

Udruženje: "Vodovodi Republike Srpske"  
Udruženje vodovoda i kanalizacije Srbije

Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo - Beograd

Pokrovitelji:

Skupštine grada Istočno Sarajevo

Privredne komore Srbije

Trinaesta međunarodna konferencija

# VODOVODNI I KANALIZACIONI SISTEMI

Jahorina, Pale

22-24. maj 2013. godine

*Izdavač*

Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo  
Sindelićeva 21, 11000 Beograd

*Za izdavača*

Predsednik U.O. Udruženja za tehnologiju vode  
i sanitarno inženjerstvo,  
Predrag Bogdanović, dipl. ing.

*Glavni urednik*

Dr Slavomir Popović, dipl. ing

*Urednici:*

Branislav Kujundžić, dipl. ing.,  
Tomislav Slavković, dipl. ing.,  
Jovo Tadić, dipl. prav.

*Kompjuterska obrada*

Jelena i Zoran Dimić

*Tiraž* 220

*Štampa*

PLANETA PRINT, Beograd

ISBN 978-86-82931-58-4

СIP - Каталогизација у публикацији  
Народна библиотека Србије, Београд

628.1/.3(082)

МЕЂУНАРОДНА конференција "Водоводни и канализациони системи" (13; 2013; Пале)  
Zbornik radova / Trinaesta međunarodna konferencija "Vodovodni i kanalizacioni sistemi", Jahorina, Pale 22-24. maja 2013.; organizatori Udruženje "Vodovodi Republike Srpske" [i] Udruženje vodovoda i kanalizacije Srbije i Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Beograd; [urednici Branislav Kujundžić, Tomislav Slavković, Jovo Tadić]. - Beograd : Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, 2013 (Beograd : Planeta print). - XVI, 378 str. : ilustr. ; 24 cm

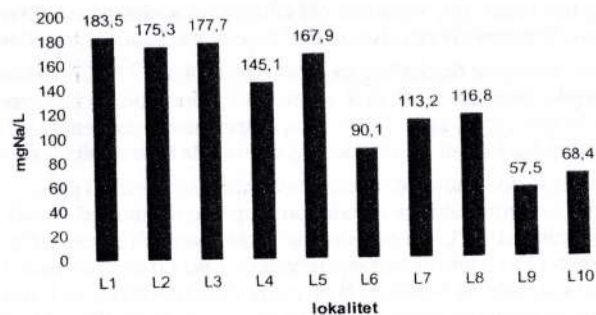
Tiraž 220. - Str. III: Predgovor / glavni urednik [Slavomir Popović]. - Napomene uz tekst. - Bibliografija uz većinu radova.

ISBN 978-86-82931-58-4

1. Удружење "Водоводи Републике Српске" (Бијељина)  
а) Водовод - Контрола квалитета - Зборници б) Водовод - Зборници с) Канализација - Зборници

COBISS.SR-ID 198328076

smernice za ovaj parametar zasnovane na zdravlju, ali smatra da je koncentracija veća od 200 mg/L neprihvatljiva za ukus [8]. Ukoliko bismo uzeli u obzir SZO i Evropsku regulativu, natrijum u većini slučajeva zadovoljava propisane vrednosti. Međutim, ukoliko se vodimo Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće RS [7], koncentracije natrijuma su veće od dozvoljenih granica na sledećim lokalitetima: Velino selo L1, donji Brodac L2, Gornji Brodac L3, Begov put L4 i Ostojićevo L5. Na dijagramu 3 predstavljene su srednje koncentracije natrijuma na svim lokalitetima.



Dijagram 3. Srednje koncentracije natrijuma na ispitivanim lokalitetima za period februar 2011. – januar 2012. godine

#### 4. ZAKLJUČAK

Semberija je veoma bogata podzemnim vodama. Većina stanovništva u seoskom području koristi je kao glavni izvor vode za osnovne potrebe (piće, kupanje, pripremu hrane). Da bi voda mogla da se koristi u domaćinstvu mora biti fizičko-hemijski i mikrobiološki ispravna. Zato je neophodno sprovesti odgovarajuće monitoringe koji će pokazati njihovu ispravnost. U periodu od februara 2011. do januara 2012. sprovedeno je ispitivanje metala u arteškim bunarima na deset različitih lokaliteta na teritoriji Semberije. Rezultati ispitivanja ukazuju na visok sadržaj arsena, mangana i natrijuma. Uzimajući u obzir ove rezultate možemo zaključiti da voda na svim ispitivanim lokalitetima, osim na AW7, nije hemijski ispravna za piće.

#### 5. REFERENCE

- [1] Tehnologija vode i otpadnih voda. S. Gaćeša. M. Klačnja. Jugoslovensko udruženje pivara. Beograd. 1994.
- [2] BAS EN 25667-2:2000. Water quality – Sampling – Part 2: Guidance on sampling techniques.
- [3] BAS ISO 5667-3:2005. Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- [4] BAS ISO 5667-3:2003. Water quality – Sampling – Part 11: Guidance on sampling of groundwaters.
- [5] APHA AWWA WEF (2005), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edn, Metal by Flame Atomic Absorption Spectrometry. 3111 (B).
- [6] APHA AWWA WEF (2005), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edn, Metal by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. 3113 (B).
- [7] Službeni glasnik Republike Srpske. br.40. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće.
- [8] The World Health Organisation. Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva 2011.
- [9] THE EUROPEAN UNION DREW UP THE COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption.

## EFIKASNOST SRBIJANSKOG PRIRODNOG ZEOLITA U POBOLJŠANJU KVALITETA PIJAĆE VODE

Jelena Milovanović<sup>1</sup>, Sanja Jevtić<sup>1</sup>, Jelena Milenković<sup>2</sup>, Jelena Pavlović<sup>2</sup>, Jasna Hrenović<sup>3</sup>, Nevenka Rajić<sup>1</sup>

**APSTRAKT:** U ovom radu ispitana je mogućnost i efikasnost primene prirodnog zeolita iz dva ležišta u R. Srbiji: Zlatokopa kod Vranjske Banje i Igroša kod Brusa. Ovi zeolitni tufovi ispitani su za uklanjanje jona teških metala (Cu, Ni, Zn, Mn) iz otpadnih voda kao i za uklanjanje amonijum- i magnezijum-jona iz podzemnih voda. U radu je ispitana i mogućnost primene zeolitnog tufa za uklanjanje farmakološki aktivnih komponenata te je u ovom smislu ispitano vezivanje salicilat-jona iz vodenih rastvora za modifikovan zeolitni tuf. Kapacitet prirodnog zeolita ispitivan je u zavisnosti od početne koncentracije jona, temperature i vremena kontakta zeolita i vodenog rastvora. U svim ispitivanim sistemima, sa porastom koncentracije jona i vremena kontakta povećava se kapacitet zeolita. Sličan trend uočava se i sa porastom temperature kod svih jona izuzev amonijum-jona čije je vezivanje za zeolit egzoterman proces. Kinetika uklanjanja svih ispitivanih jona iz rastvora najbolje se opisuje Lagergrenovim modelom pseudo-drugog reda. U radu je takode ispitana i mogućnost eventualne primene prirodnog zeolita koji je obogaćen jonima teških metala. Pokazano je da se može koristiti kao deficijens u tercijalnoj obradi otpadnih voda. Pored toga, zeolit obogaćen amonijakom može se primeniti kao aditiv zemljištu jer doprinosi povećanju nutritivne vrednosti zemljišta.

**ključne reči:** adsorpcija, prirodni zeolit, klinoptilolit, teški metali, magnezijum, amonijak, salicilat-jon, antibakterijska aktivnost, jonska izmena

#### 1. UVOD

Vode kontaminirane supstancama koje nastaju kao proizvodi čovekove aktivnosti mogu ispoljiti razna negativna delovanja na biljni i životinjski svet, a samim tim predstavljaju opasnost po zdravlje ljudi i životinja. Metode uklanjanja zagađujućih materija iz vode su predmet intenzivnih istraživanja koja uglavnom imaju za cilj uvođenje efiksanih, jeftinih i ekološki prihvatljivih postupaka.

Zbog svojih adsorpcionih, jonoizmenjivačkih i katalitičkih svojstava, prirodni zeoliti ponovno postaju predmet brojnih istraživanja. Zeolite karakteriše porozna kristalna struktura. Osnovna gradivna jedinica alumosilikatne rešetke je tetraedar,  $AlO_4$  i  $SiO_4$ , čijim povezivanjem u sve tri dimenzije nastaju različiti gradivni blokovi. Povezivanjem gradivnih blokova nastaje kristalna rešetka koja je negativno naelektrisana i u čijim šupljinama i kanalima se nalaze pokretljivi katjoni i molekuli vode. Ovo zeolitima daje svojstvo jonoizmenjivača i adsorbenta.

U R. Srbiji se nalazi nekoliko ležišta bogatih prirodnim zeolitima – klinoptilolitom. Dva najznačajnija ležišta su Zlatokop u okolini Vranjske Banje, i Igroš u okolini Brusa. Zeolitni tuf iz ovih ležišta sadrži oko 80 mas.% klinoptilolita, dok su feldspat i kvarc prateći minerali [2].

Hemijska priroda zeolita omogućava da zeolit iz vodenih rastvora jonskom zamenom uklanja pre svega, katjone. Međutim, ukoliko se površina zeolita na pogodan način modifikuje, ovaj mineral može postati dobar adsorbent i za uklanjanje različitih anjona. Jedan od načina modifikacije koristi takode jonoizmenjivačko svojstvo zeolita. Naime, u kontaktu sa rastvorom površinski aktivnih supstanci (surfaktanti), površina zeolita se prevlači slojem surfaktanta. Naime, surfaktanti su većinom različite kvaterne amonijum-soli čiji katjoni imaju hidrofobne i hidrofilne krajeve. Kako su dimenzije katjona znatno veće od otvora na šupljinama zeolitne rešetke, ovi joni izmenjuju samo katjone po površini zeolita. Na ovaj način površina zeolita postaje hidrofobna (i time dostupna za adsorpciju nepolarnih i slabo polarnih organskih zagađivača [14] iz vodenih rastvora). Ukoliko se na površini zeolita napravi dvosloj surfaktanta, hidrofilni, pozitivno naelektrisani krajevi surfaktanta iz drugog sloja usmeravaju se ka spoljašnosti i postaju dostupni za vezivanje anjona iz rastvora [8].

<sup>1</sup> Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Srbija; E-mail: jmilovanovic@tmf.bg.ac.rs

<sup>2</sup> Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd, Srbija

<sup>3</sup> Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska

Cilj ovog rada bio je da ispita efikasnost srbijanskih zeolitnih tufova za uklanjanje različitih kationa ( $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), kao i anjona (salicilat-jona) iz vodene sredine. U slučaju uklanjanja anjona, zeolitni tuf je prethodno modifikovan benzalkonijum-hloridom (BC). Salicilat-jon (SA), koji nastaje kao produkt razlaganja aspirina (ASA), predstavlja najrasprostranjeniji farmaceutski proizvod u neobrađenoj otpadnoj vodi, i prisutan je često u koncentracijama i preko  $7500 \text{ ng dm}^{-3}$  [9]. Takođe, u radu je ispitivana i mogućnost dalje primene istrošenog zeolitnog tufa.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Polazni materijal koji je korišćen u ovom radu su zeolitni tufovi iz ležišta Zlatokop i Igroš. Veličina čestica polaznog materijala iznosila je  $63\text{-}125 \text{ }\mu\text{m}$ . U cilju povećanja kapaciteta izmene, prirodni zeolit (CLI) prethodno je tretiran rastvorom NaCl konc.  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ , pri čemu je odnos čvrste i tečne faze iznosio 1:100. Takođe, u svim narednim eksperimentima, upotrebljivan je isti odnos čvrste i tečne faze. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 24 h na temperaturi  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zeolitni tuf obogaćen natrijumom (Na-CLI) zatim je ispran destilovanom vodom i osušen na  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 24 h.

### 2.1. Uklanjanje jona magnezijuma

Suspenzije Na-CLI i vodenog rastvora  $MgCl_2$  različite koncentracije ( $20\text{-}100 \text{ mg Mg}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ ) mešane su u vodenom kupatilu na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom vremenskog perioda od 20 do 180 min, a filtracijom je dobijen Mg-obogaćen zeolit (Mg-CLI). Kako bi se napravila paralela između eksperimentalnih i prirodnih uslova, tj. vodenog rastvora upotrebljenog u eksperimentu i prirodne izvorske vode, vodenom rastvoru  $MgCl_2$  dodat je rastvor  $CaCl_2$  ( $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

### 2.2. Uklanjanje jona teških metala (Mn, Ni, Cu, Zn)

Na-CLI je suspendovan u vodeni rastvor  $MCl_2$  ( $M^{2+}$ ? Mn, Ni, Cu, Zn). Suspenzija je mešana u termostataranom vodenom kupatilu (Memmert, WNB 22). U toku eksperimenta varirani su sledeći parametri: početna koncentracija vodenog rastvora ( $50\text{-}600 \text{ mg M}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ ), temperatura ( $25\text{-}55 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i vreme kontakta ( $20 \text{ min-} 24 \text{ h}$ ).

### 2.3. Uklanjanje salicilat-jona

2.3.1. Modifikovanje zeolitnog tufa benzalkonijum-hloridom (BC). Na-CLI je tretiran rastvorom BC koncentracije  $3 \text{ g BC dm}^{-3}$ . Suspenzija čvrste i tečne faze mešana je magnetnom mešalicom na sobnoj temperaturi u toku 24 h. Uzorak BC-CLI izdvojen je iz suspenzije pomoću centrifuge i osušen na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  do konstantne mase.

2.3.2. Vezivanje SA. U vodeni rastvor ASA (Hemofarm, p.a.) koncentracije  $500 \text{ i } 1000 \text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$  suspendovan je BC-CLI na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Suspenzija je mešana od 5 min do 4 h i nakon toga razdvojena centrifugiranjem.

### 2.3.3. Uklanjanje amonijum-jona

CLI je suspendovan u vodeni rastvor  $NH_4Cl$  različite koncentracije ( $5\text{-}100 \text{ mg NH}_4^+ \text{ dm}^{-3}$ ). Dobijena suspenzija je mešana ( $30 \text{ min-}24 \text{ h}$ ) u vodenom kupatilu na različitim temperaturama ( $25\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i nakon toga razdvojena filtracijom.

### 2.3.4. Upotreba zeolita obogaćenog amonijakom ( $NH_4$ -CLI) kao aditiva zemljištu

U osam saksija sa oko  $2,5 \text{ kg}$  zemlje zasejano je po 50 semenki Italijanskog ljulja (*Lolium multiflorum* L.). Četiri saksije služile su kao kontrola, a četiri su u površinskom sloju sadržavale oko  $30 \text{ g NH}_4\text{-CLI}$  ( $1,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ ). Saksije su povremeno zalivane vodom radi održavanja vlažnosti. U periodu septembar-april izvedena su tri ovakva oglada.

### 2.3.5. Antibakterijska aktivnost zeolita

Antibakterijska aktivnost zeolita obogaćenog jonima Cu, Zn i Ni ispitivana je na dva soja bakterija: Gram-negativnoj bakteriji *Escherichia coli* (DSM 498) koja je dobijena iz banke Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH i Gram-pozitivnoj bakteriji *Staphylococcus aureus* koja je klinički izolovana u Institutu za javno zdravlje grada Zagreba. Antibakterijska aktivnost ispitivana je u realnom efluentu iz sekundarnog taložnika za prečišćavanje otpadnih voda koji je uzorkovan sa centralnog uređaja za prečišćavanje otpadnih voda grada Zagreba. Efluent je pre upotrebe filtriran kroz tehnički filter, a zatim kroz Sartorius filtere prečnika  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  i  $0,20 \text{ }\mu\text{m}$ . Vrednost pH efluenta je podešena na 7,0 nakon čega je po  $50,0 \text{ cm}^3$  razdeljeno u Schottove boce od  $250,0 \text{ cm}^3$  koje su sterilisane u autoklavu ( $121 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ min}$ ).

U  $9 \text{ cm}^3$  sterilnog fiziološkog rastvora  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl dodata je pomoću bakteriološke eze bakterijska biomasa *E. coli* ili *S. aureus* prethodno porasla na čvrstoj hranjivoj podlozi Luira Bertani (LB) agar ( $37 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ ). Pre svakog eksperimenta suspenzija je homogenizovana pomoću mešalice (vorteks, Kartell TK3S) tokom 3 minuta da bi se dobila homogena biomasa bakterija.

U efluent je dodavano po  $0,5 \text{ cm}^3$  bakterijske suspenzije i po  $0,5 \text{ g}$  Cu-, Zn- ili Ni-CLI. Boce sa uzorcima su termostatarane u vodenom kupatilu (Memmert, WNB 22), pri brzini mešanja od  $105 \text{ obrtaja/min}$ , na  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Za određivanje broja vijabilnih bakterija (ćelija koje su sposobne da se dele) nakon  $0,1$  i  $24 \text{ h}$  termostataranja uzimano je po  $1,0 \text{ cm}^3$  međijuma koji je razređivan do  $10^{-7}$  i zasejavan na ploče sa čvrstim LB agarom. Zasejane ploče su termostatarane tokom  $24 \text{ h}$  na  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kolonije bakterija prebrojane su na brojaču kolonija (Stuart Colony Counter SC6), a broj bakterija određen je kao broj vijabilnih bakterija ( $\text{CFU cm}^{-3}$ ). Kao kontrolni uzorci služile su boce u koje je dodavana samo bakterija i boce u kojima je pored bakterija dodat prirodni zeolit bez teških metala.

### 2.3.6. Analitičke metode

Kristaliničnost zeolitnih tufova ispitana je metodom rendgenske difrakcije praha u oblasti  $5\text{-}60^\circ 2 \text{ theta}$  (Siemens D-5000). Specifična površina uzorka određena je BET-metodom (Micromeritics ASAP 2020). Koncentracije kationa i anjona u rastvoru određene su pomoću AAS (Varian SpectrAA 55B), ICP-MS (Agilent 7500CE) spektrofotometra (Hach DR 2800) i HPLC-UV (Thermo Fisher, Scientific).

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati svih ispitivanja pokazali su da sa porastom koncentracije početnog rastvora i vremena kontakta dolazi do povećanja masa vezanih jona za zeolit. Kod svih ispitivanih jona sa porastom temperature povećava se kapacitet zeolita, izuzev kod  $NH_4^+$ -jona gde dolazi do blagog opadanja. Ispitivanje zavisnosti vezivanja jona iz rastvora za zeolit od vremena kontakta potvrdila su da je u pitanju dvostepen proces [7, 10, 11, 13, 14, 16]. Prvi korak uočava se tokom prvih  $10\text{-}20 \text{ min}$ , kada dolazi do naglog povećanja mase vezanih jona za zeolit. U drugom koraku, povećanje mase je postepeno, do uspostavljanja ravnoteže.

Dobijeni podaci analizirani su primenom Lagergrenovog modela prvog i pseudo-drugog reda. Zaključeno je da se kinetika vezivanja ispitivanih jona iz rastvora može najbolje opisati jednačinom Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda [4, 10, 11] koja je prikazana jednačinom (1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

gde je:  $q_e$  – ravnotežna masa vezanih jona na zeolitu,  
 $q_t$  – masa vezanih jona na zeolitu u određenom vremenskom trenutku  $t$ ,  
 $k_2$  – konstanta brzine drugog reda.

### 3.1. Uklanjanje magnezijuma iz vodenog rastvora

U slučaju  $Mg^{2+}$ -jona, kapacitet Na-CLI je relativno mali ( $0,102 \text{ mmol } Mg^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) što se može pripisati dimenzijama hidratisanog Mg-jona [1, 6]. Mali Mg-jon ima veliki hidratacioni omotač i teško ulazi u šupljine zeolitne rešetke. Rezultati ukazuju da se zeolitni tuf može koristiti za smanjenje koncentracije magnezijuma u podzemnim vodama čija koncentracija prelazi MDK ( $50 \text{ mg dm}^{-3}$ ) [16]. Ovo je naročito značajno za obezbeđivanje kvaliteta pijaće vode malih naselja koja koriste mikrobiološki ispravnu, podzemnu vodu stabilnog sastava koja je bogata magnezijumom kao u slučaju vodosnabdevanja gradića Raška [16].

### 3.2. Uklanjanje teških metala

Rezultati ispitivanja pokazali su da kapacitet vezivanja ispitivanih jona za zeolitni tuf raste u sledećem nizu  $Ni^{2+} < Mn^{2+} \approx Zn^{2+} < Cu^{2+}$  (Tabela 1).

**Tabela 1.-** Kapacitet Na-CLI u vezivanju  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) određen pri početnoj koncentraciji rastvora  $400 \text{ mg } M^{2+} \text{ dm}^{-3}$

T (°C)	Mn	Ni	Cu	Zn
25	0,143	0,056	0,26	0,15
35	0,154	0,083	0,32	0,20
45	0,180	0,100	0,33	0,22
55	0,189	0,150	0,36	0,22

U svim slučajevima, vezivanje ispitivanih jona za Na-CLI bilo je spontano (Tabela 2). Na osnovu izračunate vrednosti entalpije ( $\Delta H^{\circ} > 0$ ) može se zaključiti da je u pitanju endoterman proces. Pozitivna vrednost entropije ( $\Delta S^{\circ}$ ) potvrđuje da tokom vezivanja ispitivanih jona za zeolit dolazi do jonske izmene: vezivanjem jednog dvovalentnog jona iz rastvora, u rastvor se oslobađaju dva jednovalentna jona ( $Na^+$ ). Promena vrednosti entalpije i entropije raste u nizu  $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+}$ .

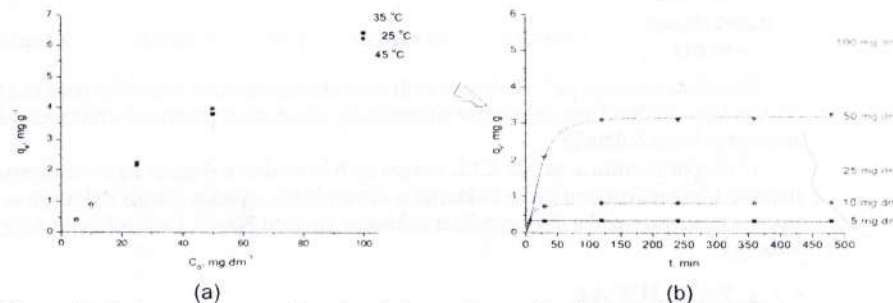
**Tabela 2.-** Neki termodinamički parametri određeni pri početnoj koncentraciji  $400 \text{ mg } MCl_2 \text{ dm}^{-3}$  [13]

T (°C)	$\Delta G^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1})$				$\Delta H^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1})$				$\Delta S^{\circ} (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$			
	Mn	Ni	Cu	Zn	Mn	Ni	Cu	Zn	Mn	Ni	Cu	Zn
25	-9,8	-7,3	-12,6	-10,8								
35	-10,3	-8,9	-13,8	-12,1	11,4	27,7	14,5	11,8	69,5	118,0	91,2	77,0
45	-10,6	-9,7	-14,4	-12,9								
55	-10,7	-11,2	-15,4	-13,4								

### 3.3. Vezivanje salicilat-jona za zeolit

Rezultati CHN analize potvrdili su da BC-CLI sadrži BC u vidu dvosloja [7]. Takođe, specifična površina zeolita koja je pre modifikacije iznosila  $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  smanjila se na  $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Smanjenje specifične površine ukazalo je da su otvori kanala u rešetki zeolita modifikacijom sa BC uglavnom zatvoreni. Ovo je bilo za očekivanje, s obzirom na dimenzije BC-katijona premašuju prečnik otvora u kanalima zeolitne rešetke (oko  $0,46 \text{ nm}$ ). Količina vezanog SA za BC-CLI pokazuje zavisnost od početne koncentracije ( $13 \text{ mg g}^{-1}$  iz rastvora konc.  $500 \mu\text{g cm}^{-3}$  i  $19 \text{ mg g}^{-1}$  iz rastvora koncentracije  $1000 \mu\text{g cm}^{-3}$ ). Efikasnost vezivanja SA za BC-CLI je dobra: tokom 4 h za BC-CLI se veže oko 80% SA i to čak 50% u prvih pet minuta [7].

Zeolitni tuf pokazuje dobru efikasnost i u vezivanju amonijum-jona iz vodenih rastvora. U zavisnosti od početne koncentracije, za zeolit se veže  $0,021-0,358 \text{ mmol } NH_4^+ \text{ g}^{-1}$  (Slika 1a). Dok se zavisnost od vremena kontakta pokazala kao dvostepen proces (Slika 1b).



**Slika 1.-** (a) Zavisnost mase amonijum-jona koja se veže za zeolit od početne koncentracije i temperature, (b) Brzina vezivanja pri različitim početnim koncentracijama na  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $q_t$  - masa vezanog  $NH_4^+$  za zeolit u vremenu  $t$ .

### 3.5. Upotreba zeolita obogaćenog amonijakom ( $NH_4$ -CLI) kao aditiva zemljištu

Dodatak zeolita koji je obogaćen amonijakom upotrebljen je kao aditiv podlozi na kojoj je ispitivan rast brzorasnuće trave, *Lolium multiflorum* L.. Utvrđeno je da dodatak zeolita koji je obogaćen azotom kao mikronutrientom ima pozitivan uticaj na klijanje zrna italijanskog ljulja. U odnosu na kontrolu, broj iskljalih travki u sve tri serije ogleada veći je za oko 10% (Slika 2).



**Slika 2.-** Stabljike *Lolium multiflorum* L. iznikle u prisustvu i bez zeolita

### 3.6. Antibakterijska aktivnost zeolita

U kontrolnim uzorcima nakon 1 h nije bilo značajnih promena broja bakterija u odnosu na početak eksperimenta. U kontroli sa efluentom nakon 24 h broj posmatranih bakterija se smanjuje - broj bakterija *E. coli* smanjuje se za  $0,02 \text{ log CFU}$ , dok se broj bakterija *S. aureus* smanjio za  $1,21 \text{ log CFU}$ . Veliko smanjenje broja bakterija *S. aureus* može se objasniti činjenicom da ovim bakterijama ne odgovaraju uslovi efluenta (niska HPK). *S. aureus* može da preživi, ali ne može da se razmnožava u otpadnoj vodi [3].

Antibakterijska aktivnost Cu-, Zn- i Ni-CLI u realnom efluentu na *E. coli* i *S. aureus* prikazana je u tabeli 4. Poređenjem rezultata koji su dobijeni ispitivanjem antibakterijske aktivnosti zeolita i kontrole nakon 1 i 24 h kontakta može se zaključiti da dolazi do smanjenja broja bakterija u slučaju svih ispitivanih uzoraka zeolita. Procenat redukcije bakterija kada se u efluentu nalazi Cu-CLI je preko 80% za obe ispitivane bakterije mada se pokazalo da je *S. aureus* otporniji u efluentu od *E. coli* nakon 24 h kontakta. Takođe, *S. aureus* je otporniji na dejstvo Zn-CLI nego *E. coli* ali je procenat redukcije i u ovom slučaju preko 80%. Antibakterijska aktivnost Ni-CLI je najmanja. I u ovom slučaju je *S. aureus* otporniji na prisustvo zeolita od *E. coli*, ali antibakterijska aktivnost je i u slučaju *E. coli* mala, manja od 20%.

**Tabela 4.-** Procenat redukcije broja bakterija *E. coli* i *S. aureus* nakon kontakta sa Cu-, Zn- i Ni-CLI u realnom efluentu

Medijum	<i>E. coli</i>			<i>S. aureus</i>		
	Redukcija (1h, %)	Redukcija (24h, %)	pH 24h	Redukcija (1h, %)	Redukcija (24h, %)	pH 24h
Realni efluent + Cu-CLI	40,08±0,29	93,54±2,29	7,14	55,67±0,10	86,79±1,33	6,85

Realni efluent + Zn-CLI	8,09±1,56	95,07±0,12	7,18	2,79±0,49	82,06±0,55	7,13
Realni efluent + Ni-CLI	1,74±0,41	18,48±0,62	7,97	1,18±0,09	9,74±0,58	7,90

Rezultati merenja pH-vrednosti svih uzoraka nakon 24 h kontakta (tabela 4) pokazala su da nije bilo većih odstupanja što je ukazalo da eventualna promena vrednosti pH nije razlog smanjenja broja bakterija.

U eksperimentima sa Na-CLI, nakon 24 h kontakta bakterije su imobilisane na površini uzorka. Upoređivanjem broja bakterija u kontrolnom uzorku i broja bakterija sa Na-CLI nije uočena značajna razlika što navodi na zaključak da sam Na-CLI nije toksičan za ispitivane bakterije [5].

#### 4. ZAKLJUČAK

Ovaj rad pokazuje da se srbijanski prirodni zeolitni tufovi mogu efikasno koristiti u uklanjanju različitih katjona iz vodenih rastvora. Takođe, zeolitni tuf jednostavnim postupkom modifikacije postaje efikasan adsorbent i za uklanjanje anjona iz vodenih rastvora. Na proces vezivanja jona iz rastvora za zeolit utiču koncentracija, temperatura i vreme kontakta. Kapacitet zeolita raste sa porastom ispitivanih parametara, izuzev kod amonijum-jona gde sa porastom temperature opada masa amonijum-jona vezanih za zeolit. Za sve ispitivane jone, proces vezivanja prati kinetiku pseudo-drugog reda. Katjoni se iz vodenog rastvora za zeolit vezuju po principu jonske zamene pri kojoj rešetku zeolita napuštaju joni natrijuma.

Dobijeni rezultati ukazuju da bi prirodni zeolitni tuf mogao da se koristiti kako za poboljšanje kvaliteta pijaće vode (smanjenje koncentracije magnezijuma i amonijaka u podzemnim vodama), tako i u procesu prečišćavanja otpadnih voda i to kao filter, ili čak i kao nosač bakterija u biosorpciji. Iskorišćeni zeolit može da se regeneriše, ponovnim tretiranjem sa rastvorom NaCl, ali i upotrebi u različite svrhe: kao ekološki prihvatljiv izvor mikronutrijenata za biljke, ili kao dezinficijens u završnoj obradi otpadnih voda.

#### LITERATURA

1. Arrigo I., Catalfamo P., Cavallari L., Pasquale S.D., *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 513-517.
2. Cerjan Stefanović Š., Zabukovec Logar N., Margeta K., Novak Tušar N., Arčon I., Maver K., Kovač J., Kaučič V., *Micropor. Mesopor. Mat.* **105** (2007) 251.
3. Bonjesson S., Matussek A., Melin S., Lofgren S., Lindgren P.E., *J. Appl. Microbiol.* **108** (2010) 1244.
4. Ho Y., *J. Hazard. Mater.* **B136** (2006) 681-689.
5. Hrenović J., Milenković J., Ivanković T., Rajić N., *J. Hazard. Mater.* **201-202** (2012) 260.
6. Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., Harper Collins College Publisher (1993), str. 114-117, New York.
7. Jevtić S., Grujić S., Hrenović J., Rajić N., *Micropor. Mesopor. Mat.* **159** (2012) 30-35.
8. Li Z., Bowman R.S., *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2278.
9. Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H., *Water Res.* **40** (2006) 3297.
10. Rajić N., Stojaković Dj., Jevtić S., Zabukovec Logar N., Kovač J., Kaučič V., *J. Hazard. Mater.* **172** (2009) 1450-1457.
11. Rajić N., Stojaković Dj., Jovanović M., Zabukovec Logar N., Mazaj M., Kaučič V., *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 1524-1532.
12. S.I. Sharadqah and R.A. Al-Dwairi, *JJCE* **4** (2010) 378-388.
13. Stojaković Dj., Hrenović J., Mazaj M., Rajić N., *J. Hazard. Mater.* **185** (2011) 408-415.
14. Stojaković Dj., Milenković J., Daneu N., Rajić N., *Clay Clay Miner.* **59** (2011) 277-285.
15. Sullivan E.J., Carey J.W., Bowman R.S., *J. Colloid Interface Sci.* **206** (1998) 369.
16. Tomić S., Rajić N., Hrenović J., Povrenović D., *Clay Miner.* **47** (2012) 81-92.

## MERENJE SEZONSKIH PROMENA TEMPERATURE VODE I RASTVORENOG KISEONIKA U AKUMULACIJI ČELIJE

Nenad Nenadić<sup>1</sup>, Dušan Kostić<sup>1\*</sup>, Nenad Jaćimović<sup>1</sup>, Zorana Naunović<sup>1</sup>, Marko Ivetić<sup>2</sup>

**APSTRAKT:** Rad prikazuje rezultate istraživanja u okviru tekućeg naučnog projekta, *Merenje i modeliranje fizičkih, hemijskih, bioloških i morfodinamičkih parametara reka i vodnih akumulacija* finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Merenja vertikalnih distribucija temperature vode i koncentracije rastvorenog kiseonika u akumulaciji Čelije sprovedena su tokom 2012. i početkom 2013. godine, zarad obezbeđivanja podataka za kalibraciju simulacionog matematičkog modela temperature i rastvorenog kiseonika. Mereni pokazatelji ukazuju na izrazitu termičku stratifikaciju u toku letnjeg perioda, praćenu anoksijom u hipolimnetičkom pojasu, tipičnom za eutrofnu jezera i akumulacije. Topla i sušna jesen dovela je do toga da se deficit rastvorenog kiseonika održi do početka zimskog perioda. Rezultati merenja iz marta 2013. godine, ukazuju na obogaćivanje jezera rastvorenim kiseonikom, usled izmene vode dotokom pritoke i inhibicije respiratornih procesa i razlaganja organske materije u uslovima niskih temperatura vode.

**Ključne reči:** temperatura vode, rastvoreni kiseonik, eutrofikacija

### 1. UVOD

Višenamenska akumulacija Čelije formirana je 1978. godine pregrađivanjem reke Rasine kamenom nasutom branom, udaljenom oko 30 km uzvodno od grada Kruševca. Akumulacija je dugačka oko 10 km, kota normalnog uspora je na nadmorskoj visini od 277 m n.m., a pri koti maksimalnog uspora (284 m n.m.) akumulacija ima zapreminu od 64 miliona m<sup>3</sup> i maksimalnu širinu od oko 800 m. Površina sliva do profila brane iznosi 606 km<sup>2</sup>, a višegodišnji, srednje-mesečni protok u profilu brane iznosi 5,84 m<sup>3</sup>/s. Akumulacija pripada umereno-kontinentalnom klimatskom pojasu (Ivetić i sar., 2012.). Prvobitno zamišljenoj nameni akumulacije da prihvata nanos i štiti nizvodno područje od poplava, projektom (Energoprojekt, 1975.) je pridodata i funkcija rezervoara pijaće vode za potrebe vodosnabdevanja Kruševca, Aleksandrovca, Čičevca i Varvarina. Regionalni značaj akumulacije Čelije, raste sa planovima da se kapacitet sistema i koonzumno područje povećaju.

Uzvodno od akumulacije u reku Rasinu i njene pritoke ulivaju se neprečišćene komunalne i industrijske otpadne vode iz Brusa i Blaca. Zbog toga ne čudi što sve dosadašnje analize ukazuju na trend pogoršanja kvaliteta vode i porasta primarne produkcije. Visok nivo huminskih kiselina u sedimentu registrovali su neki od prethodnih istraživača (Jokić i sar., 1995). Od geoloških komponenti, u slivu su najzastupljeniji serpentinit (18%) i škrljci (16%). Prema nekim istraživanjima oni su osnovni razlog povišenih koncentracija gvožđa, mangana i vodonik sulfida u vodi i sedimentu (Nikić i sar., 2008). U 2003. godini akumulacija je pretrpela dramatično cijanobakterijsko cvetanje. Postoje indicije da se cvetanje pojavljuje jednu ili dve sezone nakon značajnijeg obaranja nivoa vode u akumulaciji koje nepovoljno utiče na ekološku ravnotežu (Gračić i sar., 2004). U decembru 2008. i julu 2009., grupa samostalnih istraživača, uzorkovala je jezersku vodu sa nekoliko dubina za potrebe fizičko-hemijske i biološke analize (Andelković i sar., 2010). Registrovane su povišene koncentracije nitrata i ukupne organske materije. Vertikalni profil ukupnog fosfora sa oštrom pozitivnim gradijentom u blizini sedimenta je izmeren u letnjem periodu, što je oblik tipičan za eutrofnu jezera (Chapra, 1997). U akumulaciji Čelije, registrovana je značajno prisustvo bakterioplanktona, koje je tipično za ekosisteme bogate nutrijentima (Čirić i sar., 2012).

Promena temperature vode u akumulaciji je sezonskog karaktera, zato što zavisi od meteoroloških prilika: intenziteta Sunčeve radijacije, temperature vazduha, relativne vlažnosti vazduha, brzine vetra i oblačnosti. Brže zagrevanje vode u površinskim slojevima akumulacije i fizička karakteristika vode da ima najveću gustinu na 4 °C stvara raslojavanje u telu akumulacije, gde teža, hladnija voda zauzima veće dubine, a toplija ostaje u gornjim slojevima. Sile uzgona, koje su rezultat delovanja gravitacije na slojeve različite gustine, sprečavaju cirkulaciju

<sup>1)</sup> Univerzitet u Beogradu Građevinski fakultet, Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Beograd  
\* dkostic@hikom.grf.bg.ac.rs