

Uklanjanje magnezijuma iz izvorske vode pomoću prirodnog zeolita u protočnom sistemu

Slavica Tomić, Milena Knežević, Nevenka Rajić, Dragan Povrenović

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegieva 4, Beograd, Srbija

Izvod

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene srpskog prirodnog zeolita (ležište „Igroš Vidojević“ kod Brusa) za poboljšanje kvaliteta izvorske vode. Koncentracija magnezijuma u izvorskoj vodi u regionu Raška (jugozapad Srbije) je veća od 100 mg/dm^3 i nepogodna za svakodnevnu upotrebu. U eksperimentima su izvršena fluidomehanička ispitivanja čestica zeolitskog tufa prečnika 1,5, 4 i 6 mm u koloni prečnika 65 mm, dok su ispitivanja adsorpcije/desorpcije magnezijuma izvedena u koloni prečnika 110 mm. Dobijeni rezultati su pokazali da se upotrebom zeolita koji je obogaćen natrijumom i uz odgovarajuće fluido mehaničke parametre sistema, koncentracija magnezijuma u sirovoj vodi može smanjiti ispod maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) u vodi za piće od 50 mg/dm^3 .

Ključne reči: magnezijum, zeolit, adsorpcija, hemijska modifikacija, protočni sistem.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 549.67(497.11–14):556:66.081.3

Hem. Ind. 68 (4) 475–482 (2014)

doi: 10.2298/HEMIND130709073T

Zbog rasprostranjenosti u zemljinoj kori, magnezijum je prisutan u prirodnim vodama, gde zajedno sa kalcijumom čini ukupnu tvrdoću vode. Koncentracije Mg jona su posebno visoke na području gde dominiraju dolomitske stene, što je slučaj sa podzemnim vodama u okolini Raške (jugozapadna Srbija). Na ovom području prirodne vode se odlikuju visokim sadržajem Mg čija koncentracija može biti i do 200 mg/dm^3 , što ih čini nepovoljnim za upotrebu u javnom vodosnabdevanju, pošto je maksimalna dozvoljena koncentracija Mg u vodi za piće prema važećim pravilnicima ograničena na 50 mg/dm^3 [1].

U eksperimentima prikazanim u ovom radu razmatrano je smanjenje koncentracije magnezijuma u vodi koja izvire u napuštenom rudarskom oknu „Potkop“. Ova voda je pokazala stabilan sastav i zanemarljivo prisustvo mikroorganizama, pa je kao takva uvedena u sistem vodosnabdevanja grada Raške. Jedini nedostatak predstavlja visok sadržaj Mg koji se kreće i do 100 mg/dm^3 . Do sada se ovaj problem prevazilazio mešanjem vode sa rečnom vodom kako bi se vrednost Mg svela u dozvoljene okvire. Međutim, kako je rečna voda promenljivog sastava, to je ona često uzrokovala smanjenje kvaliteta sirove vode, a time i povećanje utroška velikih količina koagulanata i flokulanata kako bi se obezbedila njena fizičko-hemijska ispravnost.

Prirodni zeoliti su već poznati kao dobri adsorbenti i jonoizmenjivači, [2,3]. Takođe, različiti sintetički zeoliti (NaX, NaY i NaA) našli su primenu u postupcima omekšavanja vode. Međutim, efikasnost sintetičkih zeolita u

smanjenju koncentracije Mg u tvrdoj vodi različita je za različite zeolite, pa se upotrebom zeolita NaA koncentracija može smanjiti za 24%, dok se upotrebom NaY postiže efikasnost od 52% [4].

U ovom radu za smanjenje koncentracije magnezijuma u sirovoj vodi iz izvorišta „Potkop“ ispitan je zeolitski tuf iz ležišta „Igroš Vidojević“ kod Brusa, koji sadrži oko 90% klinoptilolita. Prethodnim ispitivanjima [5], utvrđen je hemijski sastav klinoptilolitne faze u tufu. S obzirom na to da se efikasnost uklanjanja magnezijuma iz vode povećava kada se klinoptilolit obogati natrijumom, u eksperimentima je korišćen zeolitski tuf obogaćen jonima natrijuma (NaZ). U laboratorijskim eksperimentima koji su izvedeni u pojedinačnim serijama, prethodno je utvrđeno da NaZ može maksimalno da veže 2,5 mg Mg /g [5].

EKSPERIMENTALNI SISTEM

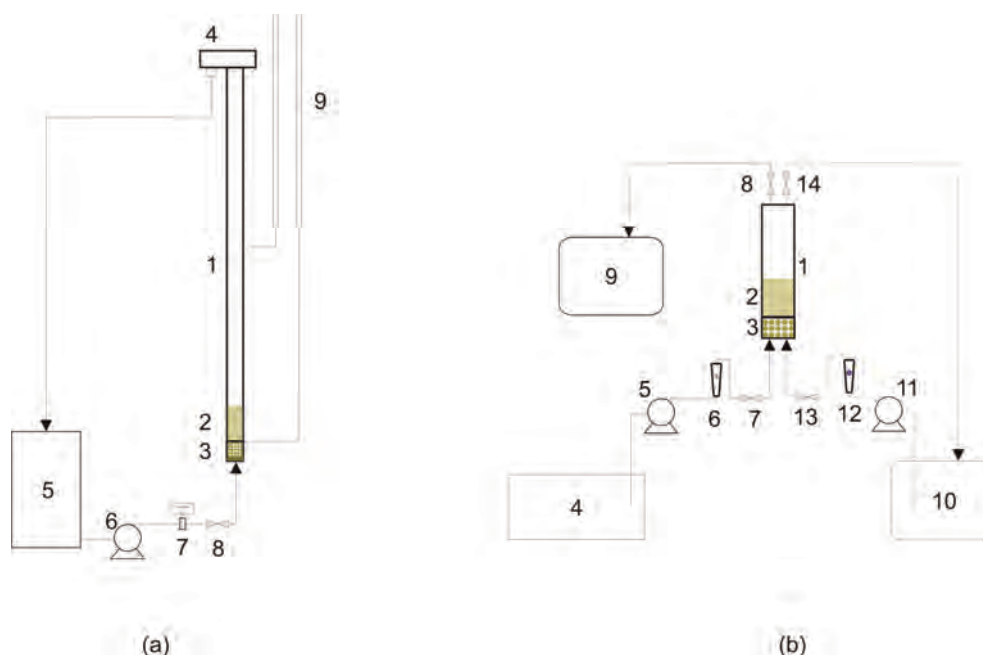
U eksperimentima je korišćen zeolitski tuf (Z) u sirovom obliku, sa frakcijama ekvivalentnih prečnika zrna 1,5, 4 i 6 mm. Za određivanje fluido-mehaničkih parametara korišćena je kolona prečnika 60 mm i visine 2 m, slika 1a. Ova kolona je omogućavala režime rada od nasutog i fluidizovanog sloja pa do uslova hidrauličkog transporta. Kroz kolonu (1) sa nasutim slojem zeolita (2), je kroz distributor na dnu (3), dovođena voda iz rezervoara (5), pomoću centrifugalne dozir pumpe (6). Merenje protoka je vršeno elektromagnetnim meračem protoka (7), a protok je regulisan pomoću ventila sa finom regulacijom (8). Vrednosti padova pritiska na dnu kolone i na visini od 1 m, merene su pomoću piezometarskih cevi (9). Voda je iz kolone izvođena preko prelivnika (4), koji je imao i funkciju sakupljanja čestica u režimu rada sa hidrauličkim transportom, a nakon toga ponovo vraćana u rezervoar (5).

Prepiska: D. Povrenović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegieva 4, Beograd, Srbija.

E-pošta: povrenovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 9. jul, 2013

Rad prihvaćen: 26. septembar, 2013



Slika 1. Šema eksperimentalne aparature za: a) određivanje fluido-mehaničkih parametara čestica zeolita (1 – kolona, 2 – sloj zeolita, 3 – distributor fluida, 4 – prelivnik, 5 – rezervoar, 6 – dozir pumpa, 7 – elektromagnetni merač protoka, 8 – regulacioni ventil, 9 – piezometri) i b) filtriranje vode kroz zeolitsku ispunu, i njeno regeneraciju pomoću rastvora NaCl (1 – kolona, 2 – sloj zeolita, 3 – distributor fluida, 4 – rezervoar, 5 – dozir pumpa, 6 – rotametar, 7 – regulacioni ventil, 8 – ventil, 9 – sabirni rezervoar, 10 – rezervoar za NaCl (aq), 11 – dozir pumpa, 12 – rotametar, 13 – regulacioni ventil, 14 – ventil).

Figure 1. Scheme of the experimental units for: a) determination of the fluid-mechanical parameters of the zeolite particles (1 – column, 2 – zeolite bed, 3 – fluid distributor, 4 – overflow tank, 5 – dosing pump, 6 – rotameter, 7 – electromagnetic flowmeter, 8 – control valve, 9 – piezometers) and b) water filtering through the zeolitic filler, and recovering of the filler with a solution of NaCl (1 – column, 2 – zeolite bed, 3 – fluid distributor, 4 – tank, 5 – dosing pump, 6 – rotameter, 7 – control valve, 8 – valve, 9 – collection tanks, 10 – tank for NaCl (aq), 11 – dosing pump, 12 – rotameter, 13 – control valve, 14 – valve).

U eksperimentima adsorpcije, korišćena je staklena kolona prečnika 110 mm i ukupne radne zapremine od $3,9 \text{ dm}^3$, slika 1b. Na osnovu fluido-mehaničkih ispitivanja, za ispunu u koloni (1) odabrana je frakcija zeolita sa česticama prečnika 1,5 mm, ukupne mase 1 kg, koji je zauzimao zapreminu od $1,3 \text{ dm}^3$, odnosno $1/3$ radnog dela zapremine kolone (2). Izmerene vrednosti gustina i nasipna gustine zeolita iznosile su 1915 i 763 kg/m^3 , redom. Voda je u kolonu dovođena kroz raspodeljivač od inertnih staklenih sfera prečnika 6 mm, postavljenog na dnu kolone (3), iz rezervoara sirove vode (4), pomoću centrifugalne dozir pumpe (5). Protok vode je meren rotametrom (6), a regulacija protoka je vršena pomoću ventila (7). Na izlazu iz kolone je postavljen ventil (8) koji je imao funkciju da zatvori liniju vode, prema sabirnom rezervoaru za prečišćenu vodu zapremine $50,0 \text{ dm}^3$ (9). Brzina proticanja vode u izvedenim eksperimentima kretala se u intervalu od 0,05 do 0,15 mm/s, što odgovara uslovima tzv. spore filtracije.

Nakon zasićenja sloja zeolita magnezijumom, vršena je njegova regeneracija u protočnom sistemu sa recirkulacijom, pri čemu je brzina proticanja rastvora za regeneraciju odgovarala vrednosti brzina vode u koloni, pri kojoj je eksperiment izvođen, odnosno u intervalu od 0,05 do 0,15 mm/s. Nakon zatvaranja ventila (7) i (8), otvarani su ventili (13) i (14) i iz tanka sa rastvorom

NaCl, koncentracije 2 mol/dm^3 (10), je pomoću dozir pumpe (11), uz merenje protoka rotametrom (12) i regulacijom protoka ventilom (13) dovođen rastvor za regeneraciju u sloj zeolita. Nakon određenog vremena regeneracije, ventili (13) i (14) su zatvarani i sistem je bio spreman za novi ciklus adsorpcije.

Koncentracija Mg u vodi određivana je pre i nakon prolaska kroz kolonu. Koncentracija Mg i Ca u alikvotima filtrata analizirana je svakih sat vremena. Za analizu je korišćena kompleksometrijska titracija pomoću EDTA uz indikatore eriohromcrno T i mureksid prema standardnom postupku [6]. Izvedene su najmanje tri analize pri svakom određivanju koncentracije. Koncentracija Na u sirovoj vodi i u filtratu određivana je metodom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS).

REZULTATI I DISKUSIJA

Uz pomoć elektronskog mikroskopa koji obezbeđuje pored konvencionalne SEM fotografije i jasniji uvid o distribuciji elemenata na površini minerala, a na osnovu analize hemijskog sastava odabranih tačaka na zeolitu EDXS mapiranjem, određen je prosečan hemijski sastav uzoraka klinoptilolitne faze, koji je izražen preko oksida prisutnih elemenata prikazan u Tabeli 1 [5]. U zagradi su date vrednosti standardnih devijacija.

Tabela 1. Sastav klinoptilolitne faze u zeolitskom tufu (Z) i tufu obogaćenom natrijumom (NaZ) izražen preko oksida elemenata u mas. %

Table 1. Composition of clinoptilolit phase in the zeolitic tuff (Z) and of the tuff enriched with sodium (NaZ) expressed as the mass% oxide of the elements

| Oksid | Z | NaZ |
|--------------------------------|------------|-------|
| SiO ₂ | 67,9 (3) | 67,04 |
| Al ₂ O ₃ | 11,9 (1,3) | 11,97 |
| Na ₂ O | 0,12 (0,2) | 4,08 |
| K ₂ O | 1,03 (0,4) | 0,83 |
| MgO | 1,32 (0,2) | 1,04 |
| CaO | 4,38 (0,1) | 1,54 |
| H ₂ O | 13,4 | 13,5 |

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 1 može se zaključiti da je proces obogaćivanja zeolitskog tufa jonima natrijuma zapravo jonska izmena u kojoj se joni K, Mg, i Ca iz klinoptilolitne faze zamenjuju jonima natrijuma iz rastvora.

Osnovni cilj u fludo-mehaničkim ispitivanjima je bilo određivanje vrednosti minimalne brzine fluidizacije, U_{mf} , i ekspanzije zeolitskog sloja u funkciji brzine kretanja vode. Na osnovu urađenih eksperimenata sa različitim granulometrijskim vrednostima, dobijene su vrednosti minimalne brzine fluidizacije, Tabela 2.

Tabela 2. Vrednosti minimalne brzine fluidizacije za čestice prirodnog zeolita

Table 2 Minimum fluidization velocities of the zeolite particles

| Ekvivalentni prečnik, mm | 1,5 | 4,5 | 6 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| Minimalna brzina fluidizacije, m/s | 0,013 | 0,035 | 0,054 |

Primenom krupnijih čestica, većim od 1 mm, stvaraju se uslovi za lakšu manipulaciju sa njima u samom

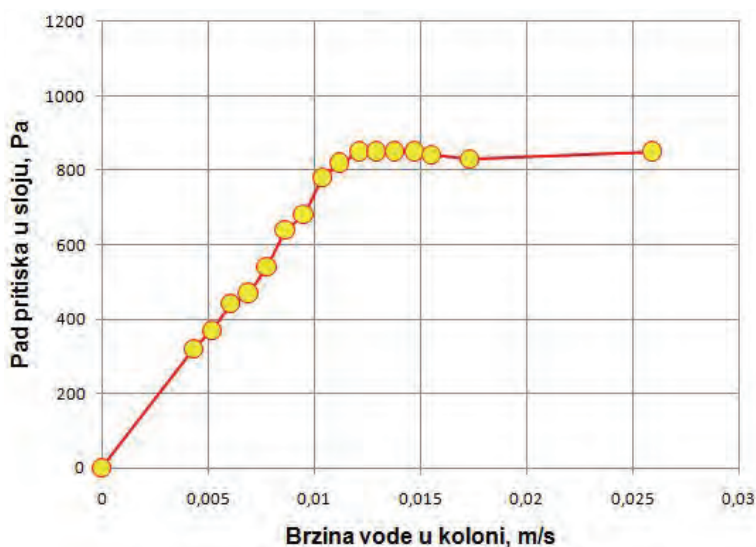
adsorpcionom sloju, a urađeni eksperimenti potvrđuju fluidno-mehaničku stabilnost sistema i reproduktivnost dobijenih rezultata. U eksperimentima procesa adsorpcije radjeno je sa najsitnijom raspoloživom granulacijom zeolita, srednjeg ekvivalentnog prečnika zrna, $d_p = 1,5$ mm, jer je u procesu adsorpcije potrebna i što veća specifična površina ispune.

Analizom oblika zrna, nakon fotografisanja i analizom slike pomoću programa „Sigma Scan“, ustanovljena je njegova nesferičnost, što je i očekivano pošto se dobija drobljenjem mineralnih sirovina.

Za početnu visinu sloja od $H_0 = 19$ cm, vrednosti pada pritiska u funkciji brzine proticanja vode kroz kolonu prikazani su na slici 2, pri čemu se uočava nepostojanje izraženog pika vrednosti pada pritiska neposredno pre minimalne fluidizacije, a što je posledica polidisperznosti same ispune [7].

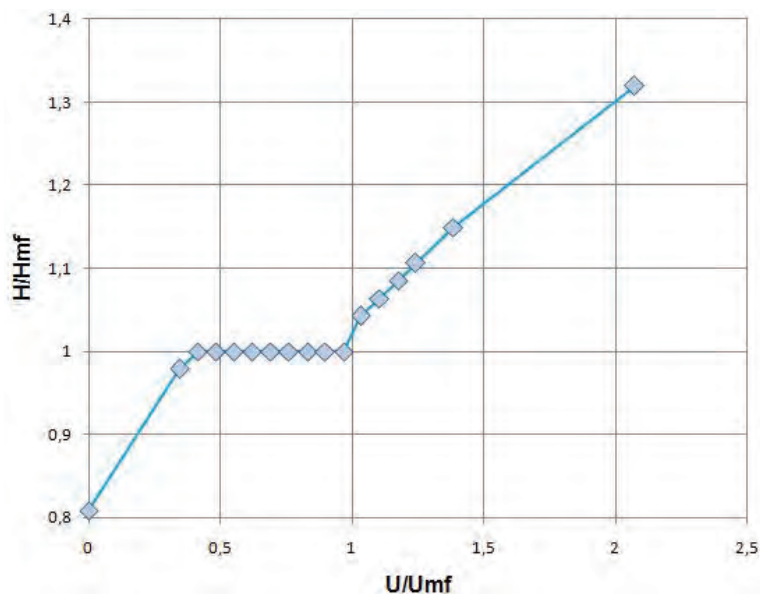
Pri uvođenju vode u sloj kroz dno kolone, dolazi do njegove blage ekspanzije i povećanja visine nasutog sloja do određene vrednosti. Daljim povećanjem protoka vode na dnu, odnosno brzine u koloni, dostignuta visina se ne menja sve do trenutka dok se ne dostigne vrednost minimalne brzine fluidizacije. Ta visina se označava kao visina sloja pri kojoj dolazi do pojave minimalne fluidizacije čestice, H_{mf} , za dati nasuti sloj čestica. Daljim povećanjem brzine strujanja vode kroz sloj čestica, dolazi do njegove ekspanzije, pa se u uslovima kada je brzina vode u sloju jednaka dvostrukoj vrednosti minimalne brzine fluidizacije, $U = 2U_{mf}$, može dostići ekspanzija sloja i preko 30% od one pri minimalnoj fluidizaciji, Slika 3.

Ekspanzija sloja, ne dovodi do povećanja pada pritiska u sloju, ali usled intenzivne mikrocirkulacije čestica u sloju, povećavaju se smicajne sile koje mogu dovesti i do drobljenja čestica zeolita. Stoga je u eksperimen-



Slika 2. Određivanje vrednosti minimalne brzine fluidizacije čestica zeolita; $d_p = 1,5$ mm, $H_0 = 19$ cm.

Figure 2. Determination of the minimum fluidization velocity for the zeolite particles; $d_p = 1,5$ mm, $H_0 = 19$ cm.



Slika 3. Ekspanzija sloja zeolita u funkciji povećanja brzine vode u koloni; $d_p = 1,5$ mm, $H_0 = 19$ cm.

Figure 3. The expansion of the zeolite bed as a function of increasing the water velocity through column; $d_p = 1,5$ mm, $H_0 = 19$ cm.

mentima adsorpcije korišćen opseg protoka daleko ispod vrednosti U_{mf} , od 0,05 do 0,15 mm/s, kako bi se utvrdila samo dinamika adsorpcije Mg na zeolitu, a izbegla pojava mogućeg drobljenja zrna i drugih uticaja fluidomehaničkih parametara. Adsorpcija u režimu visokih brzina vode i izražene turbulencije je predmet novih istraživanja.

U eksperimentima adsorpcije, rađeno je sa sirovom vodom iz izvorišta „Potkop“ u okolini Raške, čiji je kvalitet praćen u periodu od pet godina svakog dana za

većinu parametara, dok je koncentracija teških metala određivana četiri puta godišnje i ti su rezultati prikazani u Tabeli 3.

Prikazane su maksimalne izmerene vrednosti nekih parametara u vodi iz izvorišta „Potkop“ u prethodnih 5 godina. Analize su vršene svakog dana za većinu parametara, dok su teški metali kontrolisani po četiri puta godišnje. Određivanje pojedinih parametara rađeno je u pogonskoj laboratoriji vodovoda Raška, standardnim instrumentalnim i volumetrijskim metodama propisa-

Tabela 3. Maksimalne vrednosti osnovnih hemijskih parametara vode izvorišta Potkop analiziranih u periodu 2008–2012

Table 3. Maximum values of the basic chemical parameters of water from „Potkop“ spring analyzed for the period 2008–2012

| Parametar | Vrednost ili koncentracija mg dm^{-3} | Maksimalna dozvoljena vrednost ili koncentracija mg dm^{-3} | Element | Vrednost $\mu\text{g dm}^{-3}$ | Maksimalna dozvoljena vrednost ili koncentracija $\mu\text{g dm}^{-3}$ |
|-------------------------------|---|--|---------|-----------------------------------|--|
| pH | 9.5 | 6.8–8.5 | B | 2 | 300 |
| NTU | 0.5 | 1.2 | Al | 0.45 | 200 |
| KMnO ₄ | 8 | 8 | Cr | 1.2 | 50 |
| Ca ²⁺ | 10 | 200 | Mn | 0.15 | 50 |
| Mg ²⁺ | 90 | 50 | Fe | 35 | 300 |
| SO ₄ ²⁻ | 7 | 250 | Ni | 0.4 | 20 |
| NO ₃ ⁻ | 5 | 50 | Cu | 0.15 | 2000 |
| NO ₂ ⁻ | 0.005 | 0.03 | Zn | 0.4 | 3000 |
| NH ₄ ⁺ | 0.05 | 0.1 | As | 0.22 | 10 |
| PO ₄ ³⁻ | 0.002 | 0.003 | Se | 0.26 | 10 |
| | | | Mo | 0.02 | 70 |
| | | | Cd | 0.003 | 3 |
| | | | Sb | 0.01 | 3 |
| | | | Ba | 0.41 | 700 |
| | | | Hg | 0.05 | 1 |
| | | | Pb | 0.02 | 10 |

nim za pojedine parametre [8]. Analiza sadržaja teških metala rađena je tehnikom masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom, na ICP-MS uređaju.

Rezultati adsorpcije dobijene pri brzini proticanja vode kroz sloj prirodnog zeolita od 0,05 mm/s, prikazani su na slici 4. Zapaža se da koncentracija jona kalcijuma u vodi, na početku procesa adsorpcije raste, dok u istom periodu koncentracija magnezijuma opada.

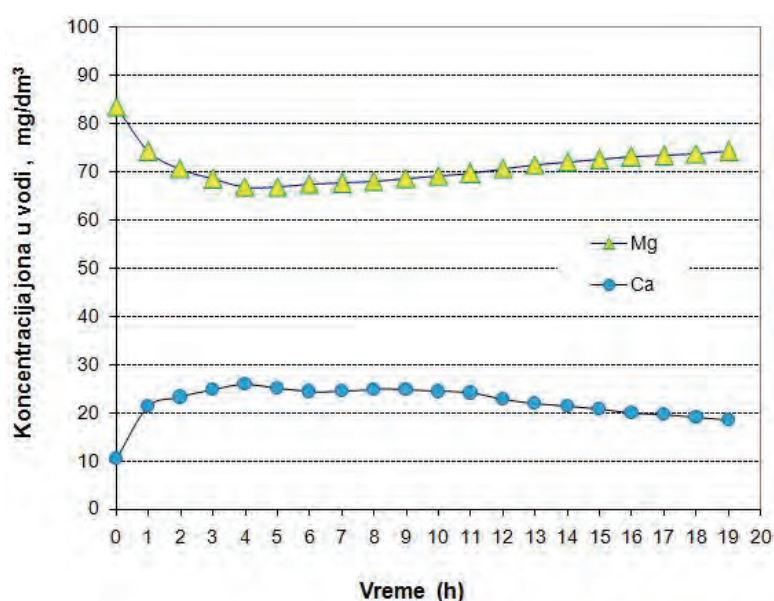
Ovo navodi na zaključak da tokom vezivanja Mg jona za prirodni zeolit dolazi do jonske izmene u kojoj Mg-joni zamenjuju Ca jone u rešetki zeolita. Zbog toga ne dolazi do značajne promene ukupne tvrdoće vode, već samo do promene molskog odnosa Ca/Mg. Takođe, ni u nastavku procesa ne dolazi do značajnije promene

u tvrdoći vode što je prikazano na slici 5, gde je stepen tvrdoće vode izražen u sadržaju CaCO_3 .

Ukupna količina vezanog Mg za zeolit iznosi 0,35 mg Mg/g Z, što je u skladu sa prethodnim ispitivanjima [3–5].

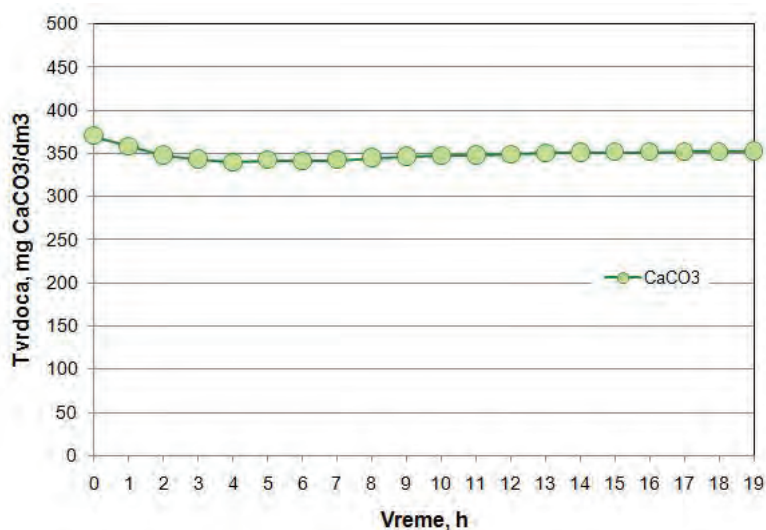
U protočnom sistemu sa istom kolonom gde je zeolit zamenjen modifikovanim zeolitom, NaZ, pri brzini strujanja vode od 0,05 mm/s, došlo je do povećanja stepena sorpcije Mg iz sirove vode bez srazmernog povećanja sadržaja Ca, Slika 6.

Sadržaj Mg je sa 85 mg/dm^3 u sirovoj vodi smanjen na 49 mg/dm^3 u zbirnom filtratu tj. za oko 42%. Ukupna količina vezanog Mg na NaZ iznosi 1,8 mg/g.



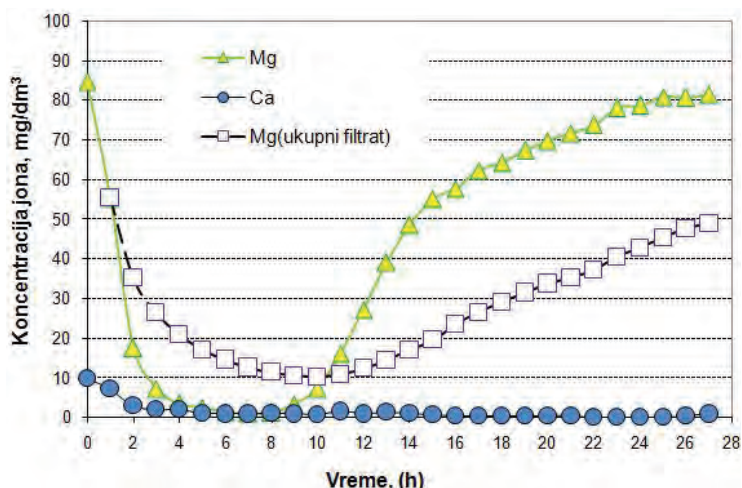
Slika 4. Promena koncentracije Mg i Ca u ukupnom filtratu u funkciji od vremena uzorkovanja.

Figure 4. Change of the concentration of Mg and Ca in the total filtrate volume as a function of time sampling.



Slika 5. Zavisnost promene tvrdoće vode u ukupnom filtratu od vremena uzorkovanja.

Figure 5. Water hardness change in total filtrate volume as a function of time sampling.



Slika 6. Promena koncentracije Mg i Ca u alikvotima filtrata sakupljenim na svakih sat vremena i koncentracija Mg u zbirnom filtratu.
Figure 6. Change of the concentration of Mg and Ca in aliquots collected every hour, and concentration of Mg in total filtrate volume.

Sadržaj Ca u filtratu je u odnosu na sirovu vodu smanjen sa 9,9 na 0,9, tj. oko 90%. Količina adsorbovanog Ca na 1 g zeolita je 0,45 mg/g. Sadržaj Ca u filtratu se smanjuje tokom filtriranja, što ukazuje da se i joni Ca vezuju za NaZ, što ima za posledicu smanjenje ukupne tvrdoće vode za oko 45 %, izražene u mg CaCO₃, slika 7.

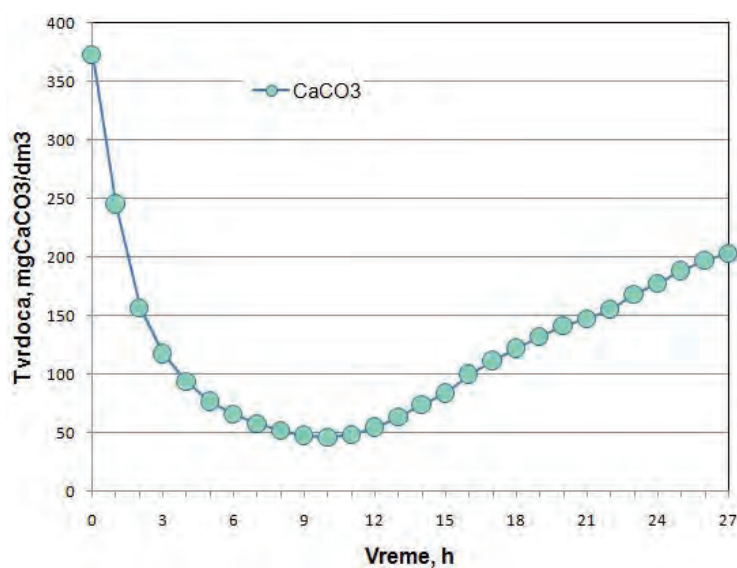
Rezultati ukazuju da se upotrebom modifikovanog NaZ umesto prirodnog zeolita, Z, kao filterske ispune, povećava efikasnost zeolitskog filtra, na šta je ukazano i u dosadašnjim istraživanjima [9–12].

S obzirom na to da u filtratu dolazi do smanjenja sadržaja i Ca i Mg, može se zaključiti da NaZ istovremeno izmenjuje jone natrijuma iz rešetke sa jonima Ca i Mg iz vode. Ovo potvrđuje povećan sadržaj Na u filtratu u odnosu na sirovu vodu. Tako je određen sadržaj natrijuma u sirovoj vodi 0,698 mg/dm³, a u zbirnom filtratu je povećan do koncentracije 24,09 mg/dm³. No, kako je

po važećem Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Srbiji maksimalno dozvoljena koncentracija Na u vodi 150 mg/dm³, to ovo povećanje njegove koncentracije ne predstavlja ograničavajući faktor za primenu NaZ u pripremi vode za piće.

Mogućnost regeneracije ispune zasićene magnezijumom (MgZ) ispitivana je tretiranjem MgZ pomoću 10 dm³ rastvora NaCl koncentracije 2 mol/dm³ u kružnom toku u toku 24 h i u predstavljenim rezultatima rađeno je sa brzinom u koloni od 0,05 mm/s.

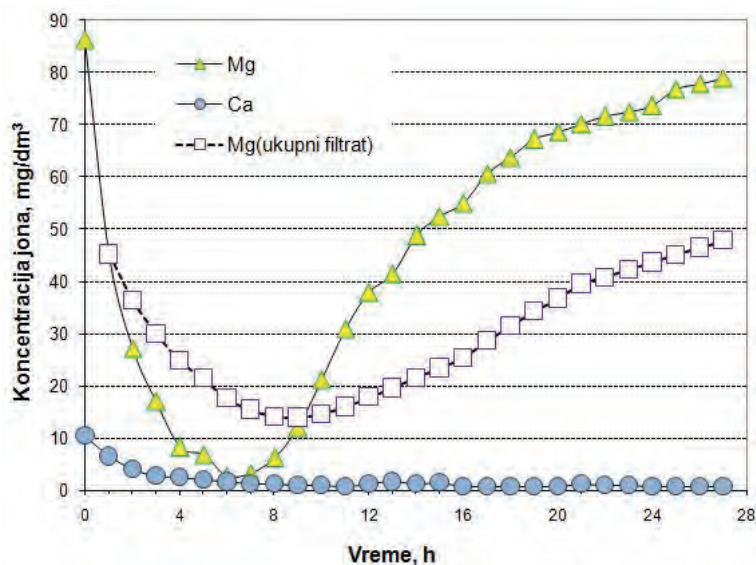
Nakon završene regeneracije, radi utvrđivanja stepena desorpcije i efikasnosti procesa regeneracije, vršeno je ponovno filtriranje sirove vode u kojoj je koncentracija Mg i Ca iznosila 86, odnosno 10 mg/dm³, pri istim fluidomehaničkim uslovima kao u prethodnom eksperimentu.



Slika 7. Promena ukupne tvrdoće u filtratu nakon prolaska kroz ispunu NaZ.
Figure 7. Change of the total hardness in the filtrate after passing through the NaZ bed.

Sadržaj Ca i Mg u alikvotima filtrata koji su sakupljeni na svakih sat vremena nakon prolaska kroz regenerisanu ispunu, prikazan je na slici 8.

nakon ispitivanja stepena otiranja čestica zeolita pri različitim uslovima u sistemu i njihova primena za smanjenje sadržaja Mg, odnosno ukupne tvrdoće vode.



Slika 8. Promena koncentracije Mg i Ca u alikvotima filtrata sakupljenim na svakih sat vremena i koncentracije Mg u ukupnom filtratu, nakon prolaska kroz regenerisanu ispunu NaZ.

Figure 8. Change of the concentration of Mg and Ca in aliquots collected every hour and the concentration of Mg in total filtrate volume, after passing through the recovered NaZ.

Zapaža se da je efikasnost zeolita nešto povećana u odnosu na predhodno filtriranje.

Ukupna količina vezanog Mg po g NaZ iznosila je 1,92 mg/g, za razliku od prvog filtriranja gde je ova vrednost bila 1,8 mg/g. Regeneracija ispune tokom 24 h sa povratnim tokom rastvora NaCl dovela je do povećanja efikasnosti NaZ za oko 6,7%. Količina vezanog Ca po g zeolita nepromenjena je u odnosu na onu pre regeneracije (0,45 mg/g).

Pri promeni brzine strujanja vode kroz kolonu, u pogledu efikasnosti izdvajanja Mg na zeolitnoj ispuni, kao i smanjenja ukupne tvrdoće vode, dolazi do pojave maksimuma na vrednosti od 0,09 mm/s, pri čemu je u svim slučajevima uočeno povećanje kapaciteta vezivanja Mg nakon regeneracije sloja, tabela 4.

Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da fluidomehanika sistema voda–zeolit ima uticaja na kapacitet uklanjanja Mg iz vode. Ovo nameće potrebu razvoja reaktora sa razvijenim fluidizovanim, fontanskim ili fontansko-fluidizovanim slojem sa recirkulacijom toka,

ZAKLJUČAK

Rezultati prikazani u ovom radu potvrdili su predhodna laboratorijska ispitivanja koja su ukazala da se prirodni zeolitski tuf obogaćen natrijumom može koristiti za sniženje koncentracije magnezijuma u sirovjoj vodi izvorišta „Potkop“, koja se koristi u vodospobdevanju grada Raške.

Osim toga, modifikovani zeolit, NaZ, je efikasan i u protočnom sistemu i može se primenjivati kao ispunja u filterskim jedinicama sa mogućnošću regeneracije i ponovnog korišćenja. Primena zeolita u protočnom sistemu ne umanjuje stepen sorpcije magnezijuma, ali smanjuje vreme uspostavljanja ravnoteže.

Uočeno je da brzina protoka kroz filtersku jedinicu utiče na stepen sorpcije Mg i Ca na NaZ, te da se primenom različitih protoka mogu postići optimalni rezultati u procesu uklanjanja Mg i Ca iz vode.

Za upotrebu modifikovanog zeolita, NaZ, u sistemima za pripremu vode značajna je mogućnost pot-

Tabela 4. Uticaj promene brzine strujanja vode na kapacitet uklanjanja Mg jona i smanjenje tvrdoće vode

Table 4. The influence of water velocity on the removal capacity of Mg and on reduction of the water hardness

| Brzina strujanja vode kroz nasuti sloj zeolita, mm/s | Početni kapacitet uklanjanja Mg, mgMg/(g zeolita) | Kapacitet uklanjanja Mg regenerisanog sloja mgMg/(g zeolita) | Stepen povećanja kapaciteta, % | Ukupno smanjenje tvrdoće vode, % |
|--|---|--|--------------------------------|----------------------------------|
| 0,05 | 1,8 | 1,92 | 6,7 | 45 |
| 0,09 | 2,4 | 2,6 | 8,3 | 59 |
| 0,15 | 1,96 | 2,35 | 20 | 44 |

pune regeneracije u protočnom sistemu. Protočna regeneracija pokazala se kao veoma efikasna, pošto se tako postiže ne samo regeneracija zeolita, već se u izvesnoj meri povećava i stepen sorpcije Mg na NaZ. Takođe, maksimalni kapacitet sorpcije u protočnom sistemu nakon regeneracije postiže se za kraće vreme, što dodatno opravdava i stimuliše dalja istraživanja u cilju korišćenja zeolitskog tufa u postupcima omekšavanja vode.

Na osnovu dobijenih rezultata nože se zaključiti da su postavljeni jasni pravci budućih istraživanja u cilju potpune primene domaće sirovine, zeolitskog tufa iz rudnika Igroš Vidojević iz Brusa, u tretmanu voda na prostorima Srbije.

Zahvalnica

Finansijska sredstva za ova istraživanja obezbedilo je Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekti: OI-172022, OI-172-018 i IP-451-03-00605/2012-16/143).

LITERATURA

- [1] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ, br. 42/98, 1998 I 44/99, 1999, list IIIa.
- [2] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 11–24.
- [3] I. Arrigo, P. Catalfamo, L. Cavallari, S.D. Pasquale, Use of zeolitized pumice waste as a water softening agent, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 513–517.
- [4] R.L. VanMao, N. Thanh Vu, S. Xiao, A. Ramsaran, Modified zeolites for the removal of calcium and magnesium from hard water, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1143–1147.
- [5] S. Tomić, N. Rajić, J. Hrenović, D. Povrenović, Removal of Mg from spring water using natural clinoptilolite, *Clay Miner.* **47** (2012), 81–92.
- [6] Determination of Hardness of Water, Method WHO/M/26.R1, revised 10 December 1999.
- [7] D.V. Vuković, Dvofazni i trofazni fontanski i fontansko-fluidizovani slojevi kao novi sistemi višefaznog kontakta", Doktorska disertacija, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1983.
- [8] B. Poček, Voda za piće: Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Privredni pregled, 1990.
- [9] S. Cerjan Stefanović, N. Zabukovec Logar, K. Margeta, N. Novak Tusar, I. Arcon, K. Maver, J. Kovač, V. Kaučić, Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Microporous Mesoporous Mater.* **105** (2007) 251–259.
- [10] N. Rajić, Dj. Stojaković, S. Jevtić, N. Zabukovec Logar, J. Kovač, V. Kaučić, Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *J. Hazard. Mater.* **172** (2009) 1450–1457.
- [11] M. Loizidou, R.P. Townsend, Exchange of Cadmium into the Sodium and Ammonium Forms of the Natural Zeolites Clinoptilolite, Mordenite and Ferrierite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 1911–1916.
- [12] N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite–clinoptilolite, *Sep. Purif. Technol.* **49** (2006) 237–244.

SUMMARY

REMOVAL OF MAGNESIUM IN SPRING WATER USING THE NATURAL ZEOLITE IN A CONTINUOUS FLOW SYSTEM

Slavica Tomić, Milena Knežević, Nevenka Rajić, Dragan Povrenović

University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

The aim of this work is an investigation of the possible application of Serbian natural zeolitic tuff („Igroš Vidojević“ deposit, Brus, Serbia) for improvement of the spring water quality. The concentration of magnesium in spring waters in Raška area (in Southeast Serbia) is greater than 100 mg/dm³ and is unsuitable for everyday consumption. The experiments included investigation of fluid-mechanics tests of the zeolite particles with diameters of 1.5, 4 and 6 mm in a column with diameter of 65 mm and magnesium adsorption/desorption experiments in the column with a diameter of 110 mm. The results showed that the concentration of magnesium in the spring water can be decreased below the maximum allowed concentration of 50 mg/dm³ by using the sodium enriched zeolite bed and optimal fluid-mechanics parameters.

Keywords: Magnesium • Zeolites • Adsorption • Clinoptilolite • Continuous flow