

Procjena prirodnog zeolita kao punila u propusnim reaktivnim barijerama za remedijaciju podzemne vode onečišćene kadmijem i cinkom

Šušnjara, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:167:169468>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PROCJENA PRIRODNOG ZEOLITA KAO PUNILA U
PROPUSNIM REAKTIVNIM BARIJERAMA ZA REMEDIJACIJU
PODZEMNE VODE ONEČIŠĆENE KADMIJEM I CINKOM**

DIPLOMSKI RAD

MATEA ŠUŠNJARA

Matični broj: 244

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

PROCJENA PRIRODNOG ZEOLITA KAO PUNILA U
PROPUSNIM REAKTIVNIM BARIJERAMA ZA REMEDIJACIJU
PODZEMNE VODE ONEČIŠĆENE KADMIJEM I CINKOM

DIPLOMSKI RAD

MATEA ŠUŠNJARA

Matični broj: 244

Split, listopad 2021.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS**

**EVALUATION OF THE NATURAL ZEOLITE AS FILLER IN
PERMEABLE REACTIVE BARRIERS FOR REMEDIATION OF
GROUNDWATER POLLUTED BY CADMIUM AND ZINC**

DIPLOMA THESIS

MATEA ŠUŠNJARA

Parent number: 244

Split, October 2021

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 15. prosinca 2020.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

PROCJENA PRIRODNOG ZEOLITA KAO PUNILA U PROPUSNIM REAKTIVNIM BARIJERAMA ZA REMEDIJACIJU PODZEMNE VODE ONEČIŠĆENE KADMIJEM I CINKOM

Matea Šušnjara, 244

Sažetak: Ispitana je mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila u propusnim reaktivnim barijerama (PRB) za zaštitu podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima. Za simuliranje dinamičkih uvjeta u podzemlju provedeni su eksperimenti u koloni na nepomičnom sloju prirodnog zeolita klinoptilolita propuštanjem binarne vodene otopine kadmija i cinka od vrha prema dnu kolone pri protocima od 1, 2, 3 i 4 mL/min. Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata izračunati su koeficijent raspodjele (K_d) i koeficijent zadržavanja (R_d), kako bi se procijenio potencijal zeolita za sorpciju i zadržavanje kadmija i cinka u barijeri. Također su izračunati hidrodinamički koeficijent disperzije (D_L) i hidrodinamički disperzijski koeficijent zadržavanja (D_{LR}) u svrhu procjene utjecaja hidrodinamičke disperzije na širenje onečišćenja u podzemnoj vodi i zaobilaženje postavljene barijere. Za sve ispitane protoke dobivene su veće vrijednosti K_d i R_d za kadmij nego za cink što upućuje na bolju raspodjelu i zadržavanje kadmija u sloju zeolita. Razlog tome je njegov manji hidratizirani ionski radijus u odnosu na cink, što mu omogućuje bolju pokretljivost, a time i vezanje na slobodna aktivna mjesta na zeolitu. Povećanjem protoka manja je razlika između K_d i R_d za kadmij i cink jer je uslijed kraćeg vremena kontakta kompetitivski efekt između kadmija i cinka manje izražen. Vrijednosti D_L i D_{LR} za oba iona rastu porastom protoka, povećavajući njihovo širenje u poroznom mediju uslijed hidrodinamičke disperzije, što u konačnici može dovesti do zaobilaženja postavljene barijere. Najbolja raspodjela i zadržavanje iona u zeolitnoj barijeri uz njihovo minimalno širenje postignuta je za najmanji protok otopine od 1 mL/min (0,01277 m/min) koji je od svih ispitanih protoka najbliži prosječnom protoku podzemne vode ($\approx 0,00003$ m/min). Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila u propusnim reaktivnim barijerama u svrhu zaštite podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima.

Ključne riječi: prirodni zeolit, kadmij, cink, onečišćena podzemna voda, propusna reaktivna barijera

Rad sadrži: 47 stranica, 21 slika, 10 tablica, 43 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Sandra Svilović - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

Datum obrane: 28. listopada 2021.

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 in Split
Graduate study of Chemical Technology, Chemical Engineering, Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 6 on December 15th, 2020.

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant Professor

EVALUATION OF THE NATURAL ZEOLITE AS FILLER IN PERMEABLE REACTIVE BARRIERS FOR REMEDIATION OF GROUNDWATER POLLUTED BY CADMIUM AND ZINC

Matea Šušnjara, 244

Abstract: The possible application of natural zeolite clinoptilolite as filler in permeable reactive barriers (PRBs) for protection of groundwater from contamination by heavy metals were investigated. For simulation of underground dynamic conditions for the column experiments on the fixed natural zeolite layer were performed by passing the binary aqueous solution of cadmium and zinc through the column by down-flow mode at flow rates of 1, 2, 3 and 4 mL/min. From the obtained column results the distribution coefficient (K_d) and retardation coefficients (R_d) were calculated in order to estimate the zeolite potential in sorption and retardation of cadmium and zinc in the barrier. The hydrodynamic dispersion coefficient (D_L) and hydrodynamic dispersion retardation coefficient (D_{LR}) were calculated as well in order to estimate the impact of the hydrodynamic dispersion on the contaminant plume and possible bypassing of the barrier. For all flow rates tested, the highest values of K_d and R_d were obtained for cadmium compared to zinc, pointing on better distribution and retardation of cadmium in zeolite layer. The reason for that is smaller hydrated ionic radius of cadmium than zinc, making it more mobile, and thus easier to bind on free active zeolite sites. With increasing in flow rate the difference between the K_d and R_d of cadmium and zinc is lower due to the shorter contact time at which to competition effect is less pronounced. The D_L and D_{LR} values for both ions increase with increasing in flow rate, thus increasing their spreading in the porous media caused by hydrodynamic dispersion, which at the end leads to bypassing of the barrier. The best distribution and immobilization of the ions inside the zeolite barrier, alongside their minimum spreading is achieved for the lowest flow rate of 1 mL/min (0.01277 m/min) which, among all tested flow rates, is the closest to the average flow of the groundwater (≈ 0.000003 m/min). The obtained results pointing on possible application of the natural zeolite clinoptilolite as filler in permeable reactive barriers for protection of groundwater from heavy metals pollution.

Keywords: natural zeolite, cadmium, zinc, polluted groundwater, permeable reactive barrier

Thesis contains: 47 pages, 21 figures, 10 tables, 43 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marin Ugrina, Assistant Professor – chair person
2. Ph. D. Sandra Svilović, Full Professor – member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Assistant Professor – member, supervisor

Defence date: October 28th 2021

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

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić u razdoblju od lipnja 2020. do listopada 2021. godine.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić, na strpljenju i susretljivosti te na uloženom trudu pri izradi i pisanju ovog diplomskog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na strpljenju, razumijevanju i bezuvjetnoj podršci tijekom silnih godina školovanja.

Također zahvaljujem svojim prijateljima i kolegama koji su uvijek bili uz mene.

Matea

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Ispitati vezanje kadmijevih (Cd) i cinkovih (Zn) iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine postupkom u koloni, na nepomičnom sloju prirodnog zeolita klinoptilolita visine $H = 8$ cm, pri protocima otopine $Q = 1, 2, 3$ i 4 mL/min.
2. Odrediti koncentraciju Cd i Zn u efluentima radnih ciklusa. Na temelju dobivenih rezultata nacrtati krivulje proboja za svaki ion, odrediti točke proboja i točke iscrpljenja, izračunati kapacitet zeolita te efikasnost uklanjanja Cd i Zn za različite protoke binarne otopine.
3. Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata izračunati koeficijente raspodjele i zadržavanja Cd i Zn u nepomičnom sloju zeolita pri različitim protocima binarne otopine.
4. Primjenom Brighamove metode izračunati hidrodinamički koeficijent disperzije i hidrodinamički disperzijski koeficijent zadržavanja za Cd i Zn.
5. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti uporabe prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila u propusnoj reaktivnoj barijeri (PRB) za zaštitu podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima, tj. Cd i Zn.

SAŽETAK

Ispitana je mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila u propusnim reaktivnim barijerama (PRB) za zaštitu podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima. Za simuliranje dinamičkih uvjeta u podzemlju provedeni su eksperimenti u koloni na nepomičnom sloju prirodnog zeolita klinoptilolita propuštanjem binarne vodene otopine kadmija i cinka od vrha prema dnu kolone pri protocima od 1, 2, 3 i 4 mL/min. Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata izračunati su koeficijent raspodjele (K_d) i koeficijent zadržavanja (R_d), kako bi se procijenio potencijal zeolita za sorpciju i zadržavanje kadmija i cinka u barijeri. Također su izračunati hidrodinamički koeficijent disperzije (D_L) i hidrodinamički disperzijski koeficijent zadržavanja (D_{LR}) u svrhu procjene utjecaja hidrodinamičke disperzije na širenje onečišćenja u podzemnoj vodi i zaobilaženje postavljene barijere. Za sve ispitane protoke dobivene su veće vrijednosti K_d i R_d za kadmij nego za cink što upućuje na bolju raspodjelu i zadržavanje kadmija u sloju zeolita. Razlog tome je njegov manji hidratizirani ionski radijus u odnosu na cink, što mu omogućuje bolju pokretljivost, a time i vezanje na slobodna aktivna mjesta na zeolitu. Povećanjem protoka manja je razlika između K_d i R_d za kadmij i cink jer je uslijed kraćeg vremena kontakta kompeticijski efekt između kadmija i cinka manje izražen. Vrijednosti D_L i D_{LR} za oba iona rastu porastom protoka, povećavajući njihovo širenje u poroznom mediju uslijed hidrodinamičke disperzije, što u konačnici može dovesti do zaobilaženja postavljene barijere. Najbolja raspodjela i zadržavanje iona u zeolitnoj barijeri uz njihovo minimalno širenje postignuta je za najmanji protok otopine od 1 mL/min (0,01277 m/min) koji je od svih ispitanih protoka najbliži prosječnom protoku podzemne vode ($\approx 0,00003$ m/min). Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila u propusnim reaktivnim barijerama u svrhu zaštite podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima.

Ključne riječi: prirodni zeolit, kadmij, cink, onečišćena podzemna voda, propusna reaktivna barijera

SUMMARY

The possible application of natural zeolite clinoptilolite as filler in permeable reactive barriers (PRBs) for protection of groundwater from contamination by heavy metals were investigated. For simulation of underground dynamic conditions for the column experiments on the fixed natural zeolite layer were performed by passing the binary aqueous solution of cadmium and zinc through the column by down-flow mode at flow rates of 1, 2, 3 and 4 mL/min. From the obtained column results the distribution coefficient (K_d) and retardation coefficients (R_d) were calculated in order to estimate the zeolite potential in sorption and retardation of cadmium and zinc in the barrier. The hydrodynamic dispersion coefficient (D_L) and hydrodynamic dispersion retardation coefficient (D_{LR}) were calculated as well in order to estimate the impact of the hydrodynamic dispersion on the contaminant plume and possible bypassing of the barrier. For all flow rates tested, the highest values of K_d and R_d were obtained for cadmium compared to zinc, pointing on better distribution and retardation of cadmium in zeolite layer. The reason for that is smaller hydrated ionic radius of cadmium than zinc, making it more mobile, and thus easier to bind on free active zeolite sites. With increasing in flow rate the difference between the K_d and R_d of cadmium and zinc is lower due to the shorter contact time at which to competition effect is less pronounced. The D_L and D_{LR} values for both ions increase with increasing in flow rate, thus increasing their spreading in the porous media caused by hydrodynamic dispersion, which at the end leads to bypassing of the barrier. The best distribution and immobilization of the ions inside the zeolite barrier, alongside their minimum spreading is achieved for the lowest flow rate of 1 mL/min (0.01277 m/min) which, among all tested flow rates, is the closest to the average flow of the groundwater (≈ 0.000003 m/min). The obtained results pointing on possible application of the natural zeolite clinoptilolite as filler in permeable reactive barriers for protection of groundwater from heavy metals pollution.

Keywords: natural zeolite, cadmium, zinc, polluted groundwater, permeable reactive barrier

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU	3
1.1.1. Kadmij	6
1.1.2. Cink	6
1.1.3. Teški metali u tlu i utjecaj na vode	7
1.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ ONEČIŠĆENIH VODA	9
1.2.1. Metoda pumpanja i tretiranja	11
1.2.2. Metoda propusnih reaktivnih barijera	11
1.2.2.1. Reaktivni materijali kao punila u PRB	14
1.3. PRIMJENA ZEOLITA KAO PUNILA U PROPUSNIM REAKTIVNIM BARIJERAMA	14
1.3.1. Postupak u koloni	17
1.3.2. Izračunavanje karakterističnih parametara iz krivulja proboja	18
1.4. IZRAČUN KARAKTERISTIČNIH PARAMETARA ZA PROCJENU EFIKASNOSTI ZEOLITNE BARIJERE	20
2. EKSPERIMENTALNI DIO	22
2.1. PRIPRAVA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA	23
2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA	24
2.3. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI	25
3. REZULTATI	26
4. RASPRAVA	33
4.1. ANALIZA REZULTATA VEZANJA KADMIJA I CINKA IZ BINARNE OTOPINE NA PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI	34
4.2. ANALIZA DOBIVENIH KARAKTERISTIČNIH PARAMETARA ZA PROCJENU EFIKASNOSTI ZEOLITA U BARIJERI	36
5. ZAKLJUČAK	41
6. LITERATURA	43

UVOD

Jedan od značajnijih problema s kojim se svijet suočava u 21. stoljeću je onečišćenje okoliša različitim štetnim tvarima kao što su pesticidi, aromatski ugljikovodici, radioaktivni izotopi, različiti plinovi (O₃, CO, CO₂, SO₂, freoni, NO_x itd.) te teški metali. U okoliš dospijevaju prvenstveno zbog ljudskih djelatnosti, osobito zbog brze industrijalizacije i poljoprivrednih aktivnosti. Imaju izrazito štetan utjecaj na živi svijet zbog onečišćenja zraka, tla i vode. Industrijske otpadne vode najčešće sadrže različite teške metale. Zakonske odredbe za ispušt obrađenih industrijskih otpadnih voda propisuju sve niže dopuštene koncentracije teških metala.¹ Zaštita vode u vodonosnicima je od primarnog interesa jer su podzemne vode najčešće osnovni izvor vode za ljudsku potrošnju. Stoga je potrebno razviti metode zaštite površinskih i podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima. Budući da su metode obrade voda te zaštite voda od onečišćenja prilično skupe, nužno je pronaći ekonomski prihvatljiva rješenja uz postizanje visoke efikasnosti. Propusne reaktivne barijere (PRB) jedna su od vrlo obećavajućih metoda zaštite podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima.² PRB je podzemna građevina koja je postavljena okomito na tok podzemne vode, nizvodno od izvora onečišćenja, čija je glavna svrha smanjiti ili potpuno ukloniti štetne tvari iz vode. Reaktivni materijali koji se koriste kao punila u PRB-u biraju se ovisno o ciljanoj onečišćujućoj tvari. Budući da su zeoliti prepoznati kao učinkoviti i ekonomski prihvatljivi materijali za pročišćavanje voda onečišćenih teškim metalima, ovaj rad istražuje mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila u PRB-u za *in situ* remedijaciju simuliranih podzemnih voda onečišćenih kadmijem i cinkom. U tu svrhu provedeni su eksperimenti u koloni napunjenoj nepomičnim slojem prirodnog zeolita klinoptilolita čime su simulirani podzemni dinamički uvjeti.³

Na temelju eksperimentalnih rezultata dobivenih postupkom u koloni izračunat će se koeficijenti raspodjele i zadržavanja kadmija i cinka u sloju prirodnog zeolita koji predstavlja propusnu reaktivnu barijeru. Izračun koeficijenta hidrodinamičke disperzije i hidrodinamičkog disperzijskog koeficijenta zadržavanja dat će uvid u širenje kadmija i cinka nizvodno kroz porozni medij i eventualno zaobilazanje zeolitne barijere. Dobiveni rezultati mogli bi pomoći u predviđanju ponašanja pojedinih teških metala u zeolitnoj barijeri u realnim uvjetima pri ekonomski prihvatljivoj i efikasnoj metodi zaštite vode u vodonosnicima.

1.OPĆI DIO

1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

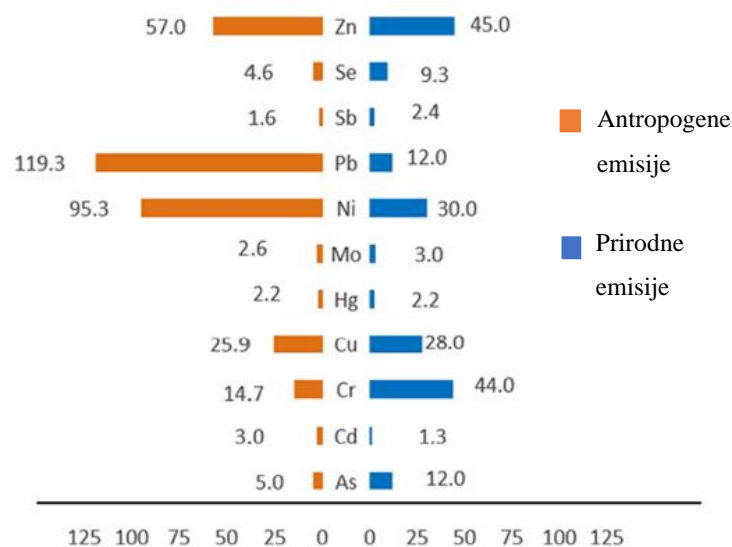
Od svih kemijskih onečišćujućih tvari koje se u povišenim koncentracijama mogu pojaviti u okolišu treba istaknuti teške metale, koji su zbog svoje stabilnosti, toksičnosti i sklonosti akumuliranju u ekosustavu vrlo opasni.⁴ Nalaze se u svim slojevima Zemlje, ne razgrađuju se već kruže u prirodi kroz različite kemijske i oksidacijske procese.⁵ U okolišu se najčešće pojavljuju arsen, olovo, živa, kadmij, krom, bakar, nikal i cink, od kojih su bakar i cink esencijalni, a ostali neesencijalni metali.^{6,7} Esencijalni teški metali neophodni su za normalnu funkciju organizma, ali u većim koncentracijama mogu štetno djelovati na čovjekovo zdravlje te dovesti do teških zdravstvenih stanja, čak i do smrti.⁴ Neesencijalni teški metali toksični su već pri niskim koncentracijama.⁷

Najveći prirodni izvori teških metala u okolišu su erozija tla i usitnjavanje stijena, čime njihove čestice dospijevaju u atmosferu odakle se zračnim strujanjima raznose na velike udaljenosti. Atmosferska prašina najveći je prirodni izvor olova, kroma, mangana i nikla. Iz vulkanskih aktivnosti u atmosferu dospijevaju kadmij, krom, arsen i živa.⁸ Oborinama teški metali iz atmosfere i tla dospijevaju u vodne sustave gdje se talože ili otapaju. Kemijsko onečišćenje površinskih voda predstavlja značajnu opasnost za vodne organizme zbog cijelog niza negativnih posljedica kao što su akutna i kronična toksičnost te gubitak staništa i bioraznolikosti. Teški metali otopljeni u vodi nalaze se u ionskom obliku, apsorbiraju se u vodnim organizmima, ulaze u lanac ishrane te se akumuliraju u ljudskom tijelu (slika 1.1).⁴



Slika 1.1. Bioakumulacija teških metala i ulazak u lanac ishrane.⁹

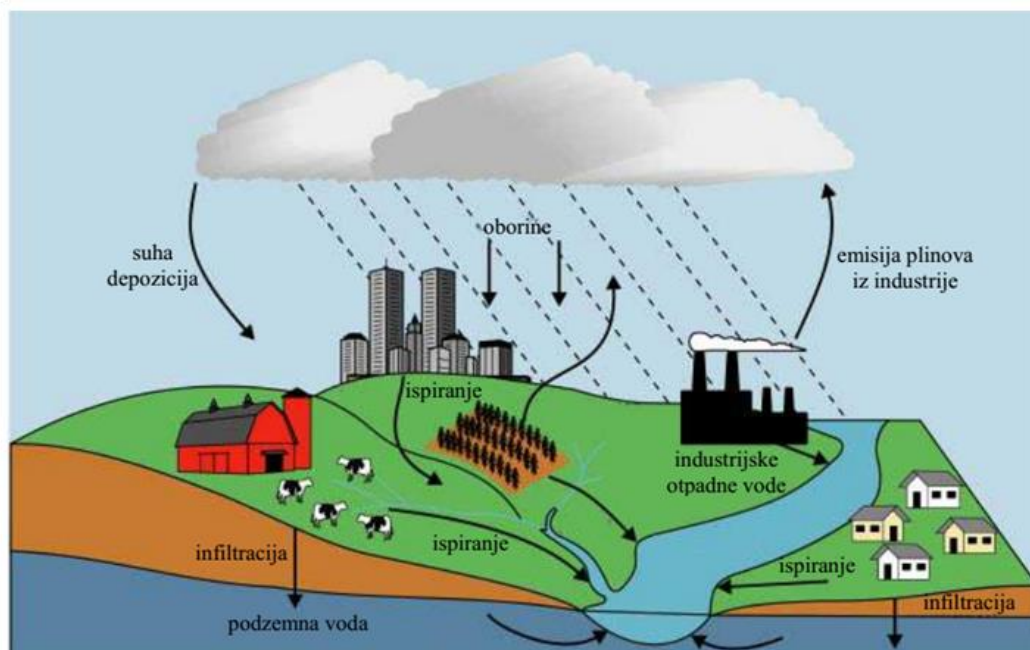
Iz dosadašnjih studija o globalnim emisijama teških metala u atmosferu, za pojedine metale je veća emisija iz prirodnih nego iz antropogenih izvora, kao primjerice kroma, bakra i arsena (slika 1.2). Godišnje globalne emisije cinka iz prirodnih i antropogenih izvora su gotovo jednake dok je kod kadmija globalna emisija iz antropogenih izvora znatno viša od one iz prirodnih izvora.⁸ Najviše se iz antropogenih izvora emitiraju olovo i nikal.



Slika 1.2. Usporedba procijenjene godišnje globalne emisije teških metala u atmosferu iz prirodnih i antropogenih izvora (10³ tona).^{8,10}

Razvoj civilizacije i porast stanovništva dovodi do sve većeg korištenja metala u svim segmentima života, u medicini, građevinarstvu, industriji, kozmetici i dr. To dovodi do svakodnevnog porasta proizvodnje teških metala.⁵

Unos teških metala u ekosustav iz antropogenih izvora (slika 1.3) obuhvaća niz aktivnosti kao što su proizvodnja energije i goriva, eksploatacija i obrada ruda, obrada otpada i kanalizacionog mulja, odlaganje otpada na neuređenim odlagalištima, topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina (recikliranje) te primjena agrotehničkih mjera u poljoprivredi.⁶



Slika 1.3. Antropogeni izvori teških metala u okolišu.¹¹

Pokazalo se da u sredinama gdje se odvijaju aktivnosti rudarenja i topljenja metala postoje velike količine toksičnih metala u vodama, tlu, usjevima i povrću.⁴ Također, završnom obradom metala i galvanizacijom, velika količina teških metala dospjeva u otpadne vode, dijelom uslijed procesa ispiranja, a dijelom odbacivanjem korištenih kupelji. Ukoliko se u takvim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u vodne sustave koncentracija teških metala ne snizi ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK)¹, tada one ozbiljno mogu ugroziti kakvoću vode u prirodi.

Poljoprivredna proizvodnja doprinosi akumulaciji teških metala u površinskim slojevima tla zbog primjene različitih agrotehničkih mjera, posebice gnojidbe mineralnim gnojivima te zaštite usjeva uporabom kemijskih sredstava za zaštitu bilja (pesticidi).⁶ Otpadne vode nastale ispiranjem neuređenih odlagališta otpada oborinama se mogu procjeđivati kroz slojeve tla do vodonosnika i tako ugroziti izvore pitkih voda.

Kadmij i olovo kao otrovni metali uvršteni su na popis prioriternih tvari u području vodne politike, koji je utvrdio Europski parlament u svojoj Odluci br. 2455/2001/EC.^{12,13} Ti se metali, zajedno s cinkom, najčešće pojavljuju u različitim industrijskim otpadnim vodama te je njihovo uklanjanje iz takvih voda neophodno prije ispuštanja u prirodne vodotoke ili u sustav javne odvodnje.¹³

1.1.1. Kadmij

Kadmij (lat. *Cadmium*) je mekan, savitljiv, srebrno-bijeli ili plavkasto-bijeli metal srodan cinku, koji ga redovito prati u mineralima.¹⁴ U prirodi se pojavljuje u sulfidnim rudama olova i cinka iz kojih se emitira kao posljedica trošenja stijena i vulkanskih erupcija. Antropogeni izvori kadmija su izgaranje fosilnih goriva, spaljivanje otpada, proizvodnja cementa te proizvodnja i uporaba mineralnih gnojiva. Dobiva se kao nusproizvod pri rafiniranju i preradi cinkove rude, a koristi se u sprječavanju korozije, za stabilizaciju polimera, elektroničkoj industriji te kao pigment u premazima i bojama.¹⁵

Spojevi kadmija su vrlo otrovni i kadmij nema esencijalne biološke funkcije.¹⁴ Njegov sadržaj u tlu je nizak (0,1-1,0 mg/kg) zbog relativno velike topljivosti.¹⁶ Trovanje kadmijem rijetko kada uzrokuje smrt iako je otrovan. Unesen u organizam izaziva mučninu te se većinom izbacuje iz organizma povraćanjem. Ostatak kadmija se akumulira u organizmu gdje se može zadržati i do nekoliko desetljeća. Kadmij najviše oštećuje bubrege i jetru. Također, istraživanja su pokazala povišene razine kadmija u žena oboljelih od raka dojke.⁵

1.1.2. Cink

Cink (lat. *Zincum*) je lako lomljiv plavkasto-bijeli metal koji se da lako kovati i valjati u tanke ploče. Dobiva se iz sulfidnog minerala.¹⁷ Na zraku je stabilan jer na površini stvara sloj oksida koji ga štiti od korozije. U prirodi se ne može naći u elementarnom stanju. U okoliš dospijeva taloženjem iz atmosfere, poljoprivrednim aktivnostima (gnojiva, uzgoj gljiva) te iz kanalizacijskog mulja. Cink je esencijalni element neophodan za pravilan rast, razvoj i funkcioniranje ljudskog organizma te je drugi element u tragovima (nakon željeza) u ljudskom organizmu. Manje od 0,5% ukupne količine cinka u tijelu nalazi se u plazmi, dok je najveći dio pohranjen u mišićima i kostima (približno 90%), ali ima ga i u jetri, zubima, kosi, koži, leukocitima, testisima i dr.¹⁸

Deficit cinka u ljudskom organizmu uzrokuje neredovita i nepravilna prehrana, pušenje, prekomjerno konzumiranje kofeina i alkohola te stres. Manifestira se kroz usporen rast i razvoj, smanjeni apetit, usporeno zacjeljivanje rana i oslabljeni imunološki sustav. U ozbiljnijim slučajevima nedostatak cinka u organizmu uzrokuje odgođeno spolno i koštano sazrijevanje, dermatitis, pojavu peruti, alopeciju, dijareju i kognitivne

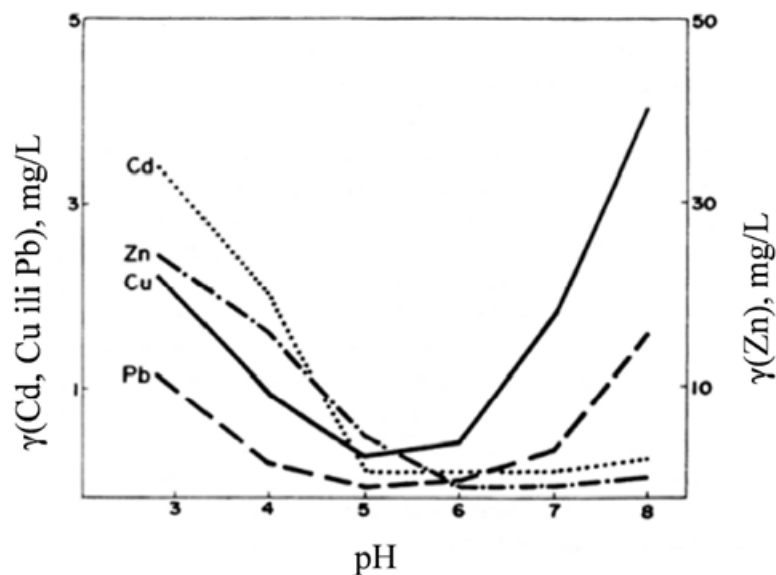
disfunkcije.¹⁸ Toksičnost uzrokovana cinkom iznimno je rijetka. Unos prekomjernih količina cinka, najčešće putem kisele hrane ili pića iz galvaniziranih (pocinčanih) posuda, može uzrokovati određene zdravstvene probleme - groznicu, povraćanje, grčeve u trbuhu, glavobolju i proljev. Udisanje metalnih para cinkovog oksida u industriji može uzrokovati neurološka oštećenja. Trovanje cinkom dovodi do pojave mučnine i povraćanja, metalnog okusa u ustima, niskog tlaka, konvulzija i kratkoće daha.¹⁸

1.1.3. Teški metali u tlu i utjecaj na vode

Onečišćenje tla teškim metalima teško je prepoznati jer ga ne karakterizira promjena ni boje ni mirisa tla, a jednom onečišćeno tlo teško se oporavlja. Dolazi do promjene kemijskih, fizikalnih i bioloških svojstva tla što ograničava ili potpuno onemogućava njegovo daljnje korištenje. Primjerice, teški metali u tlu smanjuju mikrobnu i kemijsku aktivnost tla, a time i njegovu plodnost.¹⁹

Koncentracije teških metala u površinskom dijelu tla vjerojatno će rasti u budućnosti zbog globalnog rasta industrijske i poljoprivredne djelatnosti. Tla su najviše onečišćena u industrijskim i gradskim područjima kao i u blizini odlagališta komunalnog otpada, međutim, zbog prijenosa sitnih čestica teških metala i drugih onečišćujućih tvari zrakom, vrlo je teško procijeniti njihov izvor.²⁰ Poljoprivredna zemljišta se mogu onečistiti teškim metalima ukoliko se gnojidba vrši kanalizacijskim muljem, a velika je mogućnost nastanka i organometalnih spojeva biosintetskim procesima.²⁰

Topljivost teških metala u tlu najviše je pod utjecajem pH i sastava tla što određuje njihovu mobilnost, izlučivanje, toksičnost i biodostupnost.²¹ Ovisnost topljivosti metala o pH vrijednosti prikazana je na slici 1.4.²⁰



Slika 1.4. Koncentracija teških metala u pojedinim ravnotežnim otopinama tla vrste podzol (pepeljuša, četinarsko tlo) u ovisnosti o pH.²⁰

Iz slike 1.4 može se vidjeti da su ionske vrste u tlu uglavnom mobilnije pri nižim pH vrijednostima ($\text{pH} < 5$). Povećanjem pH vrijednosti tla smanjuje se topljivost metala te je njihova koncentracija manja u otopinama neutralnog i alkalnog tla nego u otopini blago kiselog tla.²¹ Primjerice, pri pH vrijednostima nižim od 5 povećana je topljivost cinka i kadmija te raste daljnjim sniženjem pH.

Koncentracija teških metala u tlu s vremenom se smanjuje uslijed ispiranja tla, erozijom kao i akumulacijom u biljkama. Vrijeme zadržavanja kadmija u tlu pri umjerenj klimi iznosi 75-380 godina, a za cink 1000-3000 godina.²⁰ U tropskim tlima, vrijeme zadržavanja teških metala je mnogo kraće, u prosjeku oko 40 godina.²⁰

Što se tiče sastava tla, čvrsta organska tvar (eng. *Solid Organic Matter*, SOM) ograničava mobilnost metala, dok otopljena organska tvar (eng. *Dissolved Organic Matter*, DOM) potiče mobilnost metala u onečišćenom tlu.²² Neki od procesa kojima se onečišćujuće tvari transportiraju kroz tlo su difuzija, advekcija i disperzija, ionska izmjena, taloženje, oksidacija, redukcija, hidroliza i dr.²³

Oborinama i navodnjavanjem teški metali se ispiru u površinske, ali i u podzemne vode, koje su glavni izvor vode za vodoopskrbu. Plitki vodonosnici su prilično osjetljivi na onečišćenja iz tla, posebice u krškom području.²⁴ Vode s visokim sadržajem teških metala i drugih onečišćujućih tvari ne mogu se koristiti za ljudsku potrošnju, niti za potrebe industrije i navodnjavanja. Stoga se u svrhu zaštite podzemnih voda koriste karte ranjivosti, koje u kombinaciji s kartama potencijalnih onečišćujućih tvari podzemnih

voda, pomažu pri identifikaciji mogućih rizika. Identifikacijom i procjenom rizika osim što se razvija svijest o zaštiti podzemnih voda također se omogućava poduzimanje mjera protiv onečišćenja vode.²³

1.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ ONEČIŠĆENIH VODA

Zbog štetnog djelovanja teških metala pravilnicima su propisane vrlo niske MDK (tablica 1.1) u vodi za ljudsku potrošnju. Stoga ih je nužno ukloniti iz onečišćenih voda u svrhu očuvanja zdravlja ljudi i zaštite okoliša.

Tablica 1.1. Pregled maksimalno dopuštenih koncentracija teških metala u vodi za ljudsku potrošnju²⁵

Teški metal	MDK, mg/L		
	EU ²⁶	WHO ²⁷	US EPA ²⁸
As	0,010	0,010	0,050
Cd	0,005	0,005	0,005
Cr	0,050	0,050	0,100
Cu	0,100-3,000	2,000	1,000
Hg	0,001	0,001	0,002
Ni	0,200	1,000	0,070
Pb	0,050	0,010	0,015
Zn	0,100-5,000	1,000	5,000

Napomena: EU – eng. *European Union* (Europska zajednica); WHO – eng. *World Health organization* (Svjetska zdravstvena organizacija); US EPA – eng. *United States Environmental Protection Agency* (Američka agencija za zaštitu okoliša).

Sanacija tla i voda priličan je izazov kako po pitanju izvedivosti i učinkovitosti tako i po pitanju ekonomičnosti. Sanacija se može provesti na samom mjestu i tada se radi o *in situ* metodama. Crpljenje podzemnih voda i iskopavanje tla (zemljišta) i njihova sanacija na udaljenim mjestima od onečišćenja podrazumijeva primjenu *ex situ* metoda. Zbog jednostavnije izvedbe i ekonomske prihvatljivosti u praksi se češće primjenjuju *in situ* metode.²³ Za učinkovitu sanaciju onečišćene podzemne vode često se kombinira više

metoda, a rijetko kada se jedna koristi samostalno.²⁴ U tablici 1.2 prikazane su najčešće tehnologije obrade podzemne vode onečišćene pojedinim organskim i anorganskim onečišćujućim tvarima.²³

Tablica 1.2. Tehnologije obrade onečišćenih podzemnih voda (US.EPA, 1991)²³

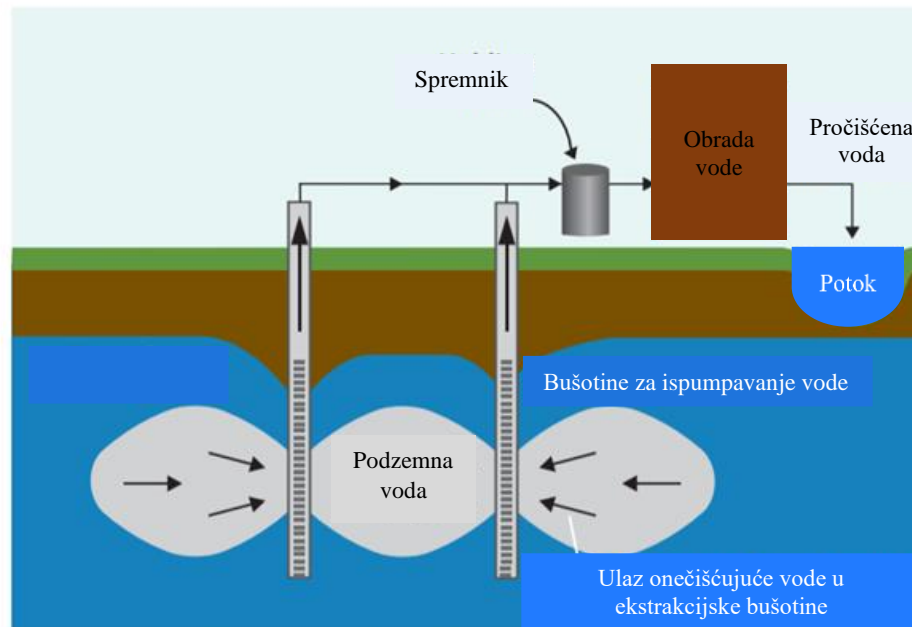
Tehnologija obrade	Neutralizacija	Taloženje	Predtaloženje/koagulacija	UV/Ozon	Kemijska oksidacija	Aktivni ugljen	Isparavanje	Gravitacijska separacija	Flotacija	Membranska separacija	Redukcija	Destilacija	Zračno skidanje	Skidanje parom	Ionska izmjena	Filtracija	Biološka obrada	Elektrokemijska obrada
Onečišćujuće tvari																		
Teški metali	-	+	+	-	-	o	-	-	-	o	+	+	-	+	+	+	-	+
Krom	-	+	-	-	-	+	-	-	-	o	+	-	-	o	+	-	-	+
Arsen	-	o	+	o	o	-	-	-	-	o	-	o	-	+	+	+	-	-
Živa	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	o	-	o	+	+	-	-
Cijanidi	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	-	o	o
Isparljive organske tvari	-	-	-	o	+	-	+	+	+	+	-	-	-	o	o	-	o	-
Ketoni	-	-	-	o	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Raspršene organske tvari	-	o	o	+	+	-	+	-	+	+	o	o	o	+	+	-	+	-
Pesticidi	-	o	o	+	+	-	+	-	o	+	o	o	o	+	+	+	o	-
Poliklorirani bifenili	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	o	-
Dioksini	-	+	+	+	o	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	o	-
Ulja i masti	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	o	o	-

Legenda: + = primjenjiva, o = potencijalno primjenjiva, - = nije primjenjiva

Uočava se da su najčešće primjenjivane fizikalno-kemijske metode obrade i to zasebno ili u kombinaciji.²³ Od postojećih *in situ* metoda sanacije podzemnih voda najčešće primjenjivane su metoda pumpanja i tretiranja (eng. *Pump and Treat*, P&T) te metoda propusnih reaktivnih barijera (eng. *Permeable Reactive Barriers*, PRB).²³

1.2.1. Metoda pumpanja i tretiranja

Sustavi za pumpanje i tretiranje koriste se više od 20 godina u sanaciji onečišćenja podzemnih voda. Ispumpavaju podzemnu vodu na površinu terena gdje se nadalje vrši njena obrada. Princip ove metode prikazan je na slici 1.5.

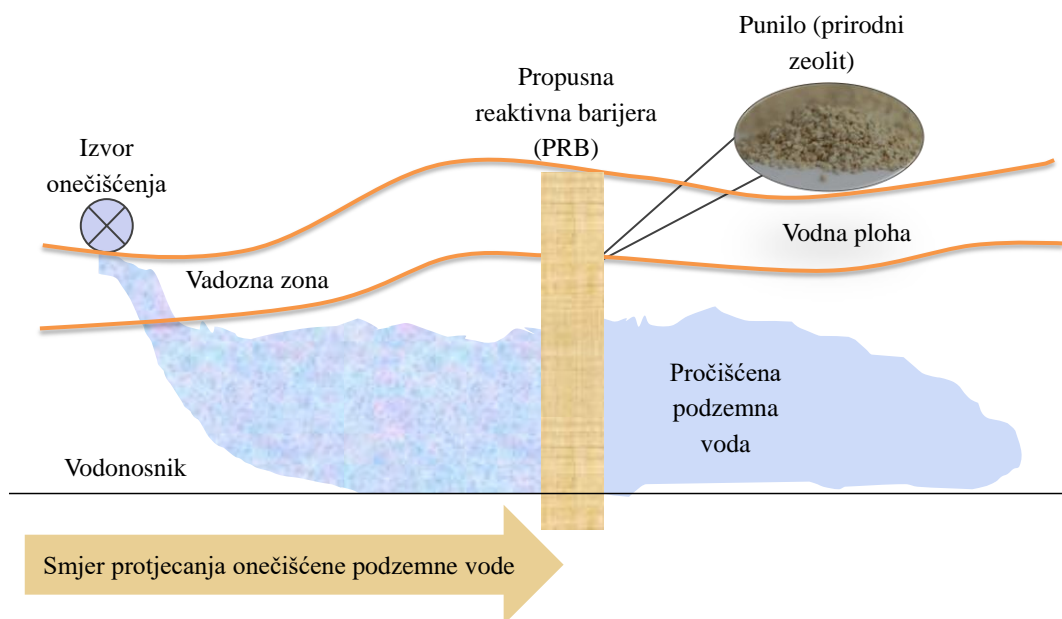


Slika 1.5. Primjer sustava pumpanja i tretiranja s dvije bušotine za vađenje.²⁴

Iako su ovakvi sustavi prikladni za određena onečišćenja specifična za pojedine lokacije, prepoznata su i ograničenja ove metode, a jedno od njih su visoki troškovi.²⁴ Obrada je relativno jednostavna, uz uvjet da se izabere i primjeni odgovarajući postupak za određenu vrstu onečišćenja podzemne vode.

1.2.2. Metoda propusnih reaktivnih barijera

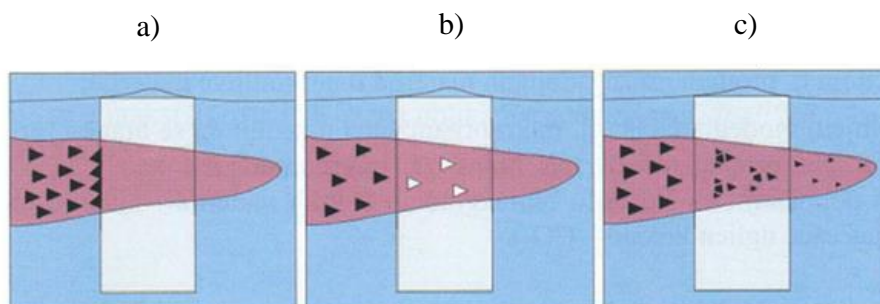
Jedna od najperspektivnijih metoda sanacije onečišćenih podzemnih voda je obrada primjenom propusnih reaktivnih barijera. Takve barijere su podzemne konstrukcije koje se grade kopanjem dugačkog uskog kanala okomito na smjer toka onečišćene podzemne vode (slika 1.6), nizvodno od izvora onečišćenja. Moraju biti napunjene s hidraulički propuštajućim materijalom koji će „reagirati“ s onečišćujućim tvarima prisutnima u podzemnoj vodi.²²



Slika 1.6. Shematski prikaz propusne reaktivne barijere.^{24,29}

Budući da onečišćena podzemna voda teče kroz reaktivnu zonu barijere uslijed prirodnog hidrauličkog gradijenta, onečišćujuće tvari se ili zadržavaju u barijeri ili se otpuštaju nizvodno u manje toksičnom obliku transformacijom, fizikalno-kemijskim, kemijskim i/ili biološkim reakcijama.²⁴ Ovisno o materijalu unutar barijere kao i o ciljanoj onečišćujućoj tvari, pročišćavanje vode u reaktivnoj barijeri se odvija kroz nekoliko procesa kao što su:²³

- sorpcija, tj. vezanje (slika 1.7a) onečišćujućih tvari na površini čestica materijala (npr. ugljena ili zeolita)
- taloženje (slika 1.7b) onečišćujućih tvari otopljenih u podzemnoj vodi - onečišćujuća tvar je kao talog zarobljena u barijeri (npr. vapno istaloži cink ili olovo prisutno u podzemnoj vodi)
- razgradnja (slika 1.7c), tj. pretvorba onečišćujućih tvari u manje štetne ili neškodljive tvari
- biodegradacija, tj. razgradnja štetnih tvari pomoću mikroorganizama i pretvorba u plinove (najčešće u CO₂).²³



Slika 1.7. Shematski prikaz a) sorpcije, b) taloženja i c) razgradnje u propusnoj reaktivnoj barijeri.²³

Ciljana skupina onečišćenja za obradu primjenom propusne reaktivne barijere su isparljive i raspršene organske tvari te anorganske tvari.²³ Dizajniranje PRB zahtjeva dobro razumijevanje karakteristika samog mjesta sanacije, npr. poznavanje poroznosti tla, hidrauličkog gradijenta te kemijskog sastava podzemne vode.

PRB metoda ima niz prednosti, ali i nedostataka. Prednosti su:

- mogućnost korištenja površine iznad PRB za različite namjene budući da su svi dijelovi ispod površine terena
- mogućnost obrade različitih vrsta onečišćujućih tvari
- relativno lako dostupni reaktivni i adsorpcijski materijali
- niži troškovi i brža obrada u usporedbi s drugim metodama, itd.^{23,24}

Neki od glavnih nedostataka PRB tehnologije su:²³

- materijali unutar barijere s vremenom gube reaktivni kapacitet zbog čega ih je potrebno zamijeniti
- zahtijeva stalnu kontrolu pH vrijednosti budući da ona znatno utječe na efikasnost procesa koji se zbivaju unutar barijere
- naknadne neophodne modifikacije i izmjene konstrukcije su vrlo zahtjevne, zbog čega je važno sve operacije predvidjeti i izvesti pravovremeno
- biološka aktivnost može smanjiti propustljivost PRB
- materijal unutar barijere može biti neučinkovit za pojedine onečišćujuće tvari u podzemnoj vodi.²³

1.2.2.1. Reaktivni materijali kao punila u PRB

Za učinkovitu sanaciju onečišćene vode nužno je odabrati odgovarajući reaktivni materijal kojim će se puniti barijera.^{30,31} Primarni reaktivni materijal koji je odabran u prvim godinama razvoja tehnologije bilo je zerovalentno željezo (eng. *Zerovalent iron*, ZVI), koje je još uvijek jedan od najčešće korištenih punila u PRB. Također se i brojni drugi materijali koriste u PRB za sanaciju podzemnih voda onečišćenih teškim metalima kao što su zeoliti, apatit, oksidi, organske tvari, aktivni ugljen, vapnenac, itd.^{2,30} Izbor reaktivnog materijala općenito ovisi o:^{2,30}

- vrsti onečišćenja (organsko i/ili anorgansko), koncentraciji i mehanizmu uklanjanja (biorazgradnja, sorpcija ili taloženje)
- hidrogeološkim i biogeokemijskim uvjetima vodonosnika
- utjecajima na okoliš i zdravlje
- mehaničkoj stabilnosti (sposobnost materijala da tijekom vremena zadrži svoju hidrauličku vodljivost i reaktivnost)
- dostupnosti i cijeni materijala.

Najčešće ograničenje većine ovih materijala je njihova visoka cijena, nedostupnost i učinkovitost samo za određenu skupinu onečišćujućih tvari. Najčešći materijali u barijeri za uklanjanje teških metala su treset (Ni, Cr, Cd, U i Mo), bentonit (Cs), prirodni zeolit (Pb, Cd, Hg i Zn), modificirani zeolit (As, Cr, Cd i Pb) te ditioniti (Cr, V, Te i U).²³

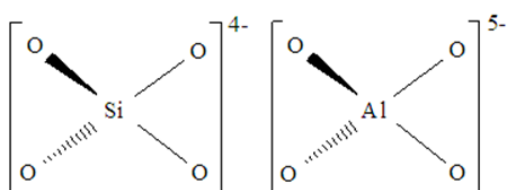
1.3. PRIMJENA ZEOLITA KAO PUNILA U PROPUSNIM REAKTIVNIM BARIJERAMA

Zeoliti su hidratizirani alumosilikatni minerali široko rasprostranjeni u prirodi. Iako je pronađeno više od 50 vrsta zeolitnih minerala, samo šest ih je prisutno u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su: klinoptilolit, mordenit, erionit, habazit, heulandit i filipsit.^{32,33} Među njima, prirodni zeolit klinoptilolit (slika 1.8) je najviše istraživani za moguću primjenu kao sorbens, posebice za teške metale, zbog relativno čistih nalazišta i jednostavnih tehnika iskopavanja. Njegova nalazišta rasprostranjena su diljem svijeta posebice u istočnoj Europi, ali i u Americi, Rusiji, Kini, Japanu i Australiji.

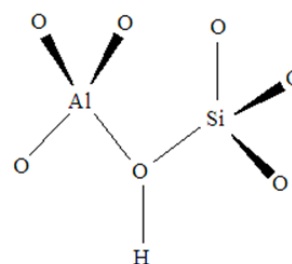


Slika 1.8. Zeolitni mineral klinoptilolit.³⁴

Iako prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, pronalaženje velikih prirodnih nalazišta širom svijeta čini ih izuzetno prihvatljivima za komercijalnu primjenu. Struktura zeolita sastoji se od primarnih jedinica AlO_4 i SiO_4 tetraedara (slika 1.9) čijim povezivanjem preko zajedničkog atoma kisika nastaju sekundarne strukturne jedinice (slika 1.10) s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala koje sadrže vodu, do 25% njihove mase. Njihovom daljnjom kombinacijom nastaje trodimenzionalna prostorno mrežasta struktura (slika 1.11).^{11,32}



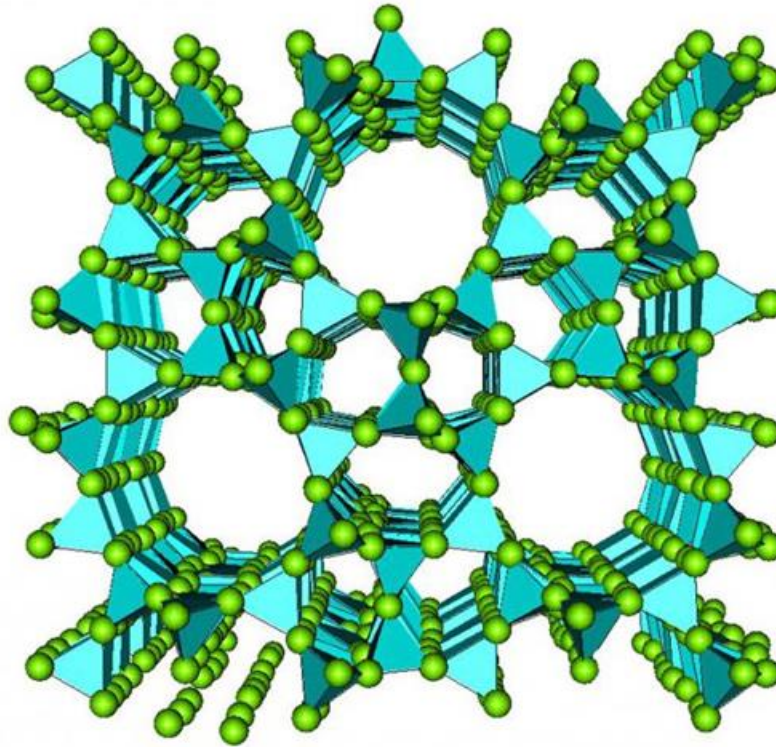
Slika 1.9. Primarne strukturne jedinice zeolita.³⁵



Slika 1.10. Sekundarne strukturne jedinice zeolita.³⁵

Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture koji čine AlO_4 tetraedri neutralizira se hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima (Na, K, Ca i Mg).

Zbog velike pokretljivosti lako se izmjenjuju s ionima iz otopine, koja je u kontaktu sa zeolitom.³⁶

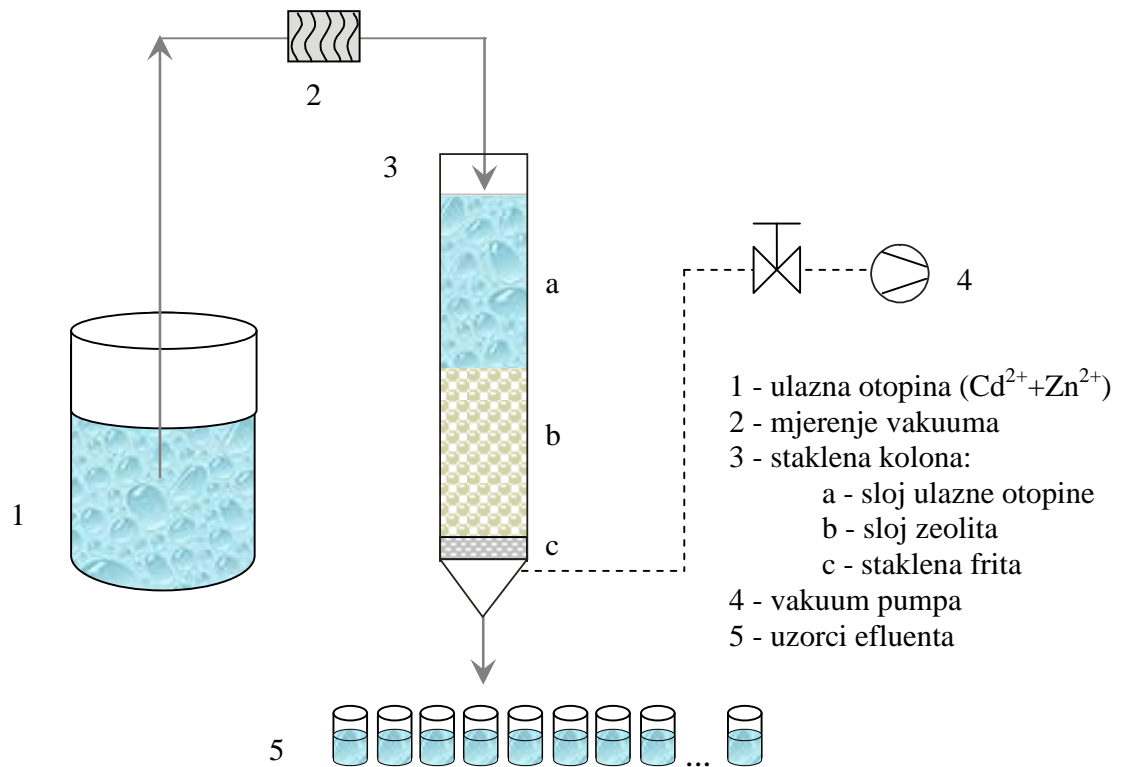


Slika 1.11. Trodimenzionalna prostorna mrežasta struktura karakteristična za zeolite.³⁷

Prirodni zeoliti su pokazali izvrstan sorpcijski kapacitet prema teškim metalima i radioaktivnim ionima (Cs, Rb, Sr, U itd.) zbog čega se široko primjenjuju u obradi industrijskih otpadnih voda i onih iz nuklearnih postrojenja.³¹ Za uklanjanje teških metala iz vode vrlo često se primjenjuje kemijsko taloženje (u slučaju viših koncentracija teških metala) te adsorpcija i ionska izmjena (u slučaju nižih koncentracija teških metala). Posljednjih desetljeća istražuje se primjena prirodnih zeolita kao punila za PRB zbog njihovih izvrsnih svojstava.² Prikladnost zeolita kao punila u reaktivnim barijerama pripisuje se njihovu sorpcijskom kapacitetu te dugotrajnoj fizičkoj i kemijskoj stabilnosti.³¹ Njihova visoka učinkovitost i ekološka prihvatljivost dodatni su razlozi ogromnog interesa za ovim materijalima u obradi voda. Da bi se procijenila mogućnost korištenja prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila za PRB u zaštiti podzemnih voda od onečišćenja teškim metalima nužno je izvesti laboratorijsko simuliranje dinamičkih uvjeta u vodonosniku primjenom postupka u koloni.

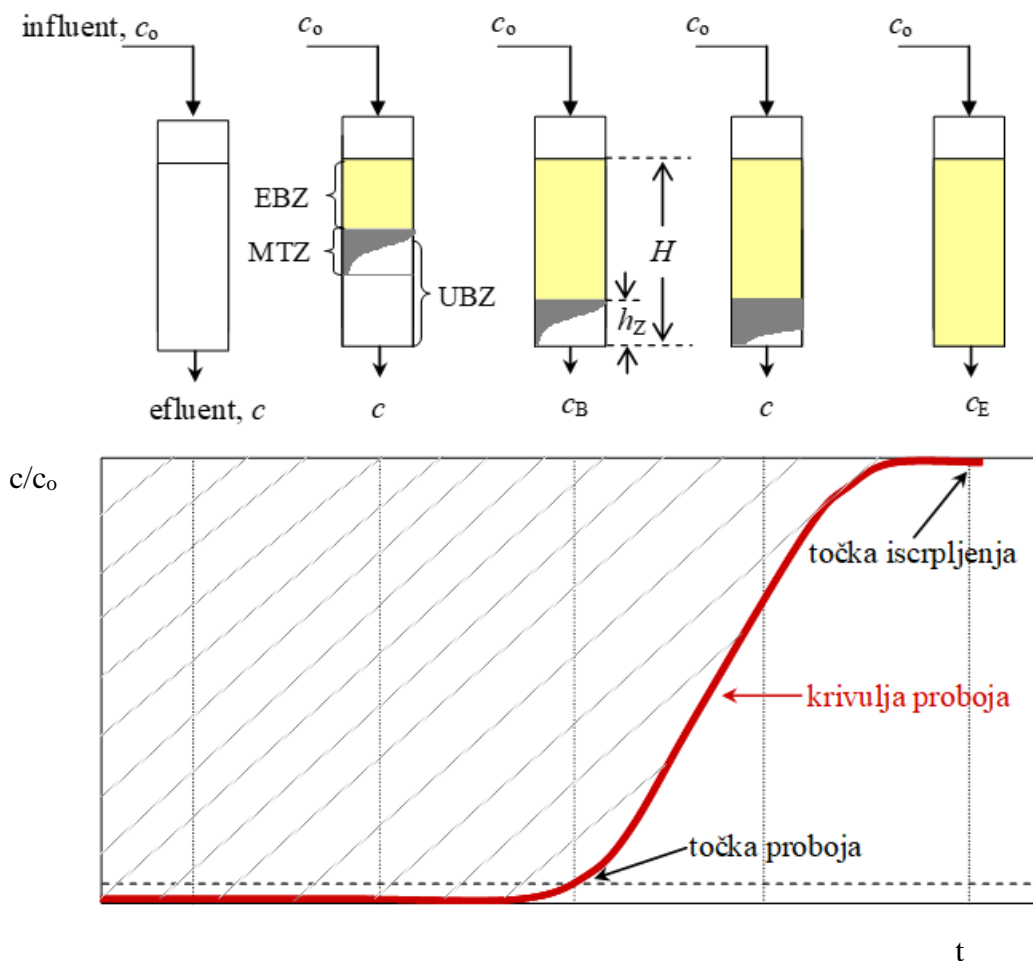
1.3.1. Postupak u koloni

Ekperimenti u koloni namijenjeni su za simulaciju dinamičkih uvjeta u podzemnom okolišu i kvantificiranje sorpcije teškog metala u odnosu na tok podzemne vode.³² Shematski prikaz postupka u koloni dan je na slici 1.12.



Slika 1.12. Shema postupka u koloni.^{32,38}

Onečišćena voda propušta se kroz nepomični sloj zeolita u koloni, koji predstavlja barijeru. Pri tome dolazi do sorpcije iona iz vode na zeolit, sve dok se zeolit zasiti, kada koncentracija na izlazu iz kolone (efluent) postaje gotovo jednaka koncentraciji na ulazu u kolonu (influent).^{32,38} Visina sloja zeolita u koloni, pri određenim konstantnim uvjetima, može se podijeliti na tri zone, kako je prikazano na slici 1.13. *Zona ravnoteže* EBZ (eng. *Equilibrium Bed Zone*) predstavlja zonu u kojoj je zeolit potpuno zasićen i u ravnoteži s influentom. *Zona prijenosa tvari* MTZ (eng. *Mass Transfer Zone*) je zona u kojoj se zbiva proces vezanja i *zona nezasićenog sloja* UBZ (eng. *Unused Bed Zone*) u kojoj proces vezanja još nije počeo.³²



Slika 1.13. Shematski prikaz krivulje proboja i spuštanja MTZ u nepomičnom sloju zeolita.³²

Kada se MTZ spusti na dno kolone, u efluentu se pojavljuju ioni metala koji ukazuju da je postignuta točka proboja (eng. *Breakthrough Point*). Kada je cijeli sloj zeolita u koloni zasićen, koncentracija iona metala u efluentu izjednačena je s onom u influentu te je postignuta točka iscrpljenja (eng. *Exhaustion Point*).³²

Eksperimentalni rezultati dobiveni postupkom u koloni prikazuju se krivuljom proboja (slika 1.13), a iz njih je moguće izračunati karakteristične parametre za procjenu efikasnosti prirodnog zeolita kao punila u propusnoj reaktivnoj barijeri.

1.3.2. Izračunavanje karakterističnih parametara iz krivulja proboja

Količina onečišćujuće tvari n_s (mmol) unesena u kolonu s onečišćenom vodom jednaka je:^{29,32}

$$n_s = c_o \cdot Q \cdot t_E \quad (1-1)$$

gdje je:

c_o – početna koncentracija onečišćujuće tvari u vodi, mmol/L

Q – protok onečišćene vode, L/h

t_E – vrijeme u točki iscrpljenja (u ravnoteži), h.

Ukupna količina onečišćujuće tvari n_E (mmol) vezana u sloju zeolita u ravnoteži izračunava se integracijom površine iznad krivulje proboja:^{29,32}

$$n_E = \text{intg i partsum površine iznad krivulje proboja} \quad (1-2)$$

Zaostala količina onečišćujuće tvari n_e (mmol) u efluentu u ravnoteži jednaka je:^{29,32}

$$n_e = n_s - n_E \quad (1-3)$$

Koncentracija onečišćujuće tvari c_e (mmol/L) zaostala u efluentu u ravnoteži jednaka je:^{29,32}

$$c_e = \frac{n_e}{V_E} = \frac{n_s - n_E}{V_E} \quad (1-4)$$

gdje je:

V_E – volumen onečišćene vode protekle kroz sloj zeolita u ravnoteži (u točki iscrpljenja), L.

Količina onečišćujuće tvari q_e (mmol/g) vezane na zeolitu u ravnoteži:²⁹

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V_E}{m_Z} \quad (1-5)$$

gdje je:

m_Z – masa zeolita u koloni, g.

Udio α (%) onečišćujuće tvari vezane na zeolitu izračunat je pomoću sljedeće jednadžbe:²⁹

$$\alpha = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100 \quad (1-6)$$

1.4. IZRAČUN KARAKTERISTIČNIH PARAMETARA ZA PROCJENU EFIKASNOSTI ZEOLITNE BARIJERE

Svojstva iona koji se vezuju kao i sorbenta najvažniji su u kontroli ponašanja sorpcije/zadržavanja onečišćujućih tvari u propusnoj reaktivnoj barijeri. Disperzija, difuzija i sorpcija utječu na mobilnost onečišćujuće tvari.

Mobilnost metala u vodenom okolišu karakterizira se koeficijentom raspodjele (distribucije), K_d (L/g), između čvrste i tekuće faze. To je jedan od najvažnijih parametara za procjenu migracijskog potencijala onečišćenja prisutnih u vodi. Određuje se kao omjer koncentracije sorbiranog (vezanog) metala u odnosu na njegovu koncentraciju koja zaostaje u otopini u ravnoteži:²⁹

$$K_d = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot \frac{V_E}{m_Z} \quad (1-7)$$

Sposobnost zeolita unutar barijere da zadrži, tj. imobilizira onečišćujuću tvar kvantificira se koeficijentom zadržavanja R_d (-), koji se izračunava na sljedeći način:²⁹

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

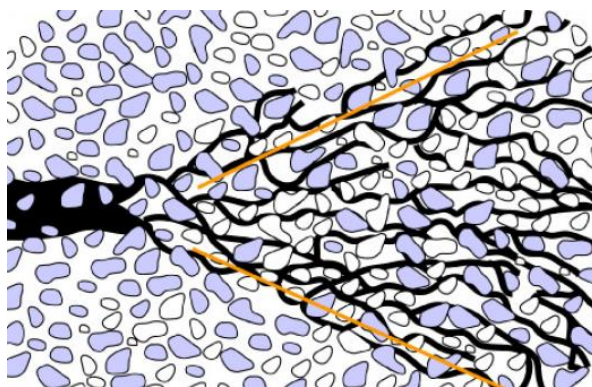
gdje je:

ρ - gustoća sloja zeolita u koloni ($\rho = 0.699 \text{ g/cm}^3$)

ε - poroznost nepomičnog sloja zeolita u koloni ($\varepsilon = 0.693$).

Viša vrijednost K_d ukazuje na dobru raspodjelu, a time i na dobro vezanje onečišćenja u zeolitnoj barijeri, dok veći R_d ukazuje na dobru imobilizaciju onečišćenja unutar barijere.

Onečišćujuća tvar u tekućoj fazi koja teče nizvodno kroz porozni medij širi se nepovratno, a stupanj širenja (slika 1.14) ovisit će o koeficijentu hidrodinamičke disperzije koji se izračunava primjenom Brighamove metode.²⁹



Slika 1.14. Širenje onečišćujuće tvari koja teče nizvodno kroz porozni medij.³⁹

Prema toj metodi, ako je grafička ovisnost relativne koncentracije (c/c_0) o $(U-1)/U^{1/2}$ pravac, tada se D_L izračunava pomoću jednadžbe:

$$D_L = \frac{v \cdot H}{8} \cdot \left[\left(\frac{U-1}{\sqrt{U}} \right)_{0.84} - \left(\frac{U-1}{\sqrt{U}} \right)_{0.16} \right]^2 \quad (1-9)$$

gdje je:

v - srednja brzina vode kroz pore u sloju zeolita $v = Q/(A \cdot \epsilon)$, m/min

H - visina sloja zeolita u koloni, m

U - broj volumena pora efluenta koji je jednak $U = V_t/V_p = V_t/(A \cdot H \cdot \epsilon)$ gdje je V_t volumen u vremenu t (mL), a A je površina poprečnog presjeka kolone (cm^2)

0,84 i 0,16 - indeksi koji odgovaraju vrijednosti $(U-1)/U^{1/2}$ u $c/c_0 = 0,84$ i $c/c_0 = 0,16$, tj. u točki iscrpljenja i u točki proboja na krivulji proboja, koje se obično koriste kao srednja koncentracija za definiranje kretanja i brzine onečišćenja.

Iz izračunatih vrijednosti koeficijenata raspodjele i zadržavanja, hidrodinamički disperzijski koeficijent zadržavanja D_{LR} (m^2/min) može se izračunati kao:²⁹

$$D_{LR} = \frac{D_L}{R_d} \quad (1-10)$$

Poželjno je da su koeficijenti D_L i D_{LR} što manji. U protivnom uslijed hidrodinamičke disperzije stupanj širenja onečišćenja sve je značajniji zbog čega onečišćujuća tvar može zaobići barijeru.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA

Prirodni zeolit na slici 2.1 korišten u ovome radu porijeklom je iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji u Srbiji.



Slika 2.1. Prirodni zeolit klinoptilolit veličine čestica 0,6 - 0,8 mm.

Nakon usitnjavanja uzorak je prosijan na nekoliko frakcija te je za potrebe eksperimentalnog dijela ovoga rada izabrana veličina čestica 0,6 - 0,8 mm. Potom je zeolit najprije ispran nekoliko puta ultračistom vodom te osušen u sušioniku pri 60 °C. Kemijski sastav uzorka zeolita određen klasičnom kemijskom analizom alumosilikata prikazan je u tablici 2.1.⁴⁰

Tablica 2.1. Kemijski sastav prirodnog zeolita⁴⁰

Komponenta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Gubitak pri žarenju
ω, %	66,36	13,81	1,69	1,03	3,65	0,99	1,03	13,40

Prema polukvantitativnoj mineraloškoj analizi uzorak zeolita sadrži ≈ 80% klinoptilolita kao glavne mineraloške komponente, uz kvarc koji predstavlja nečistoće.⁴⁰

2.2. PRIPRAVA BINARNE VODENE OTOPINE KADMIJA I CINKA

Binarna vodena otopina kadmijevih i cinkovih iona ukupne početne množinske koncentracije $c_0 \approx 1$ mmol/L pripravljena je otapanjem odvaganih masa soli kadmijevog nitrata tetrahidrata $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i cinkovog nitrata heksahidrata $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u ultračistoj vodi. Pojedinačne početne množinske koncentracije Cd i Zn bile su $c_0(\text{Cd}) \approx c_0(\text{Zn}) \approx 0,5$ mmol/L, pri čemu je koncentracijski omjer $c_0(\text{Cd})/c_0(\text{Zn})$, tj. $\text{Cd}/\text{Zn} \approx 1,00$. U svakoj od pripremljenih otopina izmjerena je početna pH_0 vrijednost te je određena početna koncentracija kadmijevih i cinkovih iona metodom ionske kromatografije na uređaju Metrohm 761 Compact IC (slika 2.2) u kationskoj koloni Nucleosil 5SA uz injektirani volumen od 10 μL .



Slika 2.2. Ionski kromatograf Metrohm 761 Compact IC spojen na osobno računalo.³⁸

Mobilna faza (eluens) pripremljena u ultračistoj vodi sastojala se od tartarne kiseline, $c = 4$ mmol/L, limunske kiseline, $c = 0,5$ mmol/L i etilendiamina $c = 3$ mmol/L uz dodatak 5% acetona. Za kalibraciju uređaja pripravljene su standardne otopine kadmija i cinka masenih koncentracija $\gamma = 5, 10$ i 15 mg/L.

2.3. IZVEDBA POSTUPKA U KOLONI

Vežanje Cd i Zn iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije $c_o(\text{Cd}+\text{Zn}) \approx 1 \text{ mmol/L}$, a omjera početnih koncentracija kadmija i cinka $\text{Cd}/\text{Zn} \approx 1,00$ provodilo se u staklenoj koloni napunjenoj nepomičnim slojem prirodnog zeolita visine $H = 8 \text{ cm}$ pri protocima otopine od $Q = 1, 2, 3 \text{ i } 4 \text{ mL/min}$.³⁸

Eksperiment se provodio izotermno pri sobnoj temperaturi ($T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) propuštanjem otopine kroz nepomični sloj zeolita visine 8 cm od vrha kolone prema dnu, uz konstantan protok koji se održavao vakuum pumpom. U tablici 2.2 prikazani su eksperimentalni uvjeti provedbe radnih ciklusa.

Tablica 2.2. Eksperimentalni uvjeti provedbe radnih ciklusa³⁸

Radni ciklus	Q mL/min	$c_o(\text{Cd})$ mmol/L	$c_o(\text{Zn})$ mmol/L	Cd/Zn
I	1	0,528	0,490	1,08
II	2	0,602	0,565	1,07
III	3	0,544	0,518	1,05
IV	4	0,545	0,524	1,04

U zadanim vremenskim intervalima s dna kolone sakupljani su uzorci efluenta u kojima se određivala koncentracija kadmijevih i cinkovih iona. U trenutku kada se zeolit zasitio i kada se ukupna koncentracija kadmija i cinka u efluentu gotovo izjednačila s koncentracijom u influentu, radni ciklus je bio završen. U svrhu ponovnog korištenja istog sloja zeolita za sljedeći radni ciklus, pri istim radnim uvjetima, provodila se regeneracija otopinom NaNO_3 visoke koncentracije od 176,5 mmol/L pri protoku od 1 mL/min, za što bolje eluiranje iona Cd i Zn. U ovome radu nisu prikazani rezultati ciklusa regeneracije.

3. REZULTATI

Eksperimentalni rezultati za provedene radne cikluse prikazani su u tablicama 3.1 - 3.4.³⁸

Tablica 3.1. Eksperimentalni rezultati radnog ciklusa pri protoku $Q = 1 \text{ mL/min}$

V, L	t, h	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd})}{c_0(\text{Cd})}$	$\frac{c(\text{Zn})}{c_0(\text{Zn})}$
0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,29	4,75	0,000	0,000	0,000	0,000
0,54	8,92	0,000	0,000	0,000	0,000
0,83	13,83	0,000	0,000	0,000	0,000
1,05	17,42	0,000	0,000	0,000	0,000
1,42	23,67	0,000	0,000	0,000	0,000
1,59	26,42	0,000	0,000	0,000	0,000
1,86	31,00	0,000	0,000	0,000	0,000
2,17	36,08	0,000	0,000	0,000	0,000
2,42	40,25	0,000	0,000	0,000	0,000
2,57	42,75	0,000	0,000	0,000	0,000
2,62	43,58	0,000	0,000	0,000	0,000
2,67	44,50	0,023	0,209	0,043	0,427
2,78	46,25	0,031	0,219	0,059	0,446
2,84	47,25	0,042	0,252	0,079	0,514
2,90	48,25	0,060	0,280	0,114	0,571
2,94	49,00	0,075	0,310	0,141	0,633
3,00	50,00	0,096	0,349	0,181	0,713
3,07	51,08	0,120	0,386	0,228	0,788
3,19	53,08	0,132	0,457	0,250	0,932
3,25	54,08	0,165	0,491	0,313	1,002
3,31	55,08	0,200	0,515	0,379	1,051
3,36	56,00	0,241	0,531	0,456	1,083
3,49	58,08	0,279	0,539	0,528	1,100
3,54	59,00	0,299	0,548	0,566	1,118
3,66	61,00	0,313	0,558	0,592	1,139
3,85	64,08	0,366	0,541	0,694	1,103

Nastavak tablice 3.1

3,92	65,25	0,396	0,539	0,750	1,101
4,14	68,92	0,397	0,548	0,752	1,119
4,28	71,25	0,418	0,540	0,792	1,102
4,40	73,33	0,421	0,541	0,797	1,104
4,52	75,33	0,428	0,551	0,811	1,124
4,66	77,67	0,432	0,545	0,818	1,113
4,87	81,17	0,434	0,513	0,823	1,046
5,07	84,50	0,444	0,531	0,841	1,084

Tablica 3.2. Eksperimentalni rezultati radnog ciklusa pri protoku $Q = 2 \text{ mL/min}$

V, L	t, h	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd})}{c_o(\text{Cd})}$	$\frac{c(\text{Zn})}{c_o(\text{Zn})}$
0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,72	5,98	0,000	0,000	0,000	0,000
1,00	8,35	0,000	0,000	0,000	0,000
1,43	11,95	0,000	0,000	0,000	0,000
1,79	14,95	0,000	0,000	0,000	0,000
1,87	15,55	0,000	0,000	0,000	0,000
1,99	16,55	0,000	0,000	0,000	0,000
2,11	17,57	0,000	0,000	0,000	0,000
2,23	18,58	0,000	0,000	0,000	0,000
2,40	20,00	0,000	0,000	0,000	0,000
2,52	21,00	0,000	0,000	0,000	0,000
2,58	21,46	0,040	0,054	0,066	0,096
2,64	21,96	0,035	0,058	0,058	0,102
2,70	22,50	0,067	0,090	0,111	0,158
2,76	23,00	0,093	0,115	0,155	0,203
2,88	23,96	0,102	0,138	0,169	0,245
2,94	24,46	0,123	0,179	0,204	0,317
3,00	24,99	0,116	0,175	0,193	0,309

Nastavak tablice 3.2

3,06	25,49	0,144	0,200	0,239	0,355
3,12	25,99	0,149	0,229	0,248	0,405
3,19	26,55	0,169	0,257	0,281	0,454
3,25	27,05	0,187	0,283	0,311	0,501
3,31	27,55	0,209	0,299	0,347	0,530
3,37	28,06	0,199	0,289	0,330	0,511
3,69	30,77	0,245	0,393	0,407	0,695
3,75	31,23	0,264	0,417	0,439	0,737
3,81	31,73	0,278	0,432	0,462	0,765
3,88	32,29	0,286	0,451	0,474	0,798
3,94	32,80	0,266	0,409	0,442	0,723
3,99	33,26	0,318	0,464	0,529	0,821
4,05	33,76	0,338	0,479	0,561	0,847
4,11	34,26	0,330	0,475	0,548	0,841
4,17	34,76	0,341	0,482	0,567	0,852
4,23	35,26	0,372	0,486	0,618	0,860
4,30	35,80	0,376	0,503	0,625	0,890
4,50	37,47	0,348	0,511	0,577	0,904
4,55	37,93	0,352	0,521	0,585	0,922
4,67	38,93	0,385	0,505	0,639	0,894
4,73	39,38	0,395	0,517	0,656	0,914
4,90	40,80	0,425	0,516	0,705	0,914
4,96	41,30	0,425	0,514	0,707	0,910
5,20	43,32	0,450	0,517	0,747	0,916
5,26	43,83	0,464	0,519	0,770	0,918
5,36	44,70	0,419	0,538	0,697	0,952
5,41	45,12	0,449	0,535	0,746	0,947
5,52	45,99	0,460	0,528	0,765	0,934

Tablica 3.3. Eksperimentalni rezultati radnog ciklusa pri protoku $Q = 3 \text{ mL/min}$

V, L	t, h	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd})}{c_o(\text{Cd})}$	$\frac{c(\text{Zn})}{c_o(\text{Zn})}$
0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,63	3,47	0,000	0,000	0,000	0,000
1,54	8,53	0,000	0,000	0,000	0,000
1,65	9,14	0,000	0,000	0,000	0,000
1,78	9,86	0,000	0,000	0,000	0,000
1,90	10,53	0,000	0,000	0,000	0,000
2,08	11,53	0,000	0,000	0,000	0,000
2,14	11,86	0,043	0,034	0,079	0,065
2,25	12,50	0,073	0,049	0,135	0,095
2,37	13,17	0,081	0,063	0,149	0,121
2,43	13,50	0,067	0,073	0,123	0,140
2,57	14,28	0,030	0,031	0,054	0,059
2,63	14,58	0,050	0,057	0,092	0,109
2,69	14,94	0,056	0,078	0,102	0,151
2,76	15,31	0,077	0,109	0,141	0,210
2,89	16,03	0,118	0,172	0,216	0,332
2,95	16,39	0,136	0,204	0,250	0,393
3,09	17,14	0,156	0,243	0,287	0,469
3,16	17,56	0,194	0,275	0,356	0,531
3,23	17,92	0,201	0,294	0,370	0,567
3,31	18,36	0,229	0,316	0,421	0,611
3,37	18,72	0,247	0,332	0,454	0,641
3,44	19,11	0,253	0,352	0,466	0,680
3,53	19,61	0,292	0,368	0,537	0,710
3,65	20,25	0,283	0,383	0,519	0,739
3,88	21,53	0,281	0,404	0,517	0,780
4,09	22,72	0,323	0,445	0,594	0,859
4,24	23,53	0,366	0,462	0,672	0,892
4,43	24,61	0,378	0,481	0,694	0,929

Nastavak tablice 3.3

4,55	25,28	0,394	0,480	0,725	0,927
4,73	26,25	0,411	0,494	0,755	0,953
4,84	26,89	0,415	0,492	0,763	0,949
5,02	27,89	0,436	0,497	0,801	0,959
5,14	28,56	0,410	0,471	0,753	0,908
5,27	29,25	0,448	0,500	0,823	0,966
5,51	30,58	0,445	0,510	0,819	0,984
5,69	31,58	0,416	0,526	0,764	1,016
5,98	33,19	0,455	0,511	0,836	0,836

Tablica 3.4. Eksperimentalni rezultati radnog ciklusa pri protoku $Q = 4$ mL/min

V, L	t, h	c(Cd), mmol/L	c(Zn), mmol/L	$\frac{c(\text{Cd})}{c_o(\text{Cd})}$	$\frac{c(\text{Zn})}{c_o(\text{Zn})}$
0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,44	1,81	0,000	0,000	0,000	0,000
0,73	3,02	0,000	0,000	0,000	0,000
1,04	4,31	0,000	0,000	0,000	0,000
1,40	5,81	0,000	0,000	0,000	0,000
1,60	6,67	0,000	0,000	0,000	0,000
1,77	7,38	0,000	0,000	0,000	0,000
1,95	8,10	0,000	0,000	0,000	0,000
2,08	8,67	0,031	0,024	0,057	0,046
2,26	9,40	0,039	0,031	0,072	0,059
2,41	10,02	0,046	0,040	0,084	0,077
2,50	10,42	0,053	0,059	0,098	0,113
2,58	10,75	0,068	0,080	0,124	0,152
2,68	11,17	0,079	0,102	0,144	0,194
2,78	11,58	0,101	0,125	0,185	0,238
2,88	11,98	0,128	0,151	0,234	0,288
2,94	12,23	0,139	0,184	0,254	0,352

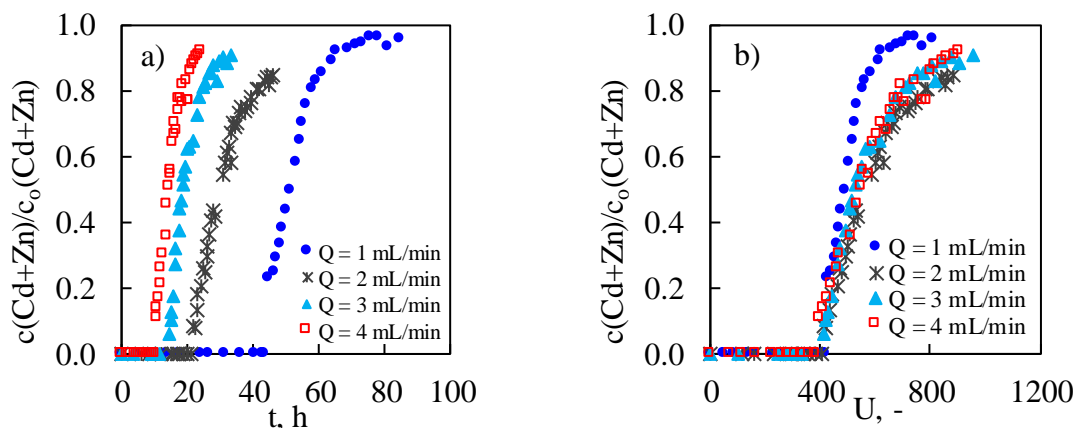
Nastavak tablice 3.4

3,21	13,38	0,158	0,227	0,289	0,433
3,34	13,90	0,202	0,281	0,370	0,537
3,42	14,25	0,223	0,318	0,408	0,608
3,51	14,60	0,254	0,339	0,467	0,646
3,62	15,06	0,256	0,326	0,470	0,622
3,72	15,48	0,300	0,383	0,550	0,732
3,82	15,90	0,306	0,403	0,561	0,769
3,92	16,31	0,336	0,415	0,617	0,730
4,02	16,75	0,325	0,403	0,596	0,769
4,11	17,13	0,354	0,437	0,649	0,833
4,20	17,48	0,377	0,453	0,691	0,865
4,29	17,88	0,373	0,457	0,684	0,872
4,38	18,23	0,402	0,468	0,738	0,894
4,46	18,58	0,349	0,466	0,641	0,890
4,67	19,44	0,400	0,485	0,734	0,926
4,85	20,21	0,375	0,449	0,689	0,856
4,95	20,60	0,380	0,444	0,698	0,848
5,05	21,04	0,428	0,490	0,785	0,935
5,13	21,38	0,440	0,498	0,807	0,951
5,30	22,08	0,452	0,503	0,829	0,960
5,40	22,48	0,467	0,500	0,857	0,954
5,59	23,29	0,461	0,509	0,847	0,972
5,69	23,71	0,478	0,509	0,877	0,972

4. RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA VEZANJA KADMIJA I CINKA IZ BINARNE OTOPINE NA PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI

Dobiveni rezultati sorpcije postupkom u koloni prikazani su krivuljama proboja na slici 4.1, a izračunati parametri pomoću jednažbi (1-1) - (1-9) iz Općeg dijela prikazani su u tablici 4.1.



Slika 4.1. Krivulje proboja za ukupnu Cd+Zn koncentraciju u ovisnosti o: a) vremenu zadržavanja i b) broju volumena pora u sloju zeolita.^{38,41}

Karakterističan S-oblik dobivenih krivulja za sva četiri ispitana protoka ukazuje na uspostavljanje stacionarnih uvjeta u koloni. Povećanjem protoka otopine, ioni Cd i Zn se ranije pojavljuju na izlazu iz kolone, tj. točka proboja se javlja ranije (slika 4.1a). Volumen obrađene binarne otopine izražen kao broj volumena pora u sloju zeolita (slika 4.1b) neznatno se razlikuje za ispitane protoke otopine ukazujući na to da je povećanjem protoka moguće obraditi gotovo istu količinu otpadne vode, u znatno kraće vrijeme.

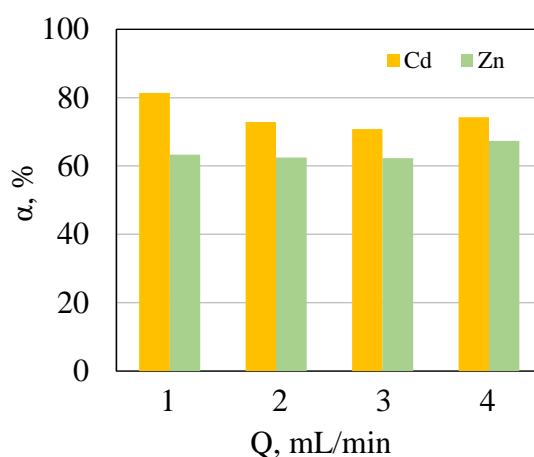
Iz tablice 4.1 može se uočiti da su količina (q_E) i udio (α) vezanog Cd na zeolitu veći u usporedbi sa Zn, za sve ispitane protoke unatoč tome što je gotovo jednaka količina Cd i Zn unesena (n_S) s otopinom u kolonu. Također, može se uočiti da je ta razlika manja s povećanjem protoka otopine, odnosno skraćivanjem vremena kontakta otopina-zeolit.

Tablica 4.1. Parametri izračunati iz krivulja proboja za četiri uzastopna radna ciklusa vezanja Cd i Zn iz binarne otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita

Q		V _E	t _E	n _S	n _E	n _e	c _e	q _E	α
mL/min		L	h	mmol	mmol	mmol	mmol/L	mmol/g	%
1	Cd	4,14	68,92	2,183	1,775	0,408	0,099	0,301	81,3
	Zn			2,026	1,281	0,745	0,180	0,218	63,3
2	Cd	4,90	40,80	2,947	2,145	0,802	0,164	0,364	72,8
	Zn			2,766	1,728	1,038	0,212	0,293	62,5
3	Cd	4,73	26,25	2,570	1,818	0,751	0,159	0,309	70,8
	Zn			2,448	1,523	0,925	0,196	0,259	62,3
4	Cd	4,67	19,44	2,543	1,888	0,655	0,140	0,320	74,3
	Zn			2,445	1,646	0,798	0,171	0,279	67,4

Napomena: V_E - volumen otopine protekle kroz sloj do točke iscrpljenja, t_E - vrijeme u točki iscrpljenja, n_S - količina onečišćujuće tvari unesena u kolonu s otopinom, n_e - količina onečišćujuće tvari zaostala u efluentu u ravnoteži, n_E - količina onečišćujuće tvari vezana u sloju zeolita u ravnoteži, c_e - koncentracija onečišćujuće tvari zaostala u efluentu u ravnoteži, q_E - količina onečišćujuće tvari vezana na zeolitu u ravnoteži, α - udio onečišćujuće tvari vezan na zeolitu.

Na slici 4.2 uspoređen je udio Cd i Zn vezan na zeolitu u ovisnosti o protoku binarne otopine.



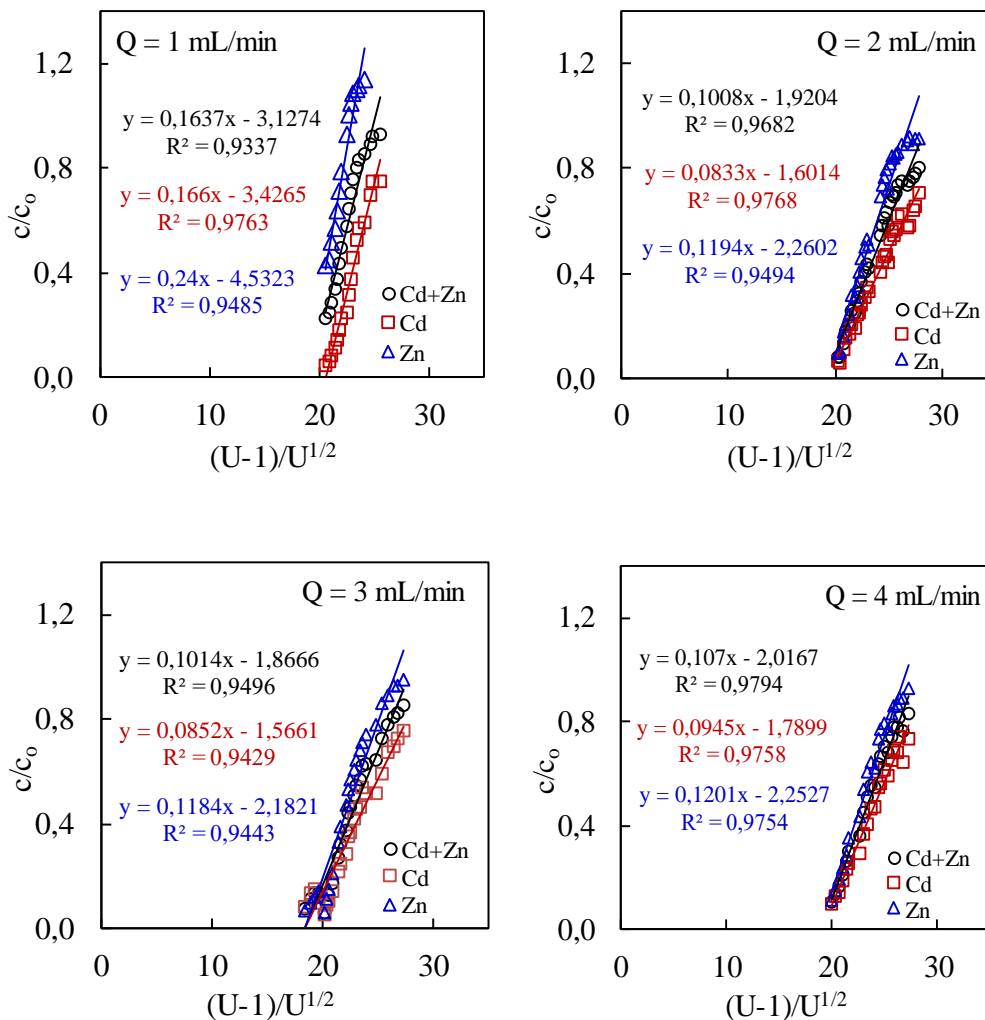
Slika 4.2. Udio Cd i Zn vezan na zeolitu u ovisnosti o četiri ispitana protoka binarne Cd+Zn otopine.

Iz slike 4.2 može se uočiti da je iz binarne otopine na zeolitu vezano više Cd (70,8-81,3%) nego Zn (62,3-67,4%). Također je najveći udio Cd vezan pri najmanjem protoku od 1 mL/min, dok je najviše Zn na zeolitu vezano pri najvećem protoku od 4 mL/min. Ponašanje pojedinog iona u binarnom sustavu ovisi o međusobnoj kompeticiji za aktivna mjesta na zeolitu, na koji znatno utječe hidratizirani radijus iona.⁴² Ionski radijus Zn je manji od ionskog radijusa Cd, međutim, što je ion manji to je jače hidratiziran, tj. više okružen molekulama vode u vodenoj otopini. Time njegov hidratizirani ionski radijus postaje veći. Zbog toga je Zn slabije pokretljiv unutar zeolitne strukture u odnosu na Cd pa se i teže veže na zeolit.⁴³ To posebice dolazi do izražaja pri manjem protoku, tj. sporijem prolazu iona kroz sloj zeolita. Međutim, porastom protoka otopine, zbog kraćeg vremena kontakta, kompeticija postaje manje izražena pa se udio vezanog Zn na zeolitu povećava.

4.2. ANALIZA DOBIVENIH KARAKTERISTIČNIH PARAMETARA ZA PROCJENU EFIKASNOSTI ZEOLITA U BARIJERI

Iz eksperimentalnih rezultata dobivenih postupkom u koloni izračunati su karakteristični parametri K_d , R_d , D_L i D_{LR} pomoću jednadžbi od (1-7) do (1-10) iz Općeg dijela, za procjenu efikasnosti prirodnog zeolita kao punila u propusnoj reaktivnoj barijeri.²⁹ Za izračunavanje koeficijenta D_L primijenjena je Brighamova metoda.

Vrijednosti $(U-1)/U^{1/2}$ u $c/c_0 = 0,84$ i $c/c_0 = 0,16$ iz jednadžbe (1-9) određene su iz eksperimentalnih rezultata pomoću jednadžbi pravaca ($R^2 > 0,93$) iz grafičkog prikaza c/c_0 vs. $(U-1)/U^{1/2}$ na slici 4.3.²⁹

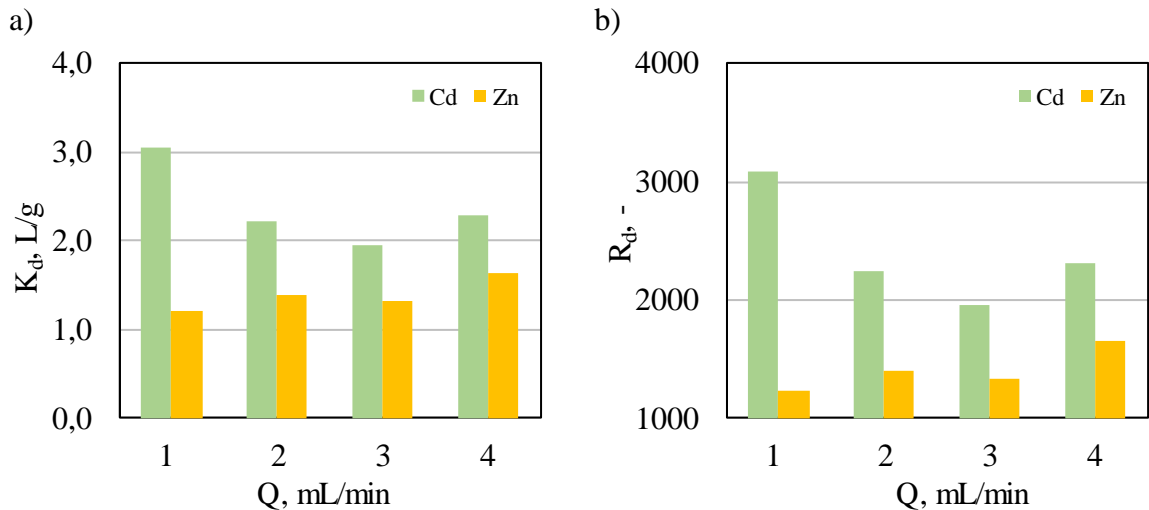


Slika 4.3. Primjena Brighamove metode za različite protoke binarne otopine Cd+Zn.

Svi izračunati koeficijenti za procjenu efikasnosti zeolita u barijeri u uklanjanju Cd i Zn iz binarne otopine prikazani su u tablici 4.2 te su uspoređeni na slikama 4.4 i 4.5.

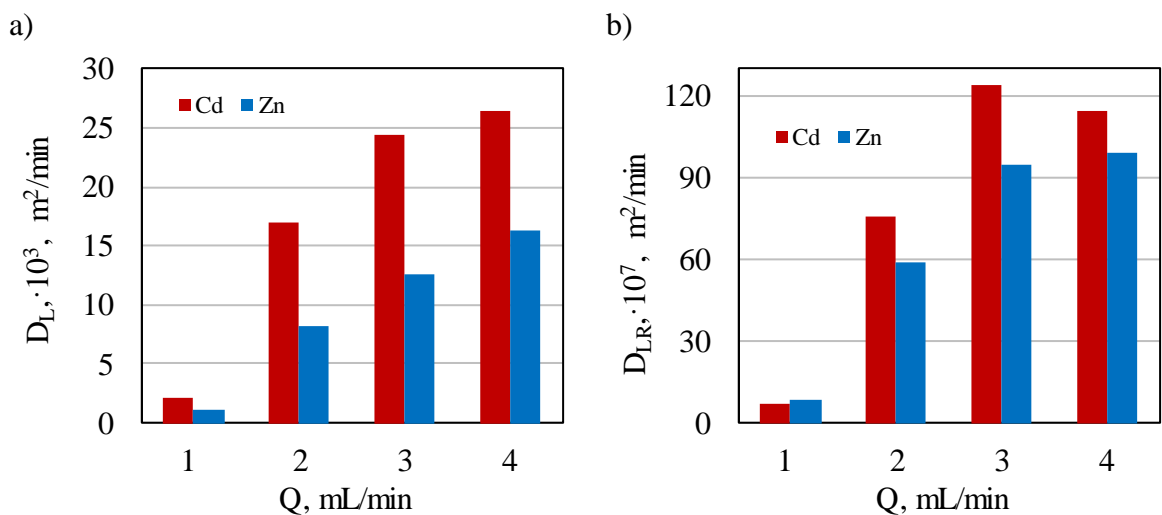
Tablica 4.2. Parametri za procjenu efikasnosti zeolita u barijeri u uklanjanju Cd i Zn izračunati iz eksperimentalnih rezultata dobivenih postupkom u koloni

Q mL/min		K _d L/g	R _d -	D _L ·10 ³ m ² /min	D _{LR} ·10 ⁷ m ² /min
1	Cd	3,06	3087,1	2,14	6,94
	Zn	1,21	1220,5	1,03	8,40
2	Cd	2,23	2245,6	17,01	75,76
	Zn	1,38	1397,6	8,28	59,25
3	Cd	1,94	1961,9	24,40	124,36
	Zn	1,32	1334,5	12,63	94,67
4	Cd	2,28	2304,9	26,44	114,71
	Zn	1,63	1648,4	16,37	99,30



Slika 4.4. Promjena: a) koeficijenta raspodjele i b) koeficijenta zadržavanja za Cd i Zn u ovisnosti o različitim protocima binarne Cd+Zn otopine.

Vrijednosti K_d i R_d na slici 4.4 pokazuju da je u sloju zeolita u koloni postignuta bolja raspodjela Cd u odnosu na Zn, što upućuje na njegovo potencijalno bolje vezanje te zadržavanje u zeolitnoj barijeri. Razlog tome je bolja pokretljivost Cd u odnosu na Zn zbog manjeg hidratiziranog ionskog radijusa. Povećanjem protoka uočava se manja razlika između K_d i R_d za Cd i Zn iz razloga što uslijed kraćeg vremena kontakta kompeticijski efekt između iona postaje manje izražen.



Slika 4.5. Promjena: a) hidrodinamičkog disperzijskog koeficijenta i b) hidrodinamičkog disperzijskog koeficijenta zadržavanja za Cd i Zn u ovisnosti o različitim protocima binarne Cd+Zn otopine.

Iz slike 4.5 je vidljivo da porastom protoka dolazi do povećanja hidrodinamičkih koeficijenata i za Cd i za Zn, povećavajući tako njihovo širenje u poroznom mediju. Također je vidljivo da je hidrodinamička disperzija izraženija za Cd nego za Zn, najvjerojatnije zbog njegova manjeg hidratiziranog ionskog radijusa koji mu omogućava bolju pokretljivost među porama u sloju zeolitne barijere. Niže vrijednosti D_L i D_{LR} poželjnije su kako bi hidrodinamička disperzija bila što manje izražena budući da ona uzrokuje širenje onečišćenja u vodonosniku. Time onečišćenje vrlo lako može zaobići postavljenu barijeru u podzemlju, što je posebice izraženo pri većim protocima vode.

Usporedbom svih izračunatih parametara najbolja raspodjela i zadržavanje, uz minimalno širenje onečišćenja postignuta je za najmanji protok otopine od 1 mL/min. Ova brzina protoka odgovara srednjoj brzini od 0,01277 m/min kroz pore zeolita u koloni, što je više od prosječne brzine protoka podzemne vode od $\approx 0,00003$ m/min.²⁹ To ukazuje da bi pri nižim brzinama protoka od ispitanih, raspodjela i zadržavanje onečišćenja u zeolitnoj barijeri, uz minimalno širenje, trebalo biti još bolje.⁴²

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata vezanja Cd i Zn iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine na nepomičnom sloju zeolita visine 8 cm, uz protoke od 1, 2, 3 i 4 mL/min, može se zaključiti:

- Prirodni zeolit iz nalazišta Zlatokop u Vranjskj Banji, Srbija, s udjelom klinoptiolita do $\approx 80\%$, pokazao je dobra svojstva vezanja Cd i Zn iona iz ekvimolarne binarne vodene otopine ukupne početne koncentracije $c_0(\text{Cd}+\text{Zn}) \approx 1$ mmol/L pri protocima, $Q = 1, 2, 3$ i 4 mL/min.
- Povećanjem protoka otopine, ioni Cd i Zn se ranije pojavljuju na izlazu iz kolone međutim moguće je obraditi gotovo istu količinu otpadne vode, u znatno kraće vrijeme.
- Iz binarne je otopine na zeolitu vezano više Cd (70,8-81,3%) nego Zn (62,3-67,4%). Razlog tome je veći hidratizirani ionski radijus Zn te posljedično njegova slabija pokretljivost. Udio vezanog Zn na zeolitu se povećava porastom protoka zbog kraćeg vremena kontakta otopina-zeolit i slabije izražene kompeticije između Cd i Zn.
- Prema dobivenim vrijednostima koeficijenata raspodjele i zadržavanja, u sloju zeolita u koloni postignuta je bolja raspodjela Cd nego Zn, a time i njegovo bolje vezanje te zadržavanje u zeolitnoj barijeri.
- Porastom protoka dolazi do povećanja hidrodinamičkih koeficijenata i za Cd i za Zn, povećavajući tako njihovo širenje u barijeri. Hidrodinamička disperzija je izraženija za Cd nego za Zn, najvjerojatnije zbog njegova manjeg hidratiziranog ionskog radijusa koji mu omogućava bolju pokretljivost među porama zeolita u barijeri.
- Najbolja raspodjela i zadržavanje Cd i Zn, uz minimalno širenje postignuta je za najmanji protok otopine od 1 mL/min. Ova brzina protoka odgovara srednjoj brzini od 0,01277 m/min kroz pore zeolita u koloni, što je više od prosječne brzine protoka podzemne vode od $\approx 0,00003$ m/min. To ukazuje da bi pri nižim brzinama protoka od ispitanih, zadržavanje onečišćenja na prirodnom zeolitu u barijeri trebalo biti još bolje.

6. LITERATURA

1. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, N. N. 80/13, 27/15 i 3/16.
2. *F. Obiri-Nyarko, S.J. Grajales-Mesa, G. Malina*, An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation, *Chemosphere*, **111** (2014) 243-259, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.112>.
3. *I. Nuić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović*, The application of the packed bed reactor theory to Pb and Zn uptake from the binary solution onto the fixed bed of natural zeolite, *Chem. Eng. J.*, **295** (2016) 347-357, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.037>.
4. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
5. *D. Glavašević Arbutina*, Teški metali u organizmu, Završni rad, Sveučilište u Osijeku, Odjel za kemiju, 2020.
6. *Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić*, Teški metali od polja do stola, 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Zbornik radova (2012) 14-23. doi:http://sa.agr.hr/pdf/2012/sa2012_proceedings.pdf.
7. *N. Vukšić, M. Šperanda*, Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta "Krndija II" XIV/23, Vol. 140, Šumarski list, **3-4** (2016) 147-153, doi:<https://doi.org/10.31298/sl.140.3-4.5>.
8. *Z. Knezović*, Studija utjecaja okoliša na sadržaj teških metala u mekoniju novorođenčadi Splitsko-dalmatinske županije, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
9. URL: <http://www.alge.com.hr/procitajte-vise/> (4. 3. 2021.).
10. *J.M. Pacyna, E.G. Pacyna*, An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide, *Environ. Rev.* **9** (4) (2011) 269-298, doi:<https://doi.org/10.1139/a01-012>
11. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.
12. Decision No 2455/2001/EC. Off. J. Eur. Communities, L 331/1.

13. *I. Nuić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina*, A Mass Transfer Analysis of Competitive Binding of Pb, Cd, and Zn from Binary Systems onto a Fixed Zeolite Bed, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **16** (3) (2019), doi:10.3390/ijerph16030426.
14. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/index.html#OPCENITO> (1. 5. 2021.).
15. *A. Špoljar*, *Gospodarenje okolišom, Pisana predavanja, Visoko gospodarsko učilište u Križevcima*, 2008.
16. *M. Marić*, *Teški metali u vodi, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet*, 2020.
17. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/index.html#OPCENITO> (1. 5. 2021.).
18. *B. Rođak*, *Određivanje cinka u uzorcima dodataka prehrani primjenom plamene apsorpcijske spektrofotometrije, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet*, 2018.
19. *N. Pavičić*, *Onečišćenje tla teškim metalima kao posljedica privremenog odlaganja čeličnog otpada namijenjenog obradi u čeličanama, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet*, 2017.
20. *A. Kabata-Pendias*, *Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition, CRC Press, Warsaw, Poland, (2001) str. 17-172, doi:https://doi.org/10.1201/9781420039900*.
21. *G. Brümmer, U. Herms*, *Influence of Soil Reaction and Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Soils, Ulrich, B. And Pankrath, J. (eds.) Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, Springer, Dordrecht, (1983) str. 233-243, doi:https://doi.org/10.1007/978-94-009-6983-4_18*.
22. *I. Jukić*, *Ispitivanje mogućnosti sanacije živom onečišćenog okoliša primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet*, 2018.
23. *N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić*, *Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 2006, str. 91-99, 123-256*.
24. *R. Naidu, V. Birke*, *Permeable Reactive Barriers: Sustainable Groundwater Remediation, CRC Press, 2015, str. 1-99, doi: https://doi.org/10.1201/9781351228886*.
25. *N. Veljković, D. Vidojević, M. Jovičić*, *Utjecaji zagađujućih materija iz urbanih otpadnih voda na životnu sredinu i zdravlje, Zbornik referata međunarodne*

- konferencije “Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad“, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, (2010) str. 28-36.
26. Council Directive 98/83/EC, Drinking water directive (1998).
 27. WHO (2000) and Guidelines for drinking water quality Vol. 2 (1996).
 28. ATSDR (2000) and Standards for maximum permissible values in sewage sludge/soils, Estimating concern levels for concentration of chemical substances in the environmen, Washington DC, 1984.
 29. *N. Vukojević Medvidović, I. Nuić, M. Ugrina, M. Trgo*, Evaluation of Natural Zeolite as a Material for Permeable Reactive Barrier for Remediation of Zinc-Contaminated Groundwater Based on Column Study, *Water, Air, Soil Pollut.*, **229** (2018.) 367, doi:10.1007/s11270-018-4019-3.
 30. *C. C. Walkons*, Designing a permeable reactive barrier for the remediation of copper contaminated groundwater, Master of Science, Michigan Technological University, In Environmental Engineering, 2016.
 31. *R.O. Abdel Rahman, O.A. Abdel Moamena, M. Hanafyb, N.M. Abdel Monemb*, Preliminary investigation of zinc transport through zeolite-X barrier: Linear isotherm assumption, *Chem. Eng. J.*, **185-186** (2012) 61-70, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.015.
 32. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
 33. *A. Farkaš, M. Rožić, Ž. Barbarić-Mikočević*, Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia, *J. Hazard. Mater.*, **117** (1) (2005) 25-33, doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.035.
 34. *P. Čerina*, UV stabilnost termokromne boje, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, 2014.
 35. *M. Moshoeshoe, M. S. Nadiye-Tabbiruka, V. Obuseng*, A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites, *Am. J. Mater. Sci.*, **7** (5) (2017) 196-221, doi:10.5923/j.materials.20170705.12.
 36. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (3) (2013) 209-218.
 37. URL: <https://sk.erch2014.com/biznes/6675-ceolit-eto-cto-ceolit-prirodnyy-i-sinteticheskyy-ceolit-svoystva-primenenie-polza-i-vred.html> (25. 6. 2021.)

38. *M. Šušnjara*, Utjecaj protoka na kompetitivno vezanje kadmija i cinka iz binarne vodene otopine na prirodnom zeolitu postupkom u koloni, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
39. *R. A. Freeze, J. A. Cherry*, Groundwater. Vol. 7632, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1979. str. 384.
40. *N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo*, Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite–clinoptilolite, Sep. Purif. Technol. **49** (3) (2006) 237–244, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.10.005>.
41. *K. Sabljo*, Ispitivanje mehanizma prijenosa tvari i utjecaja aksijalne disperzije na vezanje Cd(II) i Zn(II) iz binarne vodene otopine na nepomičnom sloju prirodnog zeolita, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
42. *I. Nuić, M. Šušnjara, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina*, Prediction of zeolite barrier capability in treatment of groundwater polluted by Pb, Cd and Zn, In Proceedings of the 9th Croatian-slovenian-serbian symposium on zeolites, I. Nuić, M. Mazaj, A. Daković (eds.), Split, 2021., str. 95-98.
43. *L. Canet, P. Seta*, Extraction and separation of metal cations in solution by supported liquid membrane using lasalocid A as carrier, Pure Appl. Chem., **73** (12) (2001) 2039-2046, doi:<https://doi.org/10.1351/pac200173122039>.