

Uticaj stepena kristalichnosti, sadržaja aluminijum-oksida i natrijum-oksida na kapacitet sorpcije vode NaY zeolitom

Dragana M. Kešel¹, Dragica Z. Lazić¹, Živan D. Živković², Branko T. Škundrić³, Jelena V. Penavin-Škundrić⁴, Slavica G. Sladojević⁴

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, BiH

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Srbija

³Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Republika Srpska, BiH

⁴Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Republika Srpska, BiH

Izvod

U radu su prezentovani matematički modeli koji opisuju zavisnost kapaciteta sorpcije vode od stepena kristalizacije, sadržaja Na₂O i Al₂O₃ u NaY zeolitu. Pri različitim uslovima kristalizacije, sintetisan je NaY zeolit iz natrijum-aluminatnog rastvora, vodenog stakla i sumporne kiseline. Dobijeni zeolitski prahovi okarakterisani su na sledeće parametre: Na₂O, Al₂O₃, kapacitet sorpcije vode (*WSC*) i stepen kristalichnosti (*SK*). Regresionom analizom uzoraka zeolitskih prahova, u kojima su se vrednosti kretale za: sadržaj Na₂O u intervalu 13,81 do 16,14%, Al₂O₃ od 21,58 do 27,17%, *SK* od 58,70 do 114,00% i *WSC* od 21,32 do 36,59%, došlo se do zaključka da postoji značajna korelacija između kapaciteta sorpcije vode i stepena kristalichnosti, za razliku od sadržaja Na₂O i sadržaja Al₂O₃ u zeolitskom prahu, čija se korelacija sa kapacitetom sorpcije vode, može zanemariti. Matematički model dobijen linearnom regresionom analizom imao je visok $R^2 = 0,796$, dok je bolji matematički model dobijen nelinearnom regresionom analizom $R^2 = 0,912$, kojom je kapacitet sorpcije vode iskazan preko kvadratnog modela.

Ključne reči: regresiona analiza, kapacitet sorpcije vode, stepen kristalichnosti.

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

Zeoliti su materijali koji su izgrađeni od sistema pora, čije veličine i oblik zavise od samog tipa zeolita tj. od izgleda njegove osnovne izgrađivačke ćelije. Jedan od najznačajnijih sintetičkih zeolita, koji ima strukturu prirodnog fožezita, je NaY zeolit [1–3]. Ima kubnu jediničnu ćeliju, veoma velikih dimenzija, koja se kreće od 24,61–24,85 Å u zavisnosti od sadržaja aluminijuma u jediničnoj ćeliji, katjona i stepena hidratacije. Ćelija je izgrađena od ukupno 192 tetraedra SiO₄ i AlO₄ [4]. Kod fožezitnog tipa zeolita jedinična ćelija predstavlja 9 kbooktaerdara (sodalitnih jedinica), međusobno povezanih preko heksagonalnih prizmi. Ovakva struktura ima veoma razvijen sistem pora. Centar elementarne ćelije ima oblik 26-edra sa četiri prozora u obliku dvanaestočlanog prstena slobodnog dijametra od 0,74 nm (često nazivan superkavez). Sodalitna jedinica (β -kavez) ima unutrašnji prečnik od 6,6 Å i ulaz maksimalnog otvora preko šestočlanih prstenova prečnika 2,6 Å. Dakle, strukturu Y zeolita čine sodalitna jedinica, superkavez i heksagonalna prizma, sa maksimalnim „prozorima“ 2,6; 7,4 i 2,6 Å, i prečnicima 6,6; 11,8 i 2,6 Å. Gustina skeleta fožezitnih zeolita je 12,7 T atoma/Å i

ima najveću centralnu šupljinu. Smatra se da ovaj tip zeolita može da primi 235 molekula vode [5–8].

Voda u zeolitu može biti hemisorbovana i fisorbovana [8]. Fisorbovana voda je posledica slobodnog kretanja molekula vode kroz postojeće pore u zeolitu, dok se hemisorbovana voda javlja kao posledica interakcije dipol molekula vode sa katjonima u strukturi zeolita, pre svega sa jonima natrijuma i aluminijuma. Tako na primer prve adsorbovane molekule vode na najpristupačnijim katjonima NaY zeolita, čine sodalitnu jedinicu dostupnu za vodu. Kompletno punjenje superkaveza i sodalitnog kaveza je dostupno za migraciju nestrukturanih katjona i vode, preko dvostrukog šestočlanog prstena prizme [8–10]. U strukturi zeolita manjka pozitivnog naboja, jer su atomi silicijuma zamenjeni atomima aluminijuma, usled čega se višak negativnog naboja nastoji uravnotežiti sa jednovalentnim katjonima, kao što je Na⁺. Samo to nastojanje da se uravnoteži naelektrisanje sa većim brojem atoma aluminijuma u strukturi, dovodi do veće hidrofilnosti zeolita. Kako jedinična ćelija kod Y zeolita može da ima 48 do 76 atoma Al, to će i njegovo prisustvo znatno uticati i na adsorpciju vode kod ovog tipa zeolita [2,8].

Difrakcijom X-zraka na prahu se dobija informacija o strukturi zeolita. Položaj svih refleksija u difraktogramu određuju tip zeolita, a poznavajući strukturu moguće je na osnovu refleksija odrediti veličinu jedinične ćelije [11,12]. Fožezitni tip zeolita ima kubnu jediničnu ćeliju,

NAUČNI RAD

UDK 66.065.5:51:549.67:66.081

Hem. Ind. 70 (4) 399–407 (2016)

doi: 10.2298/HEMIND150126046K

Preписка: D. Kešel, Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj bb, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH.

E-pošta: draganakeselj@yahoo.com

Rad primljen: 26. januar, 2015

Rad prihvaćen: 19. jun, 2015

pa se veličina jedinične ćelije (a) jednostavno može izračunati na osnovu Millerovih indeksa (h, k, l), rastojanje između reflektovanih paralelnih ravni koje imaju Millerov indeks h, k, l ($d_{(h,k,l)}$) i talasne dužine upadnih X-zraka (λ), koja je 1,54178 Å za CuK α . Jednačina po kojoj se računa veličina jedinične ćelije je:

$$a = d_{(h,k,l)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

gde je:

$$ad_{(h,k,l)} = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (2)$$

a θ ugao refleksije X-zraka.

Poznavajući veličinu ćelije moguće je pomoću relacije naučnika Breck-Flanigeni saradnici odrediti molarni odnos Si/Al [7]. Intenzitet pika je direktno vezan za stepen kristalizacije. Često se stepen kristaličnosti računa - SK [12]:

$$SK(\%) = \frac{\sum \text{Integralni intenzitet pikova uzorka zeolita}}{\sum \text{Integralni intenzitet pikova referentnog uzorka zeolita}} \quad (3)$$

Širina pika je u vezi sa veličinom kristalita, tj. ona može indicirati na kvalitet kristalita, dok ravnija osnovna linija ukazuje na veću kristalizaciju.

Jedna od važnijih osobina zeolita jeste i reverzibilna dehidracija, tj. sposobnost zeolita da dehidratuje, a da pri tom ne dođe do narušavanja njegove structure, i nakon toga da ponovo adsorbuje vodu. Veličina kojom se iskazuje ova osobina je kapacitet sorpcije vode.

Ispitivanjem adsorpcionih izoterma vode na zeolite različitih molskih odnosa Si/Al, pri visokim stepenima kristaličnosti, utvrđeno je da sa rastom molskog odnosa raste kapacitet sorpcije vode, što se objašnjava jakom vezom sa veličinom i arhitekturom pora [13–18]. Mehanizam adsorpcije različitih jona korišćenjem Monte Karlo simulacije bio je predmet brojnih istraživanja [19–21], ali ovaj pristup ne daje kvantifikaciju jačine uticaja pojedinih parametara na ishod procesa adsorpcije. Strukturnu interpretaciju adsorpcionih izoterma vode na

3A zeolitu u cilju statističke generalizacije termodinamičke adsorpcionog modela definisali su Restzrepo i Mosquera [21].

Novija istraživanja sve su više usmerena ka definisanju matematičkih modela primenom linearne i nelinearne regresione analize, kojim se nastoji putem odgovarajućih matematičkih modela iskazati veza između pojedinih varijabli, koje su značajne za posmatrane procese [22,23]. Cilj ovog rada je da utvrdi vezu između kapaciteta sorpcije vode (kao zavisne varijable) i stepena kristaličnosti, sadržaja Al₂O₃ i Na₂O (kao nezavisnih varijabli) i izrazi preko odgovarajućeg matematičkog modela. Izabrani modeli statističke obrade dobijenih rezultata : linearna i nelinearna regresiona analiza daju mogućnosti realne procene jačine uticaja pojedinih parametara na ishode proučavanog procesa sorpcije vode u NaY zeolitu, kao i vrednosti koeficijenata determinacije, kao pouzdanih ocena validnosti definisanih matematičkih modela [23].

EKSPERIMENTALNI DEO

Za eksperimentalna istraživanja, čiji su rezultati prezentovani u ovom radu, korišteni su aluminijum-hidroksid, natrijum-hidroksid, vodeno staklo, natrijum-aluminatni rastvor (sintetički i iz procesa proizvodnje gline po Bayer tehnologiji) i H₂SO₄ kiselina (Tabela 1).

Aluminijum-hidroksid i natrijum-hidroksid su korišteni kao sirovine za dobijanje sintetičkog aluminata. Sintetički aluminat dobijen je rastvaranjem aluminijum-hidroksida sa natrijum-hidroksidom na temperaturi ključanja rastvora i imao je koncentraciju Na₂O = 395,6 g/dm³ i Al₂O₃ = 81,9 g/dm³.

Za poređenje dobijenih rezultata tokom sinteze u ovom radu korišćen je komercijalni zeolit CBV 100.

Eksperimentalni dio ovog rada izveden je u laboratoriji Fabrike glinice "Alumina" u Zvorniku i laboratorijama Tehnološkog fakulteta Zvornik. Za izvođenje sinteza zeolita NaY korišćena je:

– aparatura za dobijanje hidrogela, koja se sastojala od: termostiranih bireta za doziranje sirovina, reakcione posude i stubne mešalice,

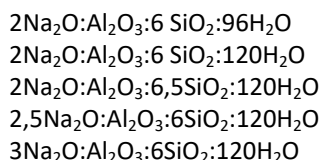
– reaktor od polipropilena zapremine 500 cm³, koji je služio za kristalizaciju,

Tabela 1. Hemijski sastav sirovina korištenih u sintezama NaY zeolita
Table 1. The chemical composition of raw materials used in synthesis of NaY zeolite

| Red. br. | Sirovina | Karakteristike |
|----------|--|--|
| 1. | Aluminijum-hidroksid | Sadržaj: Al ₂ O ₃ = 64,83%; SiO ₂ = 0,009%; Fe ₂ O ₃ = 0,012%; Na ₂ O _{uk} = 0,22%; CaO = 0,017%; gubitak žarenjem na 1000 °C: 34,89% |
| 2. | Natrijum-hidroksid | 48,78%, $\rho = 1,514 \text{ g/cm}^3$ |
| 3. | Vodeno staklo | Sadržaj: Na ₂ O=159,3 g/dm ³ ; SiO ₂ =380,4 g/dm ³ ; $\rho=1,430 \text{ g/cm}^3$ |
| 4. | Aluminatni rastvor iz procesa proizvodnje gline po Bayer tehnologiji | Sadržaj: Na ₂ O _k = 155 g/dm ³ ; Al ₂ O ₃ = 161,2 g/dm ³ ; $\rho = 1,310 \text{ g/cm}^3$ |
| 5. | H ₂ SO ₄ | 96%, $\rho = 1,840 \text{ g/cm}^3$ |

– vazdušni termostat, za obezbeđivanje temperature kristalizacije.

Sve sinteze su izvedene hidrotermalnim putem, uz dodatak „klica“ (seed gel) u cilju skraćivanja vremena kristalizacije. Klice su mešane sa vodom, odgovarajućom količinom vodenog stakla, aluminatnog rastvora i sumpornom kiselinom, do odgovarajućih molskih odnosa. Molski odnosi sinteza su bili:



U cilju dobijanja zeolitskih prahova različitog stepena kristaličnosti, sve sinteze su izvođene na temperaturi od 105 °C, ali su imale različita vremena kristalizacije (12, 20 i 24 h). Kao rezultat sinteza, dobijani su prahovi zeolita NaY različitog hemijskog sastava i stepena kristalizacije. Dobijenom zeolitskom prahu, rađena je hemijska analiza, rendgenska difrakciona analiza i apsorpcija vode. Hemijskom analizom, u dobijenom prahu, određivan je:

- Sadržaj Na₂O (%), metodom atomsko-apsorpcionom spektroskopijom na aparatu Perkin-Elmer 4000.
- Sadržaj Al₂O₃ (%), potenciometrijskom titracijom na aparatu tipa "Titripol".

Mineraloška analiza dobijenog praha je rađena

difrakcionom analizom X-zraka na difraktometaru Philips, PW1710, uz upotrebu Cu antikatoda (40 V, 50 mA, K α = 0,15405 μm). Na osnovu dobijenih difraktoograma dalje je određivan stepen kristaličnosti. Priprema uzoraka i odabir pikova za računanje stepena kristaličnosti rađen je prema standardu ASTM D 3906-03.

Kapacitet sorpcije vode (*water sorption capacity*) zeolita određivan je na uzorku, koji je predhodno dehidratisan žarenjem na 500 °C. Pritisak u aparaturi je bio 24 \pm 1 mbar, dok je temperatura na kojoj se određivao kapacitet sorpcije bila 20 \pm 1 °C. Na tim uslovima uzorak je sorbovao vodu tokom 5 sati.

Kapacitet sorpcije vode se računao po izrazu:

$$WSC = 100 \frac{m_v - m_0}{m_0} \quad (4)$$

WSC – kapacitet sorpcije vode (%), m_0 – masa suvog (g), m_v – masa uzorka nakon sorpcije vode (g).

REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu predstavljeni su matematički modeli, koji opisuju zavisnost kapaciteta sorpcije vode od stepena kristalizacije i sadržaja Na₂O i Al₂O₃ u NaY zeolitu. Sinteze su rađene sa natrijum-aluminatnim rastvorom iz Bayer procesa proizvodnje gline, vode-

Tabela 2. Stepen kristaličnosti (X_1), hemijski sastav ($\text{Na}_2\text{O}-X_2, \text{Al}_2\text{O}_3-X_3$) i sorpcija vode (Y) prahova NaY zeolita dobijenih na temperaturi kristalizacije 100°C, pri različitim molskim odnosima i vremenima kristalizacije

Table 2. The degree of crystallinity (X_1), chemical composition ($\text{Na}_2\text{O}-X_2, \text{Al}_2\text{O}_3-X_3$) and water sorption capacity (Y) of the powders NaY zeolite, obtained at temperature of crystallization 100°C, different molar ratios and time of crystallization

| Red. br. | Molski odnos | Vreme kristalizacije, h | X_1 | X_2 | X_3 | Y |
|----------|---|-------------------------|--------|-------|-------|-------|
| 1. | 2Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·96H ₂ O | 20 | 104,00 | 14,29 | 22,60 | 33,56 |
| 2. | | 12 | 98,00 | 14,43 | 23,22 | 35,11 |
| 3. | | 24 | 113,00 | 14,23 | 22,04 | 36,59 |
| 4. | | 12 | 58,70 | 15,35 | 22,36 | 22,24 |
| 5. | | 24 | 98,00 | 14,99 | 23,98 | 34,33 |
| 6. | | 24 | 88,00 | 14,85 | 22,84 | 33,79 |
| 7. | | 24 | 97,00 | 15,36 | 23,78 | 34,16 |
| 8. | | 12 | 68,00 | 14,74 | 22,62 | 21,32 |
| 9. | | 24 | 91,00 | 14,69 | 23,00 | 29,22 |
| 10. | 2Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·120H ₂ O | 24 | 86,00 | 14,70 | 23,53 | 29,40 |
| 11. | | 12 | 61,00 | 14,80 | 22,02 | 21,60 |
| 12. | | 24 | 107,00 | 15,24 | 23,51 | 34,11 |
| 13. | | 24 | 114,00 | 15,59 | 23,38 | 33,47 |
| 14. | | 24 | 110,00 | 15,56 | 23,67 | 33,18 |
| 15. | | 24 | 114,00 | 14,71 | 23,15 | 34,27 |
| 16. | | 24 | 111,00 | 14,44 | 23,66 | 32,06 |
| 17. | 3Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·120H ₂ O | 24 | 95,00 | 16,14 | 27,17 | 35,14 |
| 18. | 2,5Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·120H ₂ O | 24 | 102,00 | 15,43 | 25,47 | 34,52 |
| 19. | | 24 | 93,00 | 15,55 | 25,48 | 34,25 |
| 20. | 2Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6,5SiO ₂ ·120H ₂ O | 24 | 114,00 | 13,97 | 21,97 | 31,62 |
| 21. | | 24 | 113,00 | 13,81 | 21,58 | 32,81 |

nog stakla i H_2SO_4 kiseline, pri različitim molskim odnosima i vremenima kristalizacije (tabela 2). U cilju dobivanja zavisnosti između kapaciteta sorpcije vode i varijabli koje utiču na njega, u daljem tekstu uvedene su oznake:

Y – kapacitet sorpcije vode, WSC (%),

X_1 – stepen kristaličnosti (%),

X_2 – sadržaj Na_2O (%) i

X_3 – sadržaj Al_2O_3 (%).

Stepen kristaličnosti je određivan rendgenskom difrakcijom analizom, poređenjem intenziteta osam karakterističnih refleksija („integralni intenzitet“) sintetisanih zeolita (slika 1b–g) sa osam karakterističnih refleksija (prema ASTM D 3906-03 standardu) komercijalnog uzorka CBV 100 (slika 1a) i računato po izrazu (3). Prema standardu ASTM D 3906-03 karakteristični difrakcioni uglovi 2θ na kojima su uzimani integralni intenziteti pikova su: $15,7\pm 0,2$; $18,7\pm 0,2$; $20,4\pm 0,3$; $23,7\pm 0,4$; $27,1\pm 0,5$; $30,8\pm 0,5$; $31,5\pm 0,5$ i $34,2\pm 0,6$.

Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 2.

Stepen kristaličnosti za posmatrane uzorke zeolita kretao se u intervalu od 58,70 do 114,00% (slika 1. b–58,70%, c–88,00%, d–97,00%, e–68,00%, f–107,00%, g–114,00%), jer je za računanje kao referentni uzorak uzet komercijalni zeolit NaY CBV 100, čiji je stepen kristaličnosti prema deklaraciji proizvođača bio veći od 90%.

Statistička obrada dobijenih rezultata

U cilju utvrđivanja analitičke zavisnosti WSC - Y od varijabli stepena kristaličnosti (X_1), sadržaja Na_2O (X_2) i

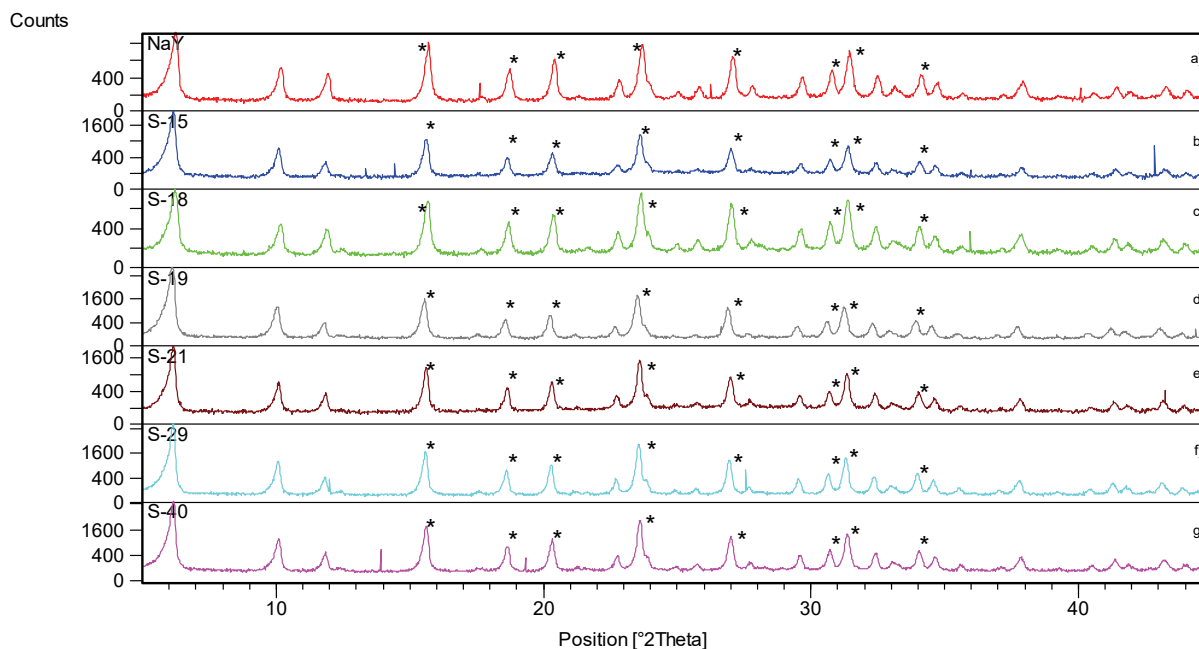
sadržaja Al_2O_3 (X_3), izvršena je statistička obrada dobijenih rezultata korištenjem linearne regresione analize (LRA) i kvadratne nelinearne regresione analize (KNRA).

Rezultati deskriptivne statistike dobijenih eksperimentalnih rezultata iz tabele 2 prikazani su u tabeli 3, a međusobni korelacioni odnos zavisne varijable (Y) i nezavisnih varijabli (X_1 – X_3) prikazani su u tabeli 4.

Tabela 3. Deskriptivna statistika za ulazne (X_1 – X_3) i izlazne (Y) vrednosti prahova NaY zeolita dobijenih pri različitim molskim odnosima i vremenima kristalizacije, broj sinteza zeolite: 21; minimum – minimalna vrednost varijabli X_1 , X_2 , X_3 , Y u posmatranom broju sinteza N , maksimum – maksimalna vrednost varijabli X_1 , X_2 , X_3 , Y u posmatranom broju sinteza N
Table 3. Descriptive statistics for the input (X_1 – X_3) and the output (Y) values of the powders NaY zeolite obtained under different molar ratios and time of crystallization

| Promenljiva | Minimum | Maksimum | Srednja vrednost | Standardna devijacija |
|-------------|---------|----------|------------------|-----------------------|
| X_1 | 58,7 | 114,0 | 96,938 | 17,0027 |
| X_2 | 13,81 | 16,14 | 14,8986 | 0,59813 |
| X_3 | 21,58 | 27,17 | 23,3824 | 1,33188 |
| Y | 21,32 | 36,59 | 31,7500 | 4,54072 |

Rezultati korelacione analize, prikazani u tabeli 4, ukazuju na zanačajan nivo korelacije između Y – WSC i X_1 – SK (Pearson korelacija, $PC = 0,830$ i statistička značajnost, $p = 0,000$) i X_2 (Na_2O) i X_3 (Al_2O_3) ($PC = 0,763$ i $p = 0,000$). Ostale korelacije, Y – X_2 ($PC=0,061$ i $p = 0,794$), Y – X_3 ($PC = 0,392$ i $p = 0,079$) i X_1 – X_2 ($PC = 0,079$ i $p = 0,733$) imaju vrlo niske vrednosti za PC bez sta-



Slika 1. Difraktogrami uzoraka zeolita (a – CBV100; b – $SK = 58,7\%$; c – $SK = 88\%$; d – $SK = 97\%$; e – $SK = 68\%$; f – $SK = 107\%$; g – $SK = 114\%$).

Figure 1. Diffraction pattern of the samples of NaY zeolite (a – CBV100; b – $SK = 58.7\%$; c – $SK = 88\%$; d – $SK = 97\%$; e – $SK = 68\%$; f – $SK = 107\%$; g – $SK = 114\%$).

tističke značajnosti. Dobijeni rezultati ukazuju da SK u značajnoj meri utiče na WSC , kao i sadržaj Na_2O i Al_2O_3 u NaY zeolitu. Obradom dobijenih rezultata metodom LRA, definisane su analitičke zavisnosti $Y = f(X_1)$; $Y = f(X_2)$; $Y = f(X_3)$; $Y = f(X_1, X_2)$; $Y = f(X_1, X_3)$; $Y = f(X_2, X_3)$ i $Y = f(X_1, X_2, X_3)$, koje imaju sledeće oblike:

$$Y = 10,268 + 0,222X_1, R^2 = 0,689 \quad (5)$$

$$Y = 24,825 + 0,460X_2, R^2 = 0,004 \quad (6)$$

$$Y = 0,506 + 1,336X_3, R^2 = 0,154 \quad (7)$$

$$Y = -18,487 + 0,235X_1 + 1,843X_2, R^2 = 0,745 \quad (8)$$

$$Y = -15,226 + 0,215X_1 + 1,119X_3, R^2 = 0,746 \quad (9)$$

$$Y = -30,351 - 4,335X_2 + 2,822X_3, R^2 = 0,290 \quad (10)$$

$$Y = -11,309 + 0,210X_1 - 0,517X_2 + 1,301X_3, R^2 = 0,797 \quad (11)$$

Tabela 4. Korelaciona analiza za ulazne (X_1 – X_3) i izlazne (Y) vrednosti prahova NaY zeolita dobijenih pri različitim molskim odnosima i vremenima kristalizacije

Table 4. Correlation analysis for the input (X_1 – X_3) and the output (Y) values of the powders NaY zeolite obtained under different molar ratios and time of crystallization

| Parametri | | Y | X_1 | X_2 | X_3 |
|-----------|-----------------------------|-----|----------------|--------|----------------|
| Y | Pearson korelacija (PC) | 1 | 0,830** | 0,061 | 0,392 |
| | Statistička značajnost | – | 0,000 | 0,794 | 0,079 |
| X_1 | Pearson korelacija (PC) | – | 1 | –0,207 | 0,079 |
| | Statistička značajnost | – | – | 0,368 | 0,733 |
| X_2 | Pearson korelacija (PC) | – | – | 1 | 0,763** |
| | Statistička značajnost | – | – | – | 0,000 |
| X_3 | Pearson korelacija (PC) | – | – | – | 1 |
| | Statistička značajnost | – | – | – | – |

Dobijeni rezultati metodom LRA ukazuju na to da zavisnosti date jednačinama (5)–(10) sa niskim vrednostima R^2 predviđaju zanemarljiv uticaj X_2 i X_3 pojedinačno ili zajedno nemaju direktnu korelaciju sa Y – WSC .

Imajući u vidu vrednosti PC i p iz tabele 4, očigledno je da na SK dominantan uticaj ima odnos X_2/X_3 (Na_2O/Al_2O_3) koji direktno utiče na $X_1(SK)$, a od SK zavisi Y – WSC .

U cilju definisanja zavisnosti sa većim vrednostima R^2 i pouzdanijim predikcijama WSC od navedenih varijabli, izvršena je kvadratna nelinearna regresiona analiza (KNRA) dobijenih eksperimentalnih podataka, a dobijeni eksperimentalni podaci pokazani su u tabeli 5.

Analitički oblici, dobijeni metodom KNRA, zavisnosti $Y = f(X_1)$; $Y = f(X_2)$; $Y = f(X_3)$; $Y = f(X_1, X_2)$; $Y = f(X_1, X_3)$; $Y = f(X_2, X_3)$ i $Y = f(X_1, X_2, X_3)$, i $X_1 = f(X_2, X_3)$ imaju sledeće oblike:

$$Y = -35,643 + 1,309X_1 - 0,006X_1^2, R^2 = 0,845 \quad (12)$$

$$Y = 806,385 - 104,438X_2 + 3,515X_2^2, R^2 = 0,102 \quad (13)$$

$$Y = -123,626 + 11,641X_3 - 0,213X_3^2, R^2 = 0,166 \quad (14)$$

$$Y = -527,064 + 3,579X_1 + 48,909X_2 - 0,149X_1X_2 - 0,006X_1^2 - 1,084X_2^2, R^2 = 0,896 \quad (15)$$

$$Y = 66,571 + 0,932X_1 - 7,501X_3 + 0,012X_1X_3 - 0,005X_1^2 - 0,141X_3^2, R^2 = 0,864 \quad (16)$$

$$Y = 1265,849 - 239,603X_2 + 44,492X_3 + 7,579X_2X_3 + 2,056X_2^2 - 3,294X_3^2, R^2 = 0,621 \quad (17)$$

$$Y = -1056,378 + 2,712X_1 + 177,048X_2 - 37,782X_3 - 0,004X_1X_2X_3 - 0,006X_1^2 - 5,527X_2^2 + 0,897X_3^2, R^2 = 0,912 \quad (18)$$

$$X_1 = 7168,633 - 1416,256X_2 + 290,363X_3 - 37,782X_3 - 21,512X_2X_3 + 30,411X_2^2 - 12,814X_3^2, R^2 = 0,719 \quad (19)$$

Dobijene vrednosti R^2 korišćenjem KNRA (jednačine (10)–(16)) u odnosu LRA pokazuje bolje fitovanje u slučaju korišćenja KNRA.

Zavisnosti dobijene pomoću KNRA pokazuju zadovoljavajući nivo pouzdanosti za predikciju Y – WSC od karakteristika Y zeolita, X_1 – SK , (X_1 – SK i X_2 – $%Na_2O$), (X_1 – SK i X_3 – $%Al_2O_3$) i (X_1 , X_2 , X_3). Grafički prikaz ovih zavisnosti dat je na slikama 2–7.

Takođe, koeficijent determinacije za zavisnost X_1 – SK od sadržaja X_2 – $%Na_2O$ i X_3 – $%Al_2O_3$, ima zadovoljavajuću vrednost $R^2 = 0,719$.

Dobijeni koeficijenti determinacije imaju opadajući niz:

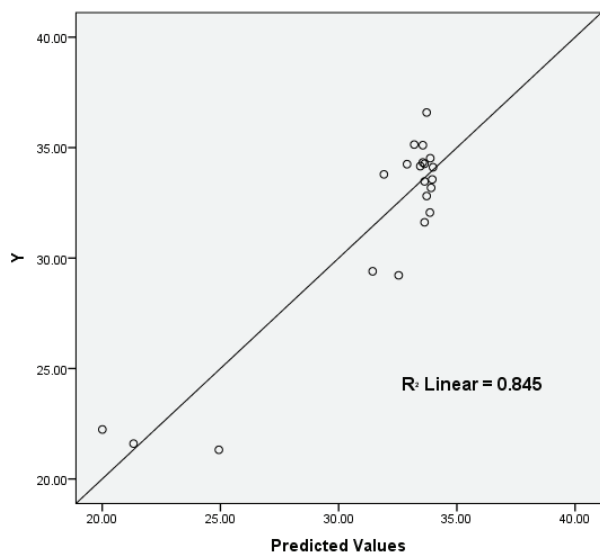
$R^2_{18}(0,912) > R^2_{15}(0,896) > R^2_{16}(0,864) > R^2_{12}(0,845) > R^2_{17}(0,621) > R^2_{14}(0,166) > R^2_{13}(0,102)$, što ukazuje na opadajući niz nivoa fitovanja zavisnosti (18) → (15) → (16) → (12) → (17) → (14) → (13). Očigledno je da X_1 – SK i odnos Na_2O/Al_2O_3 (X_2/X_3) ima najbolju predikciju WSC .

Dobijena zavisnost $Y = f(X_1, X_2, X_3)$ sa $R^2 = 0,912$ pokazuje veliki stepen fitovanja primenom analitičkog oblika zavisnosti, koji je prikazan jednačinom (18), koja predstavlja pogodan oblik za predikciju WSC od sastava NaY zeolita ($%Na_2O$ i $%Al_2O_3$) i njegove kristalichnosti. Najveći koeficijent determinacije ($R^2 = 0,912$, slika 6) je dobijen u modelu kvadratne zavisnosti kapaciteta sorpcije od stepena kristalichnosti, sadržaja Na_2O i sadržaja Al_2O_3 . Dobijeni model se može posmatrati kao dopunjeni linearni model gde se vidi da pozitivan uticaj na kapacitet sorpcije vode imaju X_1 i X_2 , prvog eksponenta, i X_3 na drugi eksponent, dok negativan uticaj ima X_3 , prvog eksponenta, X_1 i X_2 na drugi eksponent.

Dobijeni rezultati ukazuju da sa porastom SK raste WSC , slika 2. Stepenn kristalichnosti zavisi od sadržaja Al_2O_3 i Na_2O , što na indirektnan način utiče na WSC . Optimalan sastav NaY zeolita, kada se postižu maksimalne vrednosti SK od (100–114%), je pri sadržaju Na_2O : 13–14% i sadržaju Al_2O_3 : 21–23%, koji obezbeđuju WSC u granicama 34–36%.

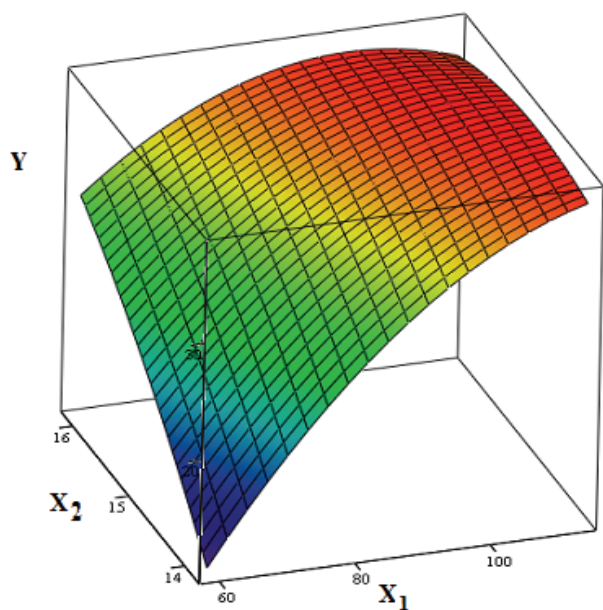
Tabela 5. Kvadratni modeli sorpcije vode (Y) u zavisnosti od stepena kristaličnosti (X_1), sadržaja Na_2O (X_2) i Al_2O_3 (X_3)
 Table 5. The square models of water sorption capacity (Y) depending on the degree of crystallinity (X_1) and contents of Na_2O (X_2) and Al_2O_3 (X_3)

| Model | Varijable | Parametri | Standardna greška | Interval poverenja, 95% | | |
|-------|---------------------------|-----------|-------------------|-------------------------|----------------|-----------|
| | | | | Donja granica | Gornja granica | |
| 1. | X_1 | A | -35,643 | 11,025 | -58,805 | -12,480 |
| | | B | 1,309 | 0,256 | 0,772 | 1,847 |
| | | C | -0,006 | 0,001 | -0,009 | -0,003 |
| 2. | X_2 | A | 806,385 | 557,165 | -364,175 | 1976,945 |
| | | B | -104,438 | 74,729 | -261,439 | 52,563 |
| | | C | 3,515 | 2,503 | -1,744 | 8,774 |
| 3. | X_3 | A | -123,626 | 237,600 | -622,806 | 375,553 |
| | | B | 11,641 | 19,687 | -29,720 | 53,003 |
| | | C | -0,213 | 0,407 | -1,067 | 0,641 |
| 4. | X_1 | A | -527,064 | 354,996 | -1283,720 | 229,592 |
| | | B | 3,579 | 1,160 | 1,107 | 6,051 |
| | X_2 | C | 48,909 | 41,861 | -40,315 | 138,134 |
| | | D | -0,149 | 0,072 | -0,301 | 0,004 |
| | | E | -0,006 | 0,001 | -0,009 | -0,003 |
| | | F | -1,084 | 1,243 | -3,734 | 1,565 |
| 5. | X_1 | A | 66,571 | 272,354 | -513,938 | 647,081 |
| | | B | 0,932 | 1,203 | -1,631 | 3,495 |
| | X_3 | C | -7,501 | 18,614 | -47,175 | 32,174 |
| | | D | 0,012 | 0,067 | -0,131 | 0,154 |
| | | E | -0,005 | 0,003 | -0,011 | 0,000 |
| | | F | 0,141 | 0,272 | -0,439 | 0,720 |
| 6. | X_2 | A | 1265,849 | 505,227 | 188,985 | 2342,714 |
| | | B | -239,603 | 97,508 | -447,438 | -31,769 |
| | X_3 | C | 44,492 | 30,264 | -20,013 | 108,998 |
| | | D | 7,579 | 4,203 | -1,381 | 16,538 |
| | | E | 2,056 | 5,135 | -8,888 | 13,001 |
| | | F | -3,294 | 1,097 | -5,631 | -0,956 |
| 7. | X_1 | A | -1056,378 | 482,925 | -2099,675 | -13,082 |
| | | B | 2,712 | 0,756 | 1,078 | 4,346 |
| | X_3 | C | 177,048 | 83,076 | -2,427 | 356,523 |
| | | D | -37,782 | 20,288 | -81,611 | 6,048 |
| | | E | -0,004 | 0,002 | -0,008 | 0,001 |
| | | F | -0,006 | 0,002 | -0,010 | -0,002 |
| | | G | -5,527 | 2,711 | -11,383 | 0,329 |
| | | H | 0,897 | 0,422 | -0,015 | 1,810 |
| 8. | X_1 – zavisna varijabla | A | 7168,633 | 1628,194 | 3698,220 | 10639,047 |
| | | B | -1416,256 | 314,239 | -2086,041 | -746,471 |
| | X_2 | C | 290,363 | 97,530 | 82,482 | 498,244 |
| | | D | 21,512 | 13,547 | -7,362 | 50,386 |
| | X_3 | E | 30,411 | 16,548 | -4,861 | 65,682 |
| | | F | -12,814 | 3,534 | -20,348 | -5,281 |



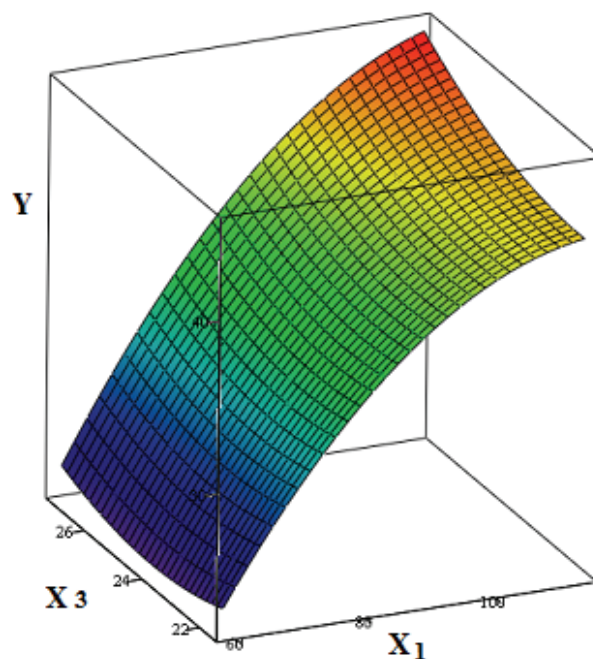
Slika 2. Zavisnost između eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti kapaciteta sorpcije vode prahova NaY zeolita datih jednačinom (12).

Figure 2. The relationship between the experimentally determined and calculated values of water sorption capacity of the powders NaY zeolite given by the equation (12).



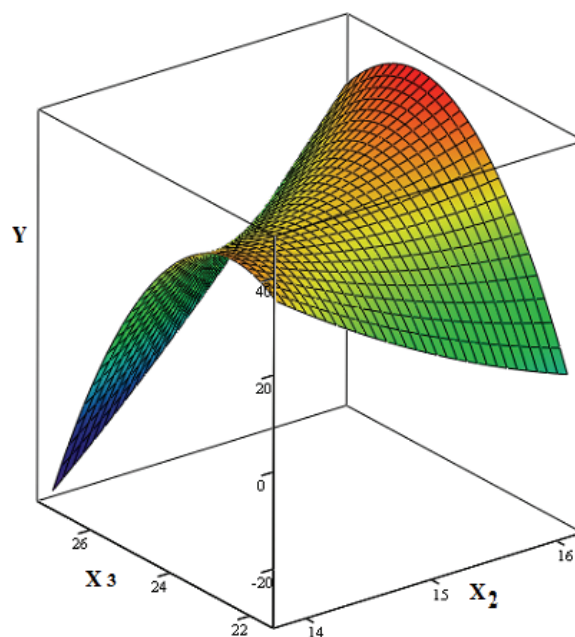
Slika 3. Zavisnost između eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti kapaciteta sorpcije vode prahova NaY zeolita datih jednačinom (15).

Figure 3. The relationship between the experimentally determined and calculated values of water sorption capacity of the powders NaY zeolite given by the equation (15).



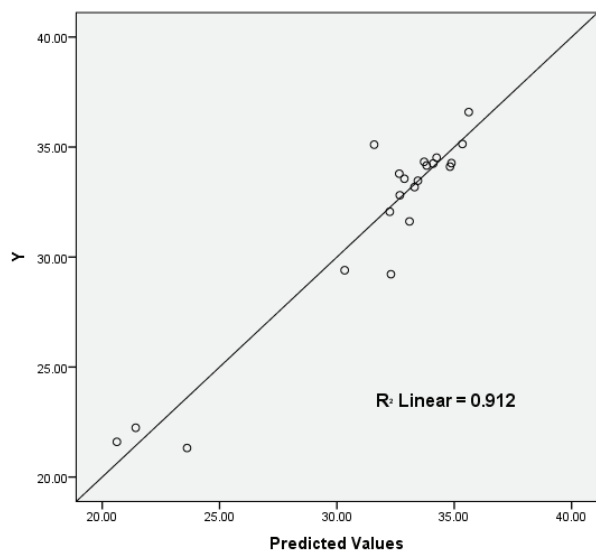
Slika 4. Zavisnost između eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti kapaciteta sorpcije vode prahova NaY zeolita datih jednačinom (16).

Figure 4. The relationship between the experimentally determined and calculated values of water sorption capacity of the powders NaY zeolite given by the equation (16).

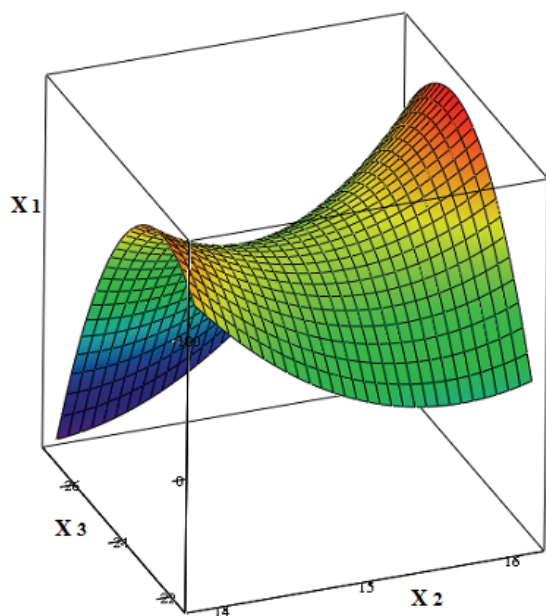


Slika 5. Zavisnost između eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti kapaciteta sorpcije vode prahova NaY zeolita datih jednačinom (17).

Figure 5. The relationship between the experimentally determined and calculated values of water sorption capacity of the powders NaY zeolite given by the equation (17).



Slika 6. Zavisnost između eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti kapaciteta sorpcije vode prahova NaY zeolita datih jednačinom (18).
Figure 6. The relationship between the experimentally determined and calculated values of water sorption capacity of the powders NaY zeolite given by the equation (18).



Slika 7. Zavisnost između eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti kapaciteta sorpcije vode prahova NaY zeolita datih jednačinom (19).
Figure 7. The relationship between the experimentally determined and calculated values of water sorption capacity of the powders NaY zeolite given by the equation (19).

ZAKLJUČAK

Izvedena ispitivanja uticaja sastava NaY zeolita ($\%Na_2O$ i $\%Al_2O_3$) kao i SK na WSC, ukazuju da dominantan uticaj na WSC ima SK ($PC = 0,830$ i $p = 0,000$) i sadržaj Al_2O_3 ($PC = 0,763$ i $p = 0,000$). Optimalni sas-

tav NaY zeolita sa Na_2O : 13–14% i sadržaju Al_2O_3 : 21–23%, uz stepen kristalčnosti 100–114%, obezbeđuje maksimalne vrednosti WSC u granicama od 34–36%. Dobijena zavisnost $Y = f(X_1, X_2, X_3)$, u obliku kvadratne funkcije (KNRA), obezbeđuje pouzdanu predikciju WSC od SK i sadržaja Na_2O i Al_2O_3 sa vrednošću $R^2 = 0,912$, iako je broj uzoraka bio ograničen.

LITERATURA

- [1] M.M. Rahman, M.B. Awang, A.M. Yusof, Preparation, Characterization and Application of Zeolite-Y (Na-Y) for Water Filtration, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* **6** (2012) 50–54.
- [2] D. Milić, D. Opsenica, B. Adnađević, B. Šolaja, NaY Zeolite: A Useful Catalyst for Nitrile Hydrolysis, *Molecules* **5** (2000) 118–126.
- [3] J. Weitkamp, L. Puppe. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, 1999.
- [4] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, New York, 2009.
- [5] <http://www.iza-structure.org/>
- [6] J.A. Kaduk, J. Faber, Crystal Structure of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange, *Rigaku J.* **2** (1995) 14–34.
- [7] H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [8] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Hand Book of hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, William Andrew Inc, Norwich, 2001.
- [9] J.P. Bellat, C. Paulin, M. Jeffroy, A. Boutin, J.L. Paillaud, J. Patarin, A. Di Lella, A. Fuchs, Unusual Hysteresis Loop in the Adsorption–Desorption of Water in NaY Zeolite at Very Low Pressure, *J. Phys. Chem., C* **113** (2009) 8287–8295.
- [10] A.W. Chester, E.G. Derouane, Eds., *Zeolite Characterization and Catalysis, A Tutorial*, Springer, New York, 2009.
- [11] ASTM Standard Test Method: D 3942-03 TM for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite-Type Zeolite, ASTM Standard Test Method: D 3906-03 TM for Determination of Relative Zeolite Diffraction Intensities of a Faujasite-Type Zeolite.
- [12] A. Gola, B. Rebours, E. Milazzo, J. Lynch, E. Benazzi, S. Lacombe, L. Delevoye and C. Fernandez, Effect of Leaching Agent in the Dealumination of Stabilized Y Zeolites, *Micropour. Mesopour. Mater.* **40** (2000) 73–83.
- [13] K. Ojha, N.C. Pradhan, A.N. Samanta, Zeolite from Fly Ash: synthesis and Characterization, *Bull. Mater. Sci.* **27** (2004) 555–564.
- [14] Y. Iwai, T. Yamanishi, Influence of Framework Silica-to-Alumina Ratio on the Tritiated Water Adsorption and Desorption Characteristics of NaX and NaY Zeolites, *J. Nucl. Sci. Technol.* **45** (2008) 532–540.
- [15] K. Tsutsumi, K. Mizoe, Heat of adsorption of water on hydrophobic zeolite, *Colloids Surfaces* **37** (1989) 29–38.
- [16] W. Lutz, C.H. Rüscher, Th.M. Gesing, M. Stöcker, S. Vasenkov, D. Freude, R. Gläser, C. Berger, *Investigations*

- of the Mechanism of Dealumination of Zeolite Y by Steam: Tuned Mesopore Formation *versus* The Si/Al ratio, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, 2004, pp. 1411–1417.
- [17] A. Shalhbazı, R.G. Olmos, F.D. Kopinke, P.Z. Poor, A. Georgi, Natural and sythetic zeolites in adsorption/oxidation process to remove surfactant molecules from water, *Sep. Purif. Technol.* **127** (2014) 1–9.
- [18] L. Nasrasimhan, B. Kuchta, O. Scheaf, P. Brunet, P. Boulet, Mechanism of adsorption of p-cresol uremic toxin into faujasite zeolite in presence of water and sodium cations-A Monte Carlo study, *Micropour. Mesopour. Mat.* **173** (2013) 70–77.
- [19] M. Rahmati, H. Modarress, Grand canonical Monte Carlo simulation of isotherm for hydrogen adsorption on nanoporous siliceous zeolites at room temperature, *App. Surf. Sci.* **255** (2009) 4773–4778.
- [20] M.L. Restrepo, M.A. Mosquera, Accurate correlation, thermochemistry, and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a generalized statistical thermodynamic adsorption model, *Fluid Phase Equilib.* **283** (2009) 73–88.
- [21] Ž. Živković, I. Mihajlović, Dj. Nikolić, Artificial neural network method applied of the nonlinear multivariate problems, *Serb. J. Manag.* **4** (2009) 137–149.
- [22] P. Đorđević, I. Mihajlović, Ž. Živković, Comparasion of linear and nonlinear ststistics methods applied in industrial process modeling procedure, *Serb. J. Manage.* **5** (2010) 189.

SUMMARY

EFFECT OF DEGREE OF CRYSTALLINITY AND THE CONTENTS OF ALUMINIUM OXIDE AND SODIUM OXIDE ON WATER SORPTION CAPACITY IN NaY ZEOLITE

Dragana M. Kešelj¹, Dragica Z. Lazić¹, Živan D. Živković², Branko T. Škundrić³, Jelena V. Penavin-Škundrić⁴, Slavica G. Sladojević⁴

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska

²University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Republic of Serbia

³Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Republic of Srpska, Bosnia and Hercegovina

⁴University of Banja Luka, Faculty of Technology Republic of Srpska, Bosnia and Hercegovina

(Scientific paper)

The paper presents mathematical models which describe the dependence between water sorption capacity, on one hand, and the degree of crystallinity and the content of Na₂O and Al₂O₃ in NaY zeolite, on the other. NaY was synthesized from sodium aluminate solution, water glass and sulfuric acid under different conditions of crystallization. The obtained zeolite powders underwent chemical analysis (Na₂O and Al₂O₃), water sorption capacity (WSC), as well as diffraction analysis which served to determine the degree of crystallinity (CD). Zeolite powder samples had the following values: for the content of Na₂O from 13.81 to 16.14%, for Al₂O₃ from 21.58 to 27.17%, degree of crystallinity from 58.70 to 114.00 and WSC from 21.32 to 36.59%, and regression analysis lead to the conclusion that there is a significant correlation between water sorption capacity and the degree of crystallinity, unlike the contents of Na₂O and Al₂O₃ in the zeolite powder, whose correlation with water sorption capacity was negligible. The mathematical model obtained by linear regression analysis had a high $R^2 = 0.796$, where as non-linear regression analysis produced a better mathematical model $R^2 = 0.912$, where water sorption capacity was expressed through a quadratic model.

Keywords: Regression analysis • Water sorption capacity • Degree of crystallinity