

# Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih bakrom i kadmijem

---

Grubišić Čabo, Helena Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:167:786764>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIMJENA MODIFICIRANOG PRIRODNOG ZEOLITA KAO  
MATERIJALA ZA *in situ* REMEDIJACIJU PODZEMNIH VODA  
ONEČIŠĆENIH BAKROM I KADMIJEM**

**ZAVRŠNI RAD**

**HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO**

**Matični broj: 1053**

**Split, rujan 2016.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**PRIMJENA MODIFICIRANOG PRIRODNOG ZEOLITA KAO  
MATERIJALA ZA *in situ* REMEDIJACIJU PODZEMNIH VODA  
ONEČIŠĆENIH BAKROM I KADMIJEM**

**ZAVRŠNI RAD**

**HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO**

**Matični broj: 1053**

**Split, rujan 2016.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
CHEMICAL ENGINEERING**

**APPLICATION OF MODIFIED NATURAL ZEOLITE AS A  
MATERIAL FOR *in situ* REMEDIATION OF GROUNDWATER  
POLLUTED WITH COPPER AND CADMIUM**

**BACHELOR THESIS**

**HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO**

**Parent number: 1053**

**Split, September 2016.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta od 09.12.2015.

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

**Pomoć pri izradi:** dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand

### PRIMJENA MODIFICIRANOG PRIRODNOG ZEOLITA KAO MATERIJALA ZA *in situ* REMEDIJACIJU PODZEMNIH VODA ONEČIŠĆENIH BAKROM I KADMIJEM

Helena Josipa Grubišić Čabo, broj indeksa 1053

#### Sažetak:

U ovom radu, analizirana je primjena modificiranog zeolita kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru (PRB) za uklanjanje kadmija i bakra iz onečišćenih voda primjenom šaržnog postupka. Uspoređene su količine vezanog bakra i kadmija na modificiranom zeolitu te izračunati koeficijenti raspodjele ( $K_d$ ) i koeficijenti zadržavanja ( $R_d$ ) metalnih iona na zeolitu. Također su uspoređene količine zadržavanja metalnih iona na zeolitu nakon desorpcije zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti te pH vrijednosti suspenzija tijekom desorpcije. Rezultati pokazuju da modificirani zeolit može biti upotrijebljen kao materijal za PRB u području pH = 4-9 jer ima veliku sposobnost vezanja i zadržavanja iona bakra i kadmija te puferska svojstva u suspenziji.

**Ključne riječi:** modificirani zeolit, permeabilna reaktivna barijera, bakar, kadmij, koeficijent raspodjele, koeficijent zadržavanja

**Rad sadrži:** 50 stranice, 19 slika, 4 tablice, 39 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor                | predsjednik  |
| 2. Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand           | član         |
| 3. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović | član, mentor |

**Datum obrane:** 27. rujna 2016.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Undergraduate study of Chemical Technology: Chemical engineering**

**Scientific area:** Technical science

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.  
From 9 December 2015.

**Mentor:** PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, associate prof.

**Technical assistance:** PhD, Marin Ugrina, research associate

### **APPLICATION OF MODIFIED NATURAL ZEOLITE AS A MATERIAL FOR *in situ* REMEDICATION OF GROUNDWATER POLLUTED WITH COPPER AND CADMIUM**

Helena Josipa Grubišić Čabo, index number 1053

#### **Abstract:**

In this paper, application of modified zeolite as a material for permeable reactive barrier (PRB) for copper and cadmium removal from polluted water was evaluated using batch mode. Amounts of copper and cadmium removal on modified zeolite were compared and the distribution and retardation coefficients ( $K_d$  and  $R_d$ ) were calculated. In addition, amounts of metal retaining by zeolite after desorption of metal-saturated zeolite in ultrapure water of different initial pH values were compared as well as pH values of suspensions during desorption test. Results showed that modified zeolite could be used as material for PRB in pH range 4-9 since it efficiently retained metal ions and showed buffering abilities in suspensions.

**Keywords:** modified zeolite, permeable reactive barrier, copper, cadmium, distribution coefficient, retardation coefficient

**Thesis contains:** 50 pages, 19 figures, 4 tables, 39 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. PhD, Miroslav Labor, associate prof.                | chair person |
| 2. PhD, Marin Ugrina, research associate               | member       |
| 3. PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, associate prof. | supervisor   |

**Defence date:** September 27 2016.

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





Rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nediljke Vukojević Medvidović u razdoblju od travnja do rujna 2016. godine. Dio istraživanja je proveden u okviru bilatelarnog hrvatsko-srpskog projekta "Low-cost sorbents as a potential materials for *in situ* remediation of heavy-metal contaminated groundwater".

*Zahvaljujem dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović, izv. prof. koja je svojim stručnim i znanstvenim savjetima pomogla i oblikovala ideju izrade ovog završnog rada. Također hvala dr. sc. Marinu Ugrini na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada. Najveća hvala mojoj majci na razumijevanju i potpori tijekom školovanja.*

*Helena Josipa Grubišić Čabo*

## ZADATAK

- a) Usporediti rezultate zasićivanja modificiranog zeolita s otopinom bakra i kadmija šaržnim postupkom.
- b) Izračunati i usporediti koeficijente raspodjele ( $K_d$ ) i koeficijente zadržavanja ( $R_d$ ) iona bakra i kadmija na modificiranom zeolitu šaržnim postupkom.
- c) Usporediti rezultate desorpcije bakra iz bakrom zasićenog modificiranog zeolita s rezultatima desorpcije kadmija iz kadmijem zasićenog modificiranog zeolita.
- d) Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti primjene modificiranog zeolita za *in situ* remedijaciju podzemnih voda onečišćenih bakrom i kadmijem.

## SAŽETAK

U ovom radu, analizirana je primjena modificiranog zeolita kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru (PRB) za uklanjanje bakra i kadmija iz onečišćenih voda primjenom šaržnog postupka. Uspoređene su količine vezanog bakra i kadmija na modificiranom zeolitu te izračunati koeficijenti raspodjele ( $K_d$ ) i koeficijenti zadržavanja ( $R_d$ ) metalnih iona na zeolitu. Također su uspoređene količine zadržavanja metalnih iona na zeolitu nakon desorpcije zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti te pH vrijednosti suspenzija tijekom desorpcije. Rezultati pokazuju da modificirani zeolit može biti upotrijebljen kao materijal za PRB u području pH = 4-9 jer ima veliku sposobnost vezanja i zadržavanja metalnih iona te puferska svojstva u suspenziji.

**Ključne riječi:** modificirani zeolit, permeabilna reaktivna barijera, bakar, kadmij, koeficijent raspodjele, koeficijent zadržavanja

## SUMMARY

In this paper, application of modified zeolite as a material for permeable reactive barrier (PRB) for copper and cadmium removal from polluted water was evaluated using batch mode. Amounts of copper and cadmium removal on modified zeolite were compared and the distribution and retardation coefficients ( $K_d$  and  $R_d$ ) were calculated. In addition, amounts of metal retaining by zeolite after desorption of metal-saturated zeolite in ultrapure water of different initial pH values were compared as well as pH values of suspensions during desorption test. Results showed that modified zeolite could be used as material for PRB in pH range 4-9 since it efficiently retained metal ions and showed buffering abilities in suspensions.

**Keywords:** modified zeolite, permeable reactive barrier, copper, cadmium, distribution coefficient, retardation coefficient

# SADRŽAJ

	Str.
<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	2
1.1. PRIRODNA RANJIVOST VODONOSNIKA U REPUBLICI HRVATSKOJ	3
1.2. MIGRACIJA ŠTETNIH TVARI KROZ VODONOSNE SLOJEVE	9
1.3. METODE REMEDIJACIJE PODZEMNIH VODA	16
1.3.1. Metode remedijacije - <i>in situ</i>	16
1.3.2. Metode remedijacije - <i>ex situ</i>	20
1.4. REMEDIJACIJA PODZEMNIH VODA PRIMJENOM PERMEABILNE REAKTIVNE BARIJERE	21
1.5. MATERIJALI ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU	22
1.5.1. Gline	23
1.5.2. Zeoliti	24
1.6. TEŠKI METALI I NJIHOV UTJECAJ NA EKOSUSTAV	27
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	29
2.1. ODREĐIVANJE GUSTOĆE I POROZNOSTI SLOJA ZEOLITA	31
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b>	33
3.1. USPOREDBA REZULTATA ZASIĆIVANJA MODIFICIRANOG ZEOLITA S BAKROVIM I KADMIJEVIM IONIMA IZ VODENIH OTOPINA	34
3.2. IZRAČUN KOEFICIJENTA RASPODJELE $K_d$ I KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA $R_d$	38
3.3. USPOREDBA DESORPCIJE BAKRA I KADMIJA IZ ZASIĆENOG MODIFICIRANOG ZEOLITA U ULTRAČISTOJ VODI RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI	40
<b>4. ZAKLJUČAK</b>	45
<b>5. LITERATURA</b>	47

## UVOD

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina i neravnomjerne prostorne raspodjele. Od ukupne količine vode na Zemlji, čak 97,5% je slana voda dok je slatke tek 2,5%. Podzemne vode sačinjavaju tek ~ 0,3% od ukupnog postotka slatke vode<sup>1</sup>. Da bi se podzemna voda mogla koristiti na ekonomski isplativ način, treba se nalaziti u stijenskoj formaciji tzv. vodonosniku. U panonskom dijelu Republike Hrvatske prevladava međuzrnski vodonosnik dok su u krškom dijelu najčešće vodonosnici sa sekundarnom, pukotinskom poroznošću u kojoj voda ispunjava prostor među stijenkama pukotina<sup>2</sup>. Onečišćenjem podzemnih voda dolazi do smanjenja kakvoće uslijed promjene fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava. Među onečišćivalima vodnih sustava vrlo često su zastupljeni i teški metali. Smatraju se opasnim za žive organizme zbog velike toksičnosti, stabilnosti i sklonosti nakupljanja u ekosustavu. Stoga je remedijacija tako onečišćenih voda nužna. Provodi se primjenom različitih *in situ* i *ex situ* metoda. Jedna od *in situ* metoda je primjena permeabilne reaktivne barijere (PRB). PRB predstavlja zid postavljen ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode, s ciljem uklanjanja onečišćivala iz podzemne vode. Barijera je sačinjena od materijala s aktivnom poroznošću koja omogućava podzemnoj vodi da protječe kroz nju bez remećenja njenog prirodnog toka<sup>3</sup>. Zeoliti su prepoznati kao učinkovit materijal za PRB za uklanjanje štetnih tvari zbog svojih sorpcijskih svojstava, ekološke prihvatljivosti te široke i jednostavne mogućnosti primjene. Modifikacije prirodnih zeolita se sve više ispituju s ciljem povećanja njihovih sorpcijskih svojstava ali i proširenja mogućnosti njihove uporabe.

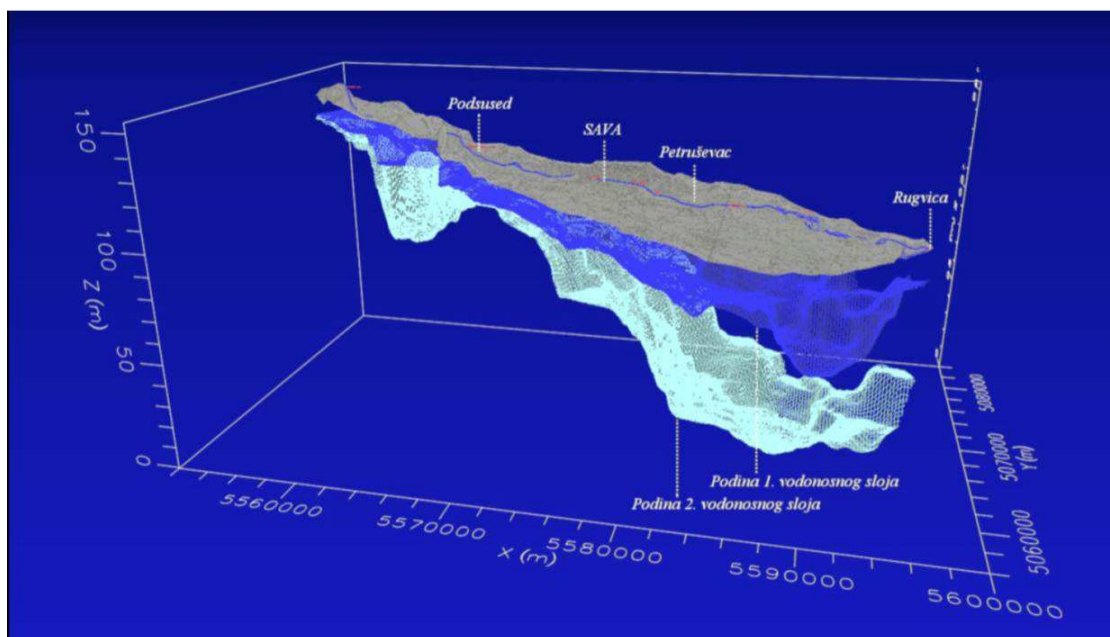
U ovom radu ispitana je mogućnost primjene modificiranog zeolita kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru u svrhu uklanjanja iona bakra i kadmija iz vodenih otopina.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. PRIRODNA RANJIVOST VODONOSNIKA U REPUBLICI HRVATSKOJ

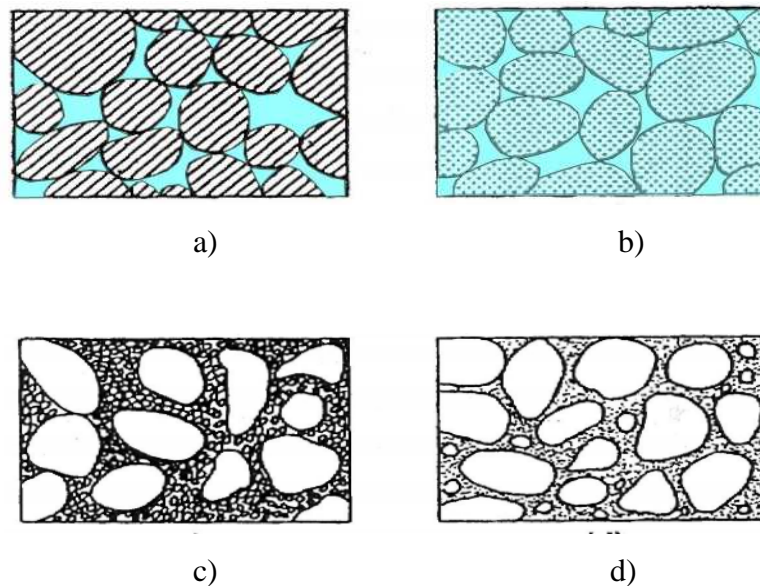
Podzemne vode su vode koje se nalaze ispod zemljine površine u šupljinama zemljine kore, stijenama ili tlima. Nastaju infiltracijom, a gube se istjecanjem na površinu kroz izvore te procjeđivanjem na dno mora. One su dio hidrološkog ciklusa, a vrijeme ciklusa ovisno o zadržavanju može biti u rasponu manjem od jedne godine do nekoliko milijuna godina<sup>4</sup>. Resurs podzemnih voda uključuje bilo koji vodonosni sloj ili njegov dio, koji može poslužiti kao potencijalni izvor vode za javnu opskrbu, ali i sve podzemne vode koje čovjek trenutno ne iskorištava<sup>3</sup>. Da bi se podzemna voda mogla koristiti na ekonomski isplativ način, ona se mora nalaziti u vodonosniku. Vodonosnici su stijenske formacije koje pohranjuju i daju ekonomski značajne količine vode<sup>5</sup>. Na slici 1.1. prikazan je vodonosnik na području grada Zagreba.



Slika 1.1. Vodonosnik na području grada Zagreba<sup>6</sup>.

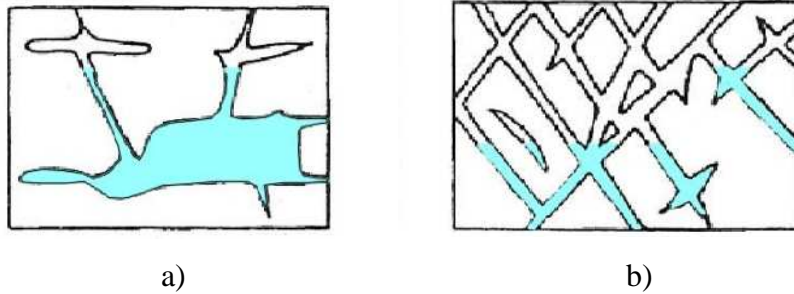
Razvoj podzemnih vodonosnika ovisi o strukturno-geološkim i geomorfološkim obilježjima prostora prema kojima se područje Republike Hrvatske dijeli na panonski i krški dio. U panonskom dijelu Hrvatske dominiraju aluvijalni vodonosnici međuzrnske poroznosti formirani unutar velikih sedimentacijskih bazena rijeka Drave i Save. Oni predstavljaju glavni vodoopskrbni resurs sjevernog dijela države. U stijenama koje obilježava međuzrnska poroznost, voda ispunjava pore među zrnima, ponekad i unutar

zrna (npr. kod klasičnih sedimentnih stijena)<sup>2</sup>. Na slici 1.2. prikazane su vrste međuzrske poroznosti.



Slika 1.2. Međuzrska poroznost: a) poroznost dobro sortiranog sedimenta, b) poroznost dobro sortiranog sedimenta s poroznim valuticama, c) poroznost slabo sortiranog sedimenta, d) poroznost dobro sortiranog sedimenta s vezivom među zrnima<sup>7</sup>.

U Dalmaciji prevladava krško područje kojeg karakterizira velika količina oborina, niska retencijska sposobnost krškog podzemlja i brzi podzemni tokovi, povremena plavljenja krških polja, pojave velikih krških izvora, višestruko izviranje i poniranje vode u istom vodnom tijelu podzemne vode, značajan utjecaj mora na slatkovodne sustave u obalnom području i na otocima te visok stupanj prirodne ranjivosti vodonosnika zbog nedostatka pokrovnih naslaga. Ovo područje obilježava sekundarna, pukotinska poroznost u kojoj voda ispunjava prostor među stijenkama pukotina (npr. u vapnencima, dolomitima, magmatskim i metamorfnim stijenama)<sup>2</sup>. Na slici 1.3. prikazane su vrste pukotinske poroznosti.



Slika 1.3. Poroznost u dalmatinskom kršu: a) pukotinsko-disolucijska poroznost, b) pukotinska poroznost<sup>7</sup>.

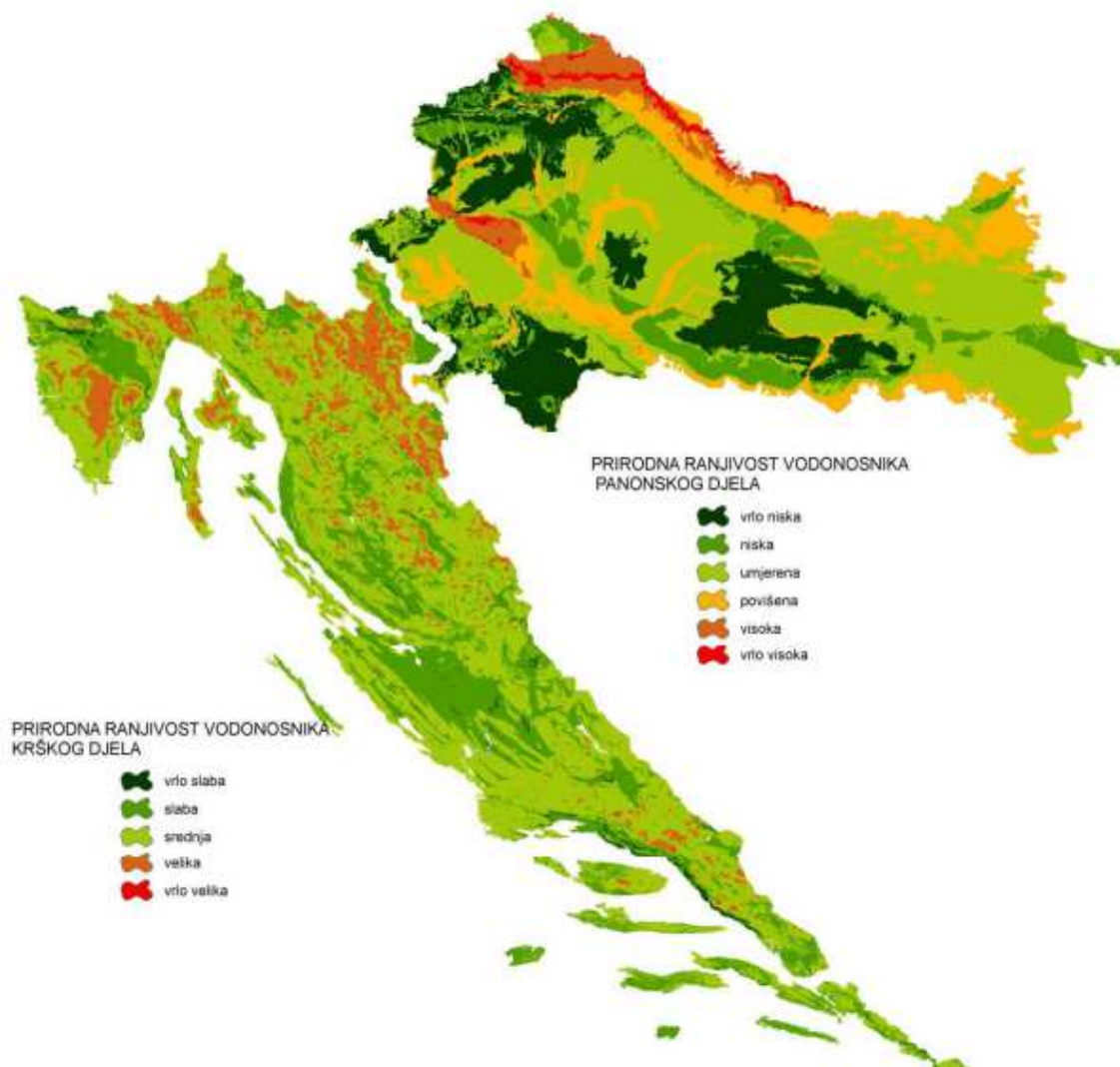
Prirodno postojeća ranjivost vodonosnog sloja je mjera koja pokazuje s kojom lakoćom voda ulazi u isti sloj i kreće se kroz njega. To svojstvo je neovisno o kemijskim karakteristikama štetnih tvari<sup>3</sup>. Prirodna ranjivost vodonosnika odvojeno je procijenjena za panonsko i krško područje. Panonsko područje je podijeljeno na šest kategorija ranjivosti, obzirom na slijedeće hidrogeološke parametre:

- dubina do podzemne vode
- efektivno procjeđivanje oborina
- obilježja zasićene i nezasićene zone vodonosnika
- svojstva tla
- hidraulička vodljivost vodonosnika
- nagib topografske površine.

Za ocjenu stupnja ranjivosti krških vodonosnika korištene su tri skupine hidrogeoloških parametara, i to:

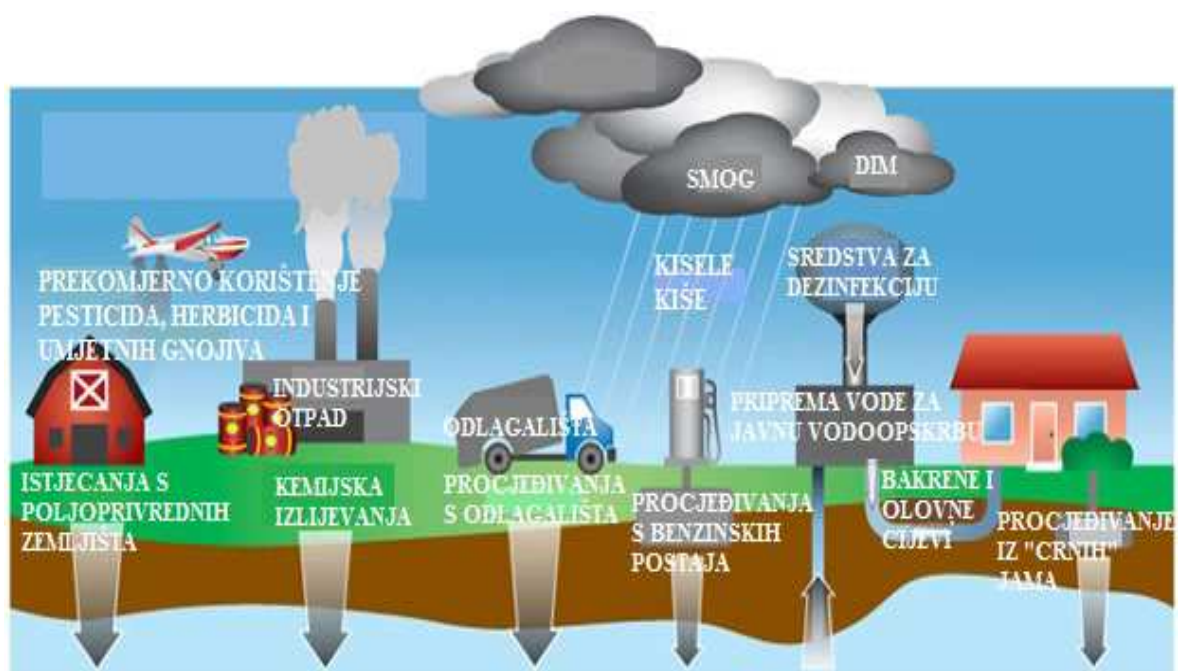
- geološka građa vodonosnika
- stupanj okršenosti
- nagib terena i količina oborina.

Na temelju rezultata utjecajnih parametara, krško područje je podijeljeno na pet kategorija ranjivosti<sup>2</sup>. Na slici 1.4. prikazana je podjela vodonosnika po ranjivosti na području Republike Hrvatske.



Slika 1.4. Karta prirodne ranjivosti vodonosnika u Republici Hrvatskoj<sup>2</sup>.

Za razliku od prirodne ranjivosti vodonosnika, specifična ranjivost uzima u obzir i blizinu izvora onečišćenja, karakteristike onečišćenja te druge čimbenike koji potencijalno povećavaju unos specifičnog onečišćenja u vodonosni sloj<sup>3</sup>. Nekoć su glavni uzrok onečišćenja podzemnih voda bile bakterije. Međutim, šezdesetih godina prošlog stoljeća je porastom korištenja nafte kao energenta porastao i udio onečišćenja raznim organskim derivatima, što i danas predstavlja glavni izvor onečišćenja. Sljedeći veliki izvor onečišćenja podzemnih voda su sredstva za prihranjivanje i zaštitu bilja od kojih se najviše ističu nitrati kao sastavni dio umjetnih gnojiva<sup>8</sup>. Razvoj industrije imao je za posljedicu formiranje niza novih onečišćivala, poput teških metala, kiselina, lužina, itd.. Na slici 1.5. i u tablici 1.1. navedeni su najčešći izvori onečišćenja podzemnih voda i opis njihovog djelovanja na kakvoću podzemnih voda.



Slika 1.5. Izvori onečišćenja podzemnih voda<sup>9</sup>.

Tablica 1.1. Izvori onečišćenja podzemnih voda<sup>10,11</sup>.

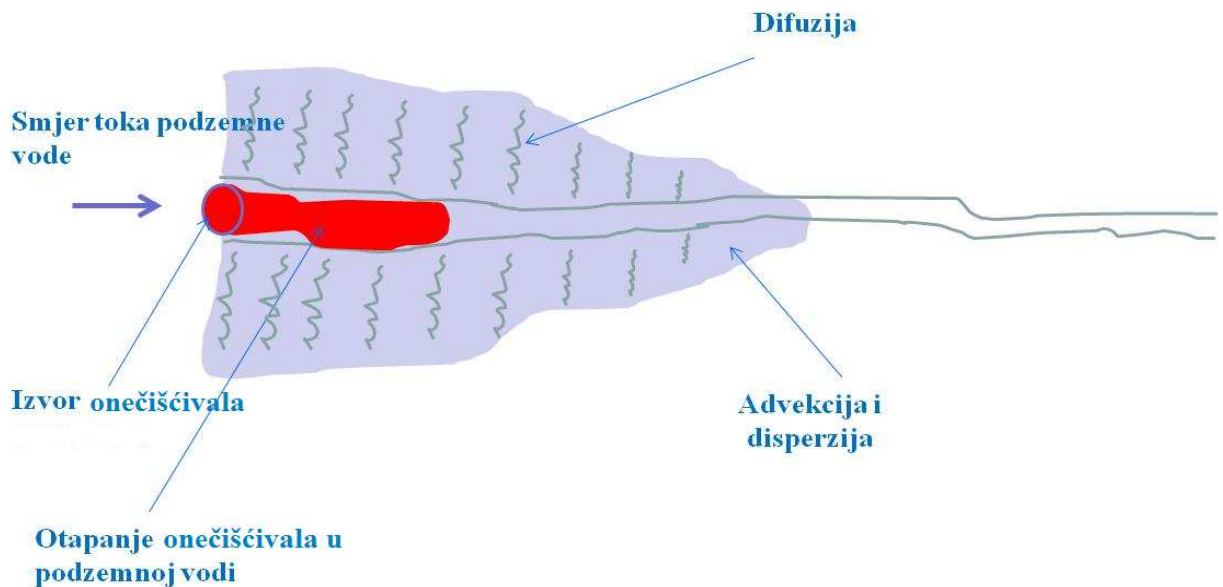
Štetna tvar	Izvor	Djelovanje
Organska tvar	Komunalne otpadne vode, efluenti iz industrije	Raspad organske tvari uz pomoć aerobnih bakterija smanjuje razinu otopljenog kisika u vodi što utječe na vodne organizme. Uz anaerobne bakterije daljnjim raspadom nastaju tvari neugodnog mirisa (H <sub>2</sub> S) koje mogu djelovati toksično.
Nutrijenti	Komunalne otpadne vode, poljoprivreda (nitrati i fosfati iz gnojiva)	Procesi eutrofikacije rezultiraju smanjenjem koncentracije otopljenog kisika u vodi te nastankom NH <sub>3</sub> i H <sub>2</sub> S
Kiseline	Kisele kiše, industrijske otpadne vode	Zakiseljavanje vodotoka dovodi do smanjenja vrsta (može uzrokovati pomor riba)
Metali	Rudarstvo i prateće industrije, olovo iz ispušnih plinova automobila	Biomagnifikacija toksičnih metala sa svakim sljedećim stupnjem prehrambenog lanca
Nafta	Proces bušenja i prijevoza nafte, odlaganje otpada	Osjetljivost morskog i slatkovodnog sustava na visoku biološku aktivnost razlivene nafte, smanjenje količine kisika te ugrožavanje procesa fotosinteze, disanja i hranjenja
DDT (diklor-difenil-trikloetan)	Poljoprivredna proizvodnja	Biomagnifikacija
PCB (polikloridni bifetil)	Odlaganje i spaljivanje otpada	Biomagnifikacija, učinak na ljudsko zdravlje
Radijacija	Većinom iz prirodnih izvora (80%), testiranje nuklearnog oružja, medicina, proizvodnja nuklearne energije	U ovisnosti o ekspoziciji rizični za zdravlje
Toplina	Vode za hlađenje u industriji	Djeluje na raspodjelu vrsta i reproduktivni ciklus vodnih organizama

Kada se promatra ponašanje štetnih tvari i vrijeme koje im je potrebno da dospiju u tlo, vodonosni sloj i iznad njega, uzimaju se u obzir prirodni parametri koji utječu na topljivost i kemijske reakcije (temperatura, tlak itd.), disperzija, difuzija, sorpcija, taloženje, izmjena (kemijska, biološka, radiološka), itd. Procjena specifične ranjivosti podzemnih voda sagledava procjenu specifičnog ponašanja štetnih tvari u vodonosnom sloju, a koja se za svaku tvar razlikuje. Štetne tvari se mogu transformirati geokemijskim, mikrobiološkim i radiološkim procesima dok prolaze kroz različite slojeve u kojima se nalaze podzemne vode. Neke kemijske transformacije mogu promijeniti štetne tvari u manje štetne, dok neke stvaraju tvari štetnije za ekosustav i ljudsko zdravlje. Također, kemijskim reakcijama relativno „nepokretne“ tvari mogu prijeći u pokretljive ili promijeniti početne tvari u druge produkte. Stoga je poznavanje smjera i vremena kretanja podzemnih voda važno za određivanje ponašanja tj. migracije štetnih tvari kao i njihovih produkata<sup>3</sup>.

## **1.2. MIGRACIJA ŠTETNIH TVARI KROZ VODONOSNE SLOJEVE**

Procjeđivanjem s površine u podzemne slojeve, voda na svom putu nosi i otapa različite tvari. Nastale procjedne vode mogu sadržavati značajne količine štetnih tvari koje se dalje pronose kroz vodonosne slojeve. Stoga je iznimna potreba za promatranjem i odgovarajućim opisivanjem procesa koji se odvijaju u vodonosnicima<sup>3</sup>. Kretanje štetne tvari u tlu i podzemnim vodama podliježe zakonitostima premještanja štetnih tvari kroz pore u tlu i nošenja tokom podzemne vode, pri čemu se uzimaju u obzir fizičke, kemijske, biokemijske, bakteriološke, radiološke i druge interakcije štetnih tvari, tla i podzemnih voda. Brzina i smjer transporta štetne tvari su povezana s anizotropnošću/izotropnošću poroznog sloja (anizotropnost – svojstva ovisna o smjeru toka podzemne vode, izotropnost – jednaka svojstva u svim smjerovima) te o vrsti poroznosti (međuzrnska, pukotinska, pukotinsko-disolucijska). Taj uzajamni odnos (interakcije) se očituje preko procesa koji je prate i koji određuju stupanj onečišćenja u vremenu i prostoru. Najvažniji od njih su advekcija (konvekcija), molekulska difuzija i disperzija<sup>3</sup>. Osim spomenuta tri procesa, na migraciju tvari podzemnom vodom mogu utjecati i sorpcijski procesi, kemijske reakcije u kojima dio tvari “nestaje”, kao što su ionska izmjena, kemijsko taloženje, radioaktivno raspadanje i niz drugih fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa<sup>12</sup>. Slikovit prikaz kretanja štetne tvari u anizotropnom poroznom

mediju i napredavanje oblaka onečišćivala uslijed procesa advekcije, difuzije i disperzije prikazan je na slici 1.6.



Slika 1.6. Slikovit prikaz migracije štetne tvari u anizotropnom poroznom mediju i formiranje oblaka onečišćivala<sup>12</sup>.

## Advekcija

Advekcija (*engl.* advection) je kretanje štetne tvari uslijed kretanja podzemne vode, odnosno migracija tvari uzrokovana postojanjem brzine toka. Advekcija izravno ovisi o brzini kretanja podzemne vode i time predstavlja glavni mehanizam koji omogućava kretanje štetne tvari u zasićenoj zoni. Nije ovisna o fizičko-kemijskim karakteristikama same štetne tvari, već kao kretanje čestica vode, ovisi najviše o koeficijentu filtracije, efektivnoj poroznosti i hidrauličkom gradijentu<sup>3</sup>. Pomak čestice promatrane tvari je po iznosu jednak umnošku brzine i vremena. Stvarna brzina kretanja tvari u poroznom mediju se može izračunati na osnovu Darcyjeve jednadžbe:

$$u = \frac{v}{\varepsilon} = \frac{v \cdot Q}{A} \quad (1-1)$$

pri čemu je:

u – stvarna brzina kretanja tvari u poroznom mediju, m/h



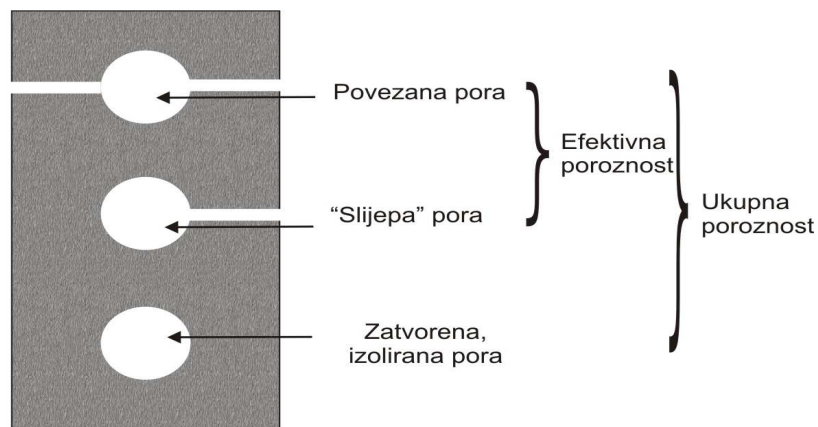
$v$  – Darcyeva brzina – odnos protoka kroz neko područje i površine protjecajnog presjeka, m/h

$Q$  – protok podzemne vode, m<sup>3</sup>/h

$A$  – površina protjecajnog presjeka, m<sup>2</sup>

$\varepsilon$  – efektivna poroznost – udio šupljina (pora) u poroznom mediju kroz koji se odvija tok podzemne vode<sup>4,13</sup>.

Ukupna poroznost je omjer svih pora u stijeni i ukupnog volumena stijene, dok je efektivna poroznost omjer volumena međusobno povezanih pora i ukupnog volumena stijene<sup>4</sup>. Na slici 1.7. prikazana je razlika ukupne i efektivne poroznosti, dok je pregled vrijednosti poroznosti nekih stijena dan u tablici 1.2.



Slika 1.7. Razlika ukupne i efektivne poroznosti<sup>14</sup>.

Tablica 1.2. Vrijednosti poroznosti nekih stijena<sup>14</sup>.

Porozna sredina	Ukupna poroznost, %	Efektivna poroznost, %
Šljunak	45	40
Pijesak	40	30
Sitni fini pijesak	32	5
Glina	47	0 – 1
Kreda	30	2 – 6
Pješčenjaci	20	5 – 15
Graniti	2	0,2 – 2
Vapnenci	0,5 – 20	0,2 – 10

## Difuzija

Difuzija je kretanje štetne tvari uslijed razlike u koncentracijama pri čemu dolazi do prijelaza iz zone veće koncentracije u zonu manje koncentracije. Difuzija ima manji značaj u odnosu na advekciju i disperziju, osim u slabo propusnim slojevima pri malim brzinama kretanja podzemne vode, npr. kod migracije onečišćivala kroz brtvene slojeve na sanitarnim odlagalištima otpada. Difuzija ovisi o kemijskim karakteristikama štetne tvari i karakteristikama vodonosnika (poroznosti). Nije ovisna o kretanju podzemne vode jer se događa kod relativnog mirovanja ukoliko postoji dovoljna razlika koncentracija. Posljedica difuzije ogleda se u smanjenju koncentracije štetne tvari u više propusnom sloju, uz istovremeni prijenos štetne rastresite stijene gdje može ostati zarobljena u relativno dugom vremenskom periodu<sup>3</sup>.

Proces difuzije opisan je Fickovim zakonima koji vrijede za dvije tekućine u slobodnim fazama. Prvi Fickov zakon opisuje fluks („flux“) štetne tvari i dan je izrazom:

$$F = -D_M \frac{dC}{dx} \quad (1-2)$$

pri čemu je:

$F$  – fluks štetne tvari,  $\text{kg/m}^2\text{s}$

$D_M$  – koeficijent molekulske difuzije promatrane tvari u podzemnoj vodi,  $\text{m}^2/\text{s}$

$\frac{dC}{dx}$  – promjena koncentracija promatrane tvari, kg/m<sup>3</sup>.

U stijenama međuzrnske poroznosti, migracija tvari uzrokovana difuzijom je sporija nego u samoj otopini jer je površina kroz koju se odvija migracija u poroznoj sredini manja, a strujnice zakrivljenije i duže. Pokretljivost migrirajuće tvari može biti smanjena zbog interakcije tvari i stijenske poroznog medija<sup>8</sup>. Iz navedenih razloga je potrebno definirati efektivni koeficijent difuzije ( $D_M^E$ ) koji se dobiva tako da se  $D_M$  pomnoži s empirijskim koeficijentom koji obično ima vrijednosti od 0,01 do 0,5 ovisno o karakteristikama poroznog medija, i može se zapisati u obliku:

$$D_M^E = D_M \cdot f(n) \quad (1-3)$$

pri čemu je:

$D_M^E$  – efektivni koeficijent molekulske difuzije u poroznom mediju, m<sup>2</sup>/s

$f(n)$  – funkcija koja ovisi o poroznosti sloja.

Migracija tvari uzrokovana difuzijom, osim o obliku i veličini pora, ovisi i o stupnju zasićenosti uzorka, temperaturi i o migrirajućoj tvari. Općenito vrijedi da s povećanjem gustoće uzorka opada koeficijent efektivne difuzije<sup>3,8</sup>.

## **Disperzija**

Disperzija je posljedica fluktuacija brzina u odnosu na prosječnu brzinu toka, do koje dolazi zbog nejednolikog profila brzina u pojedinoj strujnoj cijevi te lokalnih nehomogenosti strukture pora. Intenzitet disperzije bitno ovisi i o dimenzijama prostora u kojem se migracija promatra<sup>13</sup>. Razlikuje se mehanička i hidrodinamička disperzija. Mehanička disperzija je miješanje onečišćene podzemne vode sa neonečišćenom uslijed njihovog kretanja kroz vodonosnik. Ovisi o karakteristikama vodonosnika, najvećim dijelom o poroznosti, dok je neovisna o karakteristikama štetne tvari. Uzrokuje uzdužno, okomito i dijagonalno širenje onečišćenja, a krajnji rezultat je smanjenje koncentracije štetne tvari. Hidrodinamička disperzija je uzajamno djelovanje mehaničke disperzije i difuzije te predstavlja miješanje štetne tvari sa nezonečišćenom podzemnom

vodom uslijed njihovog kretanja. Osim o karakteristikama vodonosnika, ovisi i o karakteristikama štetne tvari zbog uključenja difuzije<sup>3</sup>.

Po analogiji sa opisivanjem difuzije, i disperzivnost se može opisati Fick-ovim zakonom tj. vrijedi relacija:

$$F = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (1-4)$$

gdje je:

D – tenzor disperzije.

Tenzor disperzije D se sastoji od koeficijenata disperzije za karakteristične smjerove, te se razlikuju koeficijent longitudinalne disperzije,  $D_L$  i koeficijent transferzalne disperzije,  $D_T$ . Koeficijenti disperzije određeni su apsolutnim vrijednostima brzine i disperzivnosti, te vrijedi da je:

$$D_L = \acute{a}_L \cdot u \quad (1-5)$$

$$D_T = \acute{a}_T \cdot u \quad (1-6)$$

gdje je:

$D_L$  – koeficijent longitudinalne disperzije

$D_T$  – koeficijent transverzalne disperzije

$\acute{a}_L$  – apsolutna vrijednost longitudinalne disperzivnosti

$\acute{a}_T$  – apsolutna vrijednost transverzalne disperzivnosti.

Vrijednost koeficijenta disperzivnosti  $\acute{a}$  ovisi o veličini prostora u kojem se odvija strujanje. U laboratorijskim uvjetima, disperzivnost je uzrokovana strujanjem između pojedinih zrna materijala, a njena veličina ovisi o poroznosti, promjeru i obliku zrna. Vrijednost koeficijenta disperzivnosti varira od 0,01 do 10 cm. Koeficijenti longitudinalne disperzivnosti određeni eksperimentima u prirodi znatno su veći od spomenutih vrijednosti. Razlog tome leži u nehomogenosti vodonosnog sloja.

Koeficijent transverzalne disperzivnosti obično je za red veličine manji od

longitudinalnog  $\frac{\acute{a}_T}{\acute{a}_L} = 0,1$ .

U većini praktičnih problema, utjecaj molekulske difuzije je zanemariv prema utjecaju disperzivnosti. Kod slučajeva u kojima voda miruje treba difuziju svakako uzeti u obzir<sup>8</sup>.

## Sorpcija

Već je prije spomenuto da osim advekcije, difuzije i disperzije, na migraciju tvari podzemnom vodom mogu utjecati i sorpcijski procesi, kemijske reakcije u kojima dio tvari “nestaje”, poput ionske izmjene ili kemijskog taloženja, radioaktivnog raspadanja i niza drugih fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa<sup>13</sup>. Ovdje ćemo spomenuti samo sorpcijske procese, obzirom da su nam oni od interesa. Kao posljedica sorpcijskih procesa, javlja se smanjenje koncentracije štetne tvari u vodi. Obzirom da za procese adsorpcije vrijede iste zakonitosti kao i za ionsku izmjenu, u literaturi se vrlo često utjecaj ovih procesa promatra pod zajedničkim pojmom sorpcije<sup>3</sup>. Većina anorganskih tvari je sklona kompleksiranju i time ovaj proces može utjecati na efekt sorpcije.

Kada dođe do promjena uvjeta u fazi fluida koji struji kroz vodonosnik, sorbirana štetna tvar može napustiti sorbent i nastaviti kretati s podzemnom vodom. Učinak sorpcije se stoga kvantitativno izražava preko koeficijenta raspodjele i koeficijenta zadržavanja.

Koeficijent raspodjele se definira kao omjer koncentracija štetne tvari koja je sorbirana na čvrstoj fazi poroznog dijela vodonosnika i koncentracija štetne tvari otopljene u tekućoj fazi:

$$K_d = \frac{C_s}{C_l} = \left( \frac{c_o - c_e}{c_e} \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (1-7)$$

gdje je:

$K_d$  – koeficijent raspodjele, l/g

$C_s$  – koncentracija štetne tvari koja je sorbirana na čvrstoj fazi poroznog dijela vodonosnika, mg/g

$C_l$  – koncentracija štetne tvari otopljene u tekućoj fazi, mg/l

$c_o$  – početna koncentracija, mg/l

$c_e$  – ravnotežna koncentracija, mg/l

$V$  – volumen tekuće faze vodonosnika, l

$m$  – masa sorbenta, g.

Koficijent zadržavanja je bezdimenzijska veličina koja pokazuje koliko je puta brzina kretanja štetne tvari otopljene u vodi manja od brzine kretanja vode<sup>3</sup>. To je mjera kašnjenja neke tvari u odnosu na konvektivni tok podzemne vode<sup>13</sup>. Može se prikazati izrazom:

$$R_d = \left( 1 + \frac{\rho}{\varepsilon} \cdot K_d \cdot 1000 \right) \quad (1-8)$$

gdje je:

$R_d$  – koeficijent zadržavanja

$\rho$  – gustoća vodonosnog sloja koja uključuje čvrste čestice, pore i fluid, g/cm<sup>3</sup>

$\varepsilon$  – poroznost.

Uslijed navedenih procesa, onečišćene podzemne vode na svom putu mijenjaju svoj primarni sastav. Pri tome, neke tvari djelomično ili potpuno nestaju iz vode, a druge povećavaju svoju koncentraciju ili pak nastaju kao rezultat otapanja soli iz stijena, stoga je nužna remedijacija podzemnih voda.

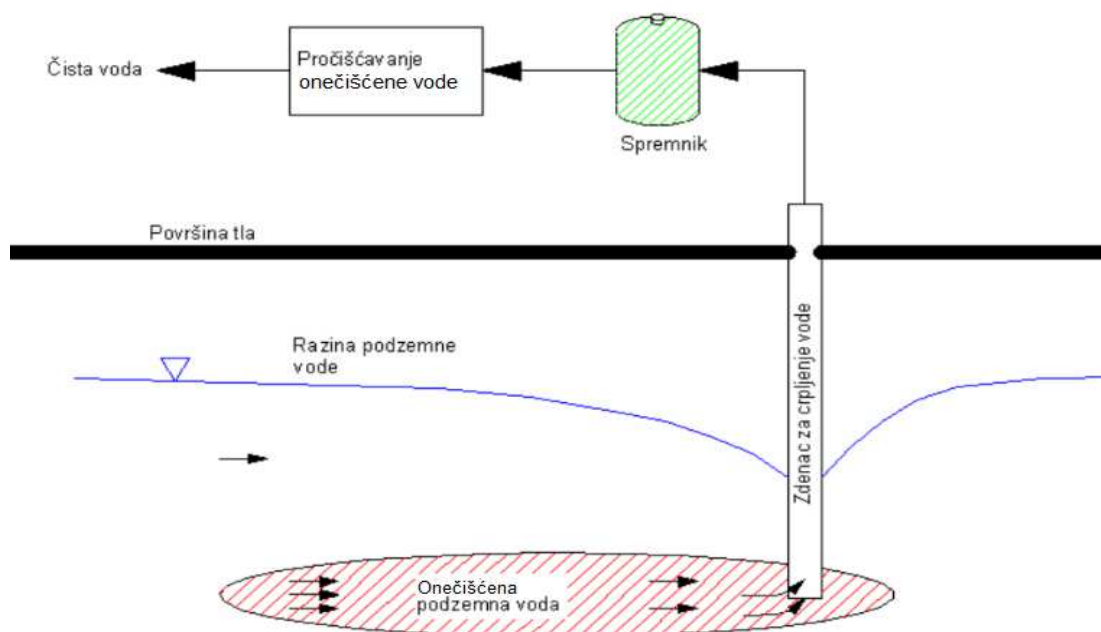
### 1.3. METODE REMEDIJACIJE PODZEMNIH VODA

Metode remedijacije imaju za cilj pročišćavanje podzemnih voda i tla. Mogu se izvoditi na izvoru onečišćenja, poznatije kao *in situ* metode, ili *ex situ* metode koje podrazumijevaju crpljenje podzemnih voda i njihovo prenošenje na bliža ili udaljenija mjesta od samog izvora, gdje se vrši postupak remedijacije<sup>3</sup>.

#### 1.3.1. Metode remedijacije – *in situ*

U praksi se češće upotrebljavaju *in situ* metode jer su jednostavnije za izvođenje i znatno jeftinije. Najčešće korištene *in situ* metode su sljedeće:

*Pumpanje i tretiranje* (engl. pump and treat) je metoda kojom se onečišćena podzemna voda pumpa i kasnije obično obrađuje na površini terena. Ona nije u potpunosti *in situ* metoda. Međutim, zbog direktnog odstranjivanja štetnih tvari na mjestu onečišćenja, ipak je ovdje uvrštena. Slikovit prikaz izvedbe ove metode remedijacije prikazan je na slici 1.7.



Slika 1.7. Shematski prikaz izvedbe metode pumpanja i tretiranja<sup>15</sup>.

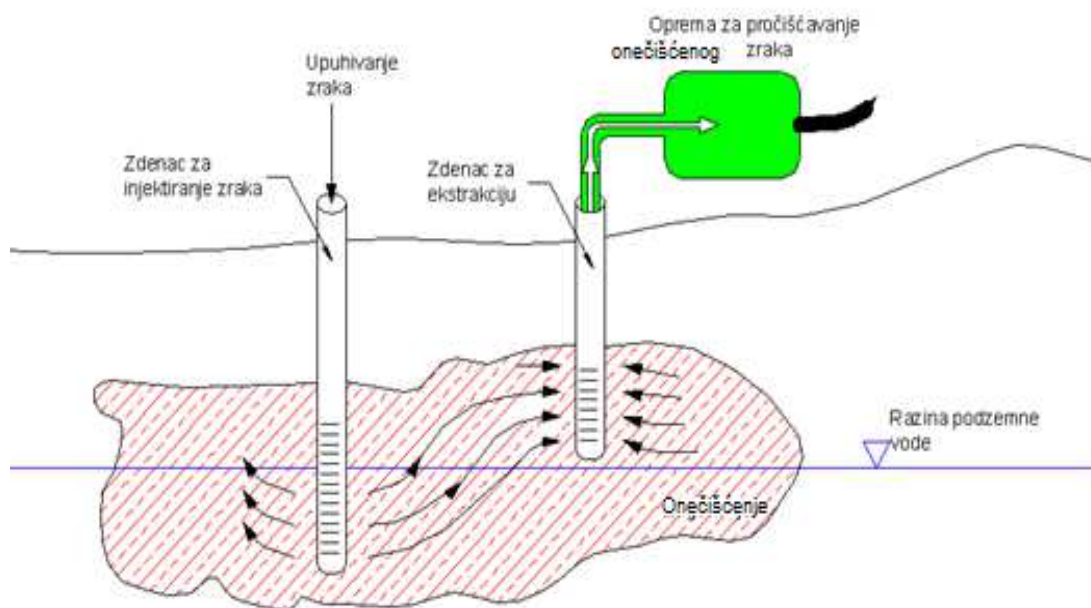
*Ekstrakcija plinovitih tvari iz tla* (engl. soil vapor extraction) je metoda kojom se ekstrahirane štetne tvari iz tla ekstrahiraju u isparljivom obliku. Svi sustavi ekstrakcije plinovitih tvari iz tla su oblikovani tako da odstranjuju one štetne tvari koje imaju tendenciju lakog isparavanja.

*Zračno raspršivanje i bioraspršivanje* (engl. air-sparging and biosparging). Kod zračnog raspršivanja koristi se zrak koji se injektira i raspršuje ispod nivoa onečišćene podzemne vode, a kod bioraspršivanja, injektirani zrak ili kisik koriste mikroorganizmi za biorazgradnju organskih onečišćenja.

*Zračno uklanjanje isparljivih štetnih tvari u bunaru* (engl. in-well vapor-stripping) je metoda kojom se zrak upuhuje u bunar, raspršivanjem podiže štetne podzemne tvari iz vode i osigurava dodatni dotok podzemnih voda u zdenac. Kada se u podzemnoj vodi nalaze otopljeni isparljivi organski spojevi, oni prelaze iz vode u zračne

mjhuriće koji se podižu i skupljaju na vrhu zdenca te na kraju ekstrahiraju pomoću vakuuma na površinu.

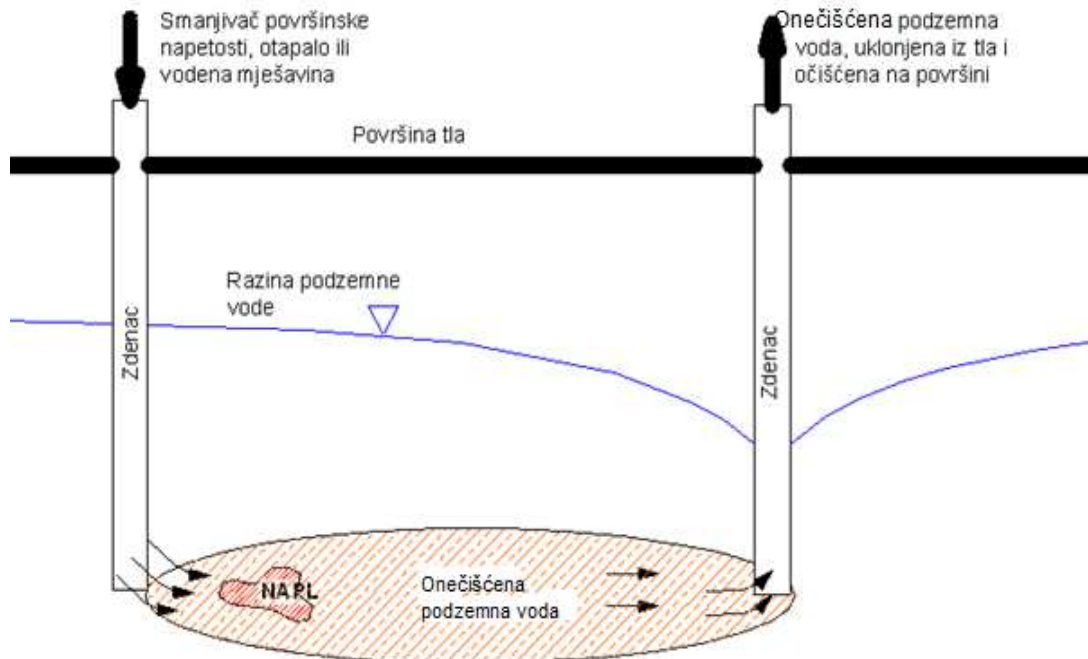
*Bioventilacija* (engl. bioventing) potiče prirodnu *in situ* biodegradaciju organskih štetnih tvari (prije svega naftnih ugljikovodika) u zemljištu. Dakle, to je proces ozračivanja hidrogeološkog sloja, radi stimulacije bioloških aktivnosti i promoviranja bioremedijacije, a prikazan je na slici 1.8.



Slika 1.8. Shematski prikaz izvedbe metode bioventilacije<sup>15</sup>.

*Ispiranje tla* (engl. soil flushing) je proces odstranjivanja štetnih tvari iz zemljišta vodom ili odgovarajućom vodenom otopinom s različitim kemijskim tvarima različitih koncentracija. Ispiranje se postiže jednostavnom infiltracijom otopine kroz kontaminiranu zonu, ili procesom ubrizgavanja otopine kroz tu zonu pri čemu se ista vodena otopina nakon obavljene funkcije odstranjuje iz zemljišta ekstrakcijom te se reciklira na površini. Shema izvedbe procesa prikazana je na slici 1.9.





Slika 1.9. Shematski prikaz izvedbe metode ispiranja tla<sup>15</sup>.

*Ispiranje vrelom vodom ili parom* (engl. hot water or steam flushing) se vrši preko injekcijskih bunara. U vodonosnik se upuhuje vrela voda ili para da bi se kontrolirala pokretljivost štetnih tvari te isparljive i poluisparljive štetne tvari dovele u plinovito stanje.

*Usmjereno bušenje* (engl. directional wells) je tehnologija bušenja zdenaca koja se uglavnom koristi za izradu horizontalnih i kosih zdenaca, u cilju dostizanja onečišćenja koja nisu dostupna pri klasičnom vertikalnom bušenju, odnosno, u cilju poboljšavanja drugih *in situ* tehnologija.

*Metoda permeabilnih reaktivnih barijera* (engl. permeabile reactive barrier, PRB) je metoda koja podrazumijeva postavljanje vodopropusne barijere ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode, s ciljem uklanjanja štetnih tvari iz onečišćene podzemne vode.

*Metoda učvršćivanja/stabilizacije* (engl. solidification/stabilization) je metoda kojom se štetne tvari imobiliziraju u sloju u kojem se nalaze, umjesto da ih se uklanja fizičkom ili kemijskom obradom.

*Kemijska oksidacija na mjestu* (engl. *in situ* chemical oxidation) je proces dodavanja oksidansa u onečišćenu zonu, s ciljem potpune mineralizacije i/ili transformacije štetne tvari u manje štetne u podzemnoj vodi.

*Biopovećanje – bioumnožavanje* (engl. bioaugmentation) je postupak dodavanja kultura mikroorganizama onečišćenoj podzemnoj vodi, u kojoj ih trenutno nema dovoljno ili uopće, a za koje je dokazano da su u stanju degradirati određene štetne tvari<sup>3</sup>.

### 1.3.2. Metode remedijacije – *ex situ*

Tehnologije koje se koriste u primjeni *in situ* i *ex situ* metoda su ponekad identične (npr. ekstrakcija plinovitih tvari iz tla, ispiranje tla i sl.), a neke se dosta razlikuju, posebno fizikalno-kemijske i termičke metode<sup>3</sup>. Najvažnije *ex situ* metode su slijedeće:

- *Zračno skidanje štetne tvari* (engl. air-stripping) je fizikalno-kemijska metoda slična *in situ* metodi raspršivanja zrakom
- *Filtracija* (engl. filtration) je razdvajanje tekuće od krute faze pomoću poroznog sredstva
- *Bioreaktori* (engl. bioreactors) podrazumijevaju obradu podzemne vode u bioreaktorima
- *Ionska izmjena* (engl. ion exchange): izmjena iona štetne tvari ionskim izmjenjivačima
- *Adsorpcija tekuće faze ugljenom* (engl. liquid phase carbon) je postupak adsorpcije štetne tvari na sorbentu
- *Taloženje* (engl. precipitation) je proces prevođenja otopljene štetne tvari u teško topljivi talog
- *Oksidacija ultraljubičastim zrakama* (engl. UV oxidation): uklanjanje štetne tvari oksidacijom UV zrakama
- *Prirodno smanjenje* (engl. natural attenuation) su razni fizikalni, kemijski ili biološki procesi koji bez ljudske intervencije dovode do smanjenja onečišćenja u tlu i u podzemnim vodama
- *Kompostiranje* (engl. composting)
- *Kontrolirani biološki tretman čvrste faze* (engl. control solid phase biological)
- *Obrađivanje zemlje* (engl. landfarming)
- *Dehalogenizacija* (engl. dehalogenation), itd<sup>3</sup>.

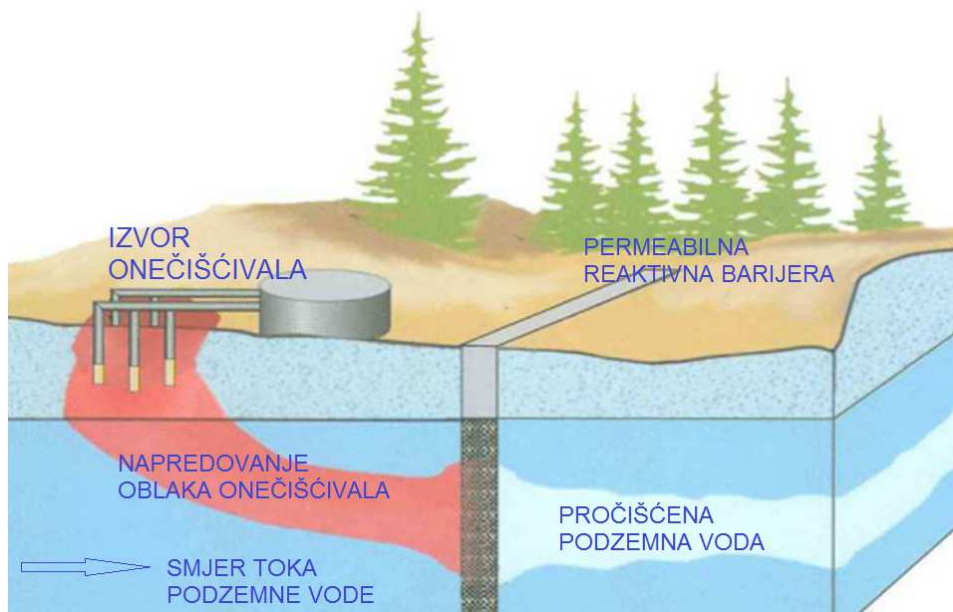
#### **1.4. REMEDIJACIJA PODZEMNIH VODA PRIMJENOM PERMEABILNE REAKTIVNE BARIJERE**

Permeabilna reaktivna barijera (slika 1.10.) je metoda *in situ* remedijacije koja predstavlja zid postavljen ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode, s ciljem da ukloni onečišćenja iz podzemne vode<sup>3</sup>. Barijera je sačinjena od materijala s aktivnom poroznošću koja omogućava podzemnoj vodi da neometano protječe kroz nju (tj. bez remećenja njenog prirodnog toka). Reaktivni materijal u barijeri zadržava štetne tvari ili ih prevodi i razgrađuje u manje štetne ili tvari neškodljive po okoliš različitim procesima i to:

- sorpcijom štetne tvari na površini materijala (npr. ugljen i zeolit)
- taloženjem štetne tvari koje su otopljene u podzemnoj vodi, pri čemu istaložena štetna tvar ostaje vezana u barijeri i ne ulazi u sastav podzemne vode (npr. vapnenac)
- degradacijom – razgradnjom štetne tvari do oblika manje štetnog ili neškodljivog po okoliš
- pospješivanjem biodegradacije tj. dodavanjem mikroorganizama koji biološki razgrađuju štetne tvari<sup>3,16</sup>.

U nekim slučajevima drastičnog onečišćenja podzemnih voda, PRB osiguravaju samo smanjenje koncentracije štetnih tvari te podzemna voda mora na daljnji tretman. PRB se obično gradi iskopanjem dugačkog uskog kanala okomito na pravac kretanja onečišćenih podzemnih voda. Kanal se napuni reaktivnim materijalom kao što su granule željeza, vapnenac, biomaterijali i sl.

Da bi se odredile dimenzije PRB, neophodno je pored ostalog, znati potrebno vrijeme zadržavanja i predviđenu brzinu podzemnih voda kroz barijeru.



Slika 1.10. Slikovit prikaz izvedbe metode s permeabilnom reaktivnom barijerom<sup>12</sup>.

### 1.5. MATERIJALI ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU

Reaktivni materijal u barijeri odgovarajućim agensima zadržava štetne tvari ili ih svojom aktivnošću pretvara i prevodi u manje opasne tvari. Izbor materijala kojim se barijera puni ovisi o tipu štetne tvari koja se želi ukloniti<sup>16</sup>. U novije vrijeme se sve više ispitivaju tzv. „low cost“ sorbenti kao potencijalni materijali za PRB, a kojima se efikasno mogu ukloniti teški metali iz onečišćenih podzemnih voda. „Low cost“ sorbenti uključuju sporedne produkte ili otpadne materijale iz industrije ili poljoprivrede te prirodne materijale čija su nalazišta izdašna i kao takvi se mogu primijeniti bez obrade. Primjenom „low cost“ sorbenta koji na sebe efikasno vežu štetne tvari iz onečišćenih podzemnih voda postiže se ekonomska isplativost obrade. Cijena je bitan parametar za usporedbu sorbenata. Međutim, cijena svakog pojedinog sorbenta varira ovisno o zahtjevanom stupnju obrade i lokalnoj dostupnosti materijala. Stoga je sorbent „low cost“ ako se zahtjeva manji stupanj obrade ili je sporedni produkt ili otpadni materijal<sup>17</sup>. Naravno, poboljšana sposobnost sorpcije može nadoknaditi troškove dodatne obrade. Za materijale u kojima je sorpcija glavni mehanizam zadržavanja onečišćenja podzemnih voda, u obzir treba uzeti maksimalni kapacitet sorpcije.

Kapacitet sorpcije materijala je veći kada je manji omjer vrijednosti koncentracije štetne tvari na izlazu prema koncentraciji štetne tvari na ulazu<sup>18</sup>.

Osim ekonomski prihvatljive cijene i dobrih sorpcijskih svojstva zadržavanja štetnih tvari, materijal za PRB mora pokazati i zadovoljavajuća mehanička svojstva radi sigurnosti izvedbe te odlična hidraulička svojstva, čime se omogućava neometano protjecanje podzemne vode kroz barijeru. Hidraulički kriterij se izražava kao omjer hidrauličke vodljivosti materijala ( $k_s$ ) i hidrauličke vodljivosti vodonosnika ( $k_g$ ), u obliku  $\frac{k_s}{k_g} \geq 10$ .

Provedena su mnoga istraživanja na brojnim vrstama sorbenata od kojih se izdvajaju: kora ili materijali bogati taninom, lignin, hitin, biomasa, zeolit, glina, mahovina, pijesak obložen željezovim oksidom, modificirana vuna i pamuk, itd<sup>18</sup>.

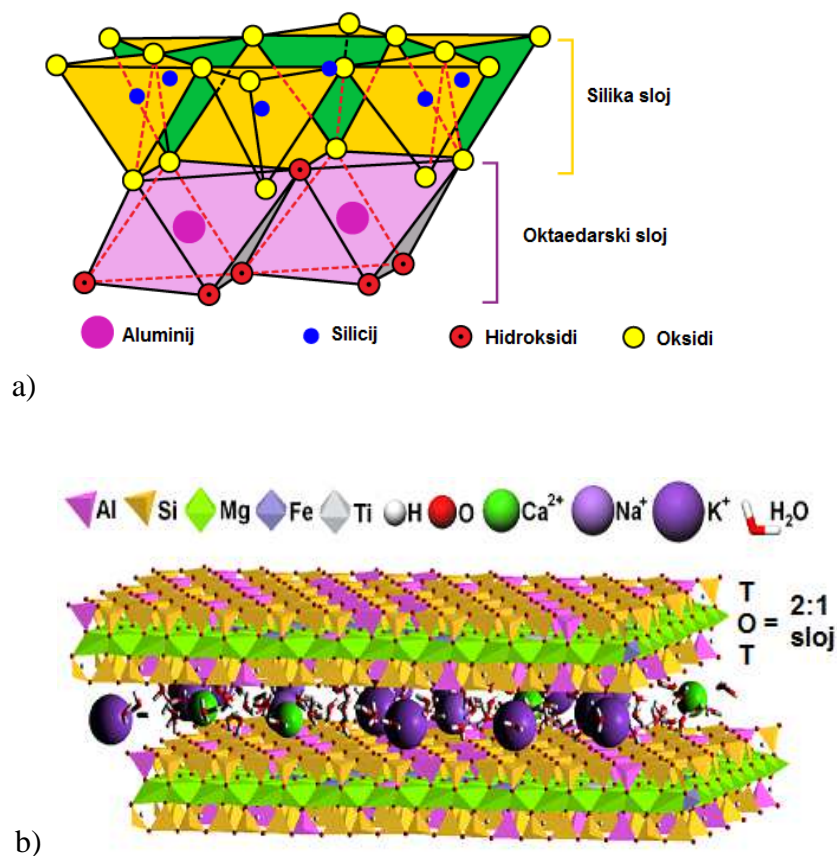
### 1.5.1. Gline

Glina je sediment nastao vezivanjem mulja, pelitskog materijala transportiranog vodom i istaloženog u vodenoj sredini. Osim glina koje nastaju transportom i taloženjem mulja, postoje i one koje su nastale na mjestu raspadanja primarnog materijala. To su tzv. rezidualne ili sedimentne gline.

Gline se sastoje od minerala i raznih primjesa. Među mineralima su najvažniji kaolinit, montmorilonit i drugi aluminijski silikati. Primjese u glinama su zrna kvarca i rijetko, cirkonija, apatita, granita i drugih. Strukture minerala dane su na slici 1.11.

Prema mineralnom sastavu razlikujemo sljedeće vrste glina:

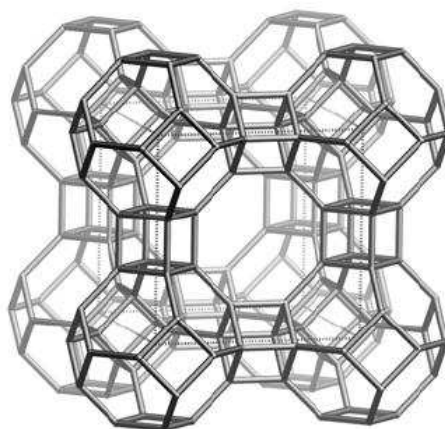
- **kaolinitske** ili **vatrostatne** gline su izgrađene pretežno od kaolinita. Često nastaju kao produkti raspadanja na mjestu, u neposrednoj blizini matične stijene.
- **montmorilonitske** gline su izgrađene pretežno od montmorilonita. Imaju jako izraženu sposobnost bubrenja i apsorpcije organskih tvari. *Bentonitske* gline su po sastavu montmorilonitske gline koje nastaju izmjenama vulkanskog pepela<sup>19</sup>.



Slika 1.11. Strukture minerala gline: a) kaolinit sa strukturom tetraedar-oktaedar (T-O), b) montmorilonit sa strukturom tetraedar-oktaedar-tetraedar<sup>20,21,22</sup>.

### 1.5.2. Zeoliti

Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi, pri čemu se formira alumosilikatna lava. To su silicijem bogati minerali koji se nalaze u velikim količinama u prirodi, posebno u vulkanskim sedimentnim stijenama, slanim alkalnim jezerima, dubokim morskim sedimentima, a široko su rasprostranjeni u cijelom svijetu. Po svojoj strukturi, zeoliti su hidratizirani alumosilikati sastavljeni od primarnih strukturnih jedinica  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima. Tetraedri se mogu posložiti u pravilne strukture u neograničenom broju kombinacija čime nastaju sekundarne i tercijarne građevne jedinice. Povezivanjem istih nastaje prostorna struktura zeolita, prikazana na slici 1.12<sup>23,24,25</sup>.



Slika 1.12. Prostorna mrežna struktura zeolita<sup>25</sup>.

Struktura zeolita karakterizirana je postojanjem šupljina koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Raspodjela, oblik i veličina pora, šupljina i kanala, kao i njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita<sup>24</sup>. Postojanost pora i kanala omogućuje primjenu zeolita kao molekulskih sita. Kao specifičnost strukture zeolita ističe se „zeolitna voda“ koja se nalazi u šupljinama i kanalima u prirodnom zeolitu. U uvjetima povišene temperature ili tlaka vrlo lako nastaje proces dehidracije, kao i hidracije kada se zeolit nalazi u kontaktu s vodom ili vodenim otopinama<sup>26</sup>.

Jedinična ćelija zeolita može se prikazati općenitom formulom:



gdje je:

Me – kation naboja m

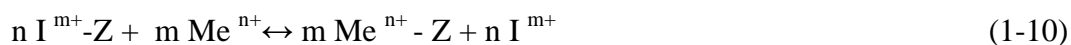
(x+y) – broj tetraedara po kristalografskoj jediničnoj ćeliji

$\frac{x}{y}$  – odnos Si/Al

z – broj molekula vode.

Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture uzrokovan izomorfnom zamjenom  $\text{Si}^{4+}$  sa  $\text{Al}^{3+}$ , kompenzira se hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim

kationima koji se mogu izmijeniti s ionima iz otopine u kontaktu sa zeolitom. Na ovome se temelje ionoizmjenjivačka svojstva zeolita<sup>27</sup>. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati jednadžbom:



gdje je:

Z – matrica zeolita

I<sup>m+</sup> – izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture valencije m (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)

Me<sup>n+</sup> – metalni kation valencije n.

Proces ionske izmjene je reverzibilan i praćen je stvaranjem slabih van der Waalsovih veza između zeolita i metalnog iona. Ovisi o strukturi rešetke, veličini i obliku iona, gustoći naboja anionske rešetke, koncentraciji i naboju iona elektrolitne otopine, kapacitetu izmjene i selektivnosti<sup>28</sup>.

*Kapacitet izmjene* je količina protuiona koju zeolit može izmijeniti, a izražava se u mmol/g. Teorijski kapacitet zeolita je kapacitet prema kojem bi se izmijenili svi izmjenjivi kationi prisutni u strukturi zeolita. Ukupni kapacitet je ukupna količina iona koju jedinična količina izmjenjivača može izmijeniti, a radni kapacitet dio ukupnog kapaciteta koji se iskorištava u primjeni pri određenim uvjetima<sup>29</sup>.

*Selektivnost izmjene* je svojstvo prema kojem zeolit različite ione iz otopine veže različitom jačinom, dok se svojstvo prema kojem se ioni vežu različitom jačinom na zeolit naziva ionski afinitet. Selektivnost ovisi o vrsti zeolita, prirodi izmjenjivih kationa (naboj, hidratizirani radijus, koncentracija), Si/Al omjeru i o temperaturi. Selektivnost kationskih izmjenjivača se povećava s porastom naboja kationa, a opada s rastućim promjerom hidratiziranog iona. Zeoliti s većim Si/Al omjerima pokazuju veću selektivnost prema većim kationima, kao što su Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>, dok oni s manjim Si/Al omjerom imaju sklonost prema pokretljivijim, manjim ionima poput Li<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup>.

Osim ionoizmjenjivačkih svojstava, zeolit pokazuje i adsorpcijska svojstva koja se temelje na Bronsted-Lewisovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u zeolitnoj strukturi. Kisikov atom u Si-O-Al je proton akceptor te ima negativan naboj i predstavlja potencijalno adsorpcijsko mjesto za pozitivne ione ili polarne organske molekule<sup>30</sup>.



U novije vrijeme se sve više provodi modifikacija zeolita u cilju poboljšanja njihovih adsorpcijskih i ionoizmijenjivačkih svojstava. Do danas su razvijena dva osnovna načina modifikacije zeolita: tribomehanička aktivacija i kemijska modifikacija.

Tribomehanička aktivacija zeolita je postupak aktiviranja mikro i nanočestica uslijed njihovog usitnjavanja. Pritom dolazi do termofizičkih i energetskih promjena svojstava materijala<sup>31,32</sup>.

Kemijska modifikacija prirodnih zeolita izvodi se s anorganskim solima i površinski aktivnim tvarima. Modifikacija zeolita s anorganskim solima podrazumijeva da se njihova površina modificira metalnim oksidima u svrhu dobivanja materijala većeg kapaciteta. Željezovi, manganovi i aluminijevi oksidi imaju velik afinitet prema metalnim ionima i veliku specifičnu površinu. Modifikacije se najčešće provode s anorganskim solima poput  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$  i  $\text{NaCl}$ . Modifikacija zeolita s površinski aktivnim tvarima omogućuje uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih i anorganskih tvari<sup>33</sup>.

## 1.6. TEŠKI METALI I NJIHOV UTJECAJ NA EKOSUSTAV

Intenzivan razvoj industrije praćen nastajanjem velike količine otpadnih voda, neuređenih odlagališta otpada i plinovitih produkata predstavlja opasnost onečišćenja podzemnih i površinskih voda različitim štetnim tvarima. Među njima su posebno opasni teški metali koji nisu biorazgradljivi i imaju tendenciju akumuliranja u živim organizmima, izazivajući teška oboljenja i poremećaje<sup>17</sup>. Posebno su opasni bakar, kadmij, olovo, živa, cink, mangan i nikal. U ovom radu će se nešto više reći o bakru i kadmiju.

### **Bakar**

Bakar je esencijalni sastojak za život, ali u visokim količinama kod čovjeka može uzrokovati anemiju, oštećenje bubrega i jetre, iritacije želuca i crijeva. Javlja se u vodi za piće od bakrenih cijevi, kao i u aditivima namijenjenim za kontrolu rasta algi. Smatra se važnim mikronutrijentom za biljke obzirom da ima važnu ulogu u asimilaciji  $\text{CO}_2$  i sintezi adenozin-trifosfata (ATP). Poboľšane industrijske i rudarske aktivnosti

doprinjele su povećanju količine bakra u ekosustavu. Također dospijeva u tlo preko različitih ljudskih aktivnosti kao što su rudarstvo i taljenje ruda koje sadrže bakar. Višak bakra u tlu ima citotoksičnu ulogu, izaziva stres i uzrokuje ozljede na biljkama što dovodi do njihovog usporenog rasta. Izloženost biljaka višku bakra generira oksidativni stres koji izaziva smetnje u metabolizmu i oštećenje makromolekula<sup>34</sup>.

## **Kadmij**

Kadmij je drugo najveće onečišćivalo okoliša, odmah iza olova. Najviše kadmija dospijeva u zrak iz dimnjaka, spalionica otpada i čeličana. Onečišćenje zraka podrazumijeva posljedično onečišćenje vode i tla, pa tako i hrane koju jedemo. Najviše kadmija pronalazimo u sipi i iznutricama. Budući da je kruh većini stanovništva osnovna namirnica, zabrinjava činjenica da i pšenica i pšenične klice također sadrže značajnu količinu kadmija. Uz to, kadmij je jedan od nusprodukata pušenja te su pušači dodatno izloženi toksičnom riziku kadmija. Štetni učinci ovog teškog metala najčešće se očituju na jetri i bubrezima. Povišeni krvni tlak, kao posljedica kroničnog trovanja kadmijem, negativno se odražava na zdravlje krvožilnog sustava<sup>35</sup>.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

Ekperimentalni dio ovog završnog rada obuhvaća usporedbu rezultata istraživanja objavljenih u završnom radu pod nazivom "Desorpcija kadmija iz kadmijem zasićenog kemijski modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti"<sup>36</sup>, obranjenom u srpnju 2013., s rezultatima istraživanja objavljenih u završnom radu pod nazivom "Desorpcija bakra iz zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti"<sup>37</sup>, obranjenom u rujnu 2015.

Ekperimentalni dio završnog rada "Desorpcija kadmija iz kadmijem zasićenog kemijski modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti" odnosio se na pripremu modificiranog zeolita i njegovo zasićivanje s otopinom kadmija početne koncentracije  $c_0(\text{Cd}) = 10,297 \text{ mmol/l}$  šaržnim postupkom, te ispitivanje desorpcije kadmija iz kadmijem zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 3,18 do 9,22. Proces desorpcije praćen je preko određivanja pH vrijednosti i koncentracije kadmija u tekućoj fazi.

Ekperimentalni dio završnog rada "Desorpcija bakra iz zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti" proveden je pri istim uvjetima, ali s drugim metalnim ionom, kadmijem. Ekperimentalni dio rada odnosio se na pripremu modificiranog zeolita i njegovo zasićivanje s otopinom bakra početne koncentracije  $c_0(\text{Cu}) = 10,061 \text{ mmol/l}$  šaržnim postupkom, te ispitivanje desorpcije bakra iz bakrom zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 3,00 do 9,04. Proces desorpcije praćen je preko određivanja pH vrijednosti i koncentracije bakra u tekućoj fazi.

U svrhu izračuna koeficijenta zadržavanja, određena je gustoća i poroznost sloja zeolita.

## 2.1. ODREĐIVANJE GUSTOĆE I POROZNOSTI SLOJA ZEOLITA

Poroznost sloja zeolita određuje se temeljem rezultata određivanja gustoće čestice zeolita i gustoće sloja zeolita, a prema jednadžbi:

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

gdje je:

$\varepsilon$  – poroznost sloja zeolita

$\rho_p$  – gustoća čestice zeolita, g/cm<sup>3</sup>.

Gustoća čestice zeolita određena je metodom po Erdmenger-Mannu, a gustoća sloja zeolita  $\rho$  određuje se iz omjera mase i volumena sloja.

### Određivanje gustoće čestice zeolita

*Postupak:* Točno odvagana masa uzorka zeolita pripremljena prema proceduri opisanoj u prethodnom radu<sup>37</sup> ( $m = 5.0000$  g) stavi se u odmjernu tikvicu od 50 ml u koju je prethodno uliveno oko polovine čistog petroleja iz birete od 50 ml. Kako bi se uklonili preostali mjehurići zraka, odmjerna tikvica 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 zeolita u odmjernoj tikvici.

*Primjer proračuna gustoće čestice zeolita:*

$$\rho_p = \frac{m}{V_{\text{bireta}}} = \frac{5,0000 \text{ g}}{2,199 \text{ cm}^3} = 2,273 \text{ g/cm}^3$$

### Određivanje gustoće sloja zeolita

Gustoća sloja zeolita  $\rho$  određuje se iz omjera mase i volumena sloja zeolita:

$$\rho = \frac{m}{V_s}, \quad V_s = A \cdot H \quad (2-2)$$

gdje je:

$\rho$  – gustoća sloja zeolita,  $\text{g/cm}^3$

$V_s$  – volumen sloja zeolita,  $\text{cm}^3$

$A$  – površina presjeka kolone,  $\text{cm}^2$

$H$  – visina sloja zeolita u koloni,  $\text{cm}$ .

*Postupak:* U staklenu kolonu poznatog promjera stavi se točno odvagana masa zeolita i očita se visina sloja  $H$  do koje se napunila kolona unošenjem poznate mase zeolita.

*Primjer proračuna gustoće sloja zeolita:*

$$V_s = A \cdot H = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot H = \frac{(1,2\text{cm})^2 \cdot 3,14}{4} \cdot 12\text{cm} = 1,1304 \text{cm}^2 \cdot 12\text{cm} = 13,565 \text{cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V_s} = \frac{9,4819\text{g}}{13,565 \text{cm}^3} = 0,699 \text{g/cm}^3.$$

*Primjer proračuna poroznosti sloja zeolita:*

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_p} = 1 - \frac{0,699}{2,273} = 0,693.$$

Rezultati gustoće i poroznosti sloja zeolita su dati u tablici 2.1.

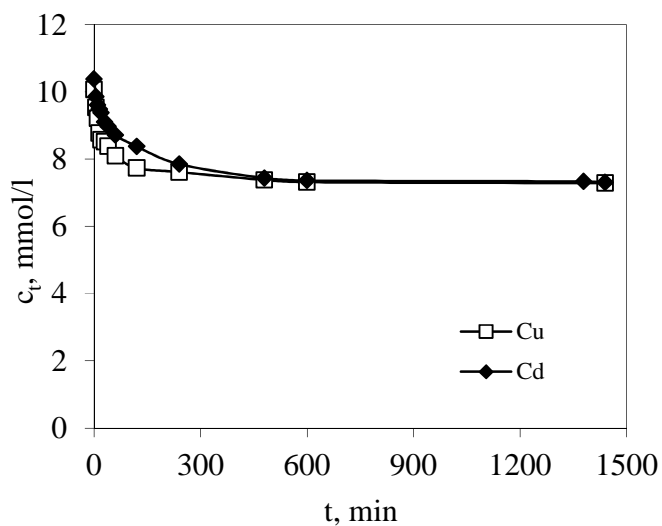
Tablica 2.1. Rezultati gustoće i poroznosti sloja zeolita.

$\rho_p$ , gustoća čestice zeolita, $\text{g/cm}^3$	2,273
$\rho$ , gustoća sloja zeolita, $\text{g/cm}^3$	0,699
$\varepsilon$ , poroznost sloja zeolita	0,693

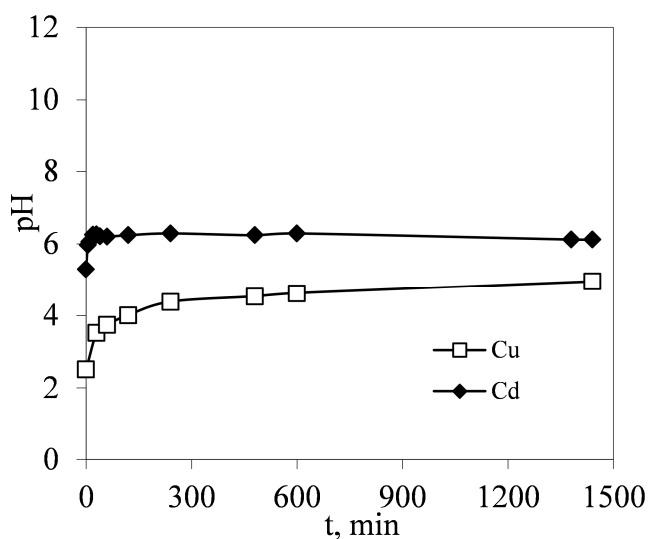
### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. USPOREDBA REZULTATA ZASIĆIVANJA MODIFICIRANOG ZEOLITA S BAKROVIM I KADMIJEVIM IONIMA IZ VODENIH OTOPINA

Uspoređeni su rezultati zasićivanja modificiranog zeolita s otopinama bakra i kadmija šaržnim postupkom. Na slici 3.1. prikazane su vremenske promjene koncentracije bakra i kadmija u otopini i pH vrijednosti tijekom zasićivanja modificiranog zeolita.



a)



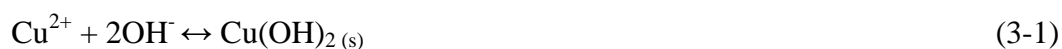
b)

Slika 3.1. Grafički prikaz vremenskog praćenja: a) koncentracija bakra i kadmija u suspenziji tijekom zasićivanja modificiranog zeolita, b) pH vrijednosti suspenzije tijekom zasićivanja modificiranog zeolita.



Rezultati pokazuju da u kontaktu modificiranog zeolita s otopinom bakrovih i kadmijevih iona dolazi do smanjenja koncentracije bakra i kadmija u suspenziji. Prvo se uočava nagli pad u vremenu do 200 min, nakon čega koncentracija kontinuirano opada do ravnotežne vrijednosti. U otopini bakrovih iona koncentracija opada s početne vrijednosti 10,061 mmol/l na vrijednost 7,260 mmol/l, dok u slučaju otopine kadmija koncentracija opada s vrijednosti 10,297 mmol/l na vrijednost 7,304 mmol/l. To ukazuje da modificirani zeolit skoro jednako veže bakrove i kadmijeve ione iz otopine. Zaostale koncentracije bakra i kadmija u otopini su velike, što ukazuje da u praktičnoj primjeni treba raditi s manjim početnim koncentracijama metalnih iona u otopini kako bi se zaostala koncentracija smanjila ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/2013<sup>2</sup>.

Tijekom procesa vezanja bakra i kadmija na modificirani zeolit, dolazi do porasta pH vrijednosti suspenzije. Kod bakra je zabilježen porast pH vrijednosti s 2,51 na 4,95, dok je u slučaju kadmija porast s 5,30 na 6,29. Porast pH vrijednosti može dovesti do taloženja metalnih hidroksida prema reakcijama:



Metalni ioni u otopini stvaraju hidroksokomplekse, pa je ukupna koncentracija metalnih vrsta dana izrazom:

$$[\text{Me}]_t = [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeOH}^+] + [\text{Me}(\text{OH})_2^0] + [\text{Me}(\text{OH})_3^-] + [\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}]. \quad (3-3)$$

Iz konstante produkta topljivosti metalnih hidroksida izračunata je pH vrijednost pri kojoj dolazi do taloženja<sup>36,37</sup>. Kako je izračunata pH vrijednost veća od eksperimentalno izmjerene, to ukazuje da pri radnim uvjetima nije došlo do taloženja metalnih hidroksida.

Na temelju rezultata zaostalih koncentracija metalnih iona u tekućoj fazi izračunate su količine vezanih metalnih iona po jedinici mase zeolita,  $q_t$  te udio vezanja,  $\alpha_t$  tijekom procesa zasićivanja modificiranog zeolita, prema jednadžbama:

$$q_t = (c_o - c_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (3-4)$$

$$\alpha_t = \frac{(c_o - c_t)}{c_o} \quad (3-5)$$

gdje je:

$q_t$  – količina vezanih metalnih iona u vremenu  $t$  po 1 gramu zeolita, mmol/g

$\alpha_t$  – udio vezanja metalnih iona u vremenu  $t$

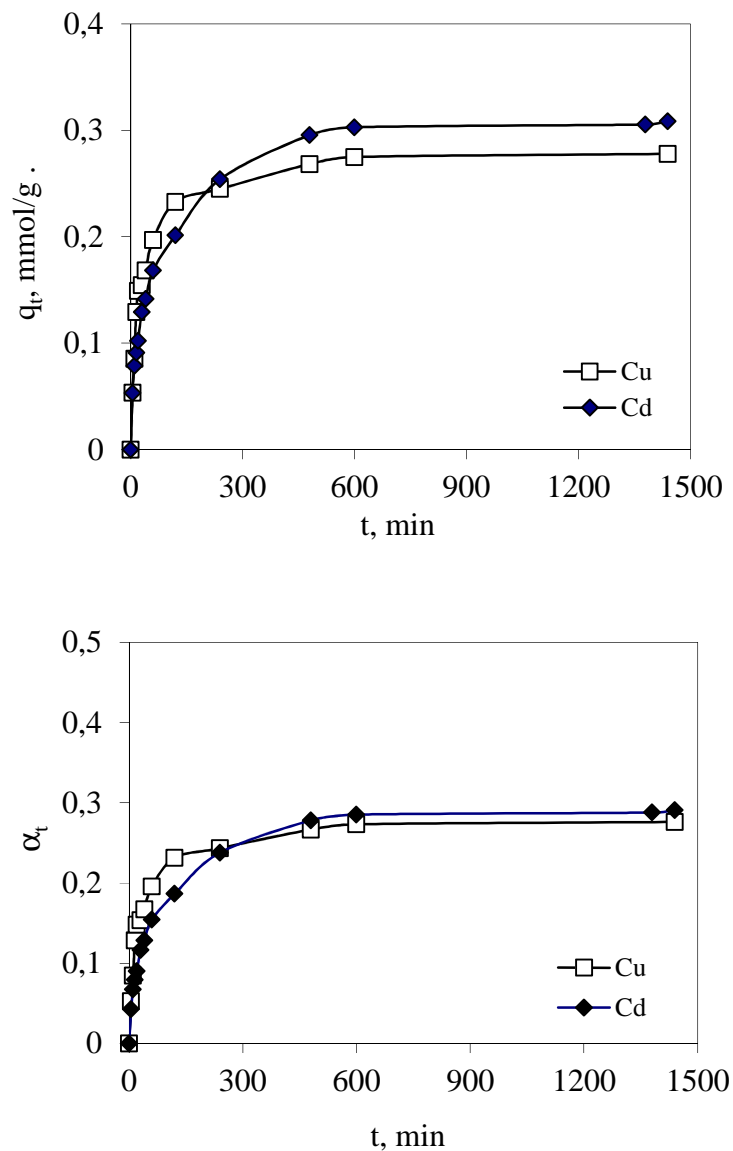
$c_o$  – početna koncentracija metalnih iona u otopini, mmol/l

$c_t$  – koncentracija metalnih iona u vremenu  $t$ , mmol/l

$V$  – volumen otopine, l

$m$  – masa zeolita, g.

Izračunate količine vezanog bakra i kadmija po jedinici mase zeolita,  $q_t$  i udio vezanja,  $\alpha_t$  grafički su prikazani na slici 3.2.



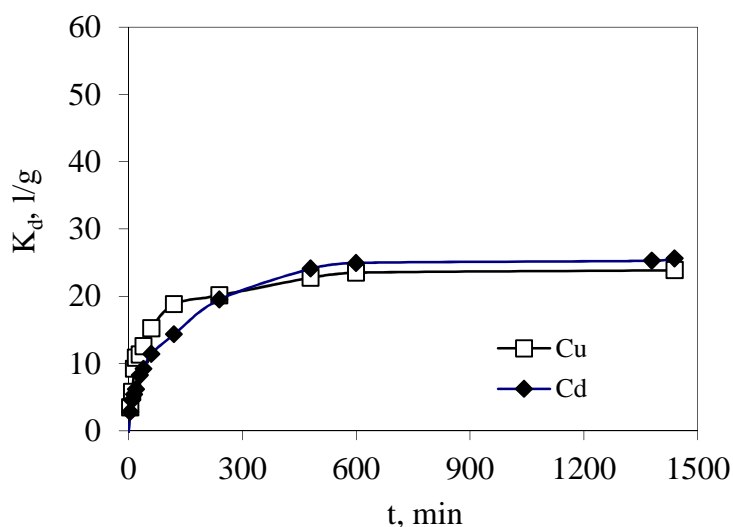
Slika 3.2. Grafički prikazi usporedbe količine vezanog bakra i kadmija po gramu modificiranog zeolita,  $q_t$  i udjela vezanja,  $\alpha_t$  tijekom zasićivanja zeolita.

Količina vezanog bakra i kadmija  $q_t$  naglo raste do 500 minuta, nakon čega se uspostavlja ravnoteža, a vrijednost  $q_t$  se ne mijenja s vremenom. Kada se vrijednosti  $q_t$  značajno ne mijenjaju s vremenom, to nam omogućuje određivanje radnog ili iskoristivog kapaciteta zeolita prema metalnom ionu,  $q_i$ . Određeno je da iskoristivi kapacitet vezanja bakra na modificiranom zeolitu iznosi  $q_i = 0,278$  mmol Cu/g zeolita, odnosno kadmija  $q_i = 0,290$  mmol Cd/g zeolita. Udio vezanja pokazuje da je na

modificirani zeolit vezano 27,8% ( $\alpha = 0,278$ ) bakrovih iona iz otopine početne koncentracije 10,061 mmol Cu/l te oko 29% ( $\alpha = 0,29$ ) kadmijevih iona iz otopine početne koncentracije 10,297 mmol Cd/l.

### 3.2. IZRAČUN KOEFICIJENTA RASPODJELE $K_d$ I KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA $R_d$

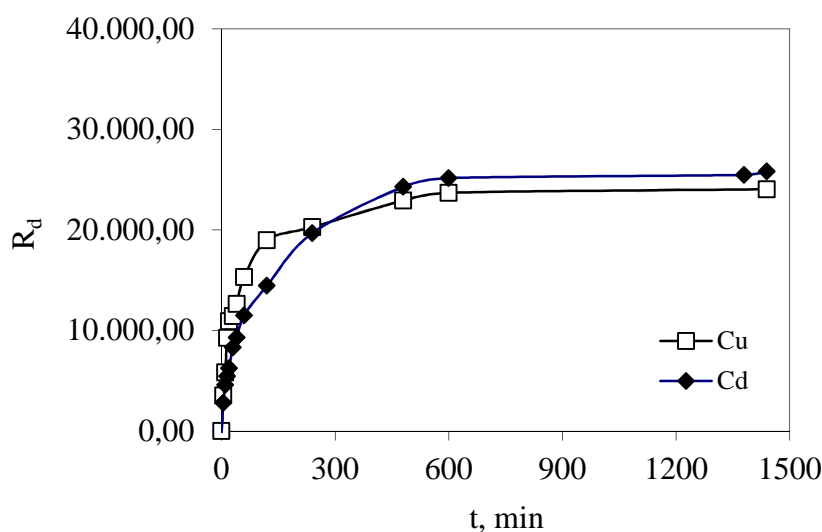
Učinak sorpcije se u praksi kvantitativno izražava preko koeficijenta raspodjele i koeficijenta zadržavanja. Koeficijent raspodjele primjenjuje se kao mjera aktivnosti zeolita prema ionima, a označava omjer koncentracije nekog iona u zeolitu i u otopini. Što je koeficijent raspodjele veći, to je veća količina iona vezanog na zeolit. Koeficijent raspodjele iona bakra i kadmija na zeolitu izračunat je prema jednadžbi (1-6), te prikazan grafom u ovisnosti o vremenu na slici 3.3.



Slika 3.3. Grafički prikaz vremenske promjene koeficijenta raspodjele  $K_d$  iona bakra i kadmija na zeolitu.

Na slici 3.3 se uočava nagli porast koeficijenta raspodjele do 20 l/g nakon čega je kod oba metalna iona taj porast zanemariv. Iz navedenog se može zaključiti da modificirani zeolit ima jednaku tendenciju vezanja oba metalna iona.

Koficijent zadržavanja je mjera kašnjenja tvari na nekom materijalu u odnosu na konvekcijski tok podzemne vode. To je bezdimenzijska veličina koja pokazuje koliko je puta brzina kretanja štetne tvari otopljene u vodi manja od brzine kretanja vode. Koeficijenti zadržavanja iona bakra i kadmija na modificiranom zeolitu izračunati su prema jednadžbi (1-7). U tu svrhu su korišteni rezultati gustoće i poroznosti zeolita prikazani u tablici 2.1. Na slici 3.4. prikazane su dobivene vrijednosti koeficijenta zadržavanja u ovisnosti o vremenu.



Slika 3.4. Grafički prikaz vremenskog praćenja promjene koeficijenta zadržavanja iona bakra i kadmija na modificiranom zeolitu.

Na slici 3.4. se uočava velika sličnost u vrijednosti koeficijenta zadržavanja modificiranog zeolita prema ionima bakra i kadmija. Ona se može opisati veličinom ionskog i hidratiziranog radijusa, elektronegativnosti te entalpije hidratacije prikazanih u tablici 3.1. Naime, bakar ima manji ionski radijus od kadmija. Međutim, hidratizirani radijus bakra postaje manji od hidratiziranog radijusa kadmija i time se olakšava njegova pokretljivost kroz otopinu. Ion s manjom entalpijom hidratacije i većom elektronegativnošću ima lakšu dostupnost sorbentu. Stoga ne iznenađuje da su vrijednosti koeficijenta zadržavanja modificiranog zeolita prema ionima bakra i kadmija skoro identične.

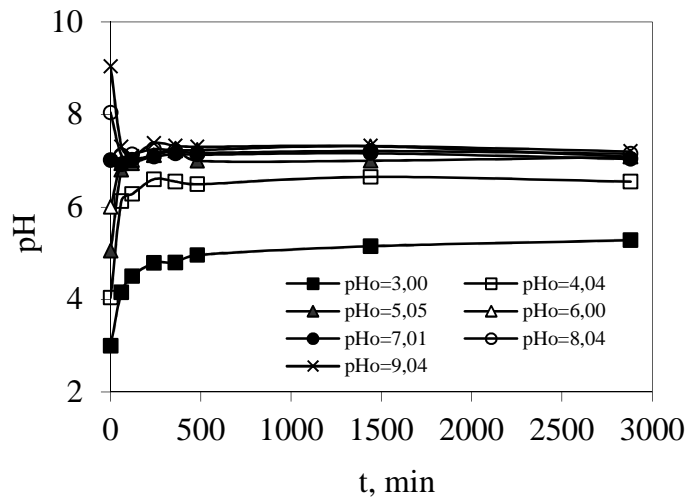
U praktičnoj primjeni, unatoč visokoj vrijednosti  $R_d$ , dovoljno vrijeme kontakta koje će ostvariti efikasno uklanjanje metalnih iona iz onečišćenih podzemnih voda je potrebno ostvariti dizajnom PRB.

Tablica 3.1. Karakteristični parametri metalnih iona<sup>38,39</sup>.

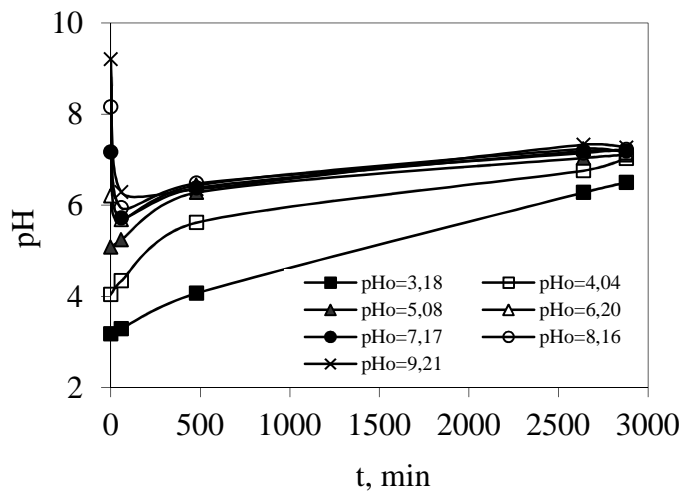
Metalni ion	Ionski radijus, ppm	Hidratizirani radijus, ppm	Elektronegativnost	Entalpija hidratacije, kJ/mol
$\text{Cu}^{2+}$	73	419	1,90	-2100
$\text{Cd}^{2+}$	109	426	1,69	-1806

### 3.3. USPOREDBA DESORPCIJE BAKRA I KADMIJA IZ ZASIĆENOG MODIFICIRANOG ZEOLITA U ULTRAČISTOJ VODI RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI

Uspoređeni su rezultati desorpcije bakra i kadmija iz zasićenog modificiranog zeolita provedeni u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti. Proces desorpcije praćen je preko određivanja pH vrijednosti, a koncentracije metalnih iona u otopini određene su nakon desorpcije. Na slici 3.5. uspoređeni su rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom desorpcije bakra i kadmija.



a)



b)

Slika 3.5. Promjena pH vrijednosti tijekom procesa desorpcije u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti: a) uzorka modificiranog zeolita zasićenog bakrom, b) uzorka modificiranog zeolita zasićenog kadmijem.

Na slici 3.5. a) uočava se nagli porast pH vrijednosti do  $\text{pH} = 6,5-7$  kod početnih pH vrijednosti suspenzija u rasponu 4,04-8,04. Pri početnom  $\text{pH} = 3,00$ , taj porast je manje izražen te se postiže konačan  $\text{pH} = 5,28$ . Pri početnom  $\text{pH} = 9,04$ , uočava se lagani pad do  $\text{pH} = 7,20$ .

Slika 3.5. b) pokazuje da u suspenzijama početne pH vrijednosti u rasponu od 3,18-5,08, dolazi do porasta pH vrijednosti do 6,28-7,04. Pri početnim pH vrijednostima

u rasponu od 6,20-9,21, dolazi do pada pH vrijednosti nakon 1h kontakta, nakon čega pH raste i postiže konačnu vrijednost do 7,33.

Rast i pad pH vrijednosti tijekom desorpcije bakra i kadmija posljedica je interakcija u sustavu zasićeni modificirani zeolit-ultračista voda, pri čemu izmjenjivi kationi odlaze u otopinu i uzrokuju neutralizaciju ravnotežne pH vrijednosti nakon desorpcije. Tendencija neutralizacije suspenzije ukazuje na puferske sposobnosti modificiranog zeolita te njegovu prihvatljivost za primjenu u širokom području pH vrijednosti.

Na temelju eksperimentalnih rezultata koncentracija metalnih iona u filtratu nakon desorpcije zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti, izračunate su količine desorbiranih metalnih iona,  $q_{des}$  te udio desorpcije,  $\alpha_{des}$  prema slijedećim jednadžbama:

$$q_{des} = c_{des} \cdot \frac{V}{m} \quad (3-6)$$

$$\alpha_{des} = \frac{q_{des}}{q_i} \cdot 100 \quad (3-7)$$

gdje je:

$q_{des}$  – količina desorbiranog metalnog iona po jedinici mase zeolita, mmol/g

$c_{des}$  – koncentracija metalnog iona u suspenziji nakon desorpcije, mmol/l

$q_i$  – iskoristivi kapacitet, mmol/g.

Rezultati količine desorbiranog kadmija i bakra po jedinici mase zeolita,  $q_{des}$  i udio desorpcije,  $\alpha_{des}$  izračunati su za različite početne pH vrijednosti otopine<sup>36,37</sup>. Temeljem dobivenih rezultata te poznate vrijednosti iskoristivog kapaciteta,  $q_i$  za bakar i kadmij, količina zaostalih iona bakra i kadmija na zeolitu nakon desorpcije u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti, izračunata je prema sljedećim jednadžbama:

$$q(Cu)_z = q_i (Cu) - q(Cu)_{des} \quad (3-8)$$

$$q(Cd)_z = q_i (Cd) - q(Cd)_{des} \quad (3-9)$$

gdje je:

$q_i (Cu)$  – iskoristivi kapacitet zeolita prema bakru, mmol/g

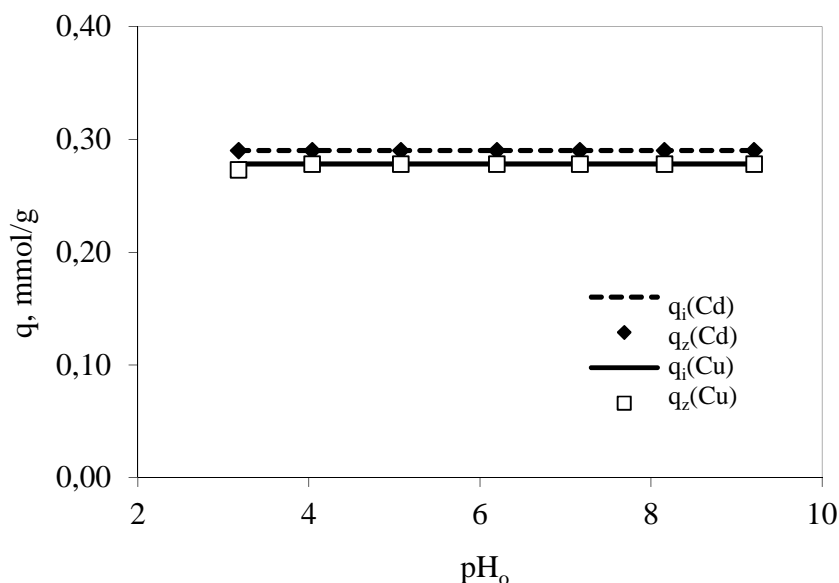
$q_{des} (Cu)$  – količina desorbiranog bakra u otopini, mmol/g

$q_i (Cd)$  – iskoristivi kapacitet zeolita prema kadmiju, mmol/g



$q_{des}(\text{Cd})$  – količina desorbiranog kadmija u otopini, mmol/g.

Usporedba iskoristivog kapaciteta modificiranog zeolita prema metalnim ionima i količine metalnih iona zaostale na zeolitu nakon desorpcije u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti prikazana je na slici 3.6.



Slika 3.6. Usporedba iskoristivog kapaciteta i količine bakra i kadmija zadržane na modificiranom zeolitu tijekom desorpcije u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti.

Koncentracije bakra u filtratu tijekom procesa desorpcije bakrom zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 4,04 do 9,04, nisu dokazane tj. udio desorpcije je jednak nuli. Međutim, pri  $\text{pH} = 3,00$  došlo je do desorpcije u iznosu od 19,21%, što je vjerojatno posljedica velike količine  $\text{H}^+$  iona koji istiskuju bakar iz strukture zeolita.

Rezultati pokazuju da koncentracija kadmija u filtratu tijekom procesa desorpcije kadmija iz kadmijem zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 3,18 do 9,21 iznosi manje od 5% u odnosu na početnu koncentraciju kadmija kojom je zeolit zasićen.

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti da zeolit nije samo u mogućnosti vezati veliku količinu bakra i kadmija, već je može i zadržati u svojoj

strukturi što omogućuje njegovu primjenu kao materijala za *in situ* remedijaciju podzemnih voda u području pH od 4 do 9.

## **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata zasićivanja i desorpcije bakra i kadmija na modificiranom zeolitu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Modificirani zeolit može uspješno vezati ione bakra i kadmija u svoju strukturu.
- Iskoristivi kapacitet vezanja bakra na modificirani zeolit iznosi  $q_i = 0,278$  mmol Cu/g zeolita, odnosno kadmija  $q_i = 0,290$  mmol Cd/g zeolita.
- Modificirani zeolit pokazuje jednaku tendenciju vezanja iona bakra i kadmija, a što je vidljivo iz vrijednosti koeficijenta raspodjele.
- Vrijednosti koeficijenta zadržavanja su također identične, a što je posljedica ujednačenih vrijednosti ionskog i hidratiziranog radijusa, elektronegativnosti i entalpije hidratacije iona bakra i kadmija.
- Koncentracije bakra u filtratu tijekom procesa desorpcije bakrom zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 4,04 do 9,04, nisu dokazane tj. udio desorpcije je jednak nuli. Međutim, pri početnom pH = 3,00 došlo je do desorpcije u iznosu od 19,21%, što je vjerojatno posljedica velike količine  $H^+$  iona koji istiskuju bakar iz strukture zeolita.
- Rezultati desorpcije kadmija pokazuju da koncentracija kadmija u filtratu tijekom procesa desorpcije kadmija iz kadmijem zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 3,18 do 9,21 iznosi manje od 5% u odnosu na početnu koncentraciju kadmija kojom je zeolit zasićen.
- Rezultat ukazuje da zeolit nije samo u mogućnosti vezati veliku količinu iona bakra i kadmija, već je može i zadržati u svojoj strukturi što omogućuje njegovu primjenu kao materijal za *in situ* metodu remedijacije podzemnih voda. Međutim, potrebna su daljnja istraživanja vezana uz mehanička i hidrodinamička svojstva zeolita, te ispitivanja vezanja postupkom u koloni koja će dati bolji uvid u ponašanje i migraciju kadmija, odnosno bakra u barijeri ispunjenoj sa zeolitom.

## **5. LITERATURA**

1. URL: <http://www.lenntech.com/water-quantity-faq.htm>, (21.8.2016.).
2. Zakon o vodama, NN br. 153/09, 63/11, 130/11 i 56/13.
3. N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić, *Remedijacija podzemnih voda i geosredine*, Rudarsko geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu (2006), 47-259.
4. URL: <http://www.gfos.unios.hr/portal/images/stories/studij/sveucilisnidiplomski/hidrogeologija/HIDROGEOLOGIJA-1.%20DIO-50%20str.pdf>, (15.5.2016.).
5. S. Mihalić, *Osnove inženjerske geologije*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu (2007), 20-28.
6. A. Bačani, *Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu (2009), 5-36.
7. R. A. Freeze, J. A. Cherry, *Groundwater*, Prentice Hall Inc. (1979), 1-604.
8. URL: [https://www.grad.unizg.hr/\\_download/repository/PREDAVANJA\\_1/PREDAVANJA/h07- pronos.pdf](https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/PREDAVANJA_1/PREDAVANJA/h07- pronos.pdf), (15.5.2016.).
9. URL: [http://www.ekospark.com/info/08\\_voda/uticaj\\_coveka\\_na\\_biosferu/i/thinkbeforeyoudrinkpict.jpg](http://www.ekospark.com/info/08_voda/uticaj_coveka_na_biosferu/i/thinkbeforeyoudrinkpict.jpg), (1.6.2016.).
10. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nafta>, (20.6.2016.).
11. URL: [https://www.pmf.unizg.hr/\\_download/repository/06\\_Podzemne\\_vode\\_kvaliteta.pdf](https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/06_Podzemne_vode_kvaliteta.pdf), (18.5.2016.).
12. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, M. Ugrina, M. Sikavica, *Modified natural zeolite as a promising material for in situ environmental remediation*, Proceedings of XIIth International Symposium Waste Management, XII. međunarodni simpozij gospodarenja otpadom, A. Anić Vučinić (ur.), Zagreb, Geotehnički fakultet 41 (2012).
13. URL: <https://www.grad.unizg.hr/download/repository/PRAKTIKUMI1/PRAKTIKUMI/v13-pronostvari.pdf>, (2.7.2016.).
14. URL: <http://rgn.hr/~dvulin/VPPS/PDF/Petrofizikalna%20svojstva%20stijena%20ne sluzbena.pdf>, (2.7.2016.).
15. D. Vulin, *Petrofizika ležišta ugljikovodika*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu (2012), 2-4.
16. T. Suponik, *Processes and reactive materials used in PRB technology*, Gornictwo i Geologia, Politechnika Slaska Gliwice **6** (2001), 227-238.
17. S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian, *A review of potentially low cost sorbents for heavy metals*, Wat. Res. **33** (1999), 2469-2479.

18. J. Fronczyk, K. Garbulewski, *Selection of material suitable for permable reactive barriers in the vicinity of landfills*, Land Reclamation **41** (2009), 3-9.
19. URL: <https://sh.wikipedia.org/wiki/Gline>, (18.6.2016.).
20. URL: [https://www.ihrdc.com/els/ipimsdemo/t26/offline\\_IPIMS\\_s23560/resources/data/G4105.htm](https://www.ihrdc.com/els/ipimsdemo/t26/offline_IPIMS_s23560/resources/data/G4105.htm), (2.7.2016.) .
21. URL: <http://www.intechopen.com/books/clay-minerals-in-nature-their-characterization-modification-and-application/vermiculite-structural-properties-and-examples-of-the-use>, (2.7.2016.) .
22. URL: <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SShydroxyapatite.htm>, (2.7.2016.).
23. F. A. Mumpton, *Natural zeolites: where have we been, where are we going?*, in C. Colella, F. A. Mumpton (eds.), *Natural zeolites for the third millennium*, Napoli (2000), 19-32.
24. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, *Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje*, Kem. Ind. **43** (1994), 457-489.
25. URL: <http://web.missouri.edu/~hunthk/Research.html>, (15.7.2016.).
26. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, *Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša*, Sigurnost **55** (2013), 209-212.
27. P. Misaelides et al. (eds.), *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Kluwer Academic Publishers (1999), 207-224.
28. S. Wang, Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, Chem. Eng. J. **156** (2010), 11-24.
29. J. Weitkamp, *Zeolites and catalysis*, Solid State Iconis **131** (2000), 175-188.
30. M. Ugrina, *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita – Analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan 2014.
31. F. A. Mumpton, *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96** (1999), 3463-3470.
32. URL: <http://www.i-zeolit.rs/poljoprivreda>, (15.7.2016.).
33. Z. Herceg, V. Lelas, S. Rimac-Brnčić, *Utjecaj tribomehaničke mikronizacije i dodatka hidrokolida na entalpiju i prividnu specifičnu toplinu modelnih otopina proteina sirutke*, Mljekarstvo **52** (2002), 19-33.
34. P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*, Environ. Chem. Lett. **8** (2010), 199-216
35. URL: <http://zdravozdravo.blogspot.hr/2013/12/teski-metali.html>, (15.7.2016.).

36. T. Sladoljev-Jolić, *Desorpcija kadmija iz kadmijem zasićenog kemijski modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različite početne pH vrijednosti*, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, srpanj 2013.
37. H. J. Grubišić Čabo, *Desorpcija bakra iz zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti*, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan 2015.
38. M. Sikavica, *Utjecaj ionskih interakcija na uklanjanje Cd, Zn i Pb iz dvokomponentnih ekvimolarnih otopina na zeolitu*, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan 2015.
39. K. K. H. Choy, G. McKay, *Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char*, Environment International **31** (2005), 845-854.