Ispitivanje "low cost" sorbenata kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje kadmija

Perčić, Nika

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:720122

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE „LOW COST“ SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE KADMIJA

ZAVRŠNI RAD

NIKA PERČIĆ

Matični broj: 876

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE „LOW COST“ SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE KADMIJA

ZAVRŠNI RAD

NIKA PERČIĆ

Matični broj: 876

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF „LOW COST“ SORBENTS AS MATERIAL FOR A PERMEABILE REACTIVE BARRIER FOR CADMIUM REMOVAL

BACHELOR THESIS

NIKA PERČIĆ

Parent number: 876

Split, september 2017.

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
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand

ISPITIVANJE „LOW COST“ SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE KADMIJA

Nika Perčić**,** broj indeksa: 876

Saţetak:

U ovom radu je analizirana primjena „low cost“ sorbenata kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru (PRB) za uklanjanje kadmija iz onečišćene vode primjenom šaržnog postupka. Analiziran je proces zasićivanja prirodnog zeolita, kemijski modificiranog zeolita, apatita, koncentriranog apatita, kaolina i bentonita sa kadmijevim ionima kao i proces desorpcije zasićenih uzoraka u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti. Rezultati pokazuju najveću sposobnost vezanja iona kadmija na kemijski modificirani zeolit i bentonit. Međutim, zbog desorpcije kadmijevih iona na bentonitu pri pH vrijednosti 6,07, kemijski modificirani zeolit se odabire kao potencijalni materijal za uklanjanje kadmija u permeabilnoj reaktivnoj barijeri.

Ključne riječi: kadmij, „low cost“ sorbenti, permeabilna reaktivna barijera, zasićivanje, desorpcija
Rad sadrži: 49 stranica, 16 slika, 5 tablica, 34 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand	član
3. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović	mentor

Datum obrane: 20. rujna 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, 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.
Mentor: PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, associate prof.
Technical assistance: PhD, Marin Ugrina, research associate

INVESTIGATIO OF „LOW COST“ SORBENTS AS A MATERIAL FOR A PERMEABILE REACTIVE BARRIER FOR CADMIUM REMOVAL

Nika Perčić, indeks number: 876

Abstract:

In this paper, the use of “low cost" sorbents as the material for permeable reactive barrier (PRB) for the removal of cadmium from contaminated water by applying the batch process has been analysed. The process of saturation of natural zeolite, chemically modified zeolite, apatite, concentrated apatite, kaolinite and bentonite with cadmium ions has been analysed as well as the process of desorption of saturated samples in ultra pure water solution with different initial pH values. The results have indicated the highest ability to bind cadmium ions show chemically modified zeolite and bentonite. However, due to desorption of cadmium ions from bentonite at 6.07 pH value, chemically modified zeolite is selected as a potential material for the removal of cadmium ions in permeable reactive barrier.

Keywords: cadmium, „low cost“ sorbents, permeable reactive barrier, saturation, desorption
Thesis contains: 49 pages, 16 figures, 5 tables, 34 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD, Ladislav Vrsalović, associate prof.	chair person
2. PhD, Marin Ugrina, research associate	member
3. PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, associate prof.	supervisor

Defence date: September 20 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology 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 ožujka do rujna 2017. Istraživanja su provedena u okviru bilateralnog hrvatskosrpskog projekta „Low-cost sorbents as a potential materials for in situ remediation of heavy-metal contaminated groundwater*“*.

Zahvaljujem se izv. Prof. Nediljki Vukojević Medvidović, 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 obitelji na razumijevanju i potpori tijekom školovanja.

Nika Perčić

ZADATAK

a) Pripremiti uzorak prirodnog zeolita, kemijski modificiranog zeolita, apatita, koncentriranog apatita i bentonita.

b) Pripremiti sintetske otopine otpadne vode kadmija otapanjem soli $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ u ultračistoj vodi početne koncentracije kadmija c_o=10,068 mmol/l.

c) Provesti proces zasićivanja ispitivanih sorbenata sa kadmijevim ionima.

d) Provesti proces desorpcije kadmijevih iona iz zasićenih sorbenata u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti.

e) Analizirati rezultate

SAŽETAK

U ovom radu je analizirana primjena „low cost“ sorbenata kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru (PRB) za uklanjanje kadmija iz onečišćene vode primjenom šaržnog postupka. Analiziran je proces zasićivanja prirodnog zeolita, kemijski modificiranog zeolita, apatita, koncentriranog apatita, kaolina i bentonita sa kadmijevim ionima kao i proces desorpcije zasićenih uzoraka u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti. Rezultati pokazuju najveću sposobnost vezanja iona kadmija na kemijski modificirani zeolit i bentonit. Međutim, zbog desorpcije kadmijevih iona na bentonitu pri pH vrijednosti 6,07, kemijski modificirani zeolit se odabire kao potencijalni materijal za uklanjanje kadmija u permeabilnoj reaktivnoj barijeri.

Ključne riječi: kadmij, „low cost“ sorbenti, permeabilna reaktivna barijera, zasićivanje, desorpcija

SUMMARY

In this paper, the use of “low cost" sorbents as the material for permeable reactive barrier (PRB) for the removal of cadmium from contaminated water by applying the batch process has been analysed. The process of saturation of natural zeolite, chemically modified zeolite, apatite, concentrated apatite, kaolinite and bentonite with cadmium ions has been analysed as well as the process of desorption of saturated samples in ultra pure water solution with different initial pH values. The results have indicated the highest ability to bind cadmium ions show chemically modified zeolite and bentonite. However, due to desorption of cadmium ions from bentonite at 6.07 pH value, chemically modified zeolite is selected as a potential material for the removal of cadmium ions in permeable reactive barrier.

Keywords: cadmium, „low cost“ sorbents, permeable reactive barrier, saturation, desorption

SADRŽAJ

UVOD ... 1

1. OPĆI DIO ... 2

1.1. PODZEMNE VODE I NJIHOVO ZNAČENJE ZA ŽIVOT NA ZEMLJI ... 3

1.1.1. Rezerve podzemnih voda u Hrvatskoj ... 8

1.2. PRONOS ŠTETNIH TVARI KROZ VODONOSNI SLOJ ... 9

1.3. METODE REMEDIJACIJE PODZEMNIH VODA ... 13

1.3.1. Metode remedijacije – *in situ* ... 13

1.3.2. Metode remedijacije – *ex situ* ... 15

1.4. REMEDIJACIJA PODZEMNIH VODA PRIMJENOM PERMEABILNE REAKTIVNE BARIJERE ... 15

1.5. MATERIJALI ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ... 18

1.5.1 Zeoliti ... 19

1.5.2. Gline ... 21

1.5.3. Apatit ... 22

1.6. TEŠKI METALI I NJIHOV UTJECAJ NA EKOSUSTAV ... 22

2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI ... 24

2.1. PRIPREMA UZORKA ... 25

2.2. ZASIĆIVANJE SORBENATA SA KADMIJEVIM IONIMA ... 27

2.2.1. Priprema uzorka vodene otopine kadmija ... 27

2.2.2. Određivanje koncentracije kadmija metodom kompleksometrijske titracije 28

2.2.3. Provedba zasićivanja sorbenata sa kadmijevim ionima ... 30

2.3. DESORPCIJA KADMIJA IZ ZASIĆENIH SORBENATA U OTOPINAMA ULTRAČISTE VODE RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI ... 32

3. RASPRAVA ... 35

3.1. ANALIZA PROCESA ZASIĆIVANJA SORBENATA SA KADMIJEVIM IONIMA ... 36

3.2. ANALIZA PROCESA DESORPCIJE ZASIĆENIH UZORAKA U OTOPINAMA ULTRAČISTE VODE RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI ... 40

3.2.1. Analiza pH vrijednosti ... 41

3.2.2. Analiza količine desorbiranih iona kadmija ... 42

4. ZAKLJUČAK ... 44

5. LITERATURA ... 46

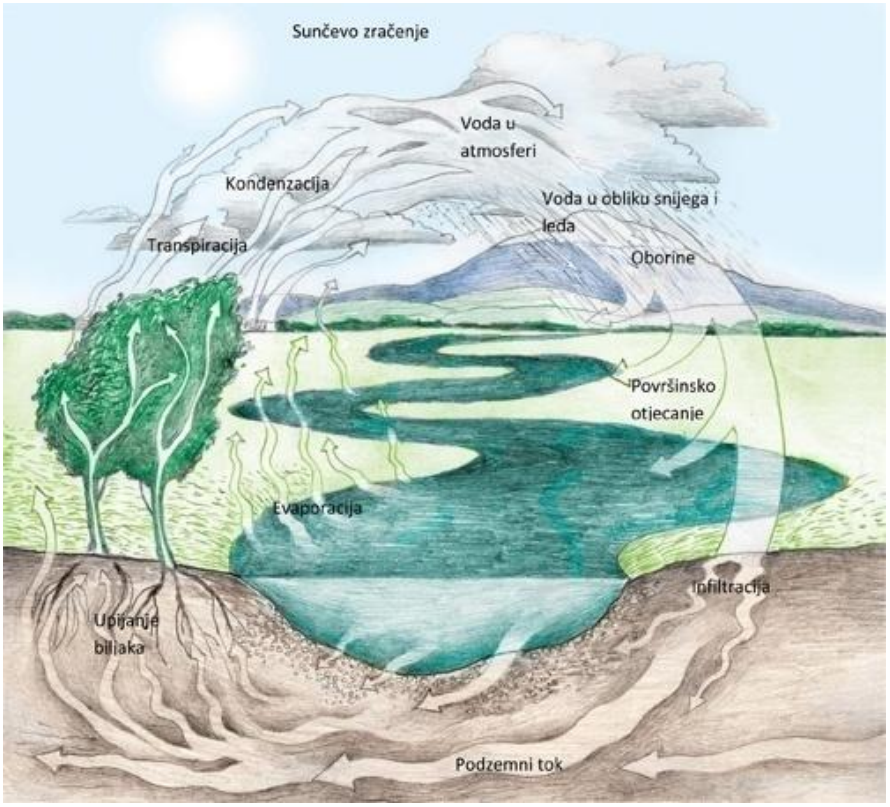
UVOD

Voda je neophodna za život ljudi, biljaka i životinja. Iako ona prekriva tri četvrtine površine Zemlje samo manje od 1% čini voda u rijekama i jezerima koju je moguće izravno upotrebljavati. Neprocjenjiv je resurs koji se neprestano obnavlja u globalnom hidrološkom ciklusu te pritom mijenja svoja agregatna stanja od krutog (led), tekućeg (kišnica) do plinovitog (vodena para)[1]. Količine vode na Zemlji su ograničene te je zaštita vodnih izvora izuzetno važna. Podzemne vode su one koje se nalaze u tlu tj. u šupljinama tla i stjenskim formacijama. Posljednjih nekoliko godina onečišćenja površinskih i podzemnih voda sve više raste, najviše kao posljedica ispuštanja otpadnih voda iz industrije i kućanstava. Onečišćenjem podzemnih voda narušava se njena kakvoća odnosno mijenjanju se njena fizička, kemijska i biološka svojstva. Česta onečišćavala podzemnih voda su teški metali koje karakterizira toksičnost te sklonost nakupljanju u ekosustavu te su stoga opasni za žive organizme. Remedijacija podzemnih voda je od velike važnosti za njenu daljnju uporabu. Tijekom godina razvijene su različite *in situ* i *ex situ* metode za remedijaciju podzemnih voda. Uporaba permeabilne reaktivne barijere (PRB) kao *in situ* metode u novije vrijeme privlači sve više pažnje. PRB predstavlja barijeru postavljenu ispod površine tla okomito na smjer protjecanja podzemne vode bez remećenja njenog prirodnog toka, pomoću koje se uklanjaju onečišćivala iz podzemne vode. Nakon prolaska onečišćene vode kroz barijeru, onečišćivala zaostaju na barijeri uslijed procesa ionske izmjene, adsorpcije, kemijskog taloženja, oksidacije ili redukcije[2]. PRB može biti izgrađena od različitih materijala ovisno o njihovim svojstvima. Od iznimne su važnosti ekonomska isplativost, ali i učinkovitost materijala za uklanjanje onečišćivala. U novije vrijeme primjena „low cost“ sorbenata kao materijala za PRB postaje sve zanimljivija zbog mogućnosti korištenja materijala koji se nalaze u prirodi ili su otpad iz industrijske i poljoprivredne djelatnosti. U ovom radu ispitana je mogućnost primjene „low cost“ sorbenata (zeolita, glina i apatita) kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru u svrhu uklanjanja iona kadmija iz vodenih otopina.

1. OPĆI DIO

1.1. PODZEMNE VODE I NJIHOVO ZNAČENJE ZA ŽIVOT NA ZEMLJI

U pojedinim dijelovima svijeta, ljudi se suočavaju s ozbiljnim nestašicama vode jer se podzemne vode koriste brže nego što se prirodno obnavljaju, dok je u drugim područjima podzemna voda onečišćena ljudskim aktivnostima. Podzemne vode se mogu onečistiti procjeđenjem padalina kroz odlagališta otpada, septičke jame, curenjem podzemnih spremnika plina te ispiranjem poljoprivrednih površina na kojima su se upotrebljavala gnojiva i pesticidi, itd[3]. Obnavljanje podzemnih i površinskih voda odvija se kroz prirodni hidrološki ciklus u kojem djelovanje toplinske energije Sunca izaziva isparavanje vode sa površine mora, oceana i drugih kopnenih i vodenih površina. Para se diže u atmosferu gdje se kondenzira te se vraća na zemlju u obliku oborina (kiša, snijeg i tuča). Dio oborina dalje sudjeluje u ponovnom otjecanju, a dio se infiltrira do podzemnih voda. Na slici 1.1. prikazan je hidrološki ciklus vode.

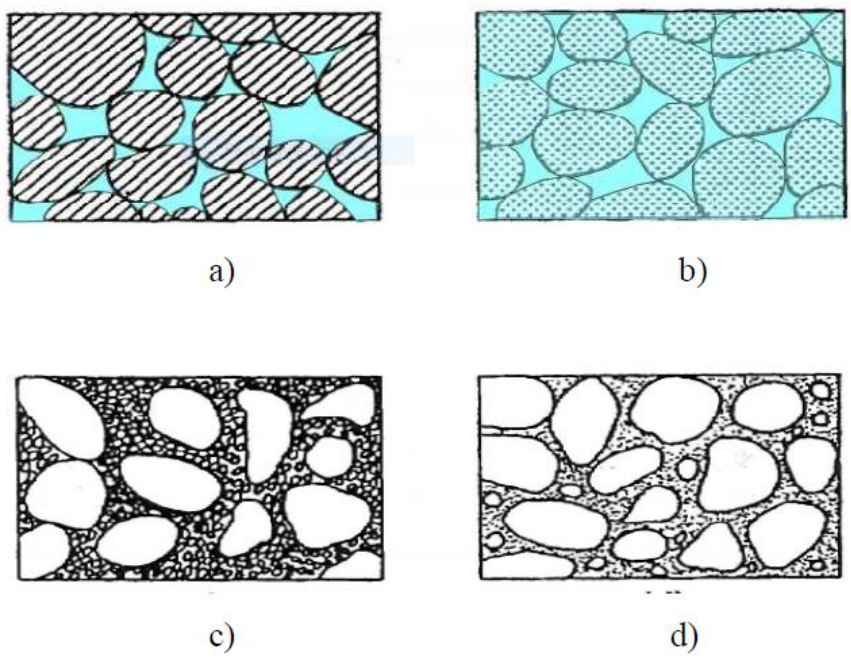


Slika 1.1. Hidrološki ciklus vode[4].

Podzemne vode su vode koje se nalaze pod zemljom u pukotinama tla, stijena ili zemljine kore. Tu su pohranjene i polako se kreću kroz geološke formacije tla, pijeska i stijena koje nazivamo vodonosnicima. Brzina kojom teče podzemna voda ovisi o veličini pukotina u tlu ili stijeni i njihovoj poroznosti[5]. Razvoj podzemnih vodonosnika ovisi o strukturno-geološkim i geomorfološkim obilježjima nekog prostora. U Republici Hrvatskoj razlikujemo dva tipa vodonosnika:

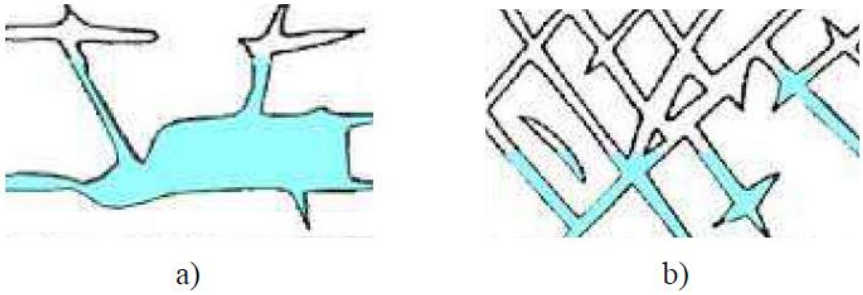
- Međuzrnski vodonosnik koji prevladava u panonskom djelu, karakterizira ga međuzrnska ili primarna poroznost karakteristična za klasične sedimentne stijene u kojima voda popunjava pore između zrna, a ponekad i unutar zrna (npr. kod sedimentnih stijena)
- Krški vodonosnik koji prevladava u području Dinarida, a karakterizira ga pukotinsko-disolucijska ili sekundarna poroznost koja je karakteristična za sve guste i čvrste stijene koje su netopljive u vodi. U stijenama koje obilježava sekundarna (pukotinska) poroznost voda ispunjava prostor između stjenki pukotina (npr. u vapnencima, dolomitima, magmatskim i metamorfnim stijenama). Vodonosnici pukotinske poroznosti zauzimaju male površine u vršnim dijelovima gorskih predjela i također daju značajne količine vode za vodoopskrbu (Hrvatsko zagorje, Požeška dolina)[6].

Na slici 1.2. prikazane su vrste međuzrnske poroznosti.



Slika 1.2. Međuzrnska 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.

Na slici 1.3. prikazane su vrste poroznosti krškog vodonosnika.



Slika 1.3. Poroznost krškog vodonosnika: a) pukotinsko-disolucijska poroznost, b) pukotinska poroznost[7].

U Dalmaciji prevladava krško područje. Podzemne vode krških područja su zbog velike prirodne ranjivosti, brzog unosa i pronosa onečišćenja kroz podzemlje na velike udaljenosti, potencijalno stalno ugrožene. Unatoč tome njihova kakvoća je i dalje poprilično visoka. Povremena kratkotrajna zamućenja i bakteriološka onečišćenja nastaju kao posljedica velikih oborina, uglavnom nakon dugog sušnog razdoblja. Na opterećenja podzemne vode u kršu djeluje i pojačana poljoprivredna djelatnost, otpadne vode naselja i industrije, odlagališta otpada, rudarski radovi, uskladištenje te prijevoz opasnih tvari i sl. U tablici 1.1. dat je pregled izvora onečišćenja podzemnih voda.

Tablica 1.1. Izvori onečišćenja podzemnih voda[8].

IZVOR	KARAKTERISTIKE
Septičke jame	Najbrojniji izvor onečišćenja. Tvari koje mogu dospjeti u podzemne vode: – bakterije, virusi, mikroorganizmi s kože, iz probavnog i dišnog sustava – razna otapala i dezinficijensi – Fe, Pb, Sn, Cu, Mn, Zn, Hg – lijekovi – organski spojevi iz ljudskog otpada.
Odlagališta otpada	Potencijalno veliki i opasni izvori onečišćenja. Procjedne vode, izluživanje.
Poljoprivredna aktivnost	Kemikalije koje se koriste u poljoprivredi: – umjetna gnojiva (nitrati, fosfati) – aditivi za tlo – pesticidi i herbicidi Životinjski otpad (bakterije, soli) može biti važan izvor onečišćenja (s većih farmi ili klaonica).
Industrijski tekući otpad	Nuklearni otpad, industrijske tekućine. Sadrži velike količine kiselina i lužina, organskih tvari i metala.
Soli za posipanje cesta	NaCl, $CaCl_2$
Isplake pri bušenju	NaCl i barijeve soli kao koncentrirane otopine.
Prometne nezgode, industrijske nezgode, naftovodi	Potencijalno opasni izvori onečišćenja (istjecanje goriva).

1.1.1. Rezerve podzemnih voda u Hrvatskoj

Količina i prostorna raspodjela podzemnih voda u Hrvatskoj uvjetovana je geološkom građom, klimatskim i hidrološkim uvjetima te hidrogeološkim značajkama pojedinih područja[9]. Rezerve podzemnih voda u Hrvatskoj su određene na temelju postojećeg stupnja istraženosti podzemnih voda, a podijeljene su u četiri razine na temelju spoznaja o zalihama i kakvoći vode u pojedinim područjima, stupnju njihova iskorištavanja i značenju za trenutnu i buduću vodoopskrbu, a ponajprije prema mogućnostima njihove zaštite na teritoriju Hrvatske. Razine na koje su podijeljene rezerve podzemnih voda u Hrvatskoj su:

- Rezerve podzemne vode prve razine - vode krških područja (Gorskog kotara, Like i unutrašnjosti Dalmacije) čiji se cjelokupni slivovi nalaze na području Hrvatske i koji se odlikuju visokom kakvoćom podzemne vode.
- Rezerve podzemne vode druge razine - vode iz aluvijalnih vodonosnika u dolinama Save i Drave čija je prirodna kakvoća nešto lošija. Njih je i znatno teže očuvati zbog intenzivnoga iskorištavanja prostora na kojem se nalaze.
- Rezerve podzemne vode treće razine - područja iz kojih se voda intenzivno rabi, ponegdje i do krajnjih mogućnosti, zbog čega se kakvoća postupno pogoršava. Postoji opasnost da u budućnosti dio tih voda bude isključen iz vodoopskrbe zbog pogoršane kakvoće.
- Rezerve podzemne vode četvrte razine - vodom bogata područja južne Hrvatske. Voda je dobre kakvoće, ali su priljevna područja većim dijelom izvan granica Hrvatske, što otežava ili onemogućuje aktivnu zaštitu njezine kakvoće[10].

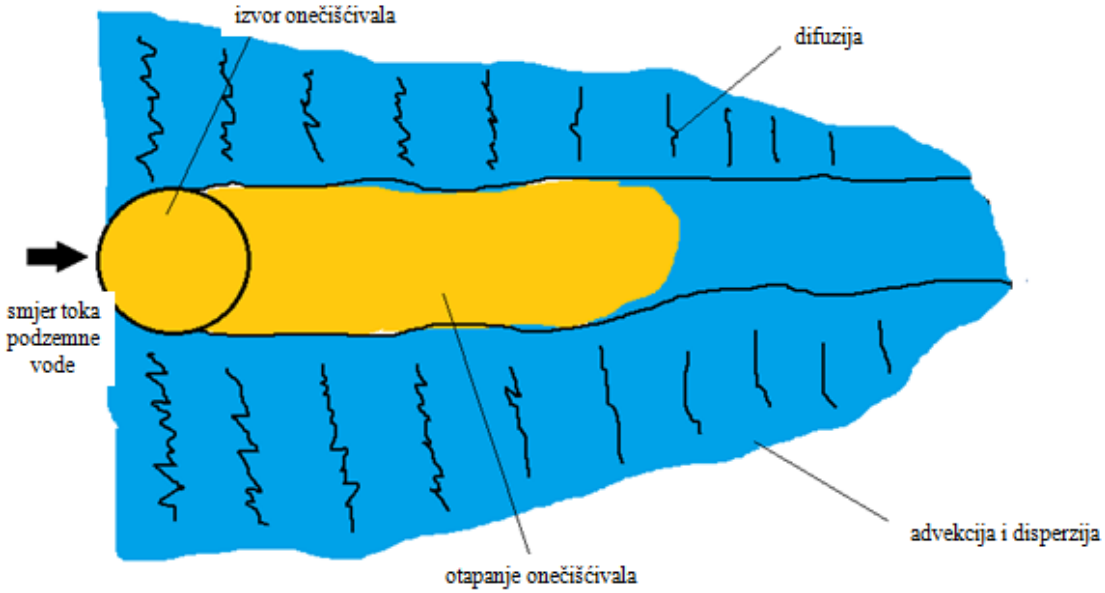
Izvorišta pitke vode koja se rabe ili su rezervirana za javnu vodoopskrbu trebala bi se zaštititi od namjernog ili slučajnog onečišćenja te od svih drugih utjecaja koji mogu nepovoljno djelovati na zdravstvenu ispravnost vode i njezinu izdašnost[10].

Prolaskom štetnih tvari kroz vodonosni sloj moguća je njihova transformacija u manje štetne tvari, ali i stvaranje novih tvari koje su štetnije ili pokretljivije od polaznih. Stoga je poznavanje mehanizama kretanja podzemnih voda bitno za praćenje ponašanja tj. pronosa onečišćivala podzemnim vodama[11].

1.2. PRONOS ŠTETNIH TVARI KROZ VODONOSNI SLOJ

Tlo je univerzalni filtar za vodu koja se procjeđuje u podzemlje, veže i filtrira štetne tvari te na taj način štiti podzemne vode od onečišćenja. Međutim, kapacitet samopročišćavanja je vrlo ograničen. Voda na svom putu nosi i otapa različite štetne tvari pri čemu nastaju procjedne vode koje mogu sadržavati velike količine različitih onečišćivala. Fizikalnim, kemijski, biokemijski, bakteriološki, radiološki i drugi procesi mogu utjecati na premještanje onečišćivala kroz pore tla i nošenje tokom podzemne vode. Brzina i smjer transporta štetne tvari su povezane s anizotropnošću odnosno izotropnošću poroznog sloja (anizotropnost – svojstva ovisna o smjeru toka podzemne vode, izotropnost – jednaka svojstva u svim smjerovima). Glavni procesi koji određuju pronos onečišćivala podzemnom vodom su advekcija, disperzija i difuzija[11]. Osim spomenutih procesa, na migraciju štetnih tvari kroz vodonosne slojeve također mogu utjecati i sorpcijski procesi (ionska izmjena i adsorpcija), kemijsko taloženje, radioaktivno raspadanje te drugi fizikalni, kemijski i biološki procesi[12].

Slikovit prikaz migracije oblaka onečišćavala kroz anizotropni vodonosni sloj prikazan je na slici 1.4.



Slika 1.4. Slikovit prikaz pronosa štetne tvari u anizotropnom poroznom mediju i formiranje oblaka onečišćavala[12].

Advekcija

Advekcija je proces kretanja onečišćivala uslijed kretanja podzemne vode. Kako izravno ovisi o brzini kretanja podzemne vode time predstavlja glavni mehanizam koji omogućava kretanje onečišćivala u zasićenoj zoni. Nije ovisna o fizikalno-kemijskim karakteristikama samog onečišćivala već kao kretanje čestica vode, ovisi najviše o koeficijentu filtracije, efektivnoj poroznosti i hidrauličkom gradijentu[11]. Stvarna brzina kretanja štetne tvari kroz vodonosni sloj može se izračunati iz Darcyeve jednadžbe:

$$u = \frac{v}{\varepsilon} = \frac{v \cdot Q}{A} \tag{1-1}$$

gdje je:

u – stvarna brzina kretanja štetne 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^3/h

A – površina protjecajnog presjeka, m^2

ε – efektivna poroznost – udio šupljina (pora) u poroznom mediju kroz koji se odvija tok podzemne vode[13].

Difuzija

Difuzija je kretanje onečišćivala uslijed razlike u koncentracijama pri čemu dolazi do difuzije onečišćenja iz zone veće koncentracije u zonu manje koncentracije. Manje je značajna u odnosu na advekciju i disperziju, osim u slabo propusnim slojevima pri malim brzinama kretanja podzemne vode. Difuzija ovisi o kemijskim karakteristikama onečišćivala i karakteristikama vodonosnika (npr. poroznosti) dok je neovisna o kretanju podzemne vode jer se događa kod relativnog mirovanja ukoliko postoji dovoljna razlika koncentracija[11]. Proces difuzije opisan je Fickovim zakonom koji opisuje fluks štetne tvari i dan je izrazom:

$$F = -D_M \cdot \frac{dc}{dx} \tag{1-2}$$

gdje je:

F – fluks štetne tvari, kg/m^{2}s

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

$\frac{dc}{dx}$ – promjena koncentracija promatrane tvari, kg/m^3.

Disperzija

Disperzija je složeni proces pri kojem se čestice jednog fluida gibaju unutar drugog fluida pod utjecajem advekcije (potiskivanja) i difuzije[14]. Disperzija je posljedica fluktuacije brzina u odnosu na prosječnu brzinu toka. Razlikuje se mehanička i hidrodinamička disperzija. Mehanička disperzija je miješanje onečišćene podzemne vode sa neonečišćenom uslijed njihovog kretanja kroz vodonosnik. Ovisi o karakteristikama vodonosnika, ponajviše o poroznosti, dok je neovisna o karakteristikama onečišćivala. Ona prouzrokuje uzdužno, okomito i dijagonalno širenje onečišćenja, a krajnji rezultat je smanjenje koncentracije onečišćivala. Dvije su vrste mehaničke disperzije: longitudinalna i transferzalna. Longitudinalna je posljedica miješanja u smjeru toka podzemne vode. Transferzalna disperzija je posljedica promjena u dvodimenzionalnom smjeru, smjeru toka i okomito na smjer toka. Hidrodinamička disperzija je uzajamno djelovanje mehaničke disperzije i difuzije te predstavlja miješanje štetne tvari sa neonečišćenom podzemnom vodom uslijed njihovog kretanja. Osim o karakteristikama vodonosnika, ovisi i o karakteristikama štetne tvari zbog uključenja difuzije[11].

Sorpcija

Pojam sorpcija dolazi od latinske riječi *sorbeo* što znači nakupljanje, usisavanje, i podrazumijeva skup reakcija između poroznog materijala vodonosnika i onečišćivala pri čemu dio onečišćivala „nestaje“. Sorpcija može biti ograničena samo na fizički kontakt tvari *(adsorpcija)* ili povezana s kemijskom reakcijom (*kemisorpcija*)[15]. Sorbirano onečišćavalo ne mijenja svoj kemijski sastav i njegova ukupna masa ostaje nepromijenjena. Kada dođe do promjena uvjeta u fazi fluida koji struji kroz vodonosnik, sorbirano onečišćavalo može napustiti sorbent i nastaviti se kretati s podzemnom vodom. Tako sorpciji pogoduje niža temperatura jer pri višim temperaturama dolazi do desorpcije [11,16].

Učinkovitost sorpcije kvantitativno se izražava preko *koeficijenta raspodjele (*K_d*)* i *koeficijenta zadržavanja (*R_d*). Koeficijent raspodjele* se definira kao omjer koncentracija štetne tvari koja je sorbirana na krutoj fazi poroznog dijela vodonosnika i koncentracija štetne tvari otopljene u tekućoj fazi:

$$K_d = \frac{c_s}{c_l} = \left(\frac{c_o - c_e}{c_e} \right) \cdot \frac{V}{m} \qquad (1\text{-}3)$$

gdje je:

K_d – koeficijent raspodjele, l/g

c_s – koncentracija onečišćivala koja je sorbirana na čvrstoj fazi poroznog dijela vodonosnika, mmol/g

c_l – koncentracija onečišćivala otopljenog u tekućoj fazi, mmol/l

c_o – početna koncentracija onečišćivala, mmol/l

c_e – ravnotežna koncentracija onečišćivala, mmol/l

V – volumen, l

m – masa, g.

Koeficijent zadržavanja je bezdimenzijska veličina koja pokazuje koliko je puta brzina kretanja štetne tvari otopljene u vodi manja od brzine kretanja vode. Može se prikazati sljedećim izrazom:

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{\varepsilon} \cdot K_d \cdot 1000 \qquad (1\text{-}4)$$

gdje je:

R_d – koeficijent zadržavanja, –

ρ – gustoća vodonosnog sloja koja uključuje čvrste čestice, pore i fluid, g/cm^3

ε – poroznost sloja, –.

Djelovanjem navedenih procesa dolazi do promjene sastava onečišćene podzemne vode. Pritom, 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

Pojam remedijacija se općenito koristi za „čišćenje“ ili obnavljanje zagađenog i/ili onečišćenog okoliša koji je nastao kao rezultat ljudskog djelovanja. Cilj metoda remedijacije podzemnih voda je pročišćavanje podzemnih voda i tla. Razlikuju se *in situ* i *ex situ* metode. *In situ* metode su metode koje se primjenjuju na samom izvoru onečišćenja vode dok se primjenom *ex situ* metoda voda crpi iz izvora, prenosi na udaljena mjesta od samog izvora i obrađuje. Češće se primjenjuju *in situ* metode radi jednostavnosti njihovog izvođenja i niže cijene.

1.3.1. Metode remedijacije – *in situ*

Metode remedijacije *in situ* podrazumijevaju uklanjanjeonečišćenja podzemnih voda na samom izvoru onečišćenja. Do danas su razvijene različite *in situ* metode, i to:

- Pumpanje i tretiranje (*engl. Pump And Treat*) – metoda kojom se onečišćena podzemna voda pumpa i kasnije obrađuje na površini terena, što ukazuje na nepotpunu *in situ* metodu, ali se tu uvrštava zbog izravnog uklanjanja onečišćivala na mjestu onečišćenja.
- Ekstrakcija plinovitih tvari iz tla *(engl. Soil Vapor Extraction)* je metoda kojom se ekstrahirana onečišćavala izvlače iz tla u isparljivom obliku. Sustavi su projektirani tako da odstranjuju ona onečišćavala koja 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 onečišćivala u bunaru *(engl. In-Well Vapour Stripping)* je metoda kojom se zrak utiskuje u bunar, raspršivanjem diže onečišćivala iz podzemne i osigurava dodatni dotok vode u bunar. Kada se u podzemnoj vodi nalaze otopljeni isparljivi organski spojevi, oni prelaze iz vode

u zračne mjehuriće koji se dižu i skupljaju na vrhu zdenca i na kraju se ekstrahiraju pomoću vakuuma na površinu.

- Bioventilacija (*engl. Bioventing*) potiče prirodnu biodegradaciju organskih onečišćivala (naftnih ugljikovodika) u zemljištu. To je proces ozračivanja hidrogeološkog sloja, radi stimulacije bioloških aktivnosti i promoviranja bioremedijacije.
- Ispiranje tla *(engl. Soil Flushing)* je proces uklanjanja onečišćivala iz zemljišta vodom ili odgovarajućom vodenom otopinom s različitim kemijskim tvarima različitih koncentracija. Ispiranje se postiže jednostavnom infiltracijom otopine kroz onečišćenu 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.
- Usmjereno bušenje (*engl. Directional Wells*) je metoda bušenja bunara koja se koristi za izradu kosih i horizontalnih bunara kako bi se dostigla onečišćenja koja su nedostupna pri klasičnom vertikalnom bušenju. Cilj usmjerenog bušenja je poboljšavanje drugih *in situ* metoda.
- Metoda ispiranja/skidanja vrelom vodom ili parom *(engl. Hot Water Or Steam Flushing/Stripping)* podrazumijeva upuhivanje vrele vode ili pare u vodonosnik kako bi se kontrolirala pokretljivost onečišćivala te kako bi se isparljiva i poluisparljiva onečišćivala dovela u plinovito stanje.
- Metoda permeabilnih reaktivnih barijera (*engl. Permeable Reactive Barier, PRB*) je metoda koja podrazumijeva postavljanje vodopropusne barijere ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode s ciljem uklanjanja onečišćivala iz onečišćene podzemne vode u barijeri.
- Metoda učvršćivanja/stabilizacije (*engl. Solidification/Stabilization*) je metoda kojom se onečišćivala 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 ubacivanja oksidansa u onečišćenu zonu s ciljem potpune mineralizacije i/ili transformacije onečišćivala u manje štetne tvari 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 sposobni biološki razgraditi onečišćivala u podzemnoj vodi[11].

1.3.2. Metode remedijacije – *ex situ*

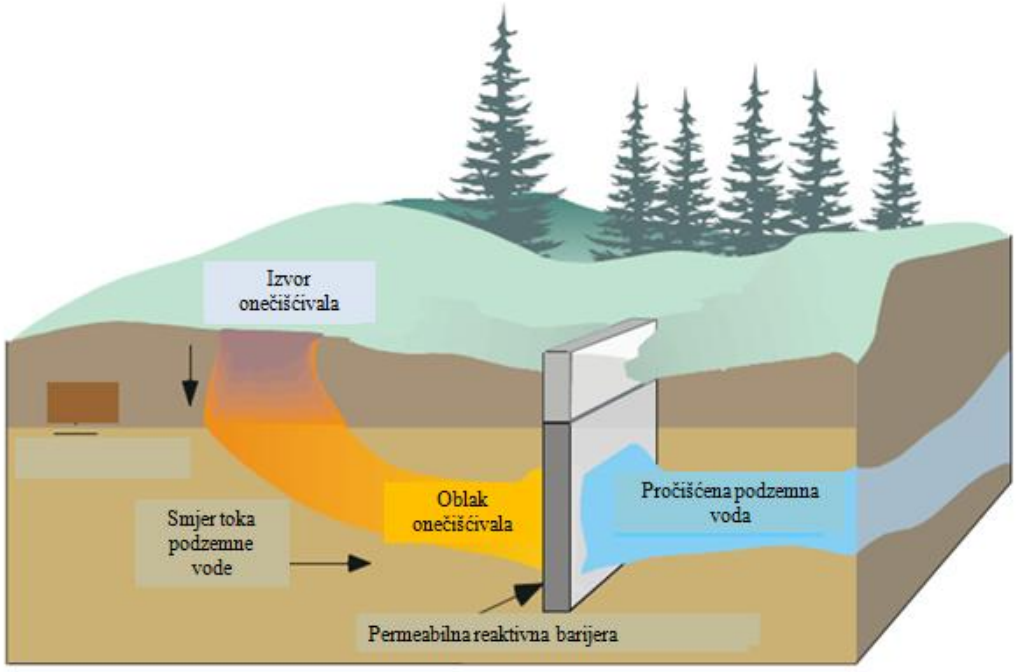
Metode remedijacije *ex situ* podrazumijevaju ispumpavanje podzemnih voda iz izvora, prenošenje na udaljena mjesta od samog izvora i obrađivanje. Metode koje se koriste u primjeni *in situ* i *ex situ* metoda su ponekad jednake (npr. ekstrakcija plinovitih tvari iz tla, ispiranje tla i sl.), a neke se razlikuju, posebno fizikalno-kemijske i termičke metode[11]. Najvažnije *ex situ* metode su sljedeće:

- *Stripiranje zrakom* (*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*) je izmjena iona štetne tvari ionskim izmjenjivačima
- Adsorpcija tekuće faze na aktivnom ugljenu (*engl. Liquid Phase Carbon*) je postupak adsorpcije onečišćivala na sorbentu (aktivnom ugljenu)
- Taloženje (*engl. Precipitation*) je proces prevođenja otopljenog onečišćivala u teško topljivi talog
- Oksidacija ultraljubičastim zrakama (*engl. UV Oxidation*) podrazumijeva uklanjanje onečišćivala 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[11].

1.4. REMEDIJACIJA PODZEMNIH VODA PRIMJENOM PERMEABILNE REAKTIVNE BARIJERE

Permeabilna reaktivna barijera predstavlja prepreku postavljenu ispod površine tla okomito na tok podzemne vode s ciljem uklanjanja onečišćivala iz podzemne vode. Ta prepreka ne remeti prirodni tok podzemne mode, porozna je te može biti izgrađena od različitih materijala u obliku sitnih zrna, ovisno o vrsti onečišćenja koja se nalaze u

podzemnoj vodi. Prolaskom tako onečišćene vode kroz barijeru dolazi do uklanjanja onečišćivala ili njegovog prevođenja u manje štetan oblik[18]. Na slici 1.5. prikazana je izvedba permeabilne reaktivne barijere.

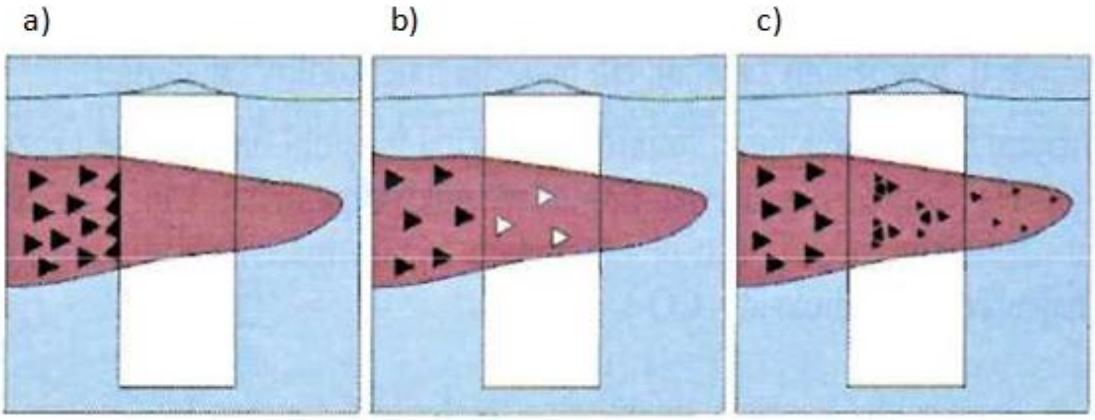


Slika 1.5. Slikoviti prikaz izvedbe metode s permeabilnom reaktivnom barijerom[17].

Prilikom dizajniranja permeabilne reaktivne barijere potrebno je osim o vrsti korištenog materijala, voditi računa i o odgovarajućoj dimenziji barijere kako bi cijeli oblak onečišćenja bio obuhvaćen. Vrijeme zadržavanja podzemne vode na reaktivnoj barijeri također igra veliku ulogu prilikom njene remedijacije[18]. Procesi koji sudjeluju u uklanjanju štetnih tvari iz podzemnih voda su:

- oksidacija ili redukcija onečišćivala
- kemijsko taloženje
- sorpcija (uključuje adsorpciju i ionsku izmjenu)
- biokemijske reakcije (dovode do degradacije organskih spojeva ili taloženja teških metala sulfat-reducirajućim bakterijama)[19].

Na slici 1.6. prikazani su procesi adsorpcije, taloženja i degradacije u PRB.

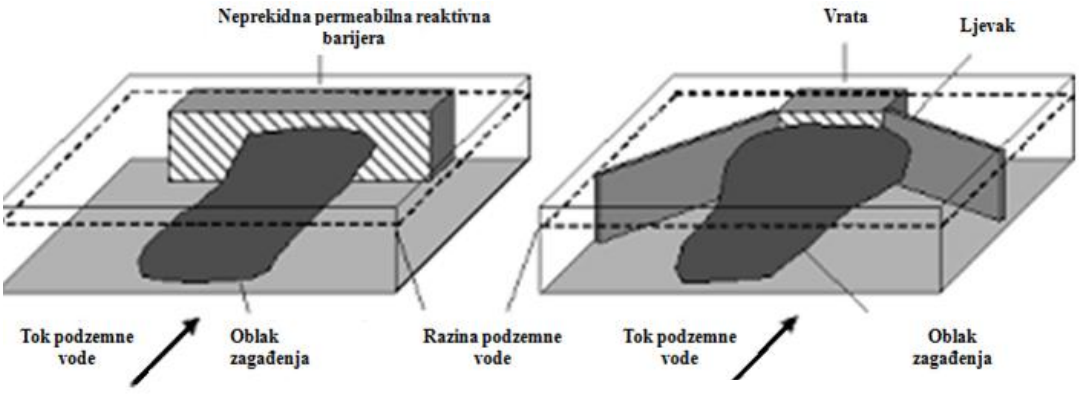


Slika 1.6. Slikoviti prikaz procesa u barijeri: a) adsorpcija (onečišćivalo dospijeva nepromijenjeno iz podzemne vode i adsorbira se na površini barijere), b) taloženje (onečišćivalo prelazi u krutu fazu i ostaje u barijeri), c) degradacija (onečišćivalo se transformira u neškodljive produkte koji prolaze kroz barijeru)[20].

Razlikujemo dvije osnovne izvedbe permeabilne reaktivne barijere:

- Neprekidna permeabilna reaktivna barijera
- Barijera tipa „ljevak i kapija“.

Neprekidna barijera omogućuje neprekidni prirodni protok vode, a sastoji se od reaktivnih „ćelija“ koje sadrže propusni reaktivni medij. Manjkavost ove izvedbe je otežano praćenje količine potrebnog reaktivnog materijala kojeg barijera mora sadržavati. Barijera tipa „ljevak i vrata“ se sastoji od nepropusnog dijela barijere (ljevak) koji usmjerava zahvaćenu podzemnu vodu na propusni dio barijere (vrata). Vrata su ispunjena uglavnom granulama željeza ili nekim drugim reaktivnim materijalom, dok se nepropusni ljevak sastoji od zemljano-betonskog zida ili zida od nekog drugog nepropusnog materijala. Obzirom na sužavanje presjeka zahvaljujući lijevku, protok vode je veći od prirodnog protoka pa je potrebno kvalitetnim dizajnom lijevka spriječiti protok vode oko prepreka[18]. Na slici 1.7. prikazane su izvedbe permeabilne reaktivne barijere.



a) b)

Slika 1.7. Izvedbe permeabilne reaktivne barijere: a) Neprekidna permeabilna reaktivna barijera, b) Barijera tipa „ljevak i vrata“[18].

1.5. MATERIJALI ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU

Osnovna uloga reaktivnih materijala u barijeri je zadržavanje štetnih tvari ili njihovo prevođenje u manje štetne tvari. Odabir materijala kojim se puni barijera ovisi o vrsti onečišćivala koje se želi ukloniti. Različiti čimbenici utječu na izbor reaktivnog materijala:

- *Reaktivnost:* odabrani medij mora biti u mogućnosti degradirati onečišćivalo u prihvatljivom vremenskom periodu
- *Stabilnost:* odabrani medij mora biti u mogućnosti zadržati svoju reaktivnost i hidraulička svojstva (neometano protjecanje podzemne vode kroz barijeru) kroz duže vrijeme. Stabilnost također podrazumijeva aktivnost reaktivnog materijala unutar određenih vrijednosti temperature, tlaka i pH[21]
- *Ekološki kompatibilni nusproizvod:* nusproizvodi nastali degradacijom onečišćivala ne smiju imati štetan utjecaj na okoliš
- *Dostupnost i cijena:* odabrani medij mora biti lako dostupan u velikim količinama po prihvatljivoj cijeni[19].

Uz navedene čimbenike *kapacitet sorpcije* određenog materijala također utječe na izbor istog. Kapacitet sorpcije materijala je veći kada je omjer koncentracije tvari na izlazu prema koncentraciji tvari na ulazu manji[22]. Danas se sve više upotrebljavaju „low-cost“

sorbenti koji na sebe vežu onečišćivala iz podzemne vode. Sam naziv „low-cost“ upućuje na ekonomsku isplativost tih materijala. Sorbent je „low cost“ ako je prisutan u prirodi te se može primijeniti bez obrade (ili uz manji stupanj obrade) ili je sporedni produkt odnosno otpadni materijal iz industrije ili poljoprivrede. Najčešće korišteni sorbenti su: materijali bogati taninom, lignin, hitin, biomasa, zeolit, glina, mahovina, pijesak obložen željezovim oksidom, modificirana vuna i pamuk, itd. Ovdje ćemo nešto više reći o zeolitima, glinama i apatitu.

1.5.1 Zeoliti

Zeoliti predstavljaju grupu minerala alumosilikatne trodimenzionalne kristalne strukture. Nastali su kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija te se talože kao vulkanske nakupine i stijene. Karakterizira ih jedinstvena prostorno-mrežna struktura sastavljena od tetraedara SiO_4 i AlO_4 koji su međusobno povezani kisikovim atomima. Primarne strukturne jedinice, SiO_4 i AlO_4 tetraedri, mogu se slagati u pravilne strukture u neograničenom broju kombinacija, a povezivanjem preko zajedničkih kisikovih atoma i u veće strukturne jedinice. Povezivanjem većih strukturnih jedinica nastaju poliedri, a njihovom kombinacijom nastaju prostorno-mrežaste strukture zeolita.

Jedinična ćelija zeolita može se prikazati općenitom formulom[23]:

$$M_{x/z}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot nH_2O \qquad (1\text{-}5)$$

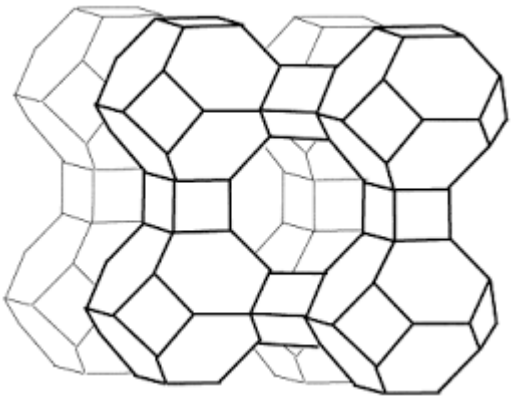
gdje je:

z – naboj kationa M (Na^+, K^+, Ca^{2+} i Mg^{2+})

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

n – broj molekula vode.

Prostorna mrežna struktura zeolita prikazana je na slici 1.8.



Slika 1.8. Struktura zeolita[24].

Šupljine koje karakteriziraju zeolite su međusobno povezane kanalima određene veličine i oblika. Svaki određeni tip zeolita ima određenu raspodjelu, oblik i veličinu pora, kanala i šupljina čiji je međusobni odnos točno definiran i konstantan.

Kristalna rešetka alumosilikatne strukture zeolita daje negativan naboj koji je posljedica izomorfne zamjene Si^{4+} sa Al^{3+}. Negativan naboj se kompenzira prisutnošću alkalijskih ili zemnoalkalijskih kationa (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}…) koji se mogu izmjeniti s kationima iz otopine s kojom je zeolit u dodiru. Sposobnost izmjene kationa omogućuje primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača. Ionska izmjena je proces međusobne izmjene iona između zeolita, kao krute faze i otopine elektrolita, kao tekuće faze[25,26]. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati jednadžbom:

$$n\ I^{m+}\text{-}Z + m\ Me^{n+} \leftrightarrow m\ Me^{n+}\text{-}Z + n\ I^{m+} \qquad (1\text{-}6)$$

gdje je:

Z - matrica zeolita

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

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

Za procese ionske izmjene povoljnije je blago kiselo područje. Područje pH vrijednosti ispod 2 nije preporučljivo zbog laganog otapanja zeolitne strukture. U lužnatom području OH^- ioni u reakciji s izmjenjivim kationima stvaraju komplekse i/ili ih precipitiraju[23].

Proces ionske izmjene je reverzibilan i popraćen stvaranjem Van der Waalsovih slabih veza između metalnog iona i zeolita. Kada zeolite upotrebljavamo kao ionske izmjenjivače potrebno je poznavati njihove karakteristike poput kapaciteta izmjene, afiniteta, selektivnosti, veličine i oblika iona, koncentracije i naboja iona elektrolita itd. Osim ionske izmjene, zeoliti se mogu upotrebljavati kao molekulska sita (selektivna adsorpcija plinova, para i tekućina), katalizatori (najčešće u organskoj industriji), itd.

1.5.2. Gline

Gline su hidrirani alumosilikati, sedimenti vrlo sitnih koloidnih čestica koji je sastavljen od različitih minerala od kojih se najviše ističu kaolinit i montmorilonit. Osim minerala u glinama su prisutne i razne primjese poput zrna kvarca, cirkonija, apatita, granita i drugih. Ovisno o mineralnom sastavu razlikujemo dvije vrste glina:

- **kaolinitske** ili **vatrostalne gline** su pretežno izgrađene od kaolinita. Često nastaju kao produkti raspadanja na mjestu, u neposrednoj blizini matične stijene. Po svojoj strukturi kaolinitske gline se sastoje od jednog sloja oktaedra i jednog sloja tetraedra međusobno povezanih vodikovim vezama.
- **montmorilonitske gline** su pretežno izgrađene od montmorilonita. Imaju izraženu sposobnost bubrenja i apsorpcije organskih materijala. Po svojoj strukturi montmorilonitske gline se sastoje od tri sloja u kojem je oktaedar smješten između dva sloja tetraedra[27].

Vrste glina koje su nam od interesa:

Kaolin

Kaolin je vrsta gline, bjelkasta zemljasta masa, smjesa minerala kaolinita s nešto kremena, svijetloga tinjca i ostatcima neistrošenih glinenaca. Sastavni je dio većine

tala, a nastaje trošenjem glinenaca kada na njih djeluju termalne vode i oborine. Pomiješan s vodom, postaje plastičan.

Bentonit

Bentonit je alumosilikatna glina sastavljena od koloidalnih i plastičnih glina, pretežno od minerala montmorilonita. Za bentonit je karakteristična njegova sposobnost upijanja velike količine vode (gel) i visoki kapacitet izmjene kationa za što je zaslužna njegova kristalna struktura[28].

1.5.3. Apatit

Uz zeolite i gline treba istaknuti mineral apatit koji se također može koristiti kao reaktivni materijal u barijeri. Apatit je glavni izvor fosfora na Zemlji i nalazi u eruptivnim stijenama i kristalnim škriljevcima pa njihovim trošenjem fosfor dospijeva u tlo, odakle ga biljke crpe za rast. Služi za proizvodnju fosfornih umjetnih gnojiva[28].

1.6. TEŠKI METALI I NJIHOV UTJECAJ NA EKOSUSTAV

Danas veliki porast stanovništva ima za posljedicu porast industrijske proizvodnje koja je praćena nastankom velikih količina otpadnih voda, ispušnih plinova i neuređenih odlagališta otpada. Opasnost od onečišćenja uzrokuju onečišćivala iz navedenih izvora, a posebno treba istaknuti teške metale čija toksičnost uvelike ugrožava ekosustav. Teški metali uzrokuju razne bolesti i poremećaje jer se akumuliraju u živim organizmima izazivajući teška oboljenja i poremećaje[29]. Međutim, među njima su opasni kadmij, olovo, živa, cink, bakar, mangan i nikal. U ovom radu će se nešto više reći o kadmiju.

Kadmij

Kadmij je srebrno bijeli, mekani metal koji se može rezati nožem, izvlačiti u žice i kovati u listiće. On je drugo najveće onečišćivalo okoliša, odmah iza olova, a najviše ga dospijeva u zrak iz dimnjaka spalionica otpada i čeličana. Posljedica onečišćenja zraka je i onečišćenje vode te tla pa tako i hrane koju jedemo. Kadmij, njegovi spojevi i otopine, vrlo su toksični. Sam kadmij je otrov koji se nakuplja u bubrezima i jetri te uzrokuje razne simptome: kašalj, znojenje, bol u prsima, groznicu i edem pluća, a može nastupiti i smrt. Koristi se u proizvodnji slitina, alkalnih baterija (Ni-Cd), boja, raznih električnih instrumenata, u galvanizaciji predmeta, u auto industriji itd. Veliki problem predstavljaju kisele kiše koje otapaju kadmij iz tla te spalionice otpada koje prekomjerno onečišćuju okoliš kadmijem. Najvažniji mineral kadmija je grinokit[30,31,32].

2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI

Prirodni “low-cost” sorbenti poput zeolita, glina i apatita potencijalno se koriste kao materijali za *in situ* remedijaciju onečišćene podzemne vode uporabom permeabilne reaktivne barijere. Sposobnost zadržavanja onečišćivala u zasićenim sorbentima je od velike važnosti u primjeni ovih materijala kao aktivnih komponenata barijere. Eksperimentalni dio ovog završnog rada vezan je za ispitivanje zasićivanja prirodnog i kemijski modificiranog zeolita, glina i apatita ionima kadmija te desorpcije iona Cd^{2+} iz zasićenih sorbenata.

2.1. PRIPREMA UZORKA

Ispitivanja su provedena na uzorcima prirodnog zeolita, kemijski modificiranog zeolita, apatita, koncentrata apatita, kaolina i bentonita.

Priprema uzorka prirodnog zeolita: uzorak prirodnog zeolita (klinoptilolita) porijeklom je iz rudnika Vranjska Banja (Srbija). Usitnjavanjem u kugličnom mlinu i prosijavnjem pripravljena je frakcija veličine čestica 0,6-0,8 mm. Ovako pripremljen uzorak označen je s PZ i spremljen u eksikator. Prethodna mineraloška karakterizacija je pokazala da je glavna mineraloška komponenta klinoptilolit uz kvarc i feldspat.

Priprema kemijski modificiranog zeolita: dio pripremljenog uzorka prirodnog zeolita je kemijski modificiran s vodenom otopinom soli $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ te s NaOH pri 25^oC i $NaNO_3$ pri 50^oC.

Postupak modifikacije

Modifikacija prirodnog zeolita je izvedena miješanjem 20.0 g prirodnog zeolita sa 100 ml svježe pripremljenom otopinom 0,1 mol/l $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ u acetatnom puferu pri pH = 3,6, tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan još jedan sat s 90 ml 1 mol/l otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 ml 4%-tne

otopine $NaNO_3$ i miješano pri 50^oC jedan sat. Zatim je uzorak ispran s ultračistom vodom (do negativne reakcije na NO_3^- ione) te miješan jedan sat s 50 ml 50%-tne otopine etanola pri 50°C. Tako dobiven uzorak je filtriran, osušen na 40°C te pohranjen u eksikator. Prethodna ispitivanja pokazala su da kemijski modificirani zeolit, FeZ pokazuje tri do četiri puta veći kapacitet uklanjanja teških metala u odnosu na njegov prirodni oblik (PZ)[33,34], budući je modifikacijom sa $Fe(NO_3)_3$ i NaOH na površini zeolita povećan negativan naboj koji je kompenziran većom količinom Na iona.

Priprema apatita: apatit iz rudnog nalazišta Lisina, blizu Bosilegrada u Srbiji pripremljen je ispiranjem i mokrim mljevenjem. Prethodna kemijska analizaje pokazala da je udio P_2O_5 u uzorku apatita 17,73%.

Priprema koncentriranog apatita: uzorak koncentriranog apatita pripremljen je sljedom postupka: flotacijom, koncentracijom i magnetskom separacijom, a dobiven je iz apatita s udiom P_2O_5 od 36,21%.

Priprema kaolina: uzorak kaolina je dobiven iz postrojenja za proizvodnju kvarcnog pijeska u Rgotini (Srbija). Prethodna mineraloška analiza je pokazala da je kaolin glavna komponenta uz nečistoće kvarc i tinjac.

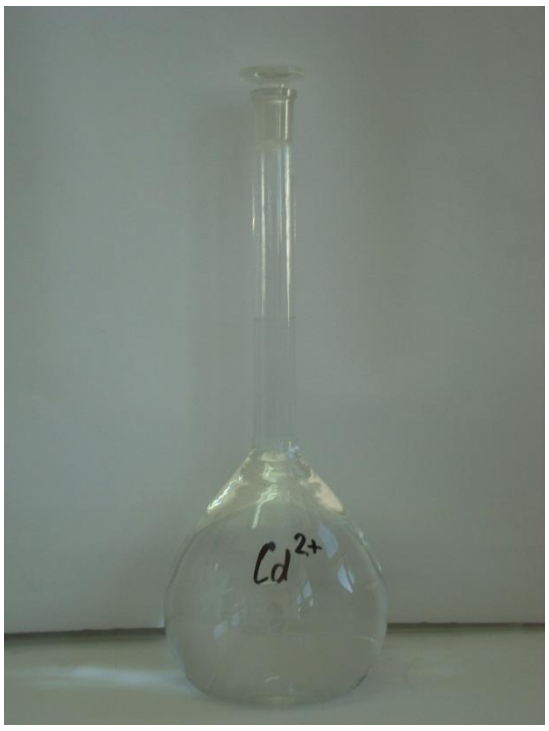
Priprema bentonita: uzorak bentonita podrijetlom je iz nalazišta iz Šipovo u Bosni. Prethodna mineraloška analiza je pokazala da je montmorilonit glavna komponenta uz nečistoće kvarc i kalcit.

2.2. ZASIĆIVANJE SORBENATA SA KADMIJEVIM IONIMA

Ispitivani sorbenti su zasićeni s otopinom kadmija početne koncentracije od $c_o(Cd)$= 10,068 mmol/l, šaržnim postupkom.

2.2.1. Priprema uzorka vodene otopine kadmija

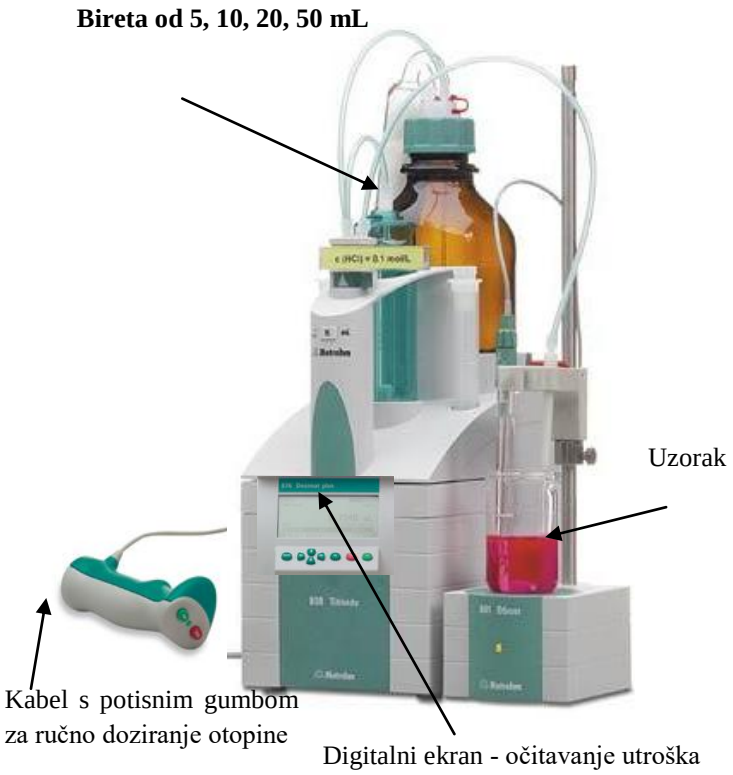
Vodena otopina kadmija pripremljena je otapanjem soli $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ u ultračistoj vodi, početne pH vrijednosti od 4,83. Ukupno je pripremljeno 4 l vodene otopine kadmija (slika 2.1.)



Slika 2.1. Priprema vodene otopine kadmija.

2.2.2. Određivanje koncentracije kadmija metodom kompleksometrijske titracije

Određivanje koncentracije kadmija u uzorku provedeno je metodom kompleksometrijske titracije primjenom automatske birete ili automatskog titratora-dozatora koji je prikazan na slici 2.2.



Slika 2.2. Automatski titrator "Methrom Dozimat".

Princip:

Koncentracija kadmijevih iona u vodenoj otopini određuje se kompleksometrijskom titracijom uz indikator xylenolorange.

Potrebne kemikalije:

- indikator xylenolorange
- NaAc, l mol/l
- EDTA, c = 0,005 mol/l.

Postupak: 5 ml (V_0) otopine uzorka doda se u 100 ml ultračiste vode, doda se NaAc do pH=6,75±0,5 te indikator xylenolorange. Titrira se s EDTA do prijelaza boje iz ljubičaste u žutu.

Izračunavanje točne koncentracije kadmija*:*

$$c_o(Cd) = \frac{c(EDTA) \cdot f(EDTA) \cdot V(EDTA)}{V_o}, \text{ mol/l} \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je:

$c_o(Cd)$ – početna množinska koncentracija kadmija, mol/l

c(EDTA) – množinska koncentracija EDTA, mol/l

f – faktor otopine EDTA

V(EDTA) – utrošak EDTA za titraciju uzorka vode, ml

V_o – volumen uzorka Cd^{2+}, ml

Primjer proračuna početne koncentracije kadmijevih iona*:*

$$c_o(Cd) = \frac{0{,}005\,\text{mol/l} \cdot 0{,}9557 \cdot 4{,}214\,\text{ml} \cdot 1000}{2\,\text{ml}}$$

$$c_o(Cd) = 10{,}068\ \text{mmol/l}.$$

2.2.3. Provedba zasićivanja sorbenata s kadmijevim ionima

Zasićivanje sorbenata s kadmijevim ionima provedeno je šaržnim postupkom. Praćenje procesa zasićivanja provedeno je određivanjem pH vrijednosti. Nakon provedenog procesa zasićivanja, u filtratu su određene koncentracije kadmija u tekućoj fazi kompleksometrijskom titracijom.

Postupak: U staklene posudice s čepom odvaže se na analitičkoj vazi po 2,000 g sorbenta. Nakon toga se u svaku od posudica odpipetira volumen od 200 ml pripremljene otopine kadmija te stavi miješati na laboratorijskoj tresilici (Slika 2.3.) pri 25^{o}C, uz brzinu vrtnje od 230-250 okr/min. Tijekom procesa praćena je promijena pH vrijednosti pomoću pH metra. Nakon 48 h sadržaj posudica se filtrira korištenjem filtar papira, Φ=125 mm, plava vrpca te centrifuge. Kruta faza – sorbent se suši u sušioniku i sprema za daljnje analize, a filtrat se hvata u polietilenske posudice. Ukoliko je filtrat mutan potrebno ga je ponovno filtrirati kroz plavu vrpcu, ili višekratno ponavljati proces centrifugiranja.



Slika 2.3. Izvedba zasićivanja sorbenata sa kadmijevim ionima šaržnim postupkom.

Rezultati vremenskog praćenja pH vrijednosti u tekućoj fazi tijekom procesa zasićivanja sorbenata su prikazani u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. Rezultati vremenskog praćenja pH vrijednosti u tekućoj fazi tijekom procesa zasićivanja sorbenata.

Vrijeme kontakta, min	PZ	FeZ	Apaptit	Konc. apatit	Kaolin	Bentonit
	pH					
0	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67
60	5,20	6,24	6,40	6,24	5,52	6,22
120	5,29	6,32	6,42	6,29	5,59	6,35
240	5,34	6,45	6,44	6,35	5,62	6,42
360	5,47	6,56	6,46	6,4	5,78	6,48
480	5,52	6,6	6,48	6,46	5,88	6,48
1440	5,55	6,63	6,57	6,47	5,99	6,48
2880	5,55	6,63	6,57	6,47	5,99	6,48

Rezultati praćenja zaostale koncentracija kadmija u tekućoj fazi nakon procesa zasićivanja sorbenata su prikazani u Tablici 2.2.

Tablica 2.2. Rezultati praćenja zaostale koncentracija kadmija u tekućoj fazi nakon procesa zasićivanja sorbenata.

	V_1 ml	V_2 ml	V_3 ml	V_{sr} ml	c_e mmol/l
PZ	3,666	3,718	3,678	3,687	8,810
FeZ	2,908	2,828	2,896	2,877	6,875
Apaptit	4,132	4,106	4,148	4,129	9,864
Konc. apatit	4,124	4,176	4,144	4,148	9,911
Kaolin	4,058	4,062	4,060	4,060	9,700
Bentonit	3,074	3,042	3,062	3,059	7,310

2.3. DESORPCIJA KADMIJA IZ ZASIĆENIH SORBENATA U OTOPINAMA ULTRAČISTE VODE RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI

Desorpcija kadmija iz zasićenih sorbenata provedena je u otopinama ultračiste vode početnih pH vrijednosti od pH=2,98 i 6,07. Tijek procesa desorpcije praćen je određivanjem pH vrijednosti filtrata. U otopinama nakon provedene desorpcije određena je pH vrijednost i koncentracija kadmija.

Postupak: u staklene posudice s čepom odvaže se na analitičkoj vazi po 0,5 g ispitivanih zasićenih sorbenata. Nakon toga se u svaku od posudica otpipetira volumen od 50 ml pripremljene otopine ultračiste vode s podešenim početnim pH vrijednostima (pH=2,98 i 6,07) te stavi miješat na laboratorijskoj tresilici pri 25^{o}C, uz brzinu vrtnje od 230-250 okr/min. Tijek procesa desorpcije praćen je preko promijene pH vrijednosti. Nakon 48 h sadržaj posudica se filtrira kroz filtar papir, Φ =125 mm, plava vrpca i po potrebi centrifugira. Kruta faza – sorbent se sprema za danje eksperimente, a filtrat se hvata u

polietilenske posudice. U filtratu se određuje konačna pH vrijednost te koncentracija kadmija.

Rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom desorpcije zasićenih uzoraka u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti prikazani su u Tablici 2.3.

Tablica 2.3. Rezultati praćenja pH vrijednosti u filtratu tijekom procesa desorpcije zasićenih uzoraka.

Sorbent	**t, vrijeme, min**							
		0	60	120	240	360	480	1440
PZ	pH_0=2,98	2,98	3,08	3,08	3,08	3,09	3,10	3,10
	pH_0=6,07	6,07	6,32	6,39	6,45	6,51	6,68	6,70
FeZ	pH_0=2,98	2,98	5,65	5,75	5,82	5,87	6,00	6,00
	pH_0=6,07	6,07	7,51	7,68	7,79	7,84	7,98	8,02
Apatit	pH_0=2,98	2,98	3,12	3,15	3,16	3,18	3,19	3,19
	pH_0=6,07	6,07	6,51	6,94	7,01	7,16	7,22	7,23
Konc. Apatit	pH_0=2,98	2,98	5,70	5,96	6,06	6,30	6,49	6,49
	pH_0=6,07	6,07	6,93	7,01	7,21	7,38	7,42	7,47
Kaolin	pH_0=2,98	2,98	2,92	2,86	2,87	2,85	2,83	2,83
	pH_0=6,07	6,07	6,28	6,31	6,41	6,45	6,56	6,88
Bentonit	pH_0=2,98	2,98	5,20	5,82	5,98	6,10	6,28	6,32
	pH_0=6,07	6,07	6,51	6,62	6,91	7,21	7,31	7,36

Određivanje koncentracije kadmija u tekućoj fazi nakon procesa desorpcije zasićenih uzoraka u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti provedeno je kompleksometrijski. Rezultati su prikazani u Tablici 2.4.

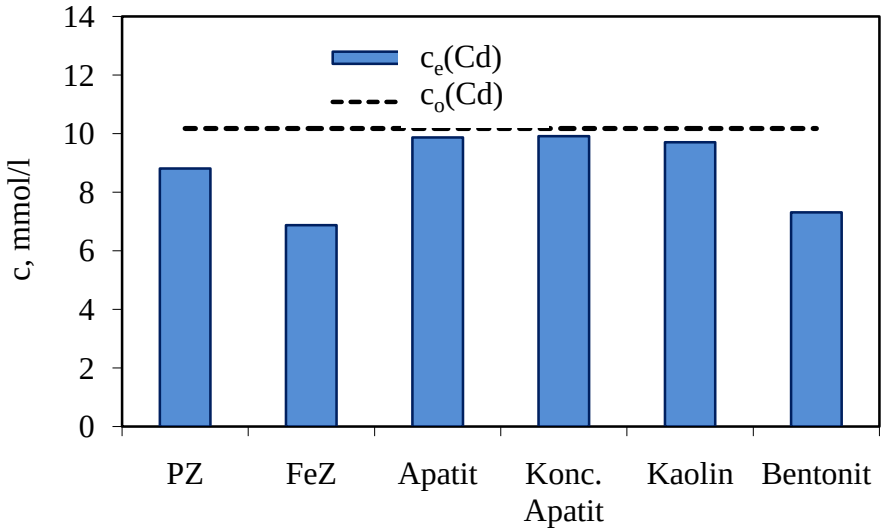
Tablica 2.4. Rezultati određivanja koncentracije kadmija u filtratu nakon provedbe desorpcije zasićenih uzoraka u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti.

Sorbent		V_1 mL	V_2 mL	V_3 mL	V_{sr} mL	c_{des} mmol/L
PZ	pH_0=2,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	pH_0=6,07	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeZ	pH_0=2,98	0,550	0,562	0,548	0,553	0,529
	pH_0=6,07	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Apatit	pH_0=2,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	pH_0=6,07	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Konc. apatit	pH_0=2,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	pH_0=6,07	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Kaolin	pH_0=2,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	pH_0=6,07	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bentonit	pH_0=2,98	1,134	1,182	1,112	1,143	1,092
	pH_0=6,07	0,272	0,266	0,268	0,269	0,257

3. RASPRAVA

3.1. ANALIZA PROCESA ZASIĆIVANJA SORBENATA S KADMIJEVIM IONIMA

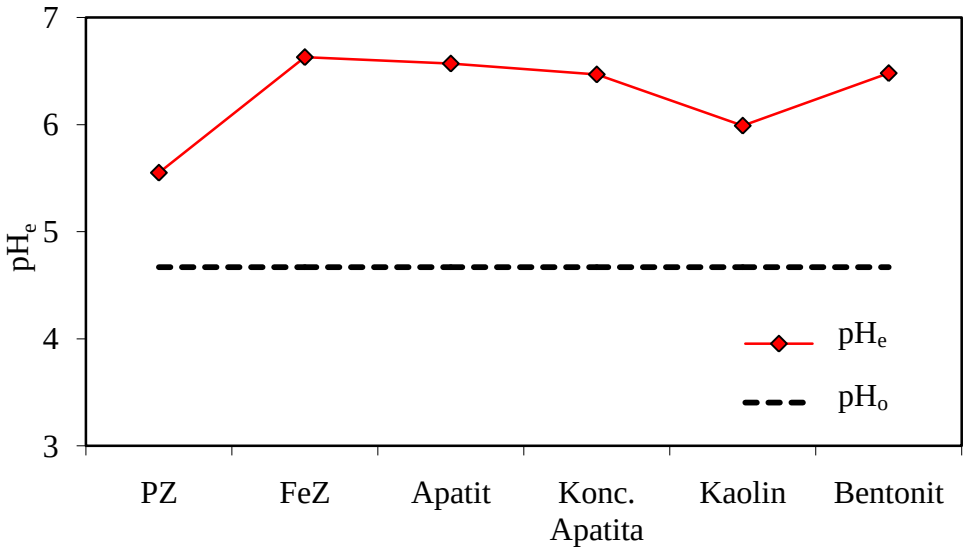
Provedeno je zasićivanje različitih „low-cost“ sorbenata s otopinom kadmija šaržnim postupkom. Na slici 3.1. prikazane su ravnotežne koncentracije kadmija u otopini zaostale nakon zasićivanja ispitivanih sorbenata (stupići) u usporedbi s početnom koncentracijom kadmija (isprekidana linija).



Slika 3.1. Usporedba ravnotežne koncentracije kadmija u otopini s početnom koncentracijom kadmija.

Rezultati pokazuju da u kontaktu sorbenata s otopinom kadmijevih iona dolazi do smanjenja koncentracije kadmija u suspenziji uporabom svih korištenih sorbenata. Međutim, uočava se pad koncentracije otopine kod uporabe kemijski modificiranog zeolita i bentonita. Uporabom kemijski modificiranog zeolita koncentracija kadmijevih iona u otopini opada s početne vrijednosti od 10,068 mmol/l na vrijednost 6,875 mmol/l, dok uporabom bentonita koncentracija kadmija opada s početnih 10,068 mmol/l na 7,309 mmol/l. Zaostale koncentracije 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[7].

Na slici 3.2. prikazane su ravnotežne pH vrijednosti u otopini nakon kontakta s ispitivanim sorbentima (puna linija, simbol rotirani kvadrat) u usporedbi s početnom pH vrijednosti otopine kadmija (isprekidana linija).



Slika 3.2. Usporedba ravnotežne pH vrijednosti i početne pH vrijednosti u otopini kadmija

Tijekom procesa vezanja kadmija dolazi do porasta pH vrijednosti suspenzije. Uporabom kemijski modificiranog zeolita zabilježen je porast pH vrijednosti s 4,67 na 6,63 dok je porast pH vrijednosti uporabom bentonita kao sorbenta od početne vrijednosti 4,67 do 6,48. Porast pH vrijednosti je posljedica smanjenja utjecaja reakcije hidrolize kadmijevih iona (reakcija 3-1) zbog smanjenja njihove koncentracije u otopini.

$$Cd^{2+} + H_2O \rightarrow Cd(OH)^{+} + H^{+}. \qquad (3\text{-}1)$$

Međutim, bitno je uočiti da promjena pH kod svih uzoraka se kreće od blago kiselog do blago lužnatog područja, što ukazuje da pri *in situ* primjeni ovih materijala u PRB neće doći do promjene pH koja će negativno djelovati na ekosustav.

Iz zaostalih koncentracija kadmijevih iona u tekućoj fazi izračunate su količine vezanih metalnih iona po jedinici mase zeolita, q_e te udio vezanja, α_e, tijekom procesa zasićivanja sorbenata prema jednadžbama:

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \tag{3-2}$$

$$\alpha = \frac{c_e - c_o}{c_o} \tag{3-3}$$

gdje je:

q_e – ravnotežna količina vezanih kadmijevih iona po 1 gramu sorbenta, mmol/g

α – udio vezanja metalnih iona, %

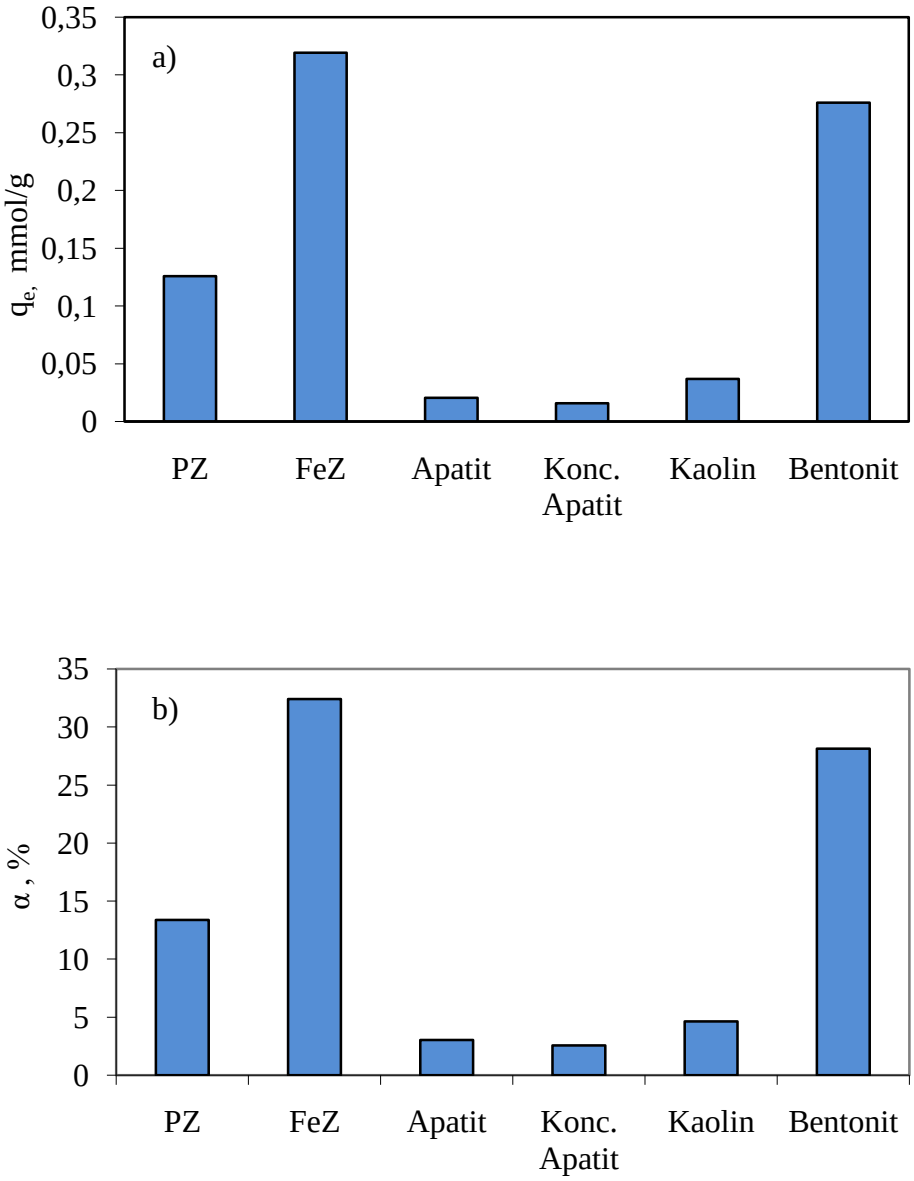
c_o – početna koncentracija kadmijevih iona u otopini, mmol/l

c_e – ravnotežna koncentracija kadmijevih iona, mmol/l

V – volumen otopine, l

m – masa sorbenta, g.

Na slici 3.3. prikazane su ravnotežne količine vezanih kadmijevih iona po jednom gramu ispitanih sorbenta te udio vezanja kadmijevih iona.



Slika 3.3. Grafički prikazi: a) količine vezanih iona kadmija po jednom gramu sorbenta (q_e), b) udio vezanih metalnih iona kadmija po jednom gramu sorbenta (α).

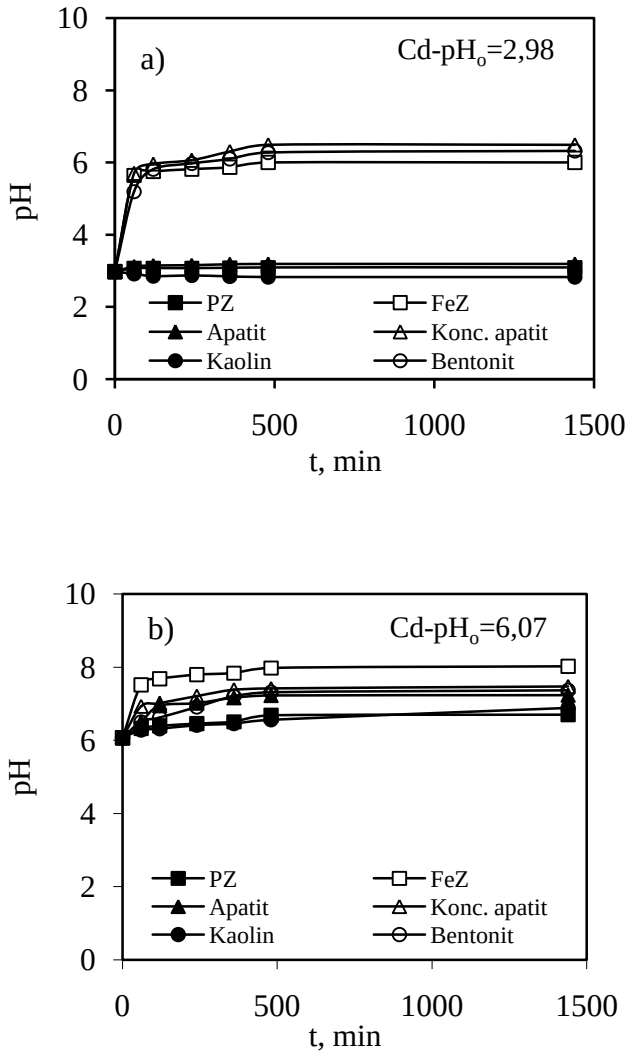
Iz slike 3.3. a) vidljivo je da najveću sposobnost vezanja kadmijevih iona iz otopine imaju kemijski modificirani zeolit te bentonit, zatim slijede PZ, kaolin, apatit te konc. apatit. Slika 3.3 b) pokazuje da je na kemijski modificirani zeolit vezano 32,4% kadmijevih iona, a na bentonit je vezano oko 28,1% kadmijevih iona iz otopina početne koncentracije 10,068 mmol Cd/l. PZ je vezao 13,39%, kaolin 4,64%, apatit 3,02%, a konc. apatit svega 2,57% kadmijevih iona iz otopine iste početne koncentracije.

3.2. ANALIZA PROCESA DESORPCIJE ZASIĆENIH UZORAKA U OTOPINAMA ULTRAČISTE VODE RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI

Provedena je desorpcija kadmija iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti. Proces desorpcije je praćen određivanjem pH vrijednosti, a koncentracije kadmijevih iona u otopini određene su nakon desorpcije.

3.2.1. Analiza pH vrijednosti

Na slici 3.4. prikazani su rezultati promjene pH vrijednosti tijekom desorpcije kadmija sa zasićenih uzoraka sorbenata pri različitim pH vrijednostima.



Slika 3.4. Promjena pH vrijednosti tijekom procesa desorpcije kadmija s različitih sorbenata u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti: a) pH_o= 2,98; b) pH_o = 6,07

Na slici 3.4. a) uočava se nagli porast pH vrijednosti na pH = 6,00 - 6,49, prilikom desorpcije kadmija sa kemijski modificiranog zeolita, koncentriranog apatita te bentonita, dok je taj porast manje izražen kod prirodnog zeolita i apatita, pH = 3,10 – 3,19. Kod kaolina dolazi pak do laganog smanjenja pH vrijednosti za vrijeme trajanja desorpcije (do pH = 2,83).

Na slici 3.4. b) uočava se porast pH vrijednosti prilikom uporabe svakog sorbenta. Najviše je izražena promjena pH vrijednosti kod uporabe kemijski modificiranog zeolita od početne pH vrijednosti 6,07 do vrijednosti 8,02.

Prikazane promjene pH vrijednosti (rast i pad) tijekom desorpcije su posljedica međudjelovanja zasićenih sorbenata i ultračiste vode. Međutim, bitno je uočiti da se kod početne pH_o=6,07 promjene pH nalaze u blago kiselom do blago lužnatom području, a što je za *in situ* primjenu ovih materijala od posebnog značaja.

3.2.2. Analiza količine desorbiranih iona kadmija

Količine desorbiranih metalnih iona kadmija, q_{des} i udio desorpcije, α_{des} sa različitih sorbenata mogu se izračunati iz sljedećih jednadžbi:

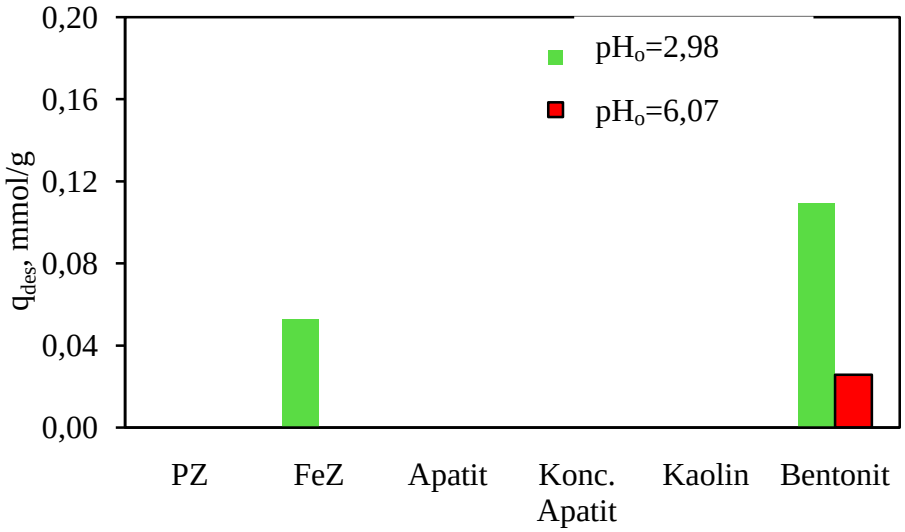
$$q_{des} = c_{des} \cdot \frac{V}{m} \tag{3-4}$$

gdje je:

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

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

Uspoređene su količine desorbiranog kadmija po jedinici mase sorbenta pri različitim početnim pH vrijednostima. Rezultati desorpcije kadmijevih iona s ispitivanih sorbenata izračunati su za različite početne pH vrijednosti i prikazani su na Slici 3.5.



Slika 3.5. Količina desorbiranih kadmijevih iona po jedinici mase sorbenata.

Na slici 3.5. uočava se da prilikom uporabe ultračiste vode početne pH_o=2,98 dolazi do desorpcije kadmija prilikom uporabe kemijski modificiranog zeolita u vrijednosti od 0,053 mmol/g te značajnije desorpcije kod uporabe bentonita u vrijednosti od 0,11 mmol kadmija po jednom gramu sorbenta. Uporabom ultračiste vode početne pH_o= 6,07 dolazi do desorpcije iona kadmija samo kod uporabe bentonita kao sorbenta u vrijednosti od 0,026 mmol/g, dok kod uporabe kemijski modificiranog zeolita pri istim uvjetima, ne dolazi do desorpcije kadmija. Desorpcija kod ostalih ispitivanih sorbenata nije identificirana što je vjerojatno posljedica manje količine vezanih kadmijevih iona u postupku zasićivanja.

Temeljem dobivenih rezultata zaključuje se da iako bentonit pokazuje dobro vezanje kadmijevih iona kao i kemijski modificirani zeolit, zbog desorpcije istih pri pH=6,07, kemijski modificirani zeolit se odabire kao potencijalni materijal za PRB.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata zasićivanja i desorpcije kadmija na ispitivanim sorbentima, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- svi ispitivani sorbenti pokazuju potencijal vezanja iona kadmija iz sintetske otpadne vode.
- najveću količinu vezanog kadmija pokazuje kemijski modificirani zeolit (FeZ), u iznosu od q_e = 0,324 mmol/g i bentonit, q_e = 0,281 mmol/g.
- desorpcija kadmijevih iona u ultračistoj vodi pH_o= 2,98 uočena je kod FeZ i bentonita.
- desorpcija kadmijevih iona u ultračistoj vodi pH_o= 6,07 uočena je samo kod bentonita.
- temeljem rezultata zasićivanja i desorpcije kemijski modificirani zeolit (FeZ) se odabire kao potencijalni materijal za uklanjanje kadmija u permeabilnoj reaktivnoj barijeri.
- promjena pH tijekom zasićivanja i desorpcije kadmijevih iona iz kemijski modificiranog zeolita (FeZ) se kreće u blago kiselom do blago lužnatom području što ukazuje da pri *in situ* primijeni ovog materijala u permeabilnoj reaktivnoj barijeri neće doći do negativnog utjecaja u smislu promjene pH vrijednosti.

5. LITERATURA

1. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Voda#Pitka_voda-wikipedija (28.4.2017).
2. A. Bhatnagar, A. K. Minocha, *Convenntional and non-conventional absorbents for removal of pollutants from water - A review*, Ind. J. Chem. Techn. **13** (2006) 203-217.
3. URL:http://www.groundwater.org/getinformed/basics/cycle.html (28.4.201).
4. URL:https://www.google.hr/search?q=hidrolo%C5%A1ki+ciklus+vode&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi14fVisnSAhVJ8RQKHaR_BQIQ_AUICCgB&biw=1366&bih=691#imgrc=-LoI43SyZlfjvM (10.5.2017.).
5. D. Lakherwal, *Adsorption of Heavy Metals: A Review*, Int. J. Environ. Res. Dev. **4** (2014) 41-48.
6. Zakon o vodama, NN br. 153/09, 63/11, 56/13 i 80/13.
7. R. A. Freeze, J. A. Cherry, *Groundwater*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1979,str.1-604.
8. URL:http://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/06_Podzemne_vode_kvaliteta.pdf (7.6.2017.).
9. Ž. Brkić, O. Larva, T. Marković, *Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske,* Hrvatski geološki institut, Zagreb, 2009, 1-2.
10. J. S. Dragičević, *Rezerve i kakvoća podzemnih voda u Hrvatskoj*, Građevinar **59** (2007) 925-930.
11. N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić, *Remedijacija podzemnih voda i geosredi ne*, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 2006, str. 47-259.
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:http://www.gfos.unios.hr/portal/images/stories/studij/sveucilisnidiplomski/hidrogeologija/HIDROGEOLOGIJA-1.%20DIO50%20str.pdf (6.6.2017).
14. D. Mayer, *kvaliteta i zaštita podzemnih voda*, Hrvatsko društvo za zaštitu voda i mora, Zagreb, 1993.
15. URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=57222 (11.6.2017).

16. F. G. Simon, T. Meggyes, T. Tünnermeier, *Groundwater remediation using active and passive processes*, Fed. Inst. Mater. Res. Test, Unter den Eichen **87** Berlin (1996) 3-34.
17. URL:http://www.powellassociates.com/PAServices/PAservices.html (7.6.2017).
18. K. R. Reddy, *Physical and chemical groundwater remediation technologies*, University of Illinois, Chicago 2008.
19. T. Suponik, *Processes and reactive materials used in PRB technology*, Gornictwo i Geologia, Politechnika Slaska Gliwice **6** (2001), 227-238.
20. URL:http://www.izzs.uns.ac.rs/images/stories/nastavni_materijal/savremene_metode_remedijacije/30_metoda_permeabilnih_reaktivnih_barijera_prb.pdf (7.6.2017.).
21. M. Manchester, A. McClintock, J. Senecal, *Design of an ex-situ permeable reactive barrier for the removal of arsenic in cambodian groundwater for irrigation purposes*, McGill University Faculty of Agriculture and Environmental Sciences Department of Bioresource Engineering St. Anne-de-Bellevue, Quebec (2009), 19-20.
22. J. Fronczyk, K. Garbulewski, *Selection of material suitable for permable reactive barriers in the vicinity of landfills*, Land. Reclam. **41** (2009) 3-9.
23. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, *Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša*, Sigurnost **55** (2013) 209-212.
24. URL:https://www.google.hr/search?q=structure+of+zeolite&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiIqrnayprUAhUCJ1AKHQw6CUQQ_AUIBigB&biw=1366&bih=692#imgrc=q_IbBnKZomphBM:&spf=1496249225931 (5.6.2017.).
25. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, *Zeoliti: svojstva, uporaba, istraživanje*, Kem. Ind. **43** (1994) 457-489.
26. URL:https://www.google.hr/search?q=zeolit+u+veterini&biw=1366&bih=653&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ_AUoAWoVChMI8b6T8bvlxwIVQdssCh0vnAi3#tbm=isch&q=zeolit+u+kozmetici&imgrc=an56QAZaSvxdmM%3A (5.6.2017.).
27. URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=22303 (4.6.2017.).

28. Z. Adamis, J. Fodor, R. B. Williams, *Enviromental health criteria for bentonite, kaolin and selected clay minerals*, World Health Organization, Geneva, (2005).
29. S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian, *A review of potencially low cost sorbents for heavy metals*, Wat. Res. **33** (1999) 2469-2479.
30. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Kadmij (5.6.2017).
31. URL: http://ww.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/page0298.pdf (5.6.2017.).
32. URL:https://zdravozdravo.blogspot.hr/2013/12/teski-metali.html (5.6.2017.).
33. M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, A. Daković and M. Kragović: *Uptake of cadmium ions from aqueous solution by natural and iron modified zeolite*. In: Proceedings of the 4th Slovenian-Croatian Symposium on Zeolites, T. Antonić Jelić, N. Vukojević Medvidović, N. Novak Tušar and J. Bronić (Eds.), Zagreb: Croatian Zeolite Association, 2011, 53-57.
34. M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, A. Daković, *Characterization and environmental application of iron modified zeolite from the Zlatokop deposit, Des. Wat. Treat.* **53** (2015) 3557-3569.