

Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije

KUI 24/2004
Prispjelo 28. ožujka 2003
Prihvaćeno 27. svibnja 2003

M. Rožić, Z. Bolanča i Š. Cerjan-Stefanović*

Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb

* Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb

Posljednjih 20 godina povećao se interes istraživača za prirodne zeolite, uglavnom zbog otkrića velikih mineralnih depozita, njihovih korisnih kemijskih i fizičkih svojstava i njihove potencijalne primjene u raznim granama industrije i agrotehnike. U radu su prikazane mogućnosti uporabe prirodnih zeolita kao ionskih izmjenjivača niske cijene u procesima uklanjanja polutanata grafičke industrije. Posebno su razmotrene mogućnosti obrada iskorištenih voda iz fotografskih procesa i iz procesa priprema tiskovnih formi za ofsetni tisak i bakrotisak. Prikazane su strukturne osobitosti prirodnih zeolita i razmotrene općenite uporabe prirodnih zeolita u polju zaštite okoliša. Posebna pozornost dana je zeolitnom mineralu klinoptilolitu, najrasprostranjenijem prirodnom zeolitu, čija su nalazišta i u poroznim stijenama u Donjem Jesenju. U polju smanjenja onečišćenja ne samo prirodni već i površinsko modificirani zeoliti dobivaju na važnosti.

Ključne riječi: *Prirodni zeolit, klinoptilolit, fotografski procesi, ofset, bakrotisak*

Uvod

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog *Freiherr Axel Fredrick Cronstedt* 1756. godine. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao ga je zeolit, što dolazi od grčkih riječi *zeo* i *lithos* koje znače kipjeti i kamen.¹

Prije otkrića golemih naslaga zeolitnih stijena u mnogim dijelovima svijeta u 1950.-tim zeolite se smatralo običnim mineraloškim kuriozitetima. To je i razlog zbog čega je prva važna industrijska uporaba kationskih izmjenjivača uključivala permutite, djelomično kristalinične sintetske alumosilikatne izmjenjivače, široko upotrebljavane u ranim desetljećima prošlog stoljeća, posebno za mekšanje vode.² Nakon 1935. pozornost industrijskog svijeta bila je usmjerena na novo otkrivene ion- izmjenjivačke smole koje su za nekoliko godina postale glavni proizvod za rješavanje problema mekšanja vode i deionizacije.³ Nakon 1950. pokazalo se da zeoliti čine više od 90 % mnogih sedimentnih stijena vulkanskog porijekla i da su široko rasprostranjeni u cijelom svijetu. Interes za anorganske ionske izmjenjivače u ranim 50-tim godinama prošlog stoljeća povezan je s razvojem nuklearne industrije i potrebe za pronalaskom pogodnih ionskih izmjenjivača za obradu voda kontaminiranih radionuklidima.⁴

Iako je u prirodi pronađeno gotovo 50 zeolitnih minerala, samo ih šest ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit.^{1,5} Tablica 1 pokazuje glavna kemijska i strukturna obilježja navedenih prirodnih zeolita.

Klinoptilolit pojednostavljene formule $(\text{Na}, \text{K})_{6-30} \text{Si}_{6-72} \text{Al}_6 \text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ najrasprostranjeniji je prirodni zeolit u svijetu, a pronalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla. Nalazišta klinoptilolita pobuđuju jake komercijalne interese jer su često prilično čista i mogu se iskopavati jednostavnim tehnikama. Karakteristične, klinoptilolitom bogate stijene sadrže 60-90 % klinoptilolita uz feldspate, gline i -kvarc kao glavne mineralne nečistoće. Glavna nalazišta klinoptilolitom bogatih stijena protežu se po cijelome svijetu, posebno u Europi i to većinom u istočnoj Europi, npr. u Bugarskoj, Grčkoj, Mađarskoj, Italiji, Rumunjskoj, Slovačkoj, Sloveniji, Hrvatskoj, Turskoj i Srbiji, zatim u Rusiji, Kini, Japanu, Australiji te u mnogim državama Amerike, kao npr. u Argentini, Kubi, Meksiku i SAD-u.⁶ U Hrvatskoj se naslage klinoptilolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju. Udjel klinoptilolita je 50-60 %.

Prije otprilike 25 godina u svijetu se godišnje proizvelo oko 300 000 t prirodnih zeolita. Godine 1997. proizvelo se oko 3 600 000 t i to uglavnom klinoptilolita i habazita, od čega 2/3 u Kini. Potražnja za prirodnim zeolitima kao i njihova primjena u posljednjem se desetljeću vrlo brzo širi. Predviđa se povećanje proizvodnosti od 10 % godišnje. Ovisno o kvaliteti i čistoći cijena prirodnih zeolita kreće se između 50 i 300 USD po toni. Velik dio proizvodnje rabi se u području životinjske higijene, a ostatak je podijeljen između uporaba zeolita u životinjskoj ishrani, u građevinskim materijalima, zeolita kao gnojiva, zeolita kao sorbensa mirisa i zeolita kao membrana i filtera za pročišćavanje voda gradskih i industrijskih otpadnih voda kao i za uklanjanje radionuklida iz voda nuklearnih postrojenja.⁴

Tablica 1 – *Kemijska i strukturna obilježja nekih prirodnih zeolita*
 Table 1 – *Chemical and structural features of some natural zeolites*

Zeolit Zeolite	Strukturna obilježja ^a Structural features ^a		Kemijska obilježja ^b Chemical features ^b		
	veličina kanala, nm ^c channel size, nm ^c	slobodni obujam ^d void volume ^d	CEC ^e , meq g ⁻¹	formula jedinične ćelije unit cell formula	nizovi selektivnosti selectivity series
Habazit Chabazite	0,37 · 0,42	0,47	3,86	Ca ₂ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₈] · 13 H ₂ O	Cs>K>Rb>Na>Li Ba>Sr>Ca>Mg
Klinoptilolit Clinoptilolite	0,44 · 0,72	0,34	2,22	Na ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀] · 24 H ₂ O	Cs>Rb>K>Na>Li Ba>Sr>Ca>Mg
Mordenit Mordenite	0,67 · 0,70	0,28	2,29	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀] · 24 H ₂ O	Cs>Rb K>Na>Li Ba>Sr>Ca>Mg
Erionit Erionite	0,36 · 0,52	0,35	3,16	(Ca, Mg, K ₂ , Na ₂) _{4,5} [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇] · 27 H ₂ O	Rb>Cs≥K>Na>Li Ba>Sr>Ca>Mg
Hojlandit Heulandite	0,40 · 0,72	0,39	2,91	Ca ₄ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈] · 24 H ₂ O	K>Rb>Na>Li Sr>Ba>Ca
Filipsit Phillipsite	0,42 · 0,44	0,31	3,50	(K, Na) ₁₀ [(AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₂₂] · · 20 H ₂ O	Cs>K>Rb>Na>Li Ba>Sr>Ca

^{a,b}Podaci iz reference 1

^{a,b}Data after the reference 1

^cVeličina kanala odnosi se na najveći kanal

^cChannel size refers to the largest channel

^dSlobodni obujam izražen je kao ml vode/ml kristala

^dVoid volume expressed as ml of water/ml of crystal

^eCEC je kation-izmjenjivačka jakost zeolita a izračunata je iz formule jedinične ćelije

^eCEC is the cation exchange capacity of zeolite and it is calculated from the unit cell formula

Struktura i svojstva prirodnih zeolita

Struktura zeolita sastoji se od trodimenzionalne mreže (SiO₄)⁴⁻ i (AlO₄)⁵⁻ tetraedara, spojenih kisikovim atomima, pa je odnos O/(Al + Si) = 2. Radi neutralizacije negativnog naboja u [AlO₄]⁵⁻ tetraedru ugrađuju se u strukturnu rešetku hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺) ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju dosta veliku pokretljivost.

Primarne strukturne jedinice [SiO₄]⁴⁻ i [AlO₄]⁵⁻ tetraedari unutar strukture zeolita stvaraju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture karakteristične za zeolite. U nekim slučajevima rešetka zeolita može se promatrati kao poliedarska jedinica.^{1,5}

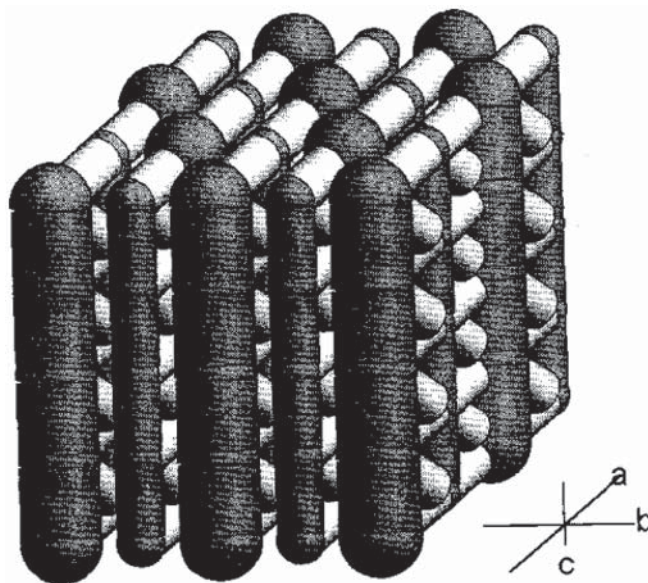
Formula jedinične ćelije zeolita može se prikazati kao:



gdje je n nabojni broj kationa M, w je broj molekula vode, a omjer y/x obično ima vrijednosti od 1 do 5, ovisno o strukturi rešetke zeolita.

Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine (tablica 1, slika 1).¹

Priroda slobodnog prostora u dehidratiziranim zeolitima važna je u određivanju fizikalnih i kemijskih svojstava.



Slika 1 – *Model sustava kanala u jediničnoj ćeliji klinoptilolita*

Fig. 1 – *Model of the channel arrangement in the clinoptilolite unit cell*

Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu, koja čini 10 – 25 % njihove mase. Zeolitna voda može se ukloniti grijanjem zeolita na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa.^{1,5}

Dok su trodimenzionalne strukture kvarca i feldspata relativno guste ($\rho = 2,6 - 2,7 \text{ g cm}^{-3}$), strukture minerala

zeolita znatno su otvorenije ($p = 2,1 - 2,2 \text{ g cm}^{-3}$), pa su poznati slobodni obujmi dehidratiziranih zeolita do 50 % (tablica 1).⁵

Sorpcijska svojstva

Fenomen reverzibilne dehidracije minerala zeolita privlači mnogo istraživača. Mnogo starijih radova o sorpciji plinova provedeno je na zeolitima koji zadržavaju strukturu nakon dehidracije, posebno habazit i mordenit. Godine 1840. A. Damour uočio je da se većina kristala zeolita može reverzibilno dehidratizirati bez promjene njihovih morfoloških svojstava.⁷

Ideju da se strukture dehidratiziranih zeolita sastoje od otvorenih poroznih rešetka dao je G. Friedel, koji je uočio da zeoliti sorbiraju tekućine kao što su alkohol, benzen, kloroform, ugljikov disulfid i živa.⁸

Sorpciju plinova pomoću dehidratiziranog zeolita proučavao je 1909. F. Grandjean. Uočio je da habazit sorbira NH_3 , H_2 , CS_2 , H_2S , I_2 , i Br_2 . Kad se zagrije na veće temperature, može čak i sorbirati pare Hg.⁹

Za dehidratizirane kristale habazita uočeno je da brzo sorbiraju i pare vode, metanola, etanola, i mravlje kiseline, međutim, kad se podvrgnu acetonu, eteru ili benzenu, praktično ne dolazi do sorpcije.¹⁰ McBain je iz toga zaključio da promjeri pora u kristalima habazita moraju biti manji od 0,5 nm. Da bi opisao taj fenomen selektivne sorpcije počeo je upotrebljavati izraz "molekularno sito".

Osim intenzivnih studija o sorpciji permanentnih plinova, Barrer i Ibbitson su određivali sorpciju ugljikovodika na habazit. Našli su da se ugljikovodici kao što su propan, butan, pentan i heptan sorbiraju vrlo brzo na temperaturama iznad 100 °C. Ipak, razgranati su ugljikovodici, kao izobutan i izooktan, potpuno isključeni. Sorpcijska je ravnoteža reverzibilna.¹

Iako se danas zeoliti upotrebljavaju za različite svrhe kao što su npr. kataliza i ionska izmjena, izraz "molekularno sito" još uvijek je u uporabi.

U literaturi je moguće pronaći mnoštvo podataka o mogućnostima sorpcije na dehidratizirane prirodne zeolite. Međutim, vrlo je malo istraživanja koja se tiču njihove praktične uporabe, posebno u polju smanjenja onečišćenja okoliša. Neke su od najinteresantnijih aktualnih ili budućih uporaba prirodnih zeolita kao sorbensa i molekularnih sita: sušenje prirodnih i tehničkih plinova, uklanjanje tragova vlage iz organskih tekućina, odvajanje ksilena, odvajanje olefina, uklanjanje CO_2 iz prirodnog plina, kriogeno odvajanje dušika i kisika iz zraka, uklanjanje sumpornih spojeva iz prirodnih i tehničkih plinova, odvajanje para vode i etanola, odvajanje ugljikovodika od CO_2 i N_2 , odvajanje CH_4 od N_2 i povećanje sadržaja O_2 u zraku.^{11,12}

Klinoptilolitni materijali često se primjenjuju, npr. u SAD-u i Japanu, za uklanjanje neugodnih mirisa (toaleta, medicinskih sala, kanta za smeće, hladnjaka, životinjskih stelja i štala i dr.). Uporaba prirodnih zeolita u svrhu uklanjanja neugodnih mirisa započela je prije nekoliko godina proizvodnjom uložaka za cipele, punjenih usitnjem klinoptilolitom. Za uporabu klinoptilolita kao sorbensa neugod-

nih mirisa postoji obećavajuće tržište, međutim, mehanizmi osnovnih reakcija uključenih u proces uklanjanja amina, merkaptana i drugih molekula koje stvaraju neugodne mirise još uvijek su nejasni. Proces je najvjerojatnije neka vrsta površinske adsorpcije, ali na tom području predstoje još mnoga ispitivanja.¹³⁻¹⁶

Kation-izmjenjivačka svojstva

Zeoliti su najvažniji anorganski kationski izmjenjivači. Organske smole obično se rado rabe zbog većih kation-izmjenjivačkih sposobnosti, većih brzina reakcija i bolje kemijske otpornosti. Zeoliti, nasuprot tome, pokazuju veće kation-izmjenjivačke selektivnosti, dobru otpornost na temperaturu i ionizacijsku radijaciju.¹⁷ Svojstva izmjene kationa minerala zeolita uočena su prije 100 godina.¹

U zeolitima do izmjene dolazi zbog aktivnih hidratiziranih kationa u kanalima koji tvore kruti anionski kostur. Za razliku od strukturnih atoma aluminijska i silicija koji su međusobno vezani kemijskim (kovalentnim) vezama preko zajedničkih atoma kisika, kationi su s alumosilikatnom strukturom vezani uglavnom slabijim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Količina izmjenjivih kationa u zeolitu (ovisi o kemijskom i strukturnom sastavu zeolita) zove se *kation-izmjenjivačka jakost* i obično se izkazuje u miliekvivalentima/g (tablica 1). Zamjena je stehiometrijska i može obuhvatiti cijeli aktivni izmjenjivački prostor, ukoliko ne dođe do djelomičnog ili potpunog isključenja zbog nepristupačnosti određenih izmjenjivih mjesta. Naime, u strukturama zeolita postoje različita kationska mjesta, koja se međusobno razlikuju po poziciji unutar rešetke i zbog toga po energiji vezivanja. To može utjecati i na stupanj i na kinetiku kationske izmjene. Nepotpune reakcije izmjene mogu biti i zbog dimenzije kationa u otopini, u promjeru i obujmu, koja je nekompatibilna s dimenzijama kanala.¹⁷

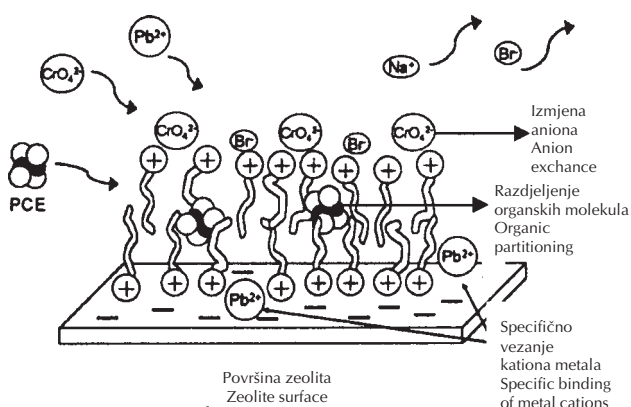
Prijenos iona iz jedne u drugu fazu (otopina-zeolit) uvjetovan je održavanjem elektroneutralnosti i reguliran koncentracijom iona u obje faze i selektivnošću. Selektivnosti zeolita za katione ne slijede tipična pravila za ostale anorganske i organske izmjenjivače. Svaki zeolit ima jedinstvenu strukturu, što dovodi do neuobičajenih tipova kationskih selektivnosti. Selektivnost je definirana kao mjera sklonosti koju izmjenjivač pokazuje za jedan ion u odnosu na drugi. Taj je parametar funkcija elektrostatskih međureakcija kationa s negativno nabijenim izmjenjivačkim mjestima na kosturu i međureakcija kationa s molekulama vode u otopini. U slučaju zeolita s većim Si/Al omjerima, preferirani su veći, slabo hidratizirani kationi, kao što su Cs^+ , Rb^+ i K^+ , tako da selektivnost bitno ovisi o razlici entalpija hidratacije dvaju kationa, više nego o razlici elektrostatskih međureakcija kationa s kosturom. Nasuprot tome, zeoliti s manjim Si/Al omjerom imaju sklonost za pokretljivije, manje katione, kao npr. za Li^+ i Na^+ . U tom je slučaju selektivnost kontrolirana više međureakcijom kation-kostur nego međureakcijom kation-voda. U slučaju dvovalentnih kationa, zeoliti bez obzira na njihov sastav, preferiraju katione velikog promjera kao npr. Ba^{2+} . Dokazano je da izostrukturalni zeoliti s različitim Si/Al omjerima i zbog toga različitim gustoćama naboja kostura mogu pokazivati znatno različita kation-izmjenjivačka svojstva.^{18,19}

Tablica 1 pokazuje selektivnosti habazita, klinoptilolita, mordenita, erionita, hojlandita i filipsita prema alkalijским i zemnoalkalijским kationima. Iako postoje neke nepravilnosti, očito je da prikazani prirodni zeoliti imaju sklonost prema kationima velikog promjera, dok su manji kationi preferirani od strane tekuće faze. To je tipično ponašanje prirodnih zeolita s malim jakostima anionskih polja.

Površinsko modificirani prirodni zeoliti

Kationi koji neutraliziraju negativni naboj zeolitnih površina (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) mogu se zamijeniti kationima kvarternih amina, kao što je npr. heksadeciltrimetilamonijev ion (HDTMA^+) (slika 2).^{20,21} Kationi kvarternih amina izmjenjuju se kvantitativno i ireverzibilno s izmjenjivim kationima na vanjskoj površini zeolita. Unutarnja izmjenjiva mjesta ostaju dostupna za manje anorganske katione. Nedavno je dokazano da su takvi površinsko modificirani zeoliti djelotvorni sorbensi za uklanjanje anorganskih kationa, anorganskih aniona i nepolarnih organskih molekula. Zbog toga površinsko modificirani zeoliti imaju potencijal za obradu pitkih voda, otpadnih voda i zagađenih podzemnih voda u kojima i jesu obično prisutne različite vrste zagađivala.

Takvi površinsko modificirani zeoliti sorbiraju CrO_4^{2-} , MnO_4^- , SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , benzen i perkloretilen zbog nastajanja stabilnog HDTMA^+ dvosloja na vanjskoj površini zeolita. Nepolarne organske molekule sorbiraju se u organskoj fazi dvosloja, a anioni se zadržavaju na vanjskim pozitivno nabijenim krajevima dvosloja. Različite vrste površinskih aktivnih tvari upotrijebljene su na klinoptilolitu za ekstrakciju benzena, toluena i ksilena iz petrokemijskih tekućina.²¹



Slika 2 — Skica HDTMA^+ iona koji stvaraju dvosloj na površini klinoptilolita. Nepolarne organske molekule (PCE-perkloretilen) razdjeljuju se unutar dvosloja, anioni (CrO_4^{2-}) se izmjenjuju s protuionima HDTMA^+ iona, kationi (Pb^{2+}) se vežu na površinu klinoptilolita.

Fig. 2 — Sketchy drawing of HDTMA^+ ions forming a bilayer on the surface of clinoptilolite. Nonpolar organic molecules (PCE-perchloroethylene) partition into the bilayer, anions (CrO_4^{2-}) exchange with the counterions of the HDTMA^+ ions, and cations (Pb^{2+}) bind to the clinoptilolite surface.

Uporaba klinoptilolitnih materijala kao kationskih izmjenjivača u obradi otpadnih voda

Mercer je 1970. objavio da neselektivna priroda konvektionalnih kation-izmjenjivačkih smola čini troškove procesa uklanjanja amonijevih iona iz gradskih otpadnih voda prevelikima i predložio uporabu klinoptilolita, prirodnog, široko rasprostranjenog zeolita, čiji su Ca i Na oblici vrlo selektivni za amonijeve ione.^{22,23} Ta preporuka temeljila se na rezultatima temeljitih laboratorijskih i pilot ispitivanja. Kolone punjene klinoptilolitom eluirane su s gradskim sekundarnim efluentom sastava: $14,8 \text{ mg dm}^{-3} \text{NH}_4^+$, $55 \text{ mg dm}^{-3} \text{Na}^+$, $11 \text{ mg dm}^{-3} \text{K}^+$, $8,0 \text{ mg dm}^{-3} \text{Mg}^{2+}$ i $34 \text{ mg dm}^{-3} \text{Ca}^{2+}$. U pilot postrojenju ugrađene su tri kolone. Dvije od njih spojene u seriju rade, dok se treća regenerira. Kad je regeneracija treće kolone gotova, ona se ispire malom količinom vode, a regeneracijska otopina se pumpa u spremnik. Prva kolona radi sama sve do točke proboja amonijevih iona kada se u pogon stavlja druga kolona. Prva kolona isključuje se iz rada kada se koncentracija amonijevih iona u efluentu približi koncentraciji amonijevih iona u influentu. Svježe regenerirana kolona tada se spaja u seriju s drugom kolonom. U međuvremenu se istrošena kolona regenerira otopinom NaCl i CaCl (ukupno $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Opisanim procesom obrađivalo se $270 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$ otpadne vode a proces je rezultirao oko 97 %-tnim uklanjanjem amonijeve ione i koncentraciji efluenta od oko $0,53 \text{ mg dm}^{-3} \text{NH}_4^+$.²³

Od tada su provedene mnoge studije ispitivanja uporabe klinoptilolita kao kationskog izmjenjivača za uklanjanje NH_4^+ iona iz otpadnih voda.²⁴⁻⁴⁴ Klinoptilolitni materijali uspješno su upotrebljavani u nekoliko postrojenja, većinom u SAD-u, npr. u Tahoe-Truckee, California (količina obrađene vode: $22\,500 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$), u Virginiji ($85\,000 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$) i u Denveru, Colorado ($3800 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$).²²

Slična postrojenja, ali manja s obzirom na volumen obrađene vode (od nekoliko desetaka $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ do nekoliko tisuća $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) nalaze se u Japanu¹⁴ i u Europi, npr. u Vaeu⁴⁴ blizu Budimpešte (Mađarska). U svim tim postrojenjima amonijeve ione regeneriraju se kao otopina gnojiva amonijevog sulfata. Usavršenja u postupku regeneracije uvedena su s tzv. RIM-NUT procesom, u kojemu se amonijeve ili fosfatni ioni uklanjaju ionskom izmjenom uporabom klinoptilolitnog materijala i anionske organske smole, a regeneriraju kao čvrsto gnojivo: $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.²²

Postoji i nekoliko postrojenja koja uklanjaju amonijak i amonijeve ione dobivene metabolizmom riba.³⁷

Za uklanjanje amonijevih iona iz voda razmatrani su i drugi prirodni zeoliti, kao što su filipsit, habazit, mordenit i erionit. Usporedba rezultata pokazuje da filipsit ima najveću selektivnost za amonijeve ione. S druge strane, filipsitni tufovi puno su mekši i zato manje pogodni za kolonske operacije u odnosu na klinoptilolitne tufove.^{45,46}

Široka uporaba teških metala u mnogim industrijskim i proizvodnim procesima (metalna industrija, galvanizacija, proizvodnja pigmenta, proizvodnja papira, proizvodnja vlakana, grafička priprema i tisak, proizvodnja baterija, proizvodnja akumulatora) razvojna je potreba. Međutim,

nemogućnost sprečavanja njihove polucije zbog toksičnog utjecaja na životinje, biljke i čovjeka ozbiljan je ekološki problem. Uporaba prirodnih zeolita za uklanjanje teških metala iz voda još je uvijek u počecima. Većina literature odnosi se na izoterme izmjene i odgovarajuće ravnotežne i termodinamičke podatke, ali je malo ispitivanja o uklanjanju teških metala iz realnih otpadnih voda ili čak iz modelnih otopina koje simuliraju realne otpadne vode.

U literaturi su prikazane izoterme izmjene Cu^{2+} na habazitu⁴⁷ i klinoptilolitu⁴⁸⁻⁵¹, Co^{2+} na klinoptilolitu,⁴⁹ Zn^{2+} na klinoptilolitu,^{48,49} Cr^{3+} na habazitu i klinoptilolitu^{22,52}, Cd^{2+} na klinoptilolitu i mordenitu,^{49,50,53,54} Zn^{2+} i Mn^{2+} na klinoptilolitu^{49,50} i Pb^{2+} na klinoptilolitu.^{49,54,55,56,57}

Godine 1984. G. Blanchard i suradnici ispitivali su selektivnost klinoptilolita za katione teških metala u prisutnosti amonijevih iona. Upotrebljavajući otopine malih masenih koncentracija (10 – 50 mg dm⁻³) dobili su sljedeći niz selektivnosti: $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+}$, Cd^{2+} , $\text{Sr}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.⁴⁹

Š. Cerjan-Stefanović⁵⁴, L. Ćurković⁵⁵, M. Rožić^{42,43} i suradnici ispitivali su mogućnost uporabe klinoptilolitnog tufa iz Donjeg Jesenja za uklanjanje iona teških metala i amonijevih iona. Za ispitivani zeolitni tuf odredili su sljedeću selektivnost: $\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Ionska jakost izmjene iznosi: 1,10 mmol NH_4^+ , 0,80 mmol $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$, 0,38 mmol $\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$, 0,34 mmol $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$, 0,28 mmol $\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$ i 0,24 mmol $\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$ po gramu zeolita.

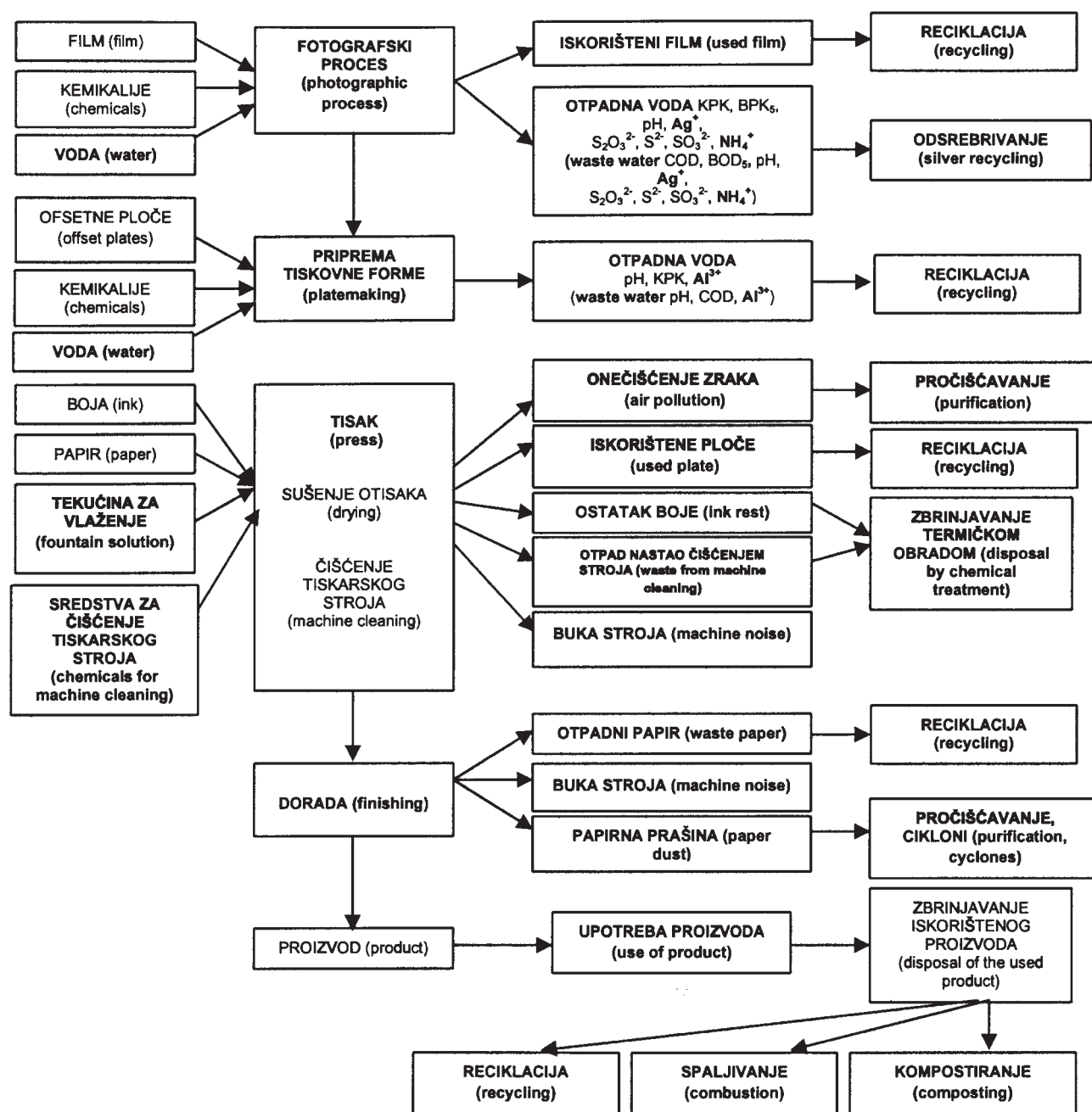
Moguće primjene klinoptilolitnih materijala za uklanjanje polutanata grafičke industrije

S obzirom na nužnost zaštite okoliša potrebno je danas i grafičkim stručnjacima da u svojim okvirima pridonese realnim mogućnostima rješavanja ovog za čovjeka vrlo važnog problema.

Različite tehnike tiska otežavaju karakterizaciju problema okoliša grafičke industrije kao cjeline. U tom kontekstu treba i promatrati procese svih klasičnih, glavnih tehnika tiska: ofsetni tisak, knjigotisak i bakrotisak, ali isto tako i nove tehnologije te opremu i materijale koji se upotrebljavaju. U slučaju konvencionalnih tehnika tiska prepoznatljiv je tok industrijskog procesa, koji obuhvaća: grafičku pripremu (fotografski procesi, priprema tiskovne forme), tisak i doradu (slika 3). Fotografski procesi i priprema tiskovne forme obuhvaćaju izradu sloga i slika na filmu, njihovu montažu, kopiranje na tiskovnu formu i razvijanje osvijetljenih ploča. Proces tiska obuhvaća nanošenje tiskarske boje pomoću tiskovne forme na tiskovnu podlogu. U proizvodnom procesu spomenutih konvencionalnih tehnika tiska ovisno o materijalima može doći do onečišćenja zraka, nastaju otpadne vode, kruti otpad, a karakteristična je i buka strojeva. Kao polutanti u zraku prisutni su ishlapljivi organski spojevi, specifični za svaku tehniku tiska i vrstu grafičke boje.⁵⁸

Najveći su izvori otpadnih voda u konvencionalnim tehnikama tiska fotografski procesi, priprema tiskovne forme, u nekim slučajevima i pranje tiskarskih strojeva te tisak uz upotrebu boja na bazi vode.⁵⁸

Osnovna karakteristika otpadne kupke razvijaača u fotografskim procesima uz primjenu transparentnih filmova presvučenih fotoaktivnim emulzijskim slojem na bazi srebra, visoka je koncentracija razvijaačkih supstancija, kao npr. hidrokina ili njemu kemijski sličnih spojeva te lužnatost (slika 4). Posljedica takvog sastava je KPK vrijednost oko 100 g dm⁻³ O₂, te BPK do 60 g dm⁻³ O₂. U postupku nastao sulfonirani hidrokina teško je biološki razgradljiv i činio bi problem prilikom biološkog pročišćavanja otpadne vode.⁵⁹ A. G. Vlessidis i suradnici ispitivali su mogućnost uklanjanja i regeneracije *p*-fenilendiamina (razvijaačke supstancije) iz tzv. prekidne kupke (vode ispiranja nakon procesa razvijanja) uporabom klinoptilolita s područja Grčke.⁶⁰ Brza i gotovo potpuna adsorpcija *p*-fenilendiamina iz vodenih otopina malih masenih koncentracija (50 mg dm⁻³ *p*-fenilendiamina) obećavajuća je za primjenu prirodnih zeolita kao adsorbensa razvijaačkih supstancija iz otopina prekidnih kupki. Istrošena otopina za fiksiranje i vode ispiranja nakon procesa fiksiranja izvori su onečišćenja srebrom. Srebro se može nalaziti u obliku topljivog kompleksa srebro tiosulfata, srebro iona ili elementarnog srebra. O koncentraciji srebra u istrošenoj otopini za fiksiranje i otpadnoj vodi nakon ispiranja postoje različite vrijednosti u literaturi.⁶¹⁻⁶² Ta činjenica je i razumljiva, obzirom da se u procesu rabe kemikalije i uređaji za razvijanje različitih tipova i proizvođača. Tako se kod ručnog razvijanja koncentracija srebra u istrošenim otopinama za fiksiranje kreće u granicama od oko 3 g dm⁻³.^{63,64} Uz to veće koncentracije bit će prisutne pri primjeni postupka s brzim fiksirom (oko 5 g dm⁻³ Ag⁺) ili pak postupka fiksiranja /izbljeđivanja (oko 6 g dm⁻³ Ag⁺). Primjenom strojnog razvijanja u istrošenim otopinama fiksira nalazi se oko 3 do 7 g dm⁻³ Ag⁺. Iz istrošenih otopina fiksira, srebro koje te otopine sadrže odstranjuje se najčešće metodama kemijskog taloženja, isparavanja ili destilacije, zamjene metala, elektrolize, membranske separacije i ionske izmjene.⁶⁵⁻⁶⁷ Metoda isparavanja primjenjuje se za smanjenje obujma otpadne vode, a dobivene pare ispuštaju se izravno u zrak. Destilacijom se pare prethodno kondenziraju i ispuštaju u tekućem stanju. Krutina koja zaostaje nakon isparavanja/destilacije toksična je zbog srebra. Ukoliko su u otpadnoj vodi prisutni amonijevi ioni (slika 3), oni se trebaju ukloniti prije isparavanja. Uklanjanje amonijevih iona postiže se uporabom aktivnog ugljena. Međutim, zbog velike selektivnosti klinoptilolita za amonijak i amonijeve ione sorpcija bi se mogla provesti i uporabom jeftinijeg klinoptilolita. Za izdvajanje srebra iz tekućine nakon ispiranja primjenjuju se uglavnom dvije metode: reverzna osmoza i ionska izmjena. Maksimalna masena koncentracija srebra u tekućini nakon ispiranja kreće se do 50 mg dm⁻³ i neekonomična je uporaba elektrolize ili metode zamjene metala.⁶⁴ Dobre selektivnosti za srebro dobivene na habazitu i klinoptilolitu otvaraju putove za njihovu uporabu u recikliranju srebra iz otpadnih voda fotografskih procesa.^{68,69} Nizovi selektivnosti dobiveni za habazit i klinoptilolit vrlo su slični: $\text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$ za habazit⁶⁸ i $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ag}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$ za klinoptilolit.⁷⁰ Zeoliti u Ag obliku dobiveni ionskom izmjenom mogu se lako regenerirati ili direktno upotrijebiti kao antibakterijski filtracijski materijali u čišćenju pitke ili otpadne vode.^{71,72} Alternativna, ekološki povoljnija rješenja u području fotografskih procesa zamjene su fotografskih



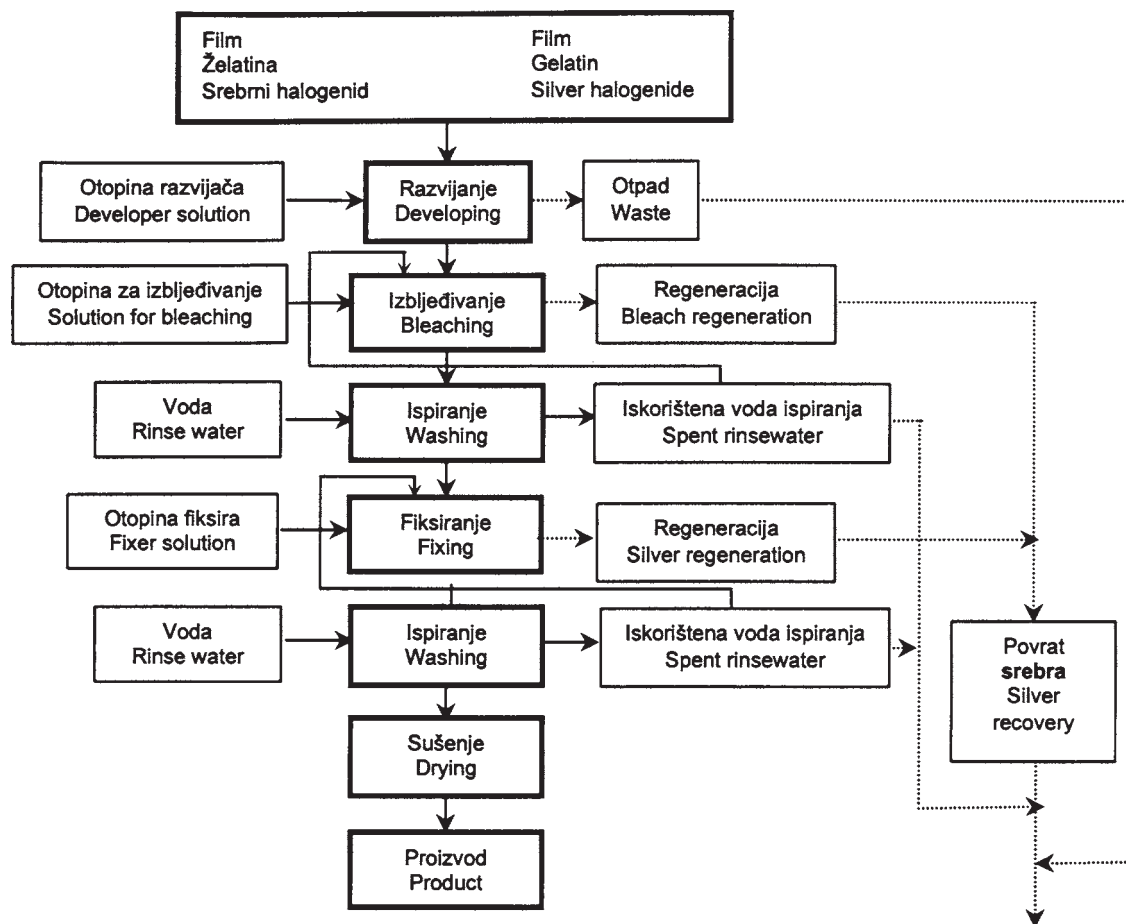
Slika 3 – Ulazne sirovine i izlazna polucija u ofsetnom tisku

Fig. 3 – Raw material inputs and pollution outputs in the offset printing

emulzija na osnovi srebrva halogenida s drugim fotoosjetljivim supstancijama te postupci tzv. suhog razvijanja. Međutim, u grafičkoj tehnologiji rijetko se upotrebljavaju takvi sustavi.⁷³

Pokazatelji onečišćenja otpadnih voda iz postupka pripreme tiskovne forme za ofsetni tisak, kao još uvijek dominantne tehnike tiska su KPK, BPK₅, pH vrijednost, ioni aluminija, silikati, fosfati, sapuni i alkoholi (slika 3). Kemijska potrošnja kisika u postupku razvijanja predoslojenih pozitivskih ploča obično je nešto niža u odnosu na obradu predoslojenih negativskih ofsetnih ploča.⁷⁴

Za izradu tiskovne forme u bakrotisku može se primijeniti elektromehaničko graviranje (slika 5A), postupak jetkanja (slika 5B), laser ili snop elektrona. Postupci jetkanja primjenjuju se sve rjeđe, što je ekološki povoljnije. U slučaju pripreme tiskovne forme za bakrotisak kao polutanti u otpadnim vodama nalaze se čestice želatine oslobođene u procesu razvijanja i odslojavanja te kromatni ioni. Prema literaturnim podacima u takvoj otpadnoj vodi treba računati s masenim koncentracijama od oko 3 g dm⁻³ želatine po metru kvadratnom obrađenog pigmentnog papira te oko 200 mg dm⁻³ kromata preračunatog na krom oksidacijskog broja +6. Otpadne vode nakon jetkanja sadrže ione željeza,



Slika 4 – Proces razvijanja filmova

Fig. 4 – Film developing process

bakra te kloridne ione. Završno kromiranje (radi poboljšanja trajnosti tiskovne forme) u elektrolitskoj otopini krom (III) oksida u sulfatno kiselom mediju daje otpadnu vodu u kojoj je koncentracija kroma oko 100 mg dm^{-3} .⁷⁵ Postupak kromiranja provodi se kao završna faza također i u primjeni procesa elektromehaničkog graviranja.

Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda procesa izrada tiskovnih formi obično se provodi taloženjem metala u obliku hidroksida direktnim dodatkom vapna ili sode. Taj postupak dovodi do mnogih problema: (1) mogući propust da se postigne koncentracijski limit polutanata dopušten zakonom; (2) duga vremena taloženja i/ili filtracije želatinoznih čestica hidroksida teških metala čak i uz odgovarajuće koagulacijsko ili flokulacijsko sredstvo; (3) odlaganje nastalog taloga; (4) povećana alkalnost otpadne vode.²²

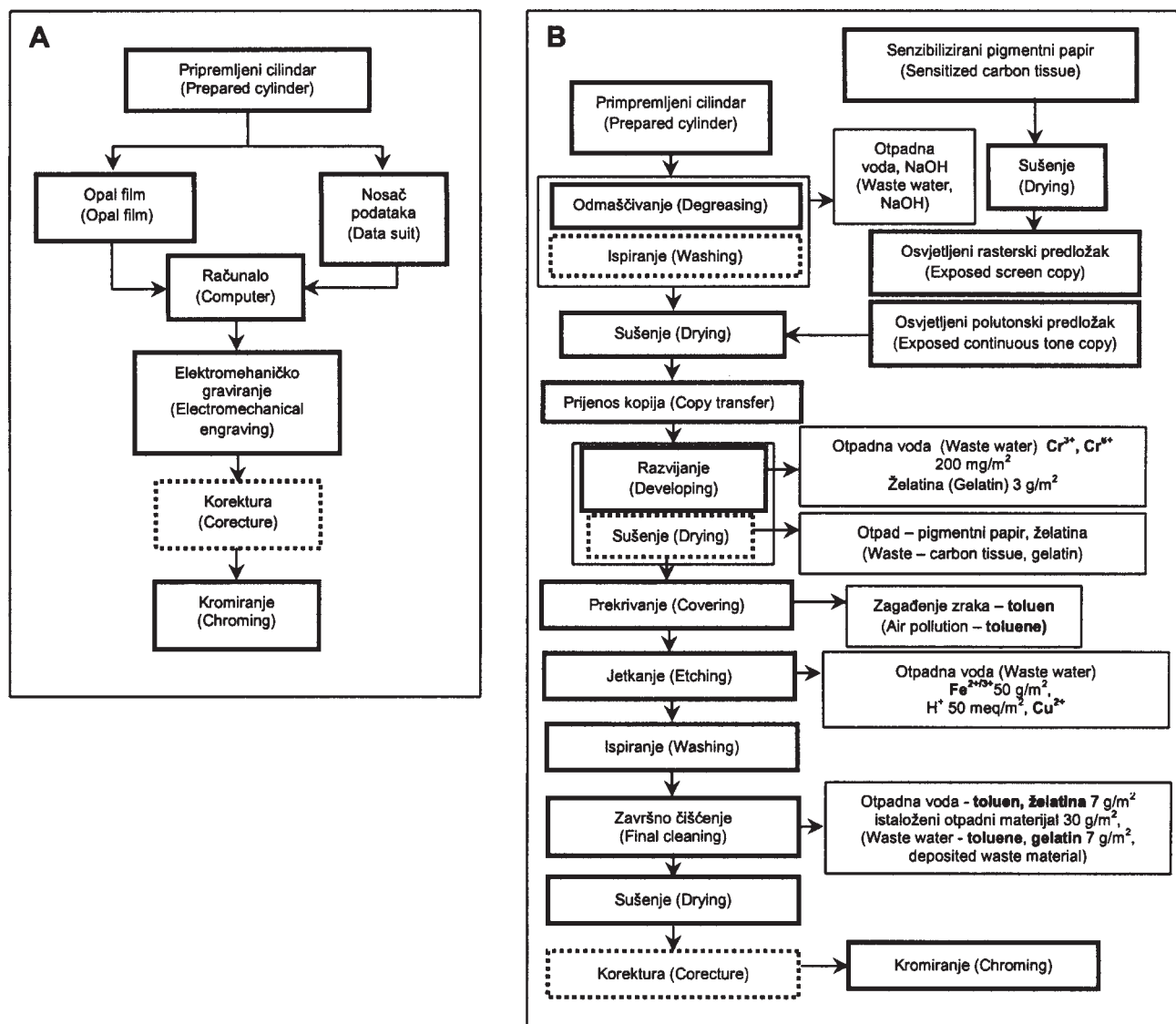
Prirodni zeoliti rijetko se primjenjuju za uklanjanje kationa teških metala iz fotografskih procesa i procesa izrada tiskovnih formi. Moguće objašnjenje oklijevanja u primjeni izoterma izmjena i odgovarajućih ravnotežnih i termodinamičkih podataka u obradi voda grafičke tehnologije velika je varijabilnost i kompleksnost sastava otpadnih voda. Međutim, primjenom zeolita mogli bi se u pojedinim segmentima riješiti problemi polutanata u vodama.

Odstranjivanje teških metala iz otpadnih voda korisno je kako s ekonomskog aspekta tako i s ekološkog aspekta. S ekonomskog aspekta važno je skupe teške metale iz otpadnih voda separirati, koncentrirati i po mogućnosti ponovno reciklirati u proizvodni proces, a s ekološkog stajališta potrebno ih je iz voda odstraniti radi očuvanja života u vodotocima i tlu. Selektivno uklanjanje kao i relativno niska cijena zeolita prednosti su u njihovoj primjeni u pročišćavanju voda.

Godine 1990. Zamzow i suradnici istraživali su uklanjanje teških metala i drugih kationa iz kiselih industrijskih otpadnih voda. Tretiranjem otpadne vode iz rudnika bakra uspjeli su sniziti koncentracije Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} ispod koncentracija koje su dopuštene za pitku vodu. Eksperimenti su vođeni postupkom u koloni.⁵⁷

Istraživanja Guangshenga i suradnika pokazala su da klinoptilolit može djelotvorno ukloniti bakar iz efluenta postrojenja za elektroplatiniranje. Njihovi rezultati pokazali su da se 90–97 % bakra regenerira s 1 mol dm^{-3} otopinom NaCl bez smanjenja ionske jakosti klinoptilolita nakon 29 uzastopnih ciklusa vezanje-regeneracija Cu^{2+} .⁵⁶

Za sam postupak tiska s ekološkog aspekta karakteristično je i onečišćenje zraka, otpad nastao pranjem strojeva te



Slika 5 – Izrada tiskovne forme za dubokitisak s naznakom otpadnih tvari koje pri tome nastaju
A: postupkom elektromehaničkog graviranja, B: postupkom jetkanja

Fig. 5 – Platemaking for intaglio printing, and waste generated; A: by electromechanical engraving, B: by etching

buka strojeva. Emisije u zrak uglavnom se sastoje od isparavanja organskih otapala iz boja i sredstva za pranje tiskarskih strojeva. Od ukupnih ispuštenih toksičnih tvari industrija tiskarstva u zrak ispušta 99 %. U ukupnom otpuštanju kemikalija toluen čini oko 70 %. Toluene se upotrebljava uglavnom u bakrotisku kao otapalo (slika 5B), a regenerira se procesom sorpcije na aktivni ugljen.

Kao i ostala komunikacijska industrija, tako i tiskarstvo prolazi kroz dramatične promjene. Prvi pokušaji izravnog generiranja slike na tiskovnoj formi podacima iz računala datiraju od prije dvadesetak godina. Od tada su razvijeni mnogi sustavi, koji djeluju na različitim principima, no zajedničko im je da u najvišem mogućem stupnju

integriraju sve korake grafičke pripreme, dajući gotove tiskovne forme bez uporabe filma.^{76,77} Međutim, unatoč novoj tehnologiji i alternativnim rješenjima, dosta su zastupljeni konvencionalni postupci pripreme tiskovne forme, posebno u malim grafičkim pogonima.

Popis kratica i oznaka List of abbreviations and symbols

- KPK – kemijska potrošnja kisika
– chemical oxygen demand
- BPK – biokemijska potrošnja kisika
– biochemical oxygen demand

Literatura References

1. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. Krieger Publ. Comp., Malabar, Florida, 1984, str. 29-133.
2. R. Gans, Zeolites and Similar Compounds, their Constitution and Significance for Technology and Agriculture, *Jahrb. Preuss Geol., Landesanst.*, Berlin, 1905, str. 26-179.
3. B. A. Adams, E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.* **54** (1935) 1-T.
4. T. Armbruster, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 13.
5. S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman, R. Perry, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **59** (1994) 121.
6. C. Colella, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **125** (1999) 641.
7. A. Damour, *Ann. Mines* **17** (1840) 191.
8. G. Friedel, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **19** (1896) 14.
9. F. Grandjean, *Compt. Rendu* **149** (1909) 866.
10. O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr.* **61** (1925) 125.
11. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, *Kem. Ind.* **43** (1994) 474.
12. J. J. Collins, *Chem. Eng. Prog.* **64** (1968) 66.
13. K. Torii, Utilization of Natural Zeolites in Japan, u L. B. Sand, F. A. Mumpton (uredn.), *Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, Elmsford, New York, 1978, str. 441-450.
14. C. Colella, M. Pansini, F. Alfani, M. Cantarella, A. Gallifuoco, *Microporous Materials* **3** (1994) 219.
15. R. Aiello, C. Colella, A. Di Lorenzo, *Inquinamento* **22** (1980) 1.
16. D. Axente, M. Abrudean, A. Baldea, *Zeolites* (1983) 259.
17. C. Colella, *Mineral. Deposita* **31** (1996) 554.
18. G. Eisenman, *Biophys.* **2** (1962) 259.
19. H. S. Sherry, The Ion Exchange Properties of Zeolites, u J. A. Marinsky (uredn.), *Ion Exchange; a Series of Advance*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1969, str. 89-133.
20. G. M. Haggerty, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 452.
21. R. S. Bowman, E. J. Sullivan, Z. Li, Uptake of Cations, Anions, and Nonpolar Organic Molecules by Surfactant-modified Clinoptilolite-rich Tuff, u C. Colella, F. A. Mumpton (uredn.), *Natural Zeolites for the Third Millennium*, De Frede Editore, Napoli, 2000, str. 287-299.
22. M. Pansini, *Mineral. Deposita* **31** (1996) 563.
23. B. W. Mercer, L. L. Ames, C. J. Touhill, W. J. Van Slike, R. B. Dean, *J. Water Pollut. Control Fed.* **42** (1970) R95.
24. L. L. Ames, *Amer. Mineral.* **45** (1960) 689.
25. J. R. McLaren, G. J. Farquhar, *J. Envir. Eng. Div., Proc. Amer. Soc. Civ. Eng.* **99** (1973) 429.
26. J. H. Koon, W. J. Kaufman, *J. Water Pollut. Control Fed.* **47** (1975) 448.
27. E. Wilson, M. D. R. Riddell, *AIChE Symp. Ser.* **71**, No. 151 (1975) 118.
28. S. E. Jorgensen, O. Liber, K. L. Graber, K. Barkacs, *Water Res.* **10** (1976) 213.
29. J. R. Klieve, M. J. Semmens, *Water Res.* **14** (1980) 161.
30. L. Liberti, G. Boari, D. Petruzzelli, R. Passino, *Water Res.* **15** (1980) 337.
31. M. Gaspard, A. Neveu, G. Martin, *Water Res.* **17** (1983) 279.
32. M. A. Weber, K. A. Barbarick, D. G. Westfall, *Journal of Environmental Quality* **12** (1983) 549.
33. E. Czarán, A. Meszaros-Kis, E. Domokos, J. Papp, *Nuclear and Chemical Waste Management* **8** (1988) 107.
34. H. T. Dryden, L. R. Weatherley, *Aquacultural Engineering* **8** (1989) 109.
35. E. Chmielewska-Horvatova, J. Konecny, Z. Bosan, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **20** (1992) 269.
36. B. Beler-Baykal, M. Oldenburg, I. Sekoulov, *Environmental Technology* **28** (1996) 717.
37. N. A. Booker, E. L. Priestley, A. J. Priestley, *Water Science and Technology* **34** (1996) 17.
38. M. J. Semmens, M. J. Wang, A. C. Booth, *J. Water Pollution Control Fed.* **49** (1997) 2431.
39. M. Kithome, J. W. Paul, L. M. Lavkulich, A. A. Bomke, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62** (1998) 622.
40. M. L. Nguyen, C. C. Tanner, *New Zealand Journal of Agricultural Research* **41** (1998) 427.
41. C. Galindo, D. W. Ming, M. J. Carr, A. Morgan, K. D. Pickering, Use of Ca-exchanged Clinoptilolite for Ammonium Removal from NASA's Advanced Life-Support Wastewater System, u C. Colella, F. A. Mumpton (uredn.), *Natural Zeolites for the Third Millennium*, De Frede Editore, Napoli, 2000, str. 363-373.
42. M. Rožić, Š. Cerjan-Stefanović, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 5195.
43. M. Rožić, Š. Cerjan-Stefanović, L. Čurković, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 255.
44. A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1988, str. 68-71.
45. P. Ciambelli, P. Corbo, C. Porcelli, A. Rimoli, *Zeolites* **5** (1985b) 184.
46. C. Collella, *Natural Zeolites in Environmentally Friendly Processes and Applications*, u I. Kiricsi, G. Pal-Borbely, J. B. Nagy and H. G. Karge (uredn.), *Porous Materials in Environmentally Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 125, Elsevier Science B. V., 1999, str. 641-653.
47. R. M. Barrer, D. C. Sammon, *J. Chem. Soc.* (1955) 2838.
48. M. J. Semmens, M. Seyfarth, The Selectivity of Clinoptilolite for Certain Heavy Metals, u L. B. Sand, F. A. Mumpton (uredn.), *Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, Elmsford, New York, 1978, str. 517-526.
49. G. Blanchard, M. Maunay, G. Martin, *Water Res.* **18** (1984) 1501.
50. M. J. Semmens, W. P. Martin, *Water Res.* **22** (1988) 537.
51. L. Čurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, M. Modrić, *Kem. Ind.* **48** (1999) 441.
52. M. Pansini, C. Colella, M. deGennaro, *Desalination* **83** (1991) 145.
53. M. Loizidou, R. P. Townsend, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1987) 1911.
54. Š. Cerjan-Stefanović, L. Čurković, Selectivity of Natural Zeolites for Toxic Ions, u G. Kirov, L. Filizova, O. Petrov (uredn.), *Natural Zeolites-Sofia 95*, Pensoft, Sofia, 1997, str. 121-126.
55. L. Čurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, *Water Res.* **31** (1997) 1379.
56. S. Kesraoul-Oukl, C. Cheeseman, R. Perry, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 1108.
57. M. J. Zamzow, B. R. Eichbaum, K. R. Sandgre, D. E. Shanks, *Sep. Scien. Techn.* **25** (1990) 1555.
58. D. Fallshaw, *Printer and Environment*, British Printing Industries Federation, London, 1993, str. 33-42.
59. Z. Bolanča, *Acta Graph.* **11** (1999) 97.

60. A. G. Vlessidis, C. S. Triantafillidis, N. P. Evmiridis, *Water Res.* **35** (2001) 1603.
61. C. C. Bard, J. J. Murphy, D. L. Stone, C. J. Terhaar, *J. Water Pollut. Control Fed.* **48** (1976) 2.
62. W. Baumann, *Fotochemikalien, Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer Verlag, Berlin, 1994, str. 24-31.
63. Z. Bolanča, *Acta Graph.* **11** (1999) 97.
64. R. Noyes, *Pollution Prevention Technology Handbook*, Noyes Publications, New Jersey, 1993, str. 518-533.
65. G. Maulemann, F. Dittmann, O. Lackmann, H. Hidger, *Deutscher Drucker* **33** (1997) 12.
66. Z. Bolanča, *Acta Graph.* **6** (1994) 145.
67. A. C. Cooley, *Symposium on Environmental Issues in Photofinishing*, Proceedings, 1997, str. 97-101.
68. R. M. Barrer, J. A. Davies, L. V. C. Rees, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 219.
69. G. Gradev, A. Avramova, I. Stefanova, *Silver (I) Sorption on Clinoptilolite and Vermiculite and Their Modifications*, u D. Kallo, H. S. Sherry (uredn.), *Occurrence, Properties and Utilizations of Natural Zeolites*, Akademiai Kiado', Budapest, 1988, str. 463-470.
70. E. Czarán, E. Domokos, A. Meszaros-Kiss, J. Papp, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **121** (1986) 243.
71. E. Czarán, J. Papp, A. Meszaros-Kis, E. Domokos, *Acta Chimica Hungarica* **126** (1989) 673.
72. M. Rivera-Garza, M. T. Olguin, I. Garcia-Sosa, D. Alcantara, G. Rodriguez-Fuentes, *Microporous and Mesoporous Materials* **39** (2000) 431.
73. B. Thompson, *Printing Materials*, PIRA, Leatherhead, 1998, str. 511-538.
74. Z. Bolanča, *Acta Graph.* **9** (1997) 203.
75. R. Ninčević, *Diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu*, Zagreb 1999.
76. M. Mittelhaus, C. Wilkesmann, *Deutscher Drucker* **30** (1997) 15.
77. M. Aleksander, *FOGRA Forschungsbericht* **60** (1995) 6014.

SUMMARY

Natural Zeolites and the Possibility of their Application in the Pollutant Control in Graphic Industry

M. Rožić, Z. Bolanča, and Š. Cerjan-Stefanović*

Zeolites are microporous crystalline solids with well-defined structures. Generally they contain silicon, aluminum and oxygen in their framework, and cations, water and/or other molecules within their pores. Because of their unique porous properties, zeolites are used in a variety of applications: petrochemical cracking, ion-exchange, and in the separation and removal of gases and solvents. The framework structure contain linked channels, which are of the right size to allow small molecules to enter (Table 1). They are often also referred to as molecular sieves. The ability to sorb certain molecules, preferentially while excluding others, has opened up a wide range of molecular sieving applications. They can remove atmospheric pollutants, such as engine exhaust gases and ozone-depleting CFCs. Zeolites can also be used to separate harmful organics from water. Zeolites are used in water treatment mainly for removal of NH_4^+ ions from the urban and industrial waste waters, for removal of heavy metal cations from the industrial waste waters, and removal of radio nuclides from nuclear plant waters. Not only natural zeolites but also the surface modified zeolites become more important in the pollution decreasing (Fig. 2). The most widespread natural zeolite is clinoptilolite (Fig. 1) whose deposits are in the porous rocks in Donje Jesenje. The possibilities of the usage of natural zeolites as ionic exchangers and sorbents of low price in the processes of the removal of printing industry pollutant, are presented in the work.

Each conventional printing process (offset, intaglio, flexography, and screen printing) can be divided into four major steps: photographic process, platemaking, press and finishing operations (Fig. 3).

Printing operations use materials that may affect air, water, and land: certain chemicals involved in printing volatilize, which contributes to air emissions; other chemicals may be discharged to drains and impact freshwater or marine ecosystems; and solid wastes contribute to the existing local and regional disposal problems (Fig. 3). Emissions into the air mainly consist of organic solvents. Some substances may cause unpleasant odors or affect health and the environment. The four top toxic chemicals released, toluene, methyl ethyl ketone, xylene and 1,1,1-trichloroethane, are all the solvents of high volatility. Toluene comprises roughly 70 % of the total chemicals released and transferred by the printing industry. Toluene is used heavily in the intaglio printing as an ink solvent, but is also used throughout printing for cleaning purposes. Toluene can be recovered by sorption, using active carbon, or zeolites.

Discharges to water bodies mainly consist of silver, copper, aluminum, chromium, organic solvents and other toxic organic compounds. In photographic processing, (Fig. 4) a used fixative contains higher concentrations of silver than other spent chemicals, usually between 3 and 7 $\text{g dm}^{-3} \text{Ag}^+$. The maximum silver concentration in spent rinsewater are 50 mg dm^{-3} . Chemical precipitation, electrolytic recovery units, reverse osmosis and evaporation/distillation are used to reduce silver concentration in spent fixative's waters. If ammonium is present in waste stream, the ammonium must be removed prior to evaporation/distillation. This can be done using activated carbon or zeolite. Ion exchange can be used to recover silver from rinse waters. Typical wastestreams of platemaking operations include: damaged or used plates, wastewaters containing acids, alkalis, heavy metals, solvents, plate coatings, developers and rinse waters. Metal-containing effluents from the platemaking operations for offset and intaglio printing (Figs. 3, 5A, 5B), can be treated by applying method of filtration using zeolites.

Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
*Departement of Analytical Chemistry,
Faculty of Chemical Engineering and Technology,
Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

Received March 28, 2003
Accepted May 27, 2003