Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda

Andlar, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:825616

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Andlar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Andlar

METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Lucija Foglar

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Irena Škorić
Prof. dr. sc. Mirela Leskovac
Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem mentorici doc. dr.sc. Luciji Foglar, na stručnoj pomoći oko pisanja ovog diplomskog rada i na prenesenom znanju. Također se zahvaljujem i prof. dr. sc. Mireli Leskovac na pomoći.

Hvala roditeljima, sestri, bratu i dečku koji su mi bili velika podrška.

Hvala svim prijateljima s kojima sam provodila vrijeme tijekom studiranja.

SAŽETAK

Onečišćenje vode teškim metalima danas je postao jedan od najozbiljnijih ekoloških problema u svijetu. Većina teških metala toksična je i kancerogena te predstavlja ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju i vodenom okolišu. S ciljem zaštite okoliša i ljudi te zbog strogih propisa, primjenom različitih metoda nastoji se postići učinkovito uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.

U ovom radu opisana je primjena različitih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Neke od njih su kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, flotacija, membranske metode, ionska izmjena i elektrokemijske metode, a u posljednje vrijeme istražuje se i upotreba adsorpcije kao učinkovite metode za smanjenje koncentracije teških metala u otpadnoj vodi. U preglednom dijelu opisan je proces uklanjanja metala različitim metodama. Prikazan je utjecaj različitih parametara kao što su pH, početna koncentracija metala i dr. na učinkovitost uklanjanja pojedinih teških metala.

Prema literaturnim spoznajama možemo zaključiti da odabir najprikladnije metode ovisi o brojnim parametrima kao što su pH otopine, početna koncentracija metala i drugi.

Ključne riječi: otpadne vode, teški metali, uklanjanje, metode obrade

ABSTRACT

Nowdays, contamination of water caused by heavy metals is one of the most serious environmental problem in the world. Most of the heavy metals are toxic or carcinogenic, so they represent a serious threat to the human health and the aquatic environment. In order to protect the environment and due to strict regulations, it is intented to achieve effective removal of heavy metals from the wastewater using different methods.

The application of different methods for the removal of heavy metals from wastewater is discribed in this paper. Some of them are chemical precipitation, coagulation/flocculation, flotation, membrane filtration, ion exchange and electrochemical treatment. Recently, numerous approaches have been studied for using adsorption as effective method for decreasing a concentration of heavy metals in wastewater. In the review section, the process of removing by different methods is describes. The influence of different parameters such as pH, initial metal concentration etc. on the removal efficiency of some heavy metals is also represented.

From literature data, it can be concluded that the selection of the most suitable method depends on many parameters, such as solution pH, initial metal concentration etc.

Key words: wastewater, heavy metals, removal, treatment technology

SADRŽAJ

1 UVOD 1
2 OPĆI DIO 2
2.1 Voda 2
2.2 Otpadne vode 4
2.2.1 Osnovne metode pročišćavanja otpadnih voda 5
2.2.2 Vrste onečišćenja voda 6
2.3 Teški metali 7
2.3.1 Izvori teških metala i njihov utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi 8
2.3.2 Karakterizacija teških metala 11
2.4 Metode uklanjanja teških metala 14
3 PREGLEDNI DIO 20
3.1 Kemijsko taloženje 20
3.2 Koagulcija/flokulacija 23
3.3 Flotacija 24
3.4 Membranska filtracija 25
3.5 Ionska izmjena 28
3.6 Elektrokemijske metode 30
3.7 Adsorpcija 32
4 ZAKLJUČAK 38
5 LITERATURA 39
6 DODATAK 45
Popis simbola i kratica……..…….45
Popis slika…..……46
Popis tablica……..……..46
Životopis…….……47

1 UVOD

Onečišćenje voda zbog odlaganja teških metala danas je postao jedan od najozbiljnijih problema u svijetu. S brzim razvojem industrije kao što su industrije za proizvodnju gnojiva, baterija, pigmenata i boja, stakla, keramička i papirna industrija i druge, teški metali se sve više izravno ili neizravno ispuštaju u okoliš, posebno u zemljama u razvoju. Među najčešćim teškim metalima u otpadnoj vodi su arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), srebro (Ag) i cink (Zn).[1] Za razliku od organskih nečistoća, teški metali nisu biorazgradivi i akumuliraju se u živim organizmima, a mnogi od njih poznati su kao toksični ili kancerogeni. Zbog njihove visoke topivosti u vodenim sustavima, teški metali mogu se apsorbirati u živim organizmima, a nakon što uđu u prehrambeni lanac, velike koncentracije teških metala mogu se akumulirati u ljudskom tijelu. Ako ih se unese izvan dopuštene koncentracije, mogu uzrokovati ozbiljne zdravstvene poremećaje, zbog čega je važno otpadne vode onečišćene metalima pročistiti prije ispuštanja.

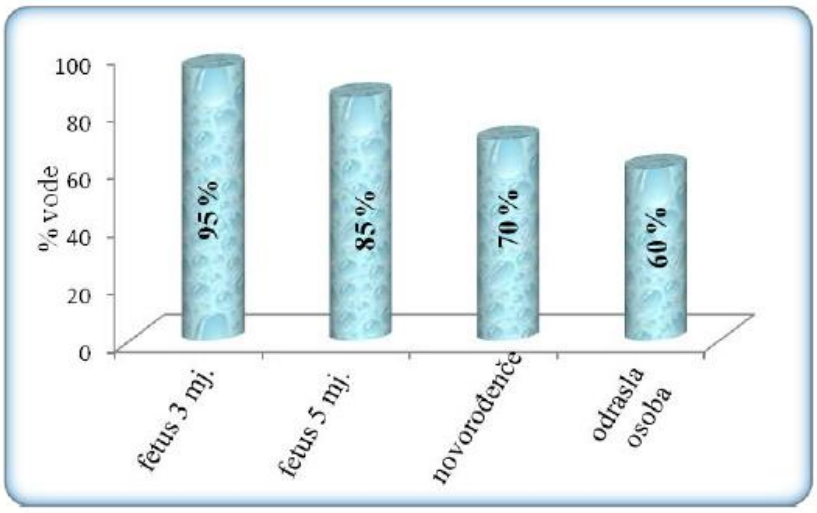
Uklanjanje teških metala iz anorganskih otpadnih voda može se postići različitim konvencionalnim metodama kao što su kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, flotacija, membranske metode, ionska izmjena i elektrokemijske metode. Ti procesi imaju i nedostatke kao npr. nepotpuno uklanjanje, visoki energetski zahtjevi i proizvodnja toksičnog mulja. Osim njih, u posljednje vrijeme istraživane su jeftinije i učinkovitije tehnologije kako bi se smanjila količina proizvedene otpadne vode i poboljšala kvaliteta obrađene vode. Adsorpcija je postala jedna od alternativnih metoda, a posljednjih godina porasla je potraga za jeftinim adsorbensima.[2]

Svrha ovog rada je istraživanje primjene različitih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Prema literaturnim podacima razmotrit će se primjena najčešće korištenih metoda pod utjecajem različitih parametara, kako bi se postiglo učinkovito uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.

2 OPĆI DIO

2.1 Voda

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina i neravnomjerne prostorne i vremenske raspodjele.[3] Najzastupljenija je tvar u građi svih živih bića koje nalazimo na našem planetu, pa tako i čovjeka. Živim bićima omogućava osnovne fiziološke potrebe poput probave hrane, reguliranja tjelesne temperature te izbacivanja štetnih tvari iz organizma. Upravo zbog ovih funkcija smatra se da je voda izvor života. Kod odraslih osoba voda zauzima 60% tjelesne mase, dok kod djece ili fetusa zauzima i znatno više. Na slici 1. prikazan je udio vode u organizmu fetusa različite starosti, novorođenčeta i odrasle osobe.[4]



Slika 1. Udio vode u organizmu fetusa različite starosti, novorođenčeta i odrasle osobe[4]

U prirodi se voda javlja kao stajaća (u oceanima i jezerima), tekuća voda (u rijekama) te u obliku kiše i vodene pare u atmosferi koje čine vrlo dinamičan sustav u obliku tzv. globalnog hidrološkog ciklusa vode, stoga se ona prema podrijetlu razvrstava u atmosfersku (oborinsku), površinsku i podzemnu.[5]

Atmosferske vode nastaju od svih vrsta oborina koje padaju na zemlju (kiše, snijega ili drugih oborina). Često se još nazivaju oborinske ili padalinske vode, a sadrže plinove apsorbirane iz atmosfere, prašinu i malu količinu bakterija .

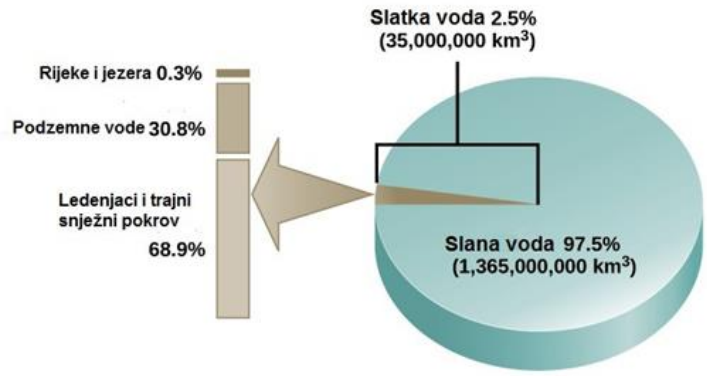
Površinske vode teku po površini zemlje ili na njoj stoje, ovisno govori li se o vodama tekućicama ili stajačicama. Ove vrste voda su u obliku potoka, rijeka, jezera i mora.[4]

Podzemne vode su sve vode ispod površine tla u zoni zasićenja i u izravnom dodiru s površinom tla ili podzemnim slojem.[6] Nastaju poniranjem atmosferskih i površinskih voda

kroz tlo, pri čemu se, prolazeći kroz različite slojeve zemljine kore pročišćavaju od mehaničkih primjesa i otapaju niz soli.[5]

Kruženjem vode u prirodi ona neprestano prelazi iz jedne skupine u drugu.

Poznato je da 2/3 Zemlje čine vodene površine, a tek 1/3 otpada na kopno. Međutim, ovako veliki vodeni kapaciteti ipak nisu izravno raspoloživi za upotrebu, piće, navodnjavanje ili industrijsku primjenu. Od ukupne količine vode 97,5% otpada na slanu vodu, a tek mali dio, 2,5% je slatka voda. Taj mali dio slatke vode većim dijelom je u formi ledenjaka i snježnog pokrivača.[7] Na slici 2. prikazana je raspodjela vode na zemlji.



Slika 2. Raspodjela vode na zemlji[7]

Smatra se da je danas 2,5 milijardi ljudi suočeno s nedostatkom vode. Međutim, iako je na nekim prostorima ima dovoljno, njena kakvoća je vrlo upitna i problematična te uzrokuje brojne bolesti poput malarije, tifusa, diaree i sl. Glavni uzroci nedostatka pitke vode su industrijalizacija, porast ljudske populacije i klimatske promjene.[7] Prema podacima UN-a, svaki dan od bolesti povezanih sa zagađenjem vode umre više od 6000 ljudi (od toga 4000 djece ispod 5 godina).[4] Zbog toga je iznimno važno da voda koju pijemo bude zdravstveno ispravna, bez mikroorganizama i kemikalija što je zbog važnosti vode regulirano „Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju“.[8]

2.2 Otpadne vode

Otpadne vode su vode koje se ispuštaju iz sustava javne odvodnje, a nastaju uporabom vode iz raznovrsnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava. One također sudjeluju u hidrološkom ciklusu, odnosno, voda uzeta za opskrbu stanovništva izgradnjom vodoopskrbnog sustava vraća se u prirodni okoliš sustavom odvodnje.[9] Voda se smatra onečišćenom ako je količina otpadnih tvari u njoj veća od količine propisane standardima o kvaliteti vode ili ako se zbog vrste prisutnih otpadnih tvari ne može koristiti za određenu namjenu.[4]

Vode koje se koriste za određenu namjenu u kućanstvu i industriji nazivaju se komunalne vode. Najviše komunalnih voda koristi se u poljoprivredi i to 70%, u industriji 22%, a u kućanstvu tek 8%. S obzirom na mjesto nastanka, komunalne otpadne vode mogu se podijeliti na sanitarne, industrijske i oborinske vode.

Sanitarne otpadne vode podrazumijevaju iskorištenu vodu iz kućanstava i sanitarnih čvorova. Sanitarne vode često su i smjesa voda od pranja ulica, javnih objekata, otpadne vode iz uslužnih djelatnosti i obrtničkih radionica.[4]

Industrijske otpadne vode su vode nastale uporabom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima, te rashladne vode.[5]

Oborinske vode su vode koje prolaze kroz atmosferu, ispiru ju i pri tome otapaju ili prenose prema površini zemlje sastojke koji su ispušteni u atmosferu.[4]



Slika 3. Nekontrolirano ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda u okoliš[5]

Nakon upotrebe, komunalne vode sadrže mješavinu raznih vodom nošenih onečišćenja, a svojstva im se razlikuju prema podrijetlu.[4] Sve vode koje su iskorištene za bilo kakvu namjenu, bilo da je riječ o kućanskim, industrijskim ili oborinskim vodama, potrebno je prikupiti, kao otpadnu vodu, te je na prikladan način obraditi, pročistiti i odvesti u prijemnike bez štetnih posljedica za okoliš i bez narušavanja prirodnog hidrološkog ciklusa.[10]

2.2.1 Osnovne metode pročišćavanja otpadnih voda

Pročišćavanje otpadnih voda je proces smanjenja onečišćenja do onih količina ili koncentracija s kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prijemnike postaju bezopasne za život i ljudsko zdravlje i ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu.[4] Koji postupak pročišćavanja otpadne vode će se koristiti prije nego se ispusti u prirodnu sredinu ovisi o količini i sastavu otpadne vode (vrsti otpadne vode), kao i o kakvoći vode koja se zahtijeva na mjestu ispuštanja. Obično se koristi kombinacija niza postupaka kako bi se dobili što bolji rezultati.[9] Procesi pročišćavanja otpadne vode ovise o onečišćenjima koja se u njima nalaze i na taj način se dijele na: mehaničke, fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke procese.

Mehaničkim procesima uklanjaju se grube nečistoće koje su u obliku krupnih lebdećih ili suspendiranih tvari. To je prvi i najjednostaviji postupak pročišćavanja i često se naziva primarnim postupkom pročišćavanja.

Fizikalnim procesima uklanjaju se suspendirane tvari, a uključuju operacije taloženja i flotacije (isplivavanje).

Kemijskim procesima uklanjanju se koloidne tvari. Najznačajniji kemijski procesi pročišćavanja su neutralizacija i koagulacija (flokulacija).

Fizikalno-kemijskim procesima uklanjaju se otopljene anorganske i organske tvari. Zovu se još i napredne tehnologije, a obično su dopuna drugim postupcima pročišćavanja.

Biološkim procesima uklanjaju se organske tvari. Biološke procese moguće je primijeniti samo tamo gdje su onečišćenja biološki razgradiva i ne sadrže otrovne tvari u kritičnim količinama.[4]

2.2.2 Vrste onečišćenja voda

S obzirom da onečišćujuće tvari mogu dospjeti u vodu iz različitih izvora, te tvari se uvelike razlikuju po svojim fizikalno-kemijskim značajkama, prirodi onečišćenja koje uzrokuju u vodi, kao i učincima koje mogu izazvati u okolišu, posebice kada se radi o učincima na zdravlje ljudi. Na temelju ovog moguće je razlikovati fizičko, mikrobiološko, kemijsko i radiološko onečišćenje vode. *Fizičko* onečišćenje vode očituje se u promjeni boje, mirisa, okusa, mutnoće i temperature vode. *Mikrobiološko* onečišćenje vode uzrokovano je prisutnošću patogenih mikroorganizama koji nisu autohtoni u vodi, a dospjeli su u vodu kao onečišćujuće tvari. *Kemijsko i radiološko* onečišćenje vode je onečišćenje koje može biti uzrokovano onečišćujućim tvarima prirodnog podrijetla (sastojci stijena) ili onečišćujućim tvarima antropogenog podrijetla (tvari nastale ljudskom aktivnošću).[5] Neke vrste onečišćenja i njihove štetne posljedice dani su u tablici 1.

Tablica 1. Neke vrste onečišćenja otpadnih voda i štetne posljedice.[4]

VRSTA ONEČIŠĆENJA OTPADNIH VODA	ŠTETNE POSLJEDICE	OSTVARENA DRUŠTVENA KORIST OD PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA
KRUPNI KRUTI MATERIJAL: papir, tkanine, plastika	Neuredan krajolik; uslijed dodira mogu nastati opasnosti po zdravlje ljudi i životinja	Obale rijeka, jezera, mora i njihova okolica postaju sigurni za radne aktivnosti i rekreaciju
ORGANSKE TVARI: otpaci hrane, fekalne tvari i neke industrijske otpadne vode	Zbog prisutnosti bakterija i drugih viših vrsta vodenog svijeta, smanjuje se količina otopljenog kisika u vodi, pa se javljaju pomori riba i drugih organizama	Zaštita ribarstva i sportskog ribolova; ugodniji okoliš za život, rad i rekreaciju;
ULJA I MASTI	Na površini vode formira se opasan tanak nepropusni sloj, koji smanjuje mogućnost apsorpcije kisika iz atmosfere	Poboljšano otapanje atmosferskog kisika u vodi pomaže održavanju vodene flore i faune
NUTRIENTI: dušik, fosfor i tragovi štetnih tvari	Djeluju kao gnojiva koja stimuliraju rast algi, morskih trava i ostalog vodenog bilja	Poboljšani i sigurniji uvjeti za uzgoj riba i školjaka; ugodniji okoliš za život, rad i rekreaciju
BAKTERIJE I VIRUSI	Onečišćenje voda koje se koriste za vodoopskrbu ili natapanje poljoprivrednih površina na kojima se uzgajaju kulture za prehranu	Sigurniji opći zdravstveni uvjeti za uzgoj školjaka, riba i drugih organizama;
TOKSIČNE TVARI IZ INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA	Pojava uništenja ili oštećenja vodene flore i faune; akumulacije štetnih tvari u mesu riba i školjaka, mogu štetno djelovati na zdravlje ljudi	Poboljšani uvjeti za život vodene flore i faune; poboljšani opći zdravstveni uvjeti

Kemijsko onečišćenje površinskih voda predstavlja značajnu opasnost za vodeni okoliš zbog cijelog niza negativnih posljedica kao što su akutna i kronična toksičnost u vodenim organizmima, akumulacija onečišćujućih tvari u ekosustavima, gubitak staništa i bioraznolikosti te štetno djelovanje na vodene organizme i ljudsko zdravlje.[11] Od kemijskih onečišćujućih tvari treba istaknuti teške metale koji suzbog svoje stabilnosti, toksičnosti i sklonosti akumuliranja u ekosustavu vrlo opasni u okolišu.[12] Ovisno o njihovoj koncentraciji, mogu dovesti do uništenja ili oštećenja vodene flore i faune, do akumulacije štetnih tvari u mesu riba i školjaka koje, ako se koriste za prehranu, mogu štetno djelovati na zdravlje ljudi.[10]

2.3 Teški metali

Do sada nijedno mjerodavno tijelo, kao što je Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), nije definiralo izraz „teški metali“.[13] Tijekom proteklih nekoliko desetljeća taj izraz često se koristio za grupu metala i polumetala (metaloida) koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Elemente koji pripadaju grupi „teških metala“, razni su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće.[14] Bjerrum[15] klasificira „teške metale“ kao metale s relativnom gustoćom iznad 7 g/cm^3, Parker[16] i Morris[17] odabrali su gustoću veću od 5 g/cm^3, Falbe i Regitz[18] gustoću veću od 3,5 g/cm^3, a Thornton[19] iznad 6 g/cm^3. U literaturi iz područja biotehničkih znanosti, u Republici Hrvatskoj, najčešće se kao granica navodi 5 g/cm^3. Duffus[20] također navodi i definicije grupe „teških metala“ kao elemente čija je atomska masa iznad 23 ili iznad 40 te kao elemente čiji je atomski broj veći od 20. Sve navedene definicije „teških metala“ uključuju elemente različitih bioloških i ekoloških važnosti, posebno s aspekta neophodnosti, korisnosti i toksičnosti za biljne i životinjske organizme. Ovu grupu kemijskih elemenata u svijetu najčešće nazivaju i „elementi u tragovima“, a definirana je kao grupa elementa koji su u vrlo niskim koncentracijama (mg/kg ili manje) prisutni u većini tla, biljaka i živih organizama.[14]

Teški metali važan su dio onečišćivača okoliša i izvora trovanja.[21] U okoliš dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora pa ih u raznim oblicima nalazimo u zraku, vodi, tlu i prehrambenom lancu, u namirnicama biljnog i životinjskog podrijetla.[22] Teški metali koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama uključuju arsen (As), olovo (Pb), živu (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), srebro (Ag) i cink (Zn) (slika 4.).[23] Toksični su ili otrovni u vrlo malim koncentracijama. Otopljeni u vodi nalaze se u ionskom obliku, ne mogu se biološki razgraditi te se mogu bioakumulirati.[24] Ispuštanje velike količine teških metala u

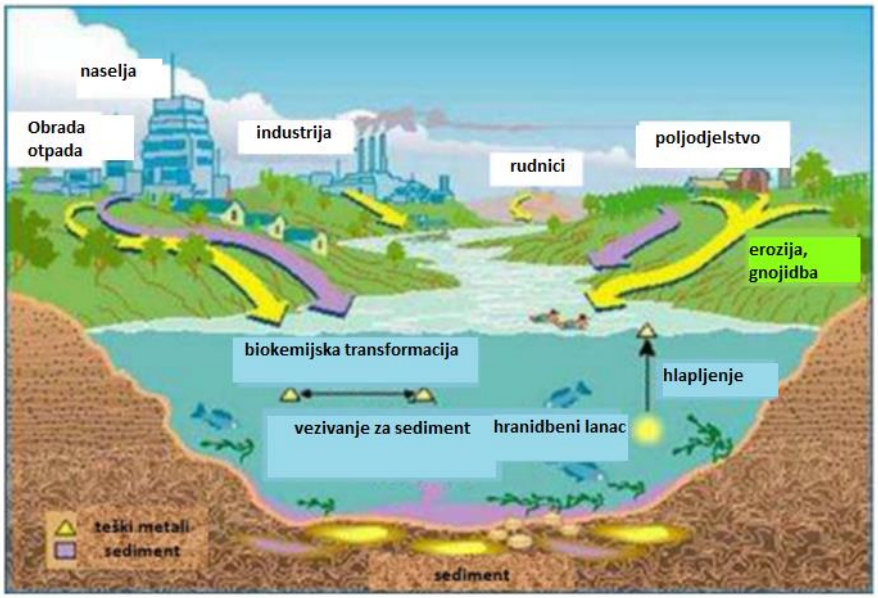
vode, stvara ozbiljne zdravstvene i ekološke probleme, a može dovesti i do porasta cijene pročišćavanja otpadnih voda.[23]



Slika 4. Teški metali

2.3.1 Izvori teških metala i njihov utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi

Iako se metali obično javljaju kao onečišćujuće tvari u emisijama iz antropogenih izvora, važno je spomenuti da su to tvari koje nalazimo u prirodi i prisutni su u okolišu još od trenutka nastanka našeg planeta.[22] Nalaze se u Zemljinoj atmosferi, hidrosferi, biosferi i litosferi; ne razgrađuju se, već kruže u prirodi u različitim oksidacijskim i kemijskim oblicima. Emisije iz antropogenih izvora povećavaju prirodno prisutne razine teških metala u okolišu.[25] Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom ili se transportiraju u dublje slojeve tla i podzemne vode i to tako dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu gdje mogu ostati dugo vremena. Treba imati na umu da sediment predstavlja opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja vodama, živim organizmima, tlom i zrakom.[26]



Slika 5. Izvori metala u okolišu[22]

Dva glavna izvora teških metala u otpadnim vodama su prirodni i antropogeni. Prirodni izvori uključuju eroziju tla, vulkanske aktivnosti, urbano otjecanje vode i čestice aerosola, a ljudski faktori uključuju postupke galvanizacije i obrade metala, rudarske djelatnosti, tekstilnu industriju, nuklearnu energiju i druge.

Istraživanja su pokazala da vulkanske aktivnosti štetno utječu na okoliš, klimu i zdravlje izloženih osoba. Osim pogoršanja socijalnih i kemijskih uvjeta te plinova (ugljični dioksid, sumporni dioksid, ugljični monoksid, sumporovodik) oslobođenih tijekom erupcije, razni organski spojevi i teški metali, kao što su živa, olovo i zlato, također se oslobađaju. Poznato je da prisutnost tih teških metala u vodenim tijelima znatno pogoršava kvalitetu takvih voda. Zabilježeno je da su vulkanske aktivnosti odgovorne za ispuštanje metala, kao što su arsen, živa, aluminij, rubidij, olovo, magnezij, bakar, cink i niz drugih. Erozija tla je također zabilježena kao izvor onečišćenja teškim metalima u vodi. Dva glavna uzročnika erozije tla su vjetar i voda. Tijekom oborina, teški metali koji se nalaze u sedimentima distribuiraju se u tlo. Voda koja sadrži agrokemikalije s toksičnim koncentracijama metala prenosi ove metale iz sedimenata u tlo, a uzrokuje i eroziju. Tijekom otjecanja uslijed erozije, voda može pokupiti teške metale i distribuirati ih u okoliš. U nekim slučajevima, za vrijeme kiše, neki otpadni teški metali ispiru se u loše sustave odvodnje, a zatim i u obližnje rijeke.[23]

Kao što je navedeno, neki od antropogenih izvora teških metala u otpadnim vodama su završne obrade metala i galvanizacija, rudarstvo, tekstilna djelatnost i nuklearna energija. Završna obrada metala i galvanizacija uključuju nanošenje tankih zaštitnih slojeva na pripremljene površine metala primjenom elektrokemijskih procesa. Tijekom tih procesa može doći do ispuštanja toksičnih metala u otpadne vode – bilo kroz ispiranje proizvoda ili izlijevanje i odbacivanje kupelji iz procesa. Također čišćenje procesnih spremnika i obrada tih otpadnih voda može generirati znatne količine vlažnog mulja/taloga koji sadrži visoke koncentracije toksičnih metala. Rudarske aktivnosti također mogu ispuštati toksične metale u okoliš. Djelatnost rudarenja i topljenja metala smatraju se glavnim izvorima teških metala u okolišu. Pokazalo se da u sredinama gdje se odvijaju te aktivnosti postoje velike količine toksičnih metala u vodama, tlu, usjevu i povrću. Osim toga, tekstilna industrija još je jedan izvor teških metala u vodama – jedan od glavnih procesa u takvim indrustrijama jest proces bojanja, iz kojeg najviše potječu spomenuti metali. Spojevi korišteni za ove procese bojenja uključuju bakar, krom, nikal i olovo. U nekim slučajevima nuklearne elektrane također su opisane kao izvor ispuštanja teških metala poput bakra i cinka u površinske vode. U nuklearnim elektranama koriste se velike količine vode za rad. Nakon rada, ove otpadne vode koje sadrže teške metale ispuštaju se u površinske i podzemne vode i mogu onečistiti vodene

sustave.[23] Osim navedenih, antropogeni izvori mogu biti i taloženje iz atmosfere koje je posljedica transporta čestica onečišćujućih tvari od izgaranja fosilnih goriva i sličnih izvora, organske onečišćujuće tvari koje predstavljaju ostatke sredstava za zaštitu bilja, mineralnih goriva i slično. Također, velik dio onečišćenja teškim metalima dolazi i iz otpadnih voda u proizvodnji pesticida, organskih kemikalija, gume, plastike i drugih, koji se zatim transportiraju ispusnim vodama i onečišćuju izvore voda.[27]

Zbog visoke topivosti u vodenom okolišu, teški metali mogu se apsorbirati u živim organizmima. Nakon što uđu u hranidbeni lanac, velike koncentracije teških metala mogu se akumulirati u ljudskom tijelu. Ako su uneseni izvan dopuštene koncentracije, mogu uzrokovati ozbiljne zdravstvene poremećaje.[28] Maksimalno dozvoljene koncentracije nekih teških metala i njihov negativan utjecaj na organizam dani su u tablici 2.

Tablica 2. Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala i utjecaj na ljudsko zdravlje.[26]

Teški metal	Standardi za vodu za piće mg/l			Utjecaj na zdravlje (akutni i kronični)
	EU[1]	WHO[2]	US EPA[3]	
Bakar (Cu)	0,1 -3	2	1	Duža izloženost izaziva nadraženost očiju, nosa i usta, glavobolju, diareu, oštećenje bubrega i smrt.
Cink (Zn)	0,1-5	1	5	Trbušni problemi, uznemirenost, oštećenje imunološkog sustava.
Kadmij (Cd)	0,005	0,003	0,005	Povraćanje, diarea, utjecaj na dišni sustav, gubitak težine, smrt.
Olovo (Pb)	0,05	0,01	0,015	Anemija, gubitak apetita, sterilnost, povraćanje, oštećenje bubrega i živčanog sustava.
Krom (Cr)	0,05	0,05	0,1	Alergijski dermatits, nadraženost organa za disanje, oštećenje bubrega i jetre, smrt.
Živa (Hg)	0,001	0,001	0,002	Nadraženost nosa, usta, oštećenje pluća, bubrega, utjecaj na živčani sustav i razvoj ploda, depresija.
Nikal (Ni)	0,2	1	0,07	Kronični bronhitis, utjecaj na živčani i imunološki sustav i jetru, alergijske reakcije.
Arsen (As)	0,01	0,01	0,05	Utjecaj na kožu, probavni sustav, živčani sustav, smanjenje proizvodnje krvnih zrnaca.

[1]EU (eng. European Commision, drinking water directive) - Direktiva Europske komisije o vodi za piće
[2]WHO (eng. World Health Organization) - Svjetska zdravstvena organizacija
[3]US EPA (eng. Unated States Environmental Protection Agency) - Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država

Treba istaknuti da su neki metali u malim koncentracijama neophodno potrebni, kako za vodene organizme tako i za čovjeka, međutim, u suvišku su vrlo otrovni. Neki od njih, poput željeza, cinka, nikla, mangana, kroma, bakra i kobalta, esencijalni su za pravilno funkcioniranje organizma pa njihov nedostatak može biti štetan, ali isto tako, štetna je i visoka koncentracija tih elemenata u organizmu.

Za pojedine metale još nije pouzdano jesu li ili nisu esencijalni, dok se u neesencijalne ubrajaju živa, olovo, kadmij, arsen i kositar, koji su izrazito toksični te mogu biti štetni po zdravlje čovjek. Njihovi štetni učinci ovise o unesenoj količini (dozi), oksidacijskom stanju i kemijskom obliku.[25] Akutno trovanje teškim metalima može dovesti do oštećenja središnjih živčanih funkcija, kardiovaskularnog i probavnog sustava, pluća, bubrega, jetre, endokrinih žlijezdai kosti. Kronično izlaganje teškim metalima uključuje više degenerativnih bolesti tih istih sustava, a može povećati i rizik od nekih oblika raka.[27]

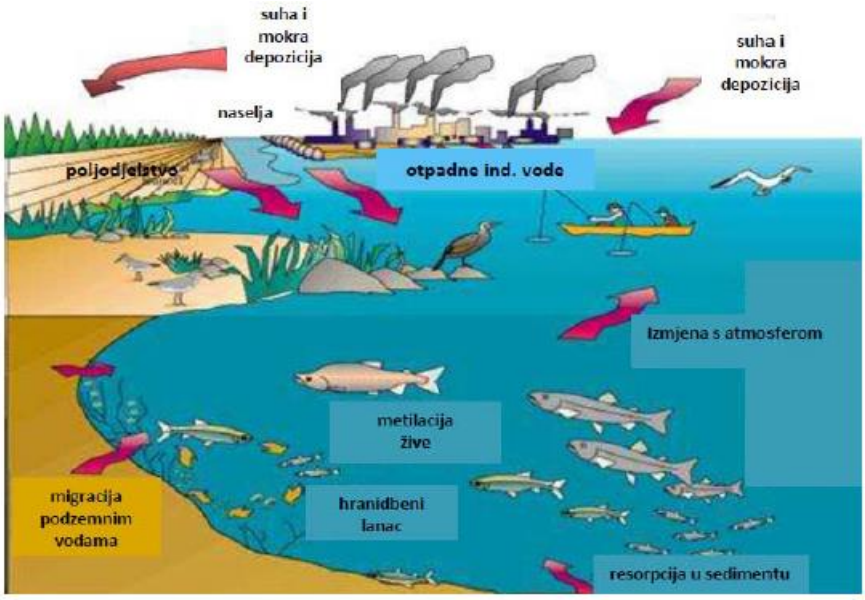
2.3.2 Karakterizacija teških metala

S ekotoksikološkog gledišta, najopasniji metali su živa, olovo, kadmij, krom i arsen i izloženost tim metalima je glavna prijetnja ljudskom zdravlju.[13]

Živa je kemijski element koji pripada skupini teških metala, a na sobnoj temperaturi nalazi se u kapljevitom stanju. U okoliš dospijeva iz prirodnih i antropogenih izvora te je široko rasprostranjena. Može ju se pronaći u atmosferi, hidrosferi, biosferi i litosferi. Među značajnije prirodne izvore žive u okolišu ubrajaju se erozije tla i ispiranje stijena, erupcije vulkana, bakterijska razgradnja organskih živinih spojeva i bakterijska indukcija stvaranja organske žive, posebno metil-žive. Među značajnije antropogene izvore žive u okolišu ubrajaju se industrije koje koriste živu u tehnološkim procesima, pogoni elektrolize gdje se živa koristi kao elektroda, rudarska industrija, izgaranje fosilnih goriva, termoelektrane i spaljivanje otpada.

U okolišu se nalazi u tri kemijska oblika, a to su elementarna, anorganska i organska živa. Može se pronaći u različitim spojevima pa se tako u moru najčešće nalazi u obliku organskih spojeva ili u obliku spojeva živinog klorida ($HgCl_4$ i $HgCl_3$). U sedimentima se najčešće nalazi u obliku spojeva živinog sulfida (HgS i HgS_2) ili kao elementarna živa. U prehrambenom lancu metil-živa je najčešći oblik organske žive. Budući da je metil-živa 50 puta otrovniji spoj od elementarne, najvažniji je oblik žive u okolišu koji se akumulira u životinjama i čovjeku.[25] Temeljni problem onečišćenja okoliša živom je u tome što se njezini organometalni spojevi mogu nakupljati i metabolizirati u biosferi. Morski mikroorganizmi

imaju sposobnost pretvaranja anorganskih oblika žive u organski oblik (metil-živu) koja se zatim može akumulirati u morskim organizmima. Najpoznatiji slučaj masovnog trovanja organometalnim spojevima žive dogodio se u zaljevu Minamata, u Japanu i danas je ostao glavni primjer štetnog miješanja čovjeka u okoliš.[22] Živa je poznata kao jedan od najopasnijih metala u ljudskoj prehrani jer nema nikakvu biokemijsku funkciju u organizmu.[23] Ima štetno djelovanje na kardiovaskularni sustav, a ujedno je i neurotoksična kako za odrasle tako i za djecu, tj. može uzrokovati oštećenje središnjeg živčanog sustava. Anorganska živa štetno utječe na bubrege, ali može toksično djelovati i na druge organe i sustave poput jetre te živčanog, imunološkog i reproduktivnog sustava. Njene visoke koncentracije uzrokuju i oštećenje pluća, bol u prsima te otežano disanje.[1,25]



Slika 6. Onečišćenje okoliša živom[22]

Olovo je plavkasto-sivi metal bez posebnog okusa i mirisa. Također se ubraja u skupinu teških metala, a prisutan je u svim dijelovima našeg okoliša (u kopnenim vodama, moru, tlu i zraku). Glavni izvori olova u okolišu su ljudske aktivnosti poput rudarstva te proizvodnja i izgaranje fosilnih goriva. Upotreba mu je raznolika pa se tako koristilo u proizvodnji motornih goriva, baterija, streljiva, metalnih proizvoda, za zaštitu od x-zraka, kao primjesa boja i amalgama. Topljivost spojeva olova u vodi ovisi o njenom aciditetu (pKa), tvrdoći, slanosti i prisutnosti humusnih materijala. Olovo postoji u organskom i anorganskom obliku, a u okolišu je češće anorgansko olovo. Njegovi anorganski spojevi, poput olovo-fosfata i olovo-karbonata, obično sadržeolovo u divalentnom stanju (+2). Organski spojevi olova,

poput tri-alkil-olova i tetra-alkil-olova toksičniju su od anorganskog oblika. U ljudski organizam najčešće se unosi konzumacijom hrane i vode te putem zraka, prašine i tla onečišćenog olovom. U ljudskom tijelu akumulira se prvenstveno u koštano tkivo, a iz koštanog tkiva se postupno otpušta nazad u krvotok. Može se prenijeti s majke na dijete u maternici, ali i putem majčinog mlijeka.[25] Olovo utječe na gotovo svaki sustav u tijelu, uključujući krv i krvožilni sustav, endokrini, probavni, imunološki i reproduktivni sustav. Može dovesti do oštećenja središnjeg živčanog sustava, osobito mozga u razvoju kod kojeg može štetno djelovati na kognitivni razvoj i intelektualne performanse u djece. Može oštetiti i bubrege, jetru, reproduktivni sustav, osnovne stanične procese i funkcije mozga. Simptomi trovanja su anemija, nesanica, glavobolja, vrtoglavica, razdražljivost, slabost mišića, halucinacije i oštećenje bubrega.[1,25]

Kadmij je mekan, savitljiv, srebrno-bijeli ili plavkasto-bijeli materijal. U okolišu se prirodno javlja u neorganskom obliku kao posljedica vulkanskih emisija i trošenja stijena. Antropogeni izvori kao što su izgaranje ugljena, nafte, spaljivanje otpada, izgaranje benzina, proizvodnja i uporaba mineralnih gnojiva i drugo dodatno povećavaju količinu kadmija u tlu, vodi i živim organizmima. Kadmij i kadmijevi spojevi su u usporedbi s drugim teškim metalima relativno topivi u vodi. Zbog toga se češće kreću u tlu, općenito su biološki dostupniji i skloni bioakumuliranju. On nije esencijalan za život biljaka i životinja.[13] Ljudi mu mogu biti izloženi iz više izvora. Unos hrane čini oko 90% izloženosti, dok se manje od 10 % izloženosti javlja zbog udisanja niskih razina kadmija u zraku i konzumacijom vode za piće.[25] Prvenstveno je toksičan za bubrege i kronična izloženost kadmiju rezultira disfunkcijom bubrega, a izloženost velikoj količini dovest će do smrti. Također može uzrokovati demineralzaciju kostiju, bilo putem izravnog oštećenja kostiju ili neizravno, kao rezultat disfunkcije bubrega.[1,25]

Arsen je metaloid koji se u okolišu nalazi u dvije alotropske modifikacije: žuti i postojaniji sivi arsen. Najrasprostranjeniji je u litosferi, a nalazi se i u vodama, atmosferi i u organizmima. Javlja se u različitim anorganskim i organskim oblicima, od kojih su anorganski (arsenit, arsenat) više toksični u odnosu na organske koji se javljaju u hrani. Važniji izvori arsena u okolišu su vulkanske aktivnosti, otapanje minerala u podzemnim vodama, izgaranje fosilnih goriva, rudarenje, uporaba u drvnoj i tekstilnoj industriji, a u prošlosti i uporaba u proizvodnji zaštitnih sredstava u poljoprivredi. Najvažniji prehrambeni izvor arsena u ljudi čine ribe i školjkaši u kojima se više od 90% arsena nalazi u obliku relativno netoksičnog organskog spoja arsenobetaina. Kod dugotrajne izloženosti visokim razinama anorganskog

arsena dolazi do promjene pigmentacije kože, konjuktivitisa, bolesti krvožilnog sustava, te do malignih stanja kože, bolesti mokraćnog mjehura, pluća, bubrega, jetre i prostate.[25]

Krom u vodenom okolišu postoji uglavnom u dva stanja : Cr (III) i Cr (VI). Postoji velika razlika između Cr (III) i Cr (VI) s obzirom na toksikološka i ekološka svojstva i oni se uvijek moraju razmatrati zasebno. Općenito, Cr (VI) je otrovniji od Cr (III). On utječe na ljudsku fiziologiju, akumulira se u hranidbenom lancu i uzrokuje ozbiljne zdravstvene probleme od jednostavne iritacije kože do raka pluća.[1,13]

Iako je *bakar* neophodan element u ljudskoj prehrani, njegovo prekomjerno konzumiranje dovodi do ozbiljnih toksikoloških problema kao što su povraćanje, grčevi u želucu, grčenje ili čak smrt.[1] Izloženost vodi onečišćenoj bakrom može dovesti do razvoja anemije, oštećenja jetre i bubrega, bolova u trbuhu, glavobolje i mučnina kod djece.[23]

Nikal se prirodno javlja u tlu i vulkanskim stijenama. On i njegove soli koriste se u industriji u različite svrhe kao npr. u galvanizaciji, za automobilske i zrakoplovne dijelove, baterije, kovanice, u kozmetici i dr., a u vodu može dospjeti trošenjem stijena i tla te ispiranjem minerala.[29] Prekoračenje kritične razine kod nikla može dovesti do ozbiljnih plućnih i bubrežnih problema, a poznato je i da je nikal kancerogen za ljude.[1]

Cink je element u tragovima koji je bitan za zdravlje ljudi. Važan je za fiziološke funkcije živog tkiva i regulira mnoge biokemijske procese. Međutim, u prevelikim količinama može uzrokovati zdravstvene probleme kao što su grčevi u trbuhu, iritacije na koži, povraćanje, mučninu i anemiju.[1]

Zapravo sve kemikalije, uključujući čak i esencijalne elemente, lijekovi pa čak i voda otrovni su iznad (i ispod) njihove granične vrijednosti. Međutim, elementi poput arsena, olova, kadmija i žive otrovni su za živa bića u bilo kojoj koncentraciji te se ne smiju unositi u tijelo čak ni u tragovima.[13]

2.4 Metode uklanjanja teških metala

Posljednjih godina razvijene su različite tehnike pročišćavanja otpadnih voda onečišćenih teškim metalima kako bi se smanjila količina proizvedene otpadne vode i poboljšala kvaliteta pročišćene vode. Iako se za uklanjanje teških metala iz onečišćene otpadne vode mogu upotrijebiti različiti postupci kao što su kemijsko taloženje, koagulaciju/flokulaciju, flotacija, ionska izmjena, adsorpciju, membransku filtraciju i dr., svaki od njih ima svoje nerazdvojive prednosti i ograničenja u primjeni. Među različitim

metodama obrade koje se primjenjuju, proces kemijskog taloženja je najčešće korištena metoda. Za obradu anorganskih efluenata sve se više koristi i membransko razdvajanje zbog prikladnog razdvajanja (jednostavnog rada). Postoje različite vrste membranske filtracije, poput ultrafiltracije, nanofiltracije i reverzne osmoze.[13]

Osim njih, elektrokemijske metode kao što su elektrokoagulacija, elektroflotacija, elektrodijaliza i druge također su pridonijeli zaštiti okoliša. Međutim, te tehnologije su manje istraživane zbog visokih operativnih troškova uzrokovanih potrošnjom energije. Iako se mnoge metode mogu koristiti za obradu anorganskih otpadnih voda, idealna metoda ne bi trebala samo biti pogodna, prikladna i primjenjiva lokalnim uvjetima, nego bi trebala biti u stanju zadovoljiti maksimalno dopuštenu razinu onečišćenja određenu standardima.[28]

Taloženje je kemijski proces u kojem se nepoželjni topivi metalni ioni i određeni anioni uklanjaju iz vode i otpadne vode prevođenjem u netopljivi oblik. Postupak uključuje promjenu ionske ravnoteže kako bi se dobio netopljivi talog koji se zatim lako može ukloniti taloženjem. Kemijsko taloženje je jedna od najčešćih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, a uvijek je praćeno separacijskim metodama kao što su koagulacija i/ili sedimentacija te filtracija za uklanjanje taloga. Kako bi se otopljeni metal pretvorio u čvrsti oblik, u smjesu se dodaje reagens za taloženje. Kemijskom reakcijom, potaknutom reagensom, otopljeni metal prelazi u čvrsti oblik. Učinkovitost procesa ovisi o vrsti i koncentraciji metala te o vrsti reagensa koji se koristi.Većina metala taloži se u obliku hidroksida, ali se koriste i druge metode kao taloženje sulfida i karbonata.[30,31] Iako je ova metoda pročišćavanja učinkovita i relativno jednostavna, zbog upotrebe velike količine kemijskih reagensa i proizvodnje otpadnog mulja koji zahtjeva naknadnu obradu, skupa je i ekološki nepovoljna.[26]

Koagulacija je fizikalno-kemijski proces prevođenja jednofaznog sustava (npr. otpadne vode) u pravi dvofazni sustav, destabilizacijom koloidnih čestica izbijanjem površinskog naboja.[11] Destabilizacija se postiže dodatkom kemikalija (koagulanata) u kapljevinu.[32] Koloidne čestice, otopljene u nekom kapljevitom sustavu, gube svoju stabilnost i oblikuju nakupine više čestica. Kada takve nakupine postignu određenu veličinu, zbog djelovanja sile talože se i izdvajaju iz disperzne faze.[33] *Flokulacija* slijedi koagulaciju i često se smatra kao dio jednog procesa zvanog koagulacija/flokulacija.[32] Koagulacija i flokulacija su međusobno ovisni procesi. Flokulacija je proces oblikovanja velikih flokula od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica. Stvaranje povećanog gradijenta brzine u masi vode dovodi dosudaranja koloidnih čestica jednih s drugima i s već nastalim talogom od koagulanata.[11] Tako se dobivaju agregati koji se lako mogu ukloniti sedimentacijom ili flotacijom.[32] Koagulacija

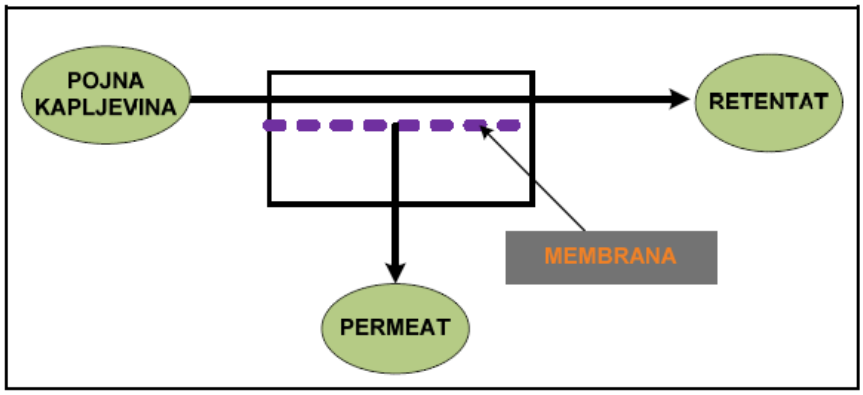
nastupa samo kada je stabilnost koloidnog sustava narušena. Koagulacija/flokulacija podrazumijeva primjenu organskih (polimeri) ili anorganskih koagulanata/flokulanata (mineralne soli polivalentnih kationa) kojima se narušava stabilnost sustava što rezultira nastankom flokula i taloženjem. Željezove (III) soli, najčešće $Fe_2(SO_4)_3*7H_2O$ i $FeCl_3*6H_2O$, se vrlo često upotrebljavaju kao koagulanti pri obradi različitih tipova otpadnih voda. Mogu se upotrebljavati i koagulanti na bazi aluminija ($Al_2(SO_4)_3$), a poznati su i aluminijevi polimeri – tzv. polialuminijevi kloridi (PAC).[11] Parametri procesa koagulacije/flokulacije uključuju veličinu i oblik posude, brzinu i vrijeme brzog miješanja, brzinu i vrijeme sporog miješanja, pH vrijednost sustava te koncentraciju koagulacijskog sredstva. Prednost procesa koagulacije/flokulacije je njeno relativno jednostavno izvođenje i kratkoća vremena potrebna za provođenje procesa, a glavni nedostatak je nastajanje velike količine mulja koji predstavlja sekundarni otpad i potrebna dodatna financijska sredstva za njegovo zbrinjavanje.[33]

Flotacija je odvajanje suspendiranih tvari (čvrstih i kapljevitih) podizanjem na površinu uz pomoć finih mjehurića (metoda otplinjavanja).[11] Mjehurići se vežu na čestice i uzrokuju njihovo podizanje na površinu gdje se skupljaju kao pjena koja se uklanja s vrha flotacijske jedinice. Zrak se u maloj količini vode otapa pod pritiskom u uređaju koji se zove „saturator“. Ta voda koja je zasićena otopljenim zrakom dodaje se glavnoj struji vode koja se obrađuje. Nakon što se zasićena voda pomiješa sa vodom koja se obrađuje, otpušta se pritisak, a otopljeni zrak izlazi iz otopine u obliku vrlo sitnih mjehurića.[32] Taj postupak separacije suspendiranih tvari pogodan je za tvari manje gustoće od gustoće vode, ali se mogu odvojiti i tvari veće gustoće od gustoće vode. Flotacija se često koristi kao alternativna metoda drugim separacijskim postupcima kao što su sedimentacija, separacija centrifugama, filtracija i slično jer je često efikasnija ili ekonomski prihvatljivija od tih metoda.[11]

Membranska operacija definira se kao operacija gdje se pomoću membrane ulazna struja (pojna kapljevina, „feed“) dijeli na dvije struje. Dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda) zove se permeat, a dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina) je retentat (slika 7.)[34]. Postoji velik broj membranskih procesa koji se mogu koristiti za obradu voda. Neki od njih su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. Ti procesi imaju različite karakteristike, različitu primjenu, koriste različite vrste membrana i membranskih materijala, djeluju na različitim rasponima tlakova, a različiti su im i troškovi obrade te kvaliteta obrađene vode. *Mikrofiltracija* je membranski proces vrlo nalik gruboj filtraciji. Pore mikrofiltracijskih membrana su veličine 0,05-10 μm i ovaj proces pogodan je za separaciju suspenzija i emulzija. *Ultrafiltracija* je membranska filtracija kod koje hidrostatski tlak gura tekućinu kroz polupropusnu

membranu.[35] Mehanizam se temelji na razlici u veličini i obliku čestica te veličini pora prisutnih u membrani.[34] Membrana kod ultrafiltracije propušta vodu i otopljene tvari niske molekulske mase, a zadržava makromolekule, koje su veće od pora membrane.[28]

Nanofiltracija i reverzna osmoza koriste se kada iz otapala treba ukloniti niskomolekulne tvari kao što su anorganske soli i male organske molekule kao što su šećeri.[34] Reverzna osmoza je separacijski proces kod koje tlak uzrokuje prolazak vode kroz polupropusnu (semipermeabilnu) membranu pri čemu otopljene tvari zaostaju na jednoj strani, a čista voda prolazi na drugu stranu.[36] Membrana korištena za reverznu osmozu ima gusti sloj barijera u polimernoj matrici gdje se odvija veći dio razdvajanja. RO može ukloniti mnoge vrste molekula i iona iz vode, uključujući i bakterije. RO uključuje difuzijski mehanizam tako da učinkovitost odvajanja ovisi o koncentraciji otopljene tvari, tlaku i brzini protoka vode.[37] Nanofiltracija je proces membranske filtracije koja ima jedinstvena svojstva između ultrafiltracije i reverzne osmoze. Nominalna veličina pora polupropusne membrane je od oko 1 nanometra.[36] Značaj ovih membrana je u njenim malim porama i površinskom naboju membrane što omogućuje otopljenim nabijenim tvarima koje su manje od pora membrane da budu odvojene zajedno s većim neutralnim tvarima.[28]



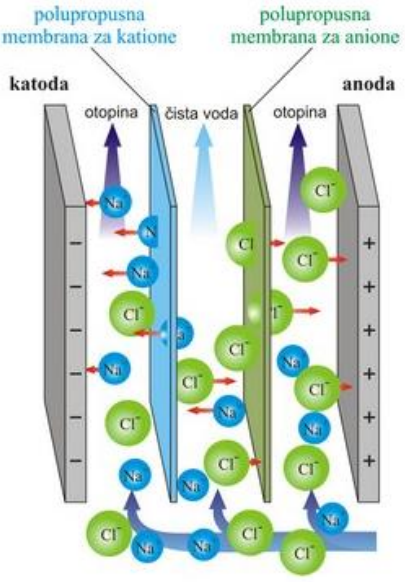
Slika 7. Membransko razdvajanje ulazne struje na struju retentata i permeata[7]

Za pročišćavanje otpadnih voda u industriji često se koristi ionska izmjena.[38] *Ionska izmjena* je proces u kojem neke tvari (najčešće ionske smole) imaju sposobnost zamjene svojih iona s ionima iz otpadne vode. Ionske smole su krute tvari koje mogu biti u obliku kuglica, vlakana, cijevi ili membrana. Obično su smještene u cilindrične posude preko kojih se propušta otpadna voda.[4] Dakle, u ovom procesu dolazi do reverzibilne izmjene iona između čvrste i tekuće faze gdje netopiva tvar (smola) uklanja pozitivno ili negativno nabijene ione iz elektrolitske otopine vežući ih na sebe, a otpušta jednaku količinu vlastitih iona istog naboja,

bez promjena u strukturi smole. Pozitivno nabijeni ioni u kationskim smolama kao što su vodik i natrij zamjenjuju se pozitivno nabijenim ionima iz otopine, kao što su ioni nikla, bakra i cinka. Slično, negativni ioni u smoli kao što su hidroksidni i kloridni ioni mogu se zamijeniti negativno nabijenim ionima kao što su kromati, sulfati, nitrati i cijanidi.[28,37]

U posljednjih desetak godina intenziviraju se istraživanja temeljena na primjeni elektrokemijskih metoda u pročišćavanju voda koje se koriste za piće te otpadnih voda.

Elektrokemijski postupci podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Neke od tih metoda su elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrodijaliza. Elektrokoagulacija i elektroflotacija od klasične koagulacije i flotacije ne razlikuju se po mehanizmu pročišćavanja, nego po tome što se potrebne tvari za provođenje postupka generiraju „in situ“, u reaktoru.[39] Elektrodijalizaje elektrolitički proces kojim se iz vodenih otopina uklanjaju kationi i anioni primjenom električnog polja i ion-selektivne membrane. Membrane su tanki listići plastičnog materijala s anionskim ili kationskim karakteristikama. Kada otopina koja sadrži ionske vrste prolazi kroz pregrade ćelije, anion putuju prema anodi, a kationi putuju prema katodi, prolazeći kroz anion-izmjenjivačku i kation-izmjenjivačku membranu (slika 8).[28]



Slika 8. Shematski prikaz elektrodijalize[7]

Prethodno opisani postupci imaju značajne nedostatke, a to su nepotpuno uklanjanje, visoki energetski zahtjevi te proizvodnja toksičnog mulja. Neki nedostaci ovih metoda dani su u tablici 3.

Tablica 3. Nedostaci metoda uklanjanja teških metala.[21]

Metoda obrade	**Nedostaci**
Kemijsko taloženje	Spor proces, loše taloženje, proizvodnja mulja, visoki operativni troškovi i troškovi obrade zbog kemikalija koje se koriste i obrade mulja prije odlaganja.
Koagulacija/flokulacija	Generacija mulja, visoki operativi troškovi zbog velike potrošnje kemikalija i odlaganja mulja.
Flotacija otopljenim zrakom	Visoki operativni troškovi, loš učinak uklanjanja.
Membranska filtracija	Onečišćenje membrana, visoki operativni troškovi i troškovi održavanja, visoka potrošnja energije.
Ionska izmjena	Mala površina, visoki kapitalni troškovi, sposobnost uklanjanja metala varira za različite smole, komplicirano uvećanje (scale-up).
Elektrokemijska obrada	Visoki operativni troškovi, potrebno redovito održavanje, visoka potrošnja energije.

Zbog navedenih nedostataka, sve se više proučava razvoj jeftinih i učinkovitijih tehnologija kako bi se smanjila količina proizvedene otpadne vode i poboljšala kvaliteta pročišćene vode. Posljednjih godina, adsorpcija je postala jedna od alternativnih tretmana obrade, a sve se više istražuje primjena jeftinih adsorbensa. Adsorbens može biti mineralnog, organskog ili biološkog porijekla, zeolit, nusproizvod industrije, poljoprivredni otpad, biomasa i polimerni materijal.[2] Adsorpcija je proces prijenosa mase kojim se tvari prenose iz tekuće faze na čvrstu površinu, gdje se vežu fizikalnim i/ili kemijskim međudjelovanjem.[28] Proces uklanjanja adsorbirane tvari s površine poznat je kao desorpcija.[40] Sam proces adsorpcije uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbensa). Adsorbens je čvrsta tvar koja ima svojstvo vezanja molekula plina ili molekula iz otopine na svojoj površini. To je posebno izraženo kod poroznih tvari kao što su npr. aktivni ugljen, silikagel, zeoliti i dr., čija je specifična aktivna površina znatno veća od geometrijske. Glavni koraci sorpcije onečišćenja na adsorbens su transport onečišćenja iz otopine do površine čvrstog adsorbensa, adsorpcija na površini čestica i transport unutar čestica adsorbensa.[2] Prednost procesa adsorpcije je relativno jednostavno provođenje procesa, a glavni nedostatak cijena adsorbensa (aktivni ugljen) i njegovo zbrinjavanje nakon upotrebe.[9]

3 PREGLEDNI DIO

U ovom dijelu rada dan je pregled metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. U tablici 4. dan je prikaz učinkovitosti pojedinih metoda za uklanjanje teških metala ovisno o pH i početnoj koncentraciji metala.

3.1 Kemijsko taloženje

Kemijsko taloženje jest učinkovit i daleko najkorišteniji proces uklanjanja teških metala u industrijijer je relativno jednostavan i jeftin. Cijeli proces uključuje dodavanje kemijskih reagensa u otopinu koji zatim reagiraju s ionima teških metala te tako nastaje netopivi talog. Taloženje se postiže dodatkom sredstva za taloženje kao što su alauni (stipsa), vapno, željezove soli i drugi organski polimeri. Nakon što se metali istalože slijedi odvajanje istaložene tvari iz čiste vode. Talog se iz vode može odvojiti sedimentacijom ili filtracijom, a pročišćena voda se zatim dekantira i na odgovarajući način ispušta ili ponovo koristi.[1,27] Postotak uklanjanja metalnih iona u otopini može se poboljšati izborom optimalnih uvjeta kao što su pH, temperatura, naboj iona i drugi.[37]

Teški metali mogu se taložiti u formi hidroksida, sulfida, karbonata ili njihovom kombinacijom.[28]

Taloženje hidroksida

Najčešće korištena metoda taloženja je taloženje metala u obliku hidroksida zbog relativne jednostavnosti, jeftinih reagensa (vapno) i jednostavnosti kontrole pH. Topljivost različitih metalnih hidroksida svedena je na minimum kod pH u rasponu od 8 do 11.[1]
Konceptualan mehanizam uklanjanja teških metala prikazan je sljedećom jednadžbom:

$$M^{2+} + 2(OH)^{-} \longleftrightarrow M(OH)_2 \downarrow$$

M^{2+} i OH^- predstavljaju otopljeni metal i sredstvo za taloženje, kako slijedi, dok je $M(OH)_2$ netopljivi hidroksid metala.[28] Hidroksidi metala mogu se ukloniti sedimentacijom ili flokulacijom. Za taloženje metala iz otpadne vode koriste se različiti hidroksidi, a zbog niske cijene i njegove dostupnosti vapno ili kalcijev hidroksid je najčešće korišteno sredstvo za taloženje. Taloženje vapnom može se koristiti za učinkovitu obradu anorganske otpadne vode s koncentracijom metala većom od 1000 mg/L. Ostale prednosti taloženja pomoću vapna

uključuju jednostavnost postupka, jednostavna i jeftina oprema te prikladne i sigurne operacije što čini ovu metodu popularnom za uklanjanje metala iz onečišćenih otpadnih voda.[1,2]

Mirbagheri i Hosseini[41] proveli su istraživanje procesa taloženja hidroksida koristeći $Ca(OH)_2$ i NaOH za uklanjanje Cu(II) i Cr(VI) iona iz otpadne vode. Cr(VI) je preveden u Cr(III) pomoću željezova sulfata. Maksimalno taloženje Cr(III) postignuto je pri pH 8,7 dodatkom $Ca(OH)_2$ te je koncentracija kroma smanjena s 30 mg/L na 0,01 mg/L. Kompleks Cu(II) i NH_4^+ je smanjen prozračivanjem, a optimalni pH za maksimalno taloženje bakra je oko 12,0 i za $Ca(OH)_2$ i NaOH, a koncentracija bakra smanjena je s 48,51 mg/L na 0,694 mg/L.

Kako bi se poboljšao procestaloženja vapnom kao materijal za taloženje koristio se lebdeći pepeo („*fly ash*“)[42]. Lebdeći pepeo je otpadni materijal koji je proizveden izgaranjem ugljena u termoelektranama.[43] Proces karbonizacije vapno-lebdeći pepeo utječe na povećanje veličine čestica sredstva za taloženje i značajno poboljšava učinkovitost uklanjanja teških metala. Koncentracija kroma, bakra, olova i cinka u otpadnoj vodi može biti smanjena s početne koncentracije od 100,0 mg/L do 0,08, 0,14, 0,03 i 0,45 mg/L(tablica 4). Charerntanyarak[44] je istraživao mogućnost taloženja vapnom za uklanjanje teških metala kao što su Zn(II), Cd(II) i Mn(II) kationi početne koncentracije 450, 150 i 1085 mg/L uz primjenu u šaržnom sustavu. Bez obzira na njihove različite početne koncentracije, pri pH 11 postignuto je gotovo potpuno uklanjanje svih metala (tablica 4).[28]

Iako se često koristi, taloženje hidroksidima također ima i neke nedostatke. Prvo, taloženje hidroksidima stvara velike količine mulja relativno niske gustoće što može predstavljati problem kod uklanjanja vode i zbrinjavanja. Drugo, neki metalni hidroksidi su amfoterni, što znači da mogu djelovati kao kiseline ili kao baze (pod određenim uvjetima mogu stvari katione, a pod drugim anione), a mješoviti metali stvaraju problem kod taloženja hidroksidima jer idealan pH za taloženje jednog metala može dovesti do otapanja drugog metala. Treće, ako se u otpadnim vodama nalaze sredstva za stvaranje kompleksa oni će spriječiti taloženje hidroksida metala.[1]

Taloženje sulfida

Taloženje sulfida je također učinkovit proces uklanjanja iona teških metala i pokazao se kao učinkovita alternativa procesu taloženja hidroksida za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Jedna od glavnih prednosti korištenja sulfida je što je topivost taloga metalnih sulfida znatno niža od topivosti taloga hidroksida i što sulfidni talog nije amfoteran. Stoga,

proces taloženjem sulfida može postići visok stupanj uklanjanja metala u širem pH području nego što je to kod taloženja hidroksida i postiže se visok stupanj uklanjanja čak i pri niskom pH. Talog metalnih sulfida također ima mogućnost boljeg zgušnjavanja i uklanjanja vode u usporedbi s talogom hidroksida.[1]

Özverdi i Erdem[45] su za uklanjanje Cu^{2+}, Cd^{2+} i Pb^{2+} istraživali pirit i sintetičko željezo. Mehanizam procesa uklanjanja metala određen je kao kemijsko taloženje na niskom pH (< 3) uslijed stvaranja H_2S (jednadžbe (1) i (2)) i kao adsorpcija na višem pH (u rasponu 3-6).

$$FeS_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \longrightarrow H_2S_{(g)} + Fe^{2+}_{(aq)} \quad (1)$$

$$M^{2+}_{(aq)} + H_2S_{(g)} \longrightarrow MS_{(s)} \downarrow + 2H^{+} \quad (2)$$

Nedavno je razvijen i novi proces taloženja sulfida koji se temelji na sulfat-reducirajućoj bakteriji (SRB). SRB oksidira jednostavne organske spojeve u anaerobnim uvjetima i prevodi sulfate u sumporovodik (H_2S) (jednadžba (3))

$$3SO_4^{-} + 2CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow 3H_2S + 6HCO_3^{-} \quad (3)$$

gdje $CH_3CH(OH)COOH$ predstavlja jednostavan organski spoj. Sumporovodik reagira s dvovalentnim topivim metalima i tvori netopive metalne sulfide (jednadžba (2)). Nekoliko atraktivnih rezultata zabilježili su Kousi i sur.[46]. Oni su koristili uzlazni SRB reaktor s fiksnim slojem za praćenje obrade otpadne vode koja sadrži cink. Otkrili su da reaktor ima značajan kapacitet potpuno reduciranih sulfata početne koncentracije do 6000 mg/L, potpuno je uklonjen topljivi cink početne koncentracije do 4000 mg/L i ukupni organski ugljik (TOC) početne koncentracije do 1500 mg/L. Praćena je i mogućnost korištenja SRB za obradu kisele odvodne vode iz rudnika[47] (tablica 4).

Međutim, postoje i potencijalne opasnosti kod korištenja procesa taloženja sulfida. Teški metali često su u kiselim uvjetima, a talog sulfida u kiselim uvjetima može dovesti do razvoja otrovnih H_2S para. Bitno je da se taj postupak taloženja može izvesti u neutralnom ili bazičnom mediju. Osim toga, može doći do formiranja koloidnog taloga koji uzrokuje probleme odvajanja bilo taloženjemili filtracijom.[1]

Kemijsko taloženje u kombinaciji s drugim metodama

Metoda kemijskog taloženja obično se koristi u kombinaciji s drugim metodama pročišćavanja. Gonzáles-Muńoz i sur.[48] istraživali su primjenu taloženja sulfida za ponovno

korištenje i regeneraciju iona teških metala i kao drugi korak upotrijebili su nanofiltraciju. Rezultati su pokazali da je proces taloženja sulfida uspješan u smanjenju količine teških metala, a nanofiltracija je omogućila da se otopina može ponovno koristiti u pogonu. Zabilježena je i upotreba kemijskog taloženja u kombinaciji s ionskom izmjenom.

Papadopoulos i sur.[49] su istraživali individualnu primjenu ionske izmjene i primjenu ionske izmjene u kombinaciji s kemijskim taloženjem, za uklanjanje nikla iz otpadne vode od ispiranja aluminijskih dijelova. Došli su do zaključka da se individualnom primjenom ionske izmjene može ukloniti do 74,8% nikla, dok se kombinacijom ionske izmjene i kemijskog taloženja postiže uklanjanje od 94,2% do 98,3%.[1]

Iako je kemijsko taloženje isplativa i relativno jednostavna metoda, njena učinkovitost uvjetovana je s pH i prisutstvom drugih soli (iona). Također, postupak zahtijeva dodatak velike količine drugih kemikalija kako bi se smanjila količina metala na prihvatljivu razinu za ispuštanje, što u konačnici vodi do stvaranja velike količine mulja koji zahtjeva daljnju obradu i čije je odlaganje veliki trošak. Ostali nedostaci su sporo i loše taloženje metala, prisutnost kompleksirajućih tvari u otpadnoj vodi (npr. cijanid ioni koji stvaraju stabilne komplekse s metalima) i dugoročan utjecaj na okoliš uslijed odlaganja mulja.[13,28]

3.2 Koagulcija/flokulacija

Koagulacija i flokulacija su bitan dio obrade pitke vode, kao i obrade otpadnih voda.[27] Koagulacija i flokulacija praćene sedimentacijom i filtracijom također se koriste i za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Koagulacija je destabilizacija koloida neutraliziranjem sila između čestica koje ih drže odvojeno. Dodatkom koagulanata u vodu potiče se koloidni materijal u vodi da se poveže u agregate što rezultira sedimentacijom. Mnogi koagulanti široko se koriste u uobičajenim postupcima pročišćavanja otpadnih voda kao što su aluminij, željezov(II)sulfat i željezov(III)klorid, što rezultira učinkovitim uklanjanjem čestica i nečistoća iz otpadnih voda neutralizacijom naboja čestica i hvatanjem nečistoća u formiranom amorfnom talogu metalnog hidroksida. Za povećanje veličine čestice, koagulacija je praćena flokulacijom nestabilnih čestica u velike flokule. Opći pristup ovoj tehnici uključuje podešavanje pH i dodatak soli željezo/alauni (stipsa) kao koagulanta za prevladavanje odbojnih sila između čestica.[1,28]

Dodatkom koagulanata kao što su alauni (stipsa), željezove soli i organski polimeri, može se poboljšati i proces taloženja hidroksida za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.[1]

Nakon taloženja vapnom, Charerntanyarak[44] je upotrijebio sljedećiproces, koagulaciju, za uklanjanje Zn(II), Cd(II) i Mn(II) iona iz sintetske otpadne vode. Optimalni pH u procesu koagulacije je bio oko 11. Na pH 11, koncentracija Zn(II) i Mn(II) u pročišćenoj vodi bila je smanjena na manje od 5 mg/L (tablica 4).Za obradu otpadne vode, galvanskog postrojenja, koja sadrži bakar, Li i sur.[50] izmijenili su uobičajeni proces koagulacije/flokulacije koristeći natrijev dietilditiokarbamat (DDTC) kao sredstvo za taloženje te poli-željezov sulfat i poli-akrilamid kao flokulante. DDTC je najčešće korištena kemikalija koja se koristi kao sredstvo za taloženje metala i s metalima tvori metalne ditio-soli. Te soli netopive u vodi se istovremeno talože formirajući hidroksid-neutraliziranu krutu tvar koja se istaloži prije ispuštanja pročišćenog otpadnog toka. Otkrili su da se može postići gotovo potpuno uklanjanje Cu(II) kada je molarni omjer DDTC-a prema Cu bio između 0,8 i 1,2 (tablica 4).

Općenito, koagulacijom/flokulacijom može se pročišćavati anorganska otpadna voda s koncentracijom metala manjom od 100 mg/L ili većom od 1000 mg/L. Kao i kod kemijskog taloženja utvrđeno je da je pH u rasponu od 11,0 do 11,5 učinkovit za poboljšanje uklanjanja teških metala procesom koagulacije/flokulacije (tablica4). Zabilježeno je da su glavne prednosti koagulacije, bazirane na taloženju vapnom, poboljšano taloženje mulja, poboljšane karakteristike uklanjanja vode, sposobnost bakterijske inaktivacije i stabilnost mulja. Unatoč prednostima, koagulacija/flokulacija ima i ograničenja kao što su visoki operativni troškovi zbog potrošnje kemikalija. Također, povećana količina mulja može spriječiti usvajanje procesa koagulacije/flokulacije kao globalne strategije za obradu otpadnih voda. To se može pripisati činjenici da se toksični mulj mora prevesti u stabilizirani proizvod kako bi se spriječilo prodiranje teških metala u okoliš.[28]

3.3 Flotacija

Flotacija se danas često koristi za obradu otpadnih voda pa tako i za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. To je postupak u kojem se krute tvari odvajaju iz kapljevine vežući se na mjehuriće, a vezane čestice se zatim odvajaju iz suspenzije teških metala rastom mjehurića.[28] Glavni flotacijski procesi za uklanjanje metalnih iona iz otopine su flotacija otopljenim zrakom (DAF), ionska flotacija i flotacija taloženjem. DAF omogućuje mikro-mjehurićima zraka da se vežu na suspendirane čestice u vodi, tvoreći aglomerate manje gustoće od vode koji se akumuliraju na površini, gdje mogu biti uklonjeni kao mulj. Ionska flotacija pokazala se kao obećavajuća metoda za uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda. Proces se bazira na tome da se ioni metala u otpadnoj vodi učine hidrofobnima pomoću

tenzida, a zatim se te hidrofobne vrste naknadno uklanjaju mjehurićima zraka. Flotacija taloženjem je još jedna alternativa flotacijske metode koja se bazira na formiranju taloga i njegovom naknadnom uklanjanju vezivanjem na mjehuriće zraka. Ovisno o koncentraciji metala u otopini, taloženje se može provesti formiranjem metalnih hidroksida ili soli sa određenim anionom (sulfid, karbonat i dr.).[1] DAF je najčešće korištena flotacija za obradu otpadne vode onečišćene metalima.[28]

Rubio i Tessele[51] proveli su laboratorijsku studiju kako bi istražili flotaciju za uklanjanje Zn(II) i Ni(II) iz sintetske otpadne vode koristeći zeolit habazit kao adsorptivne čestice. Otkrili su da svojstva uklanjanja ovise o kemiji međupovršina i učinkovitosti agregacije. Upotrebom 20 mg/L $Fe(OH)_3$ moguće je postići gotovo potpuno uklanjanje (98,6%) teških metala početne koncentracije 2 mg/L. Rezultati su usporedivi s rezultatima koje su dobili Blöcher i sur.[52], koji su za uklanjanje kationa Ni(II) upotrijebili kombinaciju flotacije i membranskog razdvajanja koristeći CTABr (cetil trimetilamonij bromid) kao sakupljač kationa (tablica 4).Zamboulis i sur.[53] istraživali su sorpcijsku flotaciju za uklanjanje Zn(II) i Cu(II) iz sintetske otpadne vode. SDS (natrijev dodecil-sulfat) i HDTMA (heksadecil-trimetil-amonij bromid) su korišteni kao sakupljači kationa. Otkrili su da dodatak 2 g/L zeolita uklanja 99% od 50 mg/L Zn(II), dok je 4 g/L zeolita potrebno za uklanjanje 97% Cu(II) početne koncentracije 500 mg/L (tablica 4).

3.4 Membranska filtracija

Membranska filtracija dobila je značajnu pažnju za obradu anorganske otpadne vode budući da je sposobna za uklanjanje ne samo suspendiranih krutih i organskih spojeva, nego i anorganskih onečišćenja kao što su teški metali.[28] Tehnologija membranske filtracije s različitim vrstama membrana obećavajuća je metoda uklanjanja teških metala zbog svoje visoke učinkovitosti, jednostavnosti rada i uštede prostora.[1] Za uklanjanje teških metala koristi se ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza.

Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je membranska metoda koja pri niskom transmembranskom tlaku uklanja otopljene i koloidne tvari. Budući da su pore UF membrana veće od otopljenih metalnih iona, u obliku hidratiziranih iona ili u obliku kompleksa niske molekulske mase, ti ioni će lako proći kroz UF membranu. Kako bi se postigla visoka učinkovitost uklanjanja metalnih iona

predložene su micelima poboljšana ultrafiltracija (MEUF) i polimerima poboljšana ultrafiltracija (PEUF).[1]

Micelima poboljšanu ultrafiltraciju (MEUF) prvi su uveli Scamehorn i dr. 1980. godine za uklanjanje otopljenih organskih tvari i polivalentnih iona metala iz vodene struje. MEUF se pokazala kao djelotvorna separacijska metoda za uklanjanje metalnih iona iz otpadne vode (tablica 4). Ova separacijska tehnika zasniva se na dodatku tenzida u otpadnu vodu. Kada je koncentracija tenzida u vodenoj otopini iznad kritične micelarne koncentracije (CMC), molekule tenzida će se spojiti tvoreći micele, koji mogu vezati metalne ione i formirati velike metal-tenzid strukture. Micele koje sadrže metalne ione mogu se zadržati na UF membrani koja ima pore manje od pora micela dok ostale manje čestice prolaze kroz membranu. Da bi se dobilo najveće zadržavanje koriste se tenzidi koji imaju naboj suprotan naboju iona koji se uklanjaju.

Natrijev dodecil-sulfat (SDS), anionski tenzid, često se koristi za učinkovito uklanjanje iona teških metala pomoći MEUF. Učinkovitost uklanjanja metala pomoću MEUF ovisi o karakteristikama i koncentraciji metala i tenzida, pH otopine, ionskoj jakosti i parametrima koji se odnose na membranske operacije. Landaburu-Aguierre i sur.[54] istraživali su uklanjanje cinka iz sintetske otpadne vode pomoću MEUF koristeći natrijev dodecil-sulfat (SDS). Otkrili su da se postiže uklanjanje do 99% kada je molarni omjer tenzida i metala (T/M) veći od 5. Sampera i sur.[55] koristili su MEUF za uklanjanje Cd^{2+}, Cu^{2+} , Ni^{2+}, Pb^{2+} i Zn^{2+} iz sintetske vode koristeći dva anionska tenzida: SDS i linearni alkilbenzen sulfonat (LAS) u membranskom sustavu laboratorijskih razmjera. Molarni omjer tenzida prema metalima veći je od 5 u svim eksperimentima. Kada je početna koncentracija SDS bila ispod koncentracije CMC, neočekivano je dobiveno zadržavanje metala veće od 90%, osim za Ni^{2+}. Štoviše, pokazano je da se potpuno uklanjanje metalnih iona, osim Ni^{2+}, može postići kada je koncentracija LAS manja od koncentracije CMC.[1]

Polimerima poboljšana ultrafiltracija (PEUF) također je bila predložena kao izvediva metoda za odvajanje velikog broja metalnih iona iz vodene struje. PEUF koristi polimere topive u vodi za kompleksiranje metalnih iona i formiranje makromolekula koje se zadržavaju na ultrafiltracijskoj membrani tijekom pumpanja. Nakon toga, zaostaci se mogu tretirati tako da se regeneriraju metalni ioni i ponovno upotrijebi polimerno sredstvo. Glavna briga prethodno navedenog PEUF studija je bila pronaći odgovarajući polimer kojim bi se postiglo kompleksiranje s metalnim ionima. Kompleksirajuće sredstvo kao poliakrilna kiselina (PAA)[56], polietilenimin (PEI)[57,58], dietilaminoetil celuloza[59] i humusna kiselina[60] pokazali su se kao odgovarajući za postizanje selektivnog odvajanja i regeneracije teških metala s niskim

energetskim zahtjevima. Glavni parametri koji utječu na PEUF su tip metala i polimera, omjer metala prema polimeru, pH i postojanje drugih metalnih iona u otopini. Molinari i sur.[57] koristili su PEI kao polimer kako bi proučavali proces kompleksiranja-ultrafiltracije za selektivno uklanjanje Cu(II) od Ni(II) sadržanih u vodenom mediju. Preliminarno ispitivanje pokazalo je da su optimalni kemijski uvjeti za Cu(II) i Ni(II) kompleksiranje uz PEI bili pH > 6,0 i 8,0,a omjer težine polimer/metal od 3,0 i 6,0. Aroua i sur.[58] istraživali su uklanjanje kroma iz razrijeđene vodene otopine koristeći PEUF proces s tri polimera topiva u vodi, kitosan, PEI i pektin. Dobiveno je visoko uklanjanje od približno 100% za Cr(III) na pH većem od 7 za tri testirana polimera.Prednost PEUF je u visokoj učinkovitosti uklanjanja, visokoj selektivnosti vezanja i visokoj koncentraciji regeneracije metala.[1]

Reverzna osmoza

Reverzna osmoza (RO) je sve popularniji izbor za pročišćavanje otpadnih voda u kemijskom i ekološkom inženjerstvu. Istraživani su različiti RO sustavi za uklanjanje teških metala, ali se još uvijek ne mogu široko primjenjivati. Cu^{2+} i Ni^{2+} ioni uspješno su uklonjeni RO procesom i učinkovitost uklanjanja ta dva iona povećana je do 99,5% koristeći Na_2EDTA.[61] Dialynas i Diamadopoulos[62] su koristili membranski bioreaktorski sustav (pilot postrojenje) u kombinaciji s RO i došli su do zaključka da je učinkovitost uklanjanja teških metala vrlo visoka. Glavni nedostatak RO je visoka potrošnja energije zbog pumpanja tlaka i obnova membrana.[1]

Nanofiltracija

Nanofiltracija (NF) je obećavajuća tehnologija uklanjanja iona teških metala kao što su nikal, krom, bakar i arsen iz otpadne vode. Proces je jednostavan za rad, pouzdan, ima relativno nisku potrošnju energije kao i visoku učinkovitost uklanjanja onečišćenja.[1]

Figoli i sur.[63] proučavali su uklanjanje pentavalentnog arsena iz sintetske vode uz pomoć dvije komercijalne NF membrane (*NF90* i *N30F*). Otkrili su da povećanje pH, smanjenje temperature procesa i smanjenje početne koncentracije As vode do većeg uklanjanja As za obje membrane. Među parametrima koji utječu na uklanjanje As, početna koncentracija ima glavnu ulogu u proizvodnji struje permeata. U posljednjih nekoliko godina, Murthy i Chaudhari[64] posvetili su mnogo pažnje uklanjanju teških metala pomoću NF membrane. Zabilježili su primjenu NF membrana s tankim slojem kompozita poliamida za uklanjanje nikla iz otpadnih voda. Maksimalno opaženo uklanjanje nikla bilo je 98% i 92% za početnu koncentraciju od 5 i 250 mg/L. Ahn i sur.[65] proučavali su upijanje Ni(II) iona iz

otpadne vode od elektroplatiniranja koristeći *NTR-7250* membranu. Otkrili su da uklanjanje Ni(II) ovisi o primijenjenom tlaku i početnoj koncentraciji metala. Opaženo je da se iznad 2,9 bara učinkovitost uklanjanja Ni(II) ne povećava s daljnjim porastom tlaka. Predloženo je da je tlak od 2,9 bara optimalan za uklanjanje Ni(II) iz otpadne vode primjenom NF membrane. Postoje mnogi izvještaji za uklanjanje teških metala NF i RO membranama. Cséfalvay i sur.[66] koristili su kombinaciju NF i RO membrane za uklanjanje bakra iz procesnog otpada (tablica 4).[1]

3.5 Ionska izmjena

Ionska izmjena je još jedna metoda koja se uspješno koristi u industriji za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda zbog brojnih prednosti kao što su visok kapacitet obrade, visoka učinkovitost uklanjanja, brza kinetika i ekonomičnost. Ion-izmjenjivačke smole, bilo da se radi o sintetskim ili prirodnim čvrstim smolama, imaju sposobnost izmjene kationa s metalima u otpadnoj vodi. Među materijalima za ionsku izmjenu obično se preferiraju sintetske smole jer su učinkovite za gotovo potpuno uklanjanje teških metala iz otopine.

Najčešći kationski izmjenjivači su jako kisele smole sa sulfonskom skupinom (-SO_3H) i slabo kisele smole sa karboksilnom skupinom (-COOH). Vodikov ion u sulfonskoj skupini ili karboksilnoj skupini tih smola može poslužiti kao ion koji se izmjenjuje s metalnim kationima. Kada otopina koja sadrži teške metale prođe kroz kationsku kolonu, metalni ioni zamjenjuju se ionima vodikana smoli sljedećim procesima ionske izmjene:[1]

$$nR-SO_3H + M^{n+} \longrightarrow (R-SO_3^-)_n M^{n+} + nH^+$$

$$nR-COOH + M^{n+} \longrightarrow (R-COO^-)_n M^{n+} + nH^+$$

(–RSO_3^- i –$RCOO^-$) predstavljaju anionsku skupinu vezanu na ion-izmjenjivačku smolu, M je kation metala, a n je koeficijent reakcijske komponente koji ovisi o oksidacijskom stanju metalnih iona.[28]

Upijanje iona teških metala na ion izmjenjivačkoj smoli je donekle uvjetovana parametrima kao što su pH, temperatura, početna koncentracija metala i kontaktno vrijeme. Naboj iona također ima važnu ulogu u ion-izmjenjivačkim procesima. Utjecaj naboja iona na uklanjanje Ce^{4+}, Fe^{3+} i Pb^{2+} iz vodenog sustava kation izmjenjivačkom smolom *Purolite C100* testirali su Abo-Farha i sur.[67] Oni su otkrili da je slijed adsorpcije metalnih iona

$Ce^{4+}>Fe^{3+}>Pb^{2+}$. Slične rezultate za Co^{2+}, Ni^{2+} i Cr^{3+} na *Amberlite IRN-77* kation-izmjenjivačkoj smoli prethodno su dobili Kang i sur.[68]

Osim sintetskih smola za uklanjanje teških metala iz otopina, korišteni su i prirodni zeoliti zbog njihove prihvatljive cijene i raspoloživosti. Mnoga istraživanja pokazala su da zeoliti pokazuju dobar kation-izmjenjivački kapacitet za ione teških metala pod različitim eksperimentalnim uvjetima. Klinoptilolit je jedan on najčešće proučavanih prirodnih zeolita koji je dobio veliku pažnju zbog svoje selektivnosti za teške metale.[1] Istraživana je primjena prirodnih izmjenjivača kao što je klinoptilolit i primjena sintetskih zeolita (NaPl) za pročišćavanje sintetske otpadne vode.[69]

Nađeno je da sintetski zeolit pokazuje sposobnost sorpcije oko 10 puta veću nego klinoptilolit (tablica 4), usprkos tome što imaju usporedivu veličinu specifične površine (20-28 m^2/g). To se može pripisati kapacitetu izmjene H^+ na zeolitu i snazi hidratacijske ljuske kationa, koji imaju glavnu ulogu u sorpcijskom kapacitetu za oba izmjenjivača.[28] Neka istraživanja pokazala su da kada se na površinu klinoptilolita nanese amorfna vrsta Fe-oksida značajno poboljšava izmjenjivački kapacitet klinoptilolita. Doula[70] je upotrijebio sustav klinoptilolit-željezo za istovremeno uklanjanje Cu, Mn i Zn iz vode za piće. Otkrio je da sustav ima vrlo visoki kapacitet adsorpcije metala i u većini slučajeva uzorci pročišćene vode bili su prikladni za ljudsku upotrebu i primjenu u poljoprivredi.[1]

Istraživane su i ostale sintetske smole kao što je *Amberlite IR-120* i *Dowex 2-X4* za uklanjanje teških metala iz otpadne vode od platiniranja koja sadrži Zn(II), Cr(II) i Cr(VI) ione.[71] Utvrđeno je da su potpuno uklonjeni svi metalni ioni iz otopine (tablica 4). Slične rezultate dobili su i Rengaraj i sur.[72] za uklanjanje Cr(III), koji su istraživali učinak uklanjanja *IRN77* i *SKN1* smola u sintetskoj otopini. Zabilježili su da se može postići potpuno uklanjanje Cr(III) s visokom koncentracijom metala od 100 mg/L.[28]

Za razliku od kemijskog taloženja kod ionske izmjene nema problema vezanih uz zbrinjavanje mulja pa se na taj način smanjuju operativni troškovi vezani uz zbrinjavanje metalnog taloga. Nedostatak ove metode je u tome što ne može podnijeti koncentrirane otopine metala jer se matrica brzo uprlja organskim i drugim tvarima koje se nalaze u vodi. Također, prije ionske izmjene potrebna je predobrada kako bi se uklonile suspendirane krute tvari. Osim toga, nisu dostupne prikladne ion-izmjenjivačke smole za sve metale, ionska izmjena nije selektivna i vrlo je osjetljiva na pH otopine.[2,28]

3.6 Elektrokemijske metode

Upotrebom elektrokemijskih metoda metali se mogu prevesti u elementarno stanje te ih se može regenerirati. Za elektrokemijske metode obrade otpadnih voda potrebne su velike investicije i veliki su troškovi zbog opskrbe električnom energijom pa ove metode nisu široko istražene. Međutim, zbog strogih propisa o zaštiti okoliša vezanih uz ispuštanje otpadnih voda, ove metode stekle su važnost tijekom posljednja dva desetljeća. Za uklanjanje teških metala mogu se koristiti elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrodijaliza.[1]

Elektrodijaliza

Elektrodijaliza je razdvajanje pomoću membrane u kojem ionske vrste u otopini prolaze kroz ion-izmjenjivačke membrane primjenom električnog potencijala.[28] Ovaj proces se često koristi za proizvodnju vode za piće i procesne vode iz boćate i morske vode, obradu industrijskih otpadnih voda, a pokazala se i kao obećavajuća metoda za uklanjanje teških metala u otpadnoj vodi.

Nataraj i sur.[73] su izveli novi sustav za istraživanje uklanjanja heksavalentnog iona kroma koristeći pilot postrojenje za elektrodijalizu koje sadrži skup ion-izmjenjivačkih membrana. Rezultati su bili zadovoljavajući i koncentracija kroma smanjena je na 0,1 mg/L. Tzanetakis i sur.[74] istraživali su primjenu ion-izmjenjivačke membrane za elektrodijalizu Ni(IIs) i Co(II) iona iz sintetske otopine. Uspoređivane su dvije kation-izmjenjivačke membrane, perfluoro-sulfonska *Nafion 117* i SPVDF membrana, pod sličnim radnim uvjetima. Upotrebom *Nafion 117* membrane učinkovitost uklanjanja Co(II) i Ni(II) je bila 90% i 69%, s početnom koncentracijom metala od 0,84 i 11,72 mg/L. Drugačiji rezultati zabilježeni su laboratorijskim ispitivanjem obrade sintetske vode iz platiniranja, koja sadrži Cd(II), koristeći ED[75]. Korištene su dvije komercijalne kation- i anion-izmjenjivačke membrane, *Nafion 450* i *Selemion*. Oko 13% Cd(II) početne koncentracije 2 g/L uklonjeno je unutar 120 min.[28]

Iz literaturnog pregleda vidi se da se elektrodijaliza ne može koristiti za učinkovitu obradu otpadnih voda koje sadrže koncentraciju metala veću od 1000 mg/L pa se sugerira da je ova metoda pogodnija kada je koncentracija metala manja od 20 mg/L. Ovom metodom mogu se regenerirati vrijedni metali poput Cr u Cu. Budući da je elektrodijaliza membranski proces zahtijeva čistu ulaznu struju, oprezan rad i periodičko održavanje kako bi se spriječila oštećenjaćelije.

Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija uključujestvaranje koagulanata u reaktoru („*in situ*“) električnim otapanjem iona aluminija ili željeza s aluminijskih ili željeznih elektroda. Generiranje metalnih iona odvija se na anodi, a vodik se oslobađa na katodi. Vodik može pomoći flokuliranim česticama da isplivaju na površinu vode.[1]

Heidmann i Calmano[76] su istraživali učinkovitost elektrokoagulacijskog sustava s aluminijskim elektrodama za uklanjanje Zn^{2+}, $Cu^{2+,}$ $Ni^{2+,}$ Ag^{+} i $Cr_2O_7^{2-}$. Početna koncentracija Zn, Cu, Ni i Ag u rasponu od 50 mg/L do 5000 mg/L nije utjecala na stupanj uklanjanja, dok je veća početna koncentracijaCr, Zn, Cu, Ni i Ag dovela do većeg stupnja uklanjanja navedenih iona koji su hidrolizirani i koprecipitirani kao hidroksidi. Cr(VI) je prvo na katodi reduciran u Cr(III) i tek tada istaložen kao hidroksid. Kabdas¸lıi sur.[77] istraživali su primjenu elektrokoagulacije za obradu otpadnih vodakoje sadrže komplekse metala nastale u procesu platiniranja niklom i cinkom, koristeći elektrode od nehrđajućeg čelika. Istraživanja su pokazala da je najveće smanjenje TOC (66%) kao i uklanjanje nikla i cinka (100%) postignuto s gustoćom struje od 9 mA/cm^2, pri koncentraciji izvornog elektrolita (klorida) uz izvorni pH uzorka koji se koristi. Ölmez[78] je istraživao primjenu elektrokoagulacije za uklanjanje heksavalentnog kroma pri visokoj koncentraciji Cr(VI) od 1470 mg/L. Optimalni uvjeti za 100%-tno uklanjanje Cr(VI) uspostavljeni su primjenom električne struje od 7,4 A, pri koncentraciji elektrolita (NaCl) od 33,6 mM, uz trajanje procesa 70 min. Osim toga, elektrokoagulacija je primijenjena i za uklanjanje Mn^{2+}, As(V) i Ni^{2+} (tablica 4).[1]

Elektroflotacija

Elektroflotacija je proces odvajanje krutih čestica iz otopine u kojem sitni mjehurići plina vodika i kisika, nastalih elektrolizom vode, podižu nečistoće na površinu. Ova metodaima široku primjenu za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda.[1]

Belkacem i sur.[79] su proučavali pročišćavanje vode koristeći elektroflotaciju s aluminijskim elektrodama. Istraživali su primjenu optimalnih parametara za odvajanje nekih teških metala kao što su željezo, nikal, bakar, cink, olovo i kadmij. Istraživanje je pokazalo da je stupanj uklanjanja metala dosegao 99%.

3.7 Adsorpcija

Adsorpcija je jedna od najprikladnijih tehnika za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. S obzirom na mogućnost smanjenja kemijskog i biološkog mulja, visoku učinkovitost, mogućnost regeneracije metala, fleksibilnost i jednostavnost dizajna, proces je pogodan čak i kada su metalni ioni prisutni u niskoj koncentraciji (1mg/L). Zbog neosjetljivosti na otrovne onečišćivače, niske cijene i jednostavnosti rukovanja smatra se da je adsorpcija mnogo bolja tehnika u usporedbi s drugim metodama uklanjanja teških metala.[40] Osim toga, adsorpcija je ponekad reverzibilna pa postoji mogućnost regeneracije adsorbensa prikladnim procesom desorpcije.[1]

Aktivni ugljen kao adsorbens

Aktivni ugljen (AC) kao adsorbens široko se koristi za uklanjanja teških metala. Adsorpcija metalnih iona na aktivnom ugljenu uglavnom je pod utjecajem njegovih fizikalnih i kemijskih karakteristika kao što je površina, volumen pora i funkcionalnost površine. Aktivni ugljen ima veliki volumena mikropora i mezopora što rezultira njegovom velikom površinom. Veliki broj istraživanja bavi se proučavanjem njegove upotrebe za uklanjanje teških metala. Danas je iscrpljen izvor komercijalnog aktivnog ugljena baziranog na bitumenskom ugljenu, što rezultira povećanjem cijene. Kako bi se postigao napredak u adsorpciji teških metala na AC i kako bi se smanjili troškovi zagađenja nakon adsorpcije kao opcija mogu se koristiti aditivi i kompoziti aktivnog ugljena. Aditivi alginata (algininske kiseline), taninske kiseline, magnezija, tenzida i kompoziti aktivnog ugljena mogu biti djelotvorni adsorbensi za teške metale. U interesu je potraga za alternativnim aktivnim ugljenom iz obilnih i jeftinih izvora. Zabilježeno je pretvaranje karbonatnih materijala u aktivni ugljen za uklanjanje teških metala.[1,21] Kongsuwan i sur.[80] istraživali su upotrebu aktivnog ugljena iz kore eukaliptusa za sorpciju Cu^{2+}i Pb^{2+}. Maksimalni sorpcijski kapacitet za Cu^{2+} i Pb^{2+} iznosio je 0,45 i 0,53 mmol/g. Pokazalo se da je adsorpcija glavni mehanizam za upijanje oba teška metala.

Ugljikove nanocjevčice kao adsorbens

Ugljikove nanocjevčice (*engl.* carbon nanotubes-CNT) otkrio je Iijima 1991. godine. Odlična svojstva i primjena CNT-a široko su istraživana. Kao relativno nov adsorbens, dokazano je da CNT imaju velik potencijal za uklanjanje teških metala kao što su olovo, kadmij, krom, bakar i nikal iz otpadne vode. Rezultati studije pokazali su da su ugljikove

nanocjevčice obećavajući kandidati za adsorpciju teških metala. Ugljikove nanocjevčice dijele se na dvije vrste: ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom (SWCNT) i ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT). Mehanizam kojim su metalni ioni sorbirani na CNT je vrlo kompliciran i može se pripisati elektrostatskom privlačenju, sorpcijskom taloženjui kemijskim interakcijama između iona metala i površinskih funkcionalnih skupina ugljikovih nanocjevčica.[1]

Sorpcijski kapacitet metalnih iona na ugljikovim nanocjevčicama vrlo je nizak ali se značajno povećava nakon oksidiranja s otopinama HNO_3, NaClO i $KMnO_4$. Wang i sur.[81] istraživali su adsorpciju Pb(II) koristeći kiselinom obrađene MWCNT i otkrili su da oksidirajuće funkcionalne skupine na MWCNT imaju važnu ulogu u adsorpciji Pb(II). Oksidirajuće funkcionalne skupine tvore komplekse s olovom što čini 75,3% ukupnog adsorpcijskog kapaciteta Pb(II). Pillay i sur.[82] istraživali su adsorpcijski kapacitet za uklanjanje Cr(VI) do nekoliko ppb-a pomoću tri adsorbensa: AC, funkcionaliziraneMWCNT i nefunkcionaliziraneMWCNT. Nefunkcionalizirana MWCNT pokazala je najveću adsorpcijsku sposobnost. Od 100 ppb-a Cr(VI) koji se nalazio u otopini 98% se adsorbiralo. Obje, funkcionalizirane i nefunkcionalizirane MWCNT pokazale su veću adsorpcijsku sposobnost u odnosu na AC. Raširenom upotrebom CNT postoji opasnost da će se otpuštanjem vode s CNT-om dodatno ugroziti vodeni okoliš i predstavljati rizik za ljude. Kako bi se riješio taj problem, za uklanjanje bakra pripremljen je i testiran ekološki adsorbens, CNT na koji je imobiliziran kalcijev alginat (CNT/CA)[83]. Kapacitet adsorpcije bakra na CNT/CA može dostići 67,9 mg/g pri ravnotežnoj koncentraciji bakra od 5 mg/L.

Jeftini adsorbensi

Adsorpcija teških metala na konvencionalnim adsorbensima kao što je aktivni ugljen koristi se široko za mnoge primjene i predstavlja učinkovit adsorbens, a aktivni ugljen proizveden karbonizacijom organskih materijala je najkorišteniji adsorbens. Međutim, visoki troškovi aktivacije ograničavaju njegovu upotrebu u obradi otpadnih voda.[43] Sve se više istražuje upotreba jeftinih i lako dostupnih adsorbensa za uklanjanje teških metala te su o tome objavljene mnoge studije. Različiti jeftini adsorbensi mogu biti izvedeni iz poljoprivrednog otpada, industrijskih nusproizvoda i otpada ili prirodnih materijala.[1]

Prirodni materijali koji su dostupni na određenim područjima mogu se koristiti kao jeftini adsorbensi zbog njihovog kapaciteta vezanja metala.[43] Prirodni zeoliti stekli su značajan interes, uglavnom zbog njihove sposobnosti ionske izmjene. Budući da su izmjenjivi ioni zeolita relativno neškodljivi (natrijev, kalcijev i kalijev ion), prikladni su za uklanjanje

nepoželjnih iona teških metala iz industrijske otpadne vode. Među najčešće proučavanim zeolitima, klinoptilolit je pokazao visoku selektivnost za određene teške metale kao što su Pb(II), Cd(II), Zn(II) i Cu(II).[2]

Industrijski nusproizvodi kao što su lebdeći pepeo („*fly ash*"), otpadno željezo, željezna šljaka, hidratizirani titanijev dioksid i dr. mogu se kemijski modificirati kako bi se poboljšala njihova učinkovitost za uklanjanje metala iz otpadnih voda.[2] Lee i sur.[84] istraživali su zeleni pijesak, nusproizvod iz ljevaonice željeza, za uklanjanje Zn(II). Feng i sur.[85] istraživali su uklanjanje Cu(II) i Pb(II) pomoću željezne šljake. Optimalan pH bio je u rasponu od 3,5 do 8,5 za Cu(II) i od 5,2 do 8,8 za Pb(II).

Poljoprivredni otpad je jedan od bogatih izvora jeftinih adsorbensa. Nedavno je za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda mnogo pažnje usmjereno na upotrebu poljoprivrednog otpada kao adsorbensa. Tu se koristi neaktivna (neživa) mikrobna biomasa za vezanje i koncentriranje teških metala iz otpadnih tokova čistim fizikalno-kemijskim putem upijanja. Upotreba poljoprivrednog otpada za uklanjanje teških metala poznata je kao biosorpcija. Novi izvori, kao što su ljuske lješnjaka, rižina ljuska, nangka (vrsta drveća), klip ili ljuska kukuruza, nakon kemijske modifikacije ili pretvorbe u aktivni ugljen zagrijavanjem, mogu se koristiti kao adsorbensi za upijanje teških metala.[2] Ajmal i sur.[86] su za uklanjanje Ni(II) koristili koru narandže. Maksimalno uklanjanje metala postignuto je na pH 6,0. Bishnoi i sur.[87] proveli su istraživanje o uklanjanju Cr(VI) iz vodene otopine pomoću aktivnog ugljena od rižine ljuske. Otkrili su da je maksimalno uklanjanje metala pomoću rižine ljuske postignuto na pH 2,0.

Kurniawan i sur.[88] su u više od 100 radova zabilježili primjenu raznih jeftinih adsorbensa izvedenih iz poljoprivrednog otpada, industrijskih nusproizvoda i prirodnih materijala za uklanjanje teških metala (Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i Zn(II)) iz otpadne vode.

U tablici 5. prikazani su najveći zabilježeni kapaciteti adsorpcije metala primjenom jeftinih adsorbensa iz različitih izvora i aktivnog ugljena.

Tablica 4. Utjecaj parametara na različite metode uklanjanje teških metala.[1,28]

Metoda obrade	Vrsta metode	Teški metal	Tip sredstva za taloženje/ koagulanata/ ionskog izmjenjivača/ membrane/ skupljača/ elektrode	Početna koncentracija metala mg/l	optimalni pH	Učinak uklanjanja (%)	Literatura
Kemijsko taloženje		Zn^{2+}	CaO	32	9-10	99-99,3	89
		Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}	CaO	100	7-11	99,37-99,6	42
		Cr^{3+}	CaO i MgO	5363	8	>99	90
		Zn(II)	$Ca(OH)_2$	450	11	99,77	44
		Cd(II)	$Ca(OH)_2$	150	11	99,67	44
		Mn(II)	$Ca(OH)_2$	1085	11	99,30	44
		Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	H_2S	0,018; 1,34; 2.3*	3	100, >94, >92	47
Koagulacija/flokulacija		Zn(II)	Na_2S	450	11	99,91	44
		Cd(II)	Na_2S	150	11	99,73	44
		Mn(II)	Na_2S	1085	11	99,95	44
		Cu(II)	poli-željezov sulfat	20	10-11,5	99,6	50
		Cu(II)	poli-akrilamid	20	10-11,5	95	50
Flotacija		Cu(II)	habazit/$Fe(OH)_3$	3,5	5.5	98,26	51
		Ni(II)	habazit/$Fe(OH)_4$	2,0	5,5	98,6	51
		Zn(II)	habazit/$Fe(OH)_5$	2,0	5,5	98,6	51
		Cu(II)	CTABr	474,0	8-10	99,99	52
		Ni(II)	CTABr	3,3	8-10	98,50	52
		Zn(II)	CTABr	167	8-10	99,97	52
		Zn(II)	Zeolit/SDS	50	6,0	99	53
		Zn(II)	Zeolit/HDTMA	50	9,0	96	53
		Cu(II)	Zeolit/SDS	500	5,0	97	53
Membranska filtracija	UF/MEUF	Pb^{2+}, AsO_4^-	keramička membrana/dodecil-benzen-sulfonska kiselina	4,4-7,6	7,47	Pb>99, As=19	91
	UF/MEUF	Cd^{2+}, Zn^{2+}	polisulfonska membrana/ SDS	0,5*	ND	99	92
	UF/PEUF	Cu^{2+}, Ni^{2+}	polietersulfonska membrana/ PEI	50	> 6,0; > 8,0	94, 100	57
	RO	Cu^{2+}, Ni^{2+}	-	500	ND	99.5	61
	RO+NF	Cu^{2+}	-	2000	ND	> 95	66
	NF	Ni(II)	NTR-7250	2000	3-7	94	65

* koncentracija dana u mM
ND - nije dostupno

Tablica 4. nastavak

Metoda obrade	Vrsta metode	Teški metal	Tip sredstva za taloženje/ koagulanata/ ionskog izmjenjivača/ membrane/ skupljača/ elektrode	Početna koncentracija metala mg/l	optimalni pH	Učinak uklanjanja (%)	Literatura
Ionska izmjena		Cr(III)	klinoptilolit	100	ND	90	69
			sintetski zeolit (NaPl)	100	ND	100	69
		Ni(II)	klinoptilolit	100	ND	90	69
			sintetski zeolit (NaPl)	100	ND	100	69
		Zn(II)	klinoptilolit	100	ND	90	69
			sintetski zeolit (NaPl)	100	ND	100	69
		Cu(II)	klinoptilolit	100	ND	90	69
			sintetski zeolit (NaPl)	100	ND	100	69
		Cd(II)	klinoptilolit	100	ND	90	69
			sintetski zeolit (NaPl)	100	ND	100	69
		Ni(II)	klinoptilolit	51,6	ND	75	93
		Ni(II)	zeolitni tuf	250	4,0 - 4,5	ND	94
		Ni(II)	zeolit	40	5,0	60	95
		Cu(II)		84	5,0	64	95
		Zn(II)	Amberlite IR-120	5,43	ND	100	71
		Cr(III)		2,66	ND	100	71
		Cr(VI)	Dowex 2-X4	9,77	ND	100	71
		Cr(III)	IRN77	100	3,5	100	72
			SKN1	100	3,5	100	72
		Cr(III)	Amberjet 1200H	10	2-6	100	96
			Amberjet 1500H	10	2-6	100	96
			Amberlite IRN97H	10	2-6	100	96
Elektrokemijske metode	ED	Ni(II)	A: Ti (platina oksid) K: nehrđajući čelik	11,72	ND	69	74
	ED	Co(II)	-	0,84	ND	90	74
	ED	Cd(II)	A: Nafion 450 K: Selemion	2000	ND	13	75
	EC	Mn^{2+}	-	100	7,0	78,2	97
	EC	Ni^{2+}, Zn^{2+}	-	248, 270, 282; 217, 232, 236	6,0	100	77
	EC	As(III), As(V)	-	2,24	8,30	> 99	98
	EC	Cr(VI)	-	1470	1,84	100	78
	EF	Zn^{2+}	-	20	7,0	96	99
	EF	Ni^{2+}, Cu^{2+}	-	100	6	98 - 99	100

* koncentracija dana u mM
ND - nije dostupno

Tablica 5. Adsorpcijski kapacitet jeftinih adsorbensa i aktivnog ugljena.[28]

Izvor adsorbensa	Vrsta adsorbensa	Adsorpcijski kapacitet mg/g					Lit
		Cd(II)	Cr(VI)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	
Poljoprivredni otpad	ljuske lješnjaka		170				101
	kora od narandže				158		86
	sojina ljuska modificirana limunskom kiselinom			154,9			102
Industrijski nusproizvod	crveni mulj				160		103
	šljaka iz visoke peći			133,35		103,33	104
Prirodni materijali	glina tretirana s HCl			83,3	80,9	63,2	105
Aktivni ugljen	zrnati aktivni ugljen *Filtrasorb 400*		145				106
	vlakna aktivnog ugljena tretirana s HNO_3	146					107

Tablica pokazuje da jeftini adsorbensi proizvedeni iz poljoprivrednog otpada mogu biti održiva alternativa skupom aktivnom ugljenu za obradu otpadnih voda. Općenito, primjenjivost i isplativost imaju glavnu ulogu u izboru najprikladnijeg adsorbensa za obradu otpadne vode.

4 ZAKLJUČAK

Na temelju literaturnog pregleda možemo zaključiti da se za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda mogu primijeniti različite metode. Neke od njih uspješno su testirane u laboratorijima ili čak u pilot postrojenjima. Međutim, nije pronađena metoda koja bi bila univerzalno učinkovita i primjenjiva za uklanjanje teških metala.

Kemijsko taloženje pokazalo se kao učinkovita metoda za obradu anorganske otpadne vode s visokom koncentracijom metala, ali zbog upotrebe velike količine kemikalija dolazi do stvaranja mulja koji je potrebno zbrinuti što dovodi do većih troškova.

Kao i kod kemijskog taloženja, proces koagulacije/flokulacije zahtjeva veliku količinu kemikalija što dovodi do visokih operativnih troškova i povećane količine mulja.

Membranska filtracija je učinkovita metoda za uklanjanje teških metala, ali visoki troškova i prljanje membrane ograničavaju njenu upotrebu.

Ionska izmjena široko se koristi za uklanjanje teških metala te je učinkovita metoda i u određenim uvjetima može postići potpuno uklanjanje teških metala. Međutim, ion-izmjenjivačke smole potrebno je regenerirati određenim kemijskim reagensima što dovodi do sekundarnog onečišćenja. Osim toga, ova metoda je skupa kada se obrađuju velike količine otpadne vode s niskom koncentracijom teških metala.

Elektrokemijske metode zahtjevaju velike investicije i veliki su troškovi vezani uz opskrbu električnom energijom pa nisu široko primjenjivane za obradu otpadnih voda.

Adsorpcija je prepoznata kao učinkovita metoda za uklanjanje teških metala čak i kada su oni prisutni u niskim koncentracijama. Međutim, visoka cijena aktivnog ugljena kao adsorbensa ograničava upotrebu ove metode. Zbog toga se danas istražuje primjena jeftinih adsorbensa proizvedenih iz poljoprivrednog otpada, industrijskih nusproizvoda i prirodnih materijala.

Iako se za uklanjanje teških metala mogu upotrijebiti različite metode, važno je spomenuti da odabir najprikladnije metode ovisi o parametrima kao što su pH otopine, vrsta metala koji se uklanja i njegova početna koncentracija. Osim toga, važno je uzeti u obzir prednosti i nedostatke pojedinih procesa.

5 LITERATURA

1. Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review, Journal of Environmental Management, **92** (2011) 407-418.
2. Barakat, M. A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian Journal of Chemistry, **4** (2011) 361-377.
3. Strategija upravljanja vodama; Narodne novine, 91 (2008)
4. Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014., str. 2-60.
5. Sofilić, T., Zdravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015., str. 51-66.
6. Zakon o vodama; Narodne novine, 153 (2009)
7. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, str. 3-6.
8. Zakon o vodi za ljudsku potrošnju; Narodne novine, 56 (2013)
9. Tušar, B., Ispuštanje i pročišćavanje otpadnih voda, Croatiaknjiga, Zagreb, 2004., str. 41-62.
10. Jurac, Z., Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009., str. 15-23.
11. Višić, K., sur., Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda – zakonski propisi, Tekstil, **64** (2015) 109-121.
12. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritetnih i prioritetnih opasnih tvari, Hrvatske vode, **21** (2013) 328-332.
13. Baysal, A., Ozbek, N., Akman, S., Determination of Trace Metal sin Waste Water and Their Removal Process, Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos,**7** (2013) 146-171.
14. Lončarić, Z., Kadar, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., Karalić, K., Teški metali od polja do stola, 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Zbornik radova (2012) 14-23.
15. Bjerrum, N., Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3rdDanish ed., Heinemann, London (1936)
16. Parker, S. P., McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1989)
17. Morris, C., Academic Press Dictionary of Science and Technology, Academic Press, San Diego (1992)
18. Falbe, J., Regitz, M., Roempp Chemie Lexikon, Georg Thieme, Weinheim (1996)
19. Thornton, I., Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa (1995)
20. Duffus, J. H., „Heavy metals“ - a meaningless term?, International Union of Pure and Applied Chemistry, **74** (2002) 793-807.
21. Ojedokun, A. T., Bello. O. S., Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung, Water Resources and Industry, **13** (2016) 7-13.
22. Sofilić, T., Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014., str. 15-22.
23. Akpor, O. B., Ohiobor, G. O., Olaolu, T. D., Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, Advances in Bioscience and Bioengineering, **2** (2014) 37-43.

24. Lončarić Božić, A., Obrada industrijskih otpadnih voda, II dio, FKIT, Zagreb, ppt, 2015. (pristup 1.8.2016.) na: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/4_OIOV_14_1_2015.pdf
25. Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske, HAH, 2014. (pristup 22.7.2016.) na: http://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi_misljenje=39
26. Đukić, A. B., Adsorpcija iona teških metala iz vodenih otopina na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(IV)oksid, Doktorski rad, Fakultet za fizikalnu kemiju, Beograd, 2015.
27. Lakherwal, D., Adsorption of Heavy Metals: A Review, International Journal of Environmental Research and Development, **4** (2014) 41-48.
28. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chemical Engineering Journal, **118** (2006) 83-98.
29. Gautam, R. K., Sharma, S. K., Mahiya, S., Chattopadhyaya, M. C., Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation, The Royal Society of Chemistry, **1** (2015) 1-24.
30. Physicochemical Treatmen Processes, u:Wang, L. K., Hung, Y. T., Shammas, N. K., Handbook of Environmental Engineering, New Jersey, Human Press Totowa, **3** (2004)
31. http://www.thomasnet.com/articles/chemicals/wastewater-chemical-treatment(pristup 1. kolovoza 2016.)
32. Schutte, F., Handbook for the operation of water treatment works, The Water Research Commision, 2006.
33. Vujević, D., Mikić, A., Lenček, S., Dogančić, D., Zavrtnik, S., Premur, V., Vučinić, A. A., Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda, Inženjerstvo okoliša, **1** (2014) 25-32.
34. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, FKIT, Zagreb (pristup 1.8.2016.) na:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/MEMBRANSKE_TEHNOLOGIJE_OBRADE_VODA_nastavni_tekstovi%5B2%5D.pdf
35. Domiter, M., Membranski procesi u obradi voda, Završni rad, PBF, Osijek, 2015.
36. http://www.youblisher.com/p/1367853-CWG-Balkan-katalog/(pristup 2. kolovoza 2016.)
37. Gunatilake, S. K., Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies, **1** (2015) 12-18
38. Advanced Physicochemical Treatmen Processes, u:Wang, L. K., Hung, Y. T., Shammas, N. K., Handbook of Environmental Engineering, New Jersey, Human Press Totowa, **4**(2004)
39. Nađ, K., Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa, Doktorski rad, Tehnički fakultet, Rijeka, 2015.
40. Halnor, S., Removal of Heavy Metals from wastewater: A review, International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management, **4** (2015) 19-22.
41. Mirbagheri, S.A., Hosseini, S. N., Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with theobjective of reuse, Desalination, **171** (2005) 85-93.
42. Chen, Q. Y., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M., Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide, Water res., **43** (2009) 2605-2614.

43. Abdel Salam, O. E., Reiad, N. A., ElShafei, M. M., A study of the removal characteristic of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, Journal of Advanced Research, **2** (2011) 297-303.
44. Charerntanyarak, L., Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, Wat. Sci. Technol., **39** (1999) 135-138.
45. Özverdi, A., Erdem, M., Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide., J. Hazard. Mater. **137** (2006) 626-632.
46. Kousi, P., Remoudaki, E., Hatzikioseyian, A., Tsezos, M., A study of the operating parameters of a sulphate-reducing fixed-bed reactor for the treatment of metal-bearing wastewater, 17th International Biohydrometallurgy Symposium,Germany, Frankfurt am Main, 2007.
47. Alvarez, M. T., Crespo, C., Mattiasson, B., Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II)at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatilefatty acids, Chemosphere, **66** (2007) 1677-1683.
48. González-Muñoz, M. J., Rodríguez, M. A., Luquea, S., Álvareza, J. R., Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, Desalination, **200** (2006) 742-744.
49. Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., Haralambous, K.J., Loizidou, M., Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, Sep. Purif. Technol., **39** (2004) 181-188.
50. Li, Y. J., Zeng, X., P., Liu, Y. F., Yan, S. S., Hu, Z. H., Ming, Y., Study on the treatment of cooper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation, Sep.Purif. Technol., **31** (2003) 91-95.
51. Rubio, J., Tessele, F., Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation, Min. Eng. **10** (1997) 671-679.
52. Blöcher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N. K., Matis, K.A., Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, Water Res., **37** (2003) 4018-4026.
53. Zamboulis, D., Pataroudi, S. I., Zouboulis, A. I., Matis, K. A., The application of sorptive flotation for the removal of metal ions, Desalination **162** (2004) 159–168.
54. Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., Keiski, R.L., The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments, Desalination, **240** (2009) 262-269.
55. Sampera, E., Rodrígueza, M., De la Rubia, M. A., Prats, D., Removal of metal ionsat low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodiumdodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS), Sep. Purif. Technol., **65** (2009) 337-342.
56. Labanda, J., Khaidar, M. S., Llorens, J., Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration. Desalination,**249** (2009) 577-581.
57. Molinari, R., Poerio, T., Argurio, P., Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexatione ultrafiltration process, Chemosphere, **70** (2008) 341-348.
58. Aroua, M. K., Zuki, F. M., Sulaiman, N. M., Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, J. Hazard. Mater., **147** (2007) 752-758.
59. Trivunac, K., Stevanovic, S., Removal of heavy metal ions from water bycomplexation-assisted ultrafiltration. Chemosphere,**64** (2006) 486-491.
60. Kim, H. J., Baek, K., Kim, B. K., Yang, J. W., Humic substance-enhanced ultrafiltrationfor removal of cobalt, J. Hazard. Mater., **122** (2005) 31-36.

61. Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H., Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, Desalination**217** (2007) 276-281.
62. Dialynas, E., Diamadopoulos, E., Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, Desalination, **238** (2009) 302-311.
63. Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A., Drioli, E., Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, Water Res., **44** (2010) 97-104.
64. Murthy, Z. V. P., Chaudhari, L. B., Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, J. Hazard. Mater, **160** (2008) 70-77.
65. Ahn, K. H., Song, K. G., Cha, H. Y., Yeom, I. T., Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration, Desalination,**122** (1999) 77–84.
66. Cséfalvay, E., Pauer, V., Mizsey, P., Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis, Desalination, **240** (2009) 132-142.
67. Abo-Farha, S. A., Abdel-Aal, A. Y., Ashourb, I.A., Garamon, S.E., Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100, J. Hazard. Mater.,**169** (2009) 190-194.
68. Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H., Kim, K. W., Competitive adsorption characteristics of Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, Chemosphere, **56** (2004) 141-147.
69. A´ lvarez-Ayuso, E., Garc´ıa-Sa´nchez, A., Querol, X., Purification of metal electroplating wastewaters using zeolites, Water Res., **37** (20) (2003) 4855–4862.
70. Doula, M. K., Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking waterwith the use of clinoptilolite and its Fe-modified form, Water Res., **43** (2009) 3659-3672.
71. Sapari, N., Idris, A., Hisham, N., Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater, Desalination, **106** (1996) 419–422.
72. Rengaraj, S., Yeon, K. H., Moon, S. H., Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, J. Hazard. Mater., **B87** (2001) 273–287.
73. Nataraj, S. K., Hosamani, K. M., Aminabhavi, T.M., Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, Desalination,**217** (2007) 181-190.
74. Tzanetakis, N.,Taama, W. M., Scott, K., Jachuck, R. J. J., Slade, R.S., Varcoe, J., Comparative performance of ion exchange membrane for electrodialysis of nickel and cobalt, Sep. Purif. Technol., **30** (2003) 113–127.
75. Marder, L., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system, Sep. Purif. Technol., **37** (3) (2003) 247–255.
76. Heidmann, I., Calmano, W., Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation, J. Hazard. Mater., 15 (2008) 934-941.
77. Kabdas¸lı, I., Arslan, T., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I., Tünay, O., Complexingagent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulationwith stainless steel electrodes, J. Hazard. Mater., **165** (2009) 838-845.
78. Ölmez, T., The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulationusingresponse surface methodology, J.Hazard.Mater., **162** (2009) 1371-1378.
79. Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S., Treatment characteristics of textilewastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, Desalination,**228** (2008) 245-254.

80. Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P., Binary component sorption of Cu(II)and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark., J. Ind. Eng. Chem., **15** (2009) 465-470.
81. Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J., Mechanism study onadsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II), J. Colloid Interface Sci., **316** (2007) 277-283.
82. Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J., Multi-walled carbon nanotubes asadsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromiumfrom aqueous solution, J. Hazard. Mater., **166** (2009) 1067-1075.
83. Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z., Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginatecomposites, J. Hazard. Mater., **177** (2010) 876-880.
84. Lee, T.Y., Park, J. W., Lee, J. H., Waste green sands as a reactivemedia for the removal of zinc from water., Chemosphere, **56** (2004) 571–581.
85. Feng, D., Van Deventer, J. S. J., Aldrich, C., Removal ofpollutants from acid mine wastewater using metallurgical byproductslags, Sep. Purif. Technol., **40** (1) (2004) 61–67.
86. Ajmal, M., Rao, R., Ahmad, R., Ahmad, J., Adsorption studieson *Citrus reticulata* (fruit peel of orange) removal and recovery ofNi(II) from electroplating wastewater, J. Hazard. Mater., **79** (2000) 117-131.
87. Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N., Gupta, A., Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, Bioresour. Technol., **91** (3) (2003) 305–307.
88. Kurniawan, T.A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S., Comparisons oflow-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals,Sci. Total Environ., in press.
89. Ghosh, P., Samanta, A. N., Ray, S., Reduction of COD and removal of $Zn2^{+}$ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation, Desalination, u tisku, doi:10.1016/j.desal.2010.08.029.
90. Guo, Z. R., Zhang, G. M., Fang, J. D., Dou, X. D., Enhanced chromium recovery from tanning wastewater, J. Clean. Prod., **14** (2006) 75-79.
91. Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I. D., Veglio, F., Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters, Desalination,**207**(2007)125-133.
92. Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäk, P., Keiski, R. L., Micellar-enhancedultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: use of response surface methodology to improve understanding of process performance andoptimisation, J. Hazard. Mater., **180** (2010) 524-534.
93. Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., Harambous, K. J., Loizidou, M., Nickel uptake from a wastewater stream produced in ametal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitationmethods, Sep. Purif. Technol.,**39** (3) (2004) 181–188.
94. Ali, A. A., Bishtawi, R. E., Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff, J. Chem. Technol. Biotechnol., **69** (1997) 27–34.
95. Keane, M. A., The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers, Coll. Surf. A, **138** (1998) 11–20.
96. Rengaraj, S., Joo, C. K., Kim, Y. H., Yi, J. H., Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H, and IRN97H, J.Hazard. Mater., **102** (2/3) (2003) 257–275.
97. Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M., Nikazar, M., Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process, Desalination, **260** (2010) 23-28.
98. Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., Weir, M., Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal

contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México, J. Hazard. Mater.,**124** (2005) 247-254.
99. Casqueira, R. G., Torem, M. L., Kohler, H. M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, Miner. Eng., **19** (2006) 1388-1392.
100. Khelifa, A., Moulay, S., Naceur, A. W., Treatment of metal finishing effluents by theelectroflotation technique, Desalination, **181** (2005) 27-33.
101. Kobya,M., Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies,Biores. Technol.,**91** (2004) 317–321.
102. Marshall, W. E., Wartelle, L. H., Boler, D. E., Johns, M. M., Toles, C. A., Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with nitric acid, Biores. Technol., **69** (1999) 263–268.
103. Zouboulis, A. I., Kydros, K. A., Use of red mud for toxic metals removal: the case of nickel, J. Chem. Technol. Biotechnol., **58** (1993) 95–101.
104. Dimitrova, S. V., Metal sorption on blast furnace slag, Water Res., **30**(1) (1996) 228–232.
105. Vengris, T., Binkiene, R., Sveikauskaite, A., Nickel, copper, and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent, Appl. Clay Sci., **18** (2001) 183–190.
106. Sharma, D. C., Forster, C. F., Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon, Water SA, **22** (1996)153–160.
107. Rangel-Mendez, J. R., Streat, M., Adsorption of cadmium by carboncloth: influence of surface oxidation and solution pH, Water Res., **36**(2002) 1244–1252.

6 DODATAK

Popis simbola i kratica

AC	aktivni ugljen eng. *Activated carbon*
CA	kalcijev alginat eng. *Calcium alginate*
CMC	kritična micelarna koncentracija eng. *Critical Micell Concentration*
CNT	ugljikove nanocjevčice eng. *Carbon nanotubes*
CTABr	Cetil trimetilamonij bromid eng. *Cetyltrimethylammonium bromide*
DAF	flotacija otopljenim zrakom eng. *Disolved Air Flotation*
DDTC	dietilditiokarbamat eng. *Diethyldithiocarbamate*
HDTMA	heksadecil-trimetil-amonij bromid eng. *hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromide*
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju eng.*International Union for Pure and Applied Chemistry*
LAS	linearni alkilbenzen sulfonat eng. *linear alkylbenzene sulfonate*
MEUF	micelima poboljšanja ultrafiltracija eng. *micellar enhanced ultrafiltration*
MWCNT	ugljikove nanocjevčice s više stjenki eng. *Multi-walled carbon nanotubes*
PAA	poliakrilna kiselina eng. *polyacrylic acid*
PAC	polialuminijev klorid eng. *Poly Aluminium Chloride*
PEI	polietilenimin eng. *polyethyleneimine*
SDS	natrijev dodecil-sulfat eng.*sodyum dodecyl sulfate*
SPVDF	sulfonirani polivinildenfluorid eng. *sulfonated polyvinyldifluoride*
SRB	sulfat reducirajuća bakterija eng. *sulfate-reducing bactery*
SWCNT	ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom eng. *Single-wall carbon nanotubes*
TOC	ukupni organski ugljik eng. *Total Organic Carbon*

Popis slika

Opći dio

Slika 1. Udio vode u organizmu fetusa različite starosti, novorođenčeta i odrasle osobe (2)

Slika 2. Raspodjela vode na zemlji (3)

Slika 3. Nekontrolirano ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda u okoliš (4)

Slika 4. Teški metali (8)

Slika 5. Izvori metala u okolišu (8)

Slika 6. Onečišćenje okoliša živom (12)

Slika 7. Membransko razdvajanje ulazne struje na struju retentata i permeata (17)

Slika 8. Shematski prikaz elektrodijalize (18)

Popis tablica

Opći dio

Tablica 1. Neke vrste onečišćenja otpadnih voda i štetne posljedice (6)

Tablica 2. Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala i utjecaj na ljudsko zdravlje (10)

Tablica 3. Nedostaci metoda za uklanjanje teških metala (19)

Pregledni dio

Tablica 4. Utjecaj parametara na različite metode uklanjanja teških metala (35,36)

Tablica 5. Adsorpcijski kapacitet jeftinih adsorbensa i aktivnog ugljena (37)

Životopis

Katarina Andlar rođena je 8. Studenog 1992. godine u Zagrebu. Osnovnu školu završila je u Popovači 2007.godine a Opću gimnaziju završila je 2011. godine.

Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijskog inženjerstva. Preddiplomski studij završila je 2014.godine a iste godine upisuje Diplomski studij, Kemijskog inženjerstva.

Stručnu praksu odradila je u Lipovici d.o.o., tvornici aluminijskih radijatora i odljevaka u tlačnom i kokilnom lijevu, u razdoblju od 1. do 30.08.2013.