

Teški metali u vodi

Resanović, Ines

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:039091>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij geološkog inženjerstva

TEŠKI METALI U VODI

Završni rad

Ines Resanović

G2202

Zagreb, 2022.



KLASA: 602-04/21-01/150
URBROJ: 251-70-14-21-2
U Zagrebu, 16. 9. 2022.

Ines Resanović, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/150, URBROJ: 251-70-14-21-1 od 26. 10. 2021. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

TEŠKI METALI U VODI

Za mentoricu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Doc. dr. sc. Gordana Bilić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:




(potpis)

Doc. dr. sc. Gordana Bilić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:



(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

TEŠKI METALI U VODI

INES RESANOVIĆ

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za kemiju
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Iako su teški metali prirodno rasprostranjeni u okolišu, smatraju se jednim od vodećih problema vezanih uz onečišćenje voda. Povišena koncentracija teških metala u vodi štetna je za ljudsko zdravlje. Upravo je to razlog razvoja novih metoda uklanjanja teških metala i preispitivanja postojećih. Opisano je šest različitih metoda uklanjanja teških metala iz vode, a to su: kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, adsorpcija, ionska izmjena, membranska filtracija, elektrokemijska metoda.

Ključne riječi: teški metali, svojstva teških metala, onečišćenje okoliša, uklanjanje teških metala

Završni rad sadrži: 35 stranice, 1 tablica, 16 slika i 29 referenci.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Gordana Bilić, docentica RGNF

Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Gordana Bilić, docentica RGNF
2. Dr. sc. Frankica Kapor, redovita profesorica RGNF
3. Dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	IZVORI TEŠKIH METALA	2
2.1.	Prirodni izvori teških metala u vodi.....	2
2.2.	Antropogeni izvori teških metala u vodi.....	2
3.	SVOJSTVA TEŠKIH METALA.....	4
3.1.	Živa (Hg).....	4
3.1.1.	Svojstva žive	4
3.1.2.	Živa u okolišu	5
3.2.	Kadmij (Cd)	6
3.2.1.	Svojstva kadmija.....	6
3.2.2.	Kadmij u okolišu.....	7
3.3.	Arsen (As).....	7
3.3.1.	Svojstva arsena	8
3.3.2.	Arsen u okolišu	8
3.4.	Krom (Cr)	10
3.4.1.	Svojstva kroma	10
3.4.2.	Krom u okolišu	11
3.5.	Talij (Tl).....	12
3.5.1.	Svojstva talija.....	12
3.5.2.	Talij u okolišu	13
3.6.	Cink (Zn).....	14
3.6.1.	Svojstva cinka	14
3.6.2.	Cink okolišu.....	15
3.7.	Nikal (Ni).....	15
3.7.1.	Svojstva nikla.....	15
3.7.2.	Nikal u okolišu.....	16

3.8. Bakar (Cu).....	16
3.8.1. Svojstva bakra.....	17
3.8.2. Bakar u okolišu	17
3.9. Olovo (Pb).....	18
3.9.1. Svojstva olova.....	18
3.9.2. Olovo u okolišu.....	19
4. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODE	20
4.1. Kemijsko taloženje	20
4.2. Koagulacija/flokulacija.....	21
4.3. Adsorpcija.....	24
4.4. Ionska izmjena	26
4.5. Membranska filtracija	27
4.6. Elektrokemijske metode	28
4.6.1. Elektrodijaliza	29
4.6.2. Elektrokoagulacija	29
4.6.3. Elektroflotacija.....	29
5. ZAKONSKA REGULATIVA.....	31
6. ZAKLJUČAK.....	33
7. LITERATURA:	34

POPIS SLIKA

Slika 3.1 Živa u elementarnom stanju	4
Slika 3.2 Kadmij u elementarnom stanju.....	6
Slika 3.3 Arsen u elementarnom stanju	7
Slika 3.4 Krom u elementarnom stanju	10
Slika 3.5 Talij u elementarnom stanju	12
Slika 3.6 Cink u elementarnom stanju	14
Slika 3.7 Nikal u elementarnom stanju	15
Slika 3.8 Bakar u elementarnom stanju	16
Slika 3.9 Olovo u elementarnom stanju.....	18
Slika 4.1 Kemijsko taloženje	20
Slika 4.2 Koagulacija i flokulacija u otpadnim vodama.....	22
Slika 4.3 Negativno nabijena koloidna čestica	23
Slika 4.4 Postupak odvajanja komponenata smjese flotacijom	24
Slika 4.5 Uklanjanje teških metala adsorpcijom	25
Slika 4.6 Kationska smola za uklanjanje teških metala iz vode	26
Slika 4.7 Elektroflotacija	30

POPIS TABLICA

Tablica 5.1 Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama..

1. UVOD

Pojam "teški metal" odnosi se na bilo koji metalni ili metaloidni kemijski element relativno visoke gustoće (u rasponu od 3,5 g/cm³ do 7 g/cm³) koji je toksičan ili otrovan pri niskim koncentracijama. Ti kemijski elementi su: živa (Hg), kadmij (Cd), arsen (As), krom (Cr), talij (Tl), cink (Zn), nikal (Ni), bakar (Cu) i olovo (Pb). Široko su rasprostranjeni u zemljinoj kori i po prirodi nisu biorazgradivi. U ljudsko tijelo mogu ući putem zraka, vode i hrane. Teški metali imaju važnu ulogu u metabolizmu ljudi i životinja, međutim u višim koncentracijama mogu uzrokovati trovanje i druge opasnosti po zdravlje. Izvor teških metala u okolišu su: rudarske aktivnosti, industrijski otpad i njihova primjena u kućanstvima (Gautam i dr., 2014).

Teški metali nalaze se u Zemljinoj atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi, a budući da nisu biorazgradivi kruže u prirodi u različitim oblicima. Intenzitet kretanja teških metala u ekosustavu ovisi o klimatskim uvjetima, blizini izvora zagađenja i aktivnosti bioloških sustava. Također, intenzitet kruženja tijekom godine je neravnomjeran. Svrstavaju se u grupu najopasnijih anorganskih onečišćivana zbog nemogućnosti biorazgradnje, sklonosti bioakumulaciji, te toksičnog djelovanja čak i pri niskim koncentracijama. Osim toga, imaju sposobnost ugradnje u hranidbeni lanac. Otapanjem u vodi, teški metali prelaze u ionski oblik i akumuliraju se u živim bićima. Ispuštanje velikih količina teških metala u vodu stvara ozbiljne zdravstvene i ekološke probleme“ (Marić, 2020).

Brza industrijalizacija i urbanizacija uzrokovale su onečišćenje okoliša teškim metalima, a njihova mobilnost i transport u okoliš uvelike su se ubrzali od 1940-ih (Ali i dr., 2019).

Njihova koncentracija, pokretljivost, transformacijski i akumulacijski procesi u ekosustavu ovise o pH-vrijednosti medija, oksidacijskome stupnju elementa, temperaturi, organskim tvarima i mikrobiološkoj aktivnosti u okolišu. Svi ti čimbenici snažno utječu na njihovo kruženje između vode, tla i zraka (Gautam i dr., 2014).

2. IZVORI TEŠKIH METALA

Izvori teških metala u vodi i hranidbenom lancu ljudi i životinja mogu biti antropogeni kao i prirodno geokemijsko trošenje tla i stijena. Glavni izvori onečišćenja uključuju rudarski otpad, odlagališta lužine, komunalne otpadne vode, procjedne i industrijske otpadne vode (posebno iz industrije galvanizacije), elektroničke i završne obrade metala.

Uslijed generiranja velikih količina teških metala iz različitih tehnoloških procesa sve više dolazi do izražaja problem zbrinjavanja otpada. Prirodni vodotoci suočavaju se s koncentracijama metala koje premašuju vrijednosti kvalitete vode sigurne za okoliš, životinje i ljude. Dodatni problem predstavlja transport metala sa sedimentima, njihova rezistentnost u okolišu i bioakumulacija (Gautam i dr., 2014).

2.1. Prirodni izvori teških metala u vodi

Prirodni izvori teških metala u vodi su: vulkanske aktivnosti, erozija tla, urbano otjecanje vode i čestice aerosola. Od svega navedenog, vulkanska aktivnost ima najveći štetni utjecaj na klimu, okoliš i zdravlje ljudi, budući da se ispuštaju metali kao što su aluminij, živa, arsen, olovo, magnezij, bakar i mnogi drugi. Erozija tla također ima značajan utjecaj na kvalitetu vode budući da teški metali prisutni u sedimentima tijekom oborina prelaze u vodu. Voda koja sadrži agrokemikalije s metalima prenosi metale iz sedimenata u tlo, a može potaknuti i eroziju. U nekim slučajevima, za vrijeme oborina, neki otpadni teški metali ispiru se i ulaze u loše izolirane sustave odvodnje, a nakon toga i u obližnje rijeke (Marić, 2020).

2.2. Antropogeni izvori teških metala u vodi

Antropogeni izvori, tj. ljudske djelatnosti koje za posljedicu imaju generiranje teških metala su: postupak obrade metala, galvanizacija, tekstilna industrija, rudarske djelatnosti itd. Tijekom završne obrade metala i galvanizacije nanose se tanki zaštitni slojevi na već pripremljene površine metala, te se ispiru nakon čega otpadna voda sadrži teške metale. Rudarske aktivnosti također mogu ispuštati otrovne tvari u okoliš. Najveći antropogeni izvori onečišćenja okoliša teškim metalima jesu rudarstvo i taljenje metala. Velike količine toksičnih metala u vodama, usjevu i tlu upravo su posljedica blizine područja takvih

djelatnosti. Iako u manjoj mjeri, i proces bojanja u tekstilnoj industriji predstavlja antropogeni izvor zagađenja teškim metalima (Marić, 2020).

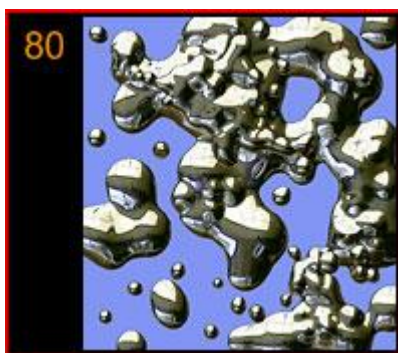
Neki važni antropogeni izvori koji značajno doprinose onečišćenju okoliša teškim metalima su: automobilski ispušni plin koji oslobađa olovo; taljenje prilikom kojeg se oslobađaju arsen, bakar i cink te sagorijevanje fosilnih goriva pri čemu se oslobađaju nikel, vanadij, živa, selen i kositar. Općenito, antropogeni izvori više pridonose onečišćenju okoliša što je posljedica stalne proizvodnje kako bi se zadovoljili zahtjevi sve brojnije populacije (Masindi i Muedi, 2018).

Osim toga u nekim slučajevima, čak i nakon prestanka ljudske djelatnosti emitirani teški metali zaostaju u okolišu. Tako npr. kontaminacija koja se javlja kao posljedica rudarenja može potrajati čak stotinama godina nakon prestanka rudarskih aktivnosti (Gautam i dr., 2014).

3. SVOJSTVA TEŠKIH METALA

3.1. Živa (Hg)

Na slici 3.1 prikazana je živa u elementarnom stanju.



Slika 3.1 Živa u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/hg/index.html>)

3.1.1. Svojstva žive

Živa je tekući metal srebrne boje. Stabilna je na zraku i u vodi i ne reagira s kiselinama ni lužinama. Ima sedam prirodnih izotopa od kojih živa-202 zauzima 30%. Niti jedan izotop nije radioaktivan (Emsley, 2015).

U živi se lako otapaju olovo, kositar, kadmij, cink, aluminij, zlato, srebro i bakar. Budući da željezo nije topivo u živi, spremnici od željeza se koriste za čuvanje i transport žive. Živa je stabilna na suhom zraku, međutim na vlažnom zraku se postepeno prevlači tankim slojem oksida (Opća enciklopedija, 1997).

U usporedbi s drugim metalima, slabo provodi toplinu, ali je dobar vodič električne struje. Lako se legira s mnogim metalima kao što su srebro, zlato i kositar. Te legure nazivaju se amalgami. Organski spojevi žive su važni, ali ujedno i toksični. Metil-živa je smrtonosni zagađivač koji se može pronaći u rijekama i jezerima. Glavni izvor onečišćenja je industrijski otpad koji se taloži na dno rijeka i jezera. Živine pare su otrovne kao i živini spojevi. Kako je živa vrlo hlapljiv kemijski element, opasne razine lako se postižu u zraku (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/hg.htm>).

Živa se upotrebljava kao elektroda u raznim elektrokemijskim procesima i mjerenjima, kao katalizator različitih reakcija, a u poljoprivredi kao herbicid i pesticid. Zbog

velike gustoće, stabilnosti na zraku i jednolikog prostornog termičkog širenja, živa se upotrebljava za punjenje manometara, barometara i termometara. Organometalni živini spojevi (merkuriali), upotrebljavaju se kao antiseptička i dezinfekcijska sredstva (Dopuđa, 1999-2008).

3.1.2 Živa u okolišu

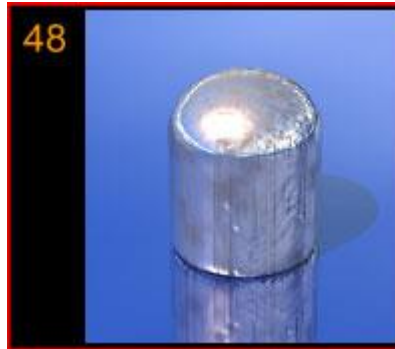
Živa se prirodno nalazi u okolišu u obliku minerala, u koncentracijama koje ne predstavljaju značajan rizik. Problem proizlazi iz ljudskog djelovanja koje za posljedicu ima ispuštanje znatnih količina žive u okoliš pri čemu se ispuštena živa u njemu zadržava kružeći tisućama godina. Živa je u vodi i sedimentu prisutna u iznimno toksičnom obliku, a životinje je tim putem mogu unijeti u organizam, a potom i u ljudski prehrambeni lanac. U većim količinama unesena u ljudski organizam ima vrlo štetan zdravstveni učinak na čovjeka (Marnane, 2019).

Prirodni izvori žive u okolišu su: djelovanje vulkana, erozije tla te bakterijske razgradnje organskih živinih spojeva. Stvaraju količinu od 100 000 tona godišnje. Antropogeni izvori žive u okolišu su: izgaranje ugljena i plina, spalionice otpada (baterije i fluorescentne cijevi), krematoriji, proizvodnja električne energije, cementa i metala“ (Emsley, 2005).

Sagorijevanje krutih goriva (ugljen, lignit, treset i drvo) u industriji i kućanstvima predstavlja jedan od najvećih izvora onečišćenja živom u svijetu. Navedena goriva sadrže male količine žive i ispuštaju je u okoliš prilikom sagorijevanja. Posljedice ljudske tradicije upotrebe žive su stotine tisuća tona ispuštene žive u okoliš. Danas količine ispuštene žive u atmosferi iznose do 500 % iznad prirodne količine. U oceanima je koncentracija žive oko 200 % iznad prirodne (Marnane, 2019)

3.2. Kadmij (Cd)

Slika 3.2 prikazuje kadmij u elementarnom stanju.



Slika 3.2 Kadmij u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/index.html>)

3.2.1. Svojstva kadmija

Kadmij je metal srebrne boje. Njegova površina ima plavičastu nijansu, a toliko je mekan da se može rezati nožem. Postojan je na suhom zraku, dok se na vlažnom zraku prevlači slojem oksida. Otapa se u kiselinama, ali ne i u lužinama. Kadmij nije topljiv u vodi i nije zapaljiv, iako u praškastom obliku može gorjeti i oslobađati toksične plinove. Pri sobnoj temperaturi je stabilan. U prirodi postoji osam kadmijevih izotopa od kojih je najzastupljeniji kadmij-114. (Drčić, 2014).

Upotreba kadmija napušta se zbog njegovog negativnog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje. Upotrebljava se za izradu nikal-kadmijevih baterija koje su ekološki prihvatljive budući da se mogu ponovo puniti i upotrijebiti tisuću i više puta (Emsley, 2005).

Koristi se i kao legirajući element, kao amalgam u Westonovu standardnom članku i kao zaštitna prevlaka na željezu i čeliku. Spojevi kadmija vrlo su otrovni (Opća enciklopedija, 1977).

Koriste se kao stabilizatori u PVC proizvodima, te u pigmentima u boji. Budući da učinkovito apsorbira toplinske neutrone, kadmij se koristi u upravljačkim šipkama za neke nuklearne reaktore (Britannica, 2021).

Primjenjuje se i u fosfatnim gnojivima, u proizvodnji svemirskih letjelica, u rudarstvu i naftnim platformama. Kadmij se prirodno nalazi u rudama zajedno s cinkom, olovom i bakrom. Najvažniji mineral kadmija je grinokit (CdS) (Drčić, 2014).

3.2.2. Kadmij u okolišu

Godišnje oko 8 000 tona kadmija odlazi u zrak, od čega je 90% posljedica ljudske djelatnosti. Dio se ispire u tlo, gdje ga za rast koriste biljke kojima se potom hrane životinje. Tri su glavna izvora onečišćenja kadmijem: stari rudnici olova i cinka, talionice cinka (gdje se kadmij dobiva kao sporedni proizvod) te prirodni izvori, kao što su crni škriljavci s morskog dna (Emsley 2005).

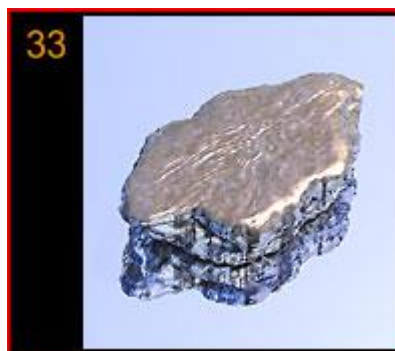
Iako nema esencijalne biološke funkcije kadmij je pronađen u više od 1000 vrsta terestrične i akvatične flore i faune. Najopasniji je teški metal tlu i životnoj sredini, zbog čega mu se i posvećuje posebna pažnja. Prirodni izvor kadmija je matični supstrat i najčešće se pojavljuje u sastavu sfalerita i galenita, tj. kao primjesa u sulfidnim rudama cinka i olova.

Antropogena emisija kadmija u atmosferi javlja se kod proizvodnje i upotrebe kadmija i njegovih spojeva, odlaganja otpada koji sadrži kadmij, spaljivanja fosilnih goriva te proizvodnje cementa. Kadmij se apsorbira u tlu iz kojega ga uzimaju biljke te tako, preko konzumacije hrane direktno ili preko životinja, ulazi u hranidbeni lanac. Kadmij može u organizmu zamijeniti cink, kalcij i kalij i teško ga je ukloniti (Đozić i Hodžić, 2016).

Najzagađenije područje na svijetu nalazi se oko Shiphama u Somersetu, Velika Britanija, gdje je otpad iz starog rudnika cinka podigao razinu kadmija u tlu“ (Drčić, 2014).

3.3. Arsen (As)

Slika 3.3 prikazuje arsen u elementarnom stanju.



Slika 3.3 Arsen u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/index.html>)

3.3.1. Svojstva arsena

U svom najstabilnijem elementarnom stanju, arsen je čelično siva, krhka krutina s niskom toplinskom i električnom vodljivošću (Britannica, 2020).

Arsen je metaloid ili polumetal. Pojavljuje se u dvije alotropske modifikacije; sivi arsen (μ -arsen) i žuti arsen (α -arsen). Metalni oblik, sivi arsen, krt je, bez sjaja i gori u prisutnosti kisika. Nemetalni oblik, žuti arsen, je manje aktivan međutim topljiv je ukoliko se zagrijava s jakim oksidirajućim kiselinama i lužinama (Emsley, 2005).

Element je široko rasprostranjen. Mala količina postoji u osnovnom stanju, u čistoći od 90-98 posto. Uglavnom je sastavni dio različitih minerala, kao što su sulfidi, arsenidi, sulfoarsenidi i arseniti. U prirodi se javlja samo jedan stabilan izotop arsena, masenog broja 75. Male koncentracije arsena poboljšavaju otpornost na koroziju i toplinska svojstva bakra i mjedi (Britannica, 2020).

Spojevi arsena imaju široku primjenu u industriji kože i krzna, u staklarskoj i farmaceutskoj industriji, a najviše u poljoprivredi za zaštitu bilja od biljnih štetočina. Arsenove soli i plinovi su vrlo otrovni. U malim dozama arsen djeluje kao stimulator metabolizma, ali je karcinogen (Dopuđa, 1999-2008).

Arsenovi spojevi koriste se u proizvodnji posebnih vrsta stakla, za zaštitu drva te kao poluvodič (galijev arsenid). Plin arsin bitan je dopant u proizvodnji mikročipova (Emsley, 2005).

Budući da je arsen prirodni sastojak zemljine kore, u određenom rasponu koncentracija nalazi se u svim sastavnicama okoliša (Oreščanin, 2013).

3.3.2. Arsen u okolišu

Arsen u zrak dospijeva iz različitih izvora: vulkani izbacuju oko 3 000 tona arsena, a mikroorganizmi ispuštaju plinovite metilarsine do količine od 20 000 tona godišnje. Ljudska je djelatnost odgovorna za mnogo veće količine od prirodnih izvora. Pri izgaranju fosilnih goriva ispušta se 80 000 tona arsena godišnje. U zemljama u razvoju mnogi su žrtve djelovanja arsena što je posljedica neopreznog korištenja izvora vode. U zemljama kao što

su Indija, Bangladeš i Tajland voda za piće često se uzima iz onečišćenih vodotoka. (Emsley, 2005).

U prirodi arsen nalazimo u različitim geološkim formacijama iz kojih najčešće procjeđivanjem dospijeva u vodotoke. Arsen je u tlu jako mobilan što mu omogućava ulazak u podzemne vode. Tlo i biljke ga akumuliraju i zadržavaju, zbog čega je u podzemnoj vodi prisutan tek u nižim koncentracijama. Arsen je u organskom obliku relativno netoksičan. Izuzetak su sintetizirane komponente pesticida (Đozić i Hodžić 2016).

Arsen je u prirodnim vodama vrlo reaktivan. Sudjeluje u brojnim reakcijama kao što su: oksidacijsko-redukcijski procesi, vezanje za različite anorganske i organske ligande, taloženje i biotransformacija. Najveći dio arsena će se u konačnici adsorbirati na čestice sedimenta. Arsen ispušten u zrak iz procesa izgaranja pojavljuje se u formi vrlo topljivih oksida. Ove čestice vjetrom se prenose na određene udaljenosti od izvora, a suhim i mokrim taloženjem dospijevaju u tlo i površinske vode (Oreščanin 2013).

U mnogim zemljama svijeta, kao što su: Argentina, Bangladeš, Čile, Kina, Indija, Meksiko, Tajland i Sjedinjene Američke Države, postoje prirodno povišene do visoke koncentracije arsena u podzemnim vodama što predstavlja značajan problem u vodoopskrbi. Podzemna voda koja se koristi u vodoopskrbi u Bangladešu (čak 27 % uzoraka) pokazuje koncentracije arsena više od $50 \mu\text{g L}^{-1}$ što predstavlja lokalni standard. Milijuni ljudi u Bangladešu izloženi su koncentracijama arsena u vodi za piće višim od dozvoljene (Oreščanin, 2013).

Prehrambeni izvori arsena mogu biti: ribe, školjke, meso, perad, mliječni proizvodi i žitarice. Izloženost ovim namirnicama općenito mnogo je niža u usporedbi s izloženošću kroz kontaminirane podzemne vode. Osim toga, u morskim plodovima, arsen se uglavnom nalazi u svom manje toksičnom organskom obliku (Aladić i dr, 2022).

3.4. Krom (Cr)

Slika 3.4 prikazuje kroma u elementarnom stanju.



Slika 3.4 Krom u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cr/index.html>)

3.4.1. Svojstva kroma

Krom je tvrdi plavičasto-srebrni metal. Otapa se u klorovodničnoj i sumpornoj kiselini, ali ne i u fosfornoj zbog reakcije u kojoj se na površini stvara zaštitni sloj. Krom se u prirodi sastoji od 4 izotopa. Najviše je zastupljen krom-52 koji čini 84% (Emsley, 2005).

Spojevi kroma su otrovni. U prirodi ga nalazimo u obliku kromitne rude. Sibirsko crveno olovo (krokoit, PrCrO_4) je kromova ruda cijenjena kao crveni pigment za uljne boje. Smaragd je oblik berila (berilijev aluminijev silikat $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) koji je zelen zbog uključivanja malo kroma u berilijevu kristalnu rešetku umjesto nekih aluminijevih iona. Krom ugrađen u kristalnu rešetku korunda (kristalni aluminijev oksid, Al_2O_3), kao zamjena za neke od iona Al^{3+} , daje crveni rubin. Metalni krom ne reagira sa vodom, zrakom ili kisikom na sobnoj temperaturi. Krom se uglavnom koristi u legurama, za kromiranje površina, u metalnim keramikama i u metalurgiji kao legirajući metal u proizvodnji nehrđajućih čelika. Široko je rasprostranjen u prirodnim naslagama, koje su obično onečišćene kisikom, magnezijem, aluminijem i silicijevim dioksidom (Gregersen, 2021).

U medicini i stomatologiji se primjenjuje kao alat, implantati, mostovi i druga metalna oprema. U niskim koncentracijama, krom sudjeluje u prirodnom metabolizmu lipida i proteina kod ljudi, tako da su vrlo male količine potrebne za normalne ljudske životne funkcije. Velik dio dnevnog unosa kroma, obično oko 100 g, dolazi iz namirnica kao što su žitarice, voće i povrće, krumpir, plodovi mora, gljive i žumanjak. (Achmad i dr. 2017).

3.4.2. Krom u okolišu

Krom se ne smatra velikim zagađivačem okoliša. Može stvoriti poteškoće u rijekama ako u njih dospije neobrađeni industrijski otpad. Topivi kromati u tlu postupno se pretvaraju u netopive trovalentne soli kroma, a tada ga biljke ne mogu koristiti. Na taj se način hranidbeni lanac štiti od prevelike količine kroma budući ne može savladati barijeru između tla i biljnog korijena. (Emsley 2005).

Izvori kroma u okolišu, kao i svih drugih teških metala su prirodni i antropogeni. Kromit (FeCr_2O_4) i kromov oksid (Cr_2O_3) su prirodni izvori kroma. Krom, kromov oksid, spojevi trovalentnog kroma s organskim i anorganskim ligandima uobičajeni su oblici kroma u otpadu iz obrade metala, drveta, iz industrije plastike, rafinerije, pirometalurgije i odlagališta otpada. Unesen u okoliš nalazi se u tlu, vodi i zraku, a kruženjem u prirodi utječe na sve sastavnice okoliša.

Šesterovalentni oblik kroma nalazi se u zraku i potocima gdje se tijekom reakcije s organskim tvarima reducira u trovalentni oblik čiji neadsorbirani kompleksi dopijevaju u Zemljinu koru i oceane. Dio kroma dopijeva u oceansko dno putem vodnih nanosa rijeka, mora i kanalizacije. Vodni nanosi mogu sadržavati čestice stijena i tla, životinjske i ljudske izlučevine koje sadrže krom. Drugi dio ciklusa obuhvaća krom oslobođen šumskim požarima i ispušnim plinovima industrija u šesterovalentnoj formi, koji dopijevaju u vodu i zrak, pri čemu krom iz zraka završava na tlu ili opet na dnu oceana kao sediment.

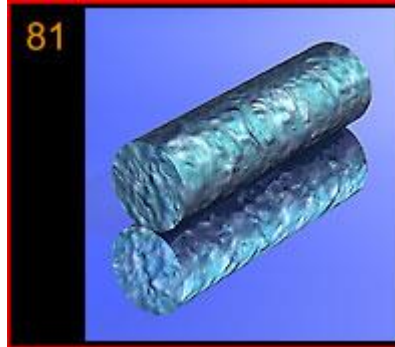
Krom u otpadnim vodama potječe iz tekstilne i kožarske industrije. Globalni izvori kroma u vodenim ekosustavima su metalurška industrija, kanalizacijski sustavi, kemijska industrija i atmosferski talog. Prirodno onečišćenje kromom uzrokovano je erozijom čestica tla (Tomaš 2018).

Onečišćenje vode kromom ograničeno je uglavnom na površinsku vodu i neće previše utjecati na podzemnu vodu budući da se krom čvrsto veže na površinu tla i zadržava u sloju mulja. Onečišćenje podzemnih voda kromom može se dogoditi zbog njegovog propuštanja iz rudnika ili nepropisnog odlaganja rudarskog alata i industrijske opreme korištene u procesu proizvodnje (Jukić 2018).

Krom je esencijalni element jer je tijelu potreban za iskorištavanje glukoze, a osim toga prisutan je u DNK. Potreban je u ljudskom organizmu samo u malenim količinama. U obliku kromata (šesterovalentni krom) je izrazito otrovan, dok spojevi s trovalentnim kromom nisu otrovni. (Emsley, 2005).

3.5. Talij (Tl)

Slika 3.5 prikazuje talij u elementarnom stanju.



Slika 3.5 Talij u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/tl/index.html>)

3.5.1. Svojstva talija

Talij je meki srebrnasto-bijeli metal. Brzo tamni na vlažnom zraku. S vodenom parom reagira tvoreći hidroksid. Reagira s kiselinama, posebno s dušičnom. U prirodi se pojavljuje u dva izotopa koji nisu radioaktivni (Emsley, 2005).

Metal se upotrebljava za izradbu optičkih stakala i u obliku amalgama za punjenje termometra (Opća enciklopedija, 1977).

Talij je široko rasprostranjen u Zemljinoj kori u obliku soli i minerala. Uglavnom je povezan s kalijem, bakrom, zlatom, cinkom i rubidijem. Iako je geokemija talija poznata prilično dobro, njegovo ponašanje u geološkim procesima i njegov ciklus od litosfere do hidrosfere i biosfere je još uvijek nejasan. U svijetu postoji nekoliko područja s prirodno visokom koncentracijom talija kao što je jugozapadna provincija Guizhou u Kini, rudnik Allchar u Kavadarci, Makedonija, Lengenbach u Švicarskoj i Rotokawa na Novom Zelandu. Talij se lako oslobađa tijekom vremenskih uvjeta i transportira se, ali njegov veliki ionski radijus uzrokuje brzo vezanje za okside željeza ili mangana i minerale gline. Vremenske prilike mogu dovesti do erozije i prirodnog onečišćenja tla (Cvjetko i dr., 2010).

3.5.2. Talij u okolišu

Talij u okolišu nije rijedak element što potvrđuje činjenica da ga ima više nego srebra i to 10 puta. Element je posvuda rasprostranjen, uglavnom u kalijevim mineralima kao što je silvit (KCl) i cezijev mineral polucit ($\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$). Približno 600 tona talija godišnje ispuste talionice i metalurgija, a sličnu količinu i termoelektrane na ugljen (Emsley, 2005).

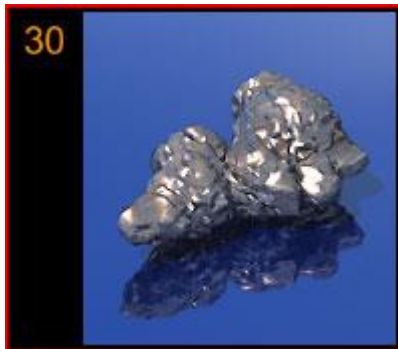
Talij ne opstaje dugo u vodi, ali ima jaku tendenciju nakupljanja u vodenim živim bićima. U slučaju ispuštanja na kopno, može se vezati za alkalna tla dok u drugim slučajima migrira u podzemne vode. (<https://www.freedrinkingwater.com/water-contamination/thallium-contaminants-removal-water.htm>)

Emisije koje dovode do povećane koncentracije talija u okolišu, mogu biti prirodne ili povezane s antropogenim djelovanjem. Onečišćenje zraka (talijev pepeo) omogućuje širenje kontaminacije talijem na velike udaljenosti i ulazak u druge niše okoliša, kao i organizme (upijanje u pluća). U kopnenom okolišu talij je obično vezan za matriks tla, što znatno ograničava njegov transport iako su topljive soli talija osjetljive na ispiranje i mogu se unijeti u vodeni okoliš. Takvi spojevi također mogu prodrijeti u podzemne vodene tokove. S druge strane, visoka koncentracija talija u plitkom tlu također predstavlja značajnu prijetnju zbog mogućeg unosa u korijenje biljaka i skladištenja u biljnoj biomasi. Proizvodi izgaranja ugljena - troska i pepeo - sadrže veće koncentracije talija. Tijekom izgaranja ugljena i proizvodnje cementa, talij se oksidira na višoj temperaturi, a zatim kondenzira na površini čestica pepela, u područjima s niskom temperaturom. Talij i spojevi na bazi talija pokazuju veću topljivost u vodi u usporedbi s drugim teškim metalima. Stoga su također pokretljiviji (npr. u tlu), općenito su biorasploživiji i imaju tendenciju bioakumulacije u živim organizmima (Karbowska, 2016).

Talij nema biološku ulogu. Prosječna osoba unese oko 2 mikrograma talija na dan kroz prehranu. Talij je otrovan teški metal koji se može apsorbirati kroz kožu, te se tijekom vremena nakuplja u tijelu (Emsley, 2005).

3.6. Cink (Zn)

Na slici 3.6 dan je prikaz cinka u elementarnom stanju.



Slika 3.6 Cink u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/index.html>)

3.6.1. Svojstva cinka

Cink je plavičasto-bijeli metal. Gubi sjaj na zraku. Reagira s kiselinama i lužinama. Cink ima pet izotopa od kojih je najzastupljeniji cink-64 (Emsley, 2005).

Cink se uglavnom koristi za pocinčavanje drugih metala (najčešće željeza), kako bi se spriječila korozija. Velike količine cinka koriste se za proizvodnju tlačnih odljevaka, koji su važni u automobilskoj, električnoj i hardverskoj industriji. Cink se također koristi u legurama kao što su mesing, nikal, srebro i aluminijski lem. Cinkov oksid se široko koristi u proizvodnji mnogih proizvoda kao što su boje, gume, kozmetika, farmaceutski proizvodi, plastika, tinte, sapuni, baterije, tekstil i električna oprema. Cink sulfid se koristi za izradu svjetlećih boja, fluorescentnih svjetala i rendgenskih ekrana. Cink je neophodan za sva živa bića, međutim u suvišku može biti kancerogen. U prirodi ga ne nalazimo u elementarnom stanju. Dobiva se iz cinkovih ruda; sulfida sfalerita i karbonata. (<https://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>)

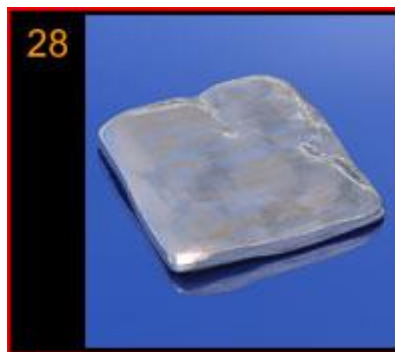
Spojevi cinka upotrebljavaju se u tehnici i medicini, a najvažniji su cinkov oksid (ZnO) i cinkov sulfid (ZnS) (Opća enciklopedija, 1977).

3.6.2. Cink okolišu

Za većinu tala vrijedi da je količina cinka koji dolazi iz atmosfere veća od one koja se gubi isparavanjem. Cink otapanjem prelazi u cinkov ion kojeg lako apsorbiraju minerali, ilovače i organske tvari te ga čvrsto vežu. U prošlosti su rijeke koje prolaze industrijskim i rudarskim područjima sadržavale preko 20 ppm cinka, dok danas u većini krajeva preradom otpadnih voda cink je uglavnom uklonjen, te je razina mnogo manja. Cink je bitan element za ljude i životinje. Suvišak se može pohraniti u kosti i slezenu, ali se otuda ne otpušta lako da bi se mogao nadoknaditi manjak u prehrani (Emsley, 2005).

3.7. Nikal (Ni)

Prikaz nikla u elementarnom stanju dan je na slici 3.7.



Slika 3.7 Nikal u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/index.html>)

3.7.1. Svojstva nikla

Nikal je srebrnkasta, sjajna, rastezljiva kovina. Otporan je na oksidaciju, topiv je u kiselinama, ali ne i u lužinama. Kovina je feromagnetična. Postoji pet izotopa nikla (Emsley, 2005).

Nikal se javlja se u magmatskim stijenama, kao slobodni metal i zajedno sa željezom. Sastavni je dio zemaljske jezgre. Nikal se nalazi u živim organizmima, uglavnom u biljkama. Tvori brojne legure s drugim metalima. Njegova legura sa željezom izuzetno je čvrsta i

otporna na koroziju. Većina nikla proizvedenog u svijetu koristi se za izradu nehrđajućeg čelika, koji se uglavnom koristi za proizvodnju opreme za preradu hrane i posuda. Također se koristi za proizvodnju modnog nakita, dijelova strojeva, kovanica, te kao katalizator hidrogenacije (Sharma, 2007).

Nikal se također koristi u električnim otpornim, magnetskim i mnogim drugim vrstama legura, kao što je nikal srebro. Nelegirani metal se koristi za stvaranje zaštitnih premaza na drugim metalima, posebno galvanizacijom (Britannica, 2022) .

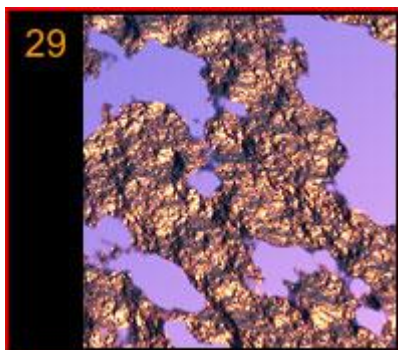
3.7.2. Nikal u okolišu

Nikal je jedan od mnogih metala široko rasprostranjenih u okolišu, a oslobađa se iz prirodnih izvora i antropogenom aktivnošću, uz unos iz stacionarnih i mobilnih izvora. Prisutan je u zraku, vodi, tlu i biološkim materijalima (Cempel, Nickel 2006).

Većina nikla je na Zemlji zarobljena u rastopljenoj jezgri planete. Mnogo nikla koji se prirodno nalazi u tlu i moru ostavila je na Zemlji „kiša“ svemirske prašine i meteorita koju planet zadobije svake godine na svom putu oko Sunca. Ukupna količina nikla otopljenog u moru je oko 8 milijardi tona. Organska tvar ima jako svojstvo upijanja te kovine zbog čega ugljen i nafta sadrže mjerljive količine. Talози otpadnih voda iz industrijskih područja mogu također povećati razinu nikla u okolišu (Emsley, 2005).

3.8. Bakar (Cu)

Na slici 3.8 prikazan je bakar u elementarnom stanju .



Slika 3.8 Bakar u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/index.html>)

3.8.1. Svojstva bakra

Bakar je narančasto-zlatni metal. Rastezljiv je i može se kovati. Nakon srebra ima najveću električnu vodljivost, a osim toga dobar je i vodič topline. Otporan je na zrak i na vodu, ali ne i na kiseline (Emsley, 2005).

Dugotrajno izlaganje zraku rezultira stvaranjem tanke zelene zaštitne prevlake (patine). Bakar se u prirodi nalazi u slobodnom metalnom stanju. Prirodni bakar nalazi se na mnogim mjestima kao primarni mineral u bazaltnim lavama i reduciran iz bakrenih spojeva kao što su sulfidi, arsenidi, kloridi i karbonati. Ima istu ulogu u transportu kisika u hemocijaninu mekušaca i rakova plave krvi kao i željezo u hemoglobinu crvenokrvnih životinja. U ljudskom organizmu, kao element u tragovima, pomaže katalizirati stvaranje hemoglobina. Bakar se komercijalno proizvodi uglavnom taljenjem ili ispiranjem, nakon čega obično slijedi elektrotaloženje iz sulfatnih otopina (Britannica, 2020).

Zbog visoke električne vodljivosti idealan je za električne instalacije i elektroniku, što mu je najvažnija komercijalna upotreba. Povijesno je važan kao jedan od prvih obrađivanih metala, pogotovo za pravljenje bronce (Dopuđa, 1999-2008).

3.8.2. Bakar u okolišu

Bakar je u tlu prilično nepokretan te se nakuplja u površinskim slojevima čvrsto vezan za anorganske i organske tvari. Kad mu se količina smanji djelomično se nadomješta onim iz zraka ili poljoprivrednim kemikalijama koje u osnovi imaju bakar (Emsley, 2005).

Bakar u okoliš dospjeva iz prirodnih i antropogenih izvora. Nalazi se u tlu, vodi, zraku i hranidbenom lancu. Pokazuje štetne učinke na žive organizme posebno na patogene klice. Već vrlo razrijeđene otopine bakrenih soli usmrćuju stafilokoke i streptokoke te je toksičan za gljive i pojedine alge. Jako rijetko dolazi do akutnog trovanja bakrom kod ljudi. Manje je otrovan od većine teških metala, ali se ubraja u skupinu metala koji su štetni za organizme, zbog čega je nužna njegova kontrola u okolišu. Najvažniji izvori bakra u tlu su bakrena zaštitna sredstva koja se uobičajeno koriste za suzbijanje nametnika u voćarstvu i vinogradarstvu, a erozijom se translocira i izvan mjesta uporabe (Bašić, 2019).

Bakar je neophodan (esencijalni) element u ljudskom organizmu. Ima sposobnost usporavanja rasta bakterija u sistemima vode za piće. Nedovoljni unos bakra u organizam može dovesti do većih posljedica po zdravlje čovjeka nego povećani unosa bakra. (Đozić i Hodžić, 2016).

3.9. Olovo (Pb)

Slika 3.9 prikazuje olovo u elementarnom stanju.



Slika 3.9 Olovo u elementarnom stanju

(<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pb/index.html>)

3.9.1. Svojstva olova

Olovo je mekani, lako savitljiv, kovak, srebrno-sivi metal bez sjaja. Oksidira na vlažnom zraku, ali je otporan na kisik i vodu. Otapa se u dušičnoj i octenoj kiselini. Olovo ima četiri prirodna izotopa: olovo-208 (zauzima 52,5 %), olovo-206 (zauzima 24 %), olovo-207 (zauzima 22 %) i olovo-204 (zauzima 1,5 %). Niti jedan nije radioaktivan. Uspoređujući odnos tih izotopa olova u stijenama moguće je odrediti njihovu starost (Emsley, 2005).

Nakon željeza i cinka, olovo je ekonomski najisplativiji tehnički metal. Od njega se prave akumulatori, plaštev i kablovi, električni osigurači, zaštitni oklopi protiv rendgenskih zraka, kemijski uređaji, crpke, cijevi, uređaji otporni na sumpornu kiselinu, alauni. Od olova se izrađuju posude za skladištenje i prijenos korozivnih kemikalija i plinova.

Korištenje olova znatno se povećalo od industrijske revolucije, a njegova hlapljivost, povezana s mnogim izvorima emisije, rezultirala je time da je olovo onečišćivač globalnih razmjera. Više od 90% olova iz okoliša posljedica je prošlih antropogenih aktivnosti (Đokić, 2015).

3.9.2. Olovo u okolišu

Olovo u okoliš dospjeva uglavnom iz antropogenih izvora kao što su: sagorijevanje fosilnih goriva, deponije i požari na deponijima, otpadni industrijski muljevi, olovo iz gnojiva na bazi fosfata, ispušni plinovi vozila i pesticidi.

Prirodni izvori olova ne doprinose značajno u zagađivanju okoliša. Njegove visoke koncentracije u ekosustavu siguran su znak antropogenog porijekla. Nalazi se u obliku sulfata, sulfida i karbonata. Sadržaj olova u tlu je u prosjeku 0,1-20 mg/kg. Smatra se vodećim zagađivačem okoliša i sve više ugrožava živi svijet, posebno okoliš velikih industrijskih postrojenja, frekventnih prometnica i velikih gradova (Đozić i Hodžić, 2016).

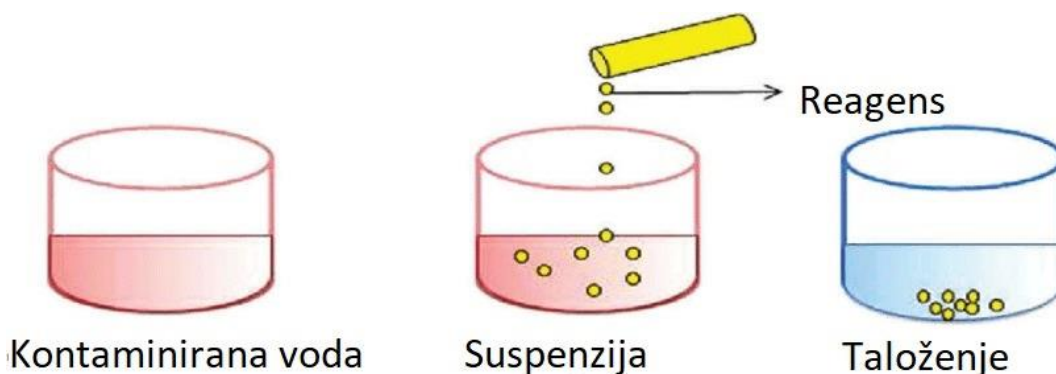
Olovo nema biološku ulogu. Ono je otrov koji se nakuplja. Ako olovo prodire u tijelo dulje vrijeme ono se akumulira u kosti u obliku olovnog fosfata (Emsley, 2005).

4. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODE

Uz brojne metode uklanjanja metalnih iona iz vode, još uvijek se nastoje razviti ekonomski prihvatljivije i učinkovitije tehnologije čijom primjenom bi se smanjila količina otpadnih voda i poboljšala kvaliteta pročišćenih otpadnih voda. Takva tehnologija trebala bi biti jednostavna za primjenu, učinkovita i primjenjiva na specifične slučajeve, te omogućiti postizanje ne više od zakonom maksimalno dopuštenih koncentracija metala u vodi. (Vojvodić, 2019).

4.1. Kemijsko taloženje

Kemijsko taloženje jedna je od najčešće korištenih metoda za uklanjanje teških metala iz anorganskih otpadnih voda u industriji, a razlog je jednostavnost rada. Produkti kemijske precipitacije su netopivi talozi teških metala kao što su hidroksidi, sulfidi, karbonati i fosfati. Mehanizam ovog procesa temelji se na stvaranju netopivih taloga reakcijom metalnih iona iz otopine s dodanim kemijskim reagensom za precipitaciju (Slika 4.1). Po završetku taloženja metala 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 otpušta ili nanovo koristi.



Slika 4.1 Kemijsko taloženje (https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-showing-chemical-precipitation-for-removal-of-heavy-metal-ions_fig3_341642536)

U procesu precipitacije nastaju vrlo fine čestice, a kemijski reagensi za precipitaciju, koagulansi i procesi flokulacije se koriste za povećanje veličine čestica kako bi se uklonile kao mulj. Nakon što se metali istalože i formiraju krutine, mogu se lako ukloniti. Udio

uklonjenih metalnih iona iz otopine može se poboljšati do optimalnog promjenom glavnih parametara koji utječu na precipitaciju, a to su: pH vrijednost medija, temperatura, početne koncentracije, naboj iona itd. Najčešće korištena tehnika precipitacije je tretman hidroksidom zbog svoje relativne jednostavnosti, niske cijene taložnog reagensa ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, gašeno vapno) i automatske kontrole pH vrijednosti (jednadžba (1)):



Topivost različitih metalnih hidroksida je minimalizirana za pH u rasponu od 8,0 do 11,0 (Gunatilake, 2015).

Ograničenja za primjenu ove metode su: dodavanje velikih količina kemikalija, stvaranje velikih količina mulja relativno male gustoće i amfoternosti hidroksida što dolazi do izražaja pri uklanjanju nekoliko različitih ionskih vrsta. Idealan pH za taloženje hidroksida jednog metala može dovesti do otapanja već istaloženih hidroksida drugih metala. Druga negativna strana je prisutnost kompleksnih agenasa koji sprječavaju taloženje metalnih hidroksida.

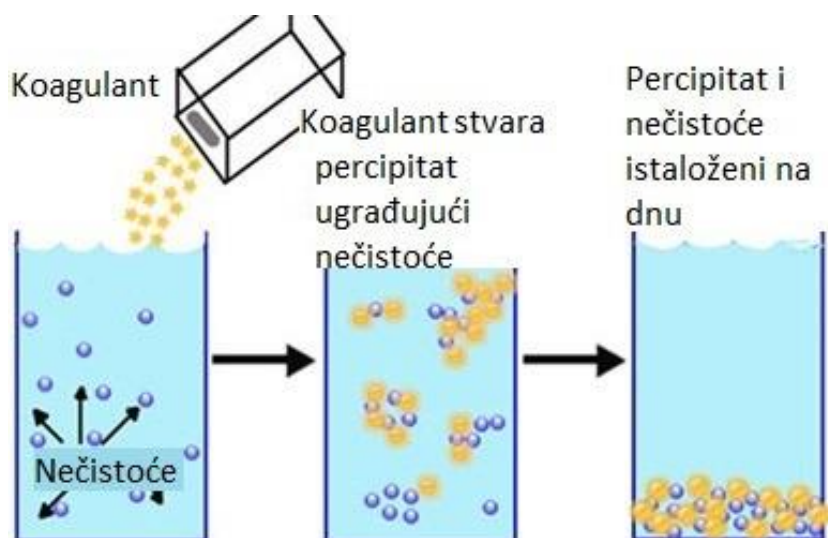
Osim dodatkom hidroksida, taloženje se često provodi uz dodavanje sulfida (jednadžba (2)):



Prednost taloženja sulfida je u tome što su nastali talozi manje topljivi i nisu amfoterni, a nastaju pri znatno nižoj koncentraciji metalnih iona u širokom rasponu pH vrijednosti. Također, dehidratacija mulja je mnogo lakša. Nedostaci ovog procesa su oslobađanje otrovnog sumporovodika (Vojvodić, 2019)

4.2. Koagulacija/flokulacija

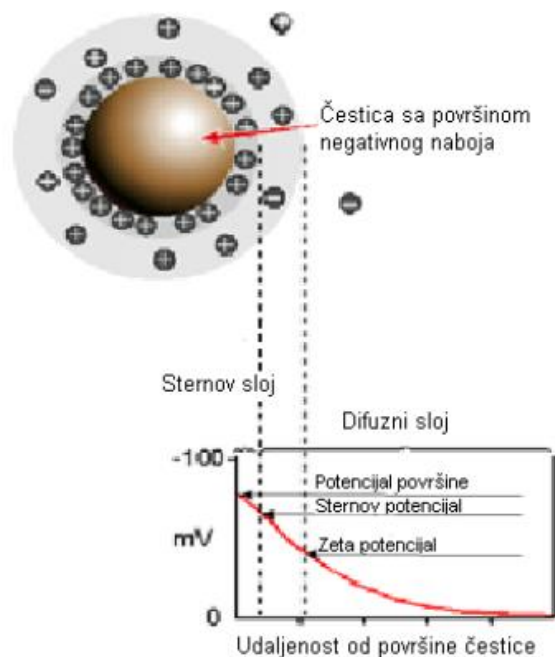
Koagulacija je fizikalno-kemijski proces obrade vode kojim se uklanjaju koloidne čestice koje stvaraju mutnoću u vodi iz vodocrpilišta ili u otpadnoj vodi. Raspršene koloidne čestice su različitih promjera od 1 do 1000 nm. U procesu koagulacije se u otpadnu vodu dodaju kemijski reagensi (koagulant) pa sitne raspršene (dispergirane) čestice prelaze u aglomerate i u procesu flokulacije (pahuljičanje) stvaraju se pahuljice koje se uklanjaju sedimentacijom, flotacijom zraka ili filtracijom (Slika 4.2).



Slika 4.2 Koagulacija i flokulacija u otpadnim vodama

(<https://manager.ba/kolumne/pro%C4%8Di%C5%A1%C4%87avanje-otpadnih-voda-koagulacijom-i-flokulacijom>)

Stabilnost koloida u suspenziji posljedica je električnog naboja koji posjeduju čestice, pri čemu se one međusobno odbijaju. Negativni naboj posjeduju koloidi organskog podrijetla, anorganskog podrijetla i biokoloidi. Negativno nabijeni koloidi privlače oblak pozitivnih iona zbog elektrostatskih privlačnih sila. Pozitivni ioni su grupirani u dva sloja. Prvi unutarnji sloj iona adsorbiran je elektrostatskim silama i van der Waalsovima silama na koloid, te drugi vanjski difuzni sloj gdje je distribucija iona posljedica elektrostatskih privlačnih sila i gibanja fluida (Slika 4.3).



Slika 4.3 Negativno nabijena koloidna čestica

(https://bs.wikipedia.org/wiki/Zeta_potencijal)

Destabilizacija koloida u otpadnoj vodi usmjerena je na neutralizaciju ili redukciju površinskog električnog naboja. Mehanizmi destabilizacije koloida mogu biti: redukcija naboja, neutralizacija naboja ili uklapanje. Redukcija površinskog naboja pomoću $Al(SO)_3$ ili $Ca(OH)_2$ djeluje na difuzni sloj. Neutralizacija naboja adsorpcijom na suprotno nabijene ione postiže se dodavanjem iona koji djeluju na monosloj oko koloida. Rezultat je uklanjanje koloida u pahuljicu (flokulu) koagulanta.

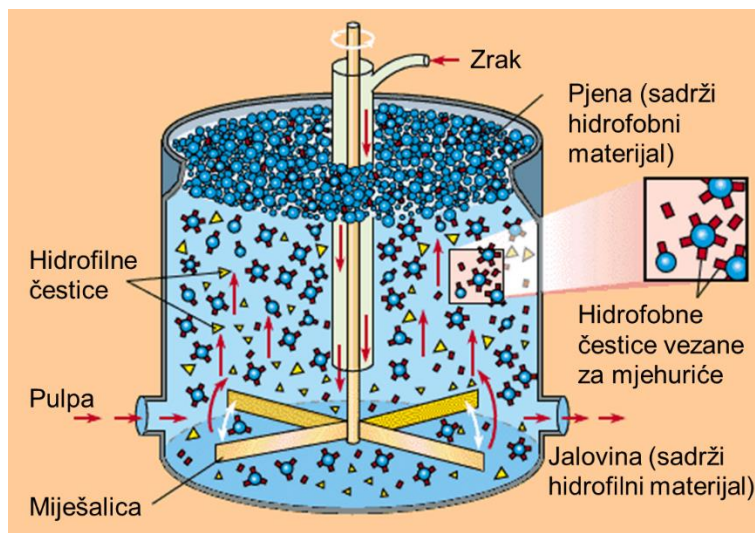
Najčešći kemijski spojevi za destabilizaciju koloida u suspenziji su CaO , $Mg(OH)_2$ i $Al_2(SO_4)_3$. Osim toga se primjenjuju i polielektroliti koji se po kemijskom sastavu sintetski polimeri s mnogo funkcionalnih grupa. Prema naboju dijele se na kationske (amini, kvarterna amonijeva grupa), neionske (poliamidi, polialkoholi) i anionske polielektrolite (karboksilna grupa, sulfonska grupa) (Briški, 2016).

Primjenom konvencionalnih koagulanta kao što su aluminijev sulfat, željezov sulfat i željezni klorid, proces koagulacije uspješno uklanja onečišćujuće tvari iz otpadnih voda.

Jedan od nedostataka metode je što podrazumijeva korištenje kemikalija koje zaostaju u pročišćenoj vodi, a nakon obrade zaostaje i velika količina mulja. (Wang i sur., 2009.).

Flotacija je metoda koja se koristi u obradi otpadnih voda, a može se primijeniti i za uklanjanje teških metala iz vode. Najčešće se primjenjuje flotacija uvođenjem zraka i to,

flotacija surfaktanta s vezanim metalnim ionima i flotacija precipitata (Fu i Wang, 2011). Flotacija površinski aktivnih tvari s vezanim ionima podrazumijeva vezivanje iona metala na hidrofobne površinske aktivne tvari te njihovo uklanjanje mjehurićima zraka, dok se flotacija precipitata temelji na stvaranju precipitata hidroksida metala ili soli sa specifičnim anionom (sulfidni, karbonatni) ovisno o vrsti metalnog iona u vodi (Vojvodić, 2019) (Slika 4.4).

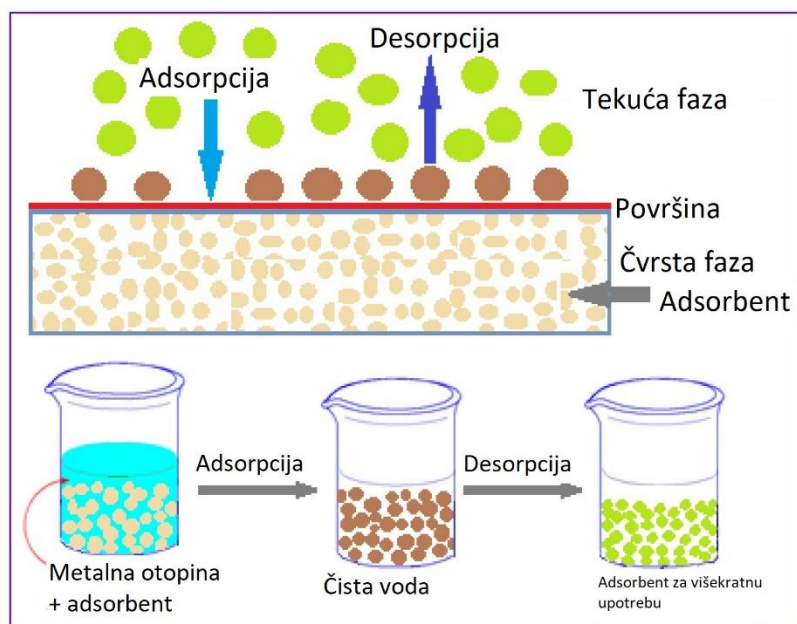


Slika 4.4 Postupak odvajanja komponenata smjese flotacijom (<https://www.britannica.com/technology/flotation-ore-dressing>)

4.3. Adsorpcija

Adsorpcija je vrlo učinkovita metoda za uklanjanje iona teških metala iz vode s niskim sadržajem tih iona. Korištenjem čvrstih adsorbensa kao što je aktivni ugljen, voda se ne onečišćuje dodavanjem kemikalija, što je slučaj kod korištenja tradicionalnih kemijskih metoda pročišćavanja voda. S druge strane, korištenje aktivnog ugljena zahtijeva visoke troškove, što ograničava njegovu upotrebu. Stoga postoji potreba za pronalaženjem alternativnih, jeftinijih adsorbensa (Vojvodić, 2019).

Adsorpcija je jedna od alternativnih tehnika pročišćavanja otpadnih voda. To je proces prijenosa tvari koje su fizikalnim i/ili kemijskim interakcijama vezane za čvrstu površinu (Slika 4.5).



Slika 4.5 Uklanjanje teških metala adsorpcijom

(<https://www.mdpi.com/2073-4441/13/19/2659/html>)

Za uklanjanje teških metala iz vode kontaminirane metalima razvijeni su i primijenjeni različiti jeftini adsorbensi, dobiveni iz poljoprivrednog otpada, industrijskih nusproizvoda, prirodnog materijala ili modificiranih biopolimera. Upotreba aktivnog ugljena u vodi u pročišćavanju otpadnih voda usmjerena je na uklanjanje organskih tvari. Novi resursi kao što su ljuska lješnjaka, rižina ljuska, ljuske oraha, klip ili ljuska kukuruza, rižina slama, kokosova ljuska i drugi mogu se koristiti kao adsorbensi za upijanje teških metala nakon kemijske modifikacije ili pretvorbe zagrijavanjem u aktivni ugljen ili biougljen. Maksimalno uklanjanje metala biomasom moguće je zbog sadržaja celuloze, lignina, ugljikovodika i silicija u adsorbensu (Gunatilake, 2015).

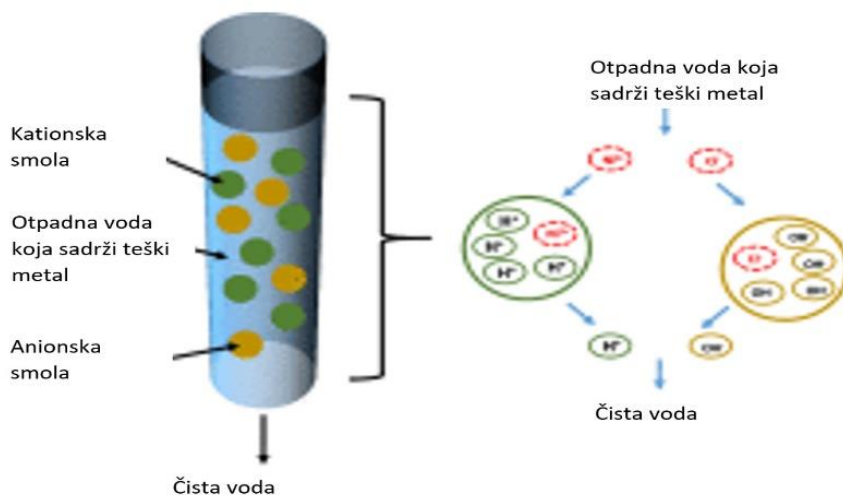
Prednosti ove metode su neosjetljivost na otrovne onečišćivače, niske cijene i jednostavnost rukovanja pa se iz navedenih razloga smatra mnogo boljom tehnikom u usporedbi s drugim metodama uklanjanja teških metala. Isto tako adsorpcija je ponekad reverzibilna pa postoji mogućnost regeneracije adsorbensa odgovarajućim procesom desorpcije. Aktivni ugljen kao adsorbens značajno se koristi za uklanjanja teških metala. Adsorpcija metalnih iona na aktivnom ugljenu uglavnom je pod utjecajem njegovih fizikalnih i kemijskih karakteristika kao što su: površina, volumen pora i funkcionalnost površine. Međutim, danas je iscrpljen izvor komercijalnog aktivnog ugljena baziranog na bitumenskom ugljenu što posljedično dovodi do povećanja njegove cijene. Kako bi se postigao napredak u adsorpciji teških metala na aktivni ugljen i kako bi se smanjili troškovi

onečišćenja nakon adsorpcije postoji mogućnost upotrebe aditiva i kompozita aktivnog ugljena (Andlar, 2016).

4.4. Ionska izmjena

Ionska izmjena najčešće je korištena metoda u industriji pročišćavanja vode. Kao isplativa metoda, proces ionske izmjene obično uključuje jeftine materijale i prikladne operacije, a pokazala se vrlo učinkovitom za uklanjanje teških metala iz vodenih otopina, posebice za obradu vode s niskom koncentracijom teških metala. Metoda je vrlo osjetljiva na pH vodene faze.

Ion-izmjenjivačke smole su krute tvari netopive u vodi koje mogu apsorbirati pozitivno ili negativno nabijene ione iz otopine elektrolita i otpustiti druge ione s istim nabojem u otopinu u ekvivalentnoj količini. Pozitivno nabijeni ioni u kationskim smolama kao što su vodikovi i natrijevi ioni izmjenjuju se s pozitivno nabijenim ionima, kao što su ioni nikla, bakra i cinka, u otopinama. Negativni ioni u smolama kao što su hidroksilni i kloridni ioni mogu se zamijeniti negativno nabijenim ionima kao što su kromati, sulfati, nitrati, cijanidi i otopljeni organski ugljik (Gunatilake, 2015) (Slika 4.6).



Slika 4.6 Kationska smola za uklanjanje teških metala iz vode

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128128152000120>)

Ova metoda ima značajne prednosti kao što su veliki kapacitet, visoka učinkovitost uklanjanja iona metala, brzina, ali i činjenica da se postiže pročišćavanje otpadnih voda i

regeneracija izdvojenih metala. Ionske izmjenjivačke smole, sintetičke ili prirodne, imaju specifičnu sposobnost izmjene kationa s metalnim ionima iz otpadnih voda. Najčešće se koriste jako i slabo kisele smole koje izmjenjuju H^+ ione s ionima metala, ali je njihova upotreba ograničena prisutnošću drugih metalnih iona, kao što su natrij i kalcij, koji se također mogu vezati na funkcionalne skupine smola. U tom slučaju mogu se primijeniti ion-specifične smole za ionsku izmjenu određenog metala u prisutnosti drugih iona sličnog naboja. Ograničenja primjene ove metode su visoki troškovi regeneracije ionskih smola kao i ograničenost korištenja nekih smola u industrijskim razmjerima. (Vojvodić, 2019).

Vežanje iona teških metala na ion izmjenjivačkoj smoli je djelomično uvjetovana parametrima kao što su početna koncentracija metala, pH, temperatura, i kontaktno vrijeme. Naboj iona također ima bitnu ulogu u ion-izmjenjivačkim procesima.

Osim sintetskih smola upotrebljavaju se i prirodni zeoliti zbog njihove prihvatljive cijene i raspoloživosti. Mnoga istraživanja potvrđuju da zeoliti imaju dobar kation-izmjenjivački kapacitet za ione teških metala u različitim eksperimentalnim uvjetima.

Nedostatak ionske izmjene je u tome što ne može podnijeti koncentrirane otopine metala jer se matrica brzo zasiti organskim i drugim tvarima koje se nalaze u vodi. Stoga je prije ionske izmjene potrebna predobrada kako bi se odstranile suspendirane krute tvari. Također, nisu raspoložive prikladne ion-izmjenjivačke smole za sve metale, metoda nije selektivna i vrlo je osjetljiva na pH otopine (Andlar, 2016).

4.5. Membranska filtracija

Membranska filtracija dobila je značajnu pozornost za obradu anorganskog efluenta. Sposobna je za uklanjanje suspendiranih krutina, organskih spojeva i anorganskih zagađivača kao što su teški metali. Ovisno o veličini čestica koje se mogu zadržati, za uklanjanje teških metala iz otpadne vode mogu se koristiti različite vrste membranske filtracije kao što su ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza.

Ultrafiltracija koristi propusnu membranu za odvajanje teških metala, makromolekula i suspendiranih krutina iz anorganske otopine na temelju veličine pora (5-20 nm) i molekularne težine spojeva za odvajanje. Ovisno o karakteristikama membrane, ultrafiltracija može postići više od 90% učinkovitosti uklanjanja s koncentracijom metala u rasponu od 10 do 112 mg/L pri pH u rasponu od 5 do 9,5 i pri tlaku od 2-5 bara. Prednosti

ultrafiltracije su manja pogonska sila i manji zahtjevi za prostorom zbog svoje velike gustoće pakiranja.

Tehnika ultrafiltracije podržana polimerom, podrazumijeva dodavanje u vodi topivih polimernih liganda. Oni vežu metalne ione i formiraju makromolekularne komplekse stvaranjem slobodnog ciljanog efluenta metalnih iona. Prednosti ove tehnologije su niskoenergetski zahtjevi, vrlo brza kinetika reakcije i veća selektivnost odvajanja u vodenoj otopini.

Još jedna slična tehnika je kompleksiranje – ultrafiltracija, koja se temelji na precipitaciji i ionskoj izmjeni. Korištenje u vodi topivih polimera koji vežu metale u kombinaciji s ultrafiltracijom, hibridni je pristup za selektivno koncentriranje i obnavljanje teških metala u otopini. Prednosti procesa kompleksiranja-filtracije su visoka selektivnost odvajanja zbog korištenja selektivnog vezanja i niskoenergetski zahtjevi.

Reverzna osmoza je proces odvajanja koji koristi tlak kako bi se otopina progurala kroz membranu koja zadržava otopljenu tvar na jednoj strani i omogućuje da čisto otapalo prijeđe na drugu stranu. Membrana je ovdje polupropusna, što znači da dopušta prolaz otapala, ali ne i metalnih iona. Membrane koje se koriste za reverznu osmozu imaju gusti sloj (barijeru) u polimernoj matrici gdje se odvija separacija. Reverzna osmoza može ukloniti mnoge vrste molekula i iona iz otopina, uključujući i bakterije. Reverzna osmoza uključuje difuzijski mehanizam, tako da učinkovitost odvajanja ovisi o koncentraciji otopljene tvari, tlaku i brzini protoka vode (Gunatilake, 2015).

Općenito, korištenjem membrana s dovoljno malim promjerom pora može se postići vrlo učinkovito uklanjanje metalnih iona iz vode. Kroz male pore ultrafiltera ne mogu proći hidratizirani metalni ioni. Dodavanjem tenzida preko kritične micelarne koncentracije, ili dodavanjem topljivih polimera koji vežu ione teških metala, ti zagađivači mogu se učinkovito eliminirati i ultrafiltracijom.

Nanofiltracija, reverzna osmoza i elektrodijaliza su standardne membranske metode koje učinkovito uklanjaju ione teški metali, ali njihovi nedostaci su visoki troškovi, složenost procesa, mali protok itd. (Vojvodić, 2019).

4.6. Elektrokemijske metode

Elektrokemijskom metodom metali se mogu prevesti u elementarno stanje te ih se može regenerirati. Kod upotrebe elektrokemijske metode potrebne su velike investicije, a velike troškove zadaju potrebna električna energija, te zbog navedenih činjenica ova metoda nije

široko primijenjena. Kod uklanjanja teških metala koriste se: elektrodijaliza, elektrokoagulacija, elektroflotacija (Andlar, 2016).

4.6.1. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza je membranski elektrokemijski separacijski proces u kojem ioni u otopini prolaze kroz ionsko izmjenjivačku membranu uslijed primjene električnog potencijala (Licht, 2022) .

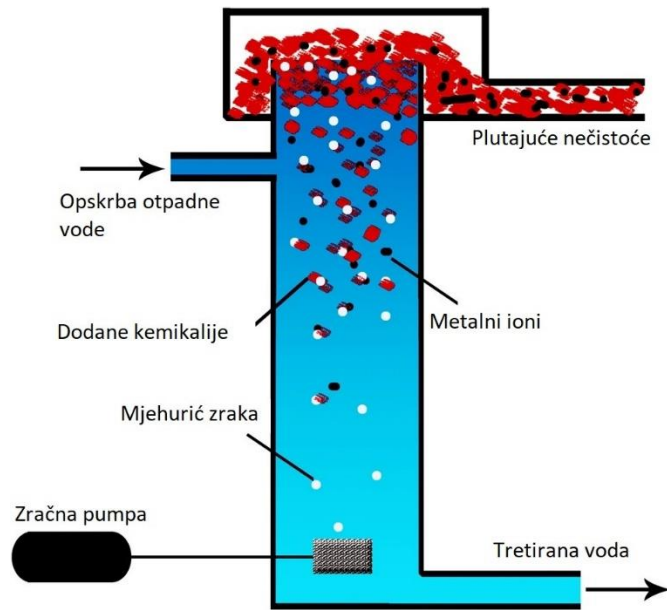
Elektrodijaliza se obično upotrebljava za proizvodnju vode za piće i obradu procesne vode iz bočate i morske vode, obradu industrijskih otpadnih voda, a pokazala se i kao povoljna metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnoj vodi (Andlar, 2016) .

4.6.2. Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija je slična kemijskoj koagulaciji, no karakterizira ju stvaranje koagulanta *in situ*, oksidacijom metalne anode uslijed primjene električne struje. Uslijed djelovanja električne struje dolazi do otapanja anode, otpuštanja kisika i stvaranja metalnih kationa. Pritom se na katodi oslobađaju vodik i hidroksidni ioni. Hidroksidni ioni kreću se prema anodi gdje s metalnim kationima stvaraju polimerne hidrokside koji su zapravo koagulirajući agensi. Prednost ove metode je to što je ona ekološki prihvatljiva, budući da se ne dodaju kemijski reagens i aditivi, te nema sekundarnog onečišćenja (Licht, 2022).

4.6.3. Elektroflotacija

Elektroflotacija je proces odvajanje krutih čestica iz otopine u kojem sitni mjehurići plina, vodika i kisika, nastali elektrolizom vode, podižu nečistoće na površinu. Koristi se za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda (Andlar, 2016) (Slika 4.7).



Slika 4.7 Elektroflotacija (<https://www.nature.com/articles/s41545-021-00127-0>)

5. ZAKONSKA REGULATIVA

Djelovanje teških metala u atmosferi na zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet očituje se u narušavanju imunološkog i živčanog sustava te metabolizma, a u nekim slučajevima i kancerogenošću. Njihovim dalekosežnim prijenosom dolazi do akumuliranja metala u tlu i sedimentima, a ispiranjem dospijevaju u mora i jezera (Gautam i dr., 2014). Njihovo štetno djelovanje na ekosustave uočeno je na različitim razinama: planetarnome ekosustavu, mezofauni, mikrofauni i mikroorganizmima te poljoprivrednome tlu i šumskome ekosustavu.

Agencija za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency, EPA), Organizacija za hranu i poljoprivredu (Food and Agriculture Organization, FAO), Svjetska zdravstvena organizacija (World Health Organization, WHO), Europska ekonomska zajednica (European Economic Community, EEC) normama i direktivama na razini EU, definirale su maksimalno dopuštene koncentracije teških metala u površinskim i ostalim vodama koje se trebaju redovito nadzirati.

Republika Hrvatska potpisnica je Protokola o teškim metalima u skladu s Konvencijom o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka. Protokolom se nadziru antropogene emisije teških metala: olova, kadmija, žive i njihovih proizvoda. U Hrvatskoj se od 1996. izrađuje godišnji proračun emisija, koji osim Pb, Cd i Hg obuhvaća i arsen (As), krom (Cr), bakar (Cu), nikel (Ni), selen (Se) i cink (Zn) (Kaštelan-Macan i Petrović, 2013) (Gautam i dr., 2014). U tablici 5.1 prikazane su granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama u Republici Hrvatskoj.

Tablica 5.1 Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama

(https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html)

KEMIJSKI ELEMENT	GRANIČNA VRIJEDNOST / mg L ⁻¹
ŽIVA	0,01
KADMIJ	0,1
ARSEN	0,1
KROM	0,5
TALIJ	0,05
CINK	2,0
NIKAL	0,5
BAKAR	0,5
OLOVO	0,5

6. ZAKLJUČAK

S porastom stanovništva Zemlje, razvoj i industrijalizacija se odvijaju brzo te postaju glavni izvori onečišćenja vode. Jezera, rijeke, podzemne vode i izvori onečišćuju se s povećanom koncentracijom teških metala i metaloida kroz ispuštanje iz rudničke jalovine, odlaganja otpada s visokim udjelom metala, rastuća industrijska područja, olovni benzin i boje, korištenje umjetnog i životinjskog gnojiva, e-otpad, kanalizacijski mulj, pesticide, navodnjavanja otpadnim vodama, ugljen itd.

Izloženost teškim metalima povezano je s kroničnom i akutnom toksičnošću, koja razvija retardaciju pa čak i smrt u slučaju izlaganja visokim koncentracijama.

Koncentracije teških metala u vodi često prelaze dopuštene granice koje postavljaju nacionalne i međunarodne organizacije i nužno je provoditi metode uklanjanja teških metala iz vode kao i ispitivanje kakvoće vode zbog zaštite zdravlja ljudi i okoliša.

Budućnost istraživanja je u pronalasku djelotvornih i ekonomski prihvatljivih metoda uklanjanja teških metala iz vode. Posebnu pozornost treba posvetiti otpadnim materijalima i drugim zaostalim nusproduktima. Implementacija ovih vrsta materijala u procesima obrade vode je ekološki održiva jer će smanjiti odlaganje otpada dok se istovremeno poboljšava kvaliteta vode.

7. LITERATURA:

1. Achmad, Risco & Budiawan, Budi & Auerkari, Elza. 2017. *Effects of Chromium on Human Body*. Annual Research & Review in Biology. 13. 1-8.
2. Andlar, K., 2016. *Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
3. Androšec, V. i dr. 2021. Zbornik radova s 13. međunarodnog znanstveno stručnog skupa hranom do zdravlja, Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek
4. Ali H., Khan E., Ilahi I., 2019. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation*, Journal of Chemistry, vol.
5. Bašić, M. 2019. *Bakar kao onečišćivalo okoliša*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet
6. Briški F. 2016. *Zaštita okoliša*, Zagreb: Element i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
7. Cemplej, M., Nikel G., 2006. *Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology*. Department of Environmental Toxicology
8. Cvjetko, P., Cvjetko, I. i Pavlica, M. 2010. *Thallium Toxicity in Humans*. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 61 (1), 111-118.
9. Drčić, D. 2014. *Ekotoksikologija kadmija*. Tedi, 4 (4), 66-77
10. Dozić A., Hodžić I. 2016. *Prisustvo teških metala u površinskim i industrijskim otpadnim vodama na području općine lukavac*, Tuzla: Centar za ekologiju i energiju
11. Emsley J. 2005. *Vodič kroz elemente: građa prirode*, Zagreb: Izvori
12. Fu, F., Wang, Q., 2011. *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*, Journal of Environmental Management
13. Gautam, R.K., Sharma, S.K., Mahiya, S., & Chattopadhyaya, M.C. 2014. *CHAPTER 1: Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation*, Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety
14. Gunatilake S.K. 2015. *Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater* Department of Natural Resources Sabaragamuwa University of Sri Lanka.

15. Jukić, N. 2018. *Anorganski spojevi: lijekovi i otrovi*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
16. Karbowska B. 2016. *Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods*. Environmental monitoring and assessment, 188(11), 640.
17. Kaštelan-Macan, M., Petrović, M. 2013. *Analitika okoliša*, Zagreb: HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
18. Licht, K., 2022. *Pregled metoda za uklanjanje teških metala iz voda*, Građevinski fakultet Zagreb
19. Marić, M. 2020. *Teški metali u vodi*, diplomski rad, preddiplomski, Metalurški fakultet, Sisak.
20. Masindi, V., Muedi, K. L. , 2018. *Environmental Contamination by Heavy Metals*, in H. E. M. Saleh, R. F. Aglan (eds.), Heavy Metals, IntechOpen, London
21. Oreščanin, V. 2013, *Arsen u vodama – porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja*. Hrvatske vode : časopis za vodno gospodarstvo, 21 (83), 7-16
22. Sharma A. D. 2007. *Relationship between nickel allergy and diet*. Indian journal of dermatology, venereology and leprology, 73(5), 307–312.
23. Tomaš, M. 2018, *Krom kao onečišćivalo okoliša*, diplomski rad, preddiplomski, Geotehnički fakultet, Varaždin
24. Vojvodić K. 2019. *Analiza ekološki povoljne metode uklanjanja teških metala iz kontaminiranih voda -doktorska disertacija*, Beograd: Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine
25. Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.-T., Shamma, N.K., 2009. Heavy Metals in the Environment, CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton/London/New York,

Online sadržaji:

1. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. "arsenic". *Encyclopedia Britannica*, 2020, <https://www.britannica.com/science/arsenic> ,pristupljeno: 23.6.2022.
2. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia „cadmium“. *Encyclopedia Britannica*, 2020, <https://www.britannica.com/science/cadmium> ,pristupljeno: 23.6.2022.
3. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia „chromium“. *Encyclopedia Britannica*, 2020, <https://www.britannica.com/science/chromium> pristupljeno: 23.6.2022
4. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia „cooper“. *Encyclopedia Britannica*, 2020, <https://www.britannica.com/science/copper> pristupljeno: 23.6.2022
5. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia „nickel“. *Encyclopedia Britannica*, 2020, <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>,pristupljeno:.23.6.2022
6. <https://www.freedrinkingwater.com/water-contamination/thallium-contaminants-removal-water.htm> pristupljeno: 23.6.2022
7. <https://www.lenntech.com/periodic/elements/hg.htm>.
8. Dopuđa B. 1999. -2008. Živa
<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/hg/spojevi.html#SPOJEVI> pristupljeno: 23.6.2022.
9. Opća enciklopedija, 1977, Kadmijski, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb.
<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/index.html> pristupljeno: 23.6.2022
10. Opća enciklopedija, 1977, Cink, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb
pristupljeno: 23.6.2022
11. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/kemijski_podaci.html#KEMIJSKI
,pristupljeno: 23.6.2022.
12. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/index.html> pristupljeno: 23.6.2022
13. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>) pristupljeno: 23.6.2022