

# Dvostupanjsko uklanjanje cinka iz vodene otopine koncentracije 100 mg Zn/L kemijskim taloženjem i sorpcijom na biosorbensima

---

Jurkić, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:041129>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DVOSTUPANJSKO UKLANJANJE CINKA IZ VODENE OTOPINE**  
**KONCENTRACIJE 100 mg Zn/L KEMIJSKIM TALOŽENJEM I**  
**SORPCIJOM NA BIOSORBENSIMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**SARA JURKIĆ**  
**Matični broj: 84**

**Split, listopad 2023.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PRIJEDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ**  
**ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA**

**DVOSTUPANJSKO UKLANJANJE CINKA IZ VODENE OTOPINE**  
**KONCENTRACIJE 100 mg Zn/L KEMIJSKIM TALOŽENJEM I**  
**SORPCIJOM NA BIOSORBENSIMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**SARA JURKIĆ**  
**Matični broj: 84**

**Split, listopad 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY  
MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING**

**TWO-STAGE REMOVAL OF ZINC FROM AN AQUEOUS  
SOLUTION CONTAINING 100 mg Zn/L BY CHEMICAL  
PRECIPITATION AND SORPTION ON BIOSORBENTS**

**BACHELOR THESIS**

**SARA JURKIĆ  
Parent number: 84**

**Split, October 2023**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Prijediplomski stručni studij Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

### DVOSTUPANJSKO UKLANJANJE CINKA IZ VODENE OTOPINE KOCENTRACIJE 100 mg Zn/L KEMIJSKIM TALOŽENJEM I SORPCIJOM NA BIOSORBENSIMA

Sara Jurkić, 84

**Sažetak:** Važnost vode za život na Zemlji dobro je poznata, međutim unatoč tome vode u prirodi se svakodnevno onečišćuju različitim štetnim tvarima porijeklom iz antropogenih izvora. Najveća prijetnja dolazi iz industrije gdje industrijske otpadne vode, ukoliko se prije ispuštanja ne obrade, ozbiljno narušavaju kakvoću vodnih ekosustava. Otpadne vode iz industrije te rudarenja visoko su opterećene teškim metalima koji ugrožavaju sve žive organizme. Iz toga su razloga istraživanja sve više usmjerena na razvijanje postojećih metoda obrade voda te pronalaženje prirodnih lako dostupnih materijala koji su ekonomski i ekološki prihvatljivi. U ovome završnom radu provedeno je uklanjanje cinka iz vodene otopine koncentracije 100 mg Zn/L kemijskim taloženjem uz neutralizaciju različitim taložnim sredstvima do pH područja 7,0-7,5; 8,0-8,5 i 9,0-9,5, a potom sorpcijom na biosorbensima (koštice maslina, trešanja i višanja). Već u prvom stupnju obrade kemijskim taloženjem uz neutralizaciju do pH=9,0-9,5 postignuta je izvrsna učinkovitost uklanjanja ( $\geq 99,55\%$ ), s ostatnom koncentracijom cinka ispod maksimalno dopuštene (2 mg/L), dok je pri pH=7,0-7,5 i pH=8,0-8,5 za postizanje graničnih koncentracija trebalo provesti drugi stupanj obrade sorpcijom na biosorbensima.

**Ključne riječi:** obrada voda, cink, kemijsko taloženje, taložna sredstva, sorpcija, biosorbensi

**Rad sadrži:** 31 stranica, 13 slika, 4 tablice, 15 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- |                                    |             |
|------------------------------------|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Marin Ugrina       | član        |
| 3. doc. dr. sc. Ivona Nuić         | mentor      |

**Datum obrane:**

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Study:** Undergraduate professional study Materials protection and recycling

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Supervisor:** PhD Ivona Nuić, Assistant Professor

### **TWO-STAGE REMOVAL OF ZINC FROM AN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING 100 mg Zn/L BY CHEMICAL PRECIPITATION AND SORPTION ON BIOSORBENTS**

Sara Jurkić, 84

**Abstract:** The importance of water for life on Earth is well known, but despite this, water in nature is polluted daily by various harmful substances originating from anthropogenic sources. The biggest threat comes from industry where industrial wastewaters, if not treated before discharge, seriously endanger the quality of water ecosystems. Wastewater from industry and mining is highly contaminated with heavy metals which are harmful for all living organisms. Therefore, research is increasingly focused on developing existing water treatment methods and finding natural, easily available materials that are economically and environmentally acceptable. In this thesis, the removal of zinc from contaminated water containing 100 mg Zn/L was carried out by chemical precipitation with neutralization using different precipitating agents to a pH range of 7.0-7.5; 8.0-8.5 and 9.0-9.5, followed by sorption on biosorbents (olive pits, cherry pits and sour cherry pits). Excellent removal efficiency ( $\geq 99.55\%$ ) was achieved already in the first stage of treatment by chemical precipitation with neutralization to pH=9.0-9.5, with the remaining zinc concentration below the maximum allowed (2 mg/L). At pHs 7.0-7.5 and 8.0-8.5, in order to achieve the discharge limit, it was necessary to perform second treatment stage by sorption on biosorbents.

**Keywords:** water treatment, zinc, chemical precipitation, precipitating agent, sorption, biosorbents

**Thesis contains:** 31 pages, 13 figures, 4 tables, 15 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:**

1. PhD Marija Ćosić, Assoc. Prof. chair person
2. PhD Marin Ugrina, Asst. Prof. member
3. PhD Ivona Nuić, Asst. Prof. supervisor

**Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić, u razdoblju od siječnja do listopada 2023. godine.*

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić i višoj laborantici Renati Dumanić, ing., na nesebičnom dijeljenju znanja i pružanju pomoći pri izradi ovoga rada. Također, velike zahvale mojoj obitelji na ogromnoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja.*

*Sara Jurkić*



## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripraviti vodenu otopinu cinka koncentracije 100 mg Zn/L.
- Pripraviti kao taložna sredstva suspenzije vapnenog mlijeka iz dostupnog tehničkog vapna različite čistoće (29,6 %, 76,8 % i 94,3 %).
- Provesti kemijsko taloženje cinka iz vodene otopine uz neutralizaciju s prethodno pripremljenim suspenzijama vapnenog mlijeka te otopinom natrijeve lužine,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$  u tri pH područja,  $\text{pH}=7,0-7,5$ ;  $\text{pH}=8,0-8,5$  i  $\text{pH}=9,0-9,5$ .
- Nakon postizanja ciljanih pH vrijednosti suspenzije profiltrirati, a u filtratu odrediti ostatnu koncentraciju cinka te izračunati učinkovitost kemijskog taloženja.
- Provesti drugi stupanj obrade sorpcijom na lako dostupnim otpadnim materijalima (koštice maslina, trešanja i višanja) s uzorcima u kojima je nakon kemijskog taloženja koncentracija cinka bila iznad maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) od 2 mg/L te izračunati učinkovitost sorpcije.
- Procijeniti najoptimalnije uvjete za uklanjanje cinka što se tiče pH vrijednosti, vrste taložnog sredstva, ispitanih biosorbenasa te ostatne koncentracije cinka.

## SAŽETAK

Važnost vode za život na Zemlji dobro je poznata, međutim unatoč tome vode u prirodi se svakodnevno onečišćuju različitim štetnim tvarima porijeklom iz antropogenih izvora. Najveća prijetnja dolazi iz industrije gdje industrijske otpadne vode, ukoliko se prije ispuštanja ne obrade, ozbiljno narušavaju kakvoću vodnih ekosustava. Otpadne vode iz industrije te rudarenja visoko su opterećene teškim metalima koji ugrožavaju sve žive organizme. Iz toga su razloga istraživanja sve više usmjerena na razvijanje postojećih metoda obrade otpadnih voda te pronalaženje prirodnih lako dostupnih materijala koji su ekonomski i ekološki prihvatljivi. U ovom završnom radu provedeno je uklanjanje cinka iz vodene otopine koncentracije 100 mg Zn/L kemijskim taloženjem uz neutralizaciju različitim taložnim sredstvima u pH području 7,0-7,5; 8,0-8,5 i 9,0-9,5, a potom sorpcijom na biosorbensima (koštice maslina, trešanja i višanja). Već u prvom stupnju obrade kemijskim taloženjem uz neutralizaciju do pH=9,0-9,5 postignuta je izvrsna učinkovitost uklanjanja ( $\geq 99,55\%$ ), s ostatnom koncentracijom cinka ispod maksimalno dopuštene (2 mg/L), dok je pri pH=7,0-7,5 i pH=8,0-8,5 za postizanje graničnih koncentracija trebalo provesti drugi stupanj obrade sorpcijom na biosorbensima.

**Ključne riječi:** obrada voda, cink, kemijsko taloženje, taložna sredstva, sorpcija, biosorbensi

## **ABSTRACT**

The importance of water for life on Earth is well known, but despite this, water in nature is polluted daily by various harmful substances originating from anthropogenic sources. The biggest threat comes from industry where industrial wastewaters, if not treated before discharge, seriously endanger the quality of water ecosystems. Wastewater from industry and mining is highly contaminated with heavy metals which are harmful for all living organisms. Therefore, investigations are increasingly focused on developing existing wastewater treatment methods and finding natural, easily available materials that are economically and environmentally acceptable. In this bachelor thesis, the removal of zinc from contaminated water containing 100 mg Zn/L was carried out by chemical precipitation with neutralization using different precipitating agents in the pH range of 7.0-7.5; 8.0-8.5 and 9.0-9.5, followed by sorption onto biosorbents (olive pits, cherry pits and sour cherry pits). Excellent removal efficiency ( $\geq 99.55\%$ ) was achieved already in the first stage of treatment by chemical precipitation with neutralization to pH=9.0-9.5, with the remaining zinc concentration below the maximum allowed (2 mg/L). At pHs 7.0-7.5 and 8.0-8.5 it was necessary to perform second treatment stage by sorption on biosorbents in order to achieve the discharge limit.

**Keywords:** water treatment, zinc, chemical precipitation, precipitating agent, sorption, biosorbents

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
1.1. ONEČIŠĆENJE VODA U PRIRODI.....	3
1.2. TEŠKI METALI U OKOLIŠU.....	4
1.2.1. Cink.....	5
1.3. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODA.....	6
1.3.1. Kemijsko taloženje.....	6
1.3.2. Adsorpcija.....	8
1.3.3. Ionska izmjena.....	8
1.3.4. Membranski postupci.....	9
1.4. PRIRODNI BIOSORBENSI U OBRADI VODA.....	9
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>11</b>
2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE CINKA.....	12
2.2. PRVI STUPANJ OBRADJE – UKLANJANJE CINKA KEMIJSKIM TALOŽENJEM UZ NEUTRALIZACIJU.....	13
2.3. DRUGI STUPANJ OBRADJE - UKLANJANJE CINKA SORPCIJOM NA BIOSORBENSIMA.....	14
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>16</b>
3.1. REZULTATI PRIPRAVE VODENE OTOPINE CINKA I SUSPENZIJA VAPNENOG MLIJEKA.....	17
3.2. REZULTATI PRVOG STUPNJA OBRADJE KEMIJSKIM TALOŽENJEM UZ NEUTRALIZACIJU.....	17
3.3. REZULTATI DRUGOG STUPNJA OBRADJE SORPCIJOM NA BIOSORBENSIMA.....	21
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>25</b>
<b>5. POPIS KRATICA I SIMBOLA</b> .....	<b>27</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>29</b>

## UVOD

Voda je esencijalna za opstanak svih ljudi, životinja i biljaka. Porastom svjetske populacije potražnja za vodom raste, što znači da se dostupnost vode po stanovniku smanjuje. Često se u vodenom okolišu nalaze štetne tvari, posebice teški metali koji potječu iz različitih industrijskih djelatnosti kao što su proizvodnja baterija, umjetnog gnojiva, stakla, goriva, boja, keramike, papira itd. Teški metali su naručito opasni jer se ne mogu prirodno razgraditi, a većina ih je toksična i kancerogena, što predstavlja prijetnju ljudskom zdravlju i okolišu. Vrlo je važno pobrinuti se za nastale otpadne vode te ih dovesti na razinu kakvoće voda u prirodi. Zbog sve nižih maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) za ispušt u prirodne vode ili u sustav javne odvodnje sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda<sup>1</sup>, potrebno je razvijati postojeće metode da budu što učinkovitije, a istovremeno isplative. Metode koji se najčešće koriste su kemijsko taloženje, adsorpcija, ionska izmjena i membranski postupci. Kemijsko taloženje je jedna od najkorištenijih metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Učinkovitost taloženja ovisi o nekoliko bitnih faktora, a jedan od najvažnijih je pH. Za svaki teški metal postoji optimalna pH vrijednost za taloženje iz otpadne vode. Iako je vrlo često primjenjivana metoda s nizom prednosti, glavni nedostatak joj je stvaranje velike količine otpadnog mulja koji je potrebno u konačnici zbrinuti.<sup>2</sup> Također, kemijskim taloženjem često je teško svesti koncentraciju teških metala ispod propisanih MDK, jer se primjenjuje za otpadne vode koje sadrže visoke koncentracije teških metala. Stoga se često za optimizaciju uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, kemijsko taloženje kombinira s drugim metodama kao što su elektrokemijske metode, reverzna osmoza, adsorpcija, ionska izmjena te biološke metode.<sup>3</sup>

U ovom završnom radu otpadna voda koja sadrži 100 mg Zn/L podvrgnuta je obradi u dva stupnja. U prvom stupnju napravljena je obrada vode kemijskim taloženjem uz neutralizaciju s različitim taložnim sredstvima u cilju određivanja optimalnog taložnog pH područja. U drugom stupnju, sorpciji na nusproizvodima/otpadu iz prehrambene industrije podvrgnuti su efluenti iz prvog stupnja u kojima nije postignuta zakonski propisana koncentracija cinka. Iz dobivenih rezultata moći će se procijeniti najoptimalniji uvjeti obrade vode onečišćene cinkom po pitanju vrste taložnog sredstva, optimalnog pH taloženja te vrste biosorbenasa.

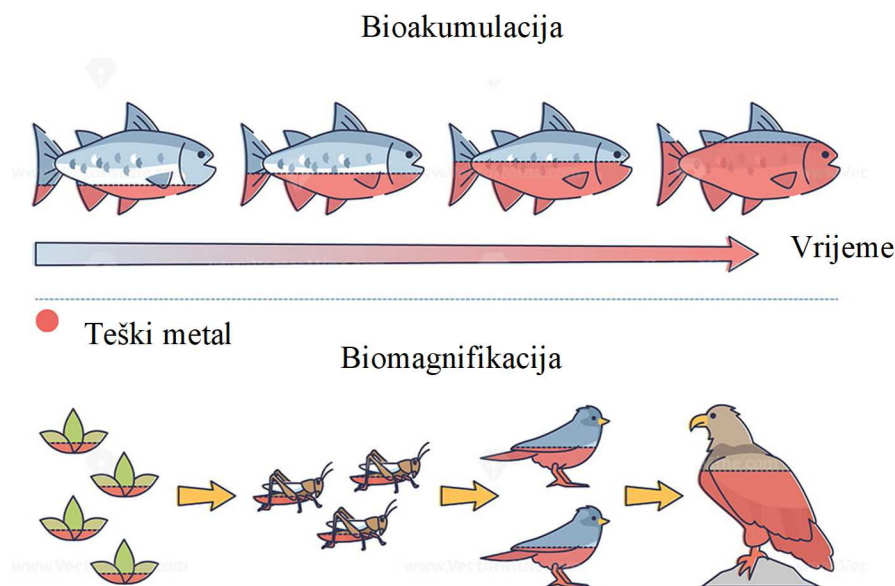
## **1. OPÍCIDIO**

## 1.1. ONEČIŠĆENJE VODA U PRIRODI

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina i neravnomjerne prostorne i vremenske raspodjele.<sup>4</sup> Danas gotovo i ne postoji ljudska aktivnost koja ne podrazumijeva korištenje vode, a to uglavnom rezultira onečišćenjem voda. Tijekom povijesti ljudi su bili naseljeni u blizini rijeka i potoka koji su im donosili čistu vodu, a odnosili otpad. Međutim, širenjem ljudskih naselja rasla je potreba za čistom vodom, dok se istodobno povećavala količina onečišćene vode. Otpadne vode su sve one vode u kojima se primjećuju neke fizikalne, kemijske, biološke ili bakteriološke promjene u kakvoći vode. Tako se u otpadnim vodama mogu naći organske tvari, cijanidi, ioni metala, masti i ulja, organska otapala, kiseline i lužine itd.<sup>5</sup> Takve vode mogu štetno djelovati na živi svijet i okoliš općenito. Dijele se na oborinske, komunalne, rashladne, procjedne vode odlagališta otpada i industrijske otpadne vode. Oborinske vode su se prije smatrale čistim vodama jer je atmosfera bila manje onečišćena, no danas više ne zbog povećane emisije različitih štetnih tvari u zrak. Najpoznatiji primjer oborinskih onečišćenih voda su kisele kiše. Komunalne vode najzastupljenije su otpadne vode koje dolaze iz sanitarnih čvorova kućanstava te javnih prostora, stoga su onečišćene različitim organskim tvarima. Biološka razgradljivost njihova je osnovna značajka. Korištenje rashladnih voda u industriji ima svrhu uklanjanja topline iz procesa ili uređaja, a ispuštanje neohlađene vode može naštetiti vodi koja ju prima. Još jedan ozbiljan problem su neuređena odlagališta otpada iz kojih procjedne vode nastaju ispiranjem otpada oborinskim vodama koje otapaju razne organske i anorganske štetne tvari. Kao takve se dalje procjeđuju u podzemne vode te ih trajno onečišćuju. Industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost za okoliš jer dolaze iz različitih postrojenja i tehnoloških procesa u industriji zbog čega sadrže brojne onečišćujuće tvari kao što su teški metali, deterdženti, fenoli, pesticidi, kiseline, lužine i sl. Kao takve, ne mogu se miješati s komunalnim otpadnim vodama te ih je nužno obraditi prije ispusta u sustav javne odvodnje.

## 1.2. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

Općenito, teški metali su elementi čija je gustoća veća od  $5 \text{ g/cm}^3$ . U skupinu teških metala ubrajaju se živa, kadmij, arsen, krom, cink, nikal, bakar, olovo itd. Prisutni su u okolišu još od trenutka nastanka svijeta te se nalaze u Zemljinoj atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi. Ne razgrađuju se već kruže u prirodi u različitim oblicima, a intezitet kretanja ovisi o nizu čimbenika, npr. o klimatskim uvjetima, blizini izvora onečišćenja, aktivnosti bioloških sustava itd. U nižim koncentracijama pojedini od njih su esencijalni (Zn, Mn, Fe...), tj. važni za metabolizam ljudi i životinja, dok pri višim koncentracijama mogu prouzročiti određene poremećaje. Neesencijalni (Hg, Cd, Pb...) već pri niskim koncentracijama mogu dovesti do trovanja i drugih opasnosti po zdravlje ljudi. Zbog toksičnog djelovanja i nemogućnosti biološke razgradnje skloni su bioakumulaciji (nakupljanje u živim organizmima) te biomagnifikaciji (povećanje koncentracije u članovima hranidbenog lanca, proporcionalno s razinom hranidbenog lanca) kao što je prikazano na slici 1.1. Izvori teških metala mogu biti prirodni i antropogeni. Prirodni su vulkanske aktivnosti, erozija tla, urbano otjecanje vode i čestice aerosola, dok su antropogeni industrija, urbanizacija i poljoprivreda.<sup>5</sup>



Slika 1.1. Bioakumulacija/biomagnifikacija teških metala putem hranidbenog lanca<sup>6</sup>



Koncentracije teških metala u industrijskim otpadnim vodama obično nisu u skladu s prihvatljivom koncentracijom propisanom za ispust u prirodne vode ili u sustav javne odvodnje. Zato je za očuvanje dobrog stanja voda u prirodi nužno učinkovito obraditi otpadne vode prije ispuštanja.

### 1.2.1. Cink

Cink (slika 1.2.) je plavobijeli metal dobre električne provodnosti. Ima vrlo veliku uporabu u raznim industrijama kao što su automobilska, električna, farmaceutska, kozmetička, tekstilna itd. Koristi se za pocinčavanje drugih metala, najčešće željeza, kako bi se spriječila korozija te za izradu legura.<sup>5</sup>



Slika 1.2. Metal cink<sup>7</sup>

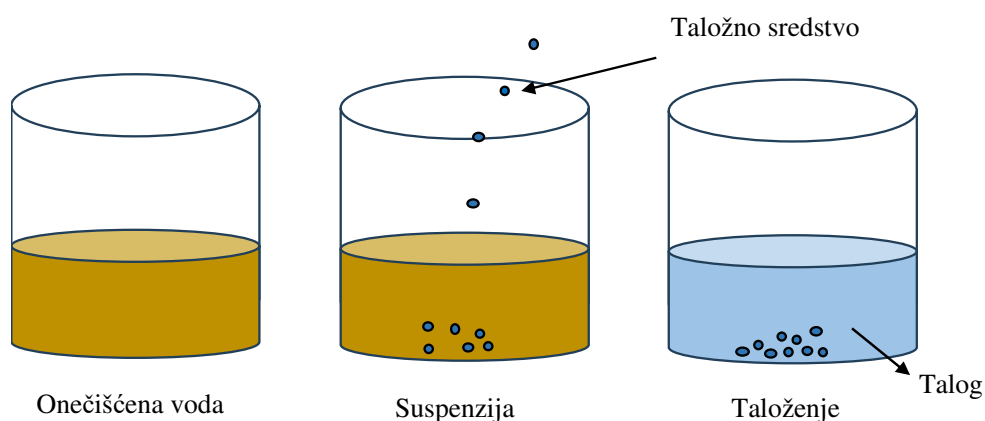
Cink je vrlo važan za ljudski organizam jer doprinosi čvrstoći kostiju, noktiju i kože te je izuzetno važan za imunitet, neurološku funkciju, rast i razvoj, za zacjeljivanje rana itd. Esencijalni je metal koji je prisutan u svim organima i tkivima te tjelesnim tekućinama. Ljudsko tijelo sadrži 2-3 g cinka, ponajviše u skeletnim mišićima i kostima, a u manjoj mjeri u bubrezima, jetri, mrežnici oka, koži i prostati.<sup>7</sup> No, ukoliko se konzumira u većim količinama može djelovati toksično te dovesti do grčenja mišića, trbuha, anemije, mučnine i drugih tegoba.<sup>8</sup>

### 1.3. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODA

Radi očuvanja okoliša i zdravlja svih živih bića te bioraznolikosti, vode u prirodi je nužno zaštititi od onečišćenja posebice onog iz industrijskih postrojenja. Učinkovitim pročišćavanjem otpadnih voda moguće je održati dobru kakvoću voda u prirodi i sačuvati ih za buduće generacije. Danas postoje brojne metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, međutim i dalje se pokušavaju pronaći ekonomski prihvatljivije i učinkovitije metode za poboljšanje kvalitete efluenata. Uklanjanje teških metala iz voda najčešće se provodi kemijskim taloženjem, adsorpcijom, ionskom izmjenom te membranskim postupcima. Vrlo često se ove metode kombiniraju za postizanje željenog učinka, posebice ako se pročišćena voda želi ponovno upotrijebiti.

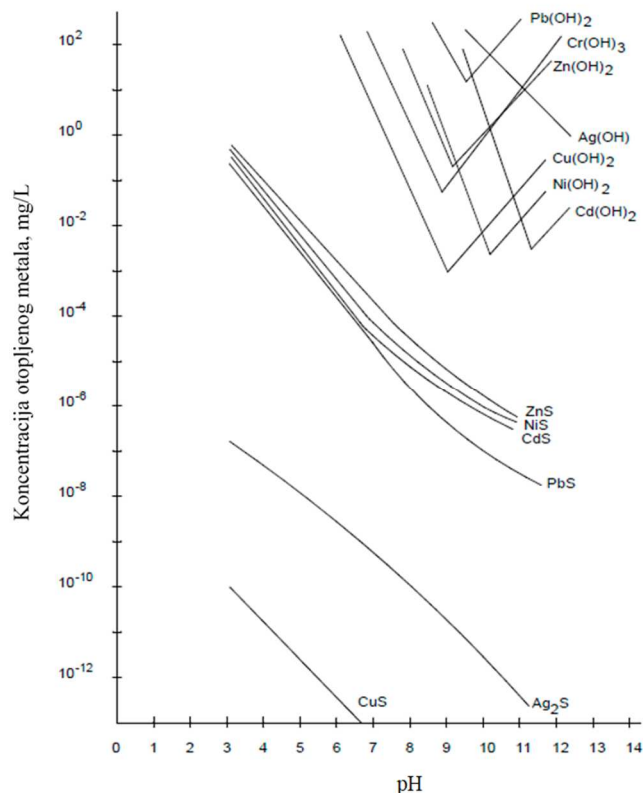
#### 1.3.1. Kemijsko taloženje

Kemijsko taloženje jedna je od najčešće korištenih metoda za uklanjanje teških metala iz voda. Temelji se na stvaranju netopljivih taloga reakcijom iona metala iz vode s dodanim taložnim sredstvom (slika 1.3.). Produkti taloženja mogu biti hidroksidi, sulfidi, karbonati i fosfati metala, ovisno o korištenom taložnom sredstvu.<sup>2</sup> Kao taložna sredstva najčešće se upotrebljavaju vapno, natrijev karbonat, natrijeva lužina, soli fosforne kiseline, sulfidi i sl.<sup>2</sup> Po završetku taloženja nastali talog metala odvaja se od vode filtracijom, a pročišćena voda se ispušta ili ponovo koristi u neku svrhu.



Slika 1.3. Princip kemijskog taloženja<sup>9</sup>

Uspješnost taloženja ovisi o vrsti taložnog sredstva, koncentraciji metala, stabilnosti, tj. topljivosti nastalog taloga, koncentraciji drugih kemijskih vrsta koje su prisutne u vodi i sl.<sup>2</sup> Uobičajeno se otpadna voda visoko opterećena teškim metalima neutralizira dodatkom alkalnog sredstva (npr. kalcijev karbonat, kalcijev oksid/kalcijev hidroksid, sulfid...) kako bi se metali istaložili u obliku hidroksida/sulfida, prema pH vrijednostima specifičnima za svaki metal (slika 1.4.).<sup>10</sup>



Slika 1.4. Specifični pH za taloženje metala u obliku hidroksida i sulfida<sup>10</sup>

Kemijskom obradom otpadnih voda alkalnim sredstvima nastaju velike količine mulja kojega je potrebno zbrinuti, što povisuje ukupne troškove, a često je takav mulj neprikladan za ponovnu uporabu zbog sadržaja teških metala.<sup>11</sup> Još jedan nedostatak taloženja teških metala u obliku hidroksida je relativno visoka ostatna koncentracija metala u obrađenoj vodi, a značajno ovisi o početnoj razini opterećenosti otpadne vode. Unatoč nedostacima, obrada kiselih otpadnih voda iz rudnika korištenjem vapna najčešće je primjenjivana metoda u industrijskom mjerilu, zbog relativno niskih troškova i nedostatka učinkovitijih jeftinijih alternativa. Talozenje u obliku sulfida je alternativa koja omogućuje postizanje vrlo niske koncentracije zaostalog metala i učinkovitija je od

taloženja hidroksida, zbog niže topljivosti sulfida metala (slika 1.5.) u usporedbi s hidroksidima metala. Ipak, najveći nedostatak taloženja metala u obliku sulfida je nastanak otrovnih para vodikovog sulfida.<sup>8</sup> Ne postoji idealna metoda obrade voda, jer svaka od postojećih metoda ima niz prednosti, ali i nedostataka. Stoga se istraživanja usmjeravaju ka optimizaciji dostupnih metoda i njihovoj kombinaciji s ciljem postizanja visoke učinkovitosti.

### **1.3.2. Adsorpcija**

Adsorpcija je vrlo učinkovita metoda koja se koristi za uklanjanje teških metala iz voda, ali može se koristiti i za uklanjanje drugih tvari kao što su boje, fenoli, organske kiseline i sl. Uključuje uklanjanje iona iz vode vezivanjem na površinu čvrstog materijala (adsorbensa). Prilikom odabira ove metode treba se uzeti u obzir njena efikasnost koja ovisi o vrsti adsorbensa, njegovim svojstvima, afinitetu prema pojedinom teškom metalu, količini adsorbensa, cijeni, koncentraciji onečišćenja u vodi, volumenu vode koja se obrađuje, ali i temperaturi i pH vrijednosti vode.

Najčešće korišteni adsorbens u obradi voda je aktivni ugljen, koji može biti u granuliranom, praškastom i vlaknastom obliku. Najbolji je praškasti oblik jer omogućuje brzu adsorpciju zbog velike aktivne površine finih čestica, iako i on ima određena ograničenja (teže odvajanje čvrste od tekuće faze). Prednost njegove uporabe je što nema doziranja kemikalija kao u slučaju kemijskih metoda pročišćavanja voda, no njegov veliki nedostatak je visoka cijena. Stoga se aktivni ugljen nastoji zamijeniti jeftinijim adsorbensima koji bi bili dovoljno učinkoviti da postanu njegova alternativa.

### **1.3.3. Ionska izmjena**

Ionska izmjena također je često korištena metoda uklanjanja iona metala iz vode. To je reverzibilan proces izmjene iona između krute faze i otopine elektrolita. Prema vrsti iona vezanih na aktivne grupe ionski izmjenjivači dijele se na kationske i anionske. Iako su ionski izmjenjivači prvenstveno namijenjeni mekšanju vode, tj. uklanjanju kalcija iz tvrde vode, uspješno se mogu primijeniti i za uklanjanje teških metala. Primjena ionske izmjene je izuzetno rasprostranjena i smatra se jednom od najčešće korištenih metoda u

obradi voda zbog visoke učinkovitosti, jednostavnosti i brzine postupka, ekonomičnosti, ali i mogućnosti regeneracije zasićenih ionskih izmjenjivača.

### **1.3.4. Membranski postupci**

Membranski postupci su vrlo značajni u obradi vode zbog niza prednosti poput niskog utroška energije, visoke kakvoće dobivene vode, provedbe bez dodatka kemikalija, jednostavnosti vođenja procesa itd.<sup>8</sup> Zasnivaju se na primjeni polupropusnih membrana koje selektivno propuštaju, odnosno zadržavaju određene molekule i ione djelovanjem pogonske sile, kao što je razlika tlaka, razlika električnog potencijala, razlika u temperaturi, u koncentraciji te električna struja.<sup>8</sup> Koriste se za dobivanje vode za ljudsku potrošnju te tehnoloških voda iz površinskih, podzemnih ili otpadnih voda. Primjenjuju se u procesima desalinizacije, dezinfekcije, mekšanja vode, recikliranja itd. U obradi otpadnih voda se membranski postupci najčešće koriste kada se efluent ponovno koristi u određenu svrhu.

## **1.4. PRIRODNI BIOSORBENSI U OBRADI VODA**

Čvrsti otpadni materijali i nusproizvodi iz poljoprivredne proizvodnje i prehrambene industrije mogli bi predstavljati ekonomski isplativa rješenja u obradi otpadnih voda onečišćenih teškim metalima, iako im se ranije nije davalo na važnosti. U novije vrijeme se pokušava na što više načina smanjiti nastajanje otpada tako da se nastalim nusproizvodima nađe korisna svrha, npr. kao sirovina u drugom procesu, kao hrana za stoku i sl. U posljednje vrijeme istraživa se mogućnost primjene takvih nusproizvoda kao ekološki prihvatljivih sorbenasa u obradi voda umjesto aktivnog ugljena. Najvažnija značajka tih alternativnih materijala je da budu lako dostupni te da im količina nije ograničavajući faktor.

Danas maslinarstvo predstavlja veliku poljoprivrednu proizvodnju u svijetu koja svakim danom ima sve veći porast. Međutim, porastom proizvodnje raste i količina otpada. Preradom plodova maslina u ulje, stolne masline i druge proizvode zaostaju kao otpad komina i koštice maslina. Da bi se nastali otpad bar donekle smanjio često se

nusproizvodi iz prerade maslina koriste kao kompost (biognojivo), stočna hrana ili kao bioenergent.<sup>12</sup>

Trešnje se obično koriste za svježu potrošnju, dok se višnje osim svježe potrošnje prerađuju u sokove, likere, marmelade, kompote itd. Sklone su brzom kvarenju što može lako dovesti do stvaranja velike količine otpada koji treba zbrinuti. U pučkoj medicini postoje recepti o pripremi rakije sa zdrobljenim jezgrama koštica trešanja i višanja koja se koristi za razbijanje bubrežnih kamenaca te vinskog octa s jezgrama koštica za istjerivanje glista.<sup>13</sup> Također se nastali nusproizvodi mogu koristiti za pravljenje jastuka.<sup>14</sup> U novije vrijeme nastoje se pronaći dodatni načini iskorištavanja takvih nusproizvoda, između ostalog i u obradi voda onečišćenih različitim štetnim tvarima.<sup>15</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE CINKA

Vodena otopina cinka (slika 2.1.) koncentracije 100 mg/L pripravljena je otapanjem odgovarajuće mase soli cinkovog nitrata heksahidrata,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , u ultračistoj vodi.



Slika 2.1. Pripravljena vodena otopina cinka

Točna koncentracija cinka u pripremljenoj otopini određena je metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije, AAS, na uređaju PinAAcle 900F, Perkin Elmer. Korištena je šuplja cinkova katodna lampa valne duljine 213,86 nm. Budući da je metoda linearna za koncentraciju cinka do 1 mg/L, pripravljene su tri standardne otopine cinka (0,2 mg/L, 0,5 mg/L i 1,0 mg/L) razrjeđivanjem originalnog standarda cinka (1000 mg/L) s ultračistom vodom. Nakon kalibracije uređaja u tri točke te dobivanja kalibracijskog pravca ( $R^2 = 0,9996$ ) određena je početna koncentracija cinka u otopini. Početna  $\text{pH}_0$  vrijednost pripravljene otopine cinka izmjerena je pH-metrom (Mettler Toledo SevenEasy).



## 2.2. PRVI STUPANJ OBRADE – UKLANJANJE CINKA KEMIJSKIM TALOŽENJEM UZ NEUTRALIZACIJU

Za provedbu ovoga eksperimenta naprije je bilo potrebno pripremiti suspenzije vapnenog mlijeka iz tehničkog vapna različite čistoće (29,6 %; 76,8 % i 94,3 %) koje će se koristiti kao taložna sredstva uz 0,1 mol/L NaOH. Iz dostupnog tehničkog vapna čistoće 29,6 %; 76,8 % te 94,3 % pripravljene su tri suspenzije vapnenog mlijeka (V.M.-29,6 %; V.M.-76,8 % te V.M.-94,3 %) dodavanjem svakog tehničkog vapna u malim obrocima u vodovodnu vodu. Priprava suspenzija vapnenog mlijeka odvijala se uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici (Heidolph MR 3000) do ustaljenja mjerene pH vrijednosti. Taložna sredstva koja su korištena u ovome eksperimentu prikazana su na slici 2.2.



Slika 2.2. Taložna sredstva korištena u eksperimentu

Kemijsko taloženje cinka iz vodene otopine provedeno je dodavanjem u obrocima svakog od četiri taložna sredstva (V.M.-29,6; V.M.-76,8; V.M.-94,3 te 0,1 mol/L NaOH) uz konstantno miješanje pomoću miješalice s propelerskim miješalom (Heidolph RZR 2041) te mjerenje pH. Obroci su dodavani sve dok se za svako taložno sredstvo postiglo željeno pH područje, tj. pH=7,0-7,5; pH=8,0-8,5 i pH=9,0-9,5. Nakon postizanja željenog pH suspenzije su filtrirane i u svakoj od njih je određena ostatna koncentracija cinka,

$c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL.}}$ . Uzorci filtrata (efluenta) u kojima je koncentracija cinka bila iznad MDK od 2 mg/L, dodatno su obrađeni metodom sorpcije na odabranim biosorbensima.

### **2.3. DRUGI STUPANJ OBRADJE - UKLANJANJE CINKA SORPCIJOM NA BIOSORBENSIMA**

U svrhu ekonomski prihvatljive obrade voda metodom sorpcije, u lokalnim pogonima za preradu i proizvodnju hrane prikupljene su koštice maslina (KM), koštice trešanja (KT) i koštice višanja (KV). Svi uzorci su prvo temeljito oprani destiliranom vodom, a potom sušeni u sušioniku pri 40 °C do konstantne mase. Nakon sušenja uzorci su usitnjeni pomoću mlina s noževima te prosijani (slika 2.3.) na frakcije različitih veličina od kojih je za daljnji eksperiment izabrana frakcija veličine čestica 0,56-1,00 mm.



Slika 2.3. Laboratorijski uređaj za prosijavanje "Retsch AS200 basic"

Sorpcija cinka iz efluenata s koncentracijom cinka  $> 2$  mg/L nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju provedena je miješanjem 0,25 g pojedinog biosorbensa s 25 mL efluenta. Eksperiment je proveden na laboratorijskoj tresilici (Heidolph Unimax 1010) u trajanju od 24 h pri brzini vrtnje od 250 o/min. Po završetku sorpcije, suspenzije

su filtrirane te je u filtratima određena ostatna koncentracija cinka,  $c_e(\text{Zn})_{\text{SOR}}$  i  $\text{pH}_e$  vrijednost.

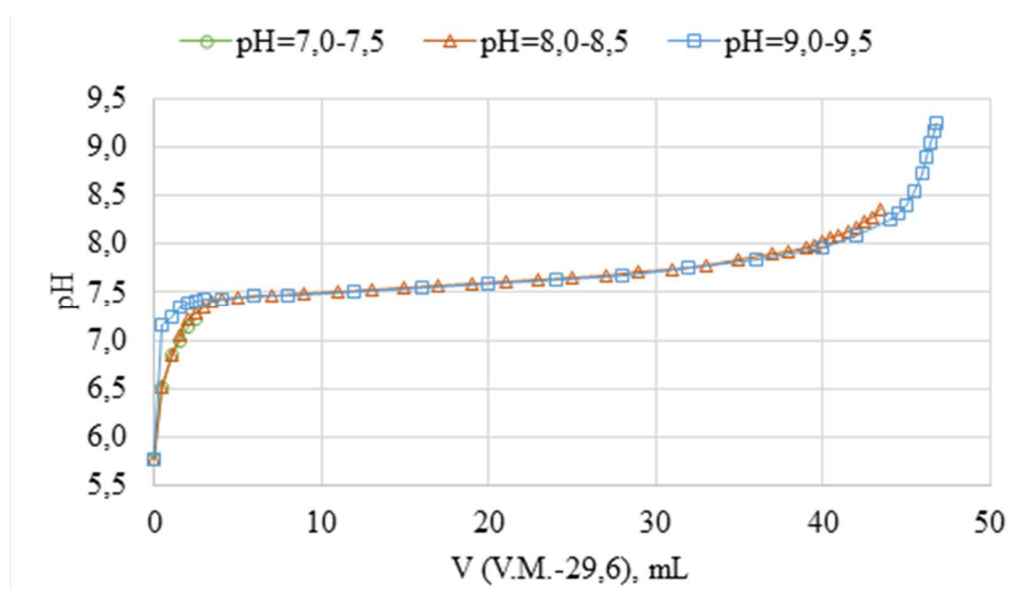
### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. REZULTATI PRIPRAVE VODENE OTOPINE CINKA I SUSPENZIJA VAPNENOG MLIJEKA

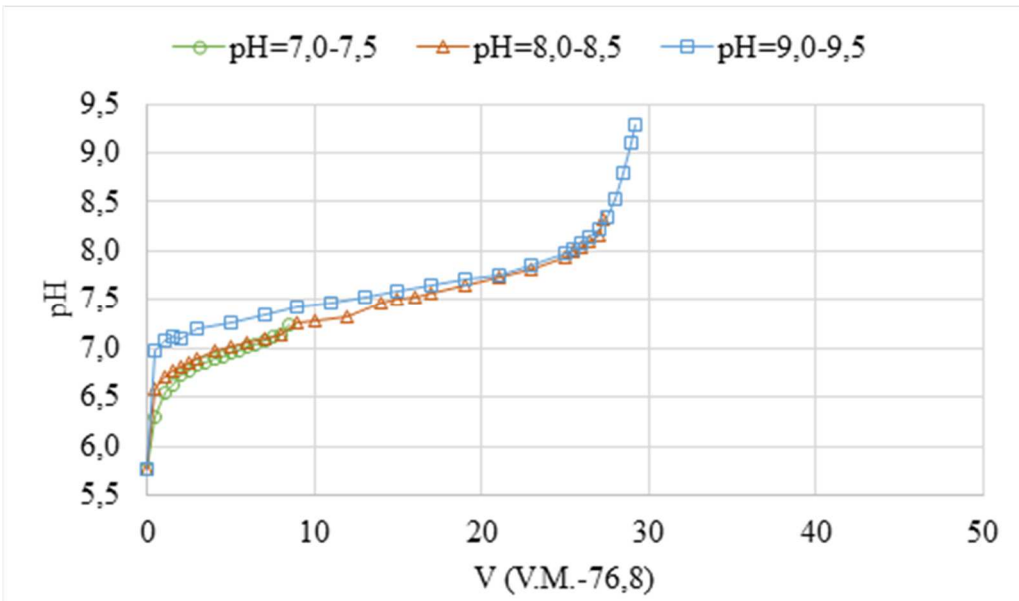
Točna koncentracija cinka u pripremljenoj vodenoj otopini određena na AAS-u iznosila je 112,7 mg/L, a početna pH<sub>0</sub> vrijednost određena pH-metrom iznosila je 5,77. Za pripremu suspenzija vapnenog mlijeka V.M.-29,6; V.M.-76,8 i V.M.-94,3 utrošeno je 8 g, 4,5 g te 4,0 g tehničkog vapna čistoće 29,6 %; 76,8 % te 94,3 % na 1 L vodovodne vode, a pripremljene suspenzije vapnenog mlijeka imale su pH vrijednosti 12,48; 12,68 i 12,65. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da je pripremljena otopina cinka blago kisela te je za njenu neutralizaciju potrebno lužnato taložno sredstvo. Pripravom suspenzija vapnenog mlijeka utrošena je veća količina tehničkog vapna što je ono nečistije, a to je bilo i za očekivati.

### 3.2. REZULTATI PRVOG STUPNJA OBRADJE KEMIJSKIM TALOŽENJEM UZ NEUTRALIZACIJU

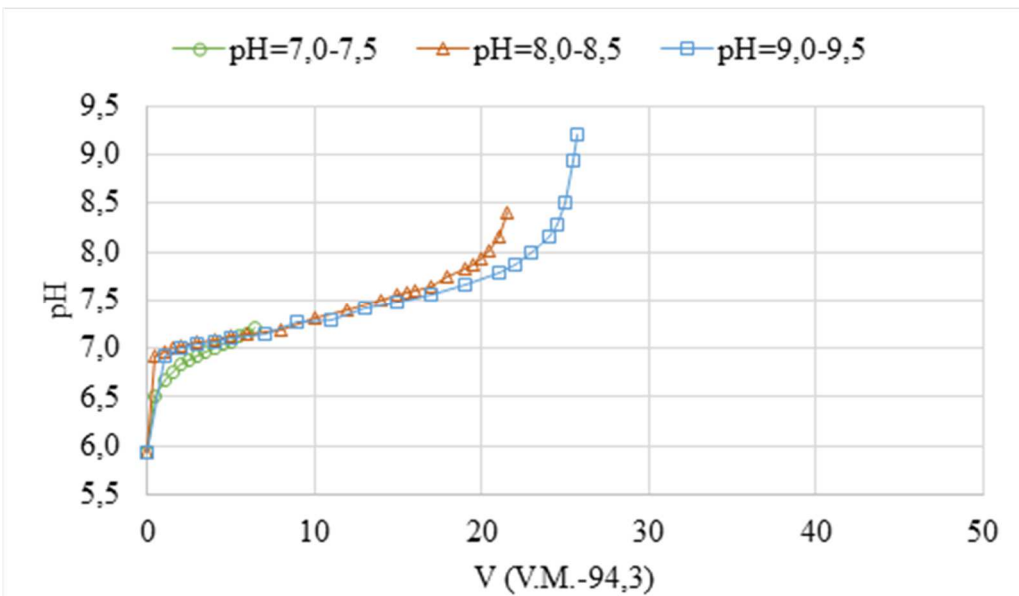
Pri uklanjanju cinka kemijskim taloženjem uz neutralizaciju dodatkom različitih taložnih sredstava (V.M.-29,6; V.M.-76,8; V.M.-94,3 te 0,1 mol/L NaOH) podešavao se pH vodenoj otopini cinka do tri različita pH područja, 7,0-7,5; 8,0-8,5 i 9,0-9,5. Rezultati neutralizacije za svako taložno sredstvo prikazani su na slikama 3.1.-3.4.



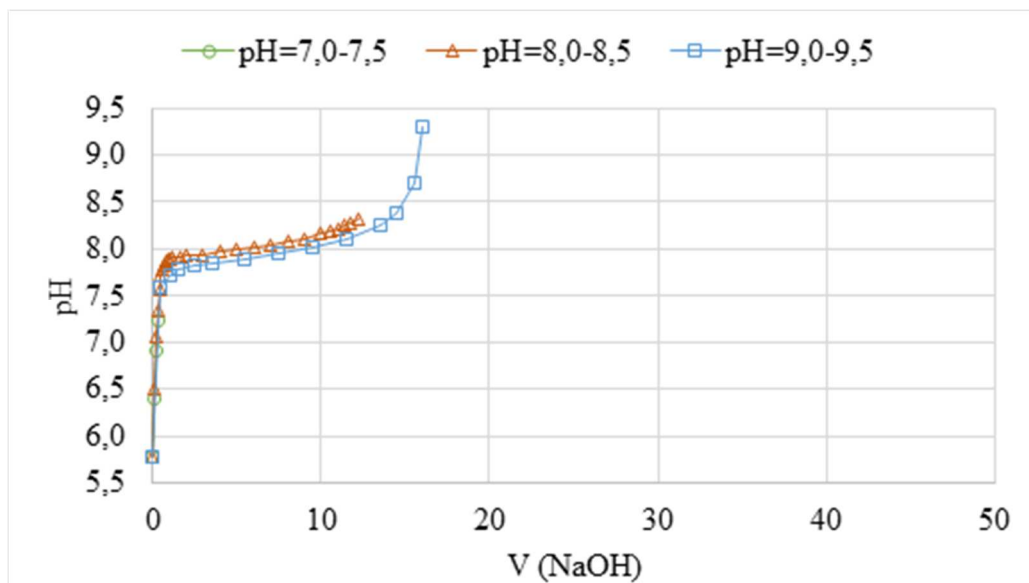
Slika 3.1. Neutralizacija vodene otopine cinka s V.M.-29,6



Slika 3.2. Neutralizacija vodene otopine cinka s V.M.-76,8



Slika 3.3. Neutralizacija vodene otopine cinka s V.M.-94,3



Slika 3.4. Neutralizacija vodene otopine cinka s NaOH

Na slikama 3.1.-3.4. može se vidjeti da je za neutralizaciju vodene otopine cinka do ciljanih pH područja utrošeno najviše taložnog sredstva V.M.-29,6, a najmanje NaOH, za postizanje istog pH područja.

U tablici 3.1. prikazane su vrijednosti ostatne koncentracije cinka,  $c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL.}}$ , u efluentima nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju s različitim taložnim sredstvima do ciljanih pH vrijednosti.

Tablica 3.1. Ostatne koncentracije cinka nakon prvog stupnja obrade vode kemijskim taloženjem uz neutralizaciju

$c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL.}}$ , mg/L			
Taložno sredstvo	pH=7,0-7,5	pH =8,0-8,5	pH=9,0-9,5
V.M.-29,6	*66,6	*2,315	0,408
V.M.-76,8	*64,5	1,580	0,179
V.M.-94,3	*62,7	0,523	0,128
NaOH	*79,0	*11,900	0,284
*Ostatna koncentracija cinka > MDK(Zn).			

Prema rezultatima u tablici 3.1. može se uočiti da je pri pH=7,0-7,5 ostatna koncentracija cinka u rasponu 62,7-79,0 mg/L te značajno iznad MDK=2 mg/L, za sva

korištena taložna sredstva, posebice za NaOH. U pH području 8,0-8,5 sa sve tri suspenzije vapnenog mlijeka postignut je zadovoljavajući rezultat s ostatnom koncentracijom cinka na granici s MDK, a najlošiji rezultat opet je postignut uporabom NaOH. Međutim, za pH=9,0-9,5 cink je uklonjen ispod MDK uporabom svih ispitanih taložnih sredstava, što potvrđuje izrazito veliku ovisnost učinkovitosti kemijskog taloženja o pH vode.<sup>10</sup>

Iz rezultata prikazanih u tablici 3.1. te uzimajući u obzir početnu koncentraciju cinka u vodenoj otopini izračunata je učinkovitost uklanjanja cinka kemijskim taloženjem uz neutralizaciju pomoću jednadžbe:

$$\alpha_{\text{KEM.TAL.}} = \frac{c_o(\text{Zn}) - c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL.}}}{c_o(\text{Zn})} \cdot 100 \quad (3-1)$$

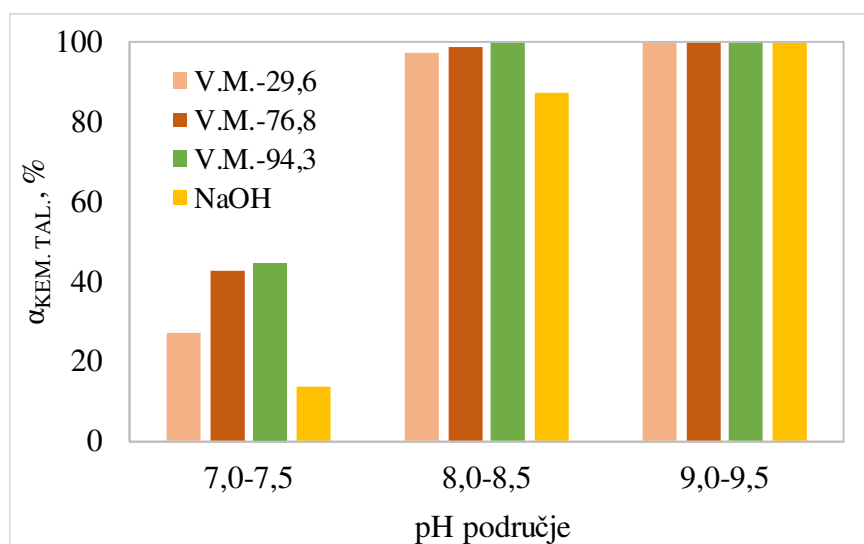
gdje je:

$\alpha_{\text{KEM.TAL.}}$  - učinkovitost uklanjanja cinka kemijskim taloženjem uz neutralizaciju, %

$c_o(\text{Zn})$  - početna koncentracija cinka u vodenoj otopini, mg/L

$c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL.}}$  - ostatna koncentracija cinka nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju, mg/L.

Dobiveni rezultati prikazani su na slici 3.5.



Slika 3.5. Učinkovitost uklanjanja cinka kemijskim taloženjem uz neutralizaciju unutar odabranih pH područja



Učinkovitost uklanjanja cinka kemijskim taloženjem uz neutralizaciju (slika 3.5.) do pH=7,0-7,5 bila je u rasponu 13,57-44,37 %, do pH=8,0-8,5 u rasponu 86,98-99,54 %, a do pH=9,0-9,5 u rasponu 99,55-99,89 %. Najbolja učinkovitost uklanjanja cinka ( $\geq 99,5$  %) postignuta je u pH području 9,0-9,5; i to za sva taložna sredstva, uz ostatnu koncentraciju cinka ispod MDK (tablica 3.1.) čime je zadovoljen kriterij za ispušt efluenta u prirodne vode i u sustav javne odvodnje. Uspoređujući ispitana taložna sredstva za postizanje sva tri ciljana pH područja, najbolju učinkovitost uklanjanja cinka pokazala je suspenzija vapnenog mlijeka V.M.-94,3, dok je najmanje učinkovit bio NaOH.

### 3.3. REZULTATI DRUGOG STUPNJA OBRADE SORPCIJOM NA BIOSORBENSIMA

Efluenti nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju u kojima je koncentracija cinka bila veća od 2 mg/L (rezultati u tablici 3.1. označeni zvjezdicom) obrađeni su u drugom stupnju obrade sorpcijom na biosorbensima. Eksperimentalni rezultati sorpcije na košticama maslina, trešanja i višanja (KM, KT i KV) prikazani su u tablicama 3.2.-3.4. preko ostatne koncentracije cinka,  $c_e(\text{Zn})_{\text{SOR.}}$  i ravnotežne  $\text{pH}_e$  vrijednosti te su uspoređeni s rezultatima pri kemijskom taloženju.

Tablica 3.2. Rezultati sorpcije na košticama maslina

Taložno sredstvo	$\text{pH}_{\text{kem.tal}}$	$c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL.}}$	$c_e(\text{Zn})_{\text{SOR.}}$	$\text{pH}_e$
	-	mg/L	mg/L	-
V.M.-29,6	7,21	66,6	38,16	7,30
	8,35	2,315	0,441	7,36
V.M.-76,8	7,24	64,5	37,62	6,84
V.M.-94,3	7,20	62,7	37,16	7,12
NaOH	7,22	79,0	45,50	7,05
	8,31	11,9	0,904	7,36

Tablica 3.3. Rezultati sorpcije na košticama trešanja

Taložno sredstvo	pH <sub>kem.tal</sub>	c(Zn) <sub>KEM.TAL.</sub>	c <sub>e</sub> (Zn) <sub>SOR.</sub>	pH <sub>e</sub>
	-	mg/L	mg/L	-
V.M.-29,6	7,21	66,6	41,2	7,20
	8,35	2,315	0,089	7,77
V.M.-76,8	7,24	64,5	41,95	6,89
V.M.-94,3	7,20	62,7	40,62	7,18
NaOH	7,22	79,0	57,63	7,52
	8,31	11,90	4,290	7,42

Tablica 3.4. Rezultati sorpcije na košticama višanja

Taložno sredstvo	pH <sub>kem.tal</sub>	c(Zn) <sub>KEM.TAL.</sub>	c <sub>e</sub> (Zn) <sub>SOR.</sub>	pH <sub>e</sub>
	-	mg/L	mg/L	-
V.M.-29,6	7,21	66,6	34,95	4,82
	8,35	2,315	0,914	7,77
V.M.-76,8	7,24	64,5	34,83	7,12
V.M.-94,3	7,20	62,7	26,78	6,65
NaOH	7,22	79,0	34,29	4,59
	8,31	11,90	1,132	7,73

Prema rezultatima iz tablica 3.2.-3.4. može se uočiti da se nakon drugog stupnja obrade sorpcijom na biosorbensima postiglo izvrsno uklanjanje cinka (< MDK) pri prethodnom kemijskom taloženju uz neutralizaciju do 8,0-8,5 (zeleno označeni rezultati u tablicama 3.2.-3.4.), osim uporabom NaOH gdje je ostatna koncentracija cinka bila na granici s MDK. Sorpcijom cinka iz efluenata dobivenih kemijskim taloženjem uz neutralizaciju do pH=7,0-7,5 nije smanjena koncentracija cinka ispod MDK sorpcijom ni na jednom ispitanom biosorbensu.

Iz dobivenih rezultata u tablicama 3.2.-3.4. te poznavajući koncentraciju cinka prije sorpcije, tj. nakon kemijskog taloženja, izračunata je učinkovitost uklanjanja cinka sorpcijom na biosorbensima pomoću jednadžbe:

$$\alpha_{\text{SOR.}} = \frac{c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL}} - c_e(\text{Zn})_{\text{SOR.}}}{c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL}}} \cdot 100 \quad (3-2)$$

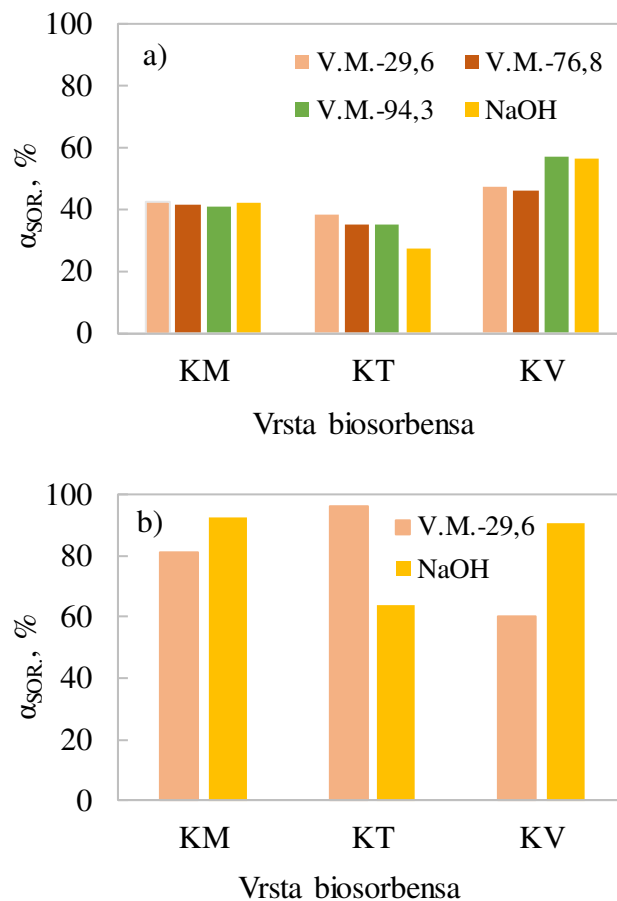
gdje je:

$\alpha_{\text{SOR.}}$  - učinkovitost uklanjanja cinka sorpcijom na biosorbensima, %

$c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL}}$  - koncentracija cinka nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju, mg/L

$c_e(\text{Zn})_{\text{SOR.}}$  - ostatna koncentracija cinka nakon sorpcije na biosorbensima, mg/L.

Dobiveni rezultati prikazani su na slici 3.6.



Slika 3.6. Učinkovitost uklanjanja cinka sorpcijom na KM, KT i KV nakon kemijskog taloženja u području: a) pH=7,0-7,5 i b) pH=8,0-8,5

Učinkovitost uklanjanja cinka sorpcijom iz efluenata nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju primjenom svih ispitanih taložnih sredstava do  $\text{pH}=7,0-7,5$  (slika 3.6.a) bila je u rasponu 40,73-42,70 % na košticama maslina, 27,05-38,14 % na košticama trešanja i 46,0-56,59 % na košticama višanja. Nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju s V.M.-29,6 te s NaOH do  $\text{pH}=8,0-8,5$  (slika 3.6.b) učinkovitost sorpcije na košticama maslina je 80,95 % i 92,40 %, na košticama trešanja 96,16 % i 63,95 % te na košticama višanja 60,52 % i 90,49 %.

Na učinkovitost sorpcije u drugom stupnju obrade efluenata najviše utjecaja imala je koncentracija cinka zaostalog nakon kemijskog taloženja. To se jasno vidi usporedbom rezultata prikazanih na slici 3.6. a i b. Značajno manja učinkovitost sorpcije cinka na korištenim biosorbensima postignuta je iz efluenata u kojima je ostatna koncentracija cinka bila veća, tj. iz onih nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju u području  $\text{pH}=7,0-7,5$ .

Prema dobivenim rezultatima, sorpcijom cinka u drugom stupnju obrade nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju u području  $\text{pH}=8,0-8,5$  kakvoća efluenata s obzirom na ostatnu koncentracije cinka zadovoljava propisane kriterije (MDK) za ispust.

## **4. ZAKLJUČAK**

Nakon provedenog eksperimenta te iz priloženih rezultata uklanjanja cinka iz vodene otopine koncentracije 100 mg Zn/L kemijskim taloženjem uz neutralizaciju i sorpcijom na biosorbensima (koštice maslina, koštice višanja i koštice trešanja) može se zaključiti:

- Kemijsko taloženje uz neutralizaciju primjenom svih ispitanih taložnih sredstava u području pH=9,0-9,5 dovoljno je kao jedina metoda obrade otpadne vode cinka koncentracije 100 mg Zn/L, budući da je zadovoljen kriterij maksimalno dopuštene koncentracije za cink od 2 mg/L.
- Ukoliko bi se kemijsko taloženje uz neutralizaciju provodilo u području pH=8,0-8,5 radi uštede kemikalija, za zadovoljenje MDK(Zn) nužno je provesti drugi stupanj obrade sorpcijom na biosorbensima.
- Kemijskim taloženjem uz neutralizaciju u području pH=7,0-7,5 za postizanje zakonski propisanih vrijednosti za ispust, nisu dovoljna niti dva stupnja obrade zbog čega se ovo pH područje ne preporuča.
- U konačnici, odabir taložnog sredstva, pH područja kao i metode obrade cinkom onečišćene vode u praksi ovisit će o cijeni taložnog sredstva, početnoj koncentraciji teškog metala u otpadnoj vodi kao i o troškovima zbrinjavanja stvorenog otpada, tj. nastalog mulja nakon kemijskog taloženja cinkovih iona i zasićenih biosorbenasa, koji se zbog sadržaja cinka svrstavaju u opasan otpad.

## **5. POPIS KRATICA I SIMBOLA**

AAS - atomska apsorpcijska spektrofotometrija

$c_o(\text{Zn})$  - početna koncentracija cinka u vodenoj otopini (mg/L)

$c(\text{Zn})_{\text{KEM.TAL.}}$  - ostatna koncentracija cinka nakon kemijskog taloženja uz neutralizaciju (mg/L)

$c_e(\text{Zn})_{\text{SOR.}}$  - ostatna koncentracija cinka nakon sorpcije na biosorbensima (mg/L)

KM - koštice maslina

KT - koštice trešanja

KV - koštice višanja

MDK - maksimalno dopuštena koncentracija

$o/\text{min}$  - okretaji u minuti

$\text{pH}_o$  - početna pH vrijednost pripravljene otopine cinka

$\text{pH}_e$  - ravnotežna pH vrijednosti nakon sorpcije cinka na biosorbensima

$\text{pH}_{\text{KEM.TAL.}}$  - pH vrijednost pri kemijskom taloženju uz neutralizaciju

V.M.-29,6 - vapneno mlijeko pripravljeno iz tehničkog vapna čistoće 29,6 %

V.M.-76,8 - vapneno mlijeko pripravljeno iz tehničkog vapna čistoće 76,8 %

V.M.-94,3 - vapneno mlijeko pripravljeno iz tehničkog vapna čistoće 94,3 %

V - volumen dodanog taložnog sredstva (mL)

$\alpha_{\text{KEM.TAL.}}$  - učinkovitost uklanjanja cinka kemijskim taloženjem uz neutralizaciju (%)

$\alpha_{\text{SOR.}}$  - učinkovitost uklanjanja cinka sorpcijom na biosorbensima (%)



## **6. LITERATURA**

1. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 26/2020)
2. *H. Junuzović, A. Selimović, S. Begić, M. Salkić, S. Osmić*, Removal of lead and zinc ions, *Technol. Acta.* **12** (2), (2019) 1–6, doi: 10.5281/zenodo.3643035.
3. EPA Wastewater Technology Fact Sheet: Package Plants, EPA 832-F-00-016, September 2000.
4. Strategija upravljanja vodama NN 91/2008.
5. *N. Kumar Dehariya, N. Lal*, Removal of Zinc from waste water by using Low Cost Adsorbent: A comprehensive Review, *Int. Res. J. Eng. Technol.* **5** (2008) 1021-1025, e-ISSN: 2395-0056.
6. URL: <https://vectormine.com/item/bioaccumulation-vs-biomagnification-toxic-poisoning-process-outline-diagram/> (27. 9. 2023.)
7. URL: <https://vitamini.hr/blog/vitaminoteka/cink-svestrani-mineral-13029/> (30. 5. 2023.)
8. *F. Fu, Q. Wang*, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* **92** (3), (2011) 407–418, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
9. URL: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-showing-chemical-precipitation-for-removal-of-heavy-metal-ions\\_fig3\\_341642536](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-showing-chemical-precipitation-for-removal-of-heavy-metal-ions_fig3_341642536) (30. 5. 2023.)
10. *H. Prokkola, E.T. Nurmesniemi, U. Lassi*, Removal of Metals by Sulphide Precipitation Using Na<sub>2</sub>S and HS-Solution. *Chem. Eng.* **4** (3), (2020) 1-10, doi: <https://doi.org/10.3390/chemengineering4030051>.
11. *A. H. Kaksonen, M. Riekkola-Vanhanen, J. A. Puhakka*, Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Res.* **37** (2), (2003) 1-2, doi: 10.1016/s0043-1354(02)00267-1. PMID: 12502054.
12. *M. Donner, Y. Errach, F. Lopez-I-Gelats, J. Manuel-I-Martin, T. Yatribi, I. Radić, F. El Hadad-Gauthier*, Circular bioeconomy for olive oil waste and by-product valorisation: Actors' strategies and conditions in the Mediterranean area, *J. Environ. Manage.* **321** (2022) 1-4, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115836.
13. URL: <https://gospodarski.hr/rubrike/ljekovito-bilje-rubrike/tresnje-i-visnje-ukusne-socne-i-zdrave/> (27. 9. 2023.)

14. URL: <https://herbalis.ba/shop/kutak-za-trudnice/jastuk-punjen-kosticama-tresnje/> (27. 9. 2023.)
15. *H. M. Zwain, M. Vakili, I. Dahlan*, Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review, *Int. J. Chem. Eng.* (2014) 1–13, doi: 10.1155/2014/347912.