

SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE



40. MEĐUNARODNA  
KONFERENCIJA

zbornik radova  
VODOVOD I KANALIZACIJA 19

Novi Sad, 01-04.10.2019.



**SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE**

**40. Međunarodna konferencija**  
**VODOVOD I KANALIZACIJA '19**

**Zbornik radova**

**Novi Sad, 01 – 04. oktobar 2019.**



**Izdavač:**

Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd

**Za izdavača:**

prof. dr Časlav Lačnjevac, dipl. inž, generalni sekretar

**Programski odbor:**

prof. dr Časlav Lačnjevac, (predsednik), prof. dr Srđan Kolaković,  
prof. dr Srđan Rončević, prof. dr Rada Petrović, prof. dr Slavka Stanković,  
dr Mirjana Stojanović, dr Zorica Lopičić, doc. dr Dragan Milićević,  
prof. dr Jovan Despotović, prof. dr Radomir Kapor, Dušan Đurić,  
prof. dr Darko Vuksanović, prof. dr Goran Sekulić, prof. dr Vaso  
Novaković, prof. dr Miladin Gligorić, prof. dr Fehim Korać,  
prof. dr Dragica Chamovska, prof. dr Todor Anovski, dr Andzrej Kowal,  
prof. dr Filip Kokalj

**Organizacioni odbor:**

mr Bogdan Vlahović (predsednik), mr Zoran Pendić, Gvozden  
Perković, dr Srđan Stanković, dr Tatjana Šoštarić, Dalibor Joknić,  
Nikica Ivić, Zoran Mitrović, mr Dragan Grujičić, Zoran Nikolić,  
Zoran Dimitrijević, Saša Ilić, Milan Đorđević, Nebojša Jakovljević,  
Marijana Mihajlović i Olja Jovičić

**Glavni i odgovorni urednik:**

prof. dr Časlav Lačnjevac, dipl. inž.

**Lektura i korektura:**

Olivera Ćosović

**Tehnički urednik:**

Olja Jovičić

**Štampa:**

Akademski izdanja, Zemun

**Naslovna strana:**

Budva, Crna Gora

**Tiraž:** 250 primeraka

**Organizator:**

**Savez inženjera i tehničara Srbije**

**Suorganizatori:**

**ITNMS - Institut za tehnologiju nuklearnih**

**i drugih mineralnih sirovina, Beograd**

**Prirodno-matematički fakultet – Departman za hemiju,  
biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad**

**Tehnološko-metalurški fakultet – Katedra za neogransku  
hemijsku tehnologiju, Beograd**

**Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Beograd**

**Inženjerska akademija Srbije, Beograd**

**IPIN Institut za primjenjenu geologiju i vodoinženjering,  
Bijeljina**

**uz podršku**

**Inženjerske komore Srbije**

**Pokrovitelj:**

**Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja  
Republike Srbije**

**CIP- Каталогизација у публикацији  
Народна библиотека Србије**

628.1/.3(082)

**МЕЂУНАРОДНА конференција Водовод и канализација  
(40 ; 2019 ; Нови Сад)**

Zbornik radova / 40. Međunarodna konferencija Vodovod i kanalizacija '19, Novi Sad, 01-04.10.2019. ; [organizator] Savez inženjera i tehničara Srbije ; [glavni i odgovorni urednik Časlav Lačnjevac]. - Beograd : Savez inženjera i tehničara Srbije, 2019 (Zemun : Akademska izdanja). - 379 str. : ilustr. ; 24 cm

Radovi na više jezika. - Tekst lat. i ćir. - Tiraž 250. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-80067-42-1

a) Водовод -- Зборници б) Канализација -- Зборници в) Отпадне воде -- Зборници г) Водозахвати -- Зборници

COBISS.SR-ID 279411980

**UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA IZ KONTAMINIRANIH  
VODENIH RASTVORA UPOTREBOM PRIRODNIH I EKOLOŠKIH  
MATERIJALA NA BAZI PRIRODNIH MINERALNIH SIROVINA  
ILI OTPADNE BIOMASE**

**REMOVAL OF HEAVY METALS FROM CONTAMINATED  
AQUEOUS SOLUTIONS BY USING NATURAL AND ECO-  
FRIENDLY MATERIALS BASED ON MINERAL RAW  
MATERIALS AND WASTE BIOMASS**

MILAN KRAGOVIĆ<sup>1</sup>, ANDRIJANA NEDELJKOVIĆ<sup>2</sup>,  
JELENA GULICOVSKI<sup>3</sup>, VLADIMIR DODEVSKI<sup>4</sup>,  
SLAVICA MIHAJLOVIĆ<sup>5</sup>, MARIJA STOJMENOVIĆ<sup>6</sup>, ŽIVKO SEKULIĆ<sup>7</sup>

**Rezime:** Sve veća količina teških metala koji se kao industrijski otpad ispuštaju u životnu sredinu predstavlja ozbiljan problem za zdravlje ljudi, životinja i biljaka. Zbog osobine teških metala da izazivaju razne bolesti i poremećaje, razvoj metoda za tretman kontaminiranih voda je od posebnog značaja. Dobro je poznato da su materijali na bazi ugljenika efikasni adsorbenti jona teških metala iz kontaminiranih voda. Međutim, visoki troškovi proizvodnje komercijalnih aktivnih ugljenika su jedan od glavnih nedostataka ovih materijala. U ovom radu će biti testirani materijali bazirani na prirodnim mineralnim sirovinama, odnosno otpadnoj biomasi koji bi potencijalno mogli biti ekološko-ekonomska alternativa komercijalnim aktivnim ugljenicima.

**Ključne reči:** prirodni zeolit; aktivni ugljenik; teški metali; olovo; adsorpcijski kapacitet

<sup>1</sup> Milan Kragović, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd

<sup>2</sup> Andrijana Nedeljković, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd

<sup>3</sup> Jelena Gulicovski, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd

<sup>4</sup> Vladimir Dodevski, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd

<sup>5</sup> Slavica Mihajlović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd

<sup>6</sup> Marija Stojmenović, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd

<sup>7</sup> Živko Sekulić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd

**Abstract:** The increasing levels of toxic metals that are discharged to the environment as industrial wastes, represent a serious problem for human, animal and plant health. Due to their tendency to cause various diseases and disorders, the methods for contaminated waters treatment are essential. Carbon-based materials are known as effective in heavy metals removal from contaminated waters. However, high production costs of commercial active carbons is one of the main disadvantages of these materials. As ecologically and economically alternative for commercial materials, in this paper, natural mineral raw materials as well as activated carbons obtained from waste biomass will be tested.

**Key words:** natural zeolite; activated carbon; heavy metals; lead; adsorption capacity

## 1. Uvod

Teški metali u najvećoj meri dospevaju u životnu sredinu preko otpadnih voda koje potiču iz različitih industrija i predstavljaju ozbiljan i veoma značajan problem po ljudsko zdravlje, prirodne resurse i ekološke sisteme. Olovo, kadmijum i živa su teški metali koji se zbog izuzetne toksičnosti i sklonosti nakupljanja u živim organizmima, slabe biorazgradivosti i negativnih efektata koje izazivaju posebno izdvajaju. Kada je u pitanju olovo, glavni izvori zagađenja prirode su otpadne vode koje potiču iz rudarske, ali i iz procesne industrije (kisele baterije, boja, elektronika, emisije iz automobila itd.) [1]. Industrijske otpadne vode su veoma često kisele, odnosno sa  $\text{pH} < 7$ , što je posebno veliki problem s obzirom da su pri takvim pH vrednostima teški metali generalno, uključujući i olovo, u katjonskom i uglavnom u najopasnijem (za olovo u  $\text{Pb}^{2+}$ ) jonskom obliku. Kada u takvom obliku teški metali (olovo) dospeju u ljudski organizam mogu izazvati različite zdravstvene probleme kao što su anemija, dijareja, ali i disfunkcija bubrega, reproduktivnog sistema, jetre, mozga, centralnog nervnog sistema itd. [1].

Konvencionalne metode uklanjanja olova uključuju jonsku izmenu, osmozu, taloženje, kompleksiranje površine, redukciju, adsorpciju, itd. Od svih metoda jonska izmena i/ili adsorpcija se posebno izdvajaju pre svega zbog niskih troškova i cene primene ovih tehnika, ali i jednostavnog načina rada [2]. Ove tehnike su posebno interesantne ako se primene u kombinaciji sa ekološki prihvatljivim materijalima, kao što su prirodne mineralne sirovine kao što su prirodni zeoliti ili aktivnim ugljenicima koji se dobijaju iz otpadne biomase.

Zeoliti su kristalno hidrirani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih elemenata čiju strukturu čini trodimenzionalna mreža  $\text{TO}_4$  tetraedara (T silicijum ili aluminijum) međusobno povezanih preko zajedničkog kiseonikovog atoma. Usled supstitucije četvorovalentnog silicijuma trovalentnim aluminijumom, površina zeolita je negativno naelektrisana, što je kompenzovano slabo vezanim i lako izmenljivim jednovalentnim ili dvovalentnim alkalnim ili zemnoalkalnim katjonima. Zeoliti se efikasno koriste kao sorbent za uklanjanje teških metala, zahvaljujući svom visokom kapacitetu katjonske izmene, velikoj specifičnoj površini, visokoj selektivnosti metala, niskim troškovima dobijanja i velikim rezervama u prirodi. Izmenljivi kationi (K, Na, Ca i Mg) nisu toksični, što zeolite čini posebno pogodnim za primenu u procesima za prečišćavanja otpadnih voda [3]. Od svih poznatih zeolita, klinoptilolit je najrasprostranjeniji prirodni zeolit koji je danas našao i najširu primenu.

U literaturi se može pronaći više radova i studija koje su imale za cilj razvoj i dobijanje jeftinih adsorbenata koji imaju dobre adsorpcione kapacitete prema teškim metalima, a posebno u odnosu na olovo. Ovi materijali u nemodifikovanim oblicima mogu se koristiti kao alternativa najčešće korišćenim, ali skupim adsorbentima za prečišćavanje otpadnih voda poput aktivnog ugljenika [4, 5], ali takođe, u cilju poboljšanja adsorpcionih svojstava i primenljivosti, mogu se primeniti i njihove različite modifikacije. [6, 7]

U ovom radu biće navedeni rezultati koji pokazuju da prirodni zeolit iz ležišta Vranjska banja, Srbija, u nemodifikovanom obliku ima dobre adsorpcione osobine prema jonima olova iz kontaminiranih vodenih rastvora, ali i prikazani i rezultati koji pokazuju da primena modifikacija može da dovede do poboljšanja adsorpcionih osobina prema jonima ovog teškog metala. Isto tako, biće prikazani rezultati koji pokazuju da adsorbent dobijen kombinacijom prirodnog zeolita i aktivnog ugljenika koji se dobija iz otpadne biomase takođe ima dobre adsorpcione osobine prema jonima ovog teškog metala i da se kao takav potencijalno može koristiti za prečišćavanje kontaminiranih voda ili vodenih rastvora.

## 2. Metode i rezultati

Kao polazna sirovina korišćen je prirodni zeolit iz ležišta Vranjska Banja (Srbija). Semikvantitativnom rengenskom analizom je određeno da je u polaznom uzorku kao dominantna faza prisutan mineral klinoptilolit, kod su prateće komponente prisutni kvarc, feldspat i pirit. Mlevenjem i mokrim postupkom klasiranja izdvojena je frakcija < 43 $\mu$ m koja je korišćena u daljim ispitivanjima.

Kvantitativna hemijska analiza polaznog uzorka zeolita urađena je na atomskom adsorpcionom spektrofotometru (AAS) „Perkin Elmer AANALYST 1300“. Rezultati su prikazani u tabeli 1 [8].

Tabela 1. Hemijski sastav prirodnog zeolita.

	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %	GŽ* %
PZ	65,15	13,58	2,27	4,15	0,62	1,26	1,60	11,07

\* G.Ž. Gubitak žarenjem na  $T_{max} = 900^{\circ}C$

Rezultati prikazani u tabeli 1 su pokazali da prirodni zeolit pored strukturnih katjona (silicijum i aluminijum) sadrži i kalcijum, natrijum, kalijum i magnezijum. Prirodni zeolit sadrži i značajnu količinu gvožđa, što je i karakteristično za stene vulkanskog porekla dok su kalcijum, natrijum, magnezijum i kalijum katjoni koji kompenzuju višak negativnog naelektrisanja površine uzrokovan izostrukturnom zamonom silicijuma aluminijumom.

Joni koji kod zeolita učestvuju u jonskoj izmeni su Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>, a njihova suma određuje ukupan kapacitet koji se najčešće izražava u jedinicama meq/100 g. Standardnom metodom sa 1 mol/dm<sup>3</sup> rastvorom NH<sub>4</sub>Cl određene su vrste



i sadržaji osnovnih katjona prisutnih u izmenljivom položaju. Dobijeni rezultati su pokazali da je kapacitet katjonske izmene prirodnog zeolita ~146 meq/100g kao i da su joni kalcijuma dominantni u jonskoj izmeni [8].

Modifikacija prirodnog zeolita (PZ) urađena je jonima gvožđa tako što je 50 g prirodnog zeolita, veličine čestica  $< 43\mu\text{m}$ , pomešano je sa  $25\text{ cm}^3$  10% rastvora gvožđe(III)-hlorida i  $700\text{ cm}^3$   $0,1\text{ mol/dm}^3$  KOH. Nakon mešanja, suspenzija je ostavljena da stoji 20 dana na sobnoj temperaturi. Nakon reakcionog perioda, suspenzija je profiltrirana, isprana destilovanom vodom i osušena. Dobijeni uzorak označen je sa FeZ.

Modifikacija prirodnog zeolita alginatom, odnosno dobijanja prirodni zeolit-alginat kompozita urađena je na sledeći način: 2% rastvor polimera je pripremljen rastvaranjem određene količine natrijum alginata u destilovanoj vodi. Nakon što je pripremljena homogena polimerna smeša rastvarača, prirodni zeolit je pomešan sa rastvorom natrijum alginata. Sferne kuglice su pripremljene dodavanjem mešanog rastvora u rastvor  $\text{CaCl}_2$ . Kuglice promera 3-5 mm formirane su kapljicastom ekstruzijom preko vrha pipete. Nakon dobijanja sferne kuglice su ostavljene da odstoje u 2% rastvor  $\text{CaCl}_2$  tokom 24 sata. Nakon 24 h, kuglice su osušene na sobnoj temperaturi do konstantne težine, tako da im je krajnji promer bio 2-3 mm. Ova modifikacija urađena je sa ciljem poboljšanja i adsorpcionih osobina ali i primenljivosti, s obzirom da je krajnji proizvod u obliku koji je takav da dozvoljava, nakon primene materijala za uklanjanje jona teških metala iz kontaminiranih voda ili vodenih rastvora, relativno jednostavno i lako razdvajanje tečne i čvrste faze. Dobijeni uzorak označen je sa PA.

Aktivni ugljenik dobijen je od otpadne biomase iz drvne industrije i to na  $600^\circ\text{C}$  u inertnoj atmosferi. Dobijeni uzorak označen je sa AC.

U cilju unapređenja adsorpcionih osobina ali i primenljivosti sintetisan je i uzorak koji je kombinacija prirodnog zeolita i aktivnog ugljenika, koji je zatim enkapsuliran alginatom. Uzorak je dobijen po proceduri koja je opisana za enkapsulaciju prirodnog zeolita, s tom razlikom što je umesto 50 g prirodnog zeolita enkapsulacija rađena sa 25 g prirodnog zeolita i 25 g aktivnog ugljenika. Dobijeni uzorak je označen sa PAC-A.

Testiranje adsorpcionih osobina dobijenih uzoraka urađeno je pri konstantnom mešanju i pri sledećim laboratorijskim uslovima: 0,5 g adsorbenta pomešano je sa  $50\text{ cm}^3$  vodenog rastvora jona olova koncentracije  $3200\text{ mg/dm}^3$ . Početni pH rastvora bio je 4,2. Eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi, a vreme reakcije iznosilo je 24h. Nakon reakcionog vremena, suspenzije su profiltrirane i iz filtrata su merene koncentracije neadsorbovanih jona olova. Kako bi se rezultati mogli uporediti, eksperimenti su radjeni i sa komercijalnim aktivnim ugljenikom (AC-C) i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 2 [8, 9].

Tabela 2. Rezultati uklanjanja jona olova iz kontaminiranih vodenih rastvora

	PZ	FeZ	PA	AC	PAC-A	AC-C
$\text{Pb}_{\text{ads}}^{+2}, \text{mg/g}$	63	133	101	107	115	45

Kao što se iz prikazanih rezultata može videti, u poređenju sa komercijalnim aktivnim ugljenikom (AC-C) čiji je kapacitet vezivanja jona olova pri datim eksperimentalnim uslovima 45 mg/g svi testirani materijali su pokazali bolje adsorpcione osobine. Takođe, rezultati su pokazali da se modifikacijom prirodnog zeolita sa jonima gvožđa može postići znatno bolji adsorpcioni kapacitet (63 mg/g za prirodni i 133 mg/g za gvožđe modifikovani zeolit). Međutim, ovom modifikacijom se poboljšavaju samo adsorpcione osobine polaznog materijala, dok sa druge strane, s obzirom da su i modifikovani i polazni uzorak obliku praha, veličine čestica < 43 μm ovim postupkom se nije poboljšala primenljivost samog materijala. Nakon enkapsuliranja polaznog zeolita sa alginatom, adsorpcioni kapacitet je značajno povećan i to za ~60% (101 mg/g) u odnosu na prirodni zeolit, što je, međutim, u odnosu na FeZ značajno manji kapacitet. Međutim prednost ovog postupka modifikacije je u poboljšanju primenljivosti samog materijala, s obzirom da se nakon enkapsuliranja uzorak koji je bio u obliku praha veličine čestica < 43 μm, preveo u oblik 2-3 mm sfera, tako da je postupak razdvajanja tečne i čvrste faze bio značajno olakšan.

Aktivni ugljenik dobijen iz otpadne biomase je takođe pokazao dobre adsorpcione osobine i u odnosu na komercijalni aktivni ugljenik kapacitet vezivanja je bio za oko 2,5 puta (107 mg/g). Međutim i ovaj uzorak je bio u obliku praha, tako da iako je dobijen ekološko prihvatljivi materijal dobrih adsorpcionih osobina, njegova primenljivost je bila lošija u odnosu na komercijalni ugljenik, koji je u obliku granula.

Za uzorak koji je dobijen kombinovanjem prirodnog zeolita, aktivnog ugljenika i alginata se može reći da poseduje optimalan odnos adsorpcionih osobina i primenljivosti. Adsorpcioni kapacitet PAC-A iznosio je 115 mg/g što je za oko 1,8 puta veći kapacitet u odnosu na prirodni zeolit ili za oko 2,6 puta u odnosu na adsorpcioni kapacitet komercijalnog aktivnog ugljenika. Pri tome, dobijeni materijal je u obliku 2-3 mm sfera tako da je proces razdvajanja tečne i čvrste faze bio jednostavan, pa samim tim za dobijeni materijal se može reći da pokazuje i dobre osobine koje se odnose na njegovu primenljivost.

### 3. Zahvalnica

Rezultati prikazani u ovom radu realizovani su u okviru Projekata TR34013 i OI172018 finansiranih od strane Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

### 4. Literatura

- [1] M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš, *Applied Clay Science*, 43, 33-40, 2008.
- [2] M. K. Doula, *Water Research* 40, () 3167–3176, 2006.
- [3] Vukojević N, Medvidović J, Perić M, Trgo, *Separation and Purification Technology*, 49, 237-244, 2006.

- [4] S. Cataldo, N. Muratore, S. Orecchio, *Applied Clay Science* 118, 162–170, 2015.
- [5] S. Babel, T. A. Kurniawan, *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219–243, 2003.
- [6] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namieśnik, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21–28, 2006.
- [7] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362–371, 2007.
- [8] M. Kragović, A. Daković, Ž. Sekulić, M. Trgo, M. Ugrina, J. Perić, G. Diego Gatta, *Applied Surface Science*, 258, 3667– 3673, 2012.
- [9] M. Kragović, S. Pašalić, I. Ristović, S. Krstić, V. Dodevski, J. Milojković and M. Stojmenović, 14th *International Conference on Fundamental and Applied aspects of Physical Chemistry - Physical Chemistry* Sept.26-30, Belgrade, Serbia, 641-644, 2018.