

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Образложење теме докторске дисертације кандидата Миомира Крсмановића, мастер хемичара, пријављене под насловом:

„Употреба никла из отпадних вода за добијање никал алуминатног спинела и његова потенцијална примена као термостабилног керамичког пигмента“

1. Научна област: Хемијске науке

Ужа научна област: Хемија заштите животне средине, наука о материјалима

2. Предмет научног истраживања

Предмет научног истраживања ове докторске дисертације ће бити синтеза, термичка обрада, физичко-хемијска, структурна и колориметријска анализа материјала у које су уграђени јони никла. Истраживање у оквиру ове докторске дисертације ће бити подељено у две целине.

Прва целина ће обухватити уклањање јона никла поступком јонске измене из раствора никал(II)-сулфата, као симулације отпадне воде након поступка никловања, и из отпадне воде након поступка никловања на повишеној температури помоћу зеолита као јоноизмењивачког материјала. Након поступка јонске измене узорци ће бити жарени на температурама у интервалу од 900°C до 1300°C, са циљем добијања никал(II)-алуминатног спинела као стабилне структуре.

Друга целина ће обухватати стабилизацију јона никла из сувог остатка отпадне воде након поступка никловања методом реакционог синтеровања. Узорци сувог остатка отпадне воде ће бити мешани са алуминијум(III)-оксидом (алумином), након чега ће бити жарени на температурама од 900°C до 1300°C такође са циљем добијања никал алуминатног спинела као стабилне структуре.

Након термичког третмана наведених узорака анализираће се различитим методама њихова структура, физичко-хемијске и колориметријска својства.

3. Основе хипотезе

Убрзани пораст индустријализације током протеклих деценија је довео до продукције великих количина отпадних вода, самим тим и повећане концентрације тешких метала у животној средини. Никал је један од најштетнијих тешких метала присутних у животној средини, нарочито у високим концентрацијама, јер је биоакумулативан и бионеразградив [1]. Загађење водене животне средине јонима никла потиче од процеса галванизације, рударења, прераде руда, производње батерија, процеса бојења, производње легура и завршне обраде метала [2]. Константно излагање високим концентрацијама никла доводи до појаве дерматитиса, главобоље, мучнине, астме, кардиоваскуларних и болести бубрега, па

чак и канцерогених обољења код људи [3].

Због тога је неопходно уклањање никла из отпадних вода и спречавање да доспе у земљиште и подземне воде. Различите методе уклањања никла су хемијско таложење, мембранска дијализа, флотација, нано- и ултрафилтрација, јонска измена и адсорпција [4]. Једна од најефикаснијих метода уклањања и имобилизације јона метала представљају процеси који се базирају на процесима сорпције као што су адсорпција и јонска измена.

Зеолити су микропорозни кристални алуминосиликати материјали који се састоје од тродимензионалне структуре сачињене од тетраедарских оксида AlO_4 и SiO_4 и изменљивих јона који су безопасни за животну средину, као што су јони натријума и калијума. Они поседују јединствена јоноизмењивачка и сорпциона својства, велики јоноизмењивачки капацитет и селективност ка великом броју тешким метала [5]. Показали су се као јако ефикасни у процесу уклањања никла из отпадних вода при чему, поступком јонске измене, долази до имобилизације јона никла у структури зеолита [6].

Зеолити се користе као прекурсори за синтезу алуминосиликатне керамике. Ова синтеза је заснована на својству зеолита да се трансформишу низом фазних трансформација у стабилне структуре при термичком третирању на високим температурама. Овај термално индуковани процес се одвија у више корака. Први корак представља урушавање кристалне структуре и појаву аморфне фазе, након чега долази до рекристализације при чему се формира нова кристална структура. Жарењем зеолита измењених јонима никла на високом температурама долази до формирања стабилне кристалне структуре никал алуминатног спинела, NiAl_2O_4 [7]. Општа формула спинела је AB_2O_4 где А представља двовалентни, а В тровалентни катјон. Спинели привлаче велику пажњу за различите примене због њихове хемијске и термичке стабилности, механичке отпорности и велике специфичне површине [8]. Уграђивањем катјона прелазног метал у структуру зеолита поступком јонске измене, долази до обојења јонски измењеног зеолита. Оваквим поступком се омогућава униформна расподела катјона у зеолитима, што доводи до униформне дистрибуције хромофора [9].

Стабилизацију јона никла из чврстог индустријског отпада, или сувог остатка отпадне воде који се у највећој мери састоји од никал(II)-оксида, могуће је извршити применом реакционог синтеровања користећи јефтине и лако доступне керамичке материјале, као што су алумина, каолин, корунд и мулит. Реакционо синтеовање је ефикасан и једноставан процес термичког третирања материјала током ког се хемијска реакција између полазних компоненти и повећање густине материјала одвијају истовремено са поступком синтеровања што за резултат има стварање нове фазе, новог хемијског једињења. Мешањем чврстог отпада никла, који у највећој мери садржи никал(II)-оксид, и алуминијум(III)-оксида (алумине) и накнадним термичким третманом долази до формирања никал алуминатног спинела NiAl_2O_4 , као стабилног једињења [10].

Добијање стабилних керамичких једињења из отпадних материјала који садрже никал, посебно отпада насталог након процеса никловања, пружа значајне предности из перспективе циркуларне економије. Ова пракса омогућава рециклажу индустријског отпада, смањујући потребу за експлоатацијом природних ресурса и

смањујући количину отпада који завршава на депонијама и у животној средини. Коришћењем таквих отпадних материјала као секундарних сировина у производњи керамике, постиже се економска уштеда и доприноси заштити животне средине.

4. Циљеви истраживања и очекивани резултати

Главни циљ ове докторске дисертације је уклањање и искоришћење никал(II)-јона из отпадних материјала ради добијања једињења стабилне никал алуминатне (NiAl_2O_4) спинел структуре, која би могла имати примену као термостабилни керамички пигмент. Овај циљ директно води ка испуњењу основних принципа циркуларне економије и одрживе хемије, јер се тиме истовремено решавају проблеми отпадних токова и развијају нови функционални материјали.

Да би се постигао овај амбициозни циљ предложени су следећи специфични циљеви:

- Уклањање јона никла из воденог раствора никал(II)-сулфата и отпадне воде, након процеса никловања, поступком јонске измене користећи зеолите као јоноизмењивачке материјале и њихова имобилизација у стабилну структуру добијеним уз помоћ термички индуковане фазне трансформације зеолита
- Стабилизација и искоришћење јона никла из сувог остатка отпадне воде након процеса никловања поступком реактивног синтеровања
- Утврђивање утицаја уграђивања јона никла и термички индукованих фазних трансформација на структуру зеолита и на формирање стабилне керамичке структуре

5. Методе истраживања – анализе материјала

Као полазни материјали за синтезу керамичких стабилних једињења користиће се комерцијално доступни зеолити и алуминијум(III)-оксид у праху (алумина).

Зеолит ће се користити као јоноизмењивач у процесу јонске измене на повишеној температури из раствора никал(II)-сулфата, што представља симулацију отпадне воде након поступка никловања, и из отпадне воде након поступка никловања. Након тога ће узорци бити испирани до негативне реакције на хлориде и сушени у сушници на температури од 70°C у трајању од 24 сата.

Упаравањем отпадне воде након никловања ће се добити суви остатак. Суви остатак у облику праха и алуминијум(III)-оксид ће се поступком мијешања у ролеру са куглицама хомогенизовати. Након тога ће узорци бити сушени у сушници на температури од 70°C у трајању од 24 сата.

Након тога ће се вршити термички третман припремљених узорака у лабораторијској пећи са програмираним загревањем при атмосферском ваздуху у температурном интервалу од 900°C до 1300°C , при брзини загревања од $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и задржавањем два сата на максималној температури. На крају ће се узорци хладити при брзини од 10°C до собне температуре.

Након синтезе ће се вршити следеће методе карактеризације:

- Хемијски састав алуминосликатних материјала пре и након поступка јонске измене ће бити одређен помоћу рендгенске флуоросцентне анализе (XRF)
- Анализа термално индукованих трансформационих процеса је праћена помоћу диференцијалне термалне и термогравиметријске анализе (DTA/TG)
- Информације о кристалној структури, хемијском саставу и фазним особинама синтетисаних узорака биће добијена редгенском дифракцијом (XRD)
- Структурне промене и идентификација одговарајућих структурних карактеристика пратиће се анализом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом дифузионе рефлексије (DRIFT)
- Морфолошке структуре синтетисаних материјала одредиће се скенирајућом електронском микроскопијом (SEM)
- Колориметријска анализа узорака жарених на високим температурама у циљу добијања инструменталне или објективне квантификације обојења ће се извршити према CIE колориметријском систему (CIELAB)

6. Литература

- [1] Virpiranta, H.; Banasik, M.; Taskila, S.; Leiviskä, T.; Halttu, M.; Sotaniemi, V.; Tanskanen, J. Isolation of efficient metal-binding bacteria from boreal peat soils and development of microbial biosorbents for improved nickel scavenging. *Water* **2020**, *12*, 2000; <https://doi.org/10.3390/w12072000>
- [2] Alfano, M.; Cavazza, C. Structure, function, and biosynthesis of nickel-dependent enzymes. *Protein Science* **2020**, *29*, 1071-1089; <https://doi.org/10.1002/pro.3836>
- [3] Charazińska, S.; Burszta-Adamiak, E.; Lochyński P. Recent trends in Ni(II) sorption from aqueous solutions using natural materials. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2022**, *21*, 105-138; <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09599-5>
- [4] Liu, P.; Yuan, N.; Xiong, W.; Wu, H.; Duoqiang, P.; Wu, W. Removal of Nickel(II) from aqueous solutions using synthesized β -zeolite and its ethylenediamine derivative. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 3067–3076; <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04784>
- [5] Velarde, L.; Nabavi, M. S.; Escalera, E.; Antti, M. L.; Akhtar, F. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, **2023**, *328*, 138508; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>
- [6] De Morais França, A. M.; Sousa, F. W.; Loiola, A.R.; De Luna, F. M. T.; Vidal, C. B.; Do Nascimento, C. B.; Study of Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} competitive adsorption on synthetic zeolite: An experimental and theoretical approach. *Desalination and Water Treatment* **2021**, *227*, 263-277; <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27255>
- [7] Dimitrijevic, R.; Dondur, V.; Kremenovik, A. Thermally induced phase transformations of Ca-exchanged LTA and FAU zeolite frameworks: Rietveld refinement of the hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ diphyllsilicate structure. *Zeolites* **1996**, *16*, 294-300 [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00154-9](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00154-9)
- [8] Tangcharoen, T.; T-Thienprasert, J.; Kongmark, C. Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MAl_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles. *Journal of Advanced Ceramics* **2019**, *8*, 352–366; <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0317-5>

- [9] Liguori, B.; Cassese, A.; Colella, C. Entrapping noxious cations in ceramic matrices. *Journal of Porous Materials* **2007**, *14*, 357–361; <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9072-4>
- [10] K. Shih, T. White, and J. O. Leckie, Spinel formation for stabilizing simulated nickel-laden sludge with aluminum-rich ceramic precursors. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 5077–5083; <https://doi.org/10.1021/es052324z>