

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU

STRUČNI STUDIJ ODRŽIVOG RAZVOJA

UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODA POMOĆU ZEOLITA

NIKOLINA ZAVRTNIK

ZAVRŠNI RAD

ČAKOVEC, 2015

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU

STRUČNI STUDIJ ODRŽIVOG RAZVOJA

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER USING ZEOLITE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

dr.sc. Silvija Zeman,pred

Student:

Nikolina Zavrtnik

ČAKOVEC, 2015

Zahvaljujem se...

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	V
SAŽETAK	VII
SUMMARY	IX
1. UVOD	1
2. VODA	2
2.1. Kakvoća vode	4
2.1.1. Fizikalno kemijski pokazatelji kakvoće vode	7
2.1.2. Kemijski pokazatelji kakvoće vode	8
2.2. Onečišćenje vode	9
2.2.1. Kloriranje vode	9
2.2.2. Teški metali	9
3. UTJECAJ INDUSTRIJALIZACIJE I URBANIZACIJE NA VODU	10
4. TEŠKI METALI U VODI	11
4.1. Arsen	12
4.2. Živa	13
4.2.1. Metil živa	14
4.3. Olovo	14
5. ZEOLITI	16
5.1. Svojstva prirodnog zeolita	19
5.2. Klasifikacija zeolita	21
5.3. Aktivni centri zeolita	22
6. PROČIŠĆAVANJE VODA POMOĆU ZEOLITA	23
6.1. Uklanjanje teških metala pomoću zeolita	24
6.1.1. Postupak uklanjanja teških metala adsorpcijom pomoću zeolita	24
7. ZAKLJUČAK	31
8. LITERATURA	32

POPIS SLIKA

Slika 1. Sastav vode	2
Slika 2. Elektro mikroskopski snimak zeolita	16
Slika 3. Trodimenzionalna struktura zeolita	18
Slika 4. Shematski prikaz nastajanja različitih zeolita	18
Slika 5. Brønstedova kiselost zeolita	22

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mikrobiološki pokazatelji ispravnosti vode za piće	5
Tablica 2. Kemijski pokazatelji ispravnosti vode za piće	6
Tablica 3. Radioaktivnost	7
Tablica 4. Grane industrije koje emitiraju teške metale	11
Tablica 5. Dopuštene koncentracije teških metala u vodi za piće	12
Tablica 6. Živa u okolišu	13
Tablica 7. Kemijska struktura i kapacitet kationske izmjene zeolita ovisno o nalazištu	21
Tablica 8. Klasifikacija zeolita na osnovu sekundarnih i strukturnih elemenata sa predstavnicima	22
Tablica 9. Kinetički parametri za adsorpciju teških metala na zeolite	
Tablica 10. Adsorpcija teških metala s različitim zeolitima	

SAŽETAK

Povećana industrijalizacija dovodi do onečišćenja vode ionima teških metala. Teški metali u pitkoj vodi pojavljuju se u zadnje vrijeme sve češće, a dolaze od industrijskog zagađenja. Pitka voda sadrži ih u vrlo malim količinama koje su dozvoljene važećim propisima, no kako je naše znanje o svim štetnim utjecajima tih tvari još nepotpuno, mnogi smatraju da je i ta, mala količina štetnih tvari potencijalno opasna.

Zbog strogih zakonskih propisa i većeg nastojanja za očuvanjem okoliša uklanjanje ovih iona iz vode je predmet mnogih istraživanja. Danas se uz primjenu različitih metoda nastoji postići učinkovito uklanjanje Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, i Cr iz otpadnih tokova.

U završnom radu bit će opisana primjena procesa adsorpcije za uklanjanje iona teških metala uz primjenu svojstava prirodnog zeolita, kojima se prema dosadašnjim istraživanjima može odabirom odgovarajućih parametara postići učinkovito uklanjanje tragova iona teških metala iz onečišćene vode. Prema literaturnim saznanjima, metodom adsorpcije uz primjenu zeolita može se odabirom odgovarajućih parametara provedbe procesa postići učinkovito uklanjanje Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} iona. Najčešće korišteni i najefikasniji zeolit koji se koristi kod uklanjanja teških metala iz vode je klinoptiolit.

Prema dosadašnjim spoznajama i rezultatima istraživanja može se zaključiti da prirodni zeolit s povećanim udjelom klinoptiolita kao aktivne komponente i njegovom kemijskom modifikacijom ima velike mogućnosti primjene prilikom završnog stupnja obrade vode i uklanjanja iona teških metala kroma, arsena i srebra.

Ključne riječi: voda, onečišćenje, ioni teških metala, teški metali, adsorpcija, klinoptiolit

SUMMARY

Increased industrialization leads to water pollution with heavy metal ions . Heavy metals in drinking water appear lately more and more often. Drinking water containing them in small quantities that are permitted by the regulations in force, but as our knowledge of all the harmful effects of these substances still incomplete, many believe even that, a small quantity of harmful substances potentially dangerous.

Due to the strict regulations and greater efforts to safeguard the environment removal of these ions from water is the subject of much research . Today, with the use of different methods is trying to achieve effective removal of Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, and Cr from the waste stream.

The final work will describe application of the adsorption process to remove heavy metal ions with use of properties of natural zeolite , which according to previous research can effectively remove traces of heavy metal ions from contaminated water by selecting the appropriate settings. According to the published information, the method of adsorption with the use of the zeolite can achieve efficient removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ions . The most commonly used and most effective zeolite for removing heavy metals from water is clinoptilolite.

According to recent findings and research results it can be concluded that natural zeolite with an increased proportion of clinoptilolite as active components and their chemical modification has a great potencial to remove ions of heavy metals during the final stage of water treatment.

Key words: water, pollution, heavy metal ions, adsorption, clinoptilolite

1. UVOD

Baš kao i danas, voda je i u prošlosti predstavljala osnovni resurs za boravak ljudi na nekom prostoru. Većina nas nije upoznata s činjenicom da većinu našeg organizma čini upravo voda. Svakim danom u svijetu ima sve manje pitke vode. Stoga su vrlo rijetke one zemlje koji imaju izvore i mogu se pohvaliti tim bogatstvom.

Nažalost, i mi smo postali svjedoci sve veće potrebe konzumacije "flaširane" vode. Već je odavno poznato da ljudski organizam može bez hrane izdržati i nekoliko mjeseci, no nije takav slučaj u nedostatku neophodno potrebne - vode. Kvaliteta površinskih voda je u stalnom padu i smatra se da nije zadovoljavajuća. One su uglavnom zagađene nutrijentima, derivatima nafte, teškim metalima i organskim spojevima. Površinske vode naročito su ugrožene na područjima velikih gradova i industrijskih postrojenja koje se bave proizvodnjom hrane

Voda na zemlji je u stalnom kruženju. Voda na površini zemlje isparava iz mora, kopnenih voda, pa i iz same zemlje i biljaka. Ta voda odlazi u atmosferu gdje se pod utjecajem atmosferskih aktivnosti ponovno spušta na zemlju u obliku kiše, snijega, magle ili rose. Samo mali dio vode ponire u zemlju i nakon detak godina ponovno izvire. Već milijun godina na Zemlji postoji ista količina vode koja se ne smanjuje, ali i ne povećava. Njena kvaliteta ovisi o našem ponašanju prema njoj.

Voda je bila i ostala osnovni preduvjet za održavanje i razvoj svih organizama na Zemlji. Tako i danas ona pruža život milijardama organizama, biljkama, životinjama i ljudima.

2. VODA

Voda, zajedničko ime koje se odnosi na tekuće stanje vodikova oksida tj. na H_2O , još u antičko vrijeme smatrana je za elementarnu tvar koja se pojavljuje u svim tekućicama te se taj stav nije mijenjao sve do druge polovice 18.stoljeća.

Godine 1781. godine britanski kemičar Henry Cavendish uspio je dobiti vodu sintezom vodika i kisika iz zraka, ali još dvije godine rezultat tog eksperimenta nije ispravno protumačen sve do kad francuski kemičar Antoine Laurent Lavoisier nije utvrdio da voda nije elementarna tvar već spoj vodika i kisika. 1804 godine francuski kemičar Joseph Louis Gay-Lussac i njemački prirodoslovac Alexander von Humboldt u znanstvenom radu su utvrdili da se voda sastoji od vodika i kisika u omjeru 2:1 što se danas iskazuje formulom H_2O a grafički je prikazano na Slici 1 [1]



Slika 1. Sastav vode

Molekula vode sastoji se od atoma kisika i dva atoma vodika koji združeni čine ugao od 105° . Gotovo sav vodik u vodi ima atomsku težinu 1.

Voda je jedina tvar koja se pri uobičajenim temperaturama pojavljuje u sva tri agregatna stanja. Kao led opažamo je u ledenjacima, na vrhovima planina, na vodenim površinama. U tekućem stanju se pojavljuje kao kiša i rosa te pokriva tri četvrtine planeta Zemlje tvoreći močvare, rijeke, jezera, mora i oceane. U plinovitom stanju pojavljuje se kao magla, para i u obliku oblaka.

Vodom je prekriveno 71% Zemljine površine. Najveći dio, 97%, su slane morske vode dok slatku vodu čini 3%. Za ljudsku upotrebu dostupno je manje od 1% vode, i te se rezerve nažalost neprestano iscrpljuju i onečišćuju.

Čista voda je tekućina bez boje, okusa i mirisa, te je univerzalno otapalo. Zahvaljujući tome ona opskrbljuje korjenje biljaka hranjivim tvarima. Vrlo je važna i za fotosintezu. Ima najveći toplinski kapacitet i najveći površinski napon (izuzev žive).

Kvaliteta vode ovisi fizičko kemijskim i biološkim svojstvima u rijekama, jezerima i morima, a to znači da ovisi o sadržaju kisika, organskih spojeva, nitrata, fosfata, mangana, magnezija i teških metala.

Promjena kvalitete vode može biti uzrokovana fizičko kemijskim i biološkim promjenama:

- otpadnim vodama,
- pesticidima i umjetnim gnojivima,
- kiselim kišama i
- promjenama režima vodotoka.

Kvaliteta vode mijenja se kao posljedica prirodnog hidrološkog ciklusa kojim se obnavljaju zalihe vode, ali najveći utjecaj na kvalitetu ima čovjek. Porastom industrijalizacije povećala se i količina zagađenih voda kao i potreba za njihovim pročišćavanjem. U prirodnom kružnom ciklusu izmjene tvari tlo-voda-okoliš, teški metali su prisutni iz prirodnih i antropogenih izvora. Usljed svoje toksičnosti, stabilnosti i sklonosti akumuliranju u ekosistemu iznimno su opasni u okolišu.

2.1. Kakvoća vode

Kakvoća vode ispituje se prema smjernica i pravilnicima mjerodavnih ustanova i zavoda na međudržavnoj i državnoj razini. Kakvoća vode za piće u Republici Hrvatskoj propisana je *Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće* (NN. RH, br. 46/94) koji je u suglasnosti s pravilnicima Europske unije iste vrste, te *Uredbom o maksimalno dopuštenim koncentracijama opasnih tvari u vodama* kojom se propisuju granične vrijednosti pojedinih kemijskih elemenata i spojeva čija povećana koncentracija vodu čini opasnom po ljudsko zdravlje. Iz Tablice 1. [26] možemo isčitati kemijske pokazatelje ispravnosti vode za piće i njihovu maksimalnu dopuštenu količinu. Tablica 2. [26] nam pruža informacije o radioaktivnosti, dok iz Tablice 3 [26] možemo isčitati mikrobiološke pokazatelje o ispravnosti vode za piće.

Tablica 1. *Kemijski pokazatelji ispravnosti vode za piće*

Pokazatelji	Maksimalno dopuštene količine	Pokazatelji	Maksimalno dopuštene količine
Akrilamid	0,10 µg/l	Mangan	50,0 Mn µg/l
Aluminij	0,2 Al mg/l	Mineralna ulja	20,0 µg/l
Amonijak	0,50 NH ₄ ⁺ mg/l	Miris	bez
Antimon	5,0 Sb µg/l	Mutnoća	4°NTU
Arsen	10,0 As µg/l	Natrij	200,0 Na µg/l
Bakar	2000 Cu µg/l	Nikal	20,0 Ni µg/l
Barij	700 Ba µg/l	Nitrati	50,0 NO ₃ mg/l
Benzen	1,0 µg/l	Nitriti	0,50 NO ₂ mg/l

Benzo pyren	0,01 µg/l	Okus	bez
Boja	20 mg/PtCo skale	PAH	0,10 µg/l
Bor	1000 B µg/l	Pesticidi	0,1 µg/l
Bromat	10,0 µg/l	Selen	10,0 Se µg/l
Cijanidi	50,0 Cn µg/l	Silikati	50 SiO ₂ mg/l
Cink	3000 Zn µg/l	Slobodni klor	0,5 Cl ₂ mg/l
Detergenti - anionski	200,0 µg/l	Srebro	250 Ag µg/l
Neionski	200,0 µg/l	Sulfati	250,0 SO ₄ mg/l
Epiklorhidrin	0,10 µg/l	Temperatura	25°C
Fluoridi	1500 F µg/l	THM	100 µg/l
Fosfati	300 P µg/l	Utrosak KmnO ₄	5,0 O ₂ mg/l
Isparni ostatak	<1000 mg/l/105°C	Vandij	5,0 V µg/l
Kadmij	5,0 Cd µg/l	Vinil klorid	0,50 µg/l
Kalij	12 Ca µg/l	Vodljivost	2500 µS/cm/20°C
Kloridi	250 Cl µg/l	Željezo	200 Fe µg/l
Klorit	400 ClO ₂ µg/l	Živa	1,0 Hg µg/l
Konc. H iona	6,5-9,5 pH jedinica		
Krom	50,0 Cr µg/l		

Tablica 2. Radioaktivnost

Pokazatelj	Granična vrijednost	Mjerna jedinica
Tricij	100	Bq/l
Ukupna pripremljena doza	0,10	mSv/godina

Tablica 3. Mikrobiološki pokazatelji ispravnosti vode za piće

Pokazatelj	Jedinice voda za piće	MDK	Jedinice voda u ambalaži
<i>Escherichia coli</i>	broj/100 ml	0	broj/250 ml
Enterokoki	broj/100 ml	0	broj/250 ml
Ukupni koliformi	broj/100 ml	0	broj/250 ml
<i>Clostridium perfringens</i> (uključujući spore)*	broj/100 ml	0	broj/100 ml
Broj kolonija 22°C	broj/1 ml	100	broj/1 ml
Broj kolonija 37°C	broj/1 ml	20	broj/1 ml
<i>Salmonella</i> spp.	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
<i>Shigella</i> spp.	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
<i>Vibrio cholerae</i>	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
Paraziti	broj/1000 ml	0	broj/1000 ml
Enterovirusi	broj/5000 ml	0	broj/5000 ml
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	broj/100 ml	0	broj/250 ml

Voda već pri nastanku iz vodene pare otapa plinove i krute čestice koje se nalaze u atmosferi pa se tako u prirodi nemože pronaći idealno čista voda. Velik utjecaj na sastav i kakvoću vode ima sastav i onečišćenje tla.

Voda za piće je zdravstveno ispravna ako:

- ne sadrži mikroorganizme, parazite ni materije u količinama ili koncentracijama koje predstavljaju potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi,
- ispunjavaju minimalne zahtjeve utvrđene Aneksom pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode

Analizom vode za piće su obuhvaćena:

- Organoleptičke i fizikalno-kemijske osobine vode, primjerice: temperatura, boja, замуćenje, miris, okus, pH, elektrovodljivost...
- Kemijske osobine vode – tvrdoća, koncentracije kalcija, magnezija, kalija, litija, natrija, amonijaka, fluorida, klorita, bromata, klorida, masti i ulja, klor, sulfata, detergents...
- Bakteriološke osobine vode – koliformne bakterije, fekalne koliformne bakterije, fekalne koliformne bakterije, fekalni streptokoki, aerobne mezofilne bakterije, virusi u vodi...
- Toksične tvari – teški metali, pesticidi...

Prilikom organoleptičkog određivanja kakvoće vode ispitivači koriste svoja osjetila kako bi odredili fizička svojstva vode (miris, okus, boju, замуćenost, temperaturu).

Standardi kvalitete vode, koji su određeni s obzirom na rizik za ljudsko zdravlje, nisu realan pokazatelj stvarnog antropogenog utjecaja, koji uzrokuju onečišćenje ili zagađenje voda. Naime, kriteriji koji su primjenjivani prilikom određivanja standarda kvalitete za pitke vode ne odražavaju stvarnu osjetljivost pojedinih prirodnih ekosistema na promjene kakvoće voda uzrokovane ljudskom aktivnošću. Upravo iz tog razloga potrebno je i odrediti tako zvane geokemijske ili prirodne bazne vrijednosti pojedinih tvari. Geokemijska ili prirodna bazna vrijednost je relativna mjera za razlikovanje koncentracije prirodnog elementa ili spoja i koncentracija koje su posljedica antropogenog utjecaja u realnom skupu uzoraka.

Geokemijske bazne vrijednosti se obično određuju za neko ograničeno i homogeno područje kao koncentracijski rasponi koji pokazuju prirodnu varijabilnost podataka a unutar kojih treba tražiti pravu baznu vrijednost.

Okvirnom Direktivom o vodama Europske Unije propisana je obveza određivanja baznih i graničnih vrijednosti za kemijske tvari na temelju kojih će se procjenjivati stanje kvaliteta voda u vodenim cijelinama.

2.1.1. Fizikalno kemijski pokazatelji kakvoće vode

U fizikalno kemijske pokazatelje kakvoće vode ubrajamo:

- Elektrovodljivost – sposobnost vode da provodi električnu energiju. Elektrovodljivost ovisi o prisutnosti iona i njihovoj koncentraciji, pokretljivosti i valenciji iona i temperaturi mjerenja. Jedinica mjere elektrovodljivosti je mikrosimens po centimetru (mS/cm),
- Ukupne otopljene tvari – otopljene anorganske soli. Mjerna jedinica je miligram na litru (mg/l). Otopljene tvari mogu utjecati na okus vode. Na temelju izmjerenih vrijednosti mjeri se ukusnost vode. Otopljene tvari potječu iz prirodnih izvora kao i od onečišćenja. Na vrijednost otopljenih tvari mogu utjecati i mješanje morske vode sa slatkom kao i soli koje se upotrebljavaju za odležavanje cesta,
- Salinitet vode – vrlo važno svojstvo, iskazuje se u promilima težine. Vode koje imaju slanost manju od 0,5 ‰ pogodne su za piće,
- Tvrdoća vode – mjerilo učinka vode na njeno reagiranje sa sapunom. Najčešće se izražava u mg/l CaCO_3 ,
- Boja vode - odmjerava se od oka ili spektrometrijski. Boja može biti prava, potječe od otopljene tvari i prividna, uklanja se filtriranjem.
- pH vode - kiselost mora biti između 6,5 do 8. Kiselost se mjeri pH metrima.
- Miris vode – važno obilježje vode. Potječe od hlapljivih otopljenih ili suspendiranih tvari u vodi,
- Zamućenje vode – zamućenje je uzrokovano suspendiranim tvarima kao mulj, pijesak otopljena anorganska i organska tvar. Zamućenje je mjera optičkog svojstva vode koje uzrokuje da se svjetlo rasprsi i absorbira više nego što se transmitira u oštrim linijama duž uzorka. Zamućenje se mjeri turbidimetrom,
- Temperatura voda i
- Okus vode

2.1.2. Kemijski pokazatelji kakvoće vode

Kemijskim analizama se dobivaju čimbenici koji ukazuju na prisutnost organske tvari u vodi. Pri početnom onečišćenju organska tvar potječe od biljnih i životinjskih vrsta. Naknadno onečišćenje podrazumjeva prisustvo organske tvari koja je ljudski, životinjski ili industrijski otpad.

- Prisutstvo dušika – nitrati su kancerogeni i izrazito otrovni,
- Potrošnja kalijevog permanganata – na osnovi količine potrošene kalijevog permanganata izračunava se količina organske tvari i
- Prisutstvo klorida - najveća dopuštena količina klorida je 25 mg/l.

2.2. Onečišćenje vode

Razvitkom civilizacije raste i stopa onečišćenja pitke vode. Najčešći onečišćivači današnjice su fluoridi, pesticidi, teški metali, benzin pa čak i radioaktivni otpad.

2.2.1 Kloriranje vode

Kloriranje vode je opće prihvaćeno a primjenjuje se zbog svojih baktericidnih svojstava. Postupkom kloriranja voda se oslobađa od zaraznih organizama, no istovremeno stvara novu vrstu opasnih onečišćivača – trihalometane. Trihalometani su klorirani ugljikovodici kao što su DDT, PCB; TCE koji se povezuju sa srčanim bolestima, senilnošću, rakom.

2.2.2. Teški metali

U pitkoj vodi najčešće nalazimo olovo. Do onečišćenja voda olovom dolazi zbog olovnih cijevi kojima voda teče. Olovo može oštetiti reproduktivni i centralni živčani sustav, povisuje krvni tlak i oštećuje sluh, a prilikom dugotrajnog izlaganja može doći do anemije i ozbiljnog oštećenja bubrega.

U vodi također nalazimo živu. Iako gradski vodovodi uklanjaju živu, ljudi koji vodu povlače iz privatnih bunara su izloženi vodi onečišćenju živom. Trovanje živom izaziva kožne probleme, unutarnje krvarenje, gubitak zubiju, kao i ozbiljnih oštećenja jetre i bubrega.

3. UTJECAJ INDUSTRIJALIZACIJE I URBANIZACIJE NA VODU

U urbanim sredinama, kvaliteta površinskih i podzemnih voda najviše je ugrožena od industrijskih, komunalnih i oborinskih otpadnih voda. Akutni utjecaji pokazuju se naglo i intenzivno na mjestu ispuštanja otpadnih voda u prirodne recipijente, a naročito su izraženi u sušnim razdobljima, kada su procesi razrjeđenja u recipijentima površinskih voda minimalni. Visoke koncentracije razgradive organske tvari, amonijaka i teških metala, kao i patogenih mikroorganizama uzrokuju zagađenje površinskih voda, a time i podzemnih voda koje su u direktnoj vezi sa zagađenim recipijentom.

Kumulativni učinci ispuštanje otpadnih voda u površinske recipijente ogleda se postupnim pogoršanjem kvalitete vode koja postaje očita tek nakon što neki od parametara kvalitete dosežu kritičnu vrijednost ili maksimalnu dopuštenu koncentraciju (MPC) .

Jedan od najznačajnijih indikatora onečišćenja je sadržaj otopljenog kisika, koji se drastično smanjuje ako je u vodi prisutno organsko zagađenje. Na prisutnost organskog zagađenja ukazuje i biološka potrošnja kisika (BPK) koja ukazuje na količinu kisika potrebnu da se biološki razgradi organska tvar uz pomoću mikroorganizama. Iako BPK nije najpouzdaniji pokazatelj količine organskih tvari ili tvari koje ometaju rast mikroorganizama, on još uvijek služi za dimenzioniranje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

Pokazatelj količine organske nerazgradive tvari u vodi je kemijska potrošnja kisika (KPK), koja se izračunava iz potrošnje oksidacijskog sredstva nužnog za potpunu razgradnju nerazgradive tvari. Uz razne toksine, kao što su ugljikovodici i teški metali u otpadnim vodama je sve više modernih sintetičkih organskih kemikalija poput lijekova i hormona.

4. TEŠKI METALI U VODI

Poznato je da teški metali (živa, olovo, kadmij, krom, arsen) nemaju povoljno djelovanje na organizme, te da se njihovo akumuliranje u tijelu tijekom dužeg vremenskog perioda može izazvati ozbiljne poremećaje i bolesti.

Teški metali u organizam ulaze putem onečišćenog zraka, duhanskog dima kozmetike, boja, hranom i vodom. Pojam teški metali obuhvaća metale čija je gustoća veća od 5g/cm^3 . Čitav niz ovih metala je u vodi elemenata u tragu esencijalan za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih problema. Tablica 4.[15] prikazuje nam grane industrije koje emitiraju teške metale.

Tablica 4. Grane industrije koje emitiraju teške metale

Industrijska grana	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Papirna industrija	-	+	+	+	+	+	-
Petrokemija	+	+	-	+	+	+	+
Proizvodnja klora	-	+	+	+	+	-	+
Industrija gnojiva	+	+	+	+	+	+	+
Željezare i čeličare	+	+	+	+	+	+	+

Teški metali kao fine čestice prašine dospjevaju u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se brzo razrjeđuju i talože kao karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodenih površina. Kruženje teških metala se naročito pojačava kroz postupak koji se naziva biometilacija. Poebno su toksični spojevi metaloorganski spojevi žive, olova, kroma.

Sve veća prisutnost teških metala u vodama najveća je posljedica široke upotrebe u industriji. Nisu razgradivi i uspješno se implementiraju u tlo i vodene sedimente. Dopuštene koncentracije teških metala u vodi vidljive su iz tablice 5 [30]

Tablica 5. Dopuštene koncentracije teških metala u vodi za piće

Metal	U.S Enviromental Protection Agency	World Helth Organization
As	50 ppb	50 ppb
Cd	5 ppb	5 ppb
Pb	20 ppb	50 ppb
Hg	2 ppb	1 ppb

4.1. Arsen

Arsen je 1250 godine otkrio Albertus Magnus. Ime mu dolazi od grčke riječi arsenikon za zlatni auripigment.

Nalazimo ga u podzemnim i površinskim vodama i to najčešće u obliku spojeva. Javlja se u dva valentna stanja, kao trovalentan i peterovalentan spoj. Valentno stanje i oblici arsena u vodi ovise o redoksu potencijala, pH vrijednosti vode, sadržaju organskih tvari, veličini čestica, biološkoj aktivnosti.

U površinskim vodama bogatim kisikom najčešće je prisutan peterovalentni arsen (As (V) -arsenat), dok je uvijetima sa manje kisika prisutan uglavnom trovalentan arsen (As (III) – arsenit), koji je znatno otrovniji.

Koncentracije arsena pronađene u podzemnim vodama u nekim djelovima uveliko prelaze dopuštene koncentracije. Arsen je svrstan u Grupu 1, što znači da je dokazano kancerogen. Zbog toga je maksimalna dopuštena vrijednost za arsen u vodi smanjena na 0,01 mg/dm³.

Najveće koncentracije arsena u vodi su zabilježene u zemljama jugoistočne Azije (Indija, Kina, Bangladeš, Filipini, Tajvan) od 400 do 3400 -1gl, zatim u zemljama jugoistočne Amerike (Čile, Meksiko, Argentina) od 140 do 300-1gl.

Visoke koncentracije arsena u vodi zabilježene su i na područjima sa tremalnom aktivnošću. U termalnim vodama Novog Zelanda zabilježena je najveća koncentracija od 8,5-1gL.

4.2. Živa

Živa, poznata još kao tekuće srebro, element je 12. skupine periodnog sustava elemenata. Elementarna živa je pri sobnoj temperaturi jedini tekući i hlapljivi metal, a karakterizira ju i velika napetost površine. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna. U prirodi se pojavljuje samostalno ali tvori i veliki broj spojeva. Količina žive u okolišu prikazana je u tablici 6 [31]

Tablica 6. Živa u okolišu

Okoliš	Količina
Zemljina kora	0,08 ppm
Tlo	0,1-0,05 ppb
Morska voda	40 ppt
Atmosfera	2-10 ng/m ³

Glavni problem sa živom u zaštiti okoliša je njezina široka primjena i to ponajviše u industrijskoj proizvodnji. Elementarna živa je otrovna u obliku pare ili veoma sitnih kapljica.

4.2.1. Metil-živa

Metil živa je najotrovniji spoj žive. U vodnom okolišu metil živu najčešće nalazimo u ribama, i morskim sisavcima. Riba i riblji proizvodi su glavni, ako ne i jedini izvor metil-žive prisutne u ljudskom organizmu. Visoke koncentracije pronađene su u velikim grabežljivim ribama poput štika, brancina, jegulja i morskim sisavcima – tuljanima i kitovima.

Svaki korak u prehrambenom lancu povećava koncentraciju metil-žive u organizmu (bioakumulacija), pa tako njezina koncentracija u velikim grabežljivim ribama može doseći milijun veću razinu od razine u vodi. Koncentracija se povećava jer se metil živa brže akumulira u organizmu nego što se uspije izlučiti.

4.3. Olovo

Olovo je mekani, mutno sivi metal koji potamni na zraku od stvorenog zašitnog sloja oksida i karbonata.

U vodi za piće olovo potiče iz olovnih vodovodnih cijevi, PVC cijevi koje sadrže olovnu komponentu ili kućanskih priključaka i armature. Brzina rastvaranja olova ovisi o koncentraciji klorida, pH vrijednosti, kisiku, temperaturi, tvrdoći i vremenu zadržavanja vode u cijevima.

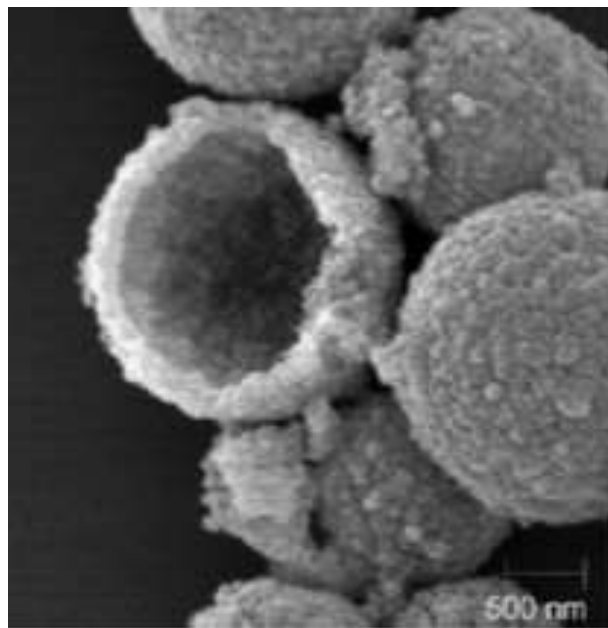
Količina olova u vodi za piće može se smanjiti kontrolom korozije i podešavanjem pH Vrijednosti vode u sistemu distribucije.

Maksimalno dopuštena koncentracija olova u Republici Hrvatskoj po metru kubnom je 0.1 mg. Alarmantan je podatak da je tlo sto metara lijevo i desno od autoputa u značajnijoj mjeri kontaminirano teškim olovom i njegovim solima. Jednostavnom računom dolazimo do zapanjujućeg broja od 20 hektara zagađenog tla na dionici puta dugoj 1 kilometar.

5. ZEOLITI

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao ga je zeolit, što dolazi od grčkih riječi zeo i lithos koje znače kipjeti i kamen.

Zeoliti, slika 2. [] su hidratizirani alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture, sastavljeni od primarnih i sekundarnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima. Za strukturu zeolita karakteristična je specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine.



Slika 2. Elektro – mikroskopski snimak zeolita

Zasad je otkriveno oko 50 prirodnih zeolita, koji se razlikuju po sastavu, načinu umrežavanja u trodimenzionalnu strukturu i dimenzijama pora. U znatnim količinama u prirodi nalazimo samo šest, a to su habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, hojlandit i

filipsit. Nakon otkrića katalitičke sposobnosti prirodnih zeolita u svrhu povećanja aktivnosti i selektivnosti, velik broj ovih minerala sa točno definiranim dimanzijama pora i selektivnosti sintetiziran je u laboratorijima. Do sada je sintetizirano oko 200 umjetnih zeolita.

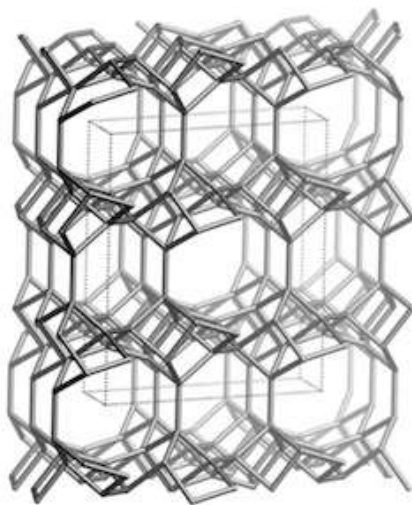
Prije otprilike 25 godina u svijetu se godišnje proizvelo oko 300.000 t prirodnih zeolita. Godine 1997. proizvelo se oko 3.600.000 t i to uglavnom klinoptilolita i habazita, od čega 2/3 u Kini.

Potražnja za prirodnim zeolitima kao i njihova primjena u posljednjem se desetljeću vrlo brzo širi. Predviđa se povećanje proizvodnosti od 10 % godišnje. Ovisno o kvaliteti i čistoći, cijena prirodnih zeolita kreće se između 50 i 300 USD po toni

Zeoliti po svojim strukturnim osobinama pripadaju grupi poroznih kristala. Najvažnije karakteristike su im:

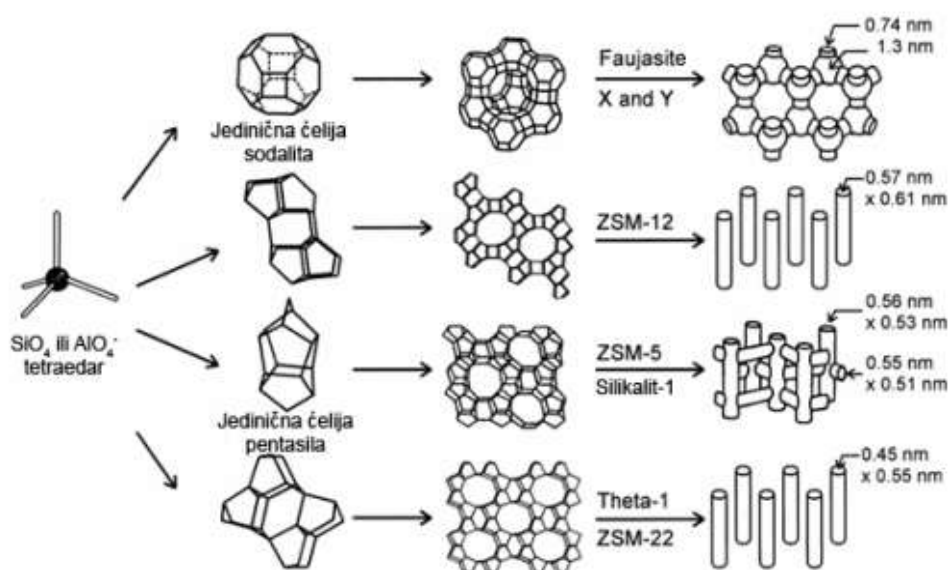
- visok stupanj hidratacije i zeolitna voda,
- visoka termička stabilnost,
- ionska izmjena,
- kanali, pore i šupljine molekularnih dimenzija i
- efekt molekularnog sita.

Šupljine i kanali u prirodnom zeolitu sadrže vodu (do 25 % njihove mase). Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture uzorkovan je izomorfnom zamjenom Si^{4+} sa Al^{3+} , a kompenziran je hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se mogu izmijeniti s ionima (kationima) iz otopine u kontaktu sa zeolitom. Priroda ionske veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu drugim ionima ili dehidrataciju bez razgradnje silikatnog kostura. Slika 3. [32] nam prikazuje trodimenzionalnu strukturu zeolita



Slika 3. Trodimenzionalna struktura zeolita

Atom silicija ili aluminijski, koji se naziva još i T atomom, nalazi se u centru tetraedra, a okružen je sa četiri aniona kisika. Tetraedri se mogu posložiti u pravilne strukture u neograničenom broju kombinacija, pri čemu tvore različite trodimenzionalne tvorevine sa dobro definiranim porama. Shematski prikaz nastajanja zeolita prikazan je na slici 4 []



Slika 4. Shematski prikaz nastajanja različitih zeolita

Osim silicija, aluminijskih i kisika koji čine osnovnu strukturnu jedinicu, zeoliti unutar pora mogu sadržavati i druge katione, vodu, te neke druge molekule. Pore unutar zeolita su reda veličine molekula, a kanalići su raspoređeni jednoliko kroz čitavu strukturu. Stoga je očito zašto se ovi materijali vrlo često nazivaju i molekularnim sitima (pore su im reda veličine molekula, a selektivni su prema veličini i obliku molekula). Mnogi se od ovih materijala mogu naći i u prirodi, dok se sintetski zeoliti proizvode i rabe u komercijalne svrhe ili se rabe u laboratorijima u kojima se ispituju njihove značajke, te moguća primjena u industrijskoj praksi.

Uvođenjem aktivnog metalnog kationa u strukturu zeolita što se može postići direktnom metodom prilikom sinteze zeolita ili postsintetski metodom ionske izmjene, postiže se značajno povećanje aktivnosti zeolitnih katalizatora u procesima oksidacije organskih zagađivala u vodenoj fazi.

Usljed visoke kationsko izmjenjivačke sposobnosti kao i molekularnih svojstava, prirodni zeoliti se naširoko koriste kao adsorbens za odvajanje i purifikaciju u posljednjih nekoliko desetljeća.

Razni prirodni zeoliti na svijetu su pokazali sposobnost ionske izmjene za katione kao što su amonijak i teški metali.

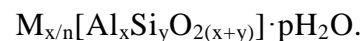
5.1. Svojstva prirodnog zeolita

Postoji mnogo identificiranih prirodnih zeolita u svijetu. Klinoptilolit, modernit, stilbit samo su neki od čestih oblika prirodnog zeolita koje nalazimo u prirodi. Najrašireniji i najviše korišteni zeolit je klinoptilolit.

Gledajući strukturnu građu zeolita nalazimo tri relativno neovisne komponente:

- alumosilikatni okvir
- izmjenjivi kationi
- zeolitna voda

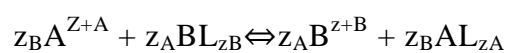
Generalna formula zeolita je:



Primarna struktura zeolita je tetraedar, središte je okupirano atomom silicija ili aluminija sa četiri atoma kisika na vrhovima. Zamjenom Si^{4+} sa Al^{3+} definira se negativni naboj okvira koji je kompenziran sa monovalentnim ili dvovalentnim kationima koji se nalaze u vodi.

Alumosilikatni okvir je stabilna komponenta koja definira strukturu zeolita. Molekule vode mogu biti prisutne u šupljinama i povezane sa ionima okvira pomoću vodenih mostova. Voda također može poslužiti kao veza za izmjenjive katione.

Značajno obilježje zeolita je sposobnost izmjene iona s vanjskim medijem. Ravnoteža ionske razmjene opisana je sljedećom jednađbom:



gdje su z_A^+ i z_b^+ valencije odgovarajućih kationa, a L je definiran kao dio zeolitnog okvira koji sadrži negativni naboj.

Ionsko – izmjenjivačko ponašanje prirodnog zeolita ovisi o nekoliko čimbenika koji uključuju okvirnu strukturu iona, veličinu i oblik, naboj, gustoću anionskog okvira, koncentraciju vanjske otopine elektrolita. Glede utjecaja okoline u kojoj se nalazi, prirodni zeolit ima različitu kemijsku strukturu i kapacitet kationske izmjene (CEC). Iz Tablice 7. vidljivo je da je kapacitet kationske izmjene između 0,6 i 2,3 meq/g.

Tablica 7. Kemijska struktura i kapacitet kationske izmjene zeolita ovisno o nalazištu

Zeolite	Chemical composition (%)								CEC (meq/g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	
Turkey clinoptilolite	70.90	12.40	1.21	2.54	0.83	0.28	4.46	0.089	1.5-1.8
Iranian clinoptilolite	70.00	10.46	0.46	0.2	-	2.86	4.92	0.02	-
Cuba clinoptilolite	62.36	13.14	1.63	2.72	1.22	3.99	1.20	-	-
Brazil mordenite	67.82	14.96	0.42	1.87	0.18	0.32	4.47	0.07	2.29
Italy phillipsite + chabazite	56.42	15.8	4.08	2.42	0.86	2.35	8.14	0.004	2.12
Turkey clinoptilolite	69.72	11.74	1.21	2.30	0.31	0.76	4.14	-	1.84
Chinese clinoptilolite	65.52	9.89	1.04	3.17	0.67	2.31	0.88	0.21	1.03
Chilean clinoptilolite + mordenite	67.00	13.00	2.00	3.20	0.69	2.60	0.45	0.20	2.05
Turkey clinoptilolite	69.31	13.11	1.31	2.07	1.13	0.52	2.83	-	-
Croatia clinoptilolite	64.93	13.39	2.07	2.00	1.08	2.40	1.30	-	1.45
Iranian clinoptilolite + mordenite	66.5	11.81	1.3	3.11	0.72	2.01	3.12	0.21	1.20
Turkey clinoptilolite	64.99	9.99	3.99	3.51	1.01	0.18	1.95	-	-
Chinese clinoptilolite	68.27	7.48	1.95	2.61	1.87	0.68	1.69	-	-
Turkey clinoptilolite	70.00	14.00	0.75	2.50	1.15	0.20	2.30	0.05	-
Chinese clinoptilolite	69.5	11.05	0.08	2.95	0.13	2.95	1.13	0.14	-
Ukrainian clinoptilolite	67.29	12.32	1.26	3.01	0.29	0.66	2.76	0.26	-
Ukrainian mordenite	64.56	12.02	0.95	3.58	0.68	0.94	2.03	0.23	-
Slovakian clinoptilolite	67.16	12.30	2.30	2.91	1.10	0.66	2.28	0.17	-
Croatian clinoptilolite	55.80	13.32	1.30	5.75	0.70	3.90	2.35	-	-
Ukrainian clinoptilolite	66.7	12.3	1.05	2.10	1.07	2.06	2.96	-	0.64
Australian clinoptilolite	68.26	12.99	1.37	2.09	0.83	0.64	4.11	0.23	1.20

Adsorpcijske karakteristike bilo kojeg zeolita ovise o detaljnom kemijskom/strukturnom sastavu adsorbensa. Omjer silicija i aluminijskih, tip, broj i mjesto kationa čimbenici su koji imaju posebno velik utjecaj na adsorpciju. Ta se svojstva mogu mijenjati kemijskim tretmanima za poboljšanje učinkovitosti adsorpcije prirodnog zeolita.

5.2. Klasifikacija zeolita

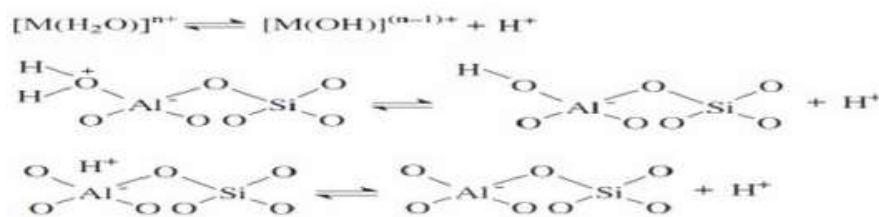
Klasifikacija zeolita prema Smith-u, Fischer-u, Meier-u i Breck-u bazira se na podjeli u grupe prema topologiji kristalne rešetke. Podjela se sastoji od sedam grupa zeolita različitih po strukturi. Unutar svake grupe zeoliti imaju zajedničku strukturnu jedinicu koja posjeduje specifičan raspored (Al,Si)O₄ tetraedara. U nekim slučajevima kostur zeolita predstavljen je kao poliedna jedinica ili krajnji oktaedar. Iz tablice 8. [28] vidljiva je klasifikacija zeolita na osnovu sekundarnih i strukturnih elemenata sa predstavnicima.

Tablica 8. Klasifikacija zeolita na osnovu sekundarnih i strukturnih elemenata sa predstavnicima

Grupa	Sekundarna strukturna jedinica	Predstavnik
1	Pojedinačni četveročlani prsten	Analcim
2	Pojedinačni šestočlani prsten	Erionit
3	Dvojni četveročlani prsten	NaA
4	Dvojni šestočlani prsten	NaX, NaY
5	Kompleks 4-1 jedinica T ₅ O ₁₀	Natrolit
6	Kompleks 5-1 jedinica T ₈ O ₁₆	Mordenit
7	Kompleks 4-1 jedinica T ₁₀ O ₂₀	Stilbit

5.3. Aktivni centri zeolita

Katalitički aktivni centri na površini zeolita imaju kiseli karakter i uglavnom su smješteni na unutrašnjoj površini zeolita. Brønsted-ovi kiseli centri su donori protona, a Lewisovi akceptori elektronskog para. Brønstedova kiselost zeolita prikazana je na slici 5 []



Slika 5. Brønstedova kiselost zeolita

Katalitički aktivni centri mogu se svrstati u tri grupe:

- mrežne hidroksilne grupe koje djeluju kao Brønstedove kiseline ili baze
- Lewisovi kiseli centri unutar mreže kao što su $(\text{AlO})^+$
- kationi u zeolitnoj mreži

Pod određenim uvjetima postoji mogućnost zamjene Lewisovih i Bronstedovih kiselih centara.

6. PROČIŠĆAVANJE VODE UPOTREBOM ZEOLITA

Uporaba prirodnih zeolita za uklanjanje teških metala iz voda još je uvijek u počecima. Većina literature odnosi se na izoterme izmjene i odgovarajuće ravnotežne i termodinamičke podatke, ali je malo ispitivanja o uklanjanju teških metala iz realnih otpadnih voda ili čak iz modelnih otopina koje simuliraju realne otpadne vode.

Primjena prirodnih zeolita temelji se na četiri osnovna strukturalna i fizikalno-kemijska svojstva:

- postojanju hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa koji imaju svojstvo ionske izmjene,
- postojanju strukturalnih šupljina koje formiraju pore i kanale velike unutarnje specifične površine,
- postojanju jakih kiselinskih mjesta u strukturi zeolita,
- sličnosti u kemijskom sastavu s kompozitnim materijalima

U Hrvatskoj je nalazište prirodnog zeolita u Donjem Jesenju što je potaknulo veliki broj znanstvenika da se bavi mogućnošću njihove upotrebe u pročišćavanju otpadnih voda teškim metalima.

Godine 1984. G. Blanchard i suradnici ispitivali su selektivnost klinoptilolita za katione teških metala u prisutnosti amonijevih iona. Upotrebljavajući otopine malih masenih koncentracija ($10 - 50 \text{ mg dm}^{-3}$) dobili su sljedeći niz selektivnosti []:



Godine 1990. Zamzow i suradnici istraživali su uklanjanje teških metala i drugih kationa iz kiselih industrijskih otpadnih voda. Tretiranjem otpadne vode iz rudnika bakra uspjeli su sniziti koncentracije Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} ispod koncentracija koje su dopuštene za pitku vodu. Eksperimenti su vođeni postupkom u koloni.[]

6.1. Uklanjanje teških metala iz voda pomoću zeolita

Uklanjanje i rekuperacija teških metala iz vodenog okoliša pomoću prirodnog zeolita je ciklički proces u kojem se u obzir uzima rekuperacija metala i regeneracija zeolita kako bi se mogli ponovno koristiti. osim toga, mineralna stabilnost zeolita i njihove strukturne promjene u okviru tretmana vrlo su važne za potencijalno korištenje zeolita kao ionskih izmjenjivača.

Klinoptiolit, je najčešće korišteni prirodni zeolit, a kemijska formula klinoptiolita glasi:



Mnogi znanstvenici su istražili nekoliko aspekata uklanjanja teških metala iz otpadnih voda koristeći klinoptiolit i ostale zeolite. Priroda procesa jednako kao i čimbenici koji utječu na proces su veoma intrigantni.

6.1.1. Postupak uklanjanja teških metala adsorpcijom pomoću zeolita

Kemijska obrada zeolita započinje dodavanjem 0,25 L od 2M otopine HCl i NH₄Cl u frakcije klinoptiolita od 0,71-1,0 mm (15g). Nakon 24 sata čvrsta faza se odvoji od otopine i Cl iona te se dalje suše na sobnoj temperaturi.

Koncentracija teških metala prisutnih u uzorcima je korespondentna sa stvarnim koncentracijama u kućanskim vodama. Sintetske otopine su pripremljene otapanjem metalnih nitrata (Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ * 4H₂O, Cu(NO₃)₂ * 3H₂O, Ni(NO₃)₂ * 3H₂O) u deoioniziranoj vodi.

Izmjenjivi kationi i koncentracija teških metala u adsorbensu određuje se emisijom plamena koristeći AAS800 adsorpcijski spektrometar. Prosječna devijacija mjerenja je od 0,01 do 0,1%. Standardna devijacija ponovljivosti je 0,1-3%.

U prvoj fazi eksperimenta tri frakcije klinoptiolita osušenog na sobnoj temperaturi svaki težine 0,5 g mučka se pojedinačno sa 10, 20, 40, 400, i 800 mg /L Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ i 1,2,4 i 80 mg/l otopine Cd²⁺. Nakon 48 sati analiziraju se koncentracije metala. Ravnoteža adsorpcije metala iz vodenih otopina je određena formulom:

$$q_t = m_s/m = (C_0 - C_e) V/m$$

u kojoj je q količina sorbiranih metalnih iona(mg/g), m_s je masa sorbiranih metala(mg), m je masa adsorbenta (g), C₀ je početna koncentracija metalnih iona (mg/L), C_e je ravnoteža koncentracije metalnih iona (mg/l), V je volumen otopine pri kojem se javlja adsorpcija (L)

Učinkovitost sorpcije se izračinava formulom

$$E=100m_s/(VC_o)$$

gdje je E učinkovitost sorpcije izražena u postotcima, m_s je masa sorbiranih metala (mg), C_o je početna koncentracija metalnih iona (mg/L), V je volumen otopine pri kojem se javlja adsorpcija (L)

Rezultati testa ravnoteže koriste se kako bi se procjenila distribucija koeficijenta pomoću jednačbe

$$K_d = q_e / C_e$$

gdje je K_d distribucijski koeficijent (L/g) q_e i C_e su krute i tekuće koncentracije (mg/g i mg/l). Koeficijent distribucije pokazuje selektivnost, kapacitet i afinitet iona za izmjenu iona.

Specifična površina klinoptiolita (S , m^2/g) okupirana izmjenjivim kationima i adsorbiranim metalima određuje se pomoću jednačbe

$$S = qN\Omega$$

gdje je q količina izmjenjivih kationa ili teških metala (mmol/g) Ω je područje okupirano samo jednim kationom, N je Avogardov broj.

Izmjena iona teških metala sa prirodnim zeolitom je provedena korištenjem serijske metode. Adsorpcijski eksperimenti su bili provedeni s 10g adsorbensa u 500 ml otopine koja sadrži željene koncentracije iona teških metala na konstantnoj temperaturi od 25° C u plastičnim bocama.

Veličina čestica uzorana (klinoptilolita) koja se koristi je u rasponu od 63 -106 μ m. Sastav boce se filtrira kroz Whatmanov filter papir. Točna količna iona teških

metala se određuje pomoću AAS (ATI UNICAM 929 atomski spektrofotometar). Postupak adsorpcije i odnos distribucije (K_d) se izračunava primjenom jednačbe:

$$\% \text{ adsorption} = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times 100,$$

gdje su C_i i C_f koncentracije metalnih iona u početnom i finalnom rješenju.

$$K_d = \frac{\text{amount of metal in adsorbent}}{\text{amount of metal in solution}} \times \frac{V}{m} \text{ ml/g},$$

gdje je V volumen rješenja (ml), m težina adsorbenta (g).

Adsorpcija Cu^{2+} , CO^{2+} , Zn^{2+} , i Mn^{2+} na prirodni zeolit proučavana je na 30°C ali se pritom mijenja koncentracija metala sa 100 na 400 mg/l dok ostali parametri ostaju nepromjenjivi. Postotak adsorpcije metala smanjuje se povećanjem koncentracije u otopini.

Rezultati indiciraju da se povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini uključuju i energetski nepovoljni činbenici koji smanjuju postotak adsorpcije.

Klinoptilolit je aktivna komponenta kod sorpcijskih i ionsko-izmjenjivačkih procesa. Ispitivani uzorci obrađeni su kemijski i termički. Kemijska modifikacija prirodnog zeolita, koja utječe na efikasnost sorpcijskih procesa, provedena je upotrebom anorganskih soli (2 M NaCl, 0,1 M FeCl_3 u acetatnom puferu) i 0,1 M HCl. Na pripremljenim uzorcima prirodnog (PZ) i modificiranih zeolita (NaZ, NaFeZ i HNaFeZ) provedena su kemijska i mineraloška istraživanja.

Uzorci prirodnog (PZ) i modificiranih zeolita (NaZ, NaFeZ i HNaFeZ) termički su obrađeni na temperaturama 25 – 900 °C, 1 sat. Termičkom predobradom nastaju strukturne promjene u uzorcima zeolita i na temperaturi od 900 °C više nije prisutna klinoptilolitna faza, što je pokazala i mineraloška rendgenska analiza masenim udjelima od 8,6 % PZ, 10,7 % NaZ, 12,5 % NaFeZ i 12,6 % HNaFeZ. Tablica 9 [] nam daje podatke o kinetičkim parametrima za adsorpciju teških metala na zeolite

Tablica 9. Kinetički parametri za adsorpciju teških metala na zeolite

Zeolite	Metal ion	Reaction order	First-order rate constant (min ⁻¹)	Second-order rate constant (g/mg h)
Clinoptilolite	Cd ²⁺	First-order	0.0137	
	Pb ²⁺		0.0532	
	Ni ²⁺		0.0158	
	Cu ²⁺		0.0200	
	Zn ²⁺		0.0210	
Clinoptilolite	Pb ²⁺	First-order	2.9 × 10 ⁻⁴	
Chabazite	Pb ²⁺	First-order	4.3 × 10 ⁻⁴	
Clinoptilolite	Pb ²⁺	First-order	0.0053	
	Ni ²⁺		0.1419	
Clinoptilolite	Pb ²⁺	First-order	3.5 × 10 ⁻⁴	
Scolecite	Mn ²⁺	Second-order		0.0155
	Cr ³⁺			0.0365
	Ni ²⁺			0.0248
	Cd ²⁺			0.0503
Clinoptilolite	Cu ²⁺	Second-order		0.00113
	Cd ²⁺			0.0226

Modifikacijom prirodnog zeolita (PZ) u natrijevu formu povećava se maseni udio Na₂O od 3 do 5 % u uzorcima modificiranih zeolita, a modifikacijom u željezovu formu povećava se maseni udio Fe₂O₃ od 7 % u odnosu na prirodni zeolit.

Zeolitna modifikacija sa CH₃COONa i NaCl može povećati adsorpciju Ni²⁺ za 25 – 30%. Za bolje uklanjanje Cu²⁺ upijanjem pomoću zeolita iz otpadnih voda učinkovito se pokazala prisutnost bakrovog hidroksida, isto tako prisutnost Ca²⁺ i Mg²⁺ ne utječe značajno na adsorpciju Cu²⁺.

Rezultati efikasnosti uklanjanja arsenovih iona pokazuju da pri nižim koncentracijama početnih otopina arsena (0,1 – 5 µg/L), koncentracije arsena u eluatima su vrlo niske, odnosno ispod granice detekcije. Efikasnost uklanjanja ovisno o prisutnosti arsenovih spojeva i pH vrijednosti otopine je od 90 do 100 %.

Kod viših koncentracija početnih otopina arsena (10 – 300 µg/L), koncentracije arsena u eluatima nakon kontakta modificirani zeolit-otopina dobivene su više vrijednosti u eluatima u odnosu na niže početne koncentracije uz efikasnost uklanjanja arsenovih spojeva od 90 do 95 % ovisno o pH vrijednosti otopina.

Kemijskom obradom prirodnog zeolita, prevođenjem u Na formu, povećava se i njegov afinitet prema ionima kroma. Masa kroma, u različitim ionskim oblicima, koja se vezala na prirodni zeolit te modificirani Na-zeolit određena je spektrofotometrijski s difenilkarbazidom (kao indikatorom) dobivena je iz razlike početne koncentracije iona kroma i koncentracije u otopini nakon uravnoteženja u ovisnosti o početnoj masi zeolita.

Prema potrebi, provedena je oksidacija trovalentnog kroma s kalijevim permanganatom. Nakon utvrđivanja optimalnih uvjeta za određivanje kroma koji se vezao na zeolit, pristupilo se određivanju ukupnog kapaciteta uzoraka zeolita te proučavanju vezanja različitih vrsta kromovih iona na uzorke zeolita, ovisno o početnoj koncentraciji kromovih iona i vremenu kontakta te kemijskoj obradi uzoraka zeolita (Na-forma).

Na-forma (NaZ) ima 18 % veći ukupni kapacitet izmjene, koji iznosi 11,38 mg Cr³⁺/g zeolita, u odnosu na prirodni zeolit koji iznosi 8,32 mg Cr³⁺/g zeolita. Prirodni zeolit preveden u natrijev oblik, NaZ, pokazao se učinkovitijim od kemijski neobrađenog zeolita kod vezanja i sorpcije kroma. Iz tablice 10. [] možemo vidjeti uspješnost adsorpcije teških metala sa različitim zeolitima.

Tablica 10. Adsorpcija teških metala s različitim zeolitima

Material	Metal	Adsorption (meq/g)	Reference
Sardinian clinoptilolite	Cu ²⁺	0.34	[78]
	Cd ²⁺	0.05–0.19	
	Pb ²⁺	0.27–1.2	
	Zn ²⁺	0.1	
Turkish clinoptilolite	Pb ²⁺	0.299–0.730	[82]
	Zn ²⁺	0.108–0.251	
	Cu ²⁺	0.022–0.227	
	Ni ²⁺	0.017–0.173	
Natural phillipsite	Pb ²⁺	0.234–0.345	[81]
Natural clinoptilolite	Cr ³⁺	0.237	[95]
	Ni ²⁺	0.068	
	Zn ²⁺	0.106	
	Cu ²⁺	0.186	
	Cd ²⁺	0.082	
Clinoptilolite	Cd ²⁺	0.12–0.18	[87]
Scolecite	Pb ²⁺	0.056	[94]
	Cu ²⁺	0.130	
	Zn ²⁺	0.064	
	Ni ²⁺ , Co ²⁺	0.031	
	Cd ²⁺	0.0078 0.0032	
Bigadic clinoptilolite	Pb ²⁺	0.222	[85]
	Zn ²⁺	0.734	
	Cd ²⁺	0.0053	
Mexican clinoptilolite	Pb ²⁺	1.4	[80]
Ukraine clinoptilolite	Pb ²⁺	0.134	[84]
	Cu ²⁺	0.405	
	Ni ²⁺	0.222	
	Cd ²⁺	0.0375	
Turkish clinoptilolite	Co ²⁺	0.448	[23]
	Cu ²⁺	0.282	
	Zn ²⁺	0.268	
	Mn ²⁺	0.153	
Brazilian scolecite	Cr ³⁺	5.81	[97]
	Ni ²⁺	2.08	
	Cd ²⁺	1.78	
	Mn ²⁺	4.00	

7. ZAKLJUČAK

Prirodni okoliš ima ograničene resurse kojima je nužna čovjekova zaštita. Ugrožavanje prirode nije samo umanjivanje ljepote nekog krajolika, nego izravna prijetnja samom životu. Iz priče o teškim metalima sasvim je jasno da smo na neki način stalno i fatalno izloženi djelovanju različitih čimbenika ekološkog onečišćenja

Prirodni zeoliti su veoma važni, materijali niske cijene koji imaju sposobnost pročišćavanja otpadnih voda od teških metala. Zbog prirode izmjene kationa zeoliti pokazuju visoku učinkovitost u adsorpciji iona teških metala.

Iz dosadašnjih spoznaja i bogatih vlastitih iskustva temeljenih na rezultatima dobivenim istraživanjima može se zaključiti da prirodni zeolit s povećanim udjelom klinoptilolita kao aktivne komponente i njegovom kemijskom modifikacijom ima velike mogućnosti primjene kod završnog stupnja obrade vode i uklanjanja metalnih iona kroma, arsena te služe kao vrlo učinkovita sredstva za uklanjanje iona metala iz pitkih i otpadnih voda.

Temeljem znanstveno-istraživačkog iskustva i značajnih rezultata dobivenih na projektu Eureka E4208 PUREWATER (2008.-2011. Slovenija-Hrvatska-Srbija) dobiven je novi, prirodni materijal za uklanjanje toksičnih iona, materijal koji ima prihvatljiva svojstva za samostalnu primjenu, a prije svega i financijsku opravdanost za njegovu uporabu što je u skladu s velikim brojem dosadašnjih istraživanja i patenata u primjeni ovih ekološko prihvatljivih materijala

8. LITERATURA

- (1) Passaglia E., Zeoliti naturali, Zeoliti e loro applicazioni, Arvan, Mira Venezia (2008)
- (2) Hutter L.A., Wasser und Wasseruntersuchung, Aufl, Frankfurt und Aarau (2006)
- (3) Tunali S., Cabuk A., Akar T., Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, Chem. Eng. J. (2006)
- (4) Bish L., Ming D.W. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications (2001)
- (5) Erdem E., Karapinar N., Donat R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J. Colloid Interf. Sci. (2004)
- (6) Dal Bosco S.M., Jimenez R.S., Carvalho W.A., Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, J. Colloid Interf. Sci. (2005)
- (7) Jusoh A., Cheng W. H., Low W.M., Aini A.N., Noor M.J.M.M., Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, Desalination (2005).
- (8) Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D., Natural zeolites, E. Horwood, New York, (1992)

(9) Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q., Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review, *J. Of Hazard. Mater.*, (2012)

(10) Fu F.L., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.*, (2011)

(11) Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo.W.H., Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.*, (2006)

(12) Luptakova A., Ubaldini S., Macingova E., Fornari P., Giuliano V., Application of physical–chemical and biological–chemical methods for heavy metals removal from acid mine drainage, *Process Biochem.* (2012)

(13) Choong T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Koay F.L.G. and Azni I., Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination* (2007)

(14) <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx>

(15) <http://eurekaproject.ca/program/>

(16) Vojnović B, E!4208 Purewater – Natural zeolites in water quality system, 2011

(17) Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. of Environ. Manag.* (2011).

(18) Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method,

Chemosphere (2004)(19) Egashira R., Tanabe S., Habaki H., Adsorption on heavy metals in mine wastewater by Mongolian natural zeolite, Procedia. Eng., (2012)

(20) Wang S., Peng Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Chem. Eng. J. (2010)

(21) Barrer R.M., The Hydrothermal Chemistry of Zeolites, 1 edn., Academic Press, London, 1982.

(22) Chiang Y.W., Ghyselbrecht K., Santos R.M., Meesschaert B., Martens J.A., Synthesis of zeolitic-type adsorbent material from municipal solid waste incinerator bottom ash and its application in heavy metal adsorption, Catal. Today (2012)

(23) Molina A., Poole C., A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, Miner. Eng. (2004)

(24) Pavlović G., Siketić S. Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, (2010)

(25) Panayotova M., Use of zeolite for cadmium removal from wastewater, J. of Environ. Sci. and Heal. Part A: Toxic/Hazard. Substan. & Environ. Eng. (2000)

(26) Payne K.B., Abdel-Fattah T.M., Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon, effect of pH, temperature, and ionic strength, J. of Environ. Sci. and Heal. Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering (2004)

(27) Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće NN 47 2008.

(28) Wingenfelder U., Nowack B., Furrer G., Schulin R., Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, Water Res. (2005)

(29) Gottardi G., Galli E., Natural Zeolites, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg

(30) Motsi T, Rowson N.A., Simmons M.J.H, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, Birmingham, UK (2008)

(31) Izvor <http://www.who.int/en/>

32 Pavlović G., Siketić S. Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva