

Ispitivanje mogućnosti primjene različitih sorbenata kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje iona cinka iz onečišćenih podzemnih voda

Petrić, Melita

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:819561>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE RAZLIČITIH
SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU
REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE IONA CINKA IZ
ONEČIŠĆENIH PODZEMNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

MELITA PETRIĆ

Matični broj: 1443

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE RAZLIČITIH
SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU
REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE IONA CINKA IZ
ONEČIŠĆENIH PODZEMNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

MELITA PETRIĆ

Matični broj: 1443

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PROFFESIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
FOOD TECHNOLOGY

**EXAMINATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF
DIFFERENT SORBENTS AS A MATERIAL FOR PERMEABLE
REACTIVE BARRIER FOR THE ZINC IONS REMOVAL FROM
CONTAMINATED GROUNDWATER**

BACHELOR THESIS

MELITA PETRIĆ

Parent number: 1443

Split, September 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Stručni studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

Pomoć pri izradi: Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE RAZLIČITIH SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE IONA CINKA IZ ONEČIŠĆENIH PODZEMNIH VODA

Melita Petrić, 1443

Sažetak:

U ovom radu je ispitana mogućnost primjene prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita, apatita i koncentriranog apatita kao potencijalnih materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje iona cinka iz onečišćenih podzemnih voda. Šaržnim postupkom je provedeno zasićivanje sorbenata s ionima cinka te desorpcija iona cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vode pH vrijednosti 2,94 i 6,46. Rezultati ukazuju na sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima cinka: bentonit > FeZ > PZ > apatit > konc. apatit > kaolin. Izračunati koeficijenti raspodjele i koeficijenti zadržavanja na ispitivanim sorbentima potvrdili su rezultate sorpcijskih eksperimenata. Utvrđeno je da svi ispitivani sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod pH=3, jer dolazi do desorpcije iona cinka. Pri $pH_0=6,46$ bentonit i FeZ predstavljaju potencijalne materijale za PRB budući da su pokazali najveću selektivnost prema ionima cinka i ne dolazi do njihove desorpcije.

Ključne riječi: prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit, koncentrirani apatit, cink, permeabilna reaktivna barijera

Rad sadrži: 52 stranice, 22 slike, 12 tablica, 43 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - predsjednik
2. Dr. sc. Ivona Nuić, poslijedoktorandica - član
3. Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik – član, mentor

Datum obrane: 28. rujna 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Study: Professional Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session No. 21

Mentor: Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate

Technical assistance: Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate

EXAMINATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF DIFFERENT SORBENTS AS A MATERIAL FOR PERMEABLE REACTIVE BARRIER FOR THE ZINC IONS REMOVAL FROM CONTAMINATED GROUNDWATER

Melita Petrić, 1443

Abstract

In this paper the possibility of application of natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite, kaolin, bentonite, apatite and concentrated apatite as potential materials for the permeable reactive barrier for zinc removal from contaminated groundwater has been investigated. Saturation of sorbents with zinc ions and desorption of zinc ions from saturated sorbates in ultrapure water at pH 2.94 and 6.46 has been performed. The results indicate the following sequence selectivity of sorbent toward zinc ions: bentonite > FeZ > PZ > apatite > conc. apatite > kaolin. Calculated distribution and retention coefficients on the investigated sorbents confirmed the results of sorption experiments. It has been found that all tested sorbents can not be used as materials for PRB below pH=3 due to desorption of zinc ions. At pH₀=6.46 bentonite and FeZ represent potential PRB materials since they showed the highest selectivity towards zinc ions and their desorption did not occur.

Keywords: natural zeolites, Fe(III)-modified zeolite, kaolin, bentonite, apatite, concentrated apatite, zinc, permeable reactive barrier

Thesis contains: 52 pages, 22 figures, 12 tables, 43 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, Associate professor - chair person
2. Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate - member
3. Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate – member. supervisor

Defence date: 28 September 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Marina Ugrine, poslijedoktoranda u razdoblju od siječnja do srpnja 2017. godine. Završni rad je proveden u okviru bilateralnog hrvatsko-srpskog projekta „Low-cost sorbents as a potential materials for in situ remediation of heavy-metal contaminated groundwater“.

*Zahvaljujem dr. sc. Marinu Ugrini na mentorstvu i pomoći te stručnom
vođenju kroz proces izrade završnog rada.*

Melita Petrić

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti uzorke prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita, apatita i koncentriranog apatita.
2. Pripremiti vodenu otopinu cinka zadane početne koncentracije 10,1075 mmol/L.
3. Provesti proces sorpcije iona cinka na zadanim sorbentima i odrediti ravnotežne koncentracije iona cinka nakon provedene sorpcije.
4. Pripremiti ultračistu vodu te namjestiti pH vrijednost na 2,94 i 6,46.
5. Provesti proces desorpcije iona cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri pH 2,94 i 6,46 te odrediti ravnotežne desorbirane koncentracije iona cinka nakon provedene desorpcije.
6. Izračunati količinu vezanog cinka po gramu sorbenta, q_e , učinkovitost procesa sorpcije, α te koeficijente raspodjele i koeficijente zadržavanja iona cinka za sve sorbente.
7. Izračunati količinu desorbiranog cinka po gramu sorbenta, q_{des} i učinkovitost procesa desorpcije, α_{des} .
8. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o primjenjivosti pojedinog sorbenta kao materijala za PRB.

SAŽETAK

U ovom radu je ispitana mogućnost primjene prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita, apatita i koncentriranog apatita kao potencijalnih materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje iona cinka iz onečišćenih podzemnih voda. Šaržnim postupkom je provedeno zasićivanje sorbenata s ionima cinka te desorpcija iona cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vode pH vrijednosti 2,94 i 6,46. Rezultati ukazuju na sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima cinka: bentonit > FeZ > PZ > apatit > konc. apatit > kaolin. Izračunati koeficijenti raspodjele i koeficijenti zadržavanja na ispitivanim sorbentima potvrdili su rezultate sorpcijskih eksperimenata. Utvrđeno je da svi ispitivani sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod pH=3, jer dolazi do desorpcije iona cinka. Pri pH₀=6,46 bentonit i FeZ predstavljaju potencijalne materijale za PRB budući da su pokazali najveću selektivnost prema ionima cinka i ne dolazi do njihove desorpcije.

Ključne riječi: prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit, koncentrirani apatit, cink, permeabilna reaktivna barijera

SUMMARY

In this paper the possibility of application of natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite, kaolin, bentonite, apatite and concentrated apatite as potentials materials for the permeable reactive barrier for zinc removal from contaminated groundwater has been investigated. Saturation of sorbents with zinc ions and desorption of zinc ions from saturated sorbates in ultrapure water solutions at pH 2.94 and 6.46 has been performed. The results indicate the following sequence selectivity of sorbent toward zinc ions: bentonite > FeZ > PZ > apatite > conc. apatit > kaolin. Calculated distribution and retention coefficients on the investigated sorbents confirmed the results of sorption experiments. It has been found that all tested sorbents can not be used as materials for PRB below pH=3 due to desorption of zinc ions. At weak acidic and neutral conditions, bentonite and FeZ represent potential PRB materials since they showed the highest selectivity towards zinc ions and their desorption did not occur.

Keywords: natural zeolites, Fe(III)-modified zeolites, kaolin, bentonite, apatite, concentrated apatite, zinc, permeable reactive barrier

SADRŽAJ

UVOD	1
1.OPĆI DIO	2
1.1. Voda i njen značaj za život na Zemlji	3
1.1.1. Izvori onečišćenja i putovi migracije onečišćivala u podzemnim vodama.....	8
1.2. Metode remedijacije podzemnih voda	12
1.2.1. <i>In situ</i> metode remedijacije.....	12
1.2.2. <i>Ex situ</i> metode remedijacije.....	14
1.3. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere	15
1.3.1. Materijali za permeabilnu reaktivnu barijeru.....	16
1.3.1.1. Gline.....	16
1.3.1.2. Apatit.....	18
1.3.1.3. Prirodni zeoliti.....	18
1.4. Teški metali i njihov utjecaj na ekosustav	21
1.4.1. Cink.....	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
2.1. Priprava uzoraka	24
2.2. Zasićivanje sorbenata s ionima cinka	26
2.2.1. Priprava vodene otopine cinka.....	26
2.2.1.1. Određivanje koncentracije cinka metodom kompleksometrijske titracije.....	27
2.2.2. Provedba zasićivanja sorbenata s ionima cinka.....	29
2.3. Desorpcija cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi	30
2.4. Određivanje gustoće i poroznosti sloja sorbenta	30
3. REZULTATI	32
4. RASPRAVA	37
4.1. Analiza rezultata zasićivanja sorbenata s ionima cinka	38
4.1.1. Izračun koeficijenata zadržavanja i koeficijenata raspodjele.....	42
4.2. Analiza rezultata desorpcije cinka iz cinkom zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi	44
5. ZAKLJUČAK	47
6. LITERATURA	49

UVOD

Voda je osnova svih životnih oblika, ekosustava, ljudskog društva i njegovih aktivnosti. Premda sačinjava 70% površine Zemlje, manje od 1% je dostupno za vodoopskrbu. Najčešći vodozahvati su izvorišta rijeka i podzemne vode. Izvorišta vode za piće u svijetu su ograničena budući da se proteklih desetljeća, u cijelom svijetu događaju intenzivne antropogene i klimatske promjene koje utječu na hidrološki ciklus, a time i na kakvoću vode za vodoopskrbu. Stoga je potreba za zaštitom vodnih resursa od različitih onečišćivala od velikog značaja. Najčešća onečišćivala su teški metali koji se upotrebljavaju u industriji, a smatraju se vrlo toksičnim za sve žive organizme. Upravo iz ovih razloga je nužna remedijacija onečišćenih voda, odnosno sprječavanje onečišćenja vodnih resursa. Remedijacija se provodi primjenom različitih *in situ* i *ex situ* metoda. Među *in situ* metodama, u ovom radu ćemo nešto više reći o metodi permeabilne reaktivne barijere (PRB). Barijera se postavlja ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja onečišćene podzemne vode. Prolaskom onečišćene vode kroz barijeru, procesima sorpcije, biodegradacije, kemijskog taloženja, oksidacije ili redukcije uklanjaju se onečišćenja. Materijali kojima se puni barijera trebali bi imati relativno veliku sposobnost uklanjanja onečišćujućih tvari uz ekonomski opravdanu primjenu i ekološku prihvatljivost.

U ovom radu je ispitana mogućnost primjene različitih „low-cost“ sorbenata (prirodni zeolit, željezo(III) modificirani zeolit, bentonit, apatit, koncentrirani apatit) kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje iona cinka iz onečišćenih podzemnih voda.

1. OPČI DIO

1.1. Voda i njen značaj za život na Zemlji

Voda predstavlja jedan od osnovnih elemenata ekosustava i jedina je tvar koja postoji u prirodi u sva tri agregatna stanja, kao plin, tekućina i krutina. Iako se ubraja u najjednostavnije kemijske spojeve, neraskidivo je vezana sa svim oblicima života na Zemlji. Najčešće je polarno otapalo u svakodnevnom životu te se koristi za javnu vodoopskrbu, dobivanje energije, industrijsku proizvodnju, navodnjavanje poljoprivrednih površina i dr. Oko 70% Zemljine površine prekriveno je vodom, a toliki je otprilike i udio vode u ljudskom tijelu. Od ukupne vode na Zemlji oko 97,5% je slana voda i nalazi se u morima i oceanima, a 2,5% otpada na slatke vode. Voda se razlikuje od svih drugih prirodnih resursa jer se stalno obnavlja kroz hidrološki ciklus.¹ Na slici 1.1 prikazani su osnovni procesi kruženja vode u hidrološkom ciklusu.

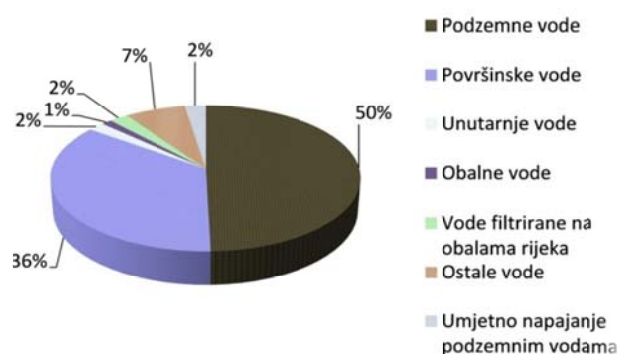


Slika 1.1. Hidrološki ciklus vode.¹

Djelovanjem Sunčevog zračenja voda isparava sa površine oceana, mora, rijeka i jezera. Nastalu vodenu paru vjetrovi odnose u hladnije slojeve atmosfere gdje se kondenzira i u obliku oborina (kiša, snijeg, rosa, magla, inje i tuča) vraća na tlo. Trećina oborinske vode prodire dublje u zemlju i akumulira se kao podzemna voda koja kao izvorska i bunarska ponovno izlazi na površinu, druga trećina ponovno ispari, a posljednja

trećina se potocima i rijekama vraća u more. Oslobođanje vodene pare u atmosferu vrše i biljke transpiracijom, a mali dio vodene pare potječe iz sublimacije leda i snijega.¹

Kao što je već navedeno, podzemne vode su sastavni dio hidrološkog ciklusa vode. Predstavljaju svu vodu koja se nalazi ispod zemljine površine, u pukotinama i prostorima u tlu, pijesku i stijenama. U iznosu od 0,61% od ukupne količine vode na Zemlji, podzemne vode u prosjeku predstavljaju jednu trećinu svježe vode koju ljudi konzumiraju, ali u nekim dijelovima svijeta ovaj postotak može dosegnuti vrijednost i do 100%. U zemljama Europske unije voda za piće se zahvaća iz različitih izvora, a glavni izvori su površinske i podzemne vode iz kojih se dobiva oko 50% (podzemne vode) odnosno 36% (površinske vode) zaliha vode za piće, što je prikazano na slici 1.2.^{2,3}

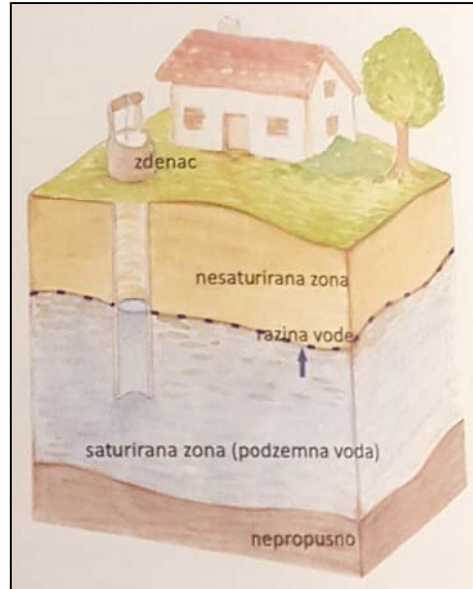


Slika 1.2. Izvori vode za piće u EU-u (2011. - 2013.).³

Podzemne vode su gotovo svugdje prisutne, a kakvoća im je obično vrlo dobra. Činjenica da se podzemne vode pohranjuju u slojevima ispod površine, a ponekad u velikim dubinama, pomaže u zaštiti od onečišćenja i očuvanju njihove kakvoće. Osim toga, podzemne vode su prirodni resursi koje često ne zahtijevaju velike investicije u smislu infrastrukture i obrade, što je često potrebno pri korištenju površinske vode za vodoopskrbu. Najvažnije pri korištenju podzemnih voda je pronaći ravnotežu između uzimanja vode i omogućavanja oporavka razine vodonosnika kako bi se izbjeglo prekomjerno iskorištavanje i njihovo onečišćenje.^{4,5}

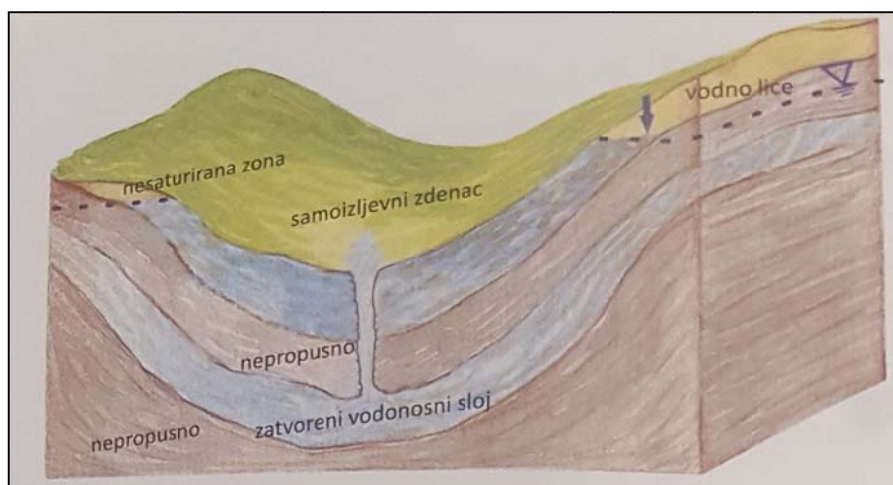
Vodonosnici su podzemne geološke formacije, odnosno slojevi pijeska, šljunka i stijena koji sadrže vodu i kroz koje u prirodnim uvjetima mogu protjecati značajne količine vode. Dijele se na otvorene i zatvorene. Otvoreni vodonosnik je prema gore omeđen vodnom plohom, a prema dolje nepropusnim slojem (Slika 1.3), dok je zatvoreni omeđen slojevima nepropusnog materijala (Slika 1.4). Otvorene vodonosnike karakterizira brzo

protjecanje podzemne vode, brzo obnavljanje putem oborina i procjeđivanjem s površine te značajnije variranje nivoa vodne plohe ovisno o količini oborina, odnosno izmjeni sušnih i kišnih razdoblja.⁶



Slika 1.3. Otvoreni vodonosnik.⁷

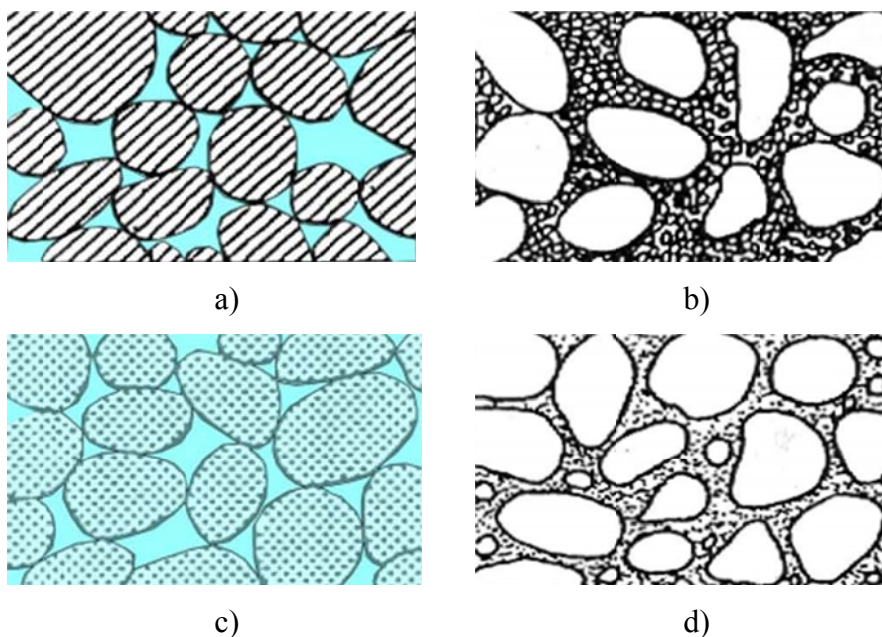
Zatvorene vodonosnike karakteriziraju polupropusni i nepropusni slojevi koji sprječavaju procjeđivanje vode tijekom kišnih razdoblja što uzrokuje sporo kretanje podzemne vode.⁶



Slika 1.4. Zatvoreni vodonosnik.⁷

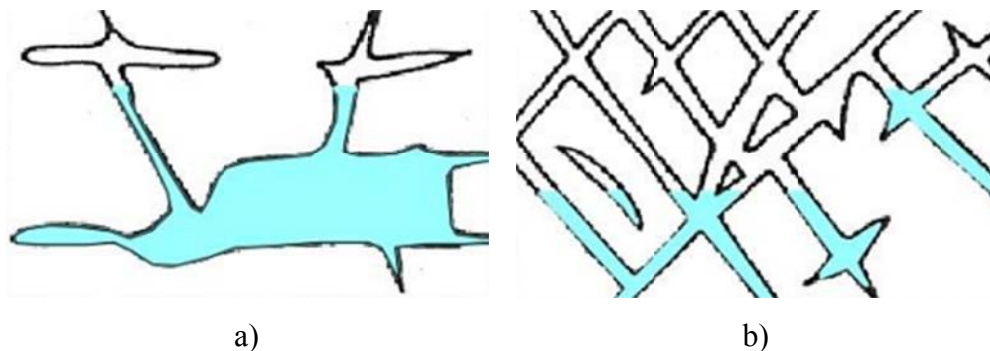
U Republici Hrvatskoj se razlikuju dva osnovna tipa podzemnih vodonosnika: međuzrnski, u aluvijalnom području (područje panonskog bazena) i krški (područje Dinarida).⁸

Međuzrnski vodonosnik karakterizira međuzrnska ili primarna poroznost koja se najčešće javlja kod rastresitih slojeva aluvijalnih sedimenata (šljunak, pijesak, pješčenjak i dr.), a voda ispunjava pore među zrnima, ponekad i unutar zrna.^{6,9} Na slici 1.5 prikazane su vrste međuzrnske poroznosti.



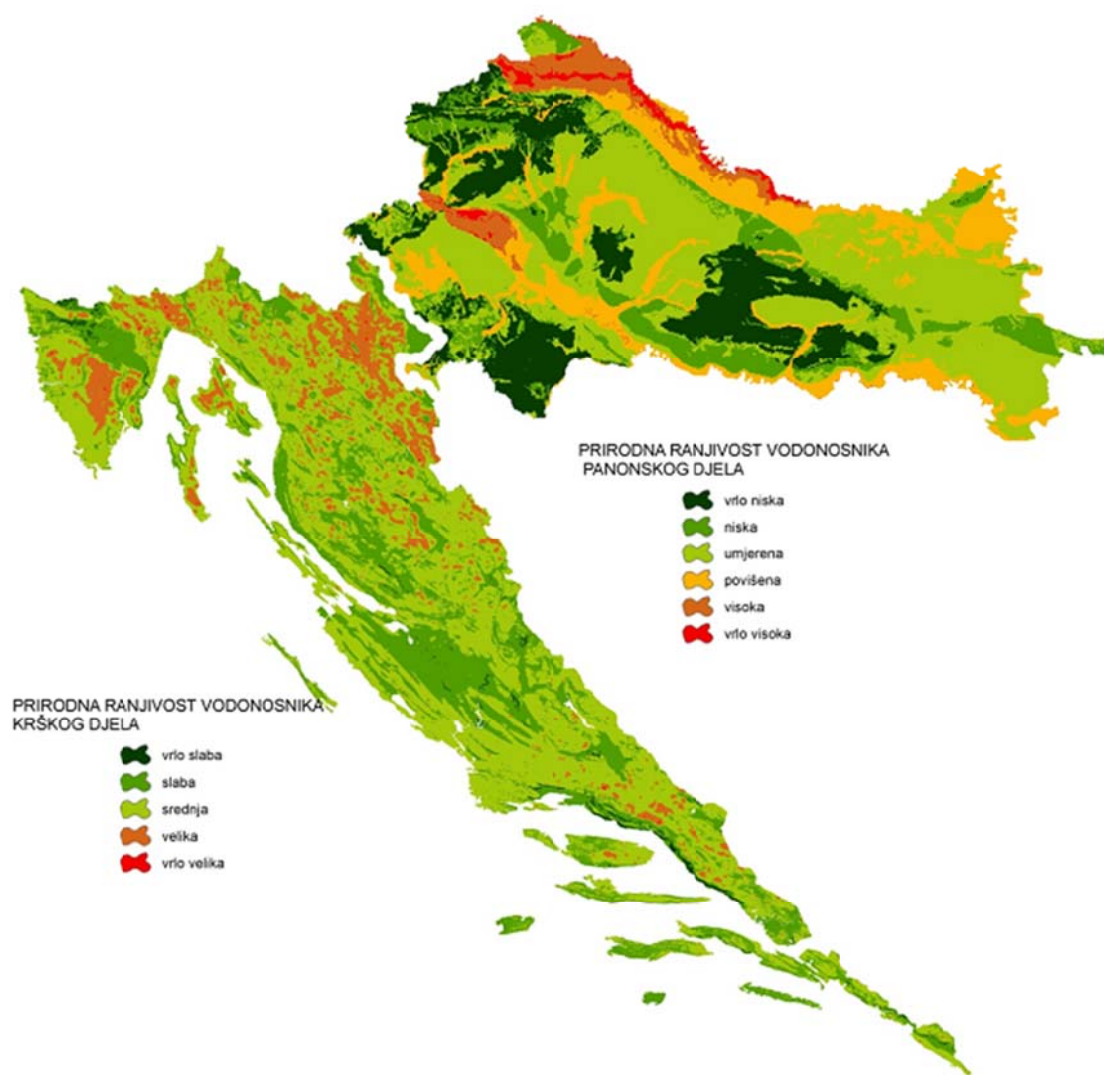
Slika 1.5. Međuzrnska poroznost: a) poroznost dobro posloženog sedimenta; b) poroznost slabo posloženog sedimenta; c) poroznost dobro posloženog sedimenta s poroznim valuticama; d) poroznost dobro posloženog sedimenta s vezivom među zrnima.⁶

Krški vodonosnik obilježava sekundarna ili pukotinsko-disolucijska poroznost karakteristična za sve karbonatne stijene (vapnenac, dolomit) u kojoj voda ispunjava prostor među stjenkama pukotina.^{6,9} Na slici 1.6 prikazane su vrste pukotinske poroznosti.



Slika 1.6. Poroznost krškog vodonosnika: a) pukotinsko-disolucijska poroznost; b) pukotinska poroznost.⁶

Prirodna ranjivost vodonosnika je mjera koja pokazuje s kojom lakoćom voda ulazi u vodonosnik i kreće se kroz njega. Ona ne ovisi o kemijskim karakteristikama onečišćujućih tvari, već o blizini izvora onečišćenja te drugim parametrima koji povećavaju unos specifičnog onečišćenja u vodonosni sloj.¹⁰ Prirodna ranjivost vodonosnika je odvojeno procijenjena za panonsko i krško područje. Panonsko područje je podijeljeno na šest kategorija ranjivosti na temelju sedam hidrogeoloških parametara (dubina do podzemne vode, efektivno procjeđivanje oborina, obilježja zasićene i nezasićene zone vodonosnika, svojstva tla, hidraulička vodljivost vodonosnika i nagib topografske površine). Krško područje je podijeljeno na pet kategorija ranjivosti na temelju sljedećih parametara: geološka građa vodonosnika, stupanj okršenosti, nagib terena i količina oborina. Na slici 1.7 je prikazana podjela vodonosnika po ranjivosti na području Republike Hrvatske.



Slika 1.7. Karta prirodne ranjivosti vodonosnika za Republiku Hrvatsku.¹¹

1.1.1. Izvori onečišćenja i putovi migracije onečišćivala u podzemnim vodama

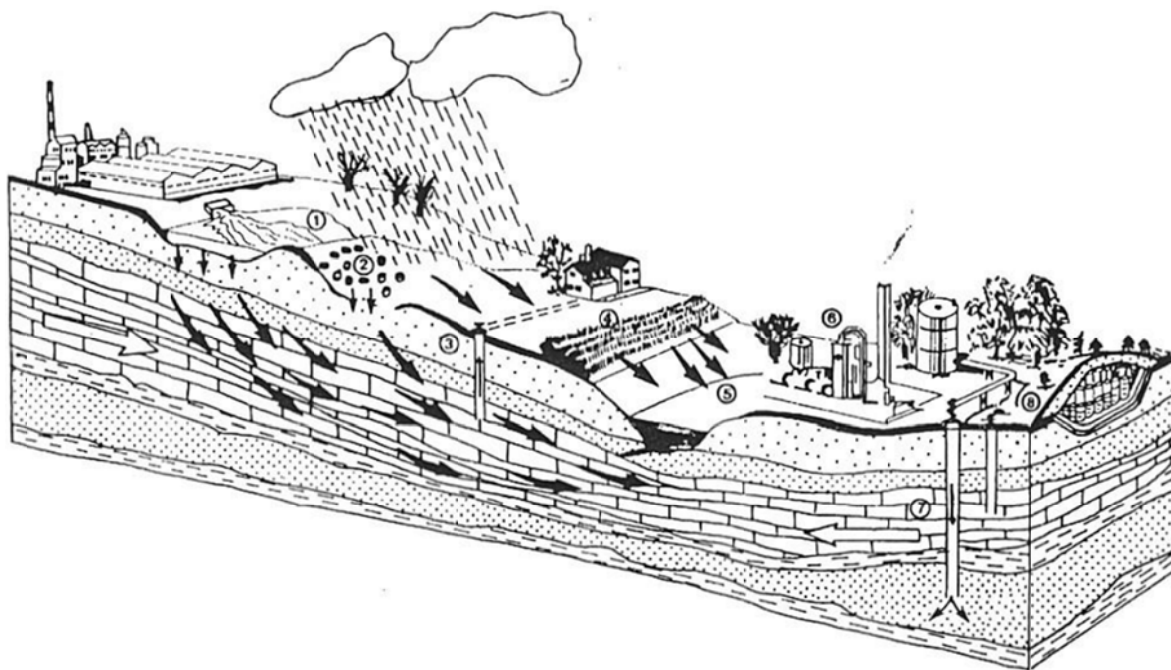
Onečišćenje podzemnih voda je gotovo uvijek rezultat ljudske aktivnosti. U područjima gdje je gustoća naseljenosti velika i ljudska uporaba zemljišta intenzivna, podzemne vode su posebno ranjive.¹²

Onečišćenja i zagađenja podzemnih voda mogu biti mikrobiološkog, fizikalnog, kemijskog i radiološkog porijekla. Najčešći izvori onečišćenja su:¹³

- septičke jame i kanalizacijski sustavi (mikroorganizmi, razna otapala, teški metali, farmaceutski proizvodi itd.)
- odlagališta otpada

- poljoprivredne aktivnosti (pesticidi, herbicidi, nitrati i fosfati iz gnojiva, životinjski otpad itd.)
- industrijske otpadne vode
- isplake pri bušenju
- prometne i industrijske nezgode, naftovodi, atmosferski utjecaji.

Najčešći izvori onečišćenja i putovi migracije onečišćivala prikazani su na slici 1.8.



Slika 1.8. Najčešći izvori onečišćenja i putovi migracije onečišćivala: 1) industrijske otpadne vode; 2) odlagalište otpada; 3) migracija efluenta prema eksploatacijskom zdencu; 4) primjena agrotehničkih kemijskih sredstava; 5) onečišćeni površinski vodotok; 6) prerada i skladištenje nafte; 7) ispuštanje otpadnih voda u podzemlje; 8) odlaganje opasnog industrijskog otpada.⁹

Kretanje onečišćivala ovisi o toku podzemne vode, ali i o fizikalnim i kemijskim procesima koji se odvijaju između onečišćivala, podzemne vode i minerala od kojih se sastoje čestice vodonosnih naslaga. Kretanjem kroz vodonosne slojeve, onečišćujuće tvari se mogu transformirati u manje štetne ili u nove tvari koje su još štetnije, a također mogu prijeći i u pokretljive tvari. Iz tih razloga je poznavanje smjera i vremena kretanja podzemnih voda jako bitno kako bi se utvrdila migracija onečišćujućih tvari.^{9,10}

Migracija onečišćujućih tvari podrazumijeva zakonitosti premještanja tih tvari kroz pore u tlu, pri čemu se razmatraju fizikalne, kemijske, biokemijske, bakteriološke,

radiološke i druge izmjene onečišćujućih tvari između tla i podzemnih voda. Uzajamni odnos onečišćujućih tvari geološkom okolinom očituje se preko procesa koji prate migraciju i koji određuju stupanj onečišćenja u vremenu i prostoru. Glavni procesi koji utječu na migraciju oblaka onečišćenja su advekcija, disperzija i molekulska difuzija.¹⁰

Advekcija

Advekcija je kretanje onečišćujućih tvari uslijed kretanja podzemne vode. Ovisna je o karakteristikama vodonosnika (koeficijent filtracije, efektivna poroznost i hidraulički gradijent) i o brzini toka podzemne vode. Samim time advekcija predstavlja glavni mehanizam koji omogućava kretanje štetnih tvari.¹⁰

Disperzija

Disperzija je drugi važan transportni mehanizam i odnosi se na širenje i miješanje uzrokovano molekulskom difuzijom i promjenama u brzini kretanja vode. Razlikuje se mehanička i hidrodinamička disperzija. Mehanička disperzija je miješanje onečišćene podzemne vode sa čistom uslijed njihova kretanja kroz vodonosnik. Ne ovisi o karakteristikama onečišćujuće tvari, već o karakteristikama vodonosnika, najvećim dijelom o poroznosti. Ona uzrokuje uzdužno, poprečno i okomito širenje onečišćujuće tvari. Hidrodinamička disperzija je zbroj mehaničke disperzije i difuzije te se odnosi na miješanje onečišćujuće tvari sa čistom podzemnom vodom uslijed njihova kretanja. Ovisi o karakteristikama vodonosnika, a zbog uključenja difuzije i o kemijskim karakteristikama onečišćujuće tvari.^{10,14}

Difuzija

Difuzija predstavlja kretanje onečišćujuće tvari uslijed razlike u koncentracijama pri čemu dolazi do prijenosa tvari iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije. Osim u slabo propusnim slojevima s malim brzinama kretanja podzemne vode, difuzija je zanemariva u odnosu na advekciju i disperziju. Difuzija je ovisna o karakteristikama vodonosnika (poroznosti) te o kemijskim karakteristikama onečišćujuće tvari, a neovisna je o kretanju podzemne vode jer se događa i kod relativnog mirovanja ukoliko postoji dovoljna razlika u koncentraciji. Njen učinak je smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari u više propusnom sloju, uz istovremeni prijenos onečišćujuće tvari u pore rastresitih stijena gdje može ostati zarobljena u relativno dugom vremenskom razdoblju.¹⁰

Osim navedenih procesa, na migraciju tvari podzemnom vodom mogu utjecati i sorpcijski procesi te kemijsko taloženje, radioaktivno raspadanje i ostali fizikalni, kemijski i biološki procesi.¹⁰

Sorpcija

Sorpcija je proces koji uključuje i adsorpciju i ionsku izmjenu, a predstavlja reakciju između poroznog materijala vodonosnika (sorbenta) i onečišćujuće tvari. Sorbirana onečišćujuća tvar ne mijenja kemijske karakteristike i njena ukupna masa u vodonosniku ostaje konstantna. Promjenom nekih uvjeta, npr. pH u vodonosniku, sorbirana onečišćujuća tvar može napustiti sorbent i nastaviti kretanje podzemnom vodom. Učinkovitost sorpcije ovisi o karakteristikama sorbenta, vremenu sorpcije, pH vrijednosti medija te o vrsti onečišćujuće tvari koja se sorbira. Sorpcijom na porozni materijal vodonosnika smanjuje se brzina kretanja te uklanja dio onečišćujućih tvari iz podzemne vode. Učinak sorpcije kvantitativno se izražava preko koeficijenta zadržavanja (R_d) i koeficijenta raspodjele (K_d)^{10,15}.

Koeficijent raspodjele je omjer količine vezane onečišćujuće tvari na sorbentu i ravnotežne koncentracije onečišćujuće tvari u vodnom mediju:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} = \frac{(c_o - c_e)}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (1-1)$$

gdje je:

K_d - koeficijent raspodjele, L/g

q_e - količina vezane onečišćujuće tvari po gramu sorbenta, mmol/g

c_o - početna koncentracija onečišćujuće tvari, mmol/L

c_e - ravnotežna koncentracija onečišćujuće tvari, mmol/L

V - volumen, L

m - masa, g.

Veća vrijednost K_d koeficijenta ukazuje na veći stupanj sorpcije onečišćujuće tvari. Vrijednost K_d je ovisna o koncentraciji onečišćujuće tvari i s porastom koncentracije vrijednost K_d opada što ukazuje na mogućnost nepotpune remedijacije nekog područja.

Koeficijent zadržavanja je bezdimenzijska veličina koja pokazuje koliko je puta brzina kretanja onečišćujuće tvari otopljene u vodi manja od brzine kretanja vode, a izražava se:

$$R_d = 1 + \left(\frac{\rho}{\varepsilon} \cdot K_d \right) \cdot 1000 \quad (1-2)$$

gdje je:

R_d - koeficijent zadržavanja, -

ρ - gustoća sloja sorbenta koja uključuje čvrste čestice, pore i fluid, g/cm³

ε - poroznost sloja sorbenta, -.

Iz izraza se uočava da je vrijednost R_d proporcionalna s ρ i K_d a obrnuto proporcionalna s ε .

1.2. Metode remedijacije podzemnih voda

Svrha metoda remedijacije je pročišćavanje onečišćenog okoliša (podzemnih voda i tla) ili sprječavanje njihova onečišćenja. Mogu se klasificirati kao *in situ* i *ex situ* metode. *In situ* metode remedijacije podrazumijevaju sanaciju na izvoru onečišćenja, a *ex situ* metode sanaciju na bližim ili udaljenijim mjestima od izvora onečišćenja. U praksi se zbog jednostavnije izvedbe i veće isplativosti češće koriste *in situ* metode remedijacije.

1.2.1. *In situ* metode remedijacije

Prednosti ovih metoda u odnosu na *ex situ* metode su niži troškovi, ukupno uklanjanje onečišćenja i niži faktor rizika za one koji ga okružuju¹⁶. Najčešće korištene metode remedijacije *in situ* su:¹⁰

Pumpanje i tretiranje (eng. Pump and treat) je najčešće primjenjivana metoda za pročišćavanje podzemnih voda u svijetu kojom se voda iz vodonosnika ispumpa i pročisti prije nego se vrati u recipijent. Nije u potpunosti *in situ* jer se onečišćena voda uglavnom tretira na površini terena, ali zbog direktnog uklanjanja onečišćujućih tvari na mjestu onečišćenja, ipak je uvrštena u *in situ* metode.

Ekstrakcija plinovitih tvari iz tla (eng. Soil vapor extraction) je metoda kojom se iz tla ekstrahiraju lako isparljive onečišćujuće tvari. Primjenjuje se vakuum sustav preko bunara kako bi se izazvao kontrolirani protok zraka i kako bi se onečišćujuće tvari dovele do površine u obliku plinova i pare.

Zračno raspršivanje i bioraspršivanje (eng. Air sparging and biosparging) je metoda koja uključuje proces injektiranja i raspršivanja zraka ispod razine vodonosnika u kojem mjehurići zraka nose onečišćujuće tvari do ekstrakcijskog sustava uz istovremenu aeraciju podzemne vode.

Bioventilacija (eng. Bioventing) je metoda aeracije hidrogeološke okoline s ciljem stimulacije mikrobioloških aktivnosti. Metoda je vrlo učinkovita, pogotovo na mjestima s ostacima naftnih goriva.

Metoda ispiranja/skidanja vrelom vodom ili parom (eng. Hot water or steam flushing/stripping) je metoda utiskivanja vrele vode ili pare u vodonosnik preko injekcijskog bunara kako bi se kontrolirala migracija onečišćujućih tvari, a isparljive i poluisparljive onečišćujuće tvari prevele u plinovito stanje.

Metoda usmjerenog bušenja (eng. Directional wells) obično se koristi za izradu horizontalnih i kosih bunara u svrhu dostizanja onečišćenja koja nisu dostupna pri vertikalnom bušenju te u cilju unaprjeđenja drugih *in situ* metoda.

Metoda permeabilnih reaktivnih barijera (eng. Permeable reactive barrier) je metoda postavljanja barijere ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode s ciljem pročišćavanja onečišćene podzemne vode.

Kemijska oksidacija na mjestu (eng. In situ chemical oxidation) je metoda ubacivanja oksidirajućih tvari u onečišćeni vodonosnik u svrhu mineralizacije ili transformacije onečišćujućih tvari. Najčešće korišteni oksidansi su vodikov peroksid, ozon, permanganati i dr.

Metoda učvršćivanja/stabilizacije (eng. Solidification/Stabilization) je metoda koja smanjuje pokretljivost onečišćujućih tvari na način da ih imobilizira u okolini u kojoj se nalaze.

Biopovećanje - bioumnožavanje (eng. Bioaugmentation) je metoda u kojoj se dodaju kulture mikroorganizama onečišćenoj podzemnoj vodi pri čemu se onečišćujuće tvari prevode u manje štetne ili netoksične tvari.

1.2.2. *Ex situ* metode remedijacije

Ex situ metode mogu biti brže, lakše kontrolirane i korištene za sanaciju šireg raspona onečišćenja nego *in situ* metode.¹⁷ Jedne od najvažnijih su:¹⁰

Filtracija (eng. Filtration) je metoda razdvajanja tekuće od krute faze pomoću poroznog materijala.

Bioreaktori (eng. Bioreactors) podrazumijevaju obradu podzemne vode u bioreaktorima.

Ionska izmjena (eng. Ion exchange) predstavlja izmjenu iona onečišćujućih tvari s ionima ionskog izmjenjivača.

Taloženje (eng. Precipitation) podrazumijeva izdvajanje neke komponente iz otopine u obliku teško topljive soli dodatkom taložnog sredstva.

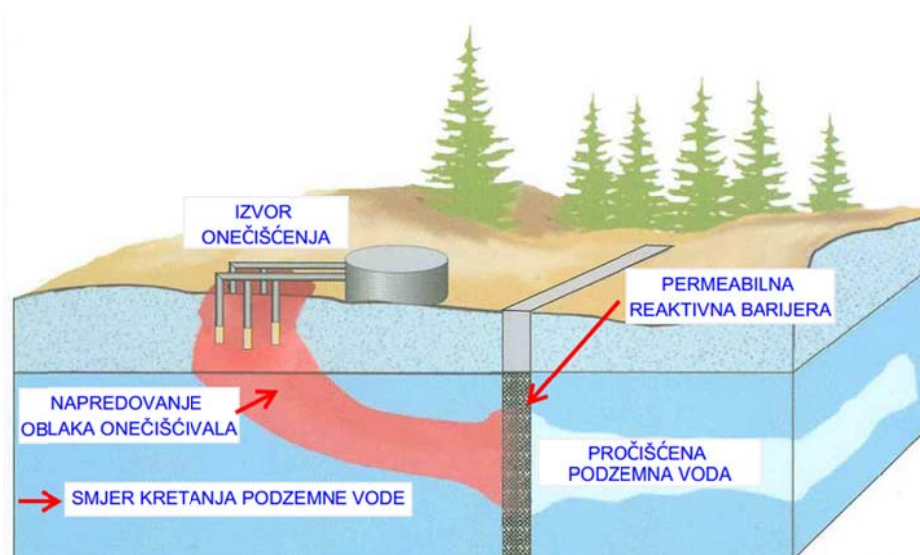
Oksidacija ultraljubičastim zrakama (eng. UV oxidation) je metoda uklanjanja onečišćujućih tvari oksidacijom UV zrakama.

Adsorpcija tekuće faze ugljenom (eng. Liquid phase carbon) je metoda kojom se vrši adsorpcija onečišćujuće tvari na ugljenu.

Prirodno smanjenje (eng. Natural attenuation) predstavlja razne fizikalne, kemijske ili biološke procese koji bez ljudske intervencije dovode do smanjenja onečišćenja u tlu i podzemnim vodama.

1.3. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere

Permeabilna reaktivna barijera (slika 1.9) je *in situ* metoda remedijacije koja predstavlja pregradu postavljenu ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode.



Slika 1.9. Prikaz izvedbe *in situ* metode remedijacije primjenom permeabilne reaktivne barijere.¹⁸

Barijera je vodopropusna, odnosno napunjena je materijalima s aktivnom poroznošću koja omogućava podzemnoj vodi da protječe kroz nju, bez remećenja njenog prirodnog toka. Reaktivni materijal u barijeri prevodi onečišćujuće tvari u netoksične ili nepokretne vrste. Izbor reaktivnog materijala ovisi o vrsti i stupnju onečišćenja podzemne vode pa se s obzirom na to remedijacija odvija kroz tri osnovna kemijska procesa:¹⁰

- sorpcija – vezivanje onečišćujuće tvari na površini zrna ili u strukturi materijala kojim je ispunjena barijera (npr. zeolit, aktivni ugljen, gline)
- taloženje – otopljene onečišćujuće tvari u podzemnoj vodi se prevode u talog, pri čemu ostaju vezane u barijeri i ne ulaze u sastav podzemne vode (npr. vapnenac)
- degradacija – razgradnja onečišćujuće tvari u manje toksičan ili netoksičan oblik.

Permeabilna reaktivna barijera se gradi kopanjem dugačkog i uskog kanala ispod površine zemlje koji se puni reaktivnim materijalima kao što su granule željeza, ugljen,

vapnenac, organski materijali itd. Također, materijali se mogu pomiješati s pijeskom kako bi barijera bila više propusna. Neke od prednosti uporabe permeabilne reaktivne barijere su isplativost, niži operativni troškovi, nema potrebe za opskrbom električnom energijom, dugoročno rješenje za sanaciju širokog raspona onečišćenja podzemnih voda te mogućnost zamjene lako dostupnih reaktivnih materijala. Nedostaci su: stalna kontrola pH vrijednosti jer porastom pH se smanjuje brzina reakcije i može doći do smanjenja efikasnosti, biorazgradnja može smanjiti površine pora pri čime se smanjuje propusnost barijere, životni vijek se može smanjiti zbog nenamjernog taloženja sastojaka u vodi te potencijalna inertnost raspoloživog barijernog materijala prema nekim onečišćujućim tvarima.¹⁰

1.3.1. Materijali za permeabilnu reaktivnu barijeru

Reaktivni barijerni materijali zadržavaju onečišćujuće tvari ili ih prevode u manje opasne tvari. Na djelotvornost permeabilne reaktivne barijere utječe pravilan odabir reaktivnog materijala i njegova kvaliteta. Čimbenici koji odlučuju koji reaktivni materijal će se upotrijebiti u određenom stanju su: reaktivnost, hidraulički učinak, stabilnost, ekološka prihvatljivost, dostupnost i cijena.¹⁹ Danas se istražuju tzv. *low-cost* sorbenti koji su ekonomski prihvatljiviji i lako dostupni materijali za PRB te pokazuju iznimnu sposobnost uklanjanja teških metala iz onečišćenih podzemnih voda. To su najčešće prirodni materijali koji su dostupni u velikim količinama ili neki otpadni proizvodi iz industrijskih ili poljoprivrednih djelatnosti. Zbog niske cijene, nakon što se ovi materijali zasite s onečišćujućim tvarima, mogu se ukloniti bez uporabe skupe regeneracije.²⁰ Također, modifikacija sorbenata može poboljšati sposobnost sorpcije.

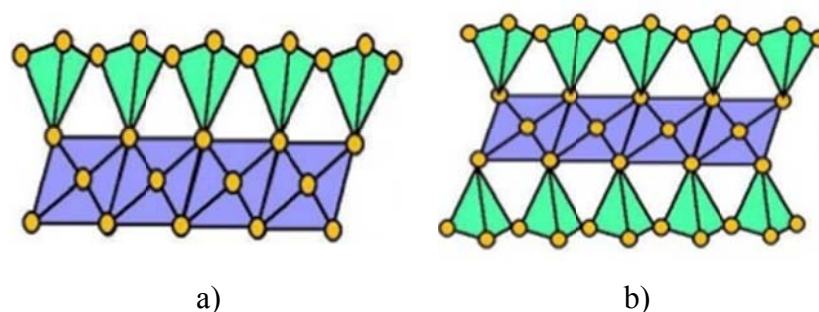
Najčešće korišteni sorbenti su: lignin, hitin, kora ili taninom bogati materijali, zeolit, mrtva biomasa, gline, pijesak obložen željezovim oksidom, modificirana vuna i pamuk, mahovina itd.

1.3.1.1. Gline

Gline su vrste sedimentnog tla nastale raspadanjem različitih magmatskih i silikatnih stijena pod djelovanjem atmosferskih i drugih utjecaja. Sastoje se prvenstveno od sitnozrnatih čestica alumosilikata (kaolin, montmorilonit, ilit, klorit, haloizit i dr.) i raznih primjesa kao što su kvarc, humus, ugljen, željezovi, kalcijevi i drugi spojevi.^{21,22}

Gline prema nalazištima dijelimo na primarne i sekundarne. Primarne gline su nastale na mjestu raspadanja minerala te su ostale na mjestu nastanka ili su se malo pomicala pa su često neslojevite. Najvažnije primarne gline su kaolini koje sadrže vrlo malo ili nimalo primjesa. Sekundarne gline su se pomicala pod utjecajem vode, erozije ili vjetra, a nastale su preslojavanjem (pomicanjem) pa su slojevite.^{22,23} Gline su obilno rasprostranjene po Zemljinoj površini te su glavna komponenta gotovo svih sedimentnih stijena. Mala veličina čestica i njihova jedinstvena kristalna struktura daju glinenim materijalima posebna svojstva, a to su sposobnost izmjene kationa, katalitička sposobnost, sposobnost bubrenja i niska propusnost.

Kristali gline imaju dvije osnovne strukturne jedinice - tetraedar, kojeg tvori silicijev atom okružen kisikom i oktaedar kojeg tvori aluminijev atom okružen kisikom. Te dvije jedinice se povezuju plošno u slojeve, koji se međusobno vežu i slažu u osnovni listić.^{24,25} Razlikuju se kaolinit i montmorilonit. Njihove strukturne formule prikazane su na slici 1.10.



Slika 1.10. Strukture minerala gline: a) kaolin sa strukturom tetraedar-oktaedar; b) montmorilonit sa strukturom tetraedar-oktaedar-tetraedar.^{26,27}

Kaolinit je glineni mineral kemijskog sastava $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Prvi put je otkriven u kineskoj pokrajini Kao-ling pa se još naziva i kineskom glinom. Nastao je trošenjem ili hidrotermalnom alteracijom alumosilikata. Građen je od jednog sloja oktaedra i jednog sloja tetraedra koji su međusobno povezani vodikovim vezama. Sposobnost adsorpcije kaolina je mala budući da ima najmanju specifičnu površinu među vrstama glina. Praktički je netopljiv u vodi, kiselinama i lužinama, a karakterizira ga i iznimna otpornost na visoke temperature. Čisti kaolin se upotrebljava u izradi porculana, dok se vrste s primjesama upotrebljavaju kao vatrostalna, ciglarska i lončarska glina. Kao sirovina koristi se i u keramici, medicini, kozmetici itd.^{23,25,28}

Montmorilonit je mineral filosilikat koji se ubraja u skupinu smektita. Opća kemijska formula mu je: $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dobio je naziv prema francuskom gradu Montmorillon gdje je bilo jedno od njegovih prvih nalazišta. Građen je od dva sloja SiO_4^- tetraedra između kojih se nalazi sloj Al-oktaedra. Jedan dio silicija često je zamijenjen fosforom ili aluminijem, a dio aluminijski s Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ili Li^+ . Zbog tih zamjena je oslabljena veza između troslojnih paketa i rešetka je neutralna. Kao posljedica toga, prostori između slojeva oktaedara i tetraedara su slobodni i mogu adsorbirati i apsorbirati različitu količinu vode i izmjenjivih iona. Karakterizira ga velika specifična površina i jako bubrenje u kontaktu s vodom. Zbog svojih svojstava se koristi u građevinarstvu, naftnoj industriji, za molekulske filtre itd.^{21,29} Bentonit je vrsta gline koja se sastoji od više minerala od kojih je najvažniji montmorilonit. Naziv je dobio po utvrdi Ford Benton u SAD-u, gdje je prvi put i pronađen. Može biti u obliku praha ili kao granulirani natrijev, kalcijev ili kombinirani bentonit. Ima izvrsna adsorpcijska i elektrostatička svojstva. U kontaktu s vodom pokazuje svojstvo tiksotropije, odnosno bubri dajući više ili manje gust gel. Može apsorbirati 12 do 15 puta veću masu vode od same suhe tvari. Zahvaljujući svom negativnom naboju, koristi se kao sredstvo za bistrenje i stabilizaciju u vinarskoj praksi. Upotrebljava se i pri ispiranju bušotina za naftu, u industriji plastičnih masa, stakla, papira, keramike, boje, kozmetike, lijekova itd.^{30,31}

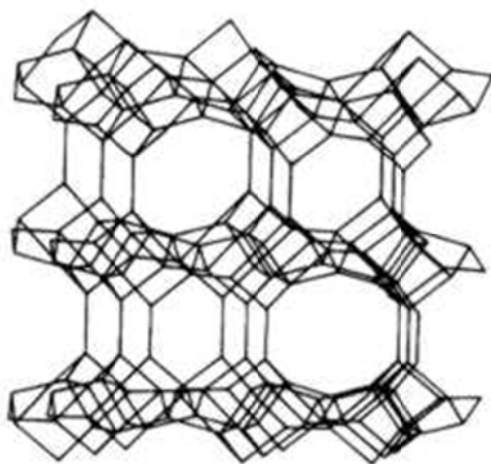
1.3.1.2. Apatit

Apatit je mineral koji pripada grupi bezvodnih fosfata, a često je sporedni mineraloški sastojak glina. Njegova opća kemijska formula je $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$. Kao heksagonalni kristal, široko je rasprostranjen u magmatskim i metamorfnim stijenama, a najviše ga ima u sedimentnim stijenama, fosforitima. Fosforiti predstavljaju polazni materijal u industriji umjetnih gnojiva i izvor su fosfora za kemijsku industriju. Apatit se potencijalno može koristiti u svrhu katalizatora i za dekontaminaciju tla ionima teških metala. Vrlo je tražen i kao kolekcionarski dragi kamen.³²

1.3.1.3. Prirodni zeoliti

Zeoliti ili molekulska sita su prirodni, silicijem bogati minerali koji nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske

nakupine i stijene. To su hidratizirani alumosilikati s trodimenzionalnom kristalnom strukturom sastavljenom od SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih preko zajedničkih atoma kisika. SiO_4 i AlO_4 tetraedri su primarne strukturne jedinice koje međusobnim povezivanjem tvore dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno-mrežne strukture zeolita.³³ Na slici 1.11. prikazana je struktura klinoptilolita.



Slika 1.11. Struktura klinoptilolita.³⁴

Opća formula zeolita prikazana je jednadžbom (1-3):



gdje je:

M - izmjenjivi kation (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i dr.)

n - naboj kationa M

x, y, z - vrijednosti koje ovise o vrsti zeolita.

Za strukturu zeolita karakteristična je specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Šupljine i kanali u prirodnom zeolitu sadrže vodu. Negativni naboj alumosilikatne strukture posljedica je izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem, neutraliziran je hidratiziranim kationima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} itd.). Za razliku od strukturnih atoma

aluminija i silicija, koji su međusobno vezani kemijskim vezama preko atoma kisika, kationi su sa alumosilikatnom strukturom vezani slabim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost izmjene s kationima iz otopine.^{33,35}

Proces ionske izmjene je reverzibilan, uspostavlja se ravnoteža između krute faze (zeolita) i tekuće faze (otopine) prema reakciji:³³



gdje je:

Z - matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture valencije m (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})

Me^{n+} - metalni kation naboja n.

Također, bitni faktori u uporabi zeolita kao ionskog izmjenjivača su:

- kinetika izmjene
- kapacitet izmjene (količina protuiona koju zeolit može izmijeniti, izražena u mmol/g)
- selektivnost izmjene (svojstvo prema kojem zeolit različite ione iz otopine veže različitom jačinom, a ovisi o tipu zeolita, prirodi izmjenjivih kationa, temperaturi i omjeru Si/Al).

Zeoliti se upotrebljavaju u građevinarstvu, medicini, organskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i drugim industrijama, u obradi otpadnih, pitkih, površinskih i podzemnih voda te kao takvi imaju važno mjesto u znanstvenim istraživanjima i pronalaženju novih mogućnosti njihove primjene.^{36,37,38} U cilju proširenja njihove primjene danas se istražuju različite metode modifikacije da bi se dobili materijali većeg kapaciteta od polaznog materijala. Modifikacija se najčešće izvodi s anorganskim solima poput $Fe(NO_3)_3$, $FeCl_3$, $MnCl_2$ i $NaCl$. Željezovi, manganovi i aluminijski oksidi imaju veliku specifičnu površinu i veliki afinitet prema ionima metala. Međutim, oni su dostupni isključivo u praškastom obliku i njihovom primjenom u tehnologijama obrade vode nastaju problemi prilikom separacije zbog stvaranja gelova i taloga. Posebnu pozornost zauzima kemijska modifikacija prirodnog zeolita sa željezovim(III) solima, koja je pokazala značajan porast učinkovitosti uklanjanja teških metala u odnosu na prirodni zeolit. Modifikacijom sa željezovim(III) solima dolazi do formiranja Fe-oksidne faze na vanjskoj i unutrašnjoj

površini zeolita koja povećava broj aktivnih mjesta dostupnih za sorpciju zbog prisustva Fe-OH aktivnih grupa. Za razliku od prirodnih zeolita koji imaju afinitet isključivo prema kationima, modificirani zeoliti pokazuju sklonost vezivanju kationa i aniona. Očito je da se modifikacijom mijenjaju svojstva zeolita, a kapacitet modificiranog zeolita se povećava u odnosu na polazni uzorak.³⁹

1.5. Teški metali i njihov utjecaj na ekosustav

Industrijalizacija i urbanizacija dovele su do pojačanog onečišćenja biosfere, što predstavlja opasnost za površinske i podzemne vode budući da njihovo onečišćenje znatno utječe na cjelokupnu biološku zajednicu. Među onečišćivalima se ističu teški metali. Iako postoje mnogi izvori teških metala, neki industrijski sektori danas daju najveći doprinos većini onečišćenja okoliša teškim metalima, a među njih se ubraja sektor industrije metalne finalizacije (galvanizacije). Glavna onečišćivala tog sektora su tekući efluenti s relativno niskim, ali vrlo štetnim koncentracijama, većinom Ni, Cr, Cu, Cd i Zn. Teški metali su veoma postojani, tako da cjelokupan iznos njihovih emisija iz prirode i tehnoloških aktivnosti čovjeka dopijeva u tlo i vodu. Zbog svoje postojanosti, visoke otrovnosti i sklonosti akumuliranju u ekosustavu, jako su štetni za žive organizme. Posebno opasni su olovo, živa, kadmij, bakar, cink, nikal i mangan.^{33,40} U ovom radu će se nešto više reći o cinku.

1.5.1. Cink

Cink se veoma rijetko može naći u prirodi kao elementarna tvar. Glavne rude su mu sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO₃). U svim svojim spojevima cink ima stupanj oksidacije +2. Na zraku je prilično stabilan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije pa se iz tog razloga upotrebljava za pocinčavanje željeza. Drugo važno područje primjene su legure (mjed), a upotrebljava se i pri izradbi galvanskih članaka.⁴¹

Iako su cink i njegovi spojevi jako toksični, on je jedan od esencijalnih elemenata koji je jako bitan za normalnu funkciju organizma i uključen je u velik broj enzimatskih sustava. Tijelu je potreban za rast i razvoj, održavanje jakog imuniteta, proizvodnju proteina i DNA, zacjeljivanje rana te osjećaj mirisa i okusa. Nedostatak cinka javlja se kod

osoba koje nemaju redovitu i pravilnu prehranu i uzrokuje oslabljen imunitet, poremećaj u rastu, mentalne probleme, gubitak apetita, dijareju, lezije na koži ili očima itd. Vrućica metalnih para, također zvana groznicom topljenja bronce ili cinkovom tresavicom, uzrokovana je udisanjem para cinkova oksida u industriji što dovodi do neuroloških oštećenja.⁴²

Svjetska proizvodnja cinka je u porastu, pri čemu cink sve više i ozbiljnije onečišćuje okoliš. Voda onečišćena cinkom dolazi od otpadnih industrijskih voda u rijeke i druge površinske vode. Budući da je cink topljiv u vodi potencijalno je onečišćenje podzemnih voda. Također, cink može povećati kiselost voda. Višak cinka rijedak je u prirodi pa se nalazi samo na kiselim tlima i rudištima i na tlima ispod odlagališta mineralnog otpada. Antropogeni izvori cinka nalaze se u rudarstvu, u obradi metala i tekstila, na odlagalištima, u pirometalurgiji, u kanalizacijskom mulju, pesticidima itd.⁴²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitano je vezivanje cinka na prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit te desorpcija cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $\text{pH}_0=2,94$ i $\text{pH}_0=6,46$.

2.1. Priprava uzoraka

Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. U laboratoriju je usitnjen na veličinu čestica 0,6-0,8 mm. Uzorak je ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih onečišćenja, osušen pri 60°C i pohranjen u eksikator. Ovako pripremljen uzorak označen je s PZ.

Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita, PZ izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljene otopine 0,1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu pri $\text{pH}=3,6$ tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan još jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 mL 4%-tne otopine NaNO_3 te je miješan pri 50°C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran u ultračistoj vodi do negativne reakcije na NO_3^- te miješan još jedan sat s 50 mL 50%-tne otopine etanola pri 50°C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40°C, a potom pohranjen u eksikator i označen s FeZ.

Priprava uzorka kaolina

Uzorak kaolina dobiven je iz postrojenja za proizvodnju kvarcnog pijeska u Rgotini (Srbija). Mineraloška analiza je pokazala da je kaolinit glavna komponenta uz nečistoće kvarc i tinjac.

Priprava uzorka bentonita

Uzorak bentonita potječe iz nalazišta Šipovo u Bosni i Hercegovini. Mineraloška analiza je pokazala da je montmorilonit glavna komponenta uz nečistoće kvarc i kalcit.

Priprava uzorka apatita

Uzorak apatita potječe iz nalazišta Lisina, blizu Bosilegrada u Srbiji. Uzorak je pripremljen ispiranjem i mokrim mljevenjem. Kemijskom analizom je utvrđeno da je udio P_2O_5 u uzorku 17,73%.

Priprava uzorka koncentriranog apatita

Uzorak koncentriranog apatita dobiven je iz uzorka apatita primjenom flotacije, koncentracije i magnetske separacije. Kemijskom analizom je utvrđeno da je udio P_2O_5 u uzorku 36,21%.

Na slici 2.1 prikazani su uzorci korištenih sorbenata.



Slika 2.1. Uzorci korištenih sorbenata.

2.2. Zasićivanje sorbenata s ionima cinka

2.2.1. Priprava vodene otopine cinka

Vodena otopina cinka pripravljena je otapanjem izračunate mase soli $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 2 L. Potrebna masa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soli izračunata je prema formuli (2-1):

$$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot c_0[\text{Zn}] \cdot V_{\text{otopine}} \quad (2-1)$$

gdje je:

$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ - masa soli cinkova(II) nitrata heksahidrata, g

$M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ - molarna masa soli cinkova(II) nitrata heksahidrata, g/mol

$c_0[\text{Zn}]$ - početna množinska koncentracija vodene otopine cinka, mmol/L

V_{otopine} - volumen vodene otopine cinka, L.

Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine cinka

Ako je:

$$c_0[\text{Zn}] = 10,200 \text{ mmol/L}$$

$$V_{\text{otopine}} = 2 \text{ L}$$

$$M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 297,49 \text{ g/mol}$$

slijedi da je:

$$\begin{aligned} m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] &= M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot c_0[\text{Zn}] \cdot V_{\text{otopine}} \\ &= 297,49 \text{ g/mol} \cdot 0,0102 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L} \\ &= 6,0688 \text{ g.} \end{aligned}$$

2.2.1.1. Određivanje koncentracije cinka metodom kompleksometrijske titracije

Određivanje koncentracije cinka metodom kompleksometrijske titracije provodi se pri pH=5-6 uz indikator 3,3-dimetilnaftidin.

Pribor i kemikalije:

- automatska bireta ili automatski titrator (slika 2.2)
- Erlenmayer-ova tikvica
- magnet
- 1% otopina $K_3[Fe(CN)_6]$
- 1 mol/L natrijev acetat
- indikator 3,3-dimetilnaftidin
- 0,005 mol/L EDTA
- ultračista voda.



Slika 2.2. Automatski titrator "Methrom Dozimati".⁴³

Postupak:

5 ml (V_0) otopine uzorka razrijedi se sa 100 mL ultračiste vode, doda se 1 kap 1% otopine $K_3[Fe(CN)_6]$, 3 kapi indikatora 3,3-dimetilnaftidina (otopina se oboji u ružičasto) i 3 mL 1 mol/L otopine natrijeva acetata. Provjeri se pH vrijednost koja mora biti od 5-6. Uzorak se titrira s otopinom EDTA uz stalno miješanje do prijelaza boje iz ružičaste u bezbojnu. Na slici 2.3 prikazan je prijelaz boje u točki ekvivalencije pri kompleksometrijskoj titraciji cinka.



Slika 2.3. Prijelaz boje u točki ekvivalencije pri kompleksometrijskoj titraciji cinka uz indikator 3,3-dimetilnaftidin.

Izračunavanje koncentracije vodene otopine cinka:

$$c_o(\text{Zn}) = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot f_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{V_o}, \text{ mol/L} \quad (2-2)$$

gdje je:

$c_o(\text{Zn})$ - početna množinska koncentracija vodene otopine cinka, mol/L

c_{EDTA} - množinska koncentracija EDTA, mol/L

f_{EDTA} - faktor otopine EDTA

V_{EDTA} - utrošak EDTA za titraciju uzorka vodene otopine cinka, mL

V_o - volumen uzorka vodene otopine cinka, mL.

Primjer proračuna koncentracije otopine cinka:

Ako je:

$$c_{\text{EDTA}} = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$f_{\text{EDTA}} = 0,9557$$

$$V_{\text{EDTA}} = 10,576 \text{ mL}$$

$$V_0 = 5 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} c_0(\text{Zn}) &= \frac{0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9557 \cdot 10,576 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \\ &= 0,0101075 \text{ mol/L} \\ &= 10,108 \text{ mmol/L} \end{aligned}$$

2.2.2. Provedba zasićivanja sorbenata s ionima cinka

Zasićivanje sorbenata provedeno je vodenom otopinom cinka, $c_0(\text{Zn})=10,1075$ mmol/L šaržnim postupkom.

Izvedba eksperimenta: 2,0000 g uzorka miješa se sa 200 mL pripremljene otopine cinka u inkubatorskoj tresilici (slika 2.4) uz brzinu vrtnje 230 - 250 okr/min pri 25°C. Tijek procesa zasićivanja praćen je mjerenjem pH suspenzija u odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-48 h. Nakon provedenog procesa zasićivanja, suspenzije su filtrirane (prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit) odnosno centrifugirane (kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit), a u filtratu odnosno supernatantu su određene koncentracije cinka kompleksometrijski. Zasićeni sorbenti su isprani tri puta u ultračistoj vodi, osušeni pri 40°C i pohranjeni za eksperimente desorpcije.



Slika 2.4. Laboratorijska tresilica "Heidolph unimax 1010".

2.3. Desorpcija cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi

Desorpcija cinka iz zasićenih sorbenata provedena je u ultračistoj vodi pH vrijednosti, $pH_0=2,94$ i $pH_0=6,46$ namještene dodatkom $0,1 \text{ mol/L HNO}_3$ ili $0,1 \text{ mol/L KOH}$.

Izvedba eksperimenta: $0,5000 \text{ g}$ zasićenog sorbenta miješa se sa 50 mL ultračiste vode pH vrijednosti, $pH_0=2,94$ i $pH_0=6,46$ u inkubatorskoj tresilici uz brzinu vrtnje od $230\text{-}250 \text{ okr/min}$ i pri 25°C . Tijek procesa desorpcije praćen je određivanjem pH suspenzija u odabranim vremenima u vremenskom intervalu $0\text{-}24 \text{ h}$. Nakon provedene desorpcije, suspenzije su filtrirane (prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit) odnosno centrifugirane (kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit), a u filtratu odnosno supernatantu su određene koncentracije desorbiranog cinka kompleksometrijski.

2.4. Određivanje gustoće i poroznosti sloja sorbenta

Poroznost sloja sorbenta, ε određuje se temeljem rezultata određivanja gustoće čestice sorbenta, ρ_p i gustoće sloja sorbenta, ρ prema jednadžbi:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_p} \quad (2-3)$$

gdje je:

ε - poroznost sloja sorbenta, -

ρ - gustoća sloja čestice sorbenta, g/cm^3

ρ_p - gustoća čestice sorbenta, g/cm^3 .

Gustoća čestice sorbenta, ρ_p određuje se metodom po Erdmenger-Mannu, a gustoća sloja sorbenta, ρ određuje se iz omjera mase i volumena sloja.

Određivanje gustoće čestice sorbenta s porama, ρ_p

Izvedba eksperimenta: Točno odvagana masa uzorka sorbenta ($m=5,0000 \text{ g}$) kvantitativno se prebaci u piknometar od 50 mL u koji je prethodno uliveno do polovine ukupnog volumena čistog petroleja iz birete od 50 mL . Kako bi se uklonili mjehurići zraka,

piknometar s uzorkom se odzračuje u vakuumu. Nakon toga se nadopuni petrolejom do oznake. Preostali volumen otopine u bireti predstavlja volumen koji zauzima masa od 5,0000 g uzorka sorbenta u piknometru. Prije svakog određivanja izvrši se baždarenje piknometra.

$$\rho_p = \frac{m}{V_{\text{birete}}} \quad (2-4)$$

gdje je:

m - masa sorbenta

V_{birete} - preostali volumen otopine u bireti

Odrađivanje gustoće sloja sorbenta, ρ

Gustoća sloja sorbenta, ρ određuje se iz omjera mase i volumena sloja sorbenta:

$$\rho = \frac{m}{V_s} \quad (2-5)$$

$$V_s = A \cdot H = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot H \quad (2-6)$$

gdje je:

ρ - gustoća sloja sorbenta, g/cm³

m - masa sorbenta

V_s - volumen sloja sorbenta, cm³

A - površina presjeka kolone, cm²

H - visina sloja sorbenta u koloni, cm.

Izvedba eksperimenta: U staklenu kolonu unutrašnjeg promjera 1,3 cm stavi se točno odvagana masa sorbenta i očita se visina sloja H do koje se napunila kolona unošenjem poznate mase sorbenta.

3. REZULTATI

Rezultati određivanja ravnotežne koncentracije, c_e nakon vezivanja cinka na različite sorbente prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Ravnotežne koncentracije, c_e , nakon vezivanja cinka na različite sorbente.

Uzorak	V_0 [mL]	V_1 (EDTA) [mL]	V_2 (EDTA) [mL]	V_3 (EDTA) [mL]	V_{sr} (EDTA) [mL]	$c_e(\text{Zn})$ [mmol/L]
PZ	5	9,546	9,544	9,546	9,545	9,122
FeZ	5	7,322	7,304	7,308	7,311	6,987
Kaolin	5	10,144	10,122	10,128	10,131	9,683
Bentonit	5	4,942	4,832	4,896	4,890	4,673
Apatit	5	9,978	9,928	9,954	9,953	9,512
Konc. apatit	5	10,052	9,948	9,978	9,993	9,550

Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa zasićivanja sorbenata s ionima cinka prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Rezultati promjene pH suspenzija tijekom zasićivanja sorbenata s ionima cinka.

Vrijeme kontakta, [min]	Uzorak					
	PZ	FeZ	Kaolin	Bentonit	Apatit	Konc. apatit
0	6,10	6,10	6,10	6,10	6,10	6,10
60	6,15	6,73	6,21	6,56	6,61	6,78
120	6,21	6,75	6,29	6,68	6,65	6,82
240	6,23	6,77	6,35	6,72	6,68	6,81
360	6,25	6,79	6,43	6,76	6,65	6,82
480	6,29	6,82	6,52	6,79	6,68	6,81
1440	6,29	6,81	6,68	6,82	6,70	6,81
2880	6,29	6,81	6,72	6,82	6,70	6,81

Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa desorpcije cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_0=2,94$ i $pH_0=6,46$. prikazani su u tablici 3.3 i 3.4.

Tablica 3.3. Rezultati promjene pH suspenzija tijekom desorpcije cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_0=2,94$.

Vrijeme kontakta [min]	Uzorak					
	PZ	FeZ	Kaolin	Bentonit	Apatit	Konc. apatit
0	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94
60	3,05	3,26	2,96	4,16	2,99	5,16
120	3,09	4,33	2,96	5,19	3,01	5,42
240	3,14	4,39	2,95	5,53	3,05	5,62
360	3,18	4,46	2,98	5,81	3,11	5,88
480	3,21	4,54	2,97	6,02	3,15	6,15
1440	3,21	4,54	2,97	6,20	3,15	6,15

Tablica 3.4. Rezultati promjene pH suspenzija tijekom desorpcije cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_0=6,46$.

Vrijeme kontakta [min]	Uzorak					
	PZ	FeZ	Kaolin	Bentonit	Apatit	Konc. apatit
0	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46
60	6,53	7,02	6,66	7,09	7,59	8,92
120	6,7	7,33	6,76	7,28	7,64	9,21
240	6,82	7,43	6,95	7,43	7,78	9,39
360	7,01	7,55	7,08	7,51	7,81	9,41
480	7,17	7,60	7,21	7,76	7,91	9,56
1440	7,17	7,60	7,21	7,76	7,91	9,56

Rezultati određivanja desorbirane ravnotežne koncentracije, c_{des} nakon desorpcije cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $\text{pH}_0=2,94$ i $\text{pH}_0=6,46$. prikazani su u tablici 3.5 i 3.6.

Tablica 3.5. Rezultati određivanja koncentracija cinka nakon desorpcije cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $\text{pH}_0=2,94$.

Uzorak	V_0 [mL]	V_1 (EDTA) [mL]	V_2 (EDTA) [mL]	V_3 (EDTA) [mL]	V_{sr} (EDTA) [mL]	$c_{\text{des}}(\text{Zn})$ [mmol/L]
PZ	5	0,452	0,432	0,444	0,443	0,410
FeZ	5	1,806	1,712	1,75	1,756	1,678
Kaolin	5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bentonit	5	1,470	1,464	0,468	1,134	1,084
Apatit	5	0,284	0,288	0,286	0,286	0,273
Konc. apatit	5	0,154	0,104	0,19	0,149	0,143

Tablica 3.6. Rezultati određivanja koncentracija cinka nakon desorpcije cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $\text{pH}_0=6,46$.

Uzorak	V_0 [mL]	V_1 (EDTA) [mL]	V_2 (EDTA) [mL]	V_3 (EDTA) [mL]	V_{sr} (EDTA) [mL]	$c_{\text{des}}(\text{Zn})$ [mmol/L]
PZ	5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeZ	5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Kaolin	5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bentonit	5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Apatit	5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Konc. apatit	5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Rezultati određivanja gustoće sloja sorbenata, gustoće čestica sorbenata s porama te poroznosti sloja prikazani su u tablicama 3.7. - 3.9.

Tablica 3.7. Rezultati određivanja određivanja gustoće sloja sorbenata.

Uzorak	m [g]	H [cm]	ρ [g/cm ³]
PZ	4,0003	4,60	0,6555
FeZ	4,0000	4,60	0,6555
Kaolin	4,0009	3,80	0,7936
Bentonit	4,0004	5,40	0,5584
Apatit	4,0001	2,60	1,1597
Konc. apatit	4,0008	2,60	1,1599

Tablica 3.8. Rezultati određivanja gustoće čestica sorbenata s porama.

Uzorak	m [g]	V_{birete} [mL]	ρ_p [g/cm ³]
PZ	5,0003	2,90	1,7242
FeZ	5,0001	2,90	1,7242
Kaolin	5,0001	2,20	2,2728
Bentonit	5,0001	2,70	1,8522
Apatit	5,0006	2,20	2,2730
Konc. apatit	5,0001	1,90	2,6316

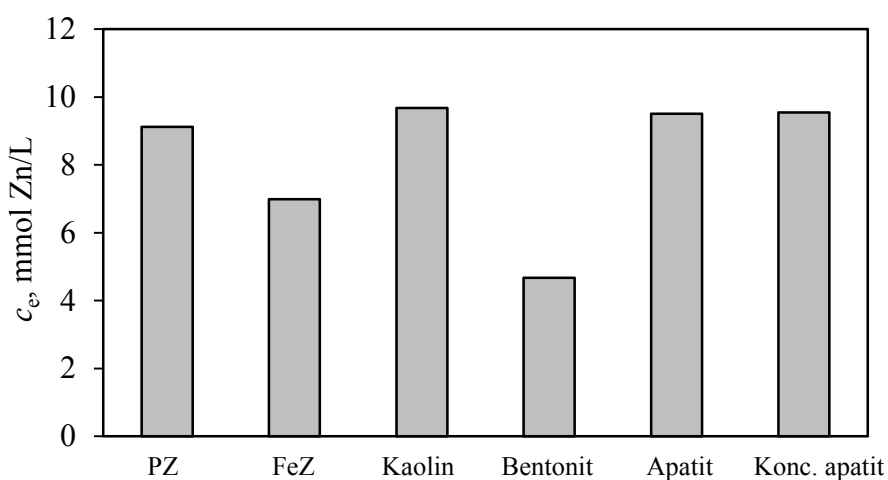
Tablica 3.9. Rezultati određivanja poroznosti sloja sorbenata.

Uzorak	ε [-]
PZ	0,6198
FeZ	0,6198
Kaolin	0,6508
Bentonit	0,6985
Apatit	0,4898
Konc. apatit	0,5593

4. RASPRAVA

4.1. Analiza rezultata zasićivanja sorbenata s ionima cinka

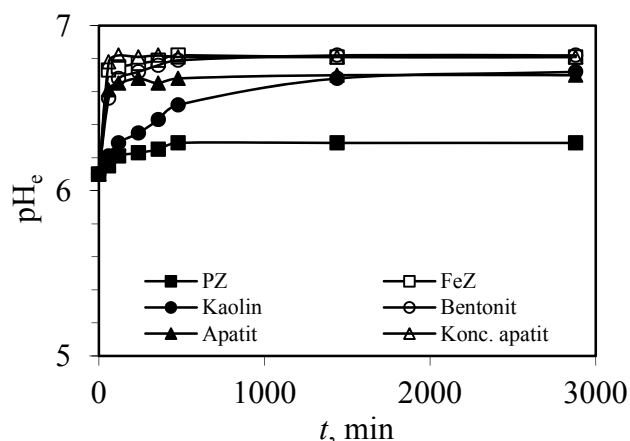
Prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit zasićeni su s vodenom otopinom cinka početne koncentracije, $c_o=10,108$ mmol/L, šaržnim postupkom. Početna koncentracija otopine cinka izabrana je na temelju prethodnih istraživanja koja su pokazala da je FeZ uzorak potpuno zasićen korištenjem otopina iznad 10 mmol Zn/L. Rezultati ravnotežne koncentracije cinka u suspenziji za različite sorbente prikazani su na slici 4.1.



Slika 4.1. Ravnotežne koncentracije cinka u otopini za različite sorbente.

Rezultati ukazuju da tijekom 48 sati kontakta sorbenata s vodenom otopinom iona cinka dolazi do smanjenja koncentracije u odnosu na početnu koncentraciju od 10,1075 mmol/L. Najveći pad koncentracije je primjećen za sorbente FeZ i bentonit. Međutim, ravnotežne koncentracije su jako velike te se takve otopine ne mogu ispustiti u sustav javne odvodnje. Ovako visoke koncentracije se mogu smanjiti uzastopnim ponavljanjem više šaržnih postupaka, zasićivanjem sa sorbentima sve dok se ne spuste ispod MDK vrijednosti propisane Pravilnikom.

Tijek procesa zasićivanja praćen je vremenskim određivanjem pH vrijednosti suspenzija, a rezultati su prikazani na slici 4.2.



Slika 4.2. Vremensko praćenje pH vrijednosti suspenzija tijekom zasićivanja sorbenata ionima cinka.

Iz slike 4.2 se uočava nagli porast pH vrijednosti od $\sim 0,6$ pH jedinica za sorbente FeZ, bentonit, apatit i koncentrirani apatit nakon čega pH vrijednosti lagano rastu do uspostave ravnoteže. Suprotno ponašanje je uočeno za uzorke PZ i kaolin tj. blagi porast pH vrijednosti do uspostave ravnoteže. Prethodna saznanja su pokazala da pH vrijednost može biti i pokazatelj uspostave ravnoteže, odnosno konstantnost ukazuje da je došlo do uspostave ravnoteže. Prema tome, za sve ispitivane sorbente glavina sorpcije se odvija unutar 500 minuta.

Svi sorbenti su pokazali smanjenje početne koncentracije iona cinka ukazujući da je došlo do sorpcije, a također i do porasta pH vrijednosti suspenzija. Međutim za sve sorbente porast pH vrijednosti nije toliko izražen i nalazi se u blago kiselom do neutralnom području. Ovo ukazuje da primjena svih ispitivanih sorbenata neće negativno utjecati na okoliš ako se primjene kao punilo za PRB tijekom vezivanja iona cinka.

Na temelju rezultata ravnotežnih koncentracija cinka u tekućoj fazi, c_e izračunate su količine vezanog cinka po jedinici mase sorbenata, q_e te ravnotežni udjel vezivanja, α_e za različite sorbente prema jednadžbama:

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m}, \text{ mmol/g} \quad (4-1)$$

gdje je:

q_e - ravnotežna količina vezanog cinka po 1 gramu sorbenta, mmol Zn/g

c_o - početna koncentracija cinka u otopini, mmol Zn/L

c_e - ravnotežna koncentracija cinka u otopini, mmol Zn/L

V - volumen otopine, L

m - masa sorbenta, g.

$$\alpha_e = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100, \% \quad (4-2)$$

gdje je:

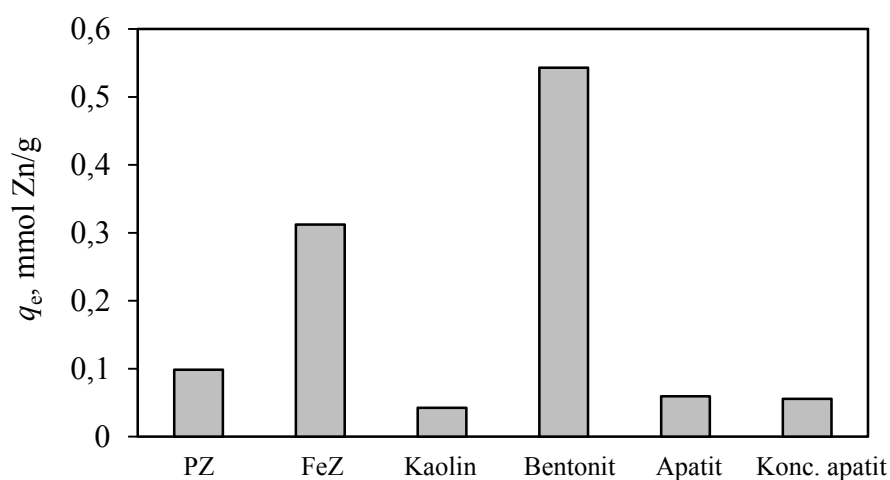
α_e - ravnotežni udio vezivanja, %.

Rezultati ravnotežne količine vezanog cinka po jedinici mase sorbenta, q_e te ravnotežni udjeli vezanja, α_e prikazani su u tablici 4.1.

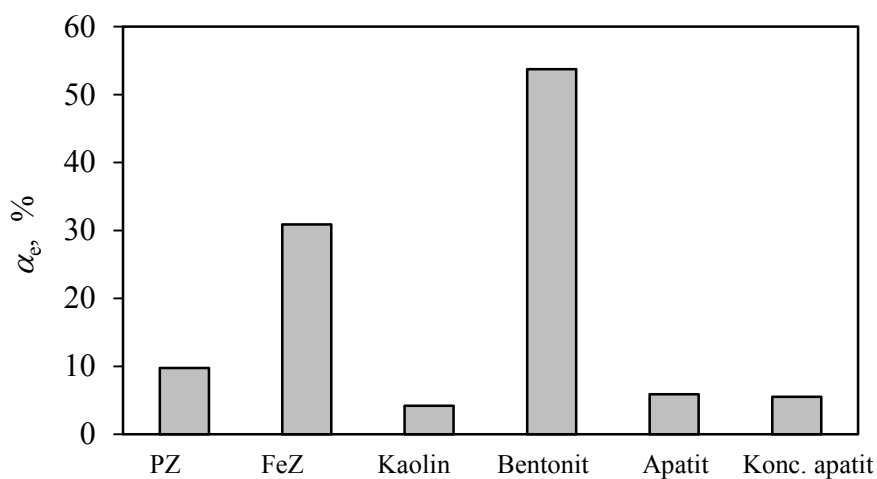
Tablica 4.1. Rezultati q_e i α_e za različite sorbente.

Ime uzorka	q_e [mmol/g]	α [%]
PZ	0,0985	9,75
FeZ	0,3120	30,87
Kaolin	0,0425	4,20
Bentonit	0,5434	53,76
Apatit	0,0595	5,89
Konc. apatit	0,0558	5,52

Na slikama 4.3 i 4.4 prikazane su ravnotežne količine vezanog cinka po jedinici mase sorbenta, q_e te ravnotežni udjeli vezivanja, α_e za različite sorbente.



Slika 4.3. Ravnotežne količine vezanog cinka po jedinici mase sorbenta, q_e za različite sorbente.



Slika 4.4. Ravnotežni udjeli vezivanja, α_e za različite sorbente.

Rezultati pokazuju da najveću sposobnost vezivanja iona cinka pokazuju sorbenti FeZ i bentonit s udjelom vezivanja u iznosu od 30,87% i 53,76% što ih izdvaja kao potencijalne materijale za PRB. Na temelju vrijednosti q_e i α_e može se izvesti sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima cinka: bentonit > FeZ > PZ > apatit > konc. apatit > kaolin.

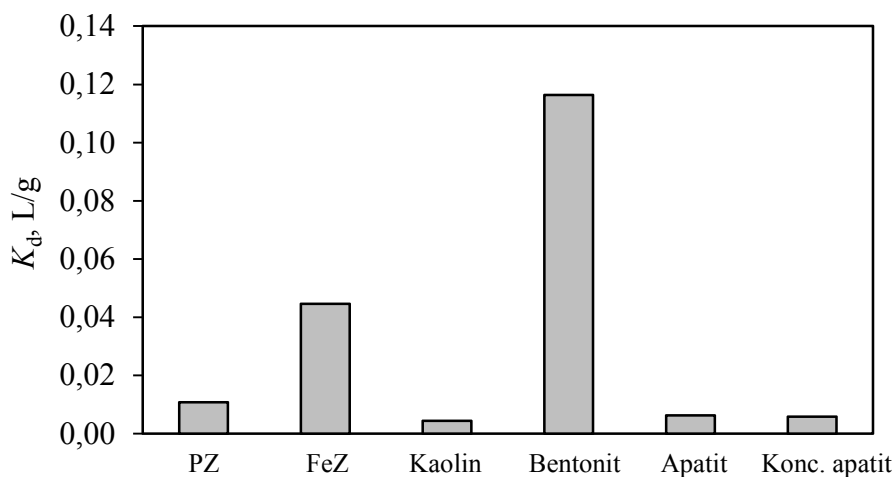
4.1.1. Izračun koeficijenata zadržavanja i koeficijenata raspodjele

Budući da se učinak sorpcije kvantitativno izražava preko koeficijenta raspodjele (K_d) i koeficijenta zadržavanja (R_d), navedeni koeficijenti su izračunati primjenom jednadžbe (1-1) i (1-2) i prikazani u tablici 4.2.

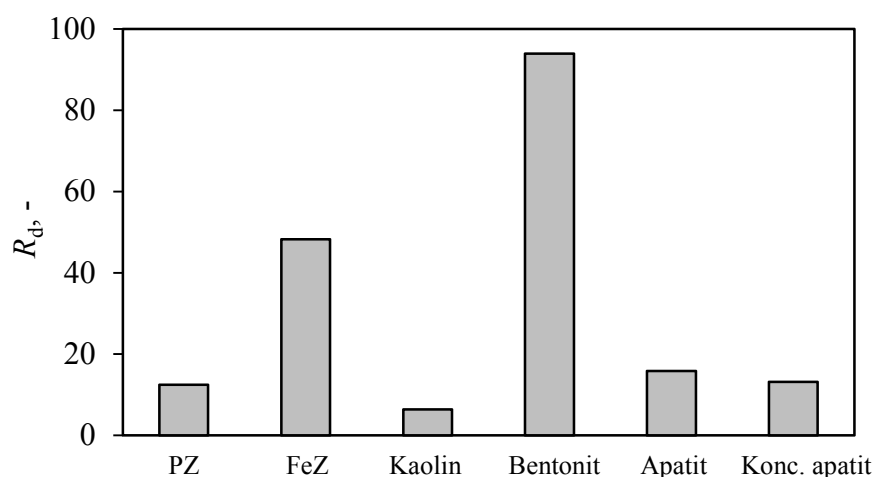
Tablica 4.2. Koeficijenti raspodjele i koeficijenti zadržavanja za različite sorbente.

Uzorak	K_d [L/g]	R_d [-]
PZ	0,0108	12,4192
FeZ	0,0447	48,2180
Kaolin	0,0044	6,3522
Bentonit	0,1163	93,9623
Apatit	0,0063	15,8119
Konc. apatit	0,0058	13,1073

Na slikama 4.5 i 4.6 su prikazani koeficijenta raspodjele i koeficijenti zadržavanja za različite sorbente.



Slika 4.5. Koeficijenti raspodjele za različite sorbente.



Slika 4.6. Koeficijenti zadržavanja za različite sorbente.

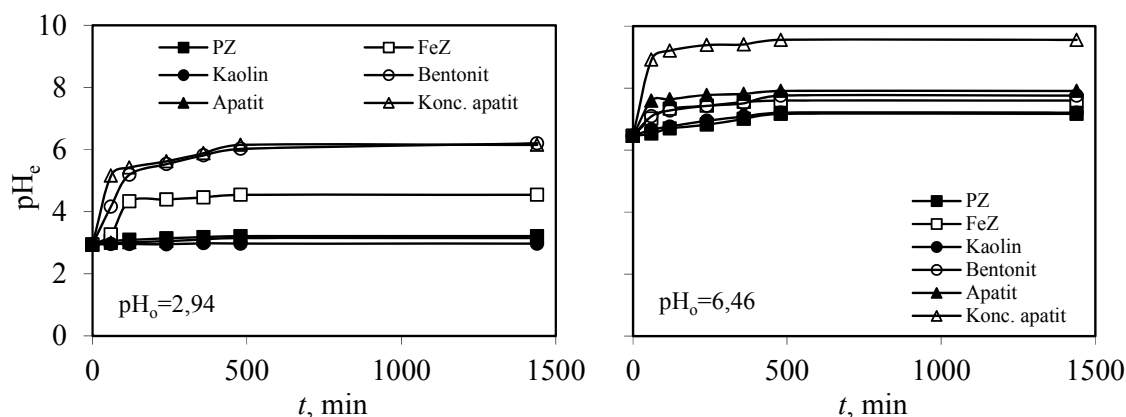
Iz slike 4.5 se uočava da za istu početnu koncentraciju vrijednosti koeficijenta raspodjele opadaju redom: bentonit > FeZ > PZ > apatit > konc. apatit > kaolin. Ovo ukazuje da bentonit pokazuje najveću mogućnost raspodjele iona cinka, a time i sorpcije dok kaolin najmanju.

Koeficijent zadržavanja predstavlja sposobnost materijala, kojim je barijera ispunjena, da zadrži ione cinka. Iz slike 4.6 se uočava da za istu početnu koncentraciju vrijednosti koeficijenta zadržavanja opadaju redom: bentonit > FeZ > apatit > konc. apatit > PZ > kaolin. Rezultati ukazuju da bentonit ima najveću sposobnost zadržavanja iona cinka dok kaolin najmanju.

Izračunati koeficijenti raspodjele i zadržavanja na ispitivanim sorbentima dosta dobro koreliraju potvrđujući rezultate sorpcijskih eksperimenata. Ovo ukazuje da bi bentonit mogao biti najbolji izbor za PRB za uklanjanje iona cinka. Međutim, kako se radi o primjeni PRB *in situ*, odnosno na mjestu onečišćenja u okolišu, bitno je ispitati mogućnost desorpcije cinka iz zasićenih sorbenata simulirajući uvjete u okolišu.

4.2. Analiza rezultata desorpcije cinka iz cinkom zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi

Desorpcija cinka iz cinkom zasićenih sorbenata provedena je u ultračistoj vodi početnih pH_0 vrijednosti 2,94 i 6,46. Rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom desorpcije prikazani su na slici 4.7.



Slika 4.7. Promjene pH vrijednosti suspenzija tijekom desorpcije cinka iz cinkom zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri pH_0 2,94 i 6,46.

Pri $pH_0=2,94$ uočava se nagli porast pH vrijednosti za sorbente konc. apatit i bentonit, blaži porast za FeZ, dok je promjena pH za sorbente PZ, kaolin i apatit neznatna. Pri $pH_0=6,46$ svi sorbenti pokazuju porast pH vrijednosti s vremenom do uspostave ravnotežne vrijednosti. Pri tome najveći porast je uočen za sorbent konc. apatit, a blaži za ostale sorbente. Koncentrirani apatit pokazuje porast pH s 6,46 do 9,56 što ga čini manje prihvatljivim materijalom jer uzrokuje promjenu pH okolnog medija nakon što se zasiti ionima cinka, budući da tada vjerojatno dolazi do desorpcije što je posljedica i porasta pH vrijednosti okoline.

Na temelju eksperimentalnih rezultata koncentracije cinka u filtratu nakon desorpcije iz zasićenih sorbenata izračunate su količine desorbiranog cinka, q_{des} te udio desorpcije, α_{des} prema sljedećim jednadžbama:

$$q_{des} = c_{des} \cdot \frac{V}{m}, \text{ mmol/g} \quad (4-3)$$

$$\alpha_{\text{des}} = \frac{q_{\text{des}}}{q_e} \cdot 100, \% \quad (4-4)$$

gdje je:

q_{des} - količina desorbiranog iona cinka po jedinici mase sorbenta, mmol/g

c_{des} - koncentracija iona cinka u suspenziji nakon desorpcije, mmol/L

q_e - ravnotežna količina vezanog cinka po 1 gramu sorbenta, mmol/g

α_{des} - udjel desorpcije, %.

Rezultati količine desorbiranog cinka po jedinici mase sorbenta, q_{des} i udio desorpcije, α_{des} pri pH_0 2,94 i 6,46 prikazani su u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Količine desorbiranog cinka po jedinici mase sorbenta, q_{des} i udio desorpcije, α_{des} .

Uzorak	$\text{pH}_0=2,94$		$\text{pH}_0=6,46$	
	q_{des} [mmol/g]	α_{des} [%]	q_{des} [mmol/g]	α_{des} [%]
PZ	0,041	41,60	0,000	0,00
FeZ	0,168	53,79	0,000	0,00
Kaolin	0,000	0,00	0,000	0,00
Bentonit	0,108	19,94	0,000	0,00
Apatit	0,027	45,93	0,000	0,00
Konc. apatit	0,014	25,60	0,000	0,00

Koncentracije cinka u filtratu nakon 24 sata procesa desorpcije cinka iz sorbenata u ultračistoj vodi pri $\text{pH}_0=6,46$ nisu dokazane, tj. udio desorpcije je jednak nuli. Pri $\text{pH}_0=2,94$ došlo je do desorpcije cinka kod svih sorbenata osim kaolina u iznosu od 19,94% do 53,79% i to redom FeZ > apatit > PZ > konc. apatit > bentonit. Posljedica desorpcije pri $\text{pH}_0=2,94$ je prisutnost velike količine H^+ koji istiskuju ione cinka kao i mehanizma vezivanja cinka na različite sorbente. Pri $\text{pH}_0=2,94$ nije dokazana desorpcija cinka iz kaolin. To se može pripisati činjenici da kaolin od svih sorbenata ima najmanju količinu vezanog cinka, a također možda je i desorbirana količina cinka ispod granice detekcije kompleksometrijske metode određivanja. Rezultati ukazuju da svi sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod $\text{pH}=3$ zbog

desorpcije cinka. Pri slabo kiselim i neutralnim uvjetima medija nije došlo do desorpcije cinka kod svih ispitivanih sorbenata što ukazuje da bi svi mogli biti potencijalni materijali za PRB. Međutim, najveću potencijal kao materijal za PRB, od svih ispitivanih sorbenata, imaju bentonit i FeZ zbog najveće količine vezanog cinka.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju eksperimentalnih rezultata ispitivanja zasićivanja prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita apatita i koncentriranog apatita s ionima cinka i desorpcije zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Tijekom vezivanja cinka na svim sorbentima dolazi do porasta pH vrijednosti koji nije toliko izražen i nalazi se u blago kiselom do neutralnom području ukazujući da primjena svih ispitivanih sorbenata tijekom procesa sorpcije neće negativno utjecati na okoliš.
- Izračunate vrijednosti q_e i α_e ukazuju na sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima cinka: bentonit > FeZ > PZ > apatit > konc. apatit > kaolin.
- Najveće vrijednosti koeficijenta raspodjele i zadržavanja iona cinka imaju sorbenti bentonit i FeZ.
- Desorpcija cinka iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_0=6,46$ nije dokazana, dok pri $pH_0=2,94$ dolazi do desorpcije cinka kod svih sorbenata osim kaolina.
- Svi sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod $pH=3$, dok pri slabo kiselim i neutralnim uvjetima bentonit i FeZ imaju najveći potencijal kao materijali za PRB budući su pokazali najveću selektivnost prema ionima cinka.

6. LITERATURA

1. URL: <http://nova-akropola.com/znanost-i-priroda/fenomeni/voda-pamti/>, (18.06.2017.).
2. URL: <http://globe.pomsk.hr/prirucnik/voda.PDF>, (18.06.2017.).
3. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-ontent/HR/ALL/?uri=CELEX:52016DC0666>, (22.06.2017.).
4. URL: https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/06_Podzemne_vode_kvaliteta.pdf, (23.06.2017.).
5. URL: <https://www.un-igrac.org/what-groundwater>, (23.06.2017.).
6. URL: [https://rudar.rgn.hr/~brunton/nids_brunton/PDF%20Sumarstvo/4_Povr%20i%20podzem-voda-\(2\).pdf](https://rudar.rgn.hr/~brunton/nids_brunton/PDF%20Sumarstvo/4_Povr%20i%20podzem-voda-(2).pdf), (23.06.2017.).
7. A. Bačani, T. Vlahović, *Hidrogeologija - primjena u graditeljstvu*, Sveučilište u Splitu – FGAG, 2012.
8. URL: <http://www.zzjzpgz.hr/nzl/68/vode.htm>, (26.06.2017.).
9. D. Mayer, *Voda od nastanka do upotrebe*, Zagreb, Prosvjeta, (2004).
10. N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić, *Remedijacija podzemnih voda i geosredine*, Rudarsko geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2006, 47-259.
11. Zakon o vodama, NN br. 153/09, 63/11, 130/11 i 56/13.
12. URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/mgwc-gwc1.pdf>, (26.06.2017.).
13. URL: <https://helpdesk.uniri.hr/system/resources/docs/000/006/761/original/T-7.pdf?1444729691>, (01.07.2017.).
14. URL: http://iwmi.dhigroup.com/solute_transport/advection.html, (01.07.2017.).
15. R. O. Abdel Rahmana, O. A. Abdel Moamena, M. Hanafyb, N. M. Abdel Monemb, *Preliminary investigation of zinc transport through zeolite-X barrier: Linear isotherm assumption*, Chem. Eng. J. **15** (2012) 61-70.
16. URL: <http://www.mt2.com/blog/266-in-situ-or-ex-situ-treatment-and-soil-remediation-what-s-the-difference>, (04.07.2017.).
17. URL: <http://bioremediationstudy.tripod.com/id8.html>, (04.07.2017.).
18. URL: <http://www.strucnaknjizara.hr/images/REMEDIJACIJA-PODZEMNIH-VODA-I-GEOSREDINE.pdf>, (04.07.2017.).
19. URL: https://www.polsl.pl/Wydzialy/RG/Wydawnictwa/Documents/kwartal/6_2_19.pdf, (05.07.2017.).
20. URL: https://www.researchgate.net/publication/223258447_A_Review_of_Potentially_Low-Cost_Sorbents_for_Heavy_Metal, (05.07.2017.).

21. URL: http://rgn.hr/~sborosos/PMiP/Keramicke_gline_seminar.pdf, (06.07.2017.).
22. I. Miletić, *Struktura keramičkog materijala*, Opusc. archaeol. **31**, (2007) 347-362.
23. Enciklopedija leksikografskog zavoda, br. 3, Leksikografski zavod FNRJ, Zagreb 1958.
24. URL: http://www.minsocam.org/msa/Monographs/Mngrph_03/MG003_371-388.pdf, (06.07.2017.).
25. URL: <http://www.plantagea.hr/prirodna-kozmetika/vii-maske-2/sastojci-maski-2/gline-2/>, (27.07.2017.).
26. URL: https://www.slideshare.net/syed_ismail/soil-colloidal-chemistry-11475610, (06.07.2017.).
27. URL: <http://www.imerys-additivesformetallurgy.com/our-resources/bentonite/>, (30.07.2017.).
28. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=30268>, (30.07.2017.).
29. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=41822>, (30.07.2017.).
30. I. Generalić Mekinić, D. Skroza, V. Katalinić, *Skripta za vježbe iz kolegija prerada grožđa*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2010.
31. URL: http://rgn.hr/~sborosos/PMiP/Bentoniti_seminar.pdf, (30.07.2017.).
32. URL: <http://geology.com/minerals/apatite.shtml>, (31.07.2017.).
33. T. Filipan, S. Tišma, A. Farkaš, *Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša*, Zagreb, Institut za međunarodne odnose (2007).
34. URL: https://www.tececo.com/products/zeolitic_pozzolan.php, (27.07.2017.).
35. URL: <https://dr.nsk.hr/islandora/object/vuka%3A122/datastream/PDF/view>, (07.07.2017.).
36. URL: <http://www.gospodarski.hr/Publication/2013/20/zeoliti-novitet-u-ishrani-bilja/7885#.WXhzdbZLddg>, (07.07.2017.).
37. URL: <http://www.mineralzeolit.com/svojstva.htm>, (07.07.2017.).
38. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, *Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša*, Sigurnost **55** (3) 209-218 (2013).
39. S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Chem. Eng. J. **156** (2010) 19-24.
40. URL: http://hranomdozdravlja.com/posteri2015/14_E_Pehlic.pdf. (07.07.2017.).
41. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Zagreb, Školska knjiga, 1995.

42. URL: <https://repozitorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv%3A157/datastream/PDF/view>, (08.07.2017.).
43. URL: <http://www.directindustry.com/prod/metrohm/product-15372-1012531.html> (19.09.2017.).