

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIMJENA MODIFICIRANOG PRIRODNOG ZEOLITA KAO  
MATERIJALA ZA *in situ* REMEDIJACIJU PODZEMNIH VODA  
ONEČIŠĆENIH OLOVOM I CINKOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**KRISTINA GAVRIĆ**

**Mat. br. 1051**

Split, rujan 2016.



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

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**PRIMJENA MODIFICIRANOG PRIRODNOG ZEOLITA KAO**  
**MATERIJALA ZA *in situ* REMEDIJACIJU PODZEMNIH VODA**  
**ONEČIŠĆENIH OLOVOM I CINKOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**KRISTINA GAVRIĆ**

**Mat. br. 1051**

Split, rujan 2016.

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**CHEMICAL ENGINEERING**

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

**BACHELOR THESIS**

**KRISTINA GAVRIĆ**

**Parent number: 1051**

Split, September 2016.

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

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: tehničke znanosti

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

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

Pomoć pri izradi: Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand

**PRIMJENA MODIFICIRANOG PRIRODNOG ZEOLITA KAO MATERIJALA ZA *in situ*  
REMEDIJACIJU PODZEMNIH VODA ONEČIŠĆENIH OLOVOM I CINKOM**

Kristina Gavrić, 1051

**Sažetak:**

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene modificiranog zeolita kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru (PRB) za vezanje olova i cinka iz vodenih otopina šaržnim postupkom. Uspoređeni su rezultati zasićivanja zeolita s ionima olova i cinka. Izračunati su koeficijenti raspodjele i koeficijenti zadržavanja iona olova i cinka na zeolitu koji pokazuju znatno veće vrijednosti za olovo u odnosu na cink. Stoga je i veća količina olova vezana na zeolitu u odnosu na cink. Također su uspoređeni rezultati desorpcije olova i cinka iz zasićenih modificiranih zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih  $pH_0$  vrijednosti. Desorpcija cinka i olova iz zasićenih uzoraka u području  $pH_0=4-9$  nije zapažena, a ravnotežni pH suspenzije pokazuje tendenciju neutralizacije. Dobiveni rezultati ukazuju da se modificirani prirodni zeolit može upotrijebiti kao materijal za *in situ* remedijaciju podzemnih voda onečišćenih cinkom i olovom.

**Ključne riječi:** permeabilna reaktivna barijera, olovo, cink, koeficijent raspodjele, koeficijent retardacije

**Rad sadrži:** 47 stranica, 19 slika, 2 tablice, 37 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 27.09.2016.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

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

**Scientific area: technical science**  
**Scientific field: Chemical engineering**

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

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

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

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

Kristina Gavrić, 1051

#### **Abstract:**

The paper investigates the possibility of application the modified natural zeolite as a material for permeable reactive barrier (PRB) for lead and zinc ions binding from aqueous solutions using batch process. Results of zeolite saturation with lead and zinc ions are compared. The distribution and retardation coefficients of lead and zinc ions onto zeolite are calculated, and the results show significantly higher value for lead compare to zinc. Thus, significantly higher amount of lead compare to zinc was removed on zeolite. Also, the results of desorption of zinc and lead from the saturated zeolite in ultrapure water of different initial pH values were compared. Results show that desorption of zinc and lead from saturated zeolite doesn't occur in ultrapure water of different initial  $pH_0$  value in range  $pH_0=4-9$ , and equilibrium pH value of suspension is showing a tendency to neutralization. These results indicate that modified natural zeolite can be used as a material for *in situ* remediation of groundwater polluted with lead and zinc.

**Keywords:** permeable reactive barrier, lead, zinc, distribution coefficient, retardation coefficient

**Thesis contains:** 47 pages, 19 figures, 2 tables, 37 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

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

**Defence date:** 27 September 2016.

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



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



*Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović na znanstvenim i stručnim savjetima, susretljivosti i ukazanom strpljenju tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Kristina Gavrić*

## ZADATAK

1. Usporediti rezultate zasićivanja modificiranog prirodnog zeolita s otopinom olova i cinka.
2. Izračunati i usporediti koeficijente raspodjele ( $K_d$ ) i koeficijente zadržavanja ( $R_d$ ) iona olova i cinka na zeolitu šaržnim postupkom.
3. Usporediti rezultate desorpcije olova iz olovom zasićenog modificiranog zeolita s rezultatima desorpcije cinka iz cinkom zasićenog modificiranog zeolita.
4. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti primjene modificiranog prirodnog zeolita za *in situ* remedijaciju podzemnih voda onečišćenih olovom i cinkom.

## SAŽETAK

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene modificiranog zeolita kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru (PRB) za vezanje olova i cinka iz vodenih otopina šaržnim postupkom. Uspoređeni su rezultati zasićivanja zeolita s ionima olova i cinka. Izračunati su koeficijenti raspodjele i koeficijenti zadržavanja iona olova i cinka na zeolitu koji pokazuju znatno veće vrijednosti za olovo u odnosu na cink. Stoga je i veća količina olova vezana na zeolitu u odnosu na cink. Također su uspoređeni rezultati desorpcije olova i cinka iz zasićenih modificiranih zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih  $pH_0$  vrijednosti. Desorpcija cinka i olova iz zasićenih uzoraka u području  $pH_0=4-9$  nije zapažena, a ravnotežni pH suspenzije pokazuje tendenciju neutralizacije. Dobiveni rezultati ukazuju da se modificirani prirodni zeolit može upotrijebiti kao materijal za *in situ* remedijaciju podzemnih voda onečišćenih cinkom i olovom.

## SUMMARY

The paper investigates the possibility of application the modified natural zeolite as a material for permeable reactive barrier (PRB) for lead and zinc ions binding from aqueous solutions using batch process. Results of zeolite saturation with lead and zinc ions are compared. The distribution and retardation coefficients of lead and zinc ions onto zeolite are calculated, and the results show significantly higher value for lead compare to zinc. Thus, significantly higher amount of lead compare to zinc was removed on zeolite. Also, the results of desorption of zinc and lead from the saturated zeolite in ultrapure water of different initial pH values were compared. Results show that desorption of zinc and lead from saturated zeolite doesn't occur in ultrapure water of different initial  $pH_0$  value in range  $pH_0=4-9$ , and equilibrium pH value of suspension is showing a tendency to neutralization. These results indicate that modified natural zeolite can be used as a material for *in situ* remediation of groundwater polluted with lead and zinc.

## SADRŽAJ

	Str.
<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	2
1.1. VODA I NJENO ZNAČENJE ZA ŽIVOT NA ZEMLJI	3
1.1.1. Ocjena stanja podzemnih voda	9
1.1.2. Izvori onečišćenja podzemnih voda	10
1.2. KRETANJE ŠTETNIH TVARI KROZ VODONOSNI SLOJ	11
1.3. METODE REMEDIJACIJE PODZEMNIH VODA	16
1.3.1. Metode remedijacije - <i>in situ</i>	16
1.3.2. Metode remedijacije – <i>ex situ</i>	17
1.4. REMEDIJACIJA PODZEMNIH VODA PRIMJENOM PERMEABILNE REAKTIVNE BARIJERE	18
1.4.1. Izvedbe permeabilnih reaktivnih barijera	19
1.5. MATERIJALI ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU	20
1.5.1. Gline	20
1.5.2. Zeoliti	21
1.6. TEŠKI METALI I NJIHOV UTJECAJ NA EKOSUSTAV	23
1.6.1. Olovo	23
1.6.2. Cink	24
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	26
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b>	28
3.1. USPOREDBA REZULTATA ZASIĆIVANJA ZEOLITA S OLOVOVIM I CINKOVIM IONIMA IZ VODENIH OTOPINA	29
3.2. USPOREDBA KOEFICIJENTA RASPODJELE I KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA	35
3.3. USPOREDBA DESORPCIJE OLOVA I CINKA ZASIĆENIH UZORAKA ZEOLITA U ULTRAČISTOJ VODI RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI	37
<b>4. ZAKLJUČAK</b>	42
<b>5. LITERATURA</b>	44

## UVOD

Iako voda prekriva 70% površine Zemlje, od ukupne količine vode na Zemlji, manje od 1% čini vodu dostupnu za uporabu. Voda u prirodi neprestano kruži u hidrološkom ciklusu pri čemu mijenja agregatna stanja (kruto, tekuće i plinovito)<sup>1</sup>. Nepochinjiv je i nezamjenjiv resurs ograničenih količina te je stoga potreba za zaštitom vodnih resursa od iznimne važnosti. Veliki problem predstavlja prisutnost aktivnih i potencijalnih onečišćivanja unutar pojedinih zaštićenih zona, čiju problematiku treba proučavati, te spriječiti ako je moguće. Postoji veliki broj dostupnih tehnologija za sanaciju onečišćenja u okolišu među kojima je od posebne važnosti primjena permeabilne reaktivne barijere (PRB) koju ubrajamo u pasivnu metodu za *in situ* remedijaciju onečišćenih voda. Ova tehnologija se temelji na postavljanju vodopropusnog materijala ispod površine, okomito na smjer onečišćene podzemne vode. Nakon prolaska onečišćene vode kroz barijeru, onečišćenja zaostaju na barijeri usljed procesa ionske izmjene, adsorpcije, kemijskog taloženja, oksidacije ili redukcije<sup>2</sup>.

U novije vrijeme istražuju se ekonomski prihvatljivi sorbenti, tzv. *low-cost* sorbenti kao zamjena za skupe komercijalne ionske izmjenjivače i sorbente. Kao *low-cost* sorbenti mogu poslužiti prirodni materijali kao što su gline i prirodni zeoliti. Među najučinkovitijim materijalima za remedijaciju voda onečišćenih teškim metalima pokazali su zeoliti, zahvaljujući brojnim svojim svojstvima kao što su ekološka prihvatljivost, široko i jednostavno područje primjene te iznimna sposobnosti sorpcije. Kako bi se povećala sorpcijska svojstva zeolita, znanstvenici su razvili različite metode površinske modifikacije od čega je često primjenjivana modifikacija sa željezovim(III) ionima<sup>3</sup>.

U ovom radu usporedili smo primjenu modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za *in situ* remedijaciju podzemnih voda onečišćenih olovom i cinkom.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. VODA I NJENO ZNAČENJE ZA ŽIVOT NA ZEMLJI

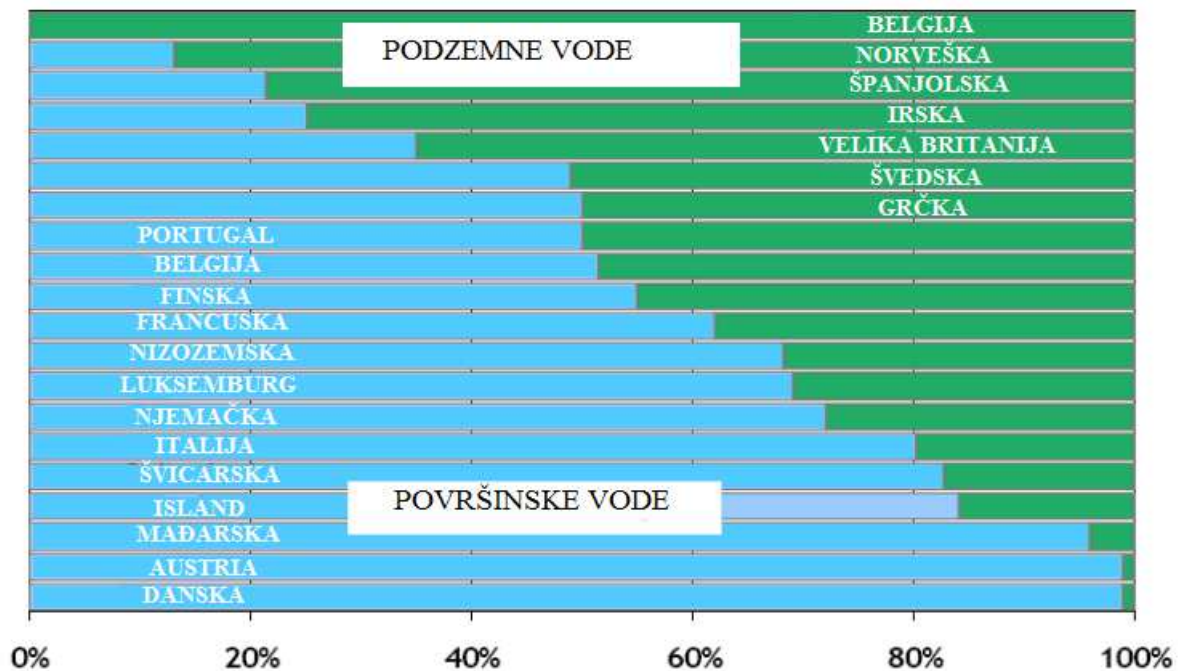
Voda je najrasprostranjenija tekućina na Zemlji i najvažnije polarno otapalo koje otapa razne tekućine, krute čestice i plinove. Bitan je sastojak živih bića i nužno je potrebna za život svih živih organizama. Osim za vodoopskrbu, voda se koristi i za navodnjavanje poljoprivrednih zemljišta, dobivanje energije te u raznim tehnološkim procesima kao sirovina ili pogonsko sredstvo. Voda čini više od dvije trećine ukupne Zemljine površine. Najjednostavnija podjela vode je podjela na slatku (rijeke, jezera) i slanu (mora, oceani). Karakteristična je po tome što u prirodi neprestano kruži kroz hidrološki ciklus. Površinska voda pod utjecajem Sunčeva zračenja neprestano isparava u atmosferu s površine mora i oceana, gdje se kondenzira (uz stvaranje kišnih ili snježnih oblaka) te se u obliku oborina (kiša, snijeg, rosa, inje i magla) vraća na Zemlju, pri čemu dio vode ponire do podzemnih voda, a dio ostaje na površini u obliku površinskih voda. Ukupna količina vode tijekom hidrološkog ciklusa ostaje nepromijenjena<sup>1</sup>. Osnovni procesi kruženja vode u hidrološkom ciklusu prikazani su na slici 1.1.



Slika 1.1. Hidrološki ciklus vode<sup>4</sup>.



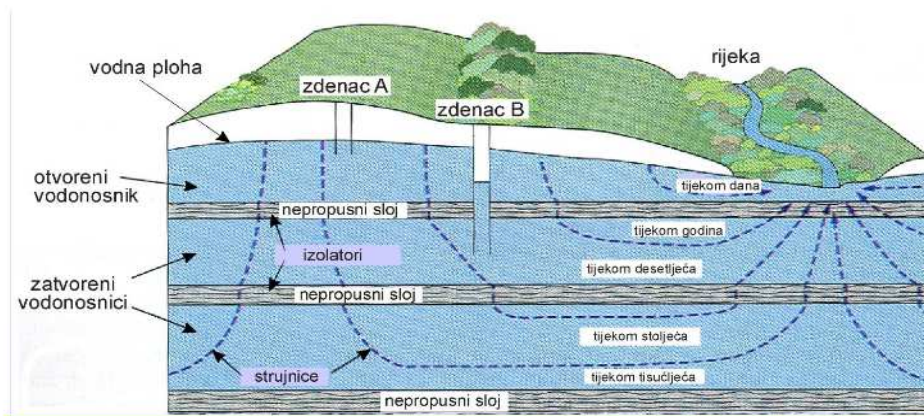
Podzemna voda je sva voda koja protječe kroz podzemlje ili se nalazi u podzemlju, u stijenama i tlu, a gubi se istjecanjem na površinu kroz izvore i procjeđivanje na dnu mora. Procjenjuje se da oko 30% slatke vode na Zemlji čini podzemne vode koje imaju bitnu ulogu za socijalni i gospodarski razvoj<sup>5,6</sup>. Udio podzemnih i površinskih voda u javnoj opskrbi Europe nije ravnomjerno raspoređen što možemo vidjeti na slici 1.2.



Slika 1.2. Udio podzemnih i površinskih voda u javnoj vodoopskrbi Europe<sup>6</sup>.

I podzemne i površinske vode se koriste za javnu vodoopskrbu. Da bi se podzemna voda mogla koristiti na ekonomski isplativ način, ona se mora nalaziti u vodonosnicima. To su stijenske formacije koje sadrže značajne količine vode. Mogu se prostirati na površini veličine od nekoliko pa do stotinu kilometara. Razlikujemo otvoreni i zatvoreni vodonosnik. Otvoreni vodonosnik je prema gore omeđen vodnom plohom, a s donje strane nepropusnim slojem, odnosno izolatorom. Brzo se obnavlja putem oborina i procjeđivanjem s površine, a obilježava ga značajno variranje nivoa vodne plohe, ovisno o količini oborina odnosno izmjeni sušnih i kišnih razdoblja. Zatvoreni vodonosnik omeđen je samo nepropusnim slojevima. Obnavlja se sporo procjeđivanjem vode kroz polupropusne i nepropusne slojeve i ne reagira na izmjenu kišnih i sušnih razdoblja zbog sporog kretanja podzemne vode<sup>7</sup>.

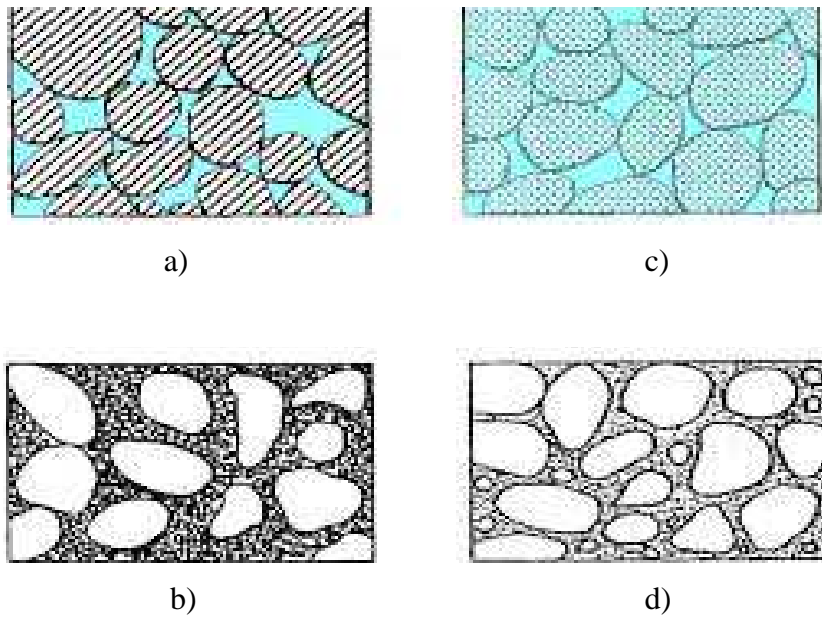
Zbog različitog područja obnavljanja, razina do koje će narasti voda u zdencu otvorenog vodonosnika je razina vodnog lica, dok razina do koje će narasti voda u zdencu zatvorenog vodonosnika je piezometarska razina. Na slici 1.3. prikazan je otvoreni i zatvoreni vodonosnik.



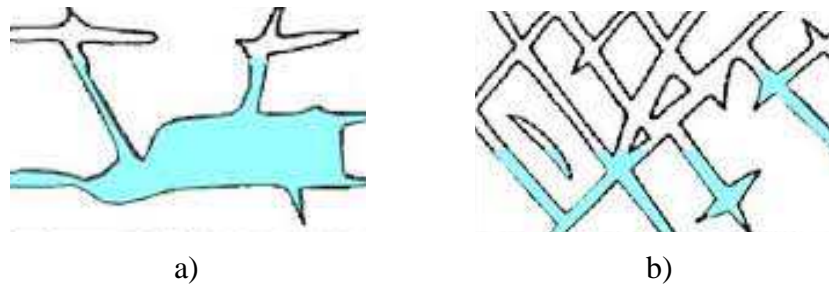
Slika 1.3. Otvoreni i zatvoreni vodonosnik<sup>7</sup>.

Širom Europe nalaze se raznoliki hidrogeološki ambijenti i tipovi vodonosnika koji obuhvaćaju krška područja s ili bez vanjskog dotoka, lapor i gline s lokalnim vodonosnicima izrađenima od vapnenca ili pijeska, prostrane vulkanske terene, raspadnut i svježi kristalasti fundament, priobalne vapnenačke formacije i otoke, konsolidirane sedimentne vodonosnike, itd. U Republici Hrvatskoj razlikujemo dva tipa vodonosnika:

- Međuzrnski vodonosnik - prevladava u panonskom djelu i karakterizira ga *međuzrnska ili primarna poroznost* karakteristična za klasične sedimentne stijene. U stijenama koje obilježava međuzrnska poroznost, voda ispunjava pore među zrnima, ponekad i unutar zrna (npr. kod sedimentnih stijena). Na slici 1.4. prikazane su vrste međuzrnske poroznosti.
- Kraški vodonosnik – sa sekundarnom pukotinskom poroznošću u području Dinarida, a kojeg karakterizira *sekundarna ili pukotinsko-disolucijska poroznost* karakteristična za sve guste i čvrste stijene netopljive u vodi. U stijenama koje obilježava sekundarna (pukotinska) poroznost voda ispunjava prostor među stijenama pukotina (npr. u vapnencima, dolomitima, magmatskim i metamorfnim stijenama). Na slici 1.5. prikazane su vrste pukotinske poroznosti<sup>7</sup>.



Slika 1.4. Međuzrnska poroznost; a) poroznost dobro sortiranog sedimenta; b) poroznost slabo sortiranog sedimenta; c) poroznost dobro sortiranog sedimenta s poroznim valuticama; d) poroznost dobro sortiranog sedimenta s vezivom među zrnima<sup>8,9</sup>.



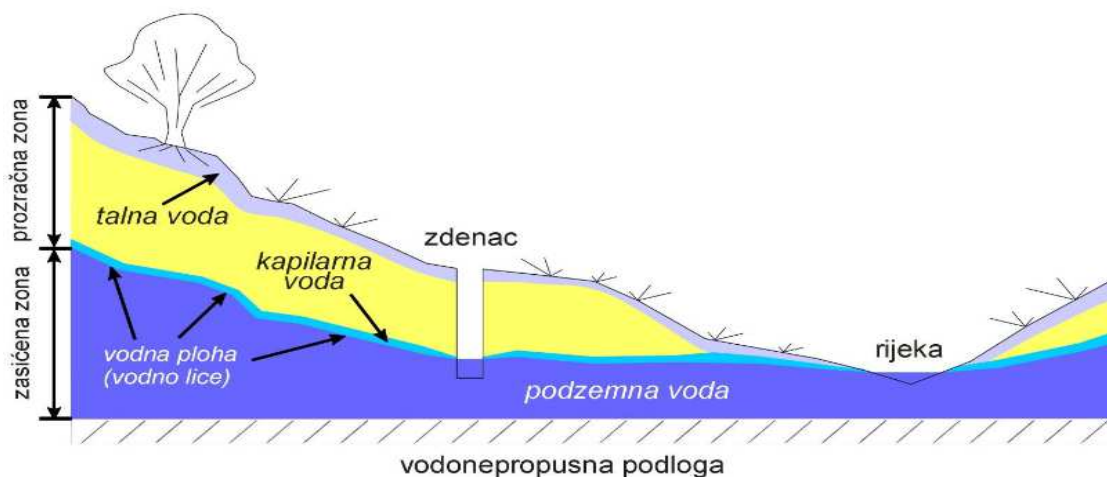
Slika 1.5. Poroznost kraškog vodonosnika: a) pukotinsko-disolucijska poroznost; b) pukotinska poroznost<sup>8,9</sup>.

Kod podzemnih voda razlikuju se različite zone i vrste vode, pa tako imamo:

- *Zasićenu zonu (zona saturacije)* koja se nalazi ispod vodne plohe u kojoj su sve pore i pukotine ispunjene vodom. Takva voda se naziva podzemna voda ili voda temeljnica čiju gornju granicu čini *vodna ploha ili vodno lice* (razina vode u zdencima ili bunarima)

- *Prozračna zona (zona aeracije)* je prostor ispod površine sve do vodne plohe. Kroz nju prolazi voda s površine koja napaja podzemnu vodu. Dio ostaje zadržan molekulskim i kapilarnim silama (*talna i kapilarna voda*).

Shematski prikaz načina pojavljivanja vode u podzemlju prikazan je na slici 1.6.



Slika 1.6. Shematski prikaz načina pojavljivanja vode u podzemlju<sup>7</sup>.

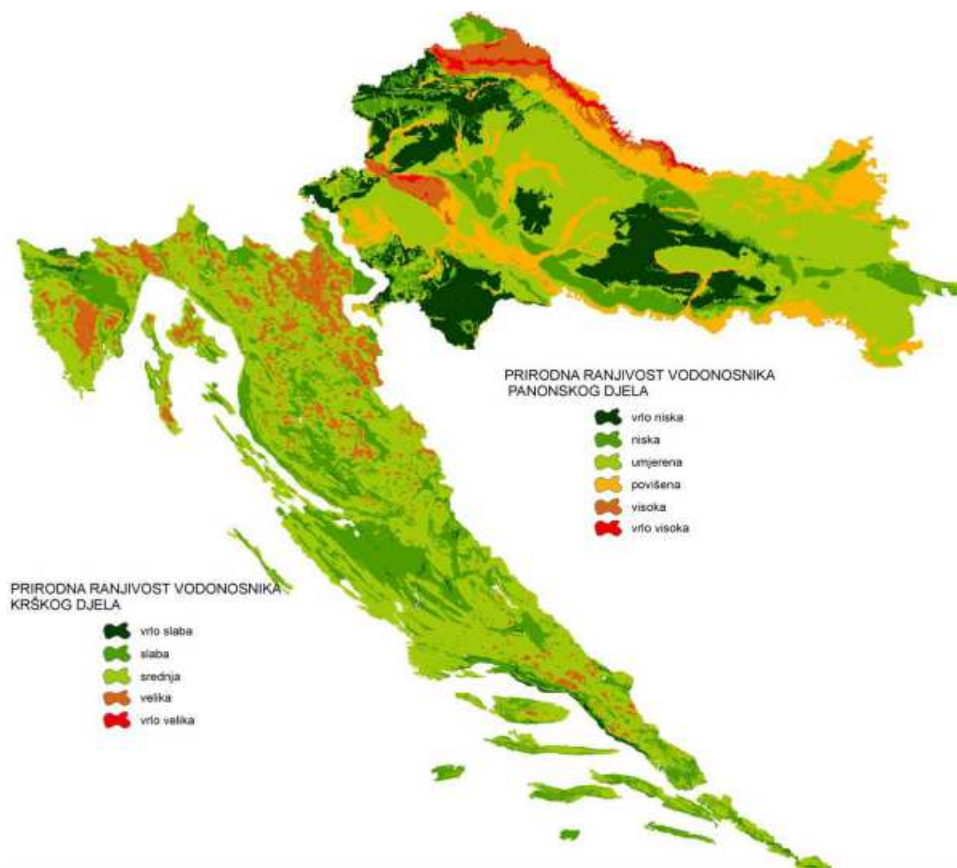
Svojstvo vodonosnika da ima različite karakteristike u različitim smjerovima naziva se anizotropnost, za razliku od svojstva izotropnosti vodonosnika kod kojeg su iste karakteristike u različitim smjerovima. Kod vodonosnih slojeva se pod anizotropijom obično podrazumijeva razlika u vrijednosti koeficijenta filtracije u horizontalnom i vertikalnom smjeru. Razlikujemo dvije vrste anizotropije:

- Anizotropija jednog sloja - posljedica taloženja čestica koje se talože obično tako da se dulja stranica čestice postavi horizontalno
- Anizotropija čitavog vodonosnika - izmjenjuju se slojevi različite vodopropusnosti

Poroznost podrazumijeva odnos volumena šupljina u uzorku tla prema ukupnom volumenu tla. Koristi se kod računanja količine vode koja se iscijedi (drenira) iz tla i kao takva se naziva *efektivna ili aktivna poroznost*. Ona je manja od geomehaničke jer se u prirodnim uvjetima iz uzorka tla ne iscijedi sva voda. Poroznost se koristi i kod računanja stvarne brzine vode obzirom da voda ne protječe kroz sve pore<sup>10,11</sup>.

Za shvaćanje ranjivosti podzemnih voda potrebno je razumijevanje prirodnih hidrogeoloških i geokemijskih procesa, te udruženih antropogenih utjecaja na resurs podzemnih voda. Prirodna ranjivost vodonosnog sloja je mjera koja pokazuje s kojom lakoćom voda ulazi u isti sloj i kreće se kroz njega. Ona ne ovisi o kemijskim

karakteristikama štetnih tvari, sustavu toka podzemnih voda nego o blizini izvora onečišćenja i njegovim karakteristikama te drugim čimbenicima koji povećavaju unos specifičnog onečišćenja u vodonosni sloj<sup>2</sup>. Prirodna ranjivost vodonosnika odvojeno je procijenjena za panonsko i krško područje Republike Hrvatske. U panonskom dijelu ranjivost je utemeljena na sedam hidrogeoloških parametara (dubina do podzemne vode, efektivna infiltracija oborina, obilježja zasićene i nezasićene zone vodonosnika, svojstva tla, hidraulička vodljivost vodonosnika, nagib topografske površine) te je područje podijeljeno u šest kategorija ranjivosti u rasponu od vrlo niske do vrlo visoke. Za ocjenu stupnja ranjivosti krških vodonosnika korištene su tri skupine hidrogeoloških parametara (geološka građa vodonosnika, stupanj okršenosti, nagib terena i količina oborina) te je područje krša u Hrvatskoj podijeljeno u pet kategorija ranjivosti u rasponu od vrlo slabe do vrlo velike<sup>12</sup>. Na slici 1.7. prikazana je podjela vodonosnika po ranjivosti u području Republike Hrvatske.



Slika 1.7. Karta prirodne ranjivosti vodonosnika na području Republike Hrvatske<sup>12</sup>.

### 1.1.1. Ocjena stanja podzemnih voda

Sastav i koncentracija mineralnih tvari otopljenih u podzemnoj vodi ovisi prije svega o stijenama kroz koje ta voda protječe (karbonati, fosfati, kloridi, jodidi, soli kalija, natrija i željeza). Osim toga treba uzeti u obzir i granulaciju krute faze, mogućnost ionske izmjene, selektivnost izmjene, brzinu strujanja vode, poroznost i propusnost. Na kemijski sastav podzemne vode utječe i organska tvar u tlu kroz koju voda prolazi, a koja potječe od raspadnutih biljnih i životinjskih organizama. Prema količini otopljene tvari vode dijelimo na slatke koje u jednoj litri imaju manje od 1 g suhog ostatka i mineralne koje u jednoj litri imaju više od 1 g suhog ostatka<sup>13,14</sup>.

Stanje podzemnih voda određuje se na temelju količinskog i kemijskog stanja tijela podzemnih voda. Praćenje kemijskog stanja podzemnih voda mora osigurati cjelovit i sveobuhvatan pregled stanja voda za svaki riječni slijev te utvrditi postojanje dugoročnih trendova u koncentraciji onečišćujućih tvari potaknutih ljudskim aktivnostima, te osigurati usklađenost s ciljevima zaštićenog područja. Podzemne vode će imati dobro kemijsko stanje ukoliko su zadovoljeni sljedeći kriteriji:

- koncentracije onečišćenja ne smiju biti veće od primjenjive granice standarda utvrđene drugim propisima čime se osigurava dobro opće stanje podzemne vode
- koncentracija onečišćenja ne smije biti takva da dovede do neispunjavanja ciljeva zaštite okoliša, čime se zasićuje ekosustav podzemnih voda
- koncentracije onečišćenja ne smiju pokazivati učinke prodora slane vode ili drugih prodora koji se mjere promjenama u električnoj vodljivosti čime se osigurava zaštita od prodora slane vode<sup>6</sup>.

Prema Uredbi o standardu kakvoće vode, elementi za ocjenu kemijskog stanja su električna vodljivost, otopljeni kisik i pH vrijednost kao općeniti parametri te nitrat, amonij i specifične onečišćujuće tvari. Elementi za ocjenu količinskog stanja su razina podzemne vode i izdašnost<sup>15</sup>. Podzemne vode će imati dobro količinsko stanje ako:

- raspoloživa zaliha podzemnih voda ne smije biti veća od dugoročnih prosječnih crpljenja
- razine i tokovi podzemnih voda dovoljni su za ispunjavanje ciljeva zaštite okoliša za povezane površinske vode i kopnene ekosustave ovisne o podzemnim vodama

- antropološke promjene smjera toka uslijed promjene razine vode ne dovode do prodora slane vode<sup>6,16</sup>.

### **1.1.2. Izvori onečišćenja podzemnih voda**

Onečišćenje i izdašnost podzemnih voda predstavlja bilo kakvo pogoršanje njihove prirodne kvalitete prouzrokovane prvenstveno antropogenim djelovanjem. Nemoguće ga je izbjeći, a najveće je tamo gdje su potrebe za vodom najveće<sup>16</sup>. Najčešći izvori onečišćenja podzemnih voda su:

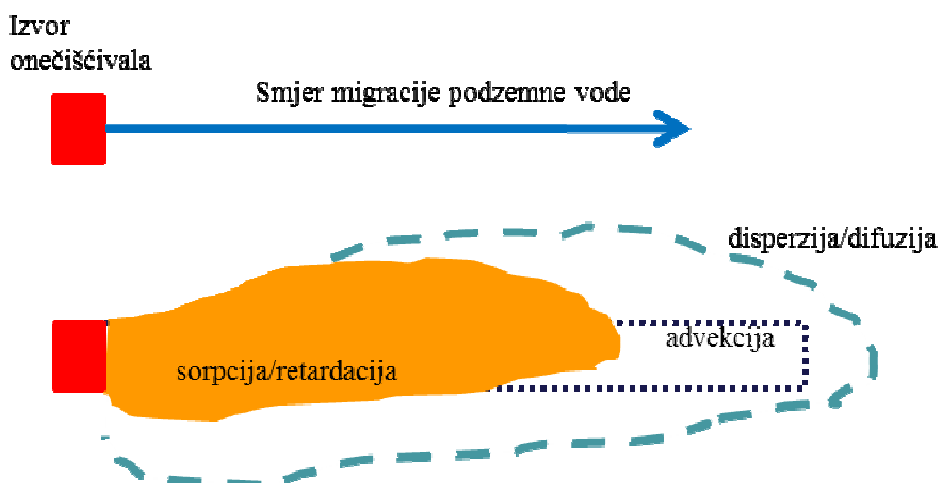
- Odlagališta otpada u kojima otopljene ili raspršene štetne tvari koje se nalaze na odlagalištu ulaze u podzemnu vodu procjeđivanjem vode kroz odlagalište.
- Poljoprivredne aktivnosti koje predstavljaju opasnost od onečišćenja pesticidima i herbicidima, nitratima i fosfatima iz gnojiva, a što može dovesti do smanjene koncentracije otopljenog kisika u vodi te nastanak štetnih plinova.
- Industrijske otpadne vode sadrže velike količine kiselina i lužina, organskih tvari, metala a njihovo ispuštanje u vodonosnik dovodi do zakiseljavanja te smanjenja bioraznolikosti.
- Indirektno onečišćenje podzemnih voda preko atmosfere pri kojem mnoge plinovite tvari reagiraju sa vlagom iz atmosfere, te tako stvaraju nove količine štetnih tvari koje dospjevaju s oborinama na tlo, infiltracijom poniru dublje u zemlju te onečišćuju podzemnu vodu.
- Kanalizacijski sustavi kojima onečišćenje ulazi izravno ili neizravno u podzemlje, pri čemu dolazi do filtracije i biološke degradacije u tlu (razne bakterije, virusi)<sup>1,13,17</sup>.

Štetne tvari dok prolaze kroz vodonosni sloj mogu se transformirati u manje štetne, kao i stvoriti nove koje su štetnije od polaznih, mogu prijeći u pokretljive tvari ili promijeniti početne tvari u druge produkte. Stoga je poznavanje putanje kretanja podzemnih voda bitno za praćenje kretanja štetnih tvari i njihov protok kroz vodonosni sloj.



## 1.2. KRETANJE ŠTETNIH TVARI KROZ VODONOSNI SLOJ

Kretanje štetnih tvari podrazumijeva zakonitosti premještanja štetnih tvari kroz pore u tlu, pri čemu se u obzir uzimaju fizičke, kemijske, biokemijske, bakteriološke, radiološke i druge izmjene samih štetnih tvari, tla i podzemnih voda, uzrokovane uslijed procesa uzajamnog djelovanja krute i tekuće faze, praćene određenim fenomenima. Taj uzajamni odnos očituje se preko procesa koji je prate i koji određuju stupanj onečišćenja u vremenu i prostoru. Najvažniji od njih su advekcija, disperzija, molekulska difuzija. Uz navedene procese, na kretanje tvari podzemnim vodama mogu utjecati i sorpcijski procesi poput ionske izmjene ili kemijskog taloženja, radioaktivnog raspadanja i niz drugih fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa<sup>2</sup>. Ovdje ćemo spomenuti samo sorpcijske procese s obzirom da su nam oni od interesa. Slikovit prikaz migracije oblaka onečišćavala kroz anizotropni vodonosni sloj prikazan je na slici 1.8.



Slika 1.8. Slikovit prikaz migracije oblaka onečišćavala uslijed procesa sorpcije/retardacije, advekcije te disperzije i difuzije<sup>18</sup>.

### Advekcija

Advekcija je proces kretanja štetne tvari uslijed kretanja podzemne vode. Ona direktno ovisi o brzini kretanja podzemne vode i time predstavlja i glavni mehanizam koji omogućava kretanje štetne tvari u zasićenoj zoni. Nije ovisna o fizičko-kemijskim karakteristikama same štetne tvari već kao kretanje čestica vode, ovisi najviše o



koeficijentu filtracije, efektivnoj poroznosti i hidrauličkom gradijentu<sup>2</sup>. Stvarna brzina kretanja štetne tvari kroz vodonosni sloj može se izračunati iz Darcyveve jednadžbe:

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

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<sup>3</sup>/h
- A – površina protjecajnog presjeka, m<sup>2</sup>
- ε – efektivna poroznost<sup>11</sup>.

Udaljenost na koju će neka nereaktivna štetna tvar migrirati kroz vodonosni sloj advekcijom izračunava se prema:

$$L = u \cdot t \quad (1-2)$$

gdje je:

- L – udaljenost, m
- t – vrijeme, h.

### **Disperzija**

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, najvećim dijelom o poroznosti, dok je neovisna o karakteristikama štetne tvari. Ona prouzrokuje uzdužno, okomito i dijagonalno širenje zagađenja a krajnji rezultat je smanjenje koncentracije štetne tvari. 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<sup>2</sup>.

## Molekulska difuzija

Difuzija je kretanje štetne tvari uslijed razlike u koncentracijama pri čemu dolazi do difuzije iz zone veće koncentracije u zonu manje koncentracije. Ovaj proces ima manji značaj u odnosu na advekciju i disperziju, osim u slabo propusnim slojevima s malim brzinama kretanja podzemne vode.

Difuzija ovisi o kemijskim karakteristikama štetne tvari i karakteristikama vodonosnika (poroznosti). Nije ovisna o kretanju podzemne vode jer se događa kod relativnog mirovanja ukoliko postoji dovoljna razlika u koncentraciji.

Proces difuzije opisan je Fickovim zakonom koji opisuje fluks („flux“) štetne tvari i dan je izrazom:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (1-3)$$

gdje je:

F – fluks štetne tvari, kg/m<sup>2</sup>s

D – koeficijent molekularne difuzije promatrane tvari u podzemnoj vodi, m<sup>2</sup> s

dC/dx – promjena koncentracija promatrane tvari, kg m<sup>3</sup>.

## Sorpcija

Sorpcija je skup reakcija između poroznog materijala vodonosnika i štetne tvari. Sorpcija može biti ograničena samo na fizički kontakt tvari (*adsorpcija*) ili povezana s kemijskom reakcijom (*kemisorpcija*). Sorbirana štetna tvar ne mijenja svoj kemijski sastav i njena ukupna masa ostaje nepromijenjena. Kada dođe do promjena uvjeta u fazi fluida koji struji kroz vodonosnik, sorbirana štetna tvar može napustiti sorbent i nastaviti se kretati s podzemnom vodom<sup>2</sup>.

Efekt sorpcije kvantitativno se izražava preko *koeficijenta zadržavanja* ( $R_d$ ) i *koeficijenta raspodjele* ( $K_d$ ).

*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:

$$K_d = \frac{C_s}{C_l} = \left( \frac{C_o - C_e}{C_e} \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (1-4)$$

gdje je:

$K_d$  – koeficijent raspodjele, l/g

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

$C_1$  – koncentracija zagađujuće tvari rastvorene u tekućoj fazi, mg/l

$c_o$  – početna koncentracija, mg/l

$c_e$  – ravnotežna koncentracija, mg/l

$V$  – volumen, l

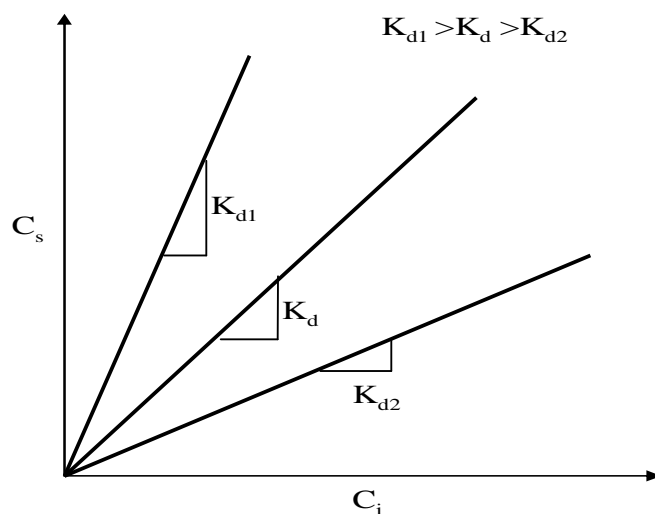
$m$  – masa, g.

Što je veća vrijednost  $K_d$ , veći je stupanj sorpcije manje štetne tvari i time je manje dostupna vodenoj fazi, stoga je manja vjerojatnost da će štetna tvar nastaviti kretanje kroz vodonosni sloj. Vrijednost  $K_d$  je ovisna o koncentraciji štetne tvari i s porastom koncentracije  $K_d$  opada. A to ukazuje da će biti manje vjerojatno potpuna remedijacija vodonosnog sloja. Neke vrijednosti koeficijenta raspodjele dane su u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Vrijednosti koeficijenta raspodjele<sup>19</sup>.

ŠTETNA TVAR	$K_d$ , L/g
atrazin	1,6
bromacil	0,7
DBCP	1,3
DDT	2400
lindan	13
forati	6,6

U slučaju linearne adsorpcijske izoterme  $C_s=K_d \cdot C_i$ , a što se može prikazati grafički kao na slici 1.9. Ukoliko je nagib pravca strmiji to ukazuje da je štetna tvar jače vezana, a ako je nagib izoterme manji to ukazuje da je štetna tvar slabije vezana.



Slika 1.9. Grafiči prikaz adsorpcijske izoterme i koeficijenta raspodjele<sup>19</sup>.

*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:

$$R_d = \left(1 + \frac{\rho}{\varepsilon} \cdot K_d \cdot 1000\right) \quad (1-5)$$

gdje je:

$R_d$  – koeficijent zadržavanja

$\rho$  – gustoća vodonosnog sloja koja uključuje čvrste čestice, pore i fluid,  $\text{g/cm}^3$

$\varepsilon$  – poroznost sloja.

Iz navedenog izraza vidljivo je da što je veći  $\rho$ , veći je  $R_d$ . Također što je veći  $K_d$  veći je  $R_d$ . Sa smanjenom poroznosti raste koeficijent zadržavanja  $R_d$ .

Onečišćene podzemne vode na svom putu uslijed navedenih procesa mijenjaju svoj sastav. Vodonosnik je za većinu tvari prirodni filter, u kojem se uz male brzine kretanja podzemnom vodom osigurava dugo vrijeme napredovanja tvari prisutnih u podzemnim vodama. Pri tome neke tvari nestaju iz vode djelomično ili potpuno, dok druge povećavaju svoju koncentraciju ili nastaju kao rezultat otapanja soli iz stijena, pa je stoga nužna remedijacija podzemnih voda. Razvoj industrije i stabilnih spojeva predstavlja nove izazove za remedijaciju podzemnih voda.

### 1.3. METODE REMEDIJACIJE PODZEMNIH VODA

Metode remedijacije za cilj imaju pročistiti podzemne vode i tlo. Mogu se izvoditi na samom izvoru onečišćenja i kao takve, u praksi su poznate kao *in situ* metode. S druge strane, crpljenje podzemnih voda i njihovo prenošenje na udaljenija mjesta od izvora onečišćenja podrazumijeva primjenu *ex situ* metoda<sup>2</sup>. U praksi se češće primjenjuju *in situ* metode jer su jednostavnije za izvođenje i znatno jeftinije.

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

Metode remedijacije *in situ* podrazumijevaju dekontaminaciju podzemnih voda na izvoru onečišćenja. Do danas su korištene sljedeće metode remedijacije *in situ*:

- Pumpanje i tretiranje (*engl. Pump & Treat*) nije potpuno *in situ* metoda, jer se onečišćena podzemna voda pumpa i kasnije tretira na površini terena. No, može se smatrati *in situ* metodom zbog izravnog odstranjivanja štetnih tvari na mjestu onečišćenja.
- Ekstrakcija plinovitih tvari iz tla (*engl. Soil vapor extraction, SVI*) je metoda kojom se ekstrahirane štetne tvari iz tla izvlače u isparljivom obliku. Svi SVI sustavi su projektirani tako da odstranjuju one štetne tvari koje imaju tendenciju lakog isparavanja.
- Zračno raspršivanje i bioraspršivanje (*engl. Air sparging and Biosparging*). Kod zračnog raspršivanja koristi se zrak koji se injektira i raspršuje ispod nivoa onečišćene podzemne vode, a kod bioraspršivanja, injektirani zrak ili kisik koriste mikroorganizmi za biorazgradnju organskih onečišćenja.
- Zračno uklanjanje isparljivih zagađujućih tvari u bunaru (*engl. In-well Vapour Stripping*) je metoda kojom se zrak utiskuje u bunar, raspršivanjem diže zagađene podzemne vode u bunaru i osigurava dodatni dotok podzemnih voda u bunar. Kada se u podzemnoj vodi nalaze otopljeni isparljivi organski spojevi, ona prelaze iz vode u zračne mjehuriće koji se dižu i skupljaju na vrhu bunara i na kraju se ekstrahiraju pomoću vakuuma na površinu.
- Bioventilacija (*engl. Bioventing*) potiče prirodnu *in situ* biodegradaciju organskih štetnih tvari u zemljištu. To je proces ozračivanja hidrogeološkog sloja, radi stimulacije bioloških aktivnosti i promoviranja bioremedijacije.

- Ispiranje tla (*engl. Soil Flushing*) je proces odstranjivanja zagađujućih tvari 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.
- Metoda ispiranja/skidanja vrelom vodom ili parom (*engl. Hot water or steam flushing/stripping*) je metoda kojom se isparljive i poluisparljive štetne tvari prevodi u plin, te se kontrolira njihova mobilnost.
- Metoda permeabilnih reaktivnih barijera (*engl. Permeabile reactive barrier, PRB*) je metoda koja podrazumijeva postavljanje vodopropusne barijere ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode, s ciljem uklanjanja štetnih tvari iz onečišćene podzemne vode u barijeri.
- Kemijska oksidacija na mjestu (*engl. In situ chemical oxidation*) je proces ubacivanja oksidansa u onečišćenu zonu, s ciljem potpune mineralizacije i/ili transformacije štetne tvari u manje štetne u podzemnoj vodi.

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

Metode remedijacije *ex situ* podrazumijevaju ispušavanje podzemnih voda te je stoga izbor metode ograničen. Najčešće se radi o klasičnim metodama obrade otpadne vode<sup>2</sup>.

Osnovne metode *ex situ* remedijacije su:

- Filtracija (*engl. Filtration*) – podrazumijeva odvajanje tekuće od krute faze.
- Ionska izmjena (*engl. Ion exchange*) – predstavlja izmjenu iona ionskim izmjenjivačima.
- Taloženje (*engl. Precipitation*) – je metoda kojom se dodatkom taložnog sredstva odvaja kruta od tekuće faze, dok u krutoj fazi zaostaje štetna tvar.
- Bioreaktori (*engl. Bioreactors*) – obrada podzemne vode u bioreaktorima.
- Uklanjanje štetne tvari zračnim raspršivanjem – je slična *in situ* metodi zračnog raspršivanja.
- Adsorpcija tekuće faze na aktivnom ugljenu (*engl. Liquid phase carbon*) – je metoda kojom se vrši adsorpcija štetne tvari na ugljenu.

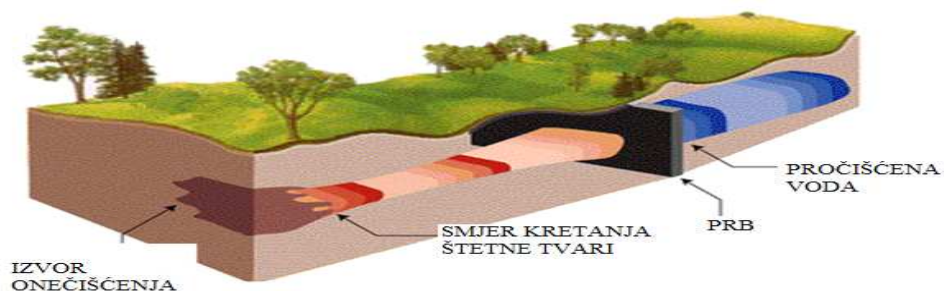
- Oksidacija UV zračenjem (*engl. UV Oxidation*) – proces uklanjanja štetnih tvari oksidacijom UV zrakama.
- Prirodno smanjenje (*engl. Natural attenuation*) – podrazumijeva razne fizičke, kemijske ili biološke procese koji bez ljudske intervencije dovode do smanjenja zagađenja u podzemnim vodama.

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

Permeabilna reaktivna barijera (PRB) predstavlja pregradu, izgrađenu okomito na smjer protjecanja podzemne vode ispod površine terena u zemlji, koja se koristi za pasivnu remedijaciju onečišćenog tla i podzemnih voda. Barijera je vodopropusna, odnosno izrađena je od materijala sa sitnim zrnima i poroznošću koja omogućava podzemnoj vodi da protječe kroz nju, bez ometanja njenog prirodnog toka<sup>2</sup>. Remedijacija podzemnih voda primjenom PRB-a odvija se kroz tri osnovna kemijska procesa:

- Sorpcija - štetna tvar se sorbira na površini zrna materijala kojom je ispunjena barijera
- Kemijsko taloženje - štetna tvar otopljena u podzemnoj vodi prevodi se u talog koji ostaje zdrobljen u barijeri
- Degradacija - razgradnja štetne tvari u oblik neškodljiv za okoliš<sup>20</sup>.

Na slici 1.10. slikovito je prikazana *in situ* remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere (PRB).



Slika 1.10. Slikoviti prikaz metode *in situ* remedijacije primjenom permeabilne reaktivne barijere (PRB)<sup>21</sup>.

Ovisno o vrsti štetne tvari, njejoj koncentraciji i stupnju onečišćenja, te o vrsti procesa koji će se odvijati unutar permeabilnog reaktivnog zida, bira se materijal kojim će se on puniti. S obzirom na navedene kemijske procese barijere nazivamo sorpcijske, taložne i degradacijske. Prednosti korištenja permeabilne reaktivne barijere u odnosu na druge *in situ* metode:

- ekonomičan i brz proces
- sposobnost tretiranja različitih vrsta zagađenja
- jeftini i lako dostupni materijali koji se koriste kao reaktivni mediji
- smanjena potreba za radnom snagom, utroškom energije s obzirom na pasivnost rada PRB
- nema potrebe za postavljanjem različitih objekata i radnih jedinica iznad površine, što nam omogućava korištenje površine iznad PRB za druge namjene.

Nedostaci:

- stalna kontrola pH vrijednosti jer povećanje pH vrijednosti može smanjiti brzinu rada i efikasnost
- dubina i dužina barijere
- biološka aktivnost ograničava korištenje PRB
- raspoloživi barijerni materijal može biti inertan prema pojedinim vrstama onečišćavala<sup>22</sup>.

#### **1.4.1. Izvedbe permeabilnih reaktivnih barijera**

Permeabilne reaktivne barijere koje se primjenjuju u praksi dijele se na:

- Nепrekidne PRB
- Barijere tipa „lijevak i kapija“

Neprekidna PRB ima mali utjecaj na prirodne uvjete toka podzemnih voda u tom mjestu. Voda ovom barijerom prolazi djelovanjem gravitacije. Idealna neprekidna PRB se zbog sigurnosti izrađuje do dubine koja premašuje horizontalnu i vertikalnu razinu štetne tvari, a cijelom je dubinom ispunjena reaktivnim materijalom. Iskopani rovovi ispunjeni granulama željeza su najčešće i najjednostavnije neprekidne PRB. Uz sve navedeno poželjno je da barijera dopre do nepropusne podloge, kako bi spriječili kretanje štetne tvari ispod barijere.



Barijera tipa „lijevak i kapija“ radi tako da slabo propusne ili nepropusne pregrade „lijevka“ usmjeravaju onečišćene podzemne vode prema permeabilnoj tretmanskoj zoni. Nepropusni se slojevi grade od složenih ploča, zidova od zemljano-betonskog ili zemljano-cementnog mulja ili drugog nepropusnog materijala koji se preventivno postavljaju do nepropusne podloge kako bi se spriječilo prodiranje i kretanje štetne tvari ispod i oko „kapije“. Površina poprečnog presjeka „vrata“ puno je manja od poprečnog presjeka „lijevka“, pa je stoga brzina podzemnih voda u području vrata veća. S obzirom na to permeabilnost reaktivnog materijala u zoni „vrata“ mora biti veća ili jednaka od one u području vodonosnog sloja poroznih stijena, kako bi se smanjilo ograničenje toka. Uz sve to treba osigurati dobar kontakt ili vrijeme zadržavanja štetne tvari s reaktivnim materijalom. Izbor materijala kojim se barijera puni ovisi o tipu onečišćenja, odnosno o samoj vrsti onečišćujuće tvari<sup>2</sup>.

## **1.5. MATERIJALI ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU**

Reaktivni materijali u barijeri zadržavaju štetne kemijske tvari ili ih pretvaraju u manje opasne tvari. Izbor materijala kojim se barijera puni ovisi o tipu onečišćujuće tvari koja se želi ukloniti<sup>23</sup>. „Low-cost sorbenti“ su ekonomski dostupni materijali koji su sposobni da na sebe vežu onečišćenja iz podzemnih voda. Sorbent je „*low cost*“ ako se zahtjeva mali stupanj obrade, ako je prisutan u prirodi ili je sporedni produkt ili otpadni materijal iz druge industrije. Najčešće korišteni sorbensi su: materijali bogati taninom, lignin, hitin, biomasa, zeolit, glina, mahovina, pijesak obložen željezovim oksidom, modificirana vuna i pamuk, itd. A ovdje ćemo nešto više reći o zeolitima i glinama.

### **1.5.1. Gline**

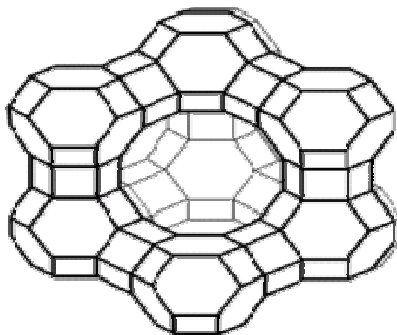
Glina je sediment vrlo sitnih-koloidnih čestica, sastavljen od različitih minerala, među kojima prevladava kaolin. Nalazi se u prirodi u primarnim i sekundarnim nalazištima. Primarna nalazišta su u dubini zemljine kore i tu nalazimo čistu neonečišćenu glinu. Ona se naziva porculanska glina ili kaolin (bijela zemlja). Sekundarna nalazišta su ona gdje je glina s puno primjesa, zemlje, šljunka i sl. Gline su alumosilikati, koje mogu, ako su čiste, predstavljati izvanredan materijal za industrijske potrebe. Sa druge strane za građevinare predstavljaju, veoma nepogodno tlo za gradnju,

zbog osobine da ne propuštaju vodu. Glina je vrlo rasprostranjeni sediment koji se sastoji od minerala glina i raznih primjesa. Među mineralima glina najvažniji su kaolinit, montmorilonit, a od sporednih sastojaka možemo spomeniti zrnca kvasca, cirkona, apatita i dr. Prema mineralnom sastavu, razlikujemo sljedeće vrste glina:

- kaolinitiske ili vatrostalne gline, koje su pretežno izgrađene od kaolinita. Često nastaju i kao produkti raspadanja na mjestu, u neposrednoj blizini matične stijene (obično granita). Upotrebljavaju se u industriji porculana, elektroporculana, te u ljevačkoj industriji. Po svojoj strukturi kaolinitiske gline se sastoje od jednog sloja oktaedra i jednog sloja tetraedra povezanih vodikovim vezama.
- montmorionitske gline, izgrađene su pretežno od montmorionita. Imaju izraženu sposobnost bubrenja i apsorpcije organskih materijala<sup>23</sup>. Koriste se u industriji fine keramike, tekstilnoj industriji, ljevačkoj industriji, industriji šećera, itd. Po svojoj strukturi sastoje se od tri sloja u kojem je oktaedar smješten u sendviču tetraedra.

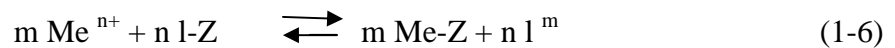
### 1.5.2. Zeoliti

Zeoliti su alumosilikatni minerali jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. Primarne strukturne jedinice,  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedri, mogu se posložiti u pravilne strukture u neograničenom broju kombinacija, povezivanjem preko zajedničkih kisikovih atoma u veće strukturne jedinice, čijim prostornim povezivanjem nastaju poliedri, a njihovom kombinacijom nastaju prostorno-mrežaste strukture zeolita<sup>24,25</sup>. Na slici 1.11. shematski je prikazana prostorna struktura zeolita.



Slika 1.11. Prostorna mrežna struktura zeolita<sup>26</sup>.

Struktura zeolita se razlikuje od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Za razliku od drugih poroznih materijala, zeoliti su karakterizirani određenom raspodjelom, oblikom i veličinom pora, šupljina i kanala. Njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita. Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija sa trovalentnim aluminijem. Nastali negativni naboj kompenzira se protonskih izmjenjivih kationa  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , a koji omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača. Ionska izmjena je proces međusobne izmjene iona između zeolitnog izmjenjivača, kao krute faze i otopine elektrolita, kao tekuće faze<sup>27,28</sup>. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati sljedećom jednačinom:



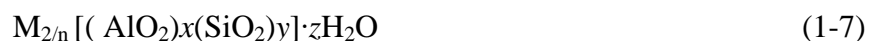
gdje je:

$\text{Me}^{n+}$  - metalni kation valencije n

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

Z - matrica zeolita.

Zeoliti imaju opću formulu oblika<sup>29</sup>:



gdje je:

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

n- valencija kationa M

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

Proces ionske izmjene je reverzibilan i praćen je stvaranjem slabih van der Waalsovih veza između zeolita i metalnog iona. Kada kao ionski izmjenjivač koristimo prirodni zeolit potrebno je još poznavati i njegov kapacitet, afinitet izmjene i selektivnost.

Kapacitet izmjene je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označava količinu protuiona koju izmjenjivač može izmjeniti po jedinici svoje mase ili volumena (mmol/g). Razlikujemo *ukupni (teorijski)* i *radni (korisni) kapacitet*. *Ukupni kapacitet* označava ukupnu količinu iona koja se teorijski može izmjeniti po jedinici mase ili

volumena izmjenjivača, a *radni kapacitet* je dio ukupnog kapaciteta i označava mjeru stvarno iskoristivog kapaciteta u provedbi izmjene<sup>29</sup>.

Afinitet izmjene je sposobnost zeolita da izmjenjuje ione, a ovisi o njegovoj kristalnoj strukturi, smještaju i jakosti veze hidratiziranih izmjenjivih kationa, odnosno njihovoj pokretljivosti.

Selektivnost je svojstvo prema kojem zeolit iz otopine veže različitom jačinom, različite ione, a ovisi o tipu zeolita, prirodi izmjenjivih kationa (valencija, veličina, naboj, koncentracija), omjeru Si/Al i temperaturi.

Kristalna struktura zeolita, veličina i udio pora razlog su da prirodni zeolitni minerali imaju sposobnost adsorpcije i ionske izmjene. U novije vrijeme se sve više provodi modifikacija zeolita u cilju poboljšanja njihovih adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava. Do danas su razvijena dva osnovna načina modifikacije zeolita: tribomehanička aktivacija i kemijska modifikacija.

Tribomehanička aktivacija zeolita je postupak usitnjavanja u mikro i nano čestice. Uslijed tribomehaničke obrade dolazi do termofizičkih i energetskih promjena svojstava materijala, kao i do promjene granulometrijskog sastava materijala<sup>30</sup>. Kemijska modifikacija zeolita provodi se u cilju poboljšanja sorpcijskih svojstva (adsorpcija, ionska izmjena) i proširenja njihove primjene. Modifikacije se izvode s površinski aktivnim tvarima, kao i anorganskim solima<sup>31</sup>.

## **1.6. TEŠKI METALI I NJIHOV UTJECAJ NA EKOSUSTAV**

Zagađenost teškim metalima prisutna je svugdje, u tlima i otpadnim tokovima mnogih industrija, što predstavlja opasnost za podzemne i površinske vode. Teški metali nisu biorazgradljivi te se akumuliraju u živim organizmima, izazivajući tako teška oboljenja i poremećaje<sup>32</sup>. Među njima posebno su opasni olovo, bakar, cink.

### **1.6.1. Olovo**

Olovo je kemijski element koji je dobio ime od latinske riječi *plumbum* što znači tekuće srebro. Najvažnija ruda mu je galenit ili olovni sjajnik PbS, dok su manje važne ceruzit (PbCO<sub>3</sub>) i anglezit (PbSO<sub>4</sub>). U rudama se vrlo često pojavljuje s cinkom. Radi dobivanja olova ruda se prži da prijeđe u oksid koji se potom reducira ugljenom.

To je jedan od najraširenijih onečišćujućih materijala koji raznovrsnim putevima i načinima dospijeva u podzemne vode. Olovo se izlaže visokom stupnju adsorpcije na glinama i glinastim materijalima, a samo mali dio olova se ispire.

Olovo pripada skupini teških metala, vrlo je toksičan i djeluje na mnoge organe. Olovo i njegove soli su otrovni ako se unesu u organizam. Trovanju su izloženi radnici u naftnoj industriji, ljevaonicama, u proizvodnji olovnih akumulatora, boja, keramike i stakla jer dolaze u doticaj s prašinom i parama koje sadrže olovo i njegove spojeve. Njegovo otrovno djelovanje temelji se na selektivnom i ireverzibilnom zadržavanju u živčanim stanicama gdje utječe na bilancu energije i prijenos živčanih impulsa. Simptomi kroničnog trovanja olovom su slabost, opstipacija (nemogućnost ispražnjivanja crijeva), grčevi u želudcu, anemija i leukemija (sistemski otrov), psihički poremećaji ili paraliza<sup>33</sup>.

### 1.6.2. Cink

Cink je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol *Zn*. U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju. Najčešće se dobiva iz sulfidne rude sfalerita ( $ZnS$ ) prženjem i karbonata smitsonita ( $ZnCO_3$ ) žarenjem, te iz industrijskih cinčanih otpadaka. U spojevima je najčešće dvovalentan. Cink i njegovi spojevi su otrovni, no bez cinka život nije moguć jer se on nalazi u mnogim enzimima važnima za život, odnosno on je jedan od esencijalnih elemenata koji je prijeko potreban za rast i razvoj.

Fiziološke funkcije koje ovise o cinku su: rast i dioba stanica, spolno sazrijevanje, reprodukcija, prilagodba na tamu, zacjeljivanje rana, a uključen je i u imunološki sustav. Osim toga sudjeluje u metabolizmu nekih vitamina, osjetilnim funkcijama okusa i mirisa te za rad mozga. Deficit se javlja kod ljudi koji se nepravilno hrane ili imaju poremećaj u izlučivanju. Simptomi su: poremećaj u rastu, dijareja, anoreksija, smanjena spermatogeneza, psihološki poremećaj, itd. Mnogi cinkovi spojevi upotrebljavaju se u velikoj mjeri u tehnici i medicini. Za radnike koji rade u sektoru obojenih metala ili ljevaonicama posebno oboljenje koje može nastupiti kod njih naziva se „cinkova groznica“, karakteristična po stvaranju velike količine bjeličastih para cinkova oksida koje su prisutne u obliku aerosola koje radnici udišu.

Najveći postotak ukupnog cinka u onečišćenom zemljištu vezan je za okside željeza i mangana. Cink se dobro adsorbira od strane karbonatnih glina ili hidroksida. Rijeke i druge površinske vode kao recipijenti takvih otpadnih voda sadrže brojne kemijske elemente i njihov štetan utjecaj odražava se na procese samopročišćavanja pomoću mikroorganizama<sup>34</sup>.

## **2.EKSPERIMENTALNI DIO**

Eksperimentalni dio rada obuhvaća usporedbu rezultata istraživanja objavljenih u završnom radu pod nazivom „Desorpcija cinka iz cinkom zasićenog kemijski modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti“<sup>22</sup>, s rezultatima istraživanja objavljenih u završnom radu pod nazivom „Desorpcija olova iz zasićenog Fe(III)- modificiranog zeolita (FeZ) u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti“<sup>25</sup>.

Eksperimentalni dio završnog rada „Desorpcija cinka iz cinkom zasićenog kemijski modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti“ se odnosio na pripremu modificiranog zeolita i njegovo zasićivanje s otopinom cinka početne koncentracije od  $c_o(\text{Zn})=8,727$  mmol/l šaržnim postupkom, te ispitivanje desorpcije cinka iz cinkom zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 3,18 do 9,22. Proces desorpcije praćen je preko određivanja pH vrijednosti i koncentracije cinka u tekućoj fazi.

Eksperimentalni dio završnog rada „Desorpcija olova iz olovom zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različite početne pH vrijednosti je proveden pri istim uvjetima ali sa drugim metalnim ionom, olovom. Eksperimentalni dio se odnosio na pripremu modificiranog zeolita i njegovo zasićivanje s otopinom olova početne koncentracije  $c_o(\text{Pb})=10,619$  mmol/l šaržnim postupkom, te ispitivanje desorpcije olova iz olovom zasićenog modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 3,00 do 9,04. Proces desorpcije je praćen preko određivanja pH vrijednosti i koncentracije olova u tekućoj fazi.

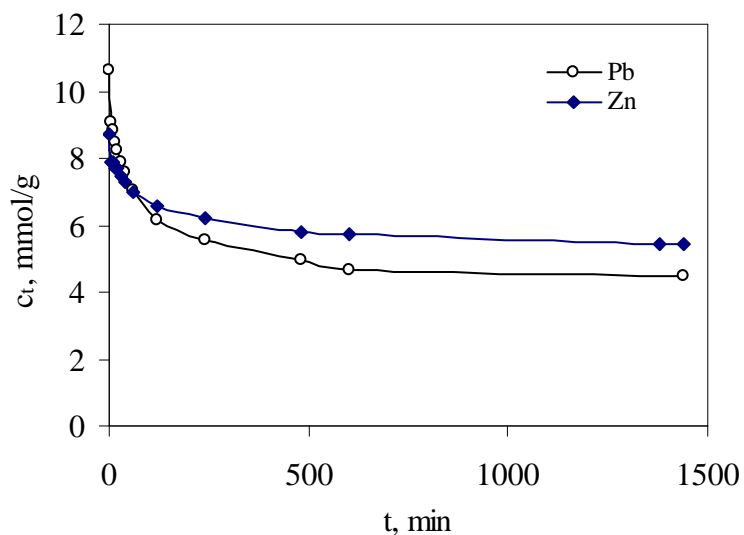
U svrhu izračuna koeficijenta zadržavanja, korišteni su podaci za gustoću i poroznost zeolita preuzeti iz literature<sup>35</sup>. Gustoća sloja zeolita iznosi  $\rho=0,699$  g/cm<sup>3</sup>, a poroznost sloja zeolita  $\epsilon=0,693$ .



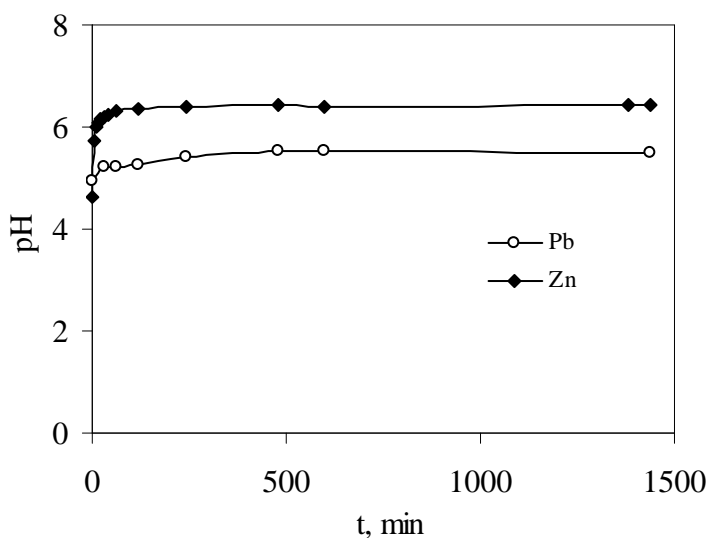
### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. USPOREDBA REZULTATA ZASIĆIVANJA ZEOLITA S OLOVOVIM I CINKOVIM IONIMA IZ VODENIH OTOPINA

Uspoređeni su rezultati zasićivanja modificiranog zeolita s otopinom olova i cinka šaržnim postupkom<sup>22,25</sup>. Na slici 3.1. grafički su uspoređene zaostale koncentracije olova i cinka u otopini i pH vrijednosti suspenzije tijekom zasićivanja uzorka zeolita.



a)



b)

Slika 3.1. Grafički prikaz vremenskog praćenja: a) zaostale koncentracije olova i cinka u otopini, b) pH vrijednosti suspenzije tijekom zasićivanja zeolita. Napomena: Rezultati s cinkovim ionima su uzeti iz literature<sup>22</sup>.

Rezultati pokazuju da u kontaktu zeolita s otopinom olovovih i cinkovih iona dolazi do smanjenja koncentracije olova i cinka u suspenziji. Veći pad u koncentraciji događa se u otopini olovovih iona gdje koncentracija pada sa početne vrijednosti od 10,619 mmol/l na vrijednost od 4,364 mmol/l, dok u slučaju otopine cinka koncentracija pada s vrijednosti 8,727 mmol/l na vrijednost 5,46 mmol/l. To ukazuje da se olovo bolje vezuje na zeolit u odnosu na cink. Međutim, zaostale koncentracije olova i cinka u otopini značajno odstupaju od maksimalno dozvoljenih vrijednosti za ispušt u kanalizacijski sustav propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/2013. To ukazuje da u praktičnoj primjeni treba raditi s mnogo manjim početnim koncentracijama metalnih iona u otopini, ili provesti višestupanjski šaržni postupak kojim će se koncentracije smanjiti ispod maksimalno dopuštenih.

Tijekom procesa vezanja olova i cinka na zeolit, dolazi do porasta pH vrijednosti suspenzije. Kod olova je zabilježen porast pH vrijednosti s 4,93 na 5,53, dok se u slučaju cinka pH vrijednosti kreću od početne 4,62 do 6,44. Porast pH vrijednosti može dovesti do taloženja hidroksida prema reakcijama:



a odgovarajuće konstante produkta topljivosti pri 25°C su:

$$K_{\text{pt}} \text{Pb}(\text{OH})_2 = 10^{-15,43} \quad (3-3)$$

$$K_{\text{pt}} \text{Zn}(\text{OH})_2 = 10^{-16,91 \text{ } 22,36} \quad (3-4)$$

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

$$[\text{Me}]_t = [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeOH}^+] + [\text{Me}(\text{OH})_2^0] + [\text{Me}(\text{OH})_3^-] + [\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (3-5)$$

Ove metalne specije imaju značajan utjecaj na učinkovitost zasićivanja zeolita i mehanizam vezanja iona metala na zeolit. Raspodjela specija metalnih iona izračunata je iz konstanti stabilnosti, iz kojih je vidljivo da za ispitivane eksperimentalne udjele je u otopinama dominantna specija  $\text{Me}^{2+}$  (>99%), odnosno za cink  $\text{Zn}^{2+}$  a za olovo  $\text{Pb}^{2+}$ .

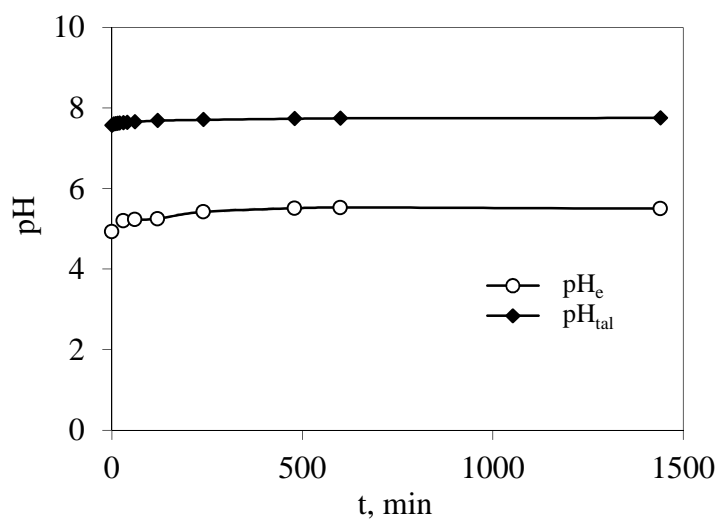
Tijekom procesa vezanja cinkovih i olovovih iona na zeolit, pri različitim pH vrijednostima može doći do taloženja njihovih hidroksida, te se iz jednadžbe (3-5) može izračunati pH vrijednost pri kojoj bi došlo do taloženja:

$$\text{pH}_{\text{tal}} = 14 - \log \sqrt{\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_{\text{pt}}\text{Pb}(\text{OH})_2}} \quad (3-6)$$

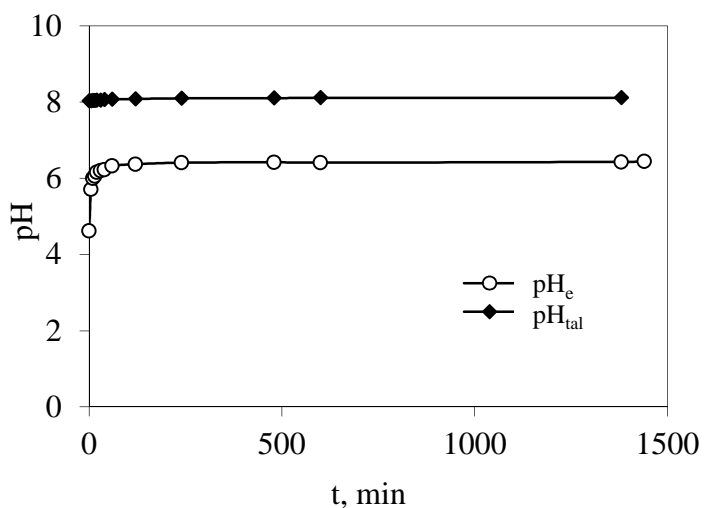
$$\text{pH}_{\text{tal}} = 14 - \log \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{K_{\text{pt}}\text{Zn}(\text{OH})_2}} \quad (3-7)$$

Te su pH vrijednosti izračunate za početnu koncentraciju cinkovih i olovovih iona, te za koncentracije iona zaostalih u otopini, nakon vezanja na zeolit. Na slici 3.2. uspoređene su  $\text{pH}_{\text{tal}}$  s pH vrijednostima eksperimentalno određenim u filtratu tijekom procesa zasićivanja.

Kako je izračunata taložna pH vrijednost veća od eksperimentano određene, to ukazuje da tijekom procesa vezanja metalnih iona na zeolit nije došlo do taloženja te da je za njihovo uklanjanje iz otopine odgovorna ionska izmjena i adsorpcija.



a)



b)

Slika 3.2. Usporedba  $\text{pH}_{\text{tal}}$  s pH vrijednostima eksperimentalno određenim u filtratu tijekom procesa zasićivanja za otopinu: a) Pb, b) Zn. Napomena: Rezultati s cinkovim ionima su uzeti iz literature<sup>22</sup>.

Na temelju rezultata zaostalih koncentracija olova u tekućoj fazi izračunate su količine vezanog olova po jedinici mase zeolita ( $q_t$ ), te udjel vezanja ( $\alpha_t$ ) tijekom procesa zasićivanja zeolita (Tablica 3.1.), prema jednadžbama:

$$q_t = (c_o - c_t) \cdot \frac{V}{m}, \text{ mmol/g} \quad (3-8)$$

$$\alpha_t = \frac{(c_o - c_t)}{c_o} \quad (3-9)$$

gdje je:

$q_t$  – količina vezanog olova u vremenu  $t$  po 1 gramu zeolita, mmol Pb/g

$\alpha_t$  – udjel vezanja olova u vremenu  $t$

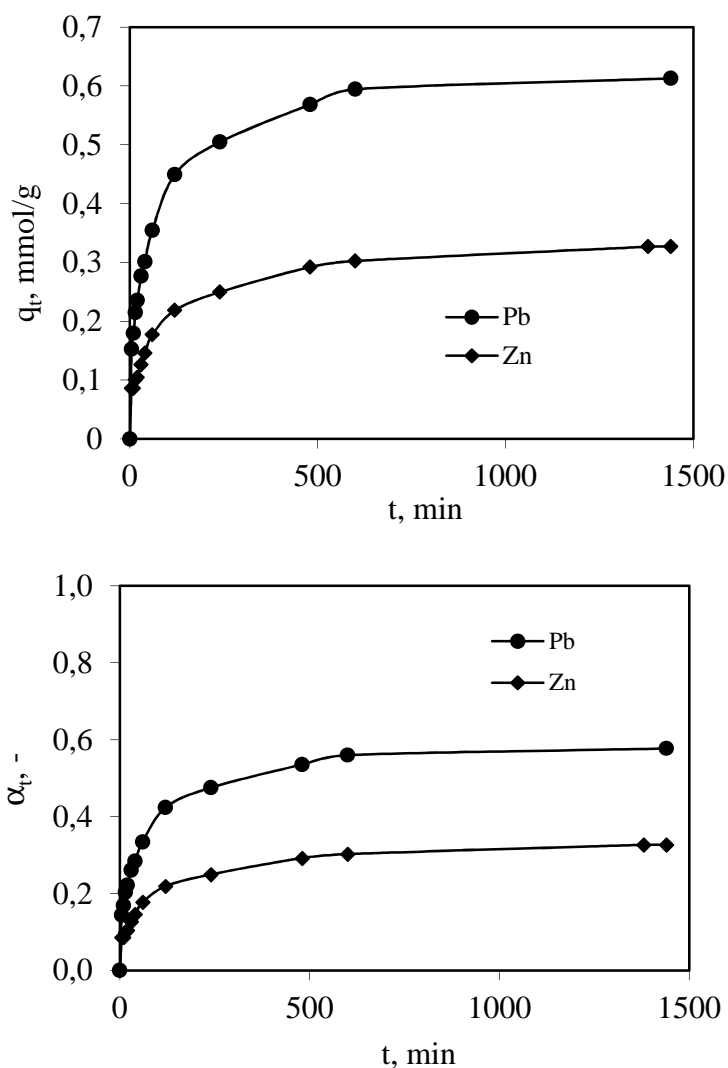
$c_o$  – početna koncentracija olova u otopini, mmol/l

$c_t$  – koncentracija olova u vremenu  $t$ , mmol/l

$V$  – volumen otopine, l

$m$  – masa zeolita, g.

Izračunate količine vezanog olova po jedinici mase zeolita  $q_t$  i udjel vezanja  $\alpha_t$  grafički su prikazane na slici 3.3. Radi usporedbe, na istoj slici su prikazani i rezultati zasićivanja zeolita s cinkovim ionima.

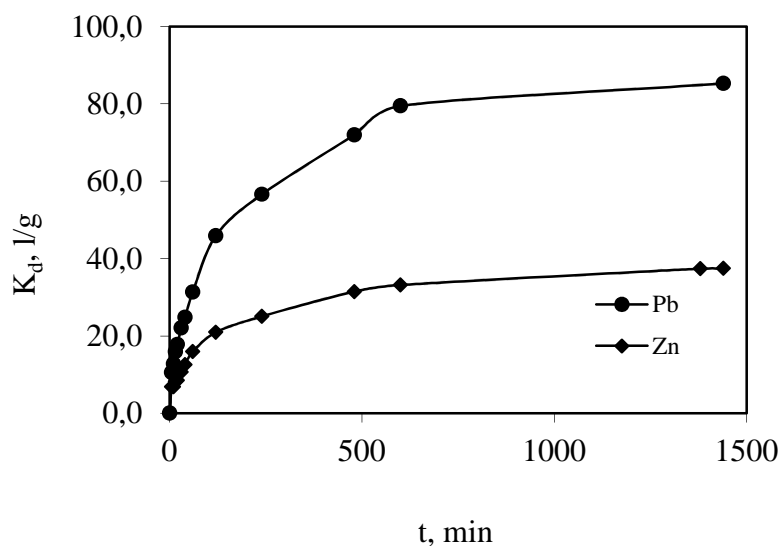


Slika 3.3. Grafički prikazi količine vezanog olova i cinka po gramu zeolita  $q_t$  i udjela vezanja  $\alpha_t$  tijekom zasićivanja zeolita. *Napomena: Rezultati s cinkovim ionima su uzeti iz literature<sup>22</sup>.*

Količina vezanog olova  $q_t$  naglo raste do 600 minuta, nakon čega se uspostavlja ravnoteža. U slučaju cinka,  $q_t$  i  $\alpha_t$  naglo rastu do 250 minuta, nakon čega je porast zanemariv. Kada se vrijednosti  $q_t$  značajno ne mijenjaju s vremenom, to nam omogućuje određivanje radnog ili iskoristivog kapaciteta zeolita prema metalnom ionu,  $q_i$ . Iskoristivi kapacitet vezanja olova na zeolitu iznosi  $q_i = 0,626$  mmol Cu/g zeolita, odnosno cinka  $q_i = 0,374$  mmol Zn/g zeolita. Udjel vezanja pokazuje da je na zeolitu vezano 58,9% ( $\alpha_t=0,589$ ) olovovih iona iz otopine početne koncentracije 10,619 mmol/l, dok se u slučaju cinka na zeolitu vezalo oko 37,4% ( $\alpha_t=0,37$ ) cinkovih iona iz otopine početne koncentracije 8,727 mmol/l.

### 3.2. USPOREDBA KOEFICIJENTA RASPODJELE I KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA

Vrijednosti koeficijenta raspodjele,  $K_d$  i koeficijenta zadržavanja,  $R_d$  se u praksi vrlo često primjenjuju za kvantitativno izražavanje učinka sorpcije. Koeficijent raspodjele primjenjuje se kao mjera aktiviteta zeolita prema ionima, a označava omjer koncentracije nekog iona u zeolitu i u otopini. Što je veći  $K_d$  metal je manje dostupan vodenoj fazi te je stoga manja vjerojatnost da će nastaviti kretanje kroz vodonosni sloj. Što je koeficijent raspodjele veći, to je veća količina iona vezana na zeolitu. Koeficijent raspodjele zeolita prema ionima olova i cinka je izračunat prema jednadžbi (1-4), a dobiveni rezultati su prikazani grafički u ovisnosti o vremenu na slici 3.4.



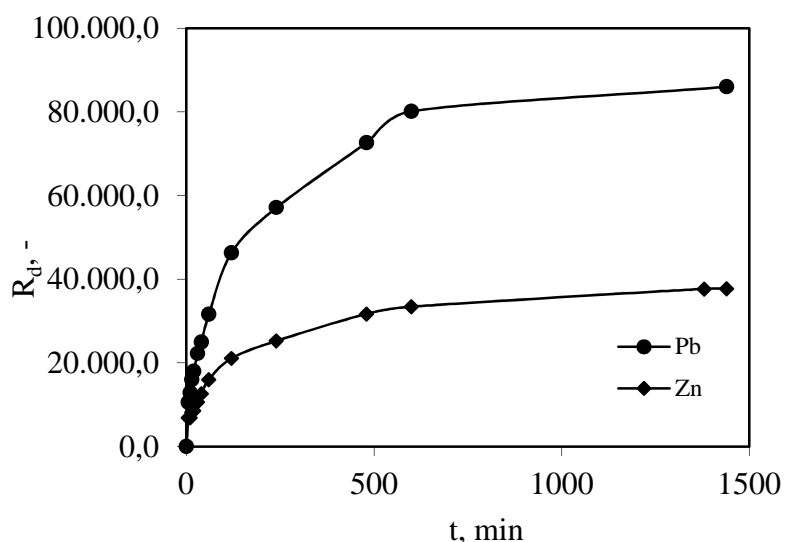
Slika 3.4. Grafički prikaz vremenske promjene koeficijenta raspodjele iona olova i cinka prema zeolitu.

Na slici se uočava nagli porast koeficijenta raspodjele do vrijednosti 80 l/g kod olova, dok kod cinka vrijednost naglo raste do 25 l/g, nakon čega je kod oba metalna iona porast  $K_d$  vrijednosti neznatan. Vrijednosti  $K_d$  ukazuju da zeolit ima značajno izraženiju sklonost prema olovu u odnosu na cink, te je stoga i veća količina olova vezana na zeolitu u odnosu na cink.

Koeficijent zadržavanja je mjera kašnjenja neke tvari u odnosu na konvektivni tok podzemne vode. To je bezdimenzijska veličina koja pokazuje koliko je puta brzina kretanja štetne tvari otopljene u vodi manja od brzine kretanja vode. Njegova vrijednost



direktno je proporcionalna koeficijentu raspodjele  $K_d$  i gustoći zeolita, a obrnuto je proporcionalna poroznosti zeolita. Koeficijent zadržavanja izračunat je za olovo i cink prema jednadžbi (1-5). U tu svrhu korišteni su rezultati gustoće i poroznosti zeolita<sup>35</sup>, a dobivene vrijednosti koeficijenta zadržavanja u ovisnosti o vremenu prikazane su na slici 3.5.



Slika 3.5. Grafički prikaz vremenskog praćenja promjene koeficijenta zadržavanja olova i cinka na zeolitu.

Na slici 3.5. se uočava velika razlika u vrijednosti  $R_d$  olova i cinka na zeolitu, odnosno slika pokazuje veću mjeru kašnjenja iona cinka u odnosu na olovo. Velike razlike u vrijednosti  $R_d$  su direktno povezane s vrijednosti  $K_d$ . One su posljedica različite selektivnosti zeolita prema olovu i cinku, a koja je određena veličinom hidratiziranog ionskog radijusa, entalpije hidratacije, elektronegativnosti te eksperimentalnih uvjeta i načina izvedbe procesa. Poznato je da veći stupanj hidratacije iona uzrokuje veći hidratizirani ionski radijus koji inhibira pokretljivost iona u odnosu na druge manje hidratizirane katione. Ion s manjom entalpijom hidratacije i većom elektronegativnosti imati će lakšu dostupnost sorbentu. Izvedba procesa može biti šaržnim postupkom ili postupkom u koloni, a svaki od njih može utjecati na selektivnost, a time i na vrijednosti  $R_d$  i  $K_d$ . U tablici 3.1. uspoređene su vrijednosti navedenih karakterističnih parametara metalnih iona koji utječu na selektivnost.

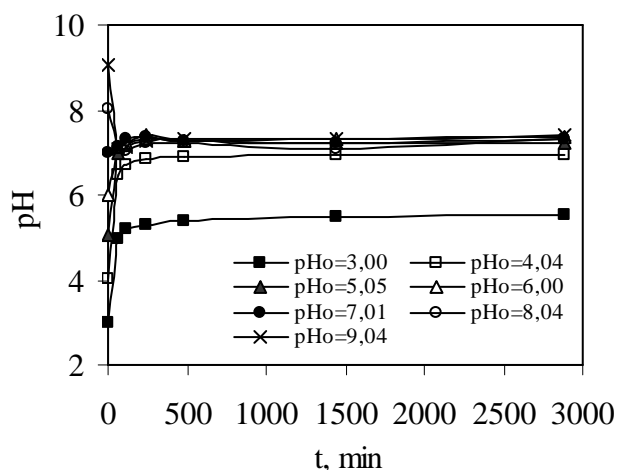
Tablica 3.1. Karakteristični parametri metalnih iona <sup>37</sup>.

Metalni ion	Ionski radijus (ppm)	Hidratizirani radijus (ppm)	Elektronegativnost	Entalpija hidratacije (kJ/mol)
Zn <sup>2+</sup>	88	430	1,65	-2044
Pb <sup>2+</sup>	133	401	2,33	-1480

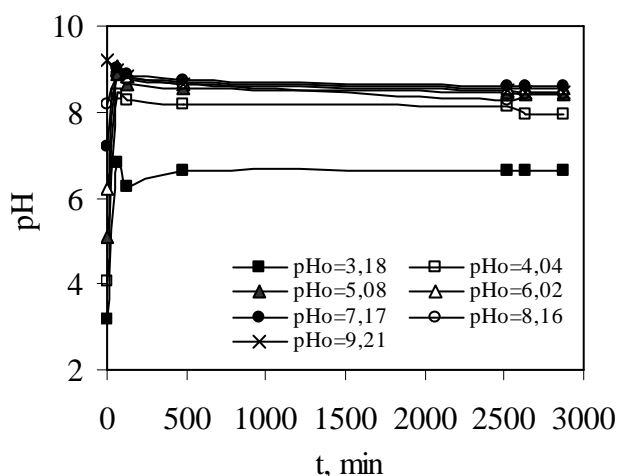
Temeljem vrijednosti parametara prikazanih u tablici 3.1. za ispitivane eksperimentalne uvijete, zeolit pokazuje značajju veću selektivnost prema olovu u odnosu na cink.

### **3.3. USPOREDBA DESORPCIJE OLOVA I CINKA IZ ZASIĆENIH UZORAKA ZEOLITA U ULTRAČISTOJ VODI RAZLIČITIH POČETNIH pH VRIJEDNOSTI**

Uspoređeni su rezultati desorpcije olova i cinka iz zasićenih uzoraka zeolita i provedeni u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti. Proces desorpcije praćen je preko određivanja pH vrijednosti, a koncentracija kationa u otopini određeni su nakon desorpcije. Na slici 3.6. uspoređeni su rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom desorpcije olova i cinka iz zasićenih uzoraka zeolita.



a)



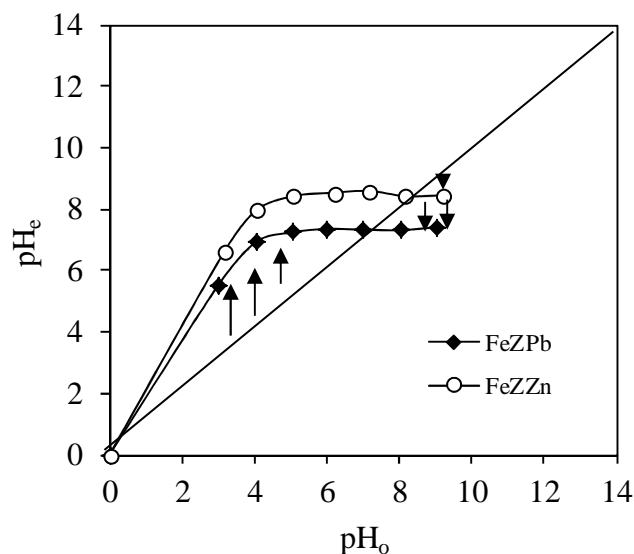
b)

Slika 3.6. Promjena pH vrijednosti tijekom procesa desorpcije: a) uzorka olovom zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti; b) uzorka cinkom zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti. *Napomena: Rezultati s cinkovim ionima su uzeti iz literature<sup>22</sup>.*

Na slici 3.6. a) uočava se nagli porast pH vrijednosti do  $\text{pH} \sim 7$  u sustavima olovom zasićeni zeolit-ultračista voda različitih  $\text{pH}_0$  vrijednosti u rasponu 3,00-7,01. Kod sustava s  $\text{pH}_0=3,00$ , taj porast je manje izražen te se postiže konačan  $\text{pH}=5,49$ . Kod sustava s  $\text{pH}_0=8,04$  i  $\text{pH}_0=9,04$ , uočava se lagani pad pH vrijednosti do  $\text{pH}=7,35$ .

Na slici 3.6. b) uočava se nagli porast pH vrijednosti do  $pH \approx 8-8,4$  u sustavima uzorak cinkom zasićeni zeolit-ultračista voda različitih početnih pH vrijednosti u rasponu 4-8. Kod sustava s početnim  $pH=3$ , taj porast je manje izražen, te postiže konačni  $pH=6,64$ . Kod sustava s početnim  $pH=9$ , uočava se lagani pad pH vrijednosti na  $pH=8,44$ .

Rast i pad pH vrijednosti tijekom desorpcije olova i cinka posljedica je interakcija u sustavu zasićenog zeolita-ultračista voda, pri čemu izmijenjivi kationi odlaze u otopinu i uzrokuju neutralizaciju ravnotežne pH vrijednosti nakon desorpcije. To ukazuje da vremenska promjena pH vrijednosti, kako iz kiselog, tako i blago-lužnatog područja, kod oba uzorka zasićenog zeolita pokazuju tendenciju neutralizacije ravnotežne pH vrijednosti tijekom desorpcije, kao što je prikazano na slici 3.6. Tendencija neutralizacije suspenzije ukazuje na puferske sposobnosti zeolita te njegovu prihvatljivost za primjenu u širokom području pH vrijednosti. Ovaj efekt neutralizacije vrlo je bitan kod primjene zeolita kao permeabilne reaktivne barijere.



Slika 3.7. Grafički prikaz tendencije neutralizacije ravnotežne pH vrijednosti suspenzije tijekom desorpcije iona cinka i olova iz zasićenih uzorka u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti.

Na temelju eksperimentalnih rezultata koncentracije olova u filtratu nakon desorpcije olovom zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih  $pH_o$  vrijednosti

izračunate su količine desorbiranog olova,  $q_{\text{des}}$  te udjel desorpcije,  $\alpha_{\text{des}}$  prema sljedećim jednadžbama:

$$q_{\text{des}} = c_{\text{des}} \cdot \frac{V}{m}, \text{ mmol/g} \quad (3-10)$$

$$\alpha_{\text{des}} = \frac{q_{\text{des}}}{q_i} \cdot 100, \% \quad (3-11)$$

gdje je:

$q_{\text{des}}$  – količina desorbiranog olova po jedinici mase zeolita, mmol/g

$c_{\text{des}}$  – koncentracija olova u suspenziji nakon desorpcije, mmol/L

$q_i$  – iskoristivi kapacitet, mmol/g

$\alpha_{\text{des}}$  – udjel desorpcije

Rezultati količine desorbiranog olova i cinka po jedinici mase zeolita,  $q_{\text{des}}$  i udjel desorpcije,  $\alpha_{\text{des}}$  su izračunati <sup>22,25</sup>. Temeljem dobivenih rezultata, te poznate vrijednosti iskoristivog kapaciteta,  $q_i$ , za olovo i cink, količina zaostalih olovovih i cinkovih iona na zasićenom zeolitu nakon desorpcije u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti, izračunata je prema sljedećim jednadžbama:

$$q(\text{Pb})_z = q_i (\text{Pb}) - q(\text{Pb})_{\text{des}} \quad (3-12)$$

$$q(\text{Zn})_z = q_i (\text{Zn}) - q(\text{Zn})_{\text{des}} \quad (3-13)$$

gdje je:

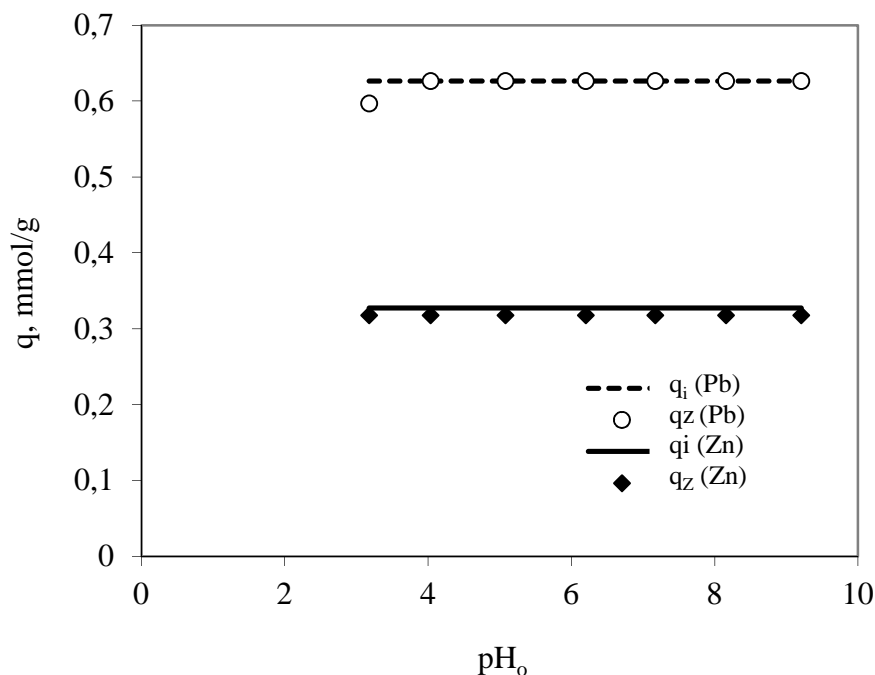
$q_i (\text{Pb})$  – iskoristivi kapacitet zeolita prema olovu, mmol/g

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

$q_i (\text{Zn})$  – iskoristivi kapacitet zeolita prema cinku, mmol/g

$q_{\text{des}} (\text{Zn})$  – količina desorbiranog cinka u otopini, mmol/g

Usporedba iskoristivog kapaciteta zeolita prema metalnim ionima i količine metalnih iona zaostale na zeolitu nakon desorpcije u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti prikazani su na slici 3.8.



Slika 3.8. Usporedba iskoristivog kapaciteta i desorbirane količine olova i cinka u redestiliranoj vodi različitih početnih pH vrijednosti.

Rezultati pokazuju da koncentracija olova i cinka u filtratu tijekom procesa desorpcije cinka iz cinkom zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 4 do 9 nisu dokazane, tj. udjel desorpcije je jednak nuli, što ukazuje da zeolit nije u mogućnosti samo vezati olovo, već ga i zadržava u svojoj strukturi. Međutim, pri  $\text{pH}_0=3,00$  došlo je do desorpcije u iznosu od 4,79 % olova, što je vjerojatno posljedica velike količine  $\text{H}^+$  iona koji istiskuju olovo iz strukture zeolita. Dobiveni rezultati ukazuju da zasićeni uzorci zeolita imaju izrazito visoku tendenciju zadržavanja metalnih iona te se mogu koristiti kao materijal za *in situ* remedijaciju podzemnih voda bez negativnog utjecaja na okoliš u području  $\text{pH}>4$ . Dakle, metalnim ionima zasićeni zeolit može se ekološki prihvatljivo zbrinuti nakon obrade otpadnih voda, bez opasnosti od onečišćenja tla, podzemnih voda ili vodoopskrbnih sustava, pa čak i u slučaju promjene pH okoliša, uzrokovane kiselim kišama. Dobiveni rezultati ukazuju da se modificiran zeolit može primijeniti kao permeabilna reaktivna barijera za *in situ* remedijaciju okoliša.

#### **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju eksperimentalnih rezultata zasićivanja olova i cinka i desorpcije iz modificiranog prirodnog zeolita mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Veću izraženost vezanja na zeolit ima olovo, što pokazuju vrijednosti koeficijenta raspodjele koji za olovo iznosi 80 l/g dok za cink 25 l/g .
- Iskoristivi kapacitet vezanja olova na zeolitu iznosi  $q_i = 0,626$  mmol Pb/g zeolita, odnosno cinka  $q_i = 0,374$  mmol Zn/g zeolita.
- Velike razlike u vrijednosti koeficijenta zadržavanja posljedica su vrijednosti ionskog i hidratiziranog radijusa, elektronegativnosti, entalpije hidratacije iona olova i cinka, eksperimentalnih uvjeta te načina izvedbe procesa.
- Koncentracija olova i cinka u filtratu tijekom procesa desorpcije cinka iz cinkom zasićenog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 4 do 9 nisu dokazane tj. udjel desorpcije je jednak nuli, što ukazuje da zeolit nije u mogućnosti samo vezati olovo i cink, već ih i zadržava u svojoj strukturi.
- Pri  $pH_0=3,00$  došlo je do desorpcije u iznosu od 4,79 % olova, što je vjerojatno posljedica velike količine  $H^+$  iona koji istiskuju olovo iz strukture zeolita.
- Ravnotežna pH vrijednost suspenzije tijekom procesa desorpcije iz ultračiste vode različitih početnih  $pH_0$  vrijednosti u području 4-9 pokazuje tendenciju neutralizacije okolne suspenzije
- Dobiveni rezultati šaržnog postupka ukazuju da zeolit ima izrazito visoku tendenciju vezanja i zadržavanja iona olova i cinka, što uz sposobnost neutralizacije pH vrijednosti suspenzije ukazuje da se može koristiti kao materijal za *in situ* remedijaciju podzemnih voda bez negativnog utjecaja na okoliš u području  $pH=4-9$ .



## **5. LITERATURA**

1. S. Tedeschi, *Zaštita voda*, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb (1997) 1-65.
2. N. Krešić, S. Vujašinić, I. Matic, *Remedijacija podzemnih voda i geosredine*, Rudarsko geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu (2006) 47-259.
3. S. K. Pitcher, R. C. T. Slade, N. I. Ward, *Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites*, *Sci. Total Environ.* 334-335 (2004) 161-166.
4. URL:[https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrolo%C5%A1ki\\_ciklus#/media/File:Kru%C5%BEenje\\_vode-hidrolo%C5%A1ki\\_ciklus.png](https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrolo%C5%A1ki_ciklus#/media/File:Kru%C5%BEenje_vode-hidrolo%C5%A1ki_ciklus.png) (04.08.2016.).
5. James L. Wescoat, Jr. And Gilbert F. White, *Water for life*, Cambridge University Press (2003) 92-99.
6. URL:[http://www.voda.hr/sites/default/files/15\\_vodic\\_o\\_monitoringu\\_podzemni\\_h\\_voda\\_-\\_hrv.pdf](http://www.voda.hr/sites/default/files/15_vodic_o_monitoringu_podzemni_h_voda_-_hrv.pdf) (10.08.2016.).
7. URL:[http://rgn.hr/~bruntom/nids\\_bruntom/PDF%20Sumarstvo/4\\_Povr%20i%20podzem-voda-\(2\).pdf](http://rgn.hr/~bruntom/nids_bruntom/PDF%20Sumarstvo/4_Povr%20i%20podzem-voda-(2).pdf) (10.08.2016.).
8. URL: [http://ksh.fgg.uni-lj.si/e\\_ucbenik\\_OH/11sklop/111\\_datoteke/image004.jpg](http://ksh.fgg.uni-lj.si/e_ucbenik_OH/11sklop/111_datoteke/image004.jpg) (04.08.2016.).
9. R. Allan Freeze, John A. Cherry, *Groundwater*, Prentice Hall Inc. (1979), 1-604.
10. URL:[https://www.grad.unizg.hr/download/repository/PRAKTIKUMI\\_1/PRAKTIKUMI/v10\\_-\\_strujanje\\_podzemnih\\_voda.pdf](https://www.grad.unizg.hr/download/repository/PRAKTIKUMI_1/PRAKTIKUMI/v10_-_strujanje_podzemnih_voda.pdf). (04.08.2016.)
11. URL:<http://www.gfos.unios.hr/portal/images/stories/studij/sveucilisni-diplomski/hidrogeologija/HIDROGEOLOGIJA-1.%20DIO-50%20str.pdf> (04.08.2016.).
12. Zakon o vodama (NN br. 153/2009 i 130/2011.).
13. D. Mayer, *Kvaliteta i zaštita podzemnih voda*, Hrvatsko društvo za zaštitu voda i mora, Zagreb (1993) 6-15.
14. URL:[http://eucenje.gfmo.ba/predmeti/attachments/article/691/7.%20EGZODIN\\_AMIKA.pdf](http://eucenje.gfmo.ba/predmeti/attachments/article/691/7.%20EGZODIN_AMIKA.pdf). (04.08.2016.)
15. Uredba o standardu kakvoće voda (NN 73/2013).
16. URL:[https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/06\\_Podzemne\\_vode\\_kvaliteta.pdf](https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/06_Podzemne_vode_kvaliteta.pdf) (srpanj 2016.).
17. D. Đikić, H. Glavač, V. Glavač, V. Hršak, V. Jelavić, D. Njegač, V. Simončić, O. P. Springer, I. Tomašković, V. Vojvodić, *Ekološki leksikon*, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja RH, Zagreb (2001) 62-70.

18. URL:<http://www.eugris.info/FurtherDescription.asp?e=70&Ca=2&Cy=0&T=Contaminant%20hydrology> (10.08.2016.).
19. P. L. Younger, *Groundwater in the Environment*, University of Newcastle, UK (2007).
20. T. Suponik, P., *Processes and reactive materials used in PRB technology* (2001), 227-238.
21. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, M. Ugrina, I. Nuić, *Natural zeolite as a permeable reactive barrier*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu.
22. M. Sikavica, *Desorpcija cinka iz cinkom zasićenog kemijski modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, završni rad, rujan 2012.
23. URL: <https://sh.wikipedia.org/wiki/Gline> (04.08.2016.).
24. J. Weitkamp, *Zeolites and catalysis*, Solid State Ionics 131 (2000) 175-188
25. K. Gavrić, *Desorpcija olova iz zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Završni rad, rujan 2015.
26. URL:[http://zeolites.blog.onet.pl/wpcontent/blogs.dir/501194/files/blog\\_ag\\_1944\\_37\\_265693\\_tr\\_klinoptilolit.jpg](http://zeolites.blog.onet.pl/wpcontent/blogs.dir/501194/files/blog_ag_1944_37_265693_tr_klinoptilolit.jpg), (10.08.2016.).
27. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, *Zeoliti: svojstva, uporaba, istraživanje*, Kem. Ind. 43 (1994) 457-489.
28. 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&imgref=an56QAZaSvxdmM%3A](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&imgref=an56QAZaSvxdmM%3A)(10.08.2016.).
29. J. Cejka: *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*, 1<sup>st</sup> edition, Prague, Czech Republic, (2005) 43-59.
30. F. A. Mumpton, *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (1999) 3463-3470.
31. URL:[http://reic.org.ba/books/obuka\\_pdf/Voda%20i%20otpadne%20vode/6%20Otpadne%20vode.pdf](http://reic.org.ba/books/obuka_pdf/Voda%20i%20otpadne%20vode/6%20Otpadne%20vode.pdf) (04.08.2016.).
32. Susan E. Bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian, *A review of potentially low cost sorbents for heavy metals*, Wat. Res. 33 (1999), 2469-2479.
33. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pb/spojevi.html> (04.08.2016.).

34. URL: <http://pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/index.html> (04.08.2016.).
35. H. J. Grubišić Čabo, *Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih bakrom i kadmijem*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Završni rad, rujan 2016.
36. Konstante cinkovih i olovovih spojeva:  
[http://www.periodni.com/hr/konstante\\_produkta\\_topljivosti.html](http://www.periodni.com/hr/konstante_produkta_topljivosti.html) (10.08.2016.).
37. M. Sikavica, *Utjecaj ionskih interakcija na uklanjanje Cd, Zn i Pb iz dvokomponentnih ekvimolarnih otopina na zeolitu*, Kemijsko-tehnološki fakultet, diplomski rad, rujan 2015.