganje linearnih zavisnosti sa eksperimentalnim podacima tako da su ekspanzioni indeksi i brzine odnošenja određeni kao $3,2$ i $13,2$ cm s⁻¹ za VK, odnosno $3,3$ i $5,6$ cm s⁻¹ za MK, redom.

Brzina odnošenja izračunata je i korišćenjem teorijske jednačine (1.57) koja je data za sferične čestice. U cilju određivanja C_d faktora, a zatim i brzine odnošenja, U_t ,

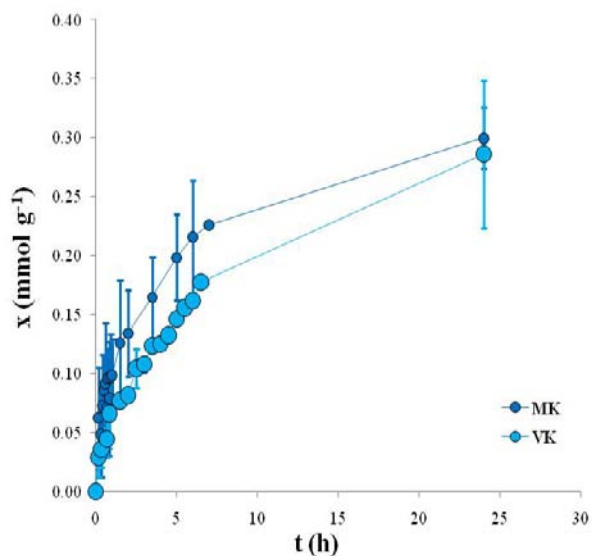
korišćena je korelacija Turton-Levenspila (Turton i Levenspiel, 1986) prikazana jednačinom (1.58).

Korišćenjem jednačina (1.57 – 1.59), metodom iteracije izračunate su vrednosti C_d i U_t za obe veličine kuglica zeolita A. Ove vrednosti su iznosile 0,65 i 14,4 cm s⁻¹ za VK odnosno 2,1 i 4,2 cm s⁻¹ za MK, redom. Izračunata vrednost U_t od 14,4 cm s⁻¹ za VK je nešto viša od eksperimentalno određene vrednosti od 13,2 cm s⁻¹ verovatno usled uticaja zidova kolone i relativno široke raspodele veličine čestica ($d = 2,2 \pm 0,6$ mm). Sa druge strane, izračunata vrednost U_t od 4,2 cm s⁻¹ za MK je nešto niža od eksperimentalno određene koja je iznosila 5,6 cm s⁻¹, verovatno kao posledica eksperimentalnih greški.

Na osnovu dobijenih rezultata, operativni režimi za fluidizovane slojeve kuglica zeolita A korišćenih u ovom radu su određeni kao opsezi površinskih brzina vode između 2,0 i 13,2 cm s⁻¹ za VK i između 0,23 i 5,6 cm s⁻¹ za MK.

4.5.2 Ispitivanje adsorpcije Cu(II) u koloni sa fluidizovanim slojem sa recirkulacijom

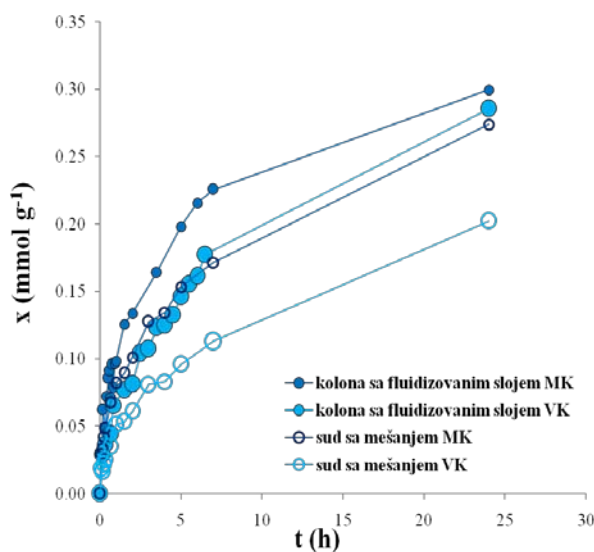
Mogućnost primene sistema sa fluidizovanim slojem kuglica zeolita A za uklanjanje Cu(II) iz vodenih rastvora ispitana je pri odabranim protocima koji su iznosili 13,5 cm³ s⁻¹ za VK i 11,6 cm³ s⁻¹ za MK, što odgovara vrednostima površinskih brzina od 3,0 i 2,6 cm s⁻¹, redom. Dobijene zavisnosti koncentracije adsorbovanog Cu(II) na zeolitu A, x , u zavisnosti od vremena adsorpcije predstavljene su na slici 4.58 za obe frakcije kuglica. Tokom eksperimenta uočeno je otpuštanje natrijum silikata, posebno kod MK, usled čega su za analizu rezultata (slika 4.58) odabrane serije sa najmanjim eksperimentalnim odstupanjima, odnosno po dve eksperimentalne serije za VK i MK.



Slika 4.58 Koncentracija Cu(II) na zeolitu A u koloni sa fluidizovanim slojem u zavisnosti od vremena adsorpcije za $C_0 = 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na sobnoj temperaturi

I ovde očekivano vrednost x raste sa vremenom, dok je brzina adsorpcije veća kod MK u odnosu na VK kao što je dobijeno i u sudu sa mešanjem. Ipak, u fluidizovanom sistemu, dobijeni rezultati u slučaju MK su varirali više nego rezultati dobijeni u ispitivanjima u sudu sa mešanjem najverovatnije usled boljeg mešanja i većeg broja sudara kuglica u fluidizovanom sistemu usled čega je dolazilo do veće količine otpušenog natrijum-silikata i samim tim do većih variranja i standardnih devijacija (slika 4.58).

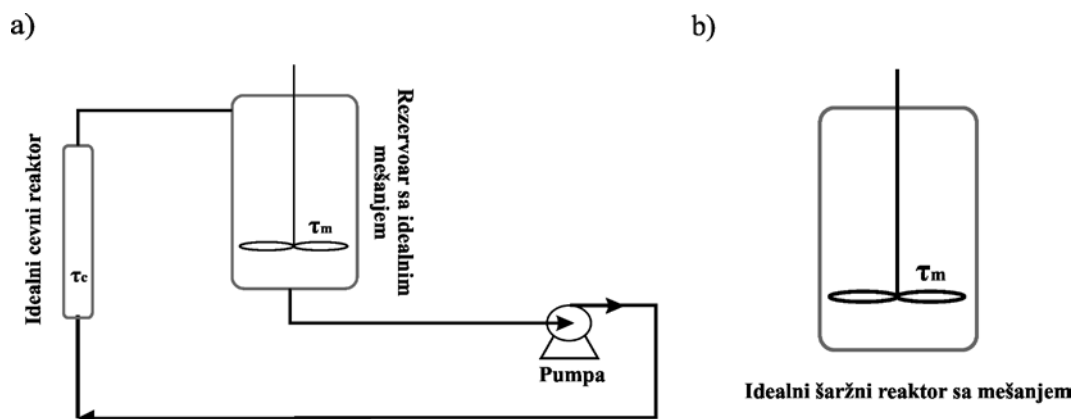
Na slici 4.59 prikazane su uporedno dobijene zavisnosti koncentracije adsorbovanog Cu(II) na zeolitu A u sudu sa mešanjem i u koloni sa fluidizovanim slojem, x , u zavisnosti od vremena adsorpcije za obe frakcije kuglica. Sa slike 4.59 se može primetiti da su dobijene veće vrednosti x u koloni sa fluidizovanim slojem u odnosu na vrednosti dobijene u sudu sa mešanjem, verovatno ponovo usled boljeg mešanja u fluidizovanom sistemu i veće količine otpušenog natrijum-silikata i samim tim dostupnosti većeg broja slobodnih mesta za vezivanje Cu(II).



Slika 4.59 Koncentracija Cu(II) na zeolitu A u koloni sa fluidizovanim slojem i u sudu sa mešanjem, x , u zavisnosti od vremena adsorpcije za $C_0 = 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na sobnoj temperaturi

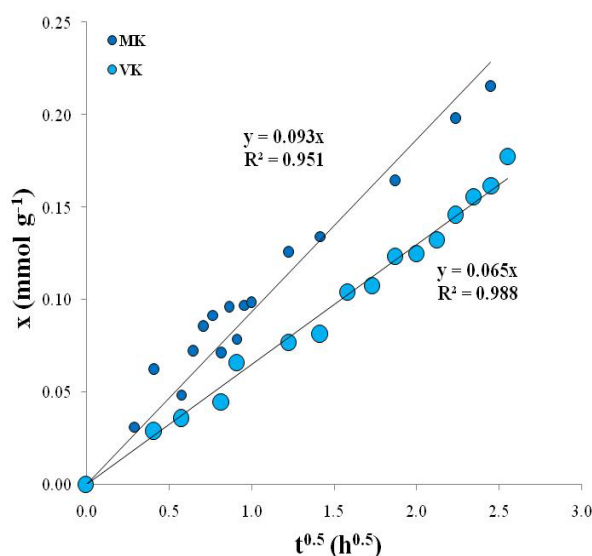
4.5.2.1 Modelovanje kinetike adsorpcije Cu(II)

U cilju modelovanja kinetike adsorpcije Cu(II), eksperimentalni fluidizovani sistem sa recirkulacijom može biti predstavljen kao idealni cevni reaktor u kome se odvija proces adsorpcije, redno vezan sa rezervoarom sa idealnim mešanjem (slika 4.60a).



Slika 4.60 Model fluidizovanog sistema sa recirkulacijom: a) idealni cevni reaktor povezan sa rezervoarom sa idealnim mešanjem; b) idealni šaržni reaktor sa mešanjem

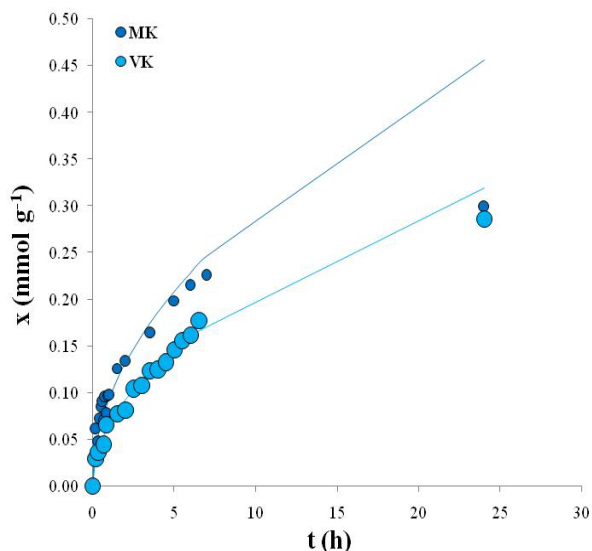
Za izabrane protoke od $13,5$ i $11,6 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, vremena zadržavanja rastvora u cevnom reaktoru su $1,4$ i $4,0 \text{ s}$, redom, dok su vremena zadržavanja u rezervoaru sa idealnim mešanjem 148 i 172 s , redom. Prema tome, vreme zadržavanja u cevnom reaktoru je zanemarljivo malo u odnosu na vreme zadržavanja u rezervoaru sa idealnim mešanjem tako da se ceo sistem može predstaviti kao idealni šaržni reaktor sa mešanjem (slika 4.60b) i na taj način, model unutrašnje difuzije (jednačina (1.41)) može biti direktno primenjen na eksperimentalne rezultate adsorpcije. Slika 4.61 pokazuje primenu modela unutrašnje difuzije na eksperimentalne rezultate u toku početnog perioda adsorpcije (do 7 h). Treba napomenuti da u slučaju MK nisu sve eksperimentalne serije pokazale slaganje sa modelom unutrašnje difuzije usled uticaja otpuštanja natrijum silikata iz kuglica, tako da su ti rezultati izostavljeni.



Slika 4.61 Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na eksperimentalne rezultate adsorpcije Cu(II) na zeolitu A u fluidizovanom sistemu sa recirkulacijom (simboli); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja,; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)

Dobijeni linearni trendovi sa visokim vrednostima korelacionog koeficijenta ($0,951 < R^2 < 0,988$) ukazuju da eksperimentalni rezultati adsorpcije Cu(II) dobijeni u koloni sa fluidizovanim slojevima obe frakcije kuglica slede model unutrašnje difuzije. Iz nagiba pravih određene su pseudo konstante brzine unutrašnje difuzije od $0,061 \pm 0,007 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ za VK i $0,093 \pm 0,027 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ za MK. Na osnovu tih

konstanti su izračunata predviđanja modela koncentracije adsorbovanog Cu(II) na kuglicama u toku vremena i predstavljena uz eksperimentalne rezultate na slici 4.62. Može se uočiti da je dobijeno dobro slaganje tako da se može zaključiti da je unutrašnja difuzija limitirajući korak pri adsorpciji Cu(II) kako u sudu sa mešanjem tako i u koloni sa fluidizovanim slojem.



Slika 4.62 Predviđanje modela unutrašnje difuzije (linije) na osnovu pseudo-konstanti k_d i eksperimentalni rezultati adsorpcije Cu(II) na zeolitu A u fluidizovanom sistemu sa recirkulacijom (simboli) u zavisnosti od vremena adsorpcije (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja,; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)

Iz vrednosti pseudo-konstanti brzine unutrašnje difuzije, k_d , izračunati su prividni koeficijenti difuzije primenom jednačine (1.42) kao i u prethodnim slučajevima. Pri tome je ravnotežna koncentracija adsorbovanog Cu(II) na kuglicama zeolita A usvojena kao $17,8 \pm 2,1 \text{ mg g}^{-1}$, kao srednja vrednost svih izvedenih adsorpcionih eksperimenata na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ za $C_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$ korišćenjem MK (poglavlje 4.4.2). Vrednosti prividnih koeficijenata difuzije Cu(II) u kuglicama zeolita A izračunatih za adsorpciju u sistemu sa fluidizovanim slojem iznosile su $(14,0 \pm 3,2) \times 10^{-13}$ i $(3,5 \pm 1,9) \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ za VK i MK, redom.

Ponovo su dobijene veće vrednosti prividnog koeficijenta difuzije u VK u odnosu na MK i to oko četiri puta ukazujući na kompaktnost malih kuglica. Takođe

vrednosti koeficijenta difuzije u sistemu sa fluidizovanim slojem su veće oko 1,5 i 3,5 puta za VK i MK, redom u odnosu na ove vrednosti dobijene u sudu sa mešanjem (tabela 4.14), što ukazuje verovatno na veće spiranje natrijum silikata usled sudara čestica u fluidizovanom sloju i/ili na uticaj spoljnog prenosa mase u filmu fluida u sudu sa mešanjem.

5 DISKUSIJA

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitano je uklanjanje dvovalentnih katjona Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora korišćenjem prirodnog zeolita-klinoptilolita obogaćenog natrijumom (NaCLI) i komercijalnog zeolita 4A u obliku kuglica. Istraživanje je obuhvatilo određivanje kapaciteta adsorpcije NaCLI i zeolita A, ravnotežnih parametara, mehanizma i kinetike procesa, potrebnog vremena kontakta zeolita i rastvora za postizanje ravnoteže, kao i afiniteta NaCLI u pogledu uklanjanja različitih katjona. Navedeni parametri procesa su od velikog značaja za projektovanje procesa većih razmera, npr. procesa u pilot-postrojenju kao i za primenu u industriji. Stoga je ispitana i primena kuglica zeolita A u koloni sa fluidizovanim slojem.

Prirodni zeolit-klinoptilolit je odabran kao pogodan materijal koji ima relativno visok kapacitet adsorpcije i dobru selektivnost u pogledu različitih jona teških metala. Takođe, vrlo značajna činjenica je i da je ekološki prihvatljiv, lako dostupan i mineralni resurs Srbije. Zeolit A je odabran kao adsorbent sa niskom cenom i sa velikim kapacitetom katjonske izmene. U ovom radu je korišćen zeolit A u obliku kuglica koje su imale sledeće dimenzije: $2,2 \pm 0,6$ mm (velike kuglice) i $0,71 \pm 0,07$ mm (male kuglice).

Najpre je ispitano uklanjanje Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora korišćenjem NaCLI pri različitim početnim koncentracijama ($100 - 400 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$) i na različitim temperaturama ($25 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$). Ustanovljeno je da potrebno vreme kontakta rastvora i NaCLI za uspostavljanje ravnoteže iznosi $24 - 48$ h. Adsorpcija svih ispitivanih jona metala je pokazivala očekivani rastući trend sa vremenom kontakta. U slučaju Cu(II), Mn(II), Zn(II) i Ni(II), pokazano je da sa povećanjem početne koncentracije raste koncentracija adsorbovanog M(II) na NaCLI, x , na svim ispitivanim temperaturama. Koncentracija adsorbovanog M(II) na NaCLI takođe raste i sa povećanjem temperature. Međutim, kod adsorpcije Pb(II), sa povećanjem početne koncentracije, koncentracija adsorbovanog Pb(II) na NaCLI raste samo na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 4.24a). Na temperaturama većim od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($35 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$) pokazano je da promena početne koncentracije Pb(II) i promena temperature nemaju statistički značajan uticaj na vrednost x (STD = 11 %). Ovo se može objasniti time da je proces adsorpcije Pb(II) na povišenim temperaturama brz,

tako da se pri svim ispitivanim koncentracijama dostiže približno maksimalni kapacitet adsorpcije.

Poređenjem eksperimentalno određenih ravnotežnih koncentracija na NaCLI za Cu(II), Mn(II), Zn(II) i Ni(II) (x_e : 0,25 mmolCu g⁻¹, 0,15 mmolMn g⁻¹, 0,19 mmolZn g⁻¹, 0,099 mmolNi g⁻¹) pri približno istoj početnoj koncentraciji jona u rastvoru (4,59 – 5,46 mmol dm⁻³) može se zaključiti da NaCLI ima najveći afinitet prema Cu(II), a najmanji prema Ni(II)-jonima. Daljim poređenjem, ravnotežnih koncentracija Cu(II) i Pb(II) (x_e : 0,14 mmolCu g⁻¹ i 0,50 mmolPb g⁻¹) pri približno istoj početnoj koncentraciji (1,45 – 1,57 mmol dm⁻³) utvrđeno je da su ove vrednosti za Pb(II) 3,6 puta veće nego za Cu(II), što pokazuje da NaCLI ima najveći afinitet prema Pb(II)-jonima. Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da afinitet prirodnog zeolita NaCLI u pogledu uklanjanja ispitivanih katjona sledi trend: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Ni(II). Sličan trend je opisan i u literaturi za klinoptilolit iz drugih regija, kao i za klinoptilolit obogaćen gvožđem (*Panayotova i Velikov, 2002; Erdem i sar., 2004; Sprynskyy i sar., 2006; Cui i sar., 2006; Kocaoba i sar., 2007; Doula, 2009*).

Adsorpcija Cu(II) i Mn(II) iz rastvora ($C_0 = 100 - 400$ mgM(II) dm⁻³) u opsegu 20 – 55 °C je ispitana i za zeolit A. I ovde, koncentracija adsorbovanog M(II) na zeolitu A, x , raste u toku vremena kontakta. Međutim, za razliku od NaCLI, u ovom slučaju je ustanovljeno da početna koncentracija nema uticaja na brzinu adsorpcije što ukazuje da je limitirajući korak procesa unutrašnja difuzija. Sa druge strane sa povećanjem temperature, vrednost x očekivano raste za oba ispitivana katjona.

Ravnotežni podaci za Cu(II) na NaCLI, kao i na malim kuglicama zeolita A, su modelovani primenom Frojndlihove, Lengmirove i Temkinove izoterme i u svim slučajevima dobijena su dobra slaganja. Ovi rezultati su ukazali na višeslojnu adsorpciju. Prema Lengmirovom modelu maksimalni adsorpcioni kapaciteti na NaCLI i zeolitu A za Cu(II) su iznosili 0,27 mmol g⁻¹ i 0,34 mmol g⁻¹, redom, (odnosno 17,1 mg g⁻¹ i 21,6 mg g⁻¹).

Pregledom literaturnih podataka konstantovano je da je adsorpcioni kapacitet NaCLI za Cu(II) značajno veći od vrednosti objavljenih za prirodne zeolite iz različitih regija koje su bile u opsegu 5,9 – 11,7 mg g⁻¹ (*Panayotova, 2001b; Inglezakis i sar., 2002; Alvarez-Ayuso i sar., 2003; Erdem i sar., 2004; Han i sar., 2006; Cincotti i*

sar.2006; Oter i Akcay, 2007; Han i i sar., 2009b). Vrednost kapaciteta je takođe značajno veća u odnosu na druge prirodne materijale. Tako, kapacitet kaolinita za Cu(II) iznosi svega 0,76 mg g⁻¹ (Chantawong i sar., 2003), montmorilonita 3,0 mg g⁻¹ (Abollino i sar., 2003), skolecita 4,2 mg g⁻¹ (Bosso i Enzweiler, 2002), a bentonita 12,5 mg g⁻¹ (Kubilay i sar., 2007).

Sa druge strane, može se reći da je maksimalni adsorpcioni kapacitet zeolita A za Cu(II) nešto veći od vrednosti određene za NaCLI (21,6 i 17,1 mg g⁻¹, redom), ali je razlika značajno veća kada se uporede adsorpcioni kapaciteti za Mn(II). Naime, adsorpcioni kapacitet zeolita A za Mn(II) na 25 °C je iznosio 30 mg g⁻¹, dok je određena vrednost od 8,2 mg g⁻¹ za NaCLI. Rezultati su u skladu sa činjenicom da se sintetički zeoliti odlikuju većim adsorpcionim kapacitetom od prirodnih. Kapacitet NaCLI za Mn(II) je u opsegu objavljenih vrednosti za prirodne zeolite (4 – 15 mg g⁻¹; Erdem i sar., 2004; Doula, 2006; Taffarel i Rubio, 2010), manji nego za montmorilonit (16 mg g⁻¹, de Pablo i sar., 2011) i veći od kapaciteta mordenita (4,3 mg g⁻¹; Campos, 2009).

Kinetika adsorpcije Cu(II) na NaCLI je modelovana korišćenjem Lagergrenovih modela i modela razvijenih u ovom radu i to kao: 1) ravnotežni proces kada je promena koncentracije M(II) u rastvoru zanemarljiva, 2) ravnotežni proces kada se promena koncentracije M(II) ne može zanemariti i 3) dva ravnotežna procesa.

Lagergrenov model pseudo-prvog reda, kao i kinetički modeli ravnotežnog procesa za obe početne pretpostavke nisu uspeli da opišu eksperimentalne podatke usled čega su i odbačeni u daljim razmatranjima kinetike adsorpcije M(II) na NaCLI.

Sa druge strane, Lagergrenov model pseudo-drugog reda u linearizovanom obliku je pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za Cu(II). Stoga je ovaj model korišćen i za opisivanje adsorpcije ostalih ispitivanih katjona (Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II)), pri čemu su u svim slučajevima dobijene visoke vrednosti korelacionog faktora ($0,951 < R^2 < 0,999$). Za sve ispitivane katjone, ravnotežne koncentracije određene modelom su bile približno iste kao eksperimentalno određene vrednosti.

Međutim, direktnim poređenjem je pokazano da predviđanja modela značajno odstupaju od eksperimentalnih vrednosti u početnom periodu adsorpcije (do 1 h), pri svim ispitivanim koncentracijama i na svim ispitivanim temperaturama. Ovo je posebno značajno obzirom na činjenicu da se u toku tog početnog perioda adsorbuje više od

50 % od ravnotežne koncentracije. Pored toga, rezultati modelovanja su pokazali nedoslednost u pogledu dobijenih vrednosti konstante brzine. Naime, nisu jasno uočljive zavisnosti kinetičkih konstanti od početne koncentracije niti od temperature. S obzirom da se model pseudo-drugog reda zasniva na početnoj pretpostavci da se koncentracija M(II) u rastvoru ne menja značajno sa vremenom i da k_{L2} predstavlja pseudo-konstantu i sadrži vrednost C_0 , vrednosti ove konstante bi trebalo da rastu sa porastom početne koncentracije M(II) u rastvoru. Osim toga, konstante brzine bi trebalo da rastu sa povećanjem temperature usled bržeg kretanja jona i time i brže izmene.

Izuzetak je adsorpcija Pb(II) koju dobro opisuje Lagergrenov model pseudo-drugog reda. Pri tome, vrednost k_{L2} raste sa porastom C_0 , na 25 °C, što je u skladu sa pretpostavkom modela da konstanta brzine sadrži početnu koncentraciju M(II) u rastvoru ($k_{L2} = k_2 C_M$). Sličan zaključak je objavljen u studiji uklanjanja Pb(II), Cu(II), Ni(II) i Cd(II) korišćenjem klinoptilolita gde je jedino u slučaju adsorpcije Pb(II) dobijeno zadovoljavajuće slaganje predviđanja Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda sa eksperimentanim podacima (*Sprynskyy i sar., 2006*). Loša predviđanja modela u slučaju adsorpcije ostalih katjona su u tom radu pripisana kompleksnosti procesa jonske izmene koji se, prema autorima, odvija u više koraka.

Razmatranjem dostupnih literaturnih podataka primene Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda na kinetiku adsorpcije različitih katjona teških metala na zeolitima takođe je konstantovana nedoslednost u pogledu zavisnosti kinetičkih konstanti. Kod adsorpcije Ni(II) korišćenjem zeolita X dobijene vrednosti konstante pseudo-drugog reda su varirale pri povećanju početne koncentracije od 25 do 100 mgNi dm⁻³ (*Singh i sar., 2008*). Ove konstante su varirale i u slučaju adsorpcije Pb(II) na prirodnom zeolitu-klinoptilolitu pri povećanju početne koncentracije od 10 do 100 mgPb dm⁻³ (*Bektas i Kara, 2004*). U studiji adsorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) na zeolitu X, pri povećanju početne koncentracije vrednosti konstante brzine su opadale (*Aparatikul i Pavasant, 2008*). Isti slučaj je bio i u studiji gde je zeolit X u Na-obliku (NaX) korišćen kao adsorbent za uklanjanje Cu(II) (*Svilović i sar., 2009*), kao i kod adsorpcije Co(II), Cr(II), Cu(II), Ni(II) i Zn(II) na zeolitu A (*Hui i sar., 2005*) i kod adsorpcije Cu(II) i Pb(II) na prirodnom zeolitu na čijoj površini se nalazio oksid mangana (*Zou i sar., 2006*). I u mnogim drugim radovima u kojima je ispitivana adsorpcija različitih katjona teških metala na prirodnim i sintetičkim zeolitima zapažene su slične nedoslednosti

(Kocaoba i sar., 2007; Dinu i sar., 2010; García-Mendieta i sar., 2009; El-Kamash i sar., 2005). Na osnovu kritičkog razmatranja dostupnih literaturnih podataka može se zaključiti da je model pseudo-drugog reda korišćen za opisivanje kinetike adsorpcije dvovalentnih katjona iz vodenih rastvora na prirodnim i sintetičkim zeolitima bez razmatranja pretpostavki modela ili eksperimentalnih uslova procesa. Kako se ovaj model može odnositi na različite mehanizme procesa (poglavlje 1.3.2.2), nije sigurno da je u svim navedenim primerima primena modela pseudo-drugog reda bila opravdana.

Rezultati dobijeni u ovom radu su ukazali da Lagergrenov model pseudo-drugog reda ne opisuje adekvatno proces jonske izmene u zeolitu. Naime, početna pretpostavka Lagergrenovog modela da se koncentracija katjona u rastvoru ne menja značajno sa vremenom nije bila zadovoljena, tako da je bilo neophodno pretpostaviti nov mehanizam i u skladu sa njim razviti nov kinetički model.

S obzirom na jonoizmenjivačka svojstva zeolita, sledeća pretpostavka za unapređenje kinetičkog modela pseudo-drugog reda je bila da se proces jonske izmene odvija složenijim mehanizmom, u dva koraka. Stoga je razvijen model kinetike dva ravnotežna procesa. Pretpostavljeno je da u prvom koraku rešetku zeolita napuštaju dva Na^+ -jona, dok u drugom koraku, dvovalentni katjon metala zauzima napušteno slobodno mesto (jednačine (4.29) i (4.30)). Prema tome, kinetiku procesa određuju četiri kinetičke konstante. Međutim, znajući ravnotežnu koncentraciju adsorbovanog M(II) na zeolitu, odnosno konstantu ravnoteže procesa, model postaje dvoparametarski sa dva nezavisna parametra: konstantom brzine otpuštanja Na^+ -jona iz zeolita, k_1 , i konstantom k_2' . Pri tome, konstanta k_2' predstavlja količnik konstanti brzina vezivanja Na^+ -jona i M(II) u zeolitu, k_2 i k_3 , redom. Takođe, u modelu je pretpostavljeno da su svi Na^+ -joni u rešetki zeolita izmenjivi.

Nov kinetički model dva ravnotežna procesa je uspešno opisao sve eksperimentalne rezultate adsorpcije Cu(II) na NaClI tokom čitavog vremena adsorpcije, uključujući početan period do 1 h (slike 4.12 i 4.13; $\text{STD} \leq 11\%$). Pri tome, ustanovljeno je da kinetička konstanta otpuštanja jona natrijuma ima približno konstantnu vrednost za sve ispitivane uslove, tako da srednja vrednost iznosi $k_1 = 22,1 \pm 4,0 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($\text{STD}=18\%$). Ovaj rezultat ukazuje da konstanta otpuštanja Na^+ -jona ne zavisi od početne koncentracije katjona u rastvoru, što je i očekivano, ali da ne zavisi u većem stepenu ni od temperature. Sa druge strane, na $25\text{ }^\circ\text{C}$ konstanta k_2'

iznosi $3360 \pm 380 \text{ g mmol}^{-1}$ i opada sa povećanjem temperature. S obzirom da ova konstanta predstavlja količnik konstanti brzina vezivanja Na^+ -jona (k_2) i Cu(II) (k_3) u zeolitu i da je pokazano da se vrednost k_1 neznatno menja sa temperaturom, može se pretpostaviti da ni vrednost k_2 ne zavisi u većoj meri od temperature. Ovo bi ukazalo da je smanjenje vrednosti k_2' posledica povećanja vrednosti konstante k_3 , što dovodi do zaključka da povećanje temperature ubrzava vezivanje Cu(II) na NaCLI u odnosu na vezivanje jona natrijuma. Na kraju, i kinetička konstanta otpuštanja Cu(II) se takođe zanemarljivo menja sa temperaturom i iznosi $k_4 = 0,015 \pm 0,004 \text{ h}^{-1}$.

Nov kinetički model je takođe uspešno opisao kinetiku adsorpcije i drugih ispitivanih katjona, odnosno Mn(II) , Zn(II) , Ni(II) i Pb(II) , na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom čitavog vremena adsorpcije, kao i u početnom periodu ($2,4 < \text{STD} < 8,8 \%$). Pored toga, ispitane su i prediktivne mogućnosti modela sa unapred utvrđenim parametrima i dobijena su odlična slaganja sa eksperimentalnim podacima za Zn(II) i Ni(II) ($2,4 < \text{STD} < 15,2 \%$).

Razmatranjem dobijenih rezultata, može se zaključiti da je nov kinetički model ne samo opisao dobijene eksperimentalne podatke, već je i omogućio kvantitativno poređenje parametara procesa za različite katjone metala. U svim slučajevima je dobijena približno ista vrednost konstante brzine otpuštanja Na^+ , k_1 , što ukazuje da ova konstanta ne zavisi od vrste katjona koji se vezuje za zeolit, i da zaista i odgovara otpuštanju Na^+ -jona iz zeolita. Daljim analiziranjem rezultata ustanovljeno je da je konstanta k_2' oko 4 puta veća za Mn(II) i Zn(II) , 19 puta veća za Ni(II) , ali 37 puta manja za Pb(II) u odnosu na vrednost dobijenu za Cu(II) . Pošto je ova konstanta obrnuto proporcionalna konstanti brzine vezivanja M(II) ($k_2' = k_2/k_3$) može se zaključiti da konstante k_3 pokazuju trend: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Mn(II)} \approx \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$. Ako se uzme u obzir da je poređenjem ravnotežnih koncentracija adsorbovanog M(II) na NaCLI dobijen sličan trend, odnosno da afinitet zeolita opada po redosledu $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)}$ onda se može zaključiti da nov kinetički model uspešno kvantitativno izražava osnovne karakteristike procesa adsorpcije u zeolitu. Na kraju, konstanta otpuštanja adsorbovanih jona metala, k_4 , bila je približno ista za Zn(II) , Pb(II) i Cu(II) , dok je njena vrednost nešto veća za Mn(II) i Ni(II) . Pri tome, interesantno je zapaziti da ukupna brzina procesa najvećim delom zavisi od brzine vezivanja katjona za zeolit, pri čemu se ova brzina menja u zavisnosti vrste jona i od

temperature. Treba napomenuti da je u ovom radu odabrana konzistentna grupa vrednosti kinetičkih parametara u određenom opsegu i da su moguća rešenja i u drugim brojčanim opsezima. Međutim, ovakav pristup je ipak dao mogućnost kvantitativnog poređenja različitih faza u procesu. Za preciznije određivanje kinetičkih konstanti potrebna su dodatna eksperimentalna istraživanja koja bi, po mogućstvu, ispitala pojedinačne reakcije u procesu adsorpcije jona teških metala na NaCLI, odnosno brzine otpuštanja i vezivanja Na^+ -jona, kao i brzine vezivanja i otpuštanja M(II) . Ipak, kako se dve konstante brzine, otpuštanje jona natrijuma i katjona M(II) , k_1 i k_4 , redom, ne menjaju značajno sa promenom temperature, niti zavise od vrste jona, predikcije modela mogu biti izračunate na osnovu jednog eksperimentalnog parametra, odnosno ravnotežne koncentracije adsorbovanog M(II) na zeolitu, što je potvrđeno u ovom radu za adsorpciju Zn(II) i Ni(II) .

Pored svega navedenog, važno je napomenuti da je model kinetike dva ravnotežna procesa konzistentan sa Lagegrenovim modelom pseudo-drugog reda, na koji se može svesti uz pretpostavku da se prva reakcija otpuštanja Na^+ -jona iz zeolitne rešetke odigrava do kraja. Uz to, umesto ukupno raspoložive koncentracije Na^+ -jona, Lagegrenov model pretpostavlja ravnotežnu koncentraciju Na^+ -jona. Ovo se posebno zapaža kod adsorpcije Pb(II) što je jedini slučaj da model pseudo-drugog reda dobro opisuje eksperimentalne podatke u toku celokupnog vremena adsorpcije. Ovaj rezultat se može objasniti činjenicom da je samo kod ovog jona ravnotežna koncentracija Na^+ -jona približno jednaka ukupnoj koncentraciji Na^+ -jona u zeolitu.

U drugom delu doktorske teze ispitivana je primena fluidizovanog sloja zeolita A u obliku kuglica za uklanjanje Cu(II) i Mn(II) iz vodenog rastvora.

Kinetika adsorpcije prvo je ispitana u sudu na tresilici pri različitim početnim koncentracijama ($100 - 400 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$) i na različitim temperaturama ($20 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$). Ustanovljeno je da povećanje početne koncentracije M(II) u rastvoru nema značajan uticaj na brzinu adsorpcije do $45 \text{ }^\circ\text{C}$ što je ukazalo da je unutrašnja difuzija limitirajući korak procesa adsorpcije. Na eksperimentalne podatke uspešno je primenjen model unutrašnje difuzije za oba katjona na svim ispitivanim temperaturama ($0,953 < R^2 < 0,997$). Sa porastom temperature, prividni koeficijenti difuzije, D , su rasli. Pri tome, vrednost D je bila približno ista za oba jona na sobnoj temperaturi

($\sim 1,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), dok su na višim temperaturama dobijene veće vrednosti za Cu(II), nego za Mn(II) (tabele 4.14 i 4.18, redom).

Treba istaći da koeficijenti difuzije određeni u ovom radu za kuglice zeolita A predstavljaju prividne difuzivnosti koje obuhvataju 3 procesa difuzije i to kroz: 1) film tečnosti oko kuglica, 2) makropore i punilac (odnosno natrijum-silikat) unutar kuglica i 3) sistem pora rešetke zeolita A. U poslednjem koraku, odvija se i jonska izmena Na^+ -jona sa M(II). Ovo je potvrđeno i merenjem koncentracije desorbovanih Na^+ -jona, uporedo sa koncentracijama Cu(II), pri čemu je dobijeno da se adsorpcijom 1 mol Cu(II) iz vodenog rastvora otpušta ~ 2 mol Na^+ iz zeolitne rešetke.

Dobijene vrednosti prividnih koeficijenata unutrašnje difuzije, D , reda veličine 10^{-13} nalaze se u opsegu od $10^{-12} - 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ koji je u literaturi definisan kao opseg koeficijenata difuzije različitih katjona metala u zeolitu (Breck, 1974). Na osnovu toga se može pretpostaviti da je limitirajući korak procesa adsorpcije M(II) difuzija katjona kroz rešetku zeolita A.

Difuzivnosti Cu(II) i Mn(II) u manjim kuglicama ($\sim 1,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) su bile nešto manje od difuzivnosti Cu(II) u većim kuglicama ($\sim 9,6 \times 10^{-13}$) što se objašnjava većom kompaktnošću manjih kuglica. Ipak dobijene vrednosti su u opsegu difuzivnosti objavljenih za različite katjone u prirodnim i sintetičkim zeolitima. Tako je za adsorpciju Cu(II) na zeolitu 13X u obliku kuglica (2,5 – 3 mm) dobijena vrednost prividnog koeficijenta difuzije od $15,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Svilović i sar., 2010) što odgovara vrednosti D za Cu(II) u velikim kuglicama. Sa druge strane vrednost difuzivnosti za Zn(II) kroz mikro čestice zeolita A i X oblika kocke (veličina oko 4 i 3 μm , redom) bila je znatno manja, reda veličine $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Nibou i sar., 2010), što se možda može objasniti agregacijom tako sitnih čestica u rastvoru. Međutim, za čestice klinoptilolita (1 – 3 mm), prividne difuzivnosti su bile približno dva reda veličine veće ($2,74 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Motsi i sar., 2011), što se verovatno može pripisati većim radijusima otvora kanala kod klinoptilolita (0,30 \times 0,76 nm) u odnosu na radijus pora zeolita A (0,38 nm). Nešto veće vrednosti difuzivnosti su dobijene i za Zn(II), Cd(II), Cs^+ i Sr(II) u česticama zeolita A (250 μm) na 25 °C odnosno (18,3, 33,5, 64,5 i 65,0) $\times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, redom (El-Kamash i sar., 2005; El-Kamash, 2008). Manje vrednosti dobijene u ovoj disertaciji mogu se objasniti uticajem punioca.

Zavisnost difuzivnosti od temperature za adsorpciju Mn(II) na zeolitu A je pratila Arenijusov zakon. Dobijena je vrednost energije aktivacije, E_a , od $20,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok je vrednost predeksponencijalne konstante bila $D_0 = 4,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Slične vrednosti energije aktivacije dobijene su za Pb(II) i Cd(II) na klinoptilolitu ($15,6$ i $20,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, redom, *Malliou i sar., 1994*), kao i za Zn(II) na NaX i NaA ($17,5$ i $32,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, redom, *Nibou i sar., 2010*). Ove vrednosti odgovaraju procesu difuzije, dok bi veće vrednosti ($> 42 \text{ kJ mol}^{-1}$) odgovarale procesu hemijske reakcije (*El-Kamash et.al., 2008*).

Međutim, u slučaju adsorpcije Mn(II) na zeolitu A na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ model unutrašnje difuzije nije bio primenljiv na eksperimentalne podatke tako da je pokazano da brzina jonske izmene postaje limitirajući korak. I u ovom slučaju je nov kinetički model sa velikom tačnošću opisao eksperimentalne rezultate tokom čitavog vremena adsorpcije (STD = 3,7 %; slika 4.53).

Poređenjem vrednosti kinetičke konstante k_2' za Mn(II) na zeolitu A, sa vrednošću k_2' za Mn(II) na NaCLI (tabela 4.19) uočeno je da je dobijena manja vrednost kod kuglica zeolita A. Ovo ukazuje na brže vezivanje Mn(II) u zeolitu A u odnosu na NaCLI usled više eksperimentalne temperature ($55 \text{ }^\circ\text{C}$ u odnosu na $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Vrednost konstante otpuštanja Mn(II), k_4 , je u ovom slučaju manja nego kod adsorpcije Mn(II) na NaCLI ukazujući na uticaj vrste zeolita. Naime pokazano je da kod zeolita A dolazi do stvaranja oksida mangana (*Jovanović i sar., 2016*) usled čega se usporava desorpcija Mn(II).

Interesantno je da se uz pretpostavljenu vrednost konstante brzine otpuštanja Na^+ iz zeolita, k_1 , dobijaju odlična slaganja predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima na osnovu čega se može zaključiti da je zanemarljiv uticaj vrste zeolita na proces oslobađanja Na^+ -jona iz zeolitne rešetke. Stoga, na osnovu odličnog slaganja predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima može se zaključiti da nov kinetički model dva ravnotežna procesa dobro opisuje mehanizam i proces adsorpcije dvovalentnih katjona na zeolitu nezavisno od vrste zeolita. Ipak, ovaj zaključak bi trebalo potvrditi u dodatnim ispitivanjima koja bi uključila druge vrste zeolita i katjona M(II).

Fluidizovan sloj kuglica zeolita A za uklanjanje Cu(II) iz vodenih rastvora izabran je zbog niza prednosti koje može da pruži u industrijskim tretmanima otpadne vode u odnosu na pakovan sloj. Pokazano je da je proces adsorpcije Cu(II) i Mn(II) u slučaju i velikih i malih kuglica limitiran brzinom unutrašnje difuzije. Stoga je za eventualnu industrijsku upotrebu poželjno korišćenje manjih čestica kako bi se smanjili otpori prenosu mase. Korišćenje sitnih čestica u pakovanom sloju bi dovelo do velikih padova pritiska koji predstavljaju problem u industrijskim primenama. U fluidizovanom sistemu su padovi pritiska značajno manji, što rešava ovu vrstu problema. Takođe, primenom fluidizovanog sistema moglo bi da se obezbedi značajno bolje mešanje kuglica i rastvora čime bi se izbegla pojava mrtvih zona i/ili uticaj spoljašnjeg prenosa mase na proces adsorpcije koji se često javljaju kod procesa u pakovanim sistemima. U cilju primene zeolita A u fluidizovanom sloju za uklanjanje Cu(II) iz vodenih rastvora u procesima većih razmera, određeni su hidrodinamički parametri sloja, definisana je kinetika procesa adsorpcije i desorpcije i ispitana je regeneracija i mogućnost primene zeolita u više ciklusa adsorpcije/desorpcije.

Eksperimentalno određene minimale brzine fluidizacije su iznosile približno 2,00 i 0,23 cm s⁻¹ za velike i male kuglice, redom, što je odgovaralo predviđanjima modela koji su predložili Saksena i Vogel (*Saxena i Vogel, 1977*) sa greškom u opsegu 9 – 25 %. Dobijeno slaganje je donekle i očekivano s obzirom da su parametri ovog modela definisani na osnovu eksperimenata u fluidizovanom sloju čestica slične veličine (~ 0,7 mm) i gustine (1900 i 2460 kg m⁻³) (*Saxena i Vogel, 1977*). Brzine odnošenja su eksperimentalno određene primenom Ričardson-Zakijeve jednačine kao 13,2 cm s⁻¹ za velike, odnosno 5,6 cm s⁻¹ za male kuglice (slika 4.57). Na osnovu dobijenih rezultata, operativni režimi za fluidizovane slojeve kuglica zeolita A korišćenih u ovom radu su određeni kao opsezi površinskih brzina vode između 2,0 i 13,2 cm s⁻¹ za velike i između 0,23 i 5,6 cm s⁻¹ za male kuglice.

Za ispitivanja adsorpcije Cu(II) u fluidizovanom sloju odabrani su protoci od 13,5 cm³ s⁻¹ za velike i 11,6 cm³ s⁻¹ za male kuglice, što odgovara vrednostima površinskih brzina od 3,0 i 2,6 cm s⁻¹, redom. Kinetika je ispitivana na sobnoj temperaturi (oko 20 °C) u sistemu sa recirkulacijom pri jednoj početnoj koncentraciji od 300 mgCu dm⁻³ (4,72 mmol dm⁻³). Pokazalo se da su dobijeni rezultati u fluidizovanom

sloju malih kuglica varirali više nego rezultati dobijeni u ispitivanjima u sudu sa mešanjem verovatno usled boljeg mešanja i većeg broja sudara kuglica u fluidizovanom sistemu. Sudari kuglica proizveli su veće količine otpuštenog natrijum-silikata što je dovelo do većih razlika u rezultatima (slika 4.58). Vrednosti koncentracija adsorbovanog Cu(II) na kuglicama su bile veće u fluidizovanom sistemu u odnosu na vrednosti u sudu sa mešanjem, verovatno usled dostupnosti većeg broja mesta na zeolitu nakon otpuštanja natrijum-silikata. Međutim i u ovom slučaju je unutrašnja difuzija Cu(II) bila limitirajući korak procesa, pri čemu su vrednosti prividnih koeficijenata difuzije bile veće od 1,5 do 3,5 puta u odnosu na vrednosti dobijene u sudu sa mešanjem. I ovaj rezultat je u saglasnosti sa boljim mešanjem u fluidizovanom sloju i većom količinom otpuštenog natrijum-silikata iz kuglica, pa time i većom poroznošću.

Najzad, kako bi se uspostavio održiv proces tretmana otpadnih voda, ispitivana je desorpcija Cu(II) i Mn(II) sa kuglica zeolita A i to u rastvoru NaCl (1 ili 2 mol dm⁻³) i u rastvoru Na₂EDTA (0,01 mol dm⁻³) na 25 °C. Desorpcija u rastvoru NaCl je bila zanemarljiva za Cu(II) (~0,4 %) i manja od 10 % za Mn(II). U rastvoru Na₂EDTA došlo je do približno potpune regeneracije velikih (97 %) i do značajne regeneracije malih kuglica (~ 80 %). Nešto manji stepen regeneracije u drugom slučaju mogao bi se objasniti većom kompaktnošću malih kuglica. Takođe, zaključeno je da je za desorpciju ispitivanih jona iz zeolita A dovoljno vreme kontakta od 1 do 2 h.

Koeficijenti difuzije su se povećali u procesu desorpcije kod obe veličine kuglica (tabela 4.17) što ukazuje da difuzija Cu(II) iz kuglica zeolita postaje olakšana u odnosu na difuziju u kuglice pri adsorpciji (tabela 4.14). Ovo može biti posledica dodatnog oslobađanja natrijum-silikata što je značajno za procese koji se odvijaju u više ciklusa adsorpcije/desorpcije. Primena modela unutrašnje difuzije pokazala je da je potrebno vreme od oko 1,5 min da bi proces desorpcije otpočeo. Ovaj rezultat se može objasniti stvaranjem oksida na koje ukazuje crna boja kuglica. Obrazovanje oksida je kod adsorpcije Mn(II) i potvrđeno XANES i EXAFS metodama, pri čemu je određeno da su oksidi mangana ravnomerno raspoređeni po površini i unutar zeolita i da valenca Mn zavisi od temperature adsorpcije i kreće se od 2,61+ do 2,63+ (Jovanović i sar., 2016).

Ponovna upotreba kuglica zeolita A za adsorpciju Mn(II) je ispitana u osam ciklusa adsorpcije i desorpcije u fluidizovanom sloju malih kuglica na sobnoj

temperaturi. Ustanovljeno je da posle prvog eksperimentalnog ciklusa adsorpciona efikasnost Mn(II) ostaje konstantna tokom naredna četiri ciklusa i iznosi $68 \pm 7 \%$, što odgovara koncentraciji Mn(II) na zeolitu od oko 19 mg g^{-1} . Nakon toga, u šestom i sedmom ciklusu efikasnost opada za oko 15% i u poslednjem ispitivanom, osmom ciklusu, za 5% . Kako desorpcija nije potpuna ($\sim 80 \%$), tokom vremena Mn(II) se akumulira u kuglicama zeolita A, pa se time smanjuje mogućnost adsorpcije novih Mn(II).

Iako regeneracija u slučaju malih kuglica nije bila potpuna, zeolit A pokazuje zadovoljavajuću efikasnost regeneracije i ponovne upotrebe u skladu sa drugim zeolitima opisanim u literaturi. Kritičkim razmatranjem je konstatovano da se manje efikasnosti regeneracije dobijaju u višku Na^+ -jona korišćenjem rastvora NaCl ili NaOH. Tako, u koloni sa fluidizovanim slojem čestica klinoptilolita, efikasnost adsorpcije Pb(II) se posle prvog ciklusa regeneracije sa NaCl ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) smanjila za 25% (Turán i sar., 2005), dok se rastvorom NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ smanjuje u tri ciklusa od 60 do 40% , a efikasnost adsorpcije Ni(II) za 50% već u prvom ciklusu, da bi u trećem ciklusu iznosila svega 20% (Argun, 2008). Bolji rezultati su dobijeni primenom HCl gde je postignuta potpuna regeneracija kompozita klinoptilolita i hitozana zasićenog sa Cu(II), Co(II) ili Ni(II), pri čemu je efikasnost adsorpcije bila konstantna tokom četiri ciklusa (Dinu i Dragan, 2010). Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji su uporedivi sa regeneracijom klinoptilolita modifikovanog oksidom gvožđa koji je korišćen za uklanjanje Cu(II) u koloni sa pakovanim slojem. Regeneracija je izvođena u rastvoru HCl koncentracije 1 mol dm^{-3} pri čemu se kapacitet zeolita nakon prvog ciklusa smanjio za $\sim 30 \%$, dok u drugom i trećem ciklusu nije bilo značajne promene (Han i sar., 2009b). I pored dobrih rezultata dobijenih izvođenjem regeneracije pomoću rastvora HCl, korišćenje kiseline dovodi do strukturnih promena zeolita. Npr. u jednoj studiji je navedeno smanjenje efikasnosti adsorpcije već u trećem ciklusu sa 96 na 85% usled strukturnih promena klinoptilolita (Argun, 2008).

Hidrodinamički i adsorpcioni parametri dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji mogu se iskoristiti za proračun operativnog režima procesa većih razmera za eventualnu primenu u adsorpciji Cu(II) iz otpadne vode. Opseg koncentracija Cu(II) u otpadnim vodama različitih industrija se kreće od 20 do 1200 mg dm^{-3} . Potencijalna primena kuglica zeolita A se može ilustrovati sledećim primerom. Ako se pretpostavi protok

otpadne vode od $85 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ sa koncentracijom Cu(II) od 300 mg dm^{-3} može se projektovati kolona prečnika 1 m napunjena sa 1000 kg velikih kuglica zeolita A. Operativna površinska brzina vode onda iznosi $0,03 \text{ m s}^{-1}$, pri čemu je poroznost sloja 0,63, a visina sloja 2,9 m. Ako kolona radi u sistemu sa recirkulacijom, vreme zadržavanja rastvora u koloni iznosi 1 min. Prema eksperimentalno određenoj ravnotežnoj koncentraciji Cu(II), u ovom radu, od $x_e = 17,8 \text{ mg g}^{-1}$ zeolit A bi u ovoj koloni mogao da ukloni 17,8 kg Cu(II) pre nego što se zasiti. Pri protoku od $85 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ u ovakvoj koloni, zeolit A bi do zasićenja mogao da prečisti 178 m^3 vode (koncentracije od 300 mgCu dm^{-3}), pri čemu bi se koncentracija smanjila do ravnotežne koncentracije od oko 200 mgCu dm^{-3} za vreme od 24 h. Dalje sniženje koncentracije Cu(II) u vodi bi se moglo postići kroz nekoliko ponovljenih ciklusa.

Iz svega navedenog može se zaključiti da zeolit A pokazuje odličnu efikasnost uklanjanja Cu(II) iz vodenih rastvora u koloni sa fluidizacijom. Pored toga, kuglice zeolita A mogu biti optimizirane u pogledu veličine i poroznosti, kako bi se izbegla difuziona ograničenja procesa tako da bi mogle da se koriste u sistemima sa fluidizovanim slojem namenjenim industrijskom tretmanu otpadnih voda.

Kako je prirodni zeolit u Na-obliku takođe pokazao odličnu efikasnost uklanjanja različitih jona teških metala, kao i prilično veliki adsorpcioni kapacitet, budući cilj bi trebalo da bude ispitivanje mogućnosti granulacije čestica u cilju primene u fluidizovanim slojevima za potrebe tretmana otpadnih voda.

6 ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitane su karakteristike procesa uklanjanja Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora pomoću prirodnog zeolita obogaćenog natrijumom u praškastom obliku i komercijalnog zeolita A u obliku kuglica.

Definisana su adsorpciona svojstva zeolita u pogledu uklanjanja odabranih jona i potrebno vreme za postizanje ravnoteže, kao i afinitet prirodnog zeolita za ispitivane jone. Takođe, proces adsorpcije je definisan sa stanovišta kinetike, mehanizma i ravnotežnih parametara. Razvijen je nov kinetički model zasnovan na reakciji jonske izmene.

U cilju primene ispitivanih postupaka u industriji ispitane su hidrodinamičke karakteristike i definisana je kinetika adsorpcije Cu(II) i Mn(II) na kuglicama zeolita A u koloni sa fluidizacijom.

Na kraju, u cilju uspostavljanja održivog procesa, ispitana je mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe kuglica zeolita A u fluidizovanom sloju, pri čemu su definisani mehanizam i kinetika procesa desorpcije Cu(II) i Mn(II).

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci.

- Pri uklanjanju Cu(II), Mn(II), Zn(II) i Ni(II) pomoću prirodnog zeolita koncentracije adsorbovanih jona metala rastu sa povećanjem vremena kontakta i sa povećanjem početne koncentracije ovih jona u rastvoru u opsegu 100 – 400 mgM(II) dm⁻³, kao i sa povećanjem temperature u opsegu 25 – 55 °C. Pri adsorpciji Pb(II) na 25 °C koncentracije adsorbovanih jona metala rastu sa povećanjem vremena kontakta i sa povećanjem početne koncentracije, dok se na temperaturama 35 – 55 °C proces adsorpcije odvija brzo, uz postizanje približno maksimalnog KKI za sve ispitivane koncentracije (200 – 400 mgPb dm⁻³). Pri tome do uspostavljanje ravnoteže dolazi u periodu 24 – 48 h. Afinitet prirodnog zeolita u pogledu adsorpcije ispitivanih jona sledi trend: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Ni(II).
- Pri adsorpciji Cu(II) i Mn(II) na zeolitu A koncentracija adsorbovanih jona metala raste u toku vremena kontakta, kao i sa porastom temperature u opsegu 20 – 55 °C. Međutim, promena početne koncentracije jona u rastvoru u opsegu 100 – 400 mg dm⁻³ nije uticala na brzinu procesa do 45 °C ukazujući na ograničenje brzinom prenosa mase.

- Analiza adsorpcionih izoterma ukazala je da je adsorpcija višeslojna, a maksimalni kapacitet prirodnog zeolita u slučaju Cu(II) iznosi $0,27 \text{ mmol g}^{-1}$ ($17,1 \text{ mg g}^{-1}$). Ova vrednost je značajno veća od literaturnih vrednosti za klinoptilolit iz drugih regija, kao i za različite vrste glina i druge prirodne materijale. Maksimalni kapacitet kuglica zeolita A za vezivanje Cu(II) iznosi $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$ ($21,6 \text{ mg g}^{-1}$).
- Modelovanjem kinetike adsorpcije Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) na prirodnom zeolitu je pokazano da Lagergrenov model kinetike pseudo-prvog reda ne opisuje adekvatno eksperimentalne podatke dok Lagergrenov model pseudo-drugog reda pokazuje dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima u kasnijem periodu adsorpcije, kada je dostignuto $\sim 50 \%$ ravnotežne koncentracije. Međutim, do neslaganja dolazi u početnom periodu adsorpcije. Takođe, kinetičke konstante nisu pokazale logično objašnjivu zavisnost od početne koncentracije i temperature. Izuzetak je adsorpcija Pb(II) koja je brz proces, tako da se može reći da je Lagergrenov model pseudo-drugog reda u ovom slučaju primenljiv. U ostalim slučajevima neslaganje modela sa eksperimentalnim podacima je moguće objasniti činjenicom da početna pretpostavka modela konstantne koncentracije jona metala u rastvoru u toku adsorpcije nije bila zadovoljena.
- Jednostavniji kinetički modeli, zasnovani na jednoj reakciji uz različite početne pretpostavke nisu bili primenljivi.
- U ovom radu je razvijen nov kinetički model zasnovan na mehanizmu jonske izmene i uspešno primenjen na adsorpciju jona teških metala na NaCLI, kao i Mn(II) na kuglicama zeolita A. Model je predstavljen kroz dva ravnotežna procesa, pri čemu se u prvom procesu oslobađaju dva jona natrijuma iz zeolitne rešetke, dok se u drugom procesu divalentni katjon metala vezuje za napušteno slobodno mesto. Pretpostavke ovog modela su da je koncentracija slobodnih mesta u toku vremena konstantna i da su svi Na^+ -joni u rešetki zeolita izmenjivi. Uz eksperimentalno određivanje ravnotežne koncentracije vezanih jona metala u zeolitu, odnosno konstante ravnoteže procesa, model se svodi na dvoparametarski model u kome

figurišu dva nezavisna parametra: konstanta brzine otpuštanja Na^+ -jona iz zeolita, k_1 , i konstanta k_2' koja predstavlja količnik konstanti brzina vezivanja Na^+ -jona i M(II) za zeolit. Značajno je da se ovaj model može svesti na Lagergrenov model pseudo-drugog reda uz pretpostavku da se prva reakcija otpuštanja Na^+ -jona iz zeolitne rešetke odigrava do kraja, pri čemu u modelu figuriše ravnotežna koncentracija Na^+ -jona, umesto ukupne koncentracije svih raspoloživih Na^+ -jona u zeolitnoj rešetki.

- Nov model kinetike dva ravnotežna procesa uspešno opisuje sve eksperimentalne rezultate adsorpcije M(II) na prirodnom zeolitu ($2,4 < \text{STD} \leq 11 \%$) tokom čitavog vremena adsorpcije, ali i u početnom periodu do 1 h. Kinetička konstanta otpuštanja jona natrijuma iz zeolita ne zavisi od prirode M(II) u rastvoru kao ni od temperature u opsegu $25 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrednost ove konstante u svim ispitivanim slučajevima iznosi $k_1 = 21,7 \pm 3,4 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Konstanta k_2' opada sa povećanjem temperature što dovodi do zaključka da povećanje temperature najvećim delom vodi povećanju brzine vezivanja jona metala na NaCLI. Vrednosti ove konstante su ukazale na približno isti trend kao pri određivanju afiniteta NaCLI i to po redosledu: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} \approx \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)}$. Kinetička konstanta otpuštanja jona metala, k_4 , se takođe zanemarljivo menja sa temperaturom, ali zavisi od vrste jona prisutnih u rastvoru. Na kraju, model je pokazao odlične sposobnosti predviđanja kinetike adsorpcije Zn(II) i Ni(II) na NaCLI.
- Kinetika adsorpcije Cu(II) i Mn(II) na kuglicama zeolita A do $45 \text{ }^\circ\text{C}$, je opisana modelom unutrašnje difuzije. Uz to, pokazano je da proces adsorpcije na kuglicama zeolita A, pored difuzije, uključuje i jonsku izmenu u kojoj jedan jon M(II) iz vodenog rastvora zamenjuje 2Na^+ jona iz zeolitne rešetke.
- Dobijene vrednosti prividnih koeficijenata unutrašnje difuzije, D , reda veličine $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ odgovaraju literaturnom opsegu od $10^{-12} - 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ za koeficijente difuzije različitih jona metala u zeolitu, što ukazuje da je limitirajući korak procesa difuzija kroz zeolitnu rešetku. Ove vrednosti su

bile približno iste za oba jona na sobnoj temperaturi za manju veličinu kuglica ($\sim 1,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), dok su na višim temperaturama dobijene veće vrednosti u slučaju Cu(II).

- Koeficijenti prividne difuzivnosti slede Arenijusovu zavisnost od temperature za adsorpciju Mn(II) na zeolitu A pri čemu vrednost energije aktivacije iznosi $E_a = 20,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ dok je vrednost predeksponencijalne konstante $D_0 = 4,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dobijena vrednost energije aktivacije koja je $< 42 \text{ kJ mol}^{-1}$ je u saglasnosti sa vrednostima određenim za proces difuzije.
- Adsorpcija Mn(II) na kuglicama zeolita A na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ sledi nov model kinetike dva ravnotežna procesa (STD=3,7 %). Vrednost konstante desorpcije, k_d , je manja za zeolit A nego za prirodni zeolit što se objašnjava stvaranjem oksida u zeolitu A. Odlično slaganje predviđanja modela sa eksperimentalnim podacima ukazuje da nov kinetički model dva ravnotežna procesa dobro opisuje mehanizam i proces adsorpcije dvovalentnih katjona metala u zeolitu nezavisno od vrste zeolita.
- Operativni režimi za fluidizovane slojeve kuglica zeolita A korišćene u ovom radu su određeni kao opsezi površinskih brzina vode između $2,0$ i $13,2 \text{ cm s}^{-1}$ za veće kuglice (prečnika $\sim 2 \text{ mm}$) i između $0,23$ i $5,6 \text{ cm s}^{-1}$ za manje kuglice (prečnika $\sim 0,7 \text{ mm}$).
- Ispitivanje kinetike adsorpcije Cu(II) iz rastvora sa početnom koncentracijom od 300 mgCu dm^{-3} na fluidizovanim kuglicama zeolita A u sistemu sa recirkulacijom na sobnoj temperaturi je pokazalo da je i u ovom slučaju proces limitiran unutrašnjim prenosom mase kao i u sudu sa mešanjem. Primenom modela unutrašnje difuzije određeni su prividni koeficijenti difuzije reda veličine $\sim 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, ali oko $1,5 - 3,5$ puta veći u odnosu na vrednosti određene u sudu sa mešanjem, što je objašnjeno boljim mešanjem u fluidizovanom sloju.
- Zeolit A zasićen sa Mn(II) nije moguće regenerisati rastvorom NaCl zbog oksidacije Mn(II) i obrazovanja oksida na površini i unutar kuglica. Regeneracija se postiže primenom Na_2EDTA tokom $1 - 2 \text{ h}$ ($\sim 80 \%$).

- U ponovljenim ciklusima adsorpcije/desorpcije Mn(II) u fluidizovanom sloju manjih kuglica sa recirkulacijom na sobnoj temperaturi gde je rastvor Na₂EDTA korišćen za regeneraciju kuglica u toku 1 h, pokazalo se da efikasnost uklanjanja Mn(II) iznosi ~70 %. Koncentracija adsorbovanog Mn(II) na zeolitu iznosi ~ 19 mg g⁻¹ i ne menja se tokom 4 ciklusa. U naredna tri ciklusa efikasnost procesa opada od 15 % do 5 % usled obrazovanja oksida mangana koji onemogućavaju potpunu desorpciju i dovode do akumulacije Mn(II) tokom vremena i smanjenja adsorpcionog kapaciteta.
- Ispitivanja adsorpcije Cu(II) i Mn(II) primenom zeolita A u obliku kuglica pokazala su značajan potencijal ovog zeolita za industrijsku primenu.

Glavni naučni doprinos ove teze je razvoj novog kinetičkog modela dva ravnotežna procesa koji je skladu sa mehanizmom jonske izmene. Model pruža uvid u mehanizam procesa i pruža mogućnost kvantitativnog poređenja parametara adsorpcije različitih katjona metala na dve vrste zeolita. Model je takođe pokazao značajne mogućnosti predviđanja procesa. U narednim istraživanjima bi trebalo potvrditi primenjivost modela na druge jone teških metala i vrste zeolita.

Ova doktorska disertacija takođe ima i praktičan značaj. Pokazano je da se katjoni teških metala mogu efikasno ukloniti iz vodenih rastvora korišćenjem zeolita A u fluidizovanom sloju. Proces adsorpcije je limitiran unutrašnjom difuzijom, ali i pored ove činjenice, kuglice zeolita A su pokazale veliki kapacitet vezivanja jona Cu(II) i Mn(II) ukazujući na potencijal ovog sistema za optimizaciju. Uzevši takođe u obzir i rezultate adsorpcije različitih jona teških metala na prirodnom zeolitu koji predstavlja dostupan mineralni resurs Srbije, ova doktorska disertacija upućuje i na dalji pravac istraživanja u pogledu mogućnosti granulacije i fluidizacije ovog zeolita radi potencijalne primene u tretmanu otpadnih voda.

7 PRILOG

7.1 Spisak simbola

A	Temkinova konstanta	$(\text{mmol g}^{-2} \text{ dm}^{-3})$
A_c	površina poprečnog preseka kolone	(m^2)
Ar	Arhimedov broj	$(-)$
b	Temkinova konstanta	$(\text{mmol}^{-1} \text{ dm}^{-1} \text{ s}^{-2})$
C_0	početna koncentracija jona metala u rastvoru	(mmol g^{-1})
C_d	koeficijent otpora usled oblika (C_d faktor)	$(-)$
C_{des}	koncentracija desorbovanog jona metala u rastvoru	(mmol dm^{-3})
C_e	ravnotežna koncentracija jona u rastvoru	(mmol g^{-1})
C_M	koncentracija jona metala u rastvoru u vremenu t	(mmol g^{-1})
$C_{M,0}$	početna koncentracija jona metala u rastvoru	(mmol g^{-1})
C_{Na}	koncentracija Na^+ -jona u rastvoru u vremenu t	(mmol g^{-1})
C_Z	koncentracija slobodnih mesta u zeolitu u vremenu t	(mmol g^{-1})
$C_{Z,0}$	ukupna koncentracija slobodnih mesta na zeolitu	(mmol g^{-1})
$C_{Z,Na}$	koncentracija Na^+ -jona u zeolitu u vremenu t	(mmol g^{-1})
$C_{Z,Na,0}$	ukupna koncentracija Na^+ -jona u zeolitu	(mmol g^{-1})
D	prividni koeficijent difuzije jona metala u zeolitu	$(\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
D_0	predeksponencijalni konstanta u Arenijusovoj jednačini	$(\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
d_p	srednji prečnik sferične čestice	(m)
E_a	energija aktivacije	(kJ mol^{-1})
g	gravitaciono ubrzanje	m s^{-2}
H_{mf}	visina fluidizovanog sloja u stanju minimalne fluidizacije	(m)
K	konstante ravnoteže	$(-)$
K'	konstanta	$(-)$
k_1	kinetička konstanta brzine otpuštanja Na^+ -jona	$(\text{g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1})$
k_2	kinetička konstanta brzine vezivanja Na^+ -jona	$(\text{g}^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1})$
k_2'	konstanta ($k_2' = k_2/k_3$)	(g mmol^{-1})
k_3	kinetička konstanta brzine vezivanja jona metala	$(\text{g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1})$
k_4	kinetička konstanta brzine otpuštanja jona metala	(h^{-1})
k_d	pseudo-konstanta brzine unutrašnje difuzije	$(\text{mmol g}^{-1} \text{ h}^{-0.5})$
k_d'	konstanta brzine unutrašnje difuzije	$(\text{h}^{-0.5})$
K_F	Frojnđlihovala konstanta	$\text{mmol g}^{-1} (\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1})^{1/5.4}$

K_L	Lengmirova konstanta	$(\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1})$
k_{L1}	konstanta brzine Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda	(h^{-1})
k_{L2}	konstanta brzine Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda	$(\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1})$
K_p	konstanta ravnoteže	$(-)$
K_p'	konstanta	$(-)$
$K_{p,c}'$	konstanta	$(-)$
k_{p1}	konstanta brzine vezivanja jona metala	$(\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1})$
k_{p1}'	pseudo-konstanta ravnotežnog procesa	(h^{-1})
k_{p2}	konstanta brzine otpuštanja jona metala	(h^{-1})
M	ukupna masa čestica u sloju	(kg)
m_{∞}	količina komponente A otpuštena posle beskonačnog vremena	(g)
m_t	količina komponente A otpuštena u rastvoru u trenutku t	(g)
m_{tot}	ukupno uneta masa jona metala u sistem	(g)
n	Frojdlihov eksponent	(g dm^{-3})
R	univerzalna gasna konstanta	$(\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
r	jonski radijus	(pm)
r_H	hidratirani radijus	(pm)
Re_{mf}	Rejnoldsov broj u stanju minimalne brzine fluidizacije	$(-)$
Re_t	Rejnoldsov broj za čestice koje bivaju odnošene fluidom	$(-)$
T	apsolutna temperatura	(K)
t	vreme kontakta zeolita i rastvora	(h)
U	površinska brzina fluida	(m s^{-1})
U_{mf}	minimalna brzina fluidizacije	(m s^{-1})
U_t	brzina odnošenja	(m s^{-1})
V_p	zapremina čestice	(m^3)
V_{sl}	ukupna zapremina poroznog sloja	(m^3)
x	koncentracija adsorbovanih jona metala na zeolitu u vremenu t	(mmol g^{-1})
x_e	ravnotežna koncentracija adsorbovanih jona metala na zeolitu	(mmol g^{-1})
$x_{e,exp}$	eksperimentalna ravnotežna koncentracija adsorbovanih jona metala na zeolitu	(mmol g^{-1})
$x_{e,L2}$	ravnotežna koncentracija adsorbovanih jona metala na zeolitu prema Lagergrenovom modelu pseudo-drugog reda	(mmol g^{-1})
x_{max}	maksimalni adsorpcioni kapacitet pri monoslojnoj adsorpciji	(mmol g^{-1})
μ_f	viskoznost fluida	(Pa s^{-1})
ΔG^\ominus	standardna promena Gibsove slobodne energije	(kJ mol^{-1})
ΔH^\ominus	standardna promena entalpije	(kJ mol^{-1})

Δp	pad pritiska	(Pa)
ΔS^\ominus	standardna promena entropije	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
ε	poroznost sloja	(–)
ε_{mf}	poroznost sloja u stanju minimalne fluidizacije	(–)
ρ_f	gustina fluida	(kg m ⁻³)
ρ_p	gustina vlažnih čestica	(kg m ⁻³)

7.2 Spisak slika

- Slika 1.1** Tetraedarska struktura $(\text{SiO}_4)^{4-}$ i $(\text{AlO}_4)^{5-}$ gradivnih jedinica (a) povezanih zajedničkim atomom kiseonika (b) i kristalna rešetka klinoptilolita (c)4
- Slika 1.2** Struktura zeolita: a) negativno naelektrisanje alumosilikatne rešetke potiče od $(\text{AlO}_2)^{-1}$; b) kristalna struktura prirodnog zeolita-klinoptilolita: katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala okruženi molekulima vode su smešteni unutar šupljina i kanala (IZA).....5
- Slika 1.3** Fotografija zrna zeolitnog tufa iz rudnika „Zlatokop” pod elektronskim mikroskopom: klinoptilolit – tamnije sive površine; feldspat i kvarc – svetlije sive površine (*Stefanović i sar., 2007*).....7
- Slika 1.4** Šematski prikaz kristalne rešetke klinoptilolita: a) projekcija paralelna c-osi: velike svetlo-sive sfere predstavljaju jono-izmenjive katjone, dok su male, tamno sive sfere molekuli H_2O (*Godelitsas i Armbruster, 2003*); b) desetočlani i osmočlani prstenovi kanala A i B, redom, duž c-ose, i osmočlani prstenovi kanala C koji se pružaju duž a-ose; kanal C se ukršta sa kanalima A i B (*Ockwig i sar., 2007*).....8
- Slika 1.5** Prikaz strukture zeolita A: a) sodaladni kavez (β -šupljina) je zarubljeni kubooktaedar; b) jedinična ćelija zeolita A obrazuje se povezivanjem 8 sodalitnih kaveza preko dvostrukih četvoročlanih prstenova, narandžastom bojom su označeni četvoročlani i šestočlani prstenovi sodalitnog kaveza, dok je crnom bojom označen 8-člani prsten na ulazu u centralnu, najveću, šupljinu kocke; c) α -kavez, najveća šupljina u centru kocke, nalazi se unutar jedinične ćelije koju sačinjava 8 zarubljenih kubooktaedara; d) osmočlani prsten (prečnika 0,41 nm) na ulazu u α – kavez (*Walker i sar., 2004*).....10
- Slika 1.6** Šematski prikaz procesa adsorpcije i desorpcije: a) adsorpcija na graničnoj površini između adsorbenta i tečnosti; b) razlika između procesa adsorpcije i desorpcije.....26

- Slika 1.7** Prenos mase u sistemu čvrsto-fluid: a) konvektivni prenos mase sa čvrste granične površine u fluid opisan teorijom filma: uz graničnu površinu se stvara statičan film fluida debljine δ kroz koji koncentracija c linearno opada od c_i do c_o (na slici je predstavljeno jednodimenzionalno strujanje preko granične površine brzinom v u y pravcu pri čemu se prenos obavlja u x pravcu (Obradović, 2010)) b) prenos mase iz sferične čestice iz koje difunduje komponenta u okolni rastvor – masa se prenosi konvekcijom i difuzijom. Difuzija kroz česticu predstavlja unutrašnji prenos mase, dok konvektivni prenos kroz granični sloj fluida predstavlja spoljašnji prenos mase40
- Slika 1.8** Mogući operativni režimi u sistemu fluid-čvrste čestice u zavisnosti od površinske brzine fluida: a) pakovani sloj gde je brzina fluida manja od U_{mf} ; b) fluidizovani sloj gde je brzina fluida u opsegu $U_{mf} < U < U_t$; c) čestice nošene fluidom gde je brzina fluida veća od U_t47
- Slika 1.9** Logaritamska zavisnost pada pritiska od površinske brzine fluida za idealizovan i realan sistem fluid-čestice.....48
- Slika 1.10** Logaritamski dijagram zavisnosti poroznosti sloja od površinske brzine tečnosti u sistemu tečnost-čestice.....52
- Slika 3.1** Šema eksperimentalnog sistema sa recirkulacijom: kolona sa fluidizovanim slojem kuglica zeolita A je povezana sa rezervoarom, peristaltičkom pumpom i meračem protoka. U ispitivanjima hidrodinamike na koloni su još bili priključeni piezometri za određivanje razlike pritisaka.....62
- Slika 4.1** Koncentracija Cu(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena pri početnim koncentracijama 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C tokom: a) 48 h; b) 1h (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja).....79
- Slika 4.2** Koncentracija Cu(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena pri početnoj koncentraciji 300 mgCu dm⁻³ na 25, 35, 45 i 55 °C tokom: a) 48 h (na temperaturi od 55 °C eksperimenti su trajali 24 h); b) 1 h (na temperaturi 55 °C vrednosti nisu merene); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja).....80
- Slika 4.3** Frojndlihova izoterma na 25 °C za početne koncentracije 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne

- koncentracije Cu(II) na zeolitu i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanje modela (linija)81
- Slika 4.4** Lengmirova izoterma na 25 °C za početne koncentracije 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije)82
- Slika 4.5** Temkinova izoterma na 25 °C za početne koncentracije 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije)82
- Slika 4.6** Primena modela kinetike pseudo-prvog reda na eksperimentalne podatke za početnu koncentraciju 100 mgCu dm⁻³ na 25 °C (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti).....84
- Slika 4.7** Primena kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za početne koncentracije 100, 200 i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Cu(II) na zeolitu tokom 48 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)85
- Slika 4.8** Primena kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za početnu koncentraciju 300 mgCu dm⁻³ u temperaturnom opsegu 25 – 55 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Cu(II) na zeolitu tokom 48 h (na 55 °C eksperimenti su trajali 24 h): eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti)85
- Slika 4.9** Eksperimentalni podaci (simboli) i predviđanja modela kinetike pseudo-drugog reda (linije) u toku prvih sat vremena: a) iz rastvora sa početnim koncentracijama 100 – 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C; b) iz rastvora sa početnom koncentracijom 300 mgCu dm⁻³ na 25 – 45 °C (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti).....87

- Slika 4.10** Primena jednačine modela ravnotežnog procesa sa zanemarljivom promenom koncentracije jona metala u rastvoru na eksperimentalne podatke pri početnim koncentracijama 100 i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C i iz rastvora početne koncentracije od 300 mgCu dm⁻³ na 45 °C, gde je $y' = 1/(1+K'_p) \ln(C_{z,0}/[C_{z,0} - (1+K'_p)x])$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....**89**
- Slika 4.11** Primena jednačine modela ravnotežnog procesa kada promena koncentracije jona metala u rastvoru nije zanemarljiva na eksperimentalne podatke za početne koncentracije 100 i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C i za početnu koncentraciju 300 mgCu dm⁻³ na 45 °C, gde je $y = p \ln[x_2(x-x_1)/x_1(x-x_2)]$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....**90**
- Slika 4.12** Primena kinetičkog modela dva ravnotežna procesa (linije) na eksperimentalne podatke (simboli) za $C_0 = 100, 200$ i 300 mgCu dm⁻³ na 25 °C, tokom: a) 48 h; b) 1 h; (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....**92**
- Slika 4.13** Primena kinetičkog modela dva ravnotežna procesa (linije) na eksperimentalne podatke (simboli) za početnu koncentraciju od 300 mgCu dm⁻³ na 25, 35, 45 i 55 °C, tokom: a) 48 h; b) 1 h (eksperimentalni podaci na 55 °C nisu mereni); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)**92**
- Slika 4.14** Koncentracije Mn(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena adsorpcije za početnu koncentraciju 300 mgMn dm⁻³ na 25 °C (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja).....**94**
- Slika 4.15** Primena modela kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke (simboli) za početnu koncentraciju 300 mgMn dm⁻³ na 25 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Mn(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)**95**

- Slika 4.16** Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke (simboli), za početnu koncentraciju 300 mgMn dm^{-3} na $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) tokom 24 h; b) početni period do 3 h (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....**96**
- Slika 4.17** Koncentracija Zn(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena adsorpcije za rastvore početne koncentracije 200 i 300 mgZn dm^{-3} na $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja).....**98**
- Slika 4.18** Primena kinetike pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgZn dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Zn(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija), (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)**99**
- Slika 4.19** Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgZn dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (simboli), tokom: a) 24 h; b) 3 h (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....**100**
- Slika 4.20** Koncentracija Ni(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena za: a) $C_0 = 100, 200$ i 300 mgNi dm^{-3} na $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ u temperaturnom opsegu $25 - 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja)**102**
- Slika 4.21** Primena modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 100, 200$ i 300 mgNi dm^{-3} na $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Ni(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)**103**
- Slika 4.22** Primena modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ u temperaturnom opsegu $25 - 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Ni(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti) ..**103**
- Slika 4.23** Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (simboli); (eksperimentalni podaci su srednje

vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....	106
Slika 4.24 Koncentracija Pb(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena za $C_0 = 200, 300$ i 400 mgPb dm^{-3} na: a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i b) $35 \text{ }^\circ\text{C}$; (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja)	108
Slika 4.25 Srednje vrednosti koncentracije Pb(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena dobijene iz opsega ispitivanih kocentracija ($200 - 400 \text{ mgPb dm}^{-3}$) i prikazane za $35 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci predstavljaju srednje vrednosti šest merenja)	108
Slika 4.26 Srednje vrednosti koncentracije Pb(II) na zeolitu u zavisnosti od vremena dobijene iz početnih koncentracija $200 - 400 \text{ mgPb dm}^{-3}$ i na $35 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti 18 merenja)	109
Slika 4.27 Primena modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za $C_0 = 200$ i 300 mgPb dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) koncentracija Pb(II) na zeolitu tokom 24 h: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)	110
Slika 4.28 Eksperimentalni podaci (simboli) i predviđanja modela kinetike pseudo-drugog reda (linije) u prvih sat vremena za $C_0 = 200$ i 300 mgPb dm^{-3} na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije su izostavljene sa grafika radi preglednosti)	111
Slika 4.29 Primena modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) na eksperimentalne podatke za $C_0 = 300 \text{ mgPb dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom: a) 24 h; b) 1 h (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije su izostavljene sa grafika radi preglednosti)	112
Slika 4.30 Sumarni prikaz primene modela kinetike dva ravnotežna procesa (linije) na eksperimentalne podatke (simboli) za adsorpciju Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) na NaClI za $C_0 = 300 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom: a) 24 h; b) 1 h (eksperimentalni podaci kod adsorpcije Ni(II) nisu mereni); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....	115

- Slika 4.31** Predviđanja modela kinetike dva ravnotežna procesa (linije) sa unapred utvrđenim vrednostima kinetičkih parametara modela u poređenju sa eksperimentalnim podacima (simboli) za Zn(II) i Ni(II) na NaCLI za $C_0 = 200 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h; (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti) ...**117**
- Slika 4.32** Predviđanja modela kinetike dva ravnotežna procesa (linije) sa unapred utvrđenim vrednostima parametara modela u poređenju sa eksperimentalnim podacima (simboli) za $C_0 = 100, 200 \text{ i } 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na: a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$; b) $35 \text{ }^\circ\text{C}$; c) $45 \text{ }^\circ\text{C}$ i d) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....**119**
- Slika 4.33** Mikrofotografija malih kuglica zeolita 4A (MK)**121**
- Slika 4.34** SEM-fotografija površine raspuknute kuglice**122**
- Slika 4.35** Koncentracija Cu(II) na zeolitu A, x , u zavisnosti od vremena za $C_0 = 100, 200 \text{ i } 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na $20 \text{ }^\circ\text{C}$: a) velike kuglice; b) male kuglice (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja).....**123**
- Slika 4.36** Koncentracija Cu(II) na zeolitu A, x , u zavisnosti od vremena za $C_0 = 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na $20, 35 \text{ i } 45 \text{ }^\circ\text{C}$: a) velike kuglice; b) male kuglice (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja).....**123**
- Slika 4.37** Frojndliхова izoterma na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (male kuglice) za $C_0 = 50 - 400 \text{ mgCu dm}^{-3}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu A i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija)**124**
- Slika 4.38** Lengmirova izoterma na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (male kuglice) za $C_0 = 50 - 400 \text{ mgCu dm}^{-3}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu A i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija)**125**
- Slika 4.39** Temkinova izoterma na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (male kuglice) za $C_0 = 50 - 400 \text{ mgCu dm}^{-3}$: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) zavisnost ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu A i u rastvoru: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela (linija)**125**

- Slika 4.40** Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na srednje vrednosti eksperimentalnih podataka (simboli) dobijenih za različite C_0 (100, 200 i 300 mgCu dm⁻³) na 20 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) predviđanja modela na osnovu vrednosti pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti šest merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)127
- Slika 4.41** Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na eksperimentalne podatke za velike kuglice (simboli) za $C_0 = 300$ mgCu dm⁻³ na 20, 35 i 45 °C: a) primena jednačine u linearizovanom obliku; b) predviđanja modela na osnovu vrednosti pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti) ...128
- Slika 4.42** Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na eksperimentalne rezultate za male kuglice (simboli) za $C_0 = 300$ mgCu dm⁻³ na 20, 35 i 45 °C: a) primena modela u linearizovanom obliku; b) predviđanja modela na osnovu vrednosti pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti) ...128
- Slika 4.43** Količina desorbovanih Na⁺-jona, n_{Na} , u funkciji količine adsorbovanih Cu(II), n_{Cu} , za velike i male kuglice zeolita A za $C_0 = 100$ mgCu dm⁻³ na 20 °C (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti najmanje dva merenja)131
- Slika 4.44** Eksperimentalno određene koncentracije desorbovanog Cu(II) u rastvoru (C_{des}) u zavisnosti od vremena za velike kuglice (ukupno uneta masa u sistem $m_{tot} = 21,1$ mgCu) i za male kuglice ($m_{tot} = 34,5$ mgCu)132
- Slika 4.45** Masa desorbovanih Cu(II) u odnosu na ukupnu unetu masu (m_{des}/m_{tot}) u zavisnosti od $t^{0.5}$: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti) ..134
- Slika 4.46** Koncentracija desorbovanog Cu(II) sa zeolita A, C_{des} , do 2 h desorpcije za velike i male kuglice: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) i predviđanja modela unutrašnje difuzije sa kašnjenjem od 1,5 min (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....135

Slika 4.47 Koncentracija Mn(II) na malim kuglicama zeolita A u zavisnosti od vremena adsorpcije za $C_0 = 100 - 400 \text{ mgMn dm}^{-3}$ na: a) 25 °C; b) 45 °C, (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja).....	136
Slika 4.48 Srednje vrednosti koncentracije Mn(II) na malim kuglicama zeolita A za različite C_0 (100 – 400 mgMn dm ⁻³) u zavisnosti od vremena adsorpcije na 25, 35, 45 i 55 °C.....	137
Slika 4.49 SEM fotografije površine kuglica zeolita A: a) pre i b) nakon procesa adsorpcije.....	138
Slika 4.50 Primena modela unutrašnje difuzije na eksperimentalne rezultate na: a) 25, 35 i 45 °C; b) 55 °C: eksperimentalni podaci (srednje vrednosti najmanje dva merenja; simboli) i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja (linije); (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljene radi preglednosti) ..	139
Slika 4.51 Predviđanje modela unutrašnje difuzije (linije) na osnovu vrednosti pseudo-konstanti brzine difuzije, k_d , i eksperimentalni rezultati (simboli) na 25, 35 i 45 °C u zavisnosti od vremena (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....	140
Slika 4.52 Primena Arenijusove jednačine u linearizovanom obliku na vrednosti difuzivnosti Mn(II) (male kuglice zeolita A)	142
Slika 4.53 Predviđanja modela kinetike dva ravnotežna procesa (linija) određena metodom najmanjih kvadrata odstupanja i eksperimentalni podaci (srednje vrednosti dva merenja; simboli) za $C_0 = 300 \text{ mgMn dm}^{-3}$ na 55 °C; (standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)	143
Slika 4.54 Zavisnost $\ln K$ od $1/T$ pri početnoj koncentraciji od 300 mgMn dm ⁻³ (male kuglice zeolita A)	146
Slika 4.55 Efikasnosti adsorpcije Mn(II) i koncentracije adsorbovanog Mn(II) na malim kuglicama zeolita A, x , u funkciji broja ciklusa	148
Slika 4.56 Pad pritiska u fluidizovanom sloju u funkciji površinske brzine vode pri smanjenju protoka vode za: a) velike i b) male kuglice zeolita A; vertikalne isprekidane linije odgovaraju približnim vrednostima minimalnih brzina fluidizacije	151

- Slika 4.57** Primena Ričardson-Zakijeve jednačine na eksperimentalne podatke (simboli) i linearne zavisnosti određene metodom najmanjih kvadrata odstupanja (linije) za obe frakcije kuglica zeolita A.....**153**
- Slika 4.58** Koncentracija Cu(II) na zeolitu A u koloni sa fluidizovanim slojem u zavisnosti od vremena adsorpcije za $C_0 = 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na sobnoj temperaturi**155**
- Slika 4.59** Koncentracija Cu(II) na zeolitu A u koloni sa fluidizovanim slojem i u sudu sa mešanjem, x , u zavisnosti od vremena adsorpcije za $C_0 = 300 \text{ mgCu dm}^{-3}$ na sobnoj temperaturi.....**156**
- Slika 4.60** Model fluidizovanog sistema sa recirkulacijom: a) idealni cevni reaktor povezan sa rezervoarom sa idealnim mešanjem; b) idealni šaržni reaktor sa mešanjem.....**156**
- Slika 4.61** Primena modela unutrašnje difuzije (linije) na eksperimentalne rezultate adsorpcije Cu(II) na zeolitu A u fluidizovanom sistemu sa recirkulacijom (simboli); (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja,; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti)**157**
- Slika 4.62** Predviđanje modela unutrašnje difuzije (linije) na osnovu pseudo-konstanti k_d i eksperimentalni rezultati adsorpcije Cu(II) na zeolitu A u fluidizovanom sistemu sa recirkulacijom (simboli) u zavisnosti od vremena adsorpcije (eksperimentalni podaci su srednje vrednosti dva merenja,; standardne devijacije eksperimentalnih podataka su izostavljane radi preglednosti).....**158**

7.3 Spisak tabela

Tabela 1.1 Literaturni pregled kinetičkih modela koji se najčešće koriste prilikom modelovanja eksperimentalnih podataka vezivanja jona teških metala iz vodenih rastvora na zeolitu.....	32
Tabela 1.2 Literaturne vrednosti parametara C_1 i C_2 (jednačina (1.51))	51
Tabela 4.1 Parametri Frojndlihovog, Lengmirovog i Temkinovog modela na 25 °C za zeolit: konstante n i K_F , maksimalni adsorpcioni kapacitet pri monoslojnoj adsorpciji, x_{max} , i konstanta K_L , i konstante A i b , redom	83
Tabela 4.2 Parametri modela pseudo-drugog reda: k_{L2} i $x_{e,L2}$, kao i eksperimentalno određene ravnotežne koncentracije Cu(II) na zeolitu, $x_{e,exp}$, za različite početne koncentracije Cu(II) u rastvoru, C_0 , i temperature	86
Tabela 4.3 Parametri kinetičkog modela dva ravnotežna procesa pri različitim početnim koncentracijama Cu(II), C_0 , i na različitim temperaturama.....	93
Tabela 4.4 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa pri $C_0 = 300 \text{ mgMn dm}^{-3}$ na 25 °C	97
Tabela 4.5 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 300 \text{ mgZn dm}^{-3}$ na 25 °C	100
Tabela 4.6 Parametri modela kinetike pseudo-drugog reda: k_{L2} i $x_{e,L2}$, kao i eksperimentalno određene ravnotežne vrednosti koncentracije Ni(II) na zeolitu, $x_{e,exp}$, za različite C_0 i različite temperature	104
Tabela 4.7 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na 25 °C	106
Tabela 4.8 Parametri modela pseudo-drugog reda: k_{L2} i $x_{e,L2}$, kao i eksperimentalno određene ravnotežne vrednosti koncentracije Pb(II) na zeolitu, $x_{e,exp}$, pri različitim C_0 , na 25 °C	110
Tabela 4.9 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 300 \text{ mgPb dm}^{-3}$ na 25 °C	112

Tabela 4.10 Sumarni prikaz parametara modela kinetike dva ravnotežna procesa za adsorpciju Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) na NaCLI za $C_0 = 300 \text{ mgM(II) dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$	116
Tabela 4.11 Unapred utvrđeni parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za $C_0 = 100 - 300 \text{ mgNi dm}^{-3}$ na različitim temperaturama; vrednost konstante otpuštanja Na^+ , $k_I = 21,7 \text{ g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$, i vrednost konstante otpuštanja Cu(II), $k_A = 3,5 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$..	118
Tabela 4.12 Parametri Frojndlihovog, Lengmirovog i Temkinovog modela na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ za male kuglice zeolita A: konstante n i K_F , maksimalni adsorpcioni kapacitet pri monoslojnoj adsorpciji, x_{max} , i konstanta K_L , i konstante A i b , redom	126
Tabela 4.13 Pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , na $20, 35$ i $45 \text{ }^\circ\text{C}$ za obe frakcije kuglica zeolita A za Cu(II)	129
Tabela 4.14 Koeficijenti difuzije Cu(II), D , na različitim temperaturama za velike i male kuglice zeolita A	129
Tabela 4.15 Step en desorpcije Cu(II) u rastvoru NaCl izračunat na osnovu ukupno unete mase Cu(II) u sistem (m_{tot}) i izmerenih koncentracija desorbovanog Cu(II) u rastvoru (C_{des}) na kraju procesa (predstavljene su srednje vrednosti izmerene posle 24 i 48 h)	132
Tabela 4.16 Step en desorpcije Cu(II) u rastvoru Na_2EDTA koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ izračunat na osnovu ukupno unete mase Cu(II) (m_{tot}) i izmerene koncentracije desorbovanog Cu(II) u rastvoru (C_{des}) posle 24 h	133
Tabela 4.17 Vrednosti konstante brzine unutrašnje difuzije, k'_d , i koeficijenta difuzije Cu(II), D , za velike i male kuglice zeolita A pri desorpciji Cu(II) u rastvoru Na_2EDTA	135
Tabela 4.18 Eksperimentalno određene vrednosti ravnotežne koncentracije, x_e , pseudo-konstante brzine unutrašnje difuzije, k_d , i prividni koeficijenti unutrašnje difuzije, D , na različitim temperaturama	141
Tabela 4.19 Parametri modela kinetike dva ravnotežna procesa za adsorpciju Mn(II) na zeolitu A (male kuglice) na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i na klinoptilolitu obogaćenom natrijumom (NaCLI) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za $C_0 = 300 \text{ mgMn dm}^{-3}$	144

Tabela 4.20 Termodinamički parametri za male kuglice zeolita A na temperaturama 25 – 45 °C.....	146
Tabela 4.21 Stepem desorpcije Mn(II) sa zeolita A (male kuglice) u rastvoru NaCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) u zavisnosti od vremena izračunat na osnovu ukupno unete mase Mn(II) u sistem (4 mg) i izmerene koncentracije desorbovanog Mn(II) u rastvoru (C_{des}).....	147
Tabela 4.22 Stepem desorpcije Mn(II) sa zeolita A (male kuglice) u rastvoru Na ₂ EDTA ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) u zavisnosti od vremena izračunat na osnovu ukupno unete mase Mn(II) u sistem (m_{tot}) i izmerene koncentracije desorbovanog Mn(II) u rastvoru (C_{des}).....	147
Tabela 4.23 Izračunate vrednosti minimalne brzine fluidizacije, U_{mf} , za dve frakcije kuglica zeolita A korišćenjem literaturnih modela i procentualne greške u odnosu na eksperimentalno određene vrednosti	152

LITERATURA

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., *Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances*, Water Res. **37**, 1619-1627 (2003)

Ahn H., Moon J. H., Hyun S. H., Lee C. H., *Diffusion mechanism of carbon dioxide in zeolite 4A and CaX pellets*, Adsorption **10**, 111-128 (2004)

Ali S. M., Chakraborty A., *Thermodynamic modelling and performance study of an engine waste heat driven adsorption cooling for automotive air-conditioning*, Appl. Therm. Eng. **90**, 54-63 (2015)

Alpat S. K., Özbayrak Ö., Alpat S., Akçay H., *The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite*, J. Hazard. Mater. **151**, 213-220 (2008)

Alshameri A., Ibrahim A., Assabri A. M., Lei X., Wang H., Yan C., *The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics*, Powder Technol. **258**, 20-31 (2014)

Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X., *Purification of metal electroplating waste waters using zeolites*, Water Res. **37**, 4855-4862 (2003)

Alver E., Metin A. U., *Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption, kinetics and isotherm studies*, Chem. Eng. J. **200-202**, 59-67 (2012)

Alver B. E., Sakizci M., *Influence of acid treatment on structure of clinoptilolite tuff and its adsorption of methane*, Adsorption **21**, 391-399 (2015)

Apiratikul R., Pavasant P., *Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash*, Chem. Eng. J. **144**, 245-258 (2008)

Arancibia-Miranda N., Baltazar S. E., García A., Muñoz-Lira D., Sepúlveda P., Rubio M. A., Altbir D., *Nanoscale zero valent supported by zeolite and montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution*, J. Hazard. Mater. **301**, 371-380 (2016)

- Argun M. E., *Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics*, J. Hazard. Mater. **150**, 587-595 (2008)
- Armağan B., Turan M., Çelik M. S., *Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite*, Desalination **170**, 33-39 (2004)
- Azizian S., *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*, J. Colloid Interf. Sci. **276**, 47-52 (2004)
- Baerlocher Ch., McCusker L. B., Olson D. H., *Atlas of zeolite framework types*, Sixth Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2007)
- Barrer R. M., *Synthesis and reactions of mordenite*, J. Chem. Soc., 2158-2163 (1948)
- Barrer R. M., Riley D. W., *Sorptive and molecular sieve properties of a new zeolitic mineral*, J. Chem. Soc. **2**, 133-143 (1948)
- Bektas N., Kara S., *Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies*, Sep. Purif. Technol. **39**, 189-200 (2004)
- Benkli Y. E., Can M. F., Turan M., Çelik M. S., *Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors*, Water Res. **39**, 487-493 (2005)
- Biskup B., Subotic B., *Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions*, Sep. Purif. Technol. **37(1)**, 17-31 (2004)
- Bosso S. T., Enzweiler J., *Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite*, Water Res. **36**, 4795-4800 (2002)
- Bourgeois P., Grenier P., *The ratio of terminal velocity to minimum fluidizing velocity for spherical particles*, Can. J. Chem. Eng. **46**, 325-328 (1968)
- Breck D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, A John Wiley and Sons, Inc., New York (1974)
- Campos V., *The sorption of toxic elements onto natural zeolite, synthetic goethite and modified powdered block carbon*, Environ. Earth. Sci. **59**, 737-744 (2009)
- Cardoso A. M., Horn M. B., Ferret L. S., Azevedo C. M. N., Pires M., *Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment*, J. Hazard. Mater. **287**, 69-77 (2015)

- Carman P. C., *Fluid flow through granular beds*, Trans IChemE **15**, 150-166 (1937)
- Casadellà A., Kuntke P., Schaetzle O., Loos K., *Clinoptilolite-based mixed matrix membranes for the selective recovery of potassium and ammonium*, Water Res. **90**, 62-70 (2016)
- Chantawong V., Harvey N. W., Bashkin V. N., *Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaolin and ballclay*, Water Air Soil Poll. **148**, 111-125 (2003)
- Cheng X., Bi X. T., *Modeling and simulation of nitrogen oxides adsorption in fluidized bed reactors*, Chem. Eng. Sci. **96**, 42-54 (2013)
- Cincotti A., Mameli A., Locci A. M., Orru R., Cao G., *Heavy metals uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modeling*, Ind. Eng. Chem. Res. **45**, 1074-1084 (2006)
- Coombs D. S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J. D., Liebau F., Mandarino J. A., Minato H., Nickel E. H., Passaglia E., Peacor D. R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R. A., Tillmanns E., Vezzalini G., *Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association commission on new minerals and mineral names*, Can. Mineral. **35**, 1571-1606 (1997)
- Cooney E. L., Booker N. A., Shallcross D. C., Stevens G. W., *Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilot-scale study using continuous packed column process*, Sep. Sci. Technol. **34(1)**, 2741-2760, (1999)
- Coruh S., *The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites*, Desalination **225**, 41-57 (2008)
- Crank J., *The mathematics of diffusion*, Second Edition, Oxford University Press, J. W. Arrowsmith LTD., Bristol, England (1975)
- Cui H., Li L. Y., Grace J. R., *Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration*, Water Res. **40**, 3359-3366 (2006)
- Dascalu D., Pitulice L., Ionel R., Bizerea-Spiridon O., *The usage of a zeolitic composite for quality improvement of copper contaminated mining wastewaters*, Int. J. Environ. Sci. Technol. **12**, 2285-2298 (2015)

- de Pablo L., Chávez M. L., Abatal M., *Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite*, Chem. Eng. J. **171**, 1276-1286 (2011)
- Dimirkou A., Doula M. K., *Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} removal from drinking water*, Desalination **224**, 280-292 (2008)
- Dinu M. V., Dragan E. S., *Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms*, Chem. Eng. J. **160**, 157-163 (2010)
- Doula M. K., *Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system*, Water. Res. **40**, 3167-3176 (2006)
- Doula M. K., *Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form*, Water Res. **43**, 3659-3672 (2009)
- Duquesne M., Toutain J., Sempy A., Ginestet S., del Barrio E. P., *Modeling of a nonlinear thermochemical energy storage by adsorption on zeolites*, Appl. Therm. Eng. **71**, 469-480 (2014)
- El-Kamash A. M., Zaki A. A., El Geleel M. A., *Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A*, J. Hazard. Mater. **127**, 211-220 (2005)
- El-Kamash A. M., *Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations*, J. Hazard. Mater. **151**, 432-445 (2008)
- El-Rahman K. M. A., El-Kamash A. M., El-Sourougy M. R., Abdel-Moniem N. M., *Thermodynamic modeling for the removal of Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions from aqueous waste solutions using zeolite A*, J. Radioanal. Nucl. Ch. **268**, 221-230 (2006a)
- El-Rahman K. M. A., El-Sourougy M. R., Abdel-Moniem N. M., Ismail I. M., *Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolite A*, J. Nucl. Radiochem. Sci. **7**, 21-27 (2006b)
- EPA, Wastewater technology sheet: chemical precipitation. United State Environmental Protection, http://www.epa.gov/own/mtb/chemical_precipitation.pdf, Accessed 07/07/2010. EPA 832-F-00-018, (2000)

- Erdem E., Karapinar N., Donat R., *The removal of heavy metal cations by natural zeolites*, J. Colloid. Interf. Sci. **280**, 309-314 (2004)
- Ergun S., *Fluid flow through packed columns*, Chem. Eng. Prog. **48**, 89-94 (1952)
- Faghihian H., Moayed M., Firooz A., Irvani M., *Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, C. R. Chimie **17**, 108-117 (2014)
- Fanfan P. N., Mabon N., Carletti I., Claustrioux J. J., Thonart P., Lognay G., Copin A., Barthélemy J. P., *New model for performance prediction in fixed-bed reactors based on the approach of the unused bed zone*, Water Res. **39**, 4004-4010 (2005)
- Ferreira D., Bàrcia P., Whitley R. D., Mendes A., *Single-stage vacuum pressure swing adsorption for producing high-purity oxygen from air*, Ind. Eng. Chem. Res. **54**, 9591-9604 (2015)
- Ferreira D., Boaventura M., Bàrcia P., Whitley R. D., Mendes A., *Two-stage vacuum pressure swing adsorption using AgLiLSX zeolite for producing 99.5+% oxygen from air*, Ind. Eng. Chem. Res. **55**, 722-736 (2016)
- Flanigen E. M., Broach R. W., Wilson S. T., *Zeolites in industrial separation and catalysis* (Edited by Santi Kulprathipanja), WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, USA, 1-26 (2010)
- Foscolo P. U., Gibilaro L. G., Waldram S. P., *A unified model for particulate expansion of fluidised beds and flow in fixed porous media*, Chem. Eng. Sci. **38**, 1251-1260 (1983)
- Fu F., Wang Q., *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*, J. Environ. Manage. **92**, 407-418 (2011)
- Gaffney T. R., *Porous solids for air separation*, Curr. Opin. Solid St. M. **1(1)**, 69-75 (1996)
- Gallant J., Prakash A., Hogg L. E. W., *Fluidization and hydraulic behaviour of natural zeolite particles used for removal of contaminants from wastewater*, Can. J. Chem. Eng. **89**, 159-165 (2011)

- García-Mendieta A., Solache-Ríos M., Olguín M. T., *Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems*, Micropor. Mesopor. Mat. **118**, 489-495 (2009)
- Ghasemi M., Javadian H., Ghasemi N., Agarwal S., Gupta V. K., *Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II)*, J. Mol. Liq. **215**, 161-169 (2016)
- Godelitsas Ath., Armbruster Th., *HEU-type of zeolites modified by transition elements and lead*, Micropor. Mesopor. Mat. **61**, 3-24 (2003)
- Grover M. R., Hilstad M. O., Elias L. M., Carpenter K. G., Schneider M. A., Hoffman C. S., Adan-Plaza S., Bruckner A. P., *Extraction of atmospheric water on Mars in Support of the Mars Reference Mission*, Mars Society Founding Convention, Boulder, CO, Aug 13-16 (1998)
- Günay A., Arslankaya E., Tosun İ., *Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics*, J. Hazard. Mater. **146**, 362-371 (2007)
- Han R., Zou W., Li H., Li Y., Shi J., *Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite*, J. Hazard. Mater. **B137**, 934-942 (2006)
- Han R., Zhang J., Han P., Wang Y., Zhao Z., Tang M., *Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite*, Chem. Eng. J. **145**, 496-504 (2009a)
- Han R., Zou L., Zhao X., Xu Y., Xu F., Li Y., Wang Y., *Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column*, Chem. Eng. J. **149**, 123-131 (2009b)
- Helfferrich F., *Ion exchange*, Dover Publications, Inc., New York (1995)
- Ho Y. S., McKay G., *Pseudo-second order model for sorption processes*, Process Biochem. **34**, 451-465 (1999)
- Ho Y. S., Porter J. F., McKay G., *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*, Water Air Soil Poll. **141**, 1-33 (2002)

- Ho Y. S., *Review of second-order models for adsorption systems*, J. Hazard. Mater. **B136**, 681-689 (2006)
- Hu X., Mangano E., Friedrich D., Ahn H., Brandani S., *Diffusion mechanism of CO₂ in 13X zeolite beads*, Adsorption **20**, 121-135 (2014)
- Huang H., Ye X., Huang W., Chen J., Xu Y., Wu M., Shao Q., Peng Z., Ou G., Shi J., Feng X., Feng Q., Huang H., Hu P., Leung D. Y. C., *Ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene over MnO₂/ZSM-5 at ambient temperature: Catalytic deactivation and its suppression*, Chem. Eng. J. **264**, 24-31 (2015)
- Hui K. S., Chao C. Y. H., Kot S. C., *Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash*, J. Hazard. Mater. **B127**, 89-101 (2005)
- Hutson N. D., Rege S. U., Yang R. T., *Mixed cation zeolites: Li_x Ag_y -X as a superior adsorbent for air separation*, AIChE J. **45(4)**, 724-734 (1999)
- Inglezakis V. J., Loizidou M. D., Grigoropoulou H. P., *Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite*, Water Res. **36**, 2784-2792 (2002)
- Inglezakis V. J., Grigoropoulou H., *Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors*, J. Hazard. Mater. **B112**, 37-43 (2004)
- Inglezakis V. J., *The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems*, J. Colloid Interf. Sci. **281**, 68-79 (2005)
- Inglezakis V. J., Pouloupoulos S. G., *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*, Elsevier, The Netherlands (2006)
- International Zeolite Association (IZA), <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm> (10.01.2002)
- Jovanovic M., Arcon I., Kovac J., Tusar N. N., Obradovic B., Rajic N., *Removal of manganese in batch and fluidized bed systems using beads of zeolite A as adsorbent*, Micropor. Mesopor. Mat. **226**, 378-385 (2016)
- Ju Y., Park Y., Park D., Kim J. J., Lee C. H., *Adsorption kinetics of CO₂, CO, N₂ and CH₄ on zeolite LiX pellet and activated carbon granule*, Adsorption **21**, 419-432 (2015)

- Karadag D., Akgul E., Tok S., Erturk F., Kaya M. A., Turan M., *Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites*, J. Chem. Eng. Data **52**, 2436-2441 (2007)
- Kim J. S., Keane M. A., *The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation*, J. Chem. Technol. Biotechnol. **77**, 633-640 (2002)
- Kocaoba S., Orhan Y., Akyüz T., *Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite*, Desalination **214**, 1-10 (2007)
- Kubilay S., Gürkan R., Savran A., Sahan T., *Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite*, Adsorption **13**, 41-51 (2007)
- Lonwenstein W., *The distribution of alumina in the tetrahedral of silicates and aluminates*, Am. Miner. **35**, 92-96 (1954)
- Lu Y. Z., Wang R. Z., Zhang M., Jiangzhou S., *Adsorption cold storage system with zeolite–water working pair used for locomotive air conditioning*, Energ. Convers. Manage. **44**, 1733–1743 (2003)
- Malliou E., Loizidou M., Spyrellis N., *Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite*, Sci. Total Environ. **149**, 139-144 (1994)
- Marañón E., Ulmanu M., Fernández Y., Anger I., Castrillón L., *Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff*, J. Hazard. Mater. **B137**, 1402-1409 (2006)
- Meshram S. U., Khandekar U. R., Mane S. M., Mohan A., *Novel route of producing zeolite A resin for quality-improved detergents*, J. Surfact. Deterg. **18**, 259-266 (2015)
- Mette B, Kerskes H., Druck H., Muller-Steinhagen H., *Experimental and numerical investigations on the water vapor adsorption isotherms and kinetics of binderless zeolite 13X*, Int. J. Heat Mass Tran. **71**, 555-561 (2014)
- Motsi T., Rowson N. A., Simmons M. J. H., *Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite*, Int. J. Miner. Process. **101**, 42-49 (2011)
- Mumpton F. A., *Clinoptilolite redefined*, Am. Mineral. **45**, 351-369 (1960)

Nawaz Z., Chu Y., Yang W., Tang X., Wang Y., Wei F., *Study of propane dehydrogenation to propylene in an integrated fluidized bed reactor using Pt-Sn/Al-SAPO-34 novel catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. **49**, 4614-4619 (2010)

Nguyen T. C., Loganathan P., Nguyen T. V., Vigneswaran S., Kandasamy J., Naidu R., *Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies*, Chem. Eng. J. **270**, 393-404 (2015)

Nibou D., Mekatel H., Amokrane S., Barkat M., Trari M., *Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, J. Hazard. Mater. **173**, 637-646 (2010)

Nicoletta C., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J., *Wastewater treatment with particulate biofilm reactors*, J. Biotechnol. **80**, 1-33 (2000)

Noble R. D., Terry P. A., *Principles of chemical separations with environmental applications*, Cambridge University Press, UK (2004)

Obradović B., *Uvod u hemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija (2010)

Ockwig N. W., Cygan R. T., Criscentia L. J., Nenoff T. M., *Molecular dynamics studies of nanoconfined water in clinoptilolite and heulandite zeolites*, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 800-807 (2008)

Ören A. H., Kaya A., *Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites*, J. Hazard. Mater. **B131**, 59-65 (2006)

Oter O., Akcay H., *Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II)*, Water Environ. Res. **79(3)**, 329-335 (2007)

Panayotova M., *Kinetics and thermodynamics of removal of nickel ions from wastewater by use of natural and modified zeolite*, Fresen. Environ. Bull. **10**, 267-272 (2001a)

Panayotova M. I., *Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite*, Waste Manage. **21**, 671-676 (2001b).

Panayotova M., Velikov B., *Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite*, J. Environ. Sci. Heal. **A37**, 139-147 (2002)

Payne K. B., Abdel-Fattah T. M., *Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: Effects of pH, temperature, and ionic strength*, J. Environ. Sci. Heal. **A39(9)**, 2275-2291, (2004)

Perry R. H., Green D., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7th Edition, McGraw-Hill, International Editions (1999)

Petrus R., Warchoń J., *Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$* , Micropor. Mesopor. Mat. **61**, 137-146 (2003)

Raganati F., Ammendola P., Chirone R., *CO_2 capture performances of fine solid sorbents in a sound-assisted fluidized bed*, Powder Technol. **268**, 347-356 (2014)

Rajic N., Stojakovic Dj., Daneu N., Recnik A., *The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite*, J. Phys. Chem. Solids. **72**, 800-803 (2011)

Payra P., Dutta P. K., *Zeolites: A Primer in Handbook of zeolite science and technology*, ed. Auerbach S. M., Carrado K., Dutta P. K., New York, Marcel Dekker Inc., ch.1, 1-19 (2003)

Riba J. P., Routie R., Couderc J. P., *Conditions minimales de mise en fluidisation par un liquid*, Can. J. Chem. Eng. **56**, 26-30 (1978)

Richardson J. F., Zaki W. N., *Sedimentation and fluidization: part I*, Trans IChemE **32**, 35-53 (1954)

Ruthven D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley and Sons, Inc., USA, (1984)

Saepurahman, Singaravel G. P., Hashaikeh R., *Fabrication of electrospun LTL zeolite fibers and their application for dye removal*, J. Mater. Sci. **51**, 1133-1141 (2016)

Saxena S. C., Vogel G. J., *The measurement of incipient fluidisation velocities in a bed of coarse dolomite at temperature and pressure*, Trans IChemE **55**, 184-189 (1977)

Schreiber H., Graf S., Lanzerath F., Bardow A., *Adsorption thermal energy storage for cogeneration in industrial batch processes: Experiment, dynamic modeling and system analysis*, Appl. Therm. Eng. **89**, 485-493 (2015)

Shapley P., University of Illinois, 2010, <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/Environmental/L27/3.html>

- Siepmann J., Siepmann F., *Modeling of diffusion controlled drug delivery*, J. Control. Release. **161**, 351-362 (2012)
- Silva J. A. C., Schumann K., Rodrigues A. E., *Sorption and kinetics of CO₂ and CH₄ in binderless beads of 13X zeolite*, Micropor. Mesopor. Mat. **158**, 219-228 (2012)
- Singh A., Verma L. K., Sambi S. S., Sharma S. K., *Adsorption Behaviour of Ni(II) from water onto zeolite X: kinetics and equilibrium studies*, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science (WCECS), San Francisco, USA, October 22-24 (2008)
- Soylu G. S. P., Özçelik Z., Boz I., *Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite*, Chem. Eng. J. **162**, 380-387 (2010)
- Sprynskyy M., Lebedynets M., Terzyk A. P., Kowalczyk P., Namiesnik J., Buszewski B., *Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions*, J. Colloid Interf. Sci. **284**, 408-415 (2005)
- Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A. P., Namieśnik J., *Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite*, J. Colloid Interf. Sci. **304**, 21-28 (2006)
- Stefanović C. Š., Zabukovec L. N., Margeta K., Novak T. N., Arčon I., Maver K., Kovač J., Kaučič V., *Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia*, Micropor. Mesopor. Mat. **105**, 251-259 (2007)
- Stylianou M. A., Hadjiconstantinou M. P., Inglezakis V. J., Moustakas K. G., Loizidou M. D., *Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column*, J. Hazard.Mater. **143**, 575-581 (2007a)
- Stylianou M. A., Inglezakis V. J., Moustakas K. G., Malamis S. P., Loizidou M. D., *Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents*, Desalination **215**, 133-142 (2007b)
- Stylianou M. A., Inglezakis V. J., Loizidou M., *Comparison of Mn, Zn, and Cr removal in fluidized- and fixed-bed reactors by using clinoptilolite*, Desalin. Water Treat. **53(12)**, 3355-3362 (2015)
- Svilović S., Rusić D., Stipišić R., *Modeling batch kinetics of copper ions sorption using synthetic zeolite NaX*, J. Hazard. Mater. **170**, 941-947 (2009)

- Svilović S., Rusić D., Basić A., *Investigations of different kinetic models of copper ions sorption on zeolite 13X*, *Desalination* **259**, 71-75 (2010)
- Taffarel S. R., Rubio J., *On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites*, *Miner. Eng.* **22**, 336-343 (2009)
- Taffarel S. R., Rubio J., *Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite*, *Miner. Eng.* **23**, 1131-1138 (2010)
- Tatsidjodoung P., Le Pierrès N., Heintz J., Lagre D., Luo L., Durier F., *Experimental and numerical investigations of a zeolite 13X/water reactor for solar heat storage in buildings*, *Energ. Convers. Manage.* **108**, 488-500 (2016)
- Trgo M., Peric J., *Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions*, *J. Colloid Interf. Sci.* **260**, 166-175 (2003)
- Turan M., Mart U., Yüksel B., Çelik M. S., *Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite*, *Chemosphere* **60**, 1487-1492 (2005)
- Turton R., Levenspiel O., *A short note on the drag correlation for spheres*, *Powder Technol.* **47**, 83-86 (1986)
- Uzunova E. L., Mikosch H., *Cation site preference in zeolite clinoptilolite: A density functional study*, *Micropor. Mesopor. Mat.* **177**, 113-119 (2013)
- Varank G., Demir A., Bilgili M. S., Top S., Sekman E., Yazici S., Erkan H. S., *Equilibrium and kinetic studies on the removal of heavy metal ions with natural low-cost adsorbents*, *Environ. Prot. Eng.* **40(3)**, 43-61 (2014)
- Vogel A. I., *Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis*, Forth edition, Longman, London, UK, (1978)
- Wang S., Zhu Z. H., *Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution*, *J. Hazard. Mater.* **B136**, 946-952 (2006)
- Wang S., Peng Y., *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, *Chem. Eng. J.* **156**, 11-24 (2010)
- Wang X., Ozdemir O., Hampton M. A., Nguyen A. V., Do D. D., *The effect of zeolite treatment by acids on sodium adsorption ratio of coal seam gas water*, *Water Res.* **46**, 5247-5254 (2012)
- Wang X., Zhang L., Xi B., Sun W., Xia X., Zhu C., He X., Li M., Yang T., Wang P., Zhang Z., *Biogas production improvement and C/N control by natural*

clinoptilolite addition into anaerobic co-digestion of Phragmites australis, feces and kitchen waste, Bioresource Technol. **180**, 192-199 (2015)

Wang X., Nguyen A. V., *Characterisation of electrokinetic properties of clinoptilolite before and after activation by sulphuric acid for treating CSG water*, Micropor. Mesopor. Mat. **220**, 175-182 (2016)

Wang Z., Fan Y., Li Y., Qu F., Wu D., Kong H., *Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water*, Micropor. Mesopor. Mat. **222**, 226-234 (2016)

Xue Z., Li Z., Ma J., Bai X., Kang Y., Hao W., Li R., *Effective removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions by mesoporous LTA zeolite*, Desalination **341**, 10-18 (2014)

Xue B., Meng X., Wei X., Nakaso K., Fukai J., *Dynamic study of steam generation from low-grade waste heat in a zeolite-water adsorption heat pump*, Appl. Therm. Eng. **88**, 451-458 (2015)

Yang R. T., *Adsorbents: fundamentals and applications*, A John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2003)

Yuan E. H., Han W., Zhang G., Zhao K., Mo Z., Lu G., Tang Z., *Structural and textural characteristics of Zn-containing ZSM-5 zeolites and application for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at high temperatures*, Catal. Surv. Asia. **20**, 41-52 (2016)

Yuan Z., Zhu X., Li M., Lu W., Li X., Zhang H., *A highly ion-selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications*, Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 3058-3062 (2016)

Zou W., Han R., Chen Z., Jinghua Z., Shi J., *Kinetic study of adsorption of $Cu(II)$ and $Pb(II)$ from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode*, Colloid. Surface. A **279**, 238-246 (2006)

BIOGRAFIJA

Mina Jovanović, dipl. inž. tehnologije je rođena 18.11.1983. godine u Beogradu gde je stekla osnovno i srednje obrazovanje. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2002. godine. Studije je završila 2008. godine na Odseku za hemijsko inženjerstvo sa srednjom ocenom u toku studija 8,25 i ocenom 10 na diplomskom radu pod nazivom "Alternativni proces sinteze amonijaka – analiza rada reaktora sa selektivnom adsorpcijom proizvoda". Školske 2008/09. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Uspešno je položila sve ispite sa srednjom ocenom 10 i ocenom 10 na Završnom ispitu sa temom "Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora pomoću prirodnog zeolita".

U zvanje istraživač-pripravnik Mina Jovanović je izabrana septembra 2009. godine, a u zvanje istraživač-saradnik izabrana je 31. maja 2011. godine. Od maja 2009. godine zaposlena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, a od 1. oktobra 2009. godine u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta. Od 2009. godine Mina Jovanović se bavi eksperimentalnim istraživanjima u oblasti primene zeolita za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora i to kao učesnik više međunarodnih i nacionalnih naučno-istraživačkih projekata:

1. „Drinking water and wastewater treatment using zeolites – PUREWATER“, Eureka E!4208, angažovana od 2009. do 2011. godine.

2. „Strukturne modifikacije i reakcije mikroporoznih i mezoporoznih materijala“, projekat br. 142055 u okviru osnovnih istraživanja Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, angažovana od 2009. do 2011. godine.

3. „Porozni materijali na bazi oksida u zaštiti životne sredine od genotoksičnih supstanci“, projekat br. 172018 u okviru osnovnih istraživanja Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, angažovana od 2011. do 2012. godine.

4. „Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava“, projekat br. III 45019 u okviru Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, (2011-2016) angažovana od 2012. godine.

Iz dosadašnjeg naučno-istraživačkog rada Mine Jovanović objavljeni su 5 radova u vrhunskim međunarodnim naučnim časopisima (2 rada M21a, 3 rada M21), 3 rada saopštena na skupovima međunarodnog značaja štampana u celini, 4 rada saopštena na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu, i 4 rada saopštena na skupovima nacionalnog značaja štampana u izvodu.

Kao student doktorskih studija Mina Jovanović je bila angažovana na izvođenju eksperimentalnih vežbi iz predmeta Opšta hemija I i Opšta hemija II u toku školske 2009/2010, 2010/2011 i 2011/2012. god. na Katedri za opštu i neorgansku hemiju TMF.

Mina Jovanović je savladala program stalnog usavršavanja pod nazivom "Fundamental and Applications of Controlled Release and Drug Delivery" (Kontrolisano oslobađanje – osnovni principi i primena u razvoju terapijskih sistema) održanog 23. maja 2013. godine u trajanju od 8 časova pod rukovodstvom dr Nikolasa Pepasa (Nicholas A. Peppas), profesora na Univerzitetu Teksas u Ostinu, SAD, priznatog od strane Senata Univerziteta u Beogradu.

Mina Jovanović je prošla obuku pod nazivom: "Međunarodna letnja škola transfera tehnologije i znanja" organizovanu od strane Centra za transfer tehnologije Univerziteta u Beogradu u saradnji sa European Commission Joint Research Center i Zavodom za intelektualnu svojinu Republike Srbije, u Beogradu, 17.-24. 09. 2014.

Mina Jovanović je učestvovala u promociji nauke u okviru izlaganja eksperimenata u školama u Beogradu, u okviru Noći istraživača i kao koordinator i prezenter u okviru Festivala nauke 9.0. Član je Zeolitskog društva Srbije od osnivanja 2011. godine.

Mina Jovanović je obučena za rad na računaru uz poznavanje programskih paketa "MatLab" i "COMSOL Multiphysics". Govori engleski jezik.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Мина Јовановић

број индекса дс-4037/2008

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

УКЛАЊАЊЕ ЈОНА МЕТАЛА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА КОРИШЋЕЊЕМ
ЗЕОЛИТА: МЕХАНИЗАМ, КИНЕТИКА И ПРИМЕНА У ФЛУИДИЗОВАНОМ СЛОЈУ

- 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, 25. V 2016. год.

Јовановић М

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Мина Јовановић

Број индекса дс-4037/2008

Студијски програм ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

Наслов рада УКЛАЊАЊЕ ЈОНА МЕТАЛА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА
КОРИШЋЕЊЕМ ЗЕОЛИТА: МЕХАНИЗАМ, КИНЕТИКА И ПРИМЕНА У
ФЛУИДИЗОВАНОМ СЛОЈУ

Ментор Проф. др Бојана Обрадовић и проф. др Невенка Рајић

Потписани/а Мина Јовановић

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, 25. V 2016. год.

Јовановић М

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

УКЛАЊАЊЕ ЈОНА МЕТАЛА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА КОРИШЋЕЊЕМ
ЗЕОЛИТА: МЕХАНИЗАМ, КИНЕТИКА И ПРИМЕНА У ФЛУИДИЗОВАНОМ СЛОЈУ

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, 25. V 2016. год

Jovanović

1. Ауторство - Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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.