

UDK: 628.3.03.034.2

Pregledni rad

## MINERALNI ADSORBENTI U PREČIŠĆAVANJU INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA

*J. Lemić, Georgieta Burtica, Magdalena Tomašević -Čanović, Marija Lukarec, M. Grubišić, Mirjana Djuričić, Tanja Stanić*

**Izvod:** Zahvaljujući negativnom naelektrisanju i poroznosti strukture, prirodne mineralne sirovine (gline i zeoliti) imaju široku primenu kao katjonski izmenjivači i molekulska sita. Dosadašnja istraživanja ukazuju na visoku efikasnost adsorpcije teških metala i drugih katjonskih zagadjivača prisutnih u kontaminiranim vodama. Modifikacijom njihove površine mogu se dobiti aktivni adsorbenti za nepolarne i slabo polarne organske zagadjivače kao i za neorganske anjone. Cilj ovog rada je da prikaže dosadašnje rezultate istraživanja koji mogu da posluže kao osnove za dalja ispitivanja vezanih za dobijanje novih adsorbenata za prečišćavanje zagadjenih voda, kao i predstavljanje mogućnosti njihove primene.

**Ključne reči:** prečišćavanje voda, mineralni adsorbenti, reakcioni filtri.

### Uvod

Problem zagadjenja vodenih resursa je problem broj jedan u svetu. Razvoj industrije uslovio je naglo povećanje kako količina, tako i vrsta materija koje zagadjuju vazduh, vodu i zemljište. Opasnost od zagadjenja prirodnih izvorišta vode dolazi sa svih strana, pocev od izlivanja otpadnih industrijskih voda u površinske tokove, prelaska podzemnih voda kroz kontaminirana zemljišta kao i nekontrolisanog korišćenja hemijskih sredstava u svim granama urbanog života.

Veliki broj zemljišnih lokacija je kontaminirano teškim metalima: Pb, As, Cs, Cr, U, Mn, Cd i drugih, što predstavlja i direktnu opasnost od prisustva istih i u podzemnim

---

Mr Jovan Lemić, istraživač saradnik, dr Magdalena Tomašević-Čanović, naučni saradnik, Mirko Grubišić, dipl. inž., istraživač pripravnik, Mirjana Djuričić, dipl. inž. viši sručni saradnik, Tanja Stanić, dipl. inž. istraživač pripravnik Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, prof. dr Georgieta Burtica, Marija Lukarec, "Politehnica" University Timisoara Faculty of industrial chemistry and environmental engineering

vodama. Takođe, kao rezultat nekontrolisanog korišćenja veštačkih đubriva, nekoliko miliona tona N, P i K odlaze u vodene rezervoare širom planete. Pojava velike količine biogenih elemenata u vodama dovodi do porasta broja i količina algi koje smanjuju sadržaj prisutnog kiseonika, a često dolazi i do pojava toksičnih materija.

Najčešći organski zagadjivači voda su halogeni derivati ugljovodonika, aromatična i azotna aromatična jedinjenja. Neke od ovih zagadjivača je vrlo teško ukloniti konvencionalnim metodama koje se koriste pri prečišćavanju voda, dok su neki, kao na primer halogeni derivati ugljovodonika, nusprodukti oksidanasa korišćenih za dezinfekciju pijaćih voda.

Poljoprivredna industrija je nosilac privrednog razvoja u našoj zemlji. Unapredjenje i modernizacija ove grane industrije predstavlja jedan od preduslova za ukupan prosperitet. Pored povećanja proizvodnje, još jedan od problema sa kojim se mora suočiti ovaj deo industrije je i problem zagadjenja životne sredine kako zbog smanjenja emisije zagadjivača, tako i zbog povećanja kvaliteta same proizvodnje.

Brojne tehnologije se danas koriste pri prečišćavanju otpadnih i prirodnih voda. Poslednjih godina intenzivno se ispituje i već primenjuje tehnologija propusnih zidova, sačinjenih od mineralnih adsorbenata na bazi glina i zeolita.

### **Efikasnost korišćenja mineralnih adsorbenata u prečišćavanju voda**

Uklanjanje  $\text{NH}_4^+$  jona iz kontaminiranih voda adsorpcijom na prirodnom zeolitu. Visoke koncentracije amonijum jona u površinskim vodama čine ih nepogodnim za piće, što postaje veliki problem u Evropi i SAD. Savet Evropske Unije (CCE) je propisao da je dozvoljena količina  $\text{NH}_4^+$  u pijaćoj vodi  $0.5 \text{ mg/dm}^3$ . Brojna istraživanja su uradjena na ispitivanju efikasnosti adsorpcije amonijum jona na prirodnim zeolitima.

Efikasnost adsorpcije  $\text{NH}_4^+$  jonskom izmenom zavisi u prvom redu od hemijskog sadržaja klinoptilolita, položaja izmenjivog katjona u kanalima kao i rasporeda  $\text{Al}_3^+$  strukturnih jona u alumosilikatnoj strukturi. Na našim prostorima postoji više ležišta klinoptilolita. Efikasnost adsorpcije amonijaka je ispitana na uzorcima ležišta Zlatokop, Vranjska Banja, Beočin, Fruškogorski okrug i Novaković, Republika Srpska. Rezultati su pokazali, da kada su amonijum joni prisutni u malim koncentracijama, sva tri zeolita će drastično smanjiti njihovu koncentraciju. U zavisnosti od količine dodatog adsorbenta, umanjeње koncentracije amonijum jona se kreće od oko 74 % do čak 98%. Pri tome, uzorak iz ležišta Zlatokop najbrže izmenjuje katjone, najefikasnije uklanja amonijum jone iz rastvora, a takođe i najbrže dostiže saturaciju. (Banković, 2002). U vodama u kojima je prisutan uglavnom amonijačni jon kao zagadjivač, zeoliti se nakon upotrebe mogu koristiti za proizvodnju amonijačnih đubriva, ili se termičkim tretiranjem regenerisati i ponovo koristiti za istu svrhu.

Odstranjivanje amonijum jona iz industrijskih otpadnih voda zahteva kompleksnu tehnologiju koja uključuje regeneraciju prirodnog izmenjivača, ponovno korišćenje prečišćene vode u proizvodnom ciklusu i upotrebu rastvora za regeneraciju izmenjivača. Pri upotrebi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za regeneraciju zeolita, utvrđeno je da u opsegu koncentracija  $0.05\text{--}0.2 \text{ mol/dm}^3$ , kapacitet katjonske izmene ostaje praktično isti, dok za veće koncentracije kiseline on opada usled delimičnog razlaganja klinoptilolita (Tarasevich, Polyakov, 2001).

### Adsorpcija jona metala na mineralnim adsorbentima

Prirodni minerali glina i zeoliti su pokazali visoku efikasnost adsorpcije alkalnih, zemnoalkalnih i teških metala iz njihovih vodenih rastvora.

Ispitivanja efikasnosti adsorpcije Pb, Cu i Zn su radjena na različitim tipovima mineralnih adsorbentata: kaolinu, bentonitu, prirodnom klinoptilolitu i klinoptilolitu pret hodno prevedenom u Na - oblik. Rezultati su pokazali da je visok stepen adsorpcije postignut na sva četiri ispitana mineralna adsorbenta ( 88% na kaolinu i 99% na ostalim adsorbentima), dok su sa Cu bolji rezultati dobijeni adsorpcijom na Na - klinoptilolitu i bentonitu (95%) u odnosu na kaolin (72%) i prirodni klinoptilolit ( 54%). Najveći stepen adsorpcije jona Zn je postignut na Na - klinoptilolitu (96%), zatim na bentonitu (86%) i kaolinu (58%) (Tomašević-Čanović i sar., 1995).

Zeolitski tuf se primenjuje pri dekontaminaciji otpadnih voda za uklanjanje Cs i Sr radioizotopa. Predloženo je i formiranje filtera od klinoptilolitskog tufa za ekstrakciju radionuklida iz drenažnih voda u nuklearnim postrojenjima.

### Adsorpcija neorganskih anjona na modifikovanim zeolitima

Prirodni zeoliti nemaju nikakvu sposobnost adsorpcije anjona zbog negativnog naelektrisanja aluminosilikatne mreže. Adsorpcijom površinski aktivnih supstanci moguća je delimična neutralizacija negativnog naelektrisanja spoljne površine minerala zeolita. Na ovaj način se dobija adsorbent sa povećanom sposobnošću adsorpcije anjona, ali što je vrlo značajno, ovakav adsorbent poseduje i sposobnost simultane adsorpcije nekih kationskih i organskih zagadjivača. Postignuta efikasnost adsorpcije na površinski modifikovanom zeolitu prikazana je u tabeli 1.

**Tab. 1.** Efikasnost adsorpcije neorganskih anjona na organozeolitu

Neorganski anjoni	Efikasnost adsorpcije, %
Sulfati /Vujaković i sar., 2000/	>90
Hidrogenhromati / Vujaković i sar., 2000/	» 100
Dihidrogenfosfati / Vujaković i sar., 2000/	» 100
Nitrati /Li i sar., 1998/	» 100
Hromati / Li i sar., 1998/	88

### Adsorpcija organskih zagađivača na mineralnim adsorbentima

Sve je veća primena minerala zeolita i bentonita u prečišćavanju voda od organskih zagadjivača. Zahvaljujući negativnom naelektrisanju njihove površine i kapacitetu katjonske izmene, moguća je modifikacija njihove površine različitim organskim modifikatorima u cilju povećanja afiniteta ka adsorpciji, kako nepolarnih organskih zagadjivača, tako i neorganskih anjona i katjona prisutnih u pijaćim vodama. Izmenjivi katjoni na površini minerala mogu biti zamenjeni velikim dugolančanim molekulima kvaternarnih amina, pri čemu se dobijaju pogodni adsorbenti za fenol, benzen, ksilen, toluen i druge organske kontaminatore.

Primeri dostignute efikasnosti adsorpcije pojedinih organskih zagadjivača na organobentonitima i organozeolitima prikazani su u tabeli 2.

**Tab. 2.** Efikasnost adsorpcije pojedinih organskih zagadjivača na organobentonitima i organozeolitima

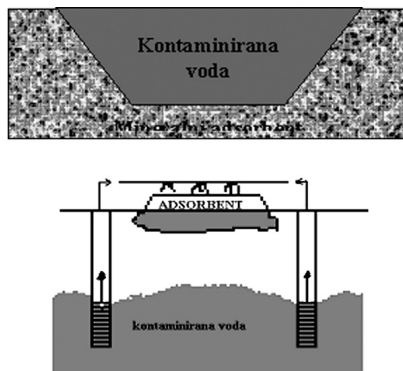
Organski zagadjivači	Organobentoniti, % adsorpcije	Organozeoliti, % adsorpcije
Benzen /Marković i sar., 2001/	90	80
Toluen / Marković i sar., 2001/	83	82
Ksilen / Marković i sar., 2001/	98	95
n – Butanol / Marković i sar., 2001/	/	55
$\alpha$ - Naphthylamine /Zhu i sar., 1997/	96,9	
$\beta$ - Naphthylamine / Zhu i sar., 1997/	95.8	
$\alpha$ - Naphthol / Zhu i sar., 1997/	96.4	
Nitrobenzene / Zhu i sar., 1997/	68.1	
Aniline / Zhu i sar., 1997/	50.1	
Phenol /Nedeljković, 1997/	92	90
Perchloroethylene /Li, Bowman, 1998/		80

Navedeni rezultati ukazuju da organozeoliti i organobentoniti poseduju visok stepen adsorpcije i selektivnost za nepolarne i slabo polarne organske molekule i kao takvi se mogu primeniti za uklanjanje navedenih organskih jedinjenja iz pijaćih voda. Veliki broj mogućnosti modifikacije površine minerala pruža dobru osnovu za ispitivanje mogućnosti adsorpcije i drugih zagadjivača voda na ovim proizvodima.

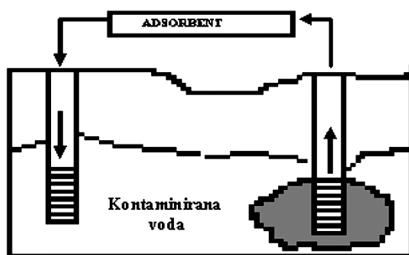
### Mogućnosti praktične primene

Dostupnost, relativno niska cena, visok stepen efikasnosti adsorpcije čine organominerale veoma pogodnim za primenu pri prečišćavanju većih vodenih sistema. Neke od mogućnosti praktične primene su prikazane na slikama 1 i 2.

**Slika 1.** Filtracija kontaminiranih voda *in situ*



Slika 2. Filtracija kontaminiranih voda uz prenos



## Zaključak

Prirodne i površinski modifikovane mineralne sirovine se poslednjih godina intenzivno ispituju i već primenjuju kao adsorbenti brojnih zagadjuvača prisutnih u vodama. Promenom površinskog naelektrisanja minerala, modifikacijom sa određenim organskim aktivatorom moguće je osvojiti nove proizvode za selektivnu adsorpciju ciljnih zagadjuvača.

Visok stepen efikasnosti adsorpcije i relativno niska cena čine minerale glina i zeolita veoma pogodnim za primenu u ekologiji. Ispitivanjem selektivnosti organominerala u sistemima u kojima je prisutno više zagadjuvača istovremeno bi se definisali i parametri neophodni za direktnu primenu za prečišćavanje kontaminiranih voda.

Dalja ispitivanja bi trebalo usmeriti ka ispitivanju mogućnosti direktne primene organominerala kao aktivnih filtera, formiranjem pilot postrojenja na lokacijama na kojima postoje problemi zagađenja.

## Literatura

1. *Banković, P. (2002):* Jonska izmena amonijum jona na klinoptilolitu, Diplomski rad.
2. *Li, Z., Anghel, I., Bowman, R.S. (1998):* Sorption of oxyanions by surfactant modified zeolites, *J. Dispersion Science and Technology*, 19 (6 and 7), 843 - 857.
3. *Li, Z., Bowman, R.S. (1998):* Sorption of perchloroethylene by surfactant - modified zeolite as controlled by surfactant loading, *Environ. Sci. Technol.* 32, 2278 - 2282.
4. *Marković, V., Jovanović, A., Lemić, J., Tomašević-Čanović, M. (2001):* Efikasnost adsorpcije organskih jedinjenja na organozeolitu i organobentonitu, IV Jugoslovenski simpozijum Hemija i zaštita životne sredine, Zrenjanin, Yugoslavia, 367-369.
5. *Nedeljković, D. (1997):* Izučavanje procesa sinteze reakcionih filtera na bazi organobentonita, Magistarska teza, TMF, Beograd.
6. *Tomašević-Čanović, M., Djuričić, M., Dumić, M., Stojanović, M., Branković, A., Vukićević, O. (1995):* Pb, Zn and Cu sorption from the water solution on va-

- rious types of natural adsorber, I Regional Symposium „Chemistry and the Environment“, Vrnjačka Banja, Jugoslavija 731-734.
7. *Vujaković, A., Tomašević-Čanović, M., Daković, A., Dondur, V. (2000):* The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphospate anions on surfactant modified clinoptilolite, *Applied Clay Science* 17, 265 - 277.
  8. *Zhu, L., Li, Y., Zhang, J. (1997):* Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1407 - 1410.

UDC: 628.3.03.034.2

Review paper

## **MINERAL ADSORBENTS FOR INDUSTRIAL WATER PURIFICATION.**

*J. Lemić , Georgieta Burtica, Magdalena Tomašević -Čanović,  
Marija Lukarec, M.Grubišić, Mirjana Djuričić, Tanja Stanić \**

### **Summary**

Due to permanent negative charges on their surfaces, clay minerals and zeolites are used a lot as cationic exchanger and molecular sieves. Investigations showed a high efficiency for adsorption of heavy metal and other cation contaminants presented in waters. These materials are suitable to be modified by cationic surfactants to enhance sorption of nonionic organic compounds as well as inorganic anions. Investigation results may serve as a base for application of the mineral adsorbents for industrial water purification.

**Key words:** water purification, mineral adsorbents, reactive filters

---

\* Jovan Lemić, M.Sc, Magdalena Tomašević-Čanović, Ph.D., Mirko Grubišić, B.Sc., Mirjana Djuričić, B.Sc., Tanja Stanić, B.Sc.ITNMS, Belgrade, Georgieta Burtica, Ph.D., Marija Lukarec, "Politehnica" University Timisoara Faculty of industrial chemistry and environmental engineering