Primjena adsorpcije u pročišćavanju otpadnih voda

Apalović, Uršula

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:401728

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Uršula Apalović

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2020.

SVUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Uršula Apalović

Primjena adsorpcije u pročišćavanju otpadnih voda

ZAVRŠNI RAD

Voditelj:

izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Članovi ispitnog povjerenstva:
Predsjednik: prof.dr.sc. Damir Hršak
Član: izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj
Član: prof.dr.sc. Zoran Glavaš
Zamjenski član: doc.dr.sc. Vesna Ocelić Bulatović

Sisak, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

SISAK

IME: Uršula

PREZIME: Apalović

MATIČNI BROJ: BE – 3618/16

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Primjena adsorpcije u pročišćavanju otpadnih voda

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 24.8.2020.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

Prvenstveno se zahvaljujem svojoj voditeljici završnog rada izv. prof. dr. sc. Aniti Štrkalj na strpljenju,uloženom vremenu i korekcijama koje sam primjenjivala prilikom izrade završnog rada.

Također, zahvaljujem se obitelji i prijateljima na razumijevanju i podršci tokom studiranja.

PRIMJENA ADSORPCIJE U PROČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA

SAŽETAK

Da bi se osigurala voda odgovarajuće kvalitete ili da bi se iz nje uklonila onečišćenja primjenjuje se velik broj različitih metoda. Odabir metode za pročišćavanje otpadnih voda ovisi o vrsti onečišćenja, ponovnoj primjeni pročišćene vode, ali i o ekonomskim čimbenicima. Danas se najčešće primjenjuje adsorpcija. Ovo je vrlo jednostavna i učinkovita metoda. Tom metodom moguće je ukloniti anorganska onečišćenja poput iona teških metala, ali i organska onečišćenja. U ovom završnom radu dan je pregled osnovnih pojmova vezanih za adsorpciju kao i pregled čimbenika koji utječu na mogućnost odvijanja adsorpcije, odnosno njezinu primjenu. Literaturno su obrađene najčešće adsorpcijske izoterme i kinetika adsorpcije. Poseban naglasak je stavljen na mogućnost korištenja adsorpcije kao metode za pročišćavanje otpadnih voda.

Ključne riječi: adsorpcija, otpadne vode, pročišćavanje, onečišćenje

APPLICATION OF ADSORPTION IN PURIFICATION OF WASTE WATER

ABSTRACT

A large number of different methods are applied to ensure proper quality of water or to remove contaminants from it. The choice of method for waste water treatment depends on the type of pollution, the reuse of the purified water, but also on economic factors. Today adsorption is most commonly used. It is a very simple and effective method. This method can eliminate inorganic contaminants, such as heavy metal ions, but also organic contaminants. This final paper provides an overview of the basic concepts related to adsorption, as well as an overview of the factors that influence the ability of adsorption to take place, i.e. its application. The most common adsorption isotherms and adsorption kinetics are processed. Particular emphasis is placed on the possibility of using adsorption as a method for purification of waste water.

Keywords: adsorption, waste water, purification, pollution

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆENITO O VODI 2
   2.1 Struktura i fizikalno-kemijska svojstva vode 2

3. OTPADNE VODE 4
   3.1 Sanitarne otpadne vode 4
   3.2 Industrijske otpadne vode 5
   3.3 Oborinske vode 6

4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA 7
   4.1 Primarno pročišćavanje otpadnih voda 7
   4.2 Sekundarno pročišćavanje otpadnih voda 9
   4.3 Tercijarno pročišćavanje otpadnih voda 9
   4.4 Kombinirano pročišćavanje otpadnih voda 10
      4.4.1 Adsorpcija 11
         4.4.1.1 Adsorbensi 17

5. ZAKLJUČAK 20

6. LITEATURA 21

ŽIVOTOPIS 23

1. UVOD

Razvojem i rastom civilizacije povećavala se potreba za pitkom vodom, ali se istovremeno povećala i količine otpadne vode. Ovisno o svom sastavu, otpadne vode mogu biti iznimno štetne, pa i opasne po razne žive organizme. Iako je već dugi niz godina poznato da je onečišćena voda uzročnik različitih bolesti, epidemija pa čak i smrti, tek je u 19. stoljeću uspostavljen adekvatan sustav pročišćavanja otpadnih voda. Pročišćavanje otpadnih voda je od iznimnog značaja jer se na taj način uklanjaju štetne tvari i omogućava daljnja upotreba vode ili ispuštanje vode u prirodne prijemnike. Upravo ova činjenica potaknula je interes za osiguravanjem odgovarajuće kvalitete vode. Tijekom godina, standardi za kvalitetu vode su se podizali. To je stvorilo potrebu za modernizacijom postojećih postrojenja za obradu voda, sve većom kontrolom, ali i novim istraživanjima u smislu što bolje pripreme i pročišćavanja voda. Tako danas postoji čitav niz postupaka i metoda kojima se može pročistiti voda do odgovarajuće kvalitete. Koja od metoda će se primijeniti ne ovisi samo o vrsti metode i načinu rada već i o onečišćenosti vode, mogućnosti efikasnog uklanjanja onečišćenja, ali i ekonomičnosti samog procesa pročišćavanja. Stoga se ponekad koristi samo jedna metoda pročišćavanja, a ponekad se radi i kombinacija različitih metoda.

2. OPĆENITO O VODI

Voda je izvor života, u njoj su se razvila prva živa bića, ona i danas čini 50-90 % udjela u stanicama i organizmima. Smatra se temeljnim uvjetom za čovjekov opstanak na Zemlji. Gubitkom 10-20 % vode iz ljudskog organizma dolazi do smrti. Za opstanak biljnoga svijeta voda je važna jer otapa hranjiva iz tla, putuje kapilarama od korijena do lista, te nakon toga isparavanjem odlazi u atmosferu. Upravo jedinstvena svojstva vode su razlog održavanja života na Zemlji. Prirodna voda je bezbojna tekućina bez boje i mirisa, koja može nastati izgaranjem organskih tvari koje sadrže vodik, metaboličkim reakcijama u organizmu, pirolizom hidrata, ali i izravnom reakcijom vodika s kisikom prema sljedećoj kemijskoj jednadžbi:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

S obzirom da je prirodna voda smjesa molekula različitog izotopnoga sastava svojih elemenata, izotopi ^{16}O i ^{1}H prisutni su u više od 99,98 % [1]. U tablici 1 prikazan je udio pojedinih izotopa u vodi.

Tablica 1. Udio izotopa kisika i vodika u vodi [1]

IZOTOP VODIKA	UDIO	IZOTOP KISIKA	UDIO
^{1}H	99,964	^{16}O	99,759
^{2}H	0,016	^{17}O	0,037
^{3}H	-	^{18}O	0,204

2.1 Struktura i fizikalno-kemijska svojstva vode

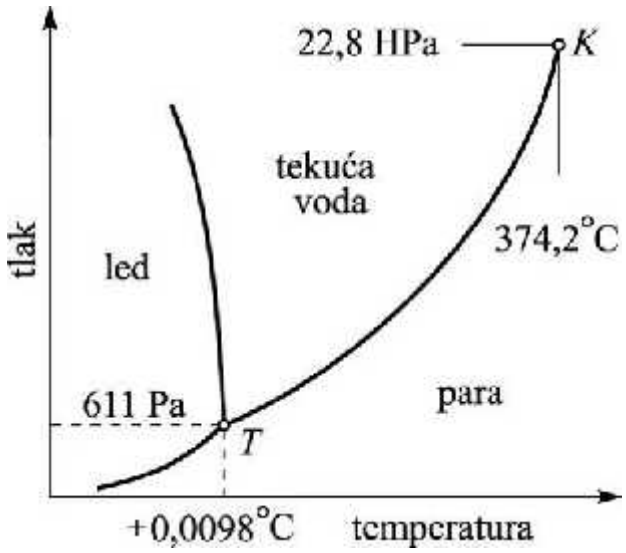
Općenito gledano, voda je oksid strukture tetraedra s kutom od 104,5° između dvije OH veze. Molekula vode je pozitivno naelektrizirana, na strani vodika i negativno naelektrizirana na strani kisika. Iz ovog razloga se molekulu vode može smatrati bipolarnom. Ovo svojstvo omogućava povezivanje molekula vode pri čemu vodik iz jedne molekule vode privlači kisik iz druge molekule vode. Povezivanje se postiže vodikovom vezom. Prilikom povezivanja molekula vode posebno je izražena tetraedarska struktura molekula vode [2, 3].

Bitan značaj za strukturu vode ima njezino agregatno stanje, koje može biti tekuće u površinskim i podzemnim vodama, čvrsto u ledom prekrivenim površinama i ledenjacima te plinovito kao vodena para.

Posljedica vodikove veze je i ta što molekule vode imaju visoku temperaturu taljenja i isparavanja. Zbog ove činjenice vodena para ima visok sadržaj energije. S druge strane, prilikom stvaranja leda voda otpušta velike količine topline. Zbog ovih činjenica voda predstavlja odličan medij za prijenos topline. Osim toga, ovo svojstvo vode osigurava stabilizaciju temperature toplokrvnih organizama.

Fazni dijagram vode (slika 1) prikazuje ravnotežna stanja koja se uspostavljaju između tekuće, čvrste i plinovite faze. Krivulje na faznome dijagramu vode prikazuje ravnotežna stanja između dviju faza, a sve tri krivulje sijeku se u trojnoj točki pri temperaturi 273,16 K (0 °C) i tlaku 611 Pa. Krivulja isparavanja završava na temperaturi od 647,3 K (374,2 °C) i tlaku 22,8 hPa, tj. u kritičnoj točki iznad koje se prekida jasna granica između plinovite i

tekuće faze. Kod većine faznih dijagrama se može uočiti pozitivan nagib koji je uzrok veće gustoće čvrste faze, što uvjetuje povišenje temperature taljenja s porastom tlaka. Fazni dijagram vode za razliku od većine dijagrama ima negativan nagib, što pokazuje da je gustoća leda manja od gustoće vode i upravo se ta pojava naziva još i anomalija vode [1].



Slika 1. Fazni dijagram vode [4]

Kada se govori o fizikalnim svojstvima vode prije svega je važno istaknuti gustoću vode koja ovisi o stanju tlaka i temperature, te prvenstveno o njezinom agregatnom stanju, pa je tako gustoća vode 1,0000 g/cm^3 prisutna u uvjetima od 101,325 kPa i 3,98 °C. Navedena gustoća vode je ujedno i njezina maksimalna vrijednost. Također, o tlaku i temperaturi ovisi i viskoznost vode. Kako se približava ledištu viskoznost vode se naglo povećava, a ne ravnomjerno kao kod nepolarnih tekućina. Kada je temperatura ispod 30 °C viskoznost se smanjuje porastom tlaka, a ako je iznad 30 °C onda raste s tlakom. Površinska napetost je također jedno od svojstava koje voda pokazuje i rezultat je djelovanja sila na površini i u unutrašnjosti molekula. Kapilarno svojstvo molekula vode je također jedno od svojstava koje omogućava opstanak živog svijeta. Odgovorno je za transport nutrijenata kroz korjenov sustav, ali i za pravilan rad srca.
Ni tvrdoća vode nije zanemariva, ona je pokazatelj vrste i koncentracije iona zemnoalkalijskih elemenata u prirodnoj vodi [5].
Za vodu se vrlo često kaže da je univerzalno otapalo. Kada je voda u kontaktu s kristalnom tvari, molekule vode se usmjeravaju na taj način da neutraliziraju ione u kristalnoj strukturi. Oslobođene ione vežu i sprečavaju njihovo spajanje i kristalizaciju. Sposobnost za otapanje je posljedica visoke dielektrične konstante vode.
Fenomen koji se javlja u vodenim otopinama je i osmotski tlak. Također bitno svojstvo za funkcioniranje i opstanak živog svijeta. Ako su dvije vodene otopine razdvojene membranom, voda će iz razrijeđenog dijela preći u koncentrirani. Ovaj proces kontrolira funkcioniranje svih živih stanica.

3. OTPADNE VODE

Ljudske zajednice se međusobno razlikuju po mnogo čemu, međutim svima im je zajednička težnja da pronađu vodu, obrade je (ako je potrebno) i koriste za različite namjene, obično za komercijalnu potrebu u domaćinstvu i za industriju. Komunalne vode, odnosno vode koje se koriste za određenu namjenu obično nakon primjene budu onečišćene. S obzirom na namjeru za koju se voda uzima, otpadne vode mogu se razvrstati na sljedeći način [5]:

- sanitarne otpadne vode,
- industrijske otpadne vode i
- oborinske vode.

3.1 Sanitarne otpadne vode

Sanitarne otpadne vode najučestalije su otpadne vode jer voda koja se pretvara u ovu vrstu otpadne vode prethodno je upotrijebljena da bi zadovoljila sve potrebe stanovništva. Sanitarne otpadne vode su svima poznate, te se lako mogu navesti područja u kojima nastaju. To su vode koje nastaju pri uporabi u kućanstvima, hotelima, uredima, kinima, ali također i u objektima gdje postoje građeni sanitarni čvorovi za radnike [4].
Osnovno svojstvo sanitarnih otpadnih voda je biorazgradivost što znači da se proces razgradnje odvija uz pomoć mikroorganizma razlagača. Mikroorganizmi se u otpadnoj vodi služe razgradivim tvarima kao hranom, čijom se konzumacijom u isto vrijeme troši kisik. Kakav će biti sastav i koncentracija otpadnih voda koje proizlaze iz kućanstva najvećim dijelom ovisi o životnim navikama stanovništva, klimi, količini vode te o tehnološkoj razvijenosti sustava koji služi za napajanje kućanstva itd.
Kada se govori o sanitarnim otpadnim vodama tada one imaju neke svoje osobitosti. Sanitarne otpadne vode sačinjene su od značajne količine mikroorganizma, poglavito bakterija i virusa (uključujući i patogene). Količina prethodno nabrojanih elemenata koja će se stvarati prvenstveno ovisi o sanitarnim uvjetima koji vladaju kod odvodnje. Također, osobitost koja se veže uz otpadne vode je i njezina temperatura, naime, zbog povišene temperature vode u kupaonicama, kuhinjama, te zbog procesa biorazgradnje, temperatura otpadnih voda je veća od vodovodne vode. Okvirna temperatura sanitarnih otpadnih voda je u intervalu od 11,6 ˚C do 20,5 ˚C. Proces biološke razgradnje pod utjecajem povišene temperature se ubrzava što posljedično dovodi do bržeg trošenja kisika i opasnosti od truljenja vode u kanalizacijama.

Najznačajnija podjela sanitarnih otpadnih voda izvedena je s obzirom na to kakva je biološka razgradnja, prema tome razlikuju se [5]:

- Svježa voda – biorazgradnja u ovim otpadnim vodama nije pokrenuta, dok se količina otopljenog kisika ne razlikuje znatno od količine u vodi iz vodovoda,
- Odstajala voda – u kojoj nema kisika, razlog tome leži u činjenici da je biorazgradnjom kisik potrošen i
- Trula voda (septička) – biorazgradnja je napredovala i odvija se bez prisutnosti kisika.

Uz pojam sanitarnih otpadnih voda usko se veže i pojam fekalnih otpadnih voda koje su u današnje vrijeme rijetke, međutim, pojavljuju se na onim lokacijama koje su nedovoljno opremljene tekućom vodom. Upravo je to razlog zašto su u nastajanju tzv. higijenski suhi zahodi čija je prvenstvena svrha zbrinjavanje urina i fekalija bez potrebe tekuće vode.

3.2 Industrijske otpadne vode

Industrijska proizvodnja stvara otpadne vode različitih sastava. Općenito je industrijske otpadne vode moguće razvrstati u dvije temeljne grupe [4]:

- biološki razgradive i
- biološki nerazgradive vode.

Biološki razgradive vode su obično otpadne vode prehrambene industrije. Ove vode nazivaju se još i kompatibilne budući da su po sastavu vrlo slične sanitarnim otpadnim vodama, posebno vodama iz kućanstva. Mogu se zajedno s njima miješati i odvoditi zajedničkom kanalizacijom.
Biološki nerazgradive otpadne vode su najčešće vode koje nisu sličnog sastava kao što su to sanitarne otpadne vode i ne mogu se direktno s njima miješati već ih je prije miješanja treba predobraditi. U ovu skupinu voda obično spadaju vode iz kemijske industrije. Biološki nerazgradive otpadne vode je prije puštanja u kanalizacijski sustav potrebno pročistiti zbog toga što u otpadnim vodama postoje toksične tvari koje sprječavaju biorazgradnju ili se nakupljaju u živim organizmima. Ponekad sadržavaju zapaljive, korozivne pa i eksplozivne tvari te ih treba ukloniti radi sigurnosnih razloga. Osim toga, nerijetko sadržavaju i inhibitore koji mogu djelovati tako da onemogućavaju rad uređaja za pročišćavanje.

Osim već spomenute podjele, industrijske vode je moguće podijeliti i na [6]:

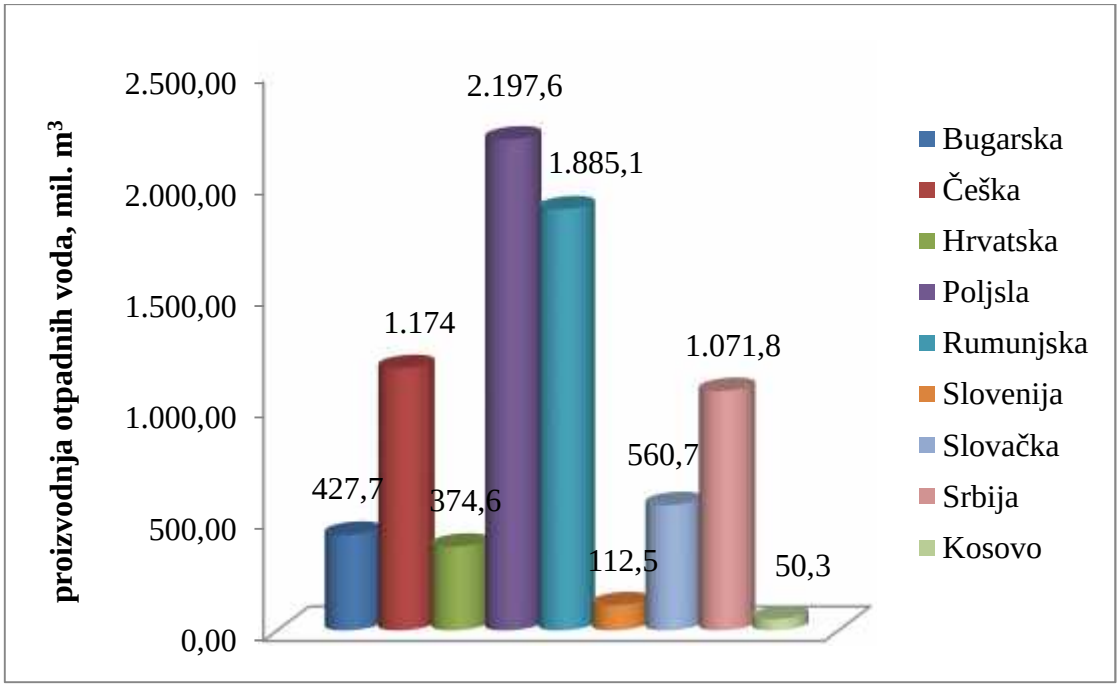
- otpadne vode koje sadrže organska onečišćenja i
- otpadne vode koje sadrže anorganska onečišćenja.

Organskim onečišćenjima su obično opterećene vode industrije umjetnih organskih materijala, ali i industrije papira i petrokemijske industrije. Organska onečišćenja su najčešće ugljikovodici, pesticidi, herbicidi, plastika i deterdženti. Osim što znatno opterećuju otpadnu vodu i zahtijevaju uklanjanje, izrazito su opasna ako dospiju u površinske vode jer će za svoju razgradnju koristiti kisik iz površinske vode. Smanjenje kisika u površinskim vodama narušava prirodnu ravnotežu.
Anorganska onečišćenja su obično kiseline, lužine, umjetna gnojiva i posebno opasne soli teških metala. Soli teških metala odnosno njihovi metalni ioni poput olova, žive, arsena, kroma, bakra, nikla itd. imaju mogućnost akumuliranja u prirodi, ali i živim organizmima što često dovodi do oboljenja, mutacija pa i smrti.
Problem s otpadnim vodama, točnije sastavom otpadnih voda veliki je izazov koji se teško rješava. Kada se govori o sastavu industrijskih otpadnih voda tada veliki problem stvara činjenica da određene industrije u svojim otpadnim vodama plasiraju vrlo otrovne, teško razgradive tvari koje se teško ili gotovo nemoguće sjedinjavaju sa okolišnim sustavom u koji se vraćaju. Postoji čitav niz tvari koje se mogu naći u industrijskim otpadnim vodama,

a koje odgovaraju prethodno navedenom, neke od tih tvari su: kiseline, lužine, nafta, naftni derivati, radioaktivni izotopi itd. [5].

3.3 Oborinske vode

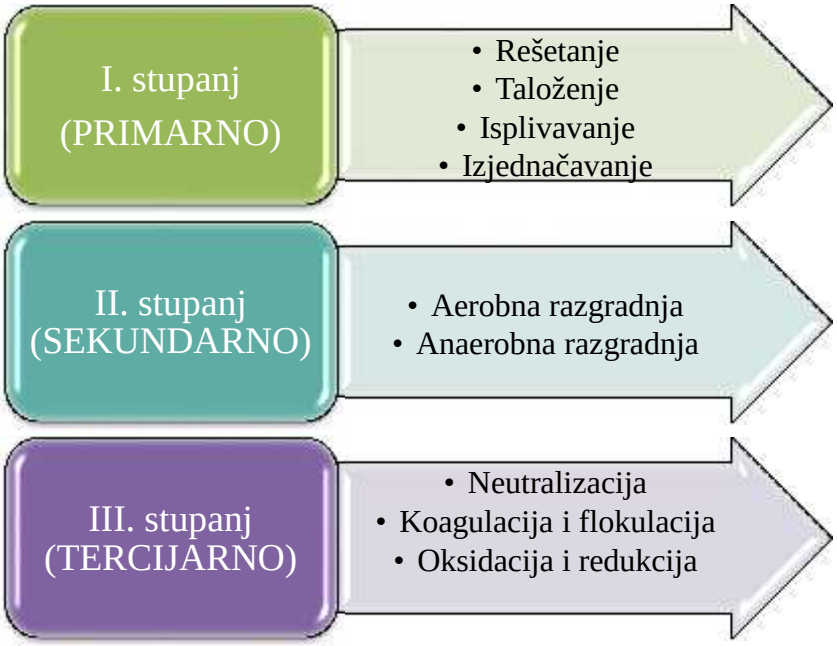
Kao jedna od posljedica nekontroliranog ispuštanja raznih onečišćenja u atmosferu nastaju otpadne oborinske vode. Sakupljanje kišnice te upotreba u daljnje svrhe pod pretpostavkom da je to čista voda, neutemeljena je i netočna, iako je to i dalje vrlo rasprostranjena praksa. Međutim, činjenice povezane s time su malo drugačije i nepovoljnije. Naime, oborinske vode na zemlju donose sva onečišćenja koja su sa određenih područja otišla u atmosferu. Jednako tako, vjetrovi svojim strujanjem donose štetne tvari iz raznih krajeva svijeta. Najbolji primjeri za to su dobro poznate kisele kiše, te crvene i žute kiše. Koja će količina oborinskih voda dospjeti u kanalizaciju najčešće ovisi o intenzivnosti i vrsti prometa, utjecaju industrije, trajanju kiše odnosno njezinoj jakosti, godišnjem dobu itd. Do sada je pokazano kako je s prvim dotokom padalina sastav netopljive tvari i do nekoliko puta već nego u finalnim fazama otjecanja. Ta razlika može biti daleko veća ukoliko tako diktiraju vremenske nepogode, odnosno prilikom jakih i dugotrajnih kišnih perioda.
Kada je riječ o oborinskim vodama tada se uz sve navedeno mogu dodati i one vode koje se generiraju u zimskim uvjetima, odnosno topljenjem snijega. Takve vode također se mogu svrstati u kategoriju vrlo onečišćenih voda. Najkritičniji dotoci su oni koji nastaju prilikom iznenadnih promjena vremena ili kada se snijeg iznenada topi odnosno u krajnjem periodu topljenja snijega [5].
Činjenica je da sve zemlje svijeta ne proizvode jednake količine otpadnih voda. To prvenstveno ovisi o broju stanovnika, ali i o razvijenosti pojedine zemlje. Na slici 2 prikazana je proizvodnja otpadnih voda u nekim zemljama svijeta u 2017. godini.



Slika 2. Proizvodnja otpadnih voda u 2017. godini [7]

4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Pročišćavanje otpadnih voda podrazumijeva smanjenje onečišćenja do te mjere da pročišćena otpadna voda koja se ispušta u prijemnik ne predstavlja nikakvu opasnost za okoliš i život u njemu.
Ovisno o svojstvima otpadne vode i potrebnom stupnju pročišćavanja, postoji nekoliko načina (stupnjeva) pročišćavanja [6], kao što je to pokazano na slici 3.



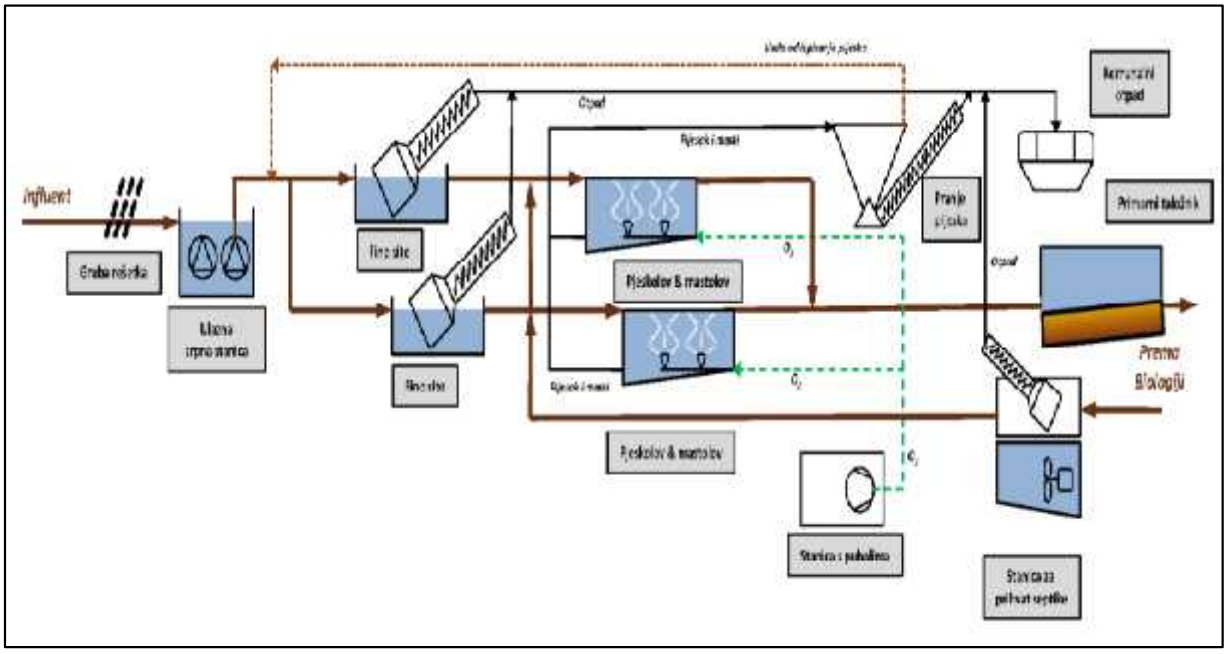
Slika 3. Stupnjevi pročišćavanja otpadne vode

4.1 Primarno pročišćavanje otpadnih voda

Primarno pročišćavanje otpadne vode predstavlja prvi stupanj pročišćavanja. Provodi se s ciljem uklanjanja ili smanjenja grubih primjesa u otpadnoj vodi. Ovaj stupanj pročišćavanja često se naziva i mehanički budući da se mehaničkim putem uklanjaju primjese iz otpadne vode. Na ovaj način moguće je ukloniti od 40 do 60 % grubih i/ili suspendiranih tvari. Primarno pročišćavanje je ujedno i pripremna faza za ostala dva stupnja pročišćavanja, a radi se u svrhu osiguravanja uvjeta za biološko pročišćavanje (uklanjanje toksičnih tvari koje bi smetale biološkom pročišćavanju, postizanje odgovarajuće temperature i pH i sl.). Osim toga, primarno, odnosno mehaničko pročišćavanje otpadnih voda može se primijeniti za djelomično pročišćavanje kišnice, ali i za prethodno pročišćavanje nekih industrijskih voda prije ispuštanja u gradsku kanalizaciju [6].
Mehaničko pročišćavanje obavlja se pomoću rešetki, sita, taložnika za pijesak, hvatača masti i ulja (mastolovi), bazena za izjednačavanje protoka i sl..
Rešetanje je jedna od operacija koja se smatra najjednostavnijom. Ovom operacijom se uklanjaju krupnije plivajuće tvari u vodi kao što je lišće, granje, komadići plastike itd.

Ovaj postupak se izvodi uz primjenu grubih, srednjih i finih rešetaka, a ponekad i sita. Provodi se radi zaštite uređaja koji se koriste u daljnjim postupcima obrade otpadne vode.
Taloženje se kod mehaničkog pročišćavanja provodi radi izdvajanja pijeska u tzv. pjeskolovima. Pjeskolovi se izvode kao taložnici u kojima se podešava brzina protoka vode tako da se osigura taloženje pijeska, ali onemogući istovremeno taloženje čestica organskih tvari.
Isplivavanje je proces uklanjanja čestica čija je gustoća manja od gustoće vode. Ovaj proces se uglavnom koristi za uklanjanja masti i ulja. Može biti prirodno i stimulirano. Prirodno se odvija spontano kod čestica čija je gustoća manja od gustoće vode dok se stimulirano provodi obično aeracijom pomoću sitnih mjehurića zraka. Iako je ovaj postupak vrlo učinkovit budući da se prirodnim isplivavanjem ukloni 80 do 90 % masti i ulja, a stimuliranim 98 %, njegova uspješnost ovisi o vremenu zadržavanja vode, gustoći, protoku vode, veličini čestica koje se uklanjaju, temperaturi itd. Isplivavanje se provodi u jedno ili višekomornim bazenima sličnim taložnicima.
Ovisno o aktivnostima značajno stanovništva te radu industrijskih pogona, otpadne vode tijekom jednog dana mijenjaju količine. Protok voda je u ovom smislu važan i zbog koncentracije organskih tvari, stoga se može zaključiti kako se koncentracija organskih tvari također mijenja tijekom dana. Kako bi se podigao intenzitet rada uređaja uključuje se proces izjednačavanja (egalizacije) i to se najčešće primjenjuje kada se pročišćavaju industrijske otpadne vode. Egalizacija je prvenstveno osmišljena kako bi pripomogla uređaju za pročišćavanje otpadnih voda na način da trenutačni raspoloživi kapaciteti uređaja odrađuju potreban posao na višoj razini uspješnosti [8].

Na slici 4 prikazana je shema uobičajenog mehaničkog pročišćavanja otpadnih voda.



Slika 4. Shema uobičajenog mehaničkog pročišćavanja otpadnih voda [9]

4.2 Sekundarno pročišćavanje otpadnih voda

Sekundarno pročišćavanje otpadne vode provodi se na način da se oponaša pročišćavanje vode u prirodi tzv. samopročišćavanje. Na ovaj način mikroorganizmi razgrađuju organske tvari (onečišćenja u vodi) na anorganske, odnosno na ugljikov dioksid i vodu. Budući da se radi o aktivnostima mikroorganizama ovaj postupak se naziva i biološko pročišćavanje. Za razliku od procesa koji se odvija u prirodi, biološkim pročišćavanjem se proces razgradnje organskih tvari ubrzava, ali i kontrolira.
Uspješnost biološkog procesa pročišćavanja uvelike ovisi o čitavom nizu čimbenika. Da bi proces bio uspješan svakako treba primijeniti selektivne kulture mikroorganizama, osigurati aerobne ili anaerobne uvjete razgradnje, osigurati dovoljnu količinu organskih tvari, kontrolirati temperaturu i pH procesa.
Kulture mikroorganizama mogu biti aerobne, anaerobne i fakultativne. Anaerobne kulture se obično najviše koriste. Anaerobne kulture se koriste za obradu otpadnih voda kod kojih je organsko onečišćenje veliko (npr. otpadna voda prehrambene industrije), a fakultativne kulture za pročišćavanje komunalnih voda i nekih manje opterećenih industrijskih voda [2].
Da bi se uopće moglo odabrati određene mikroorganizme i postići dobro pročišćavanje otpadne vode potrebno je poznavati i razumjeti ponašanje mikroorganizama za vrijeme njihovog rasta. Kada se osigura adekvatno snabdijevanje hranom osigurava se eksponencijalna brzina razmnožavanja mikroorganizama, organske tvari se razgrađuju na ugljikov dioksid i vodu. U periodu kada mikroorganizmi cvjetaju opskrba hranjivim tvarima ograničava njihov rast što dovodi do promjene u populaciji mikroba. Daljnjim rastom broja mikroorganizama hrane (organske tvari) je sve manje što dovodi do odumiranja mikroorganizama.
Osim navedenog svakako treba obratiti pažnju na temperaturu. Treba izbjegavati velike oscilacije u promjenama temperature posebno u situacijama kada se to može predvidjeti (dnevne i sezonske promjene temperature). Također su u cjelokupnoj kulturi mikroorganizama prisutne bakterije koje se različito ponašaju u određenim temperaturnim uvjetima (psihofilni, mezofilni, termofilni organizmi) te je potrebno osigurati odgovarajuće temperaturne uvjete za svaku vrstu mikroorganizama. Uz navedene uvjete potrebno je obratiti pozornost i na promjene pH vrijednosti. Istraživanja su pokazala da je optimalni pH od 5 do 9. U slučaju da pH padne ispod 5 ili naraste iznad 10 aktivnost mikroorganizama može biti znatno ugrožena [2].

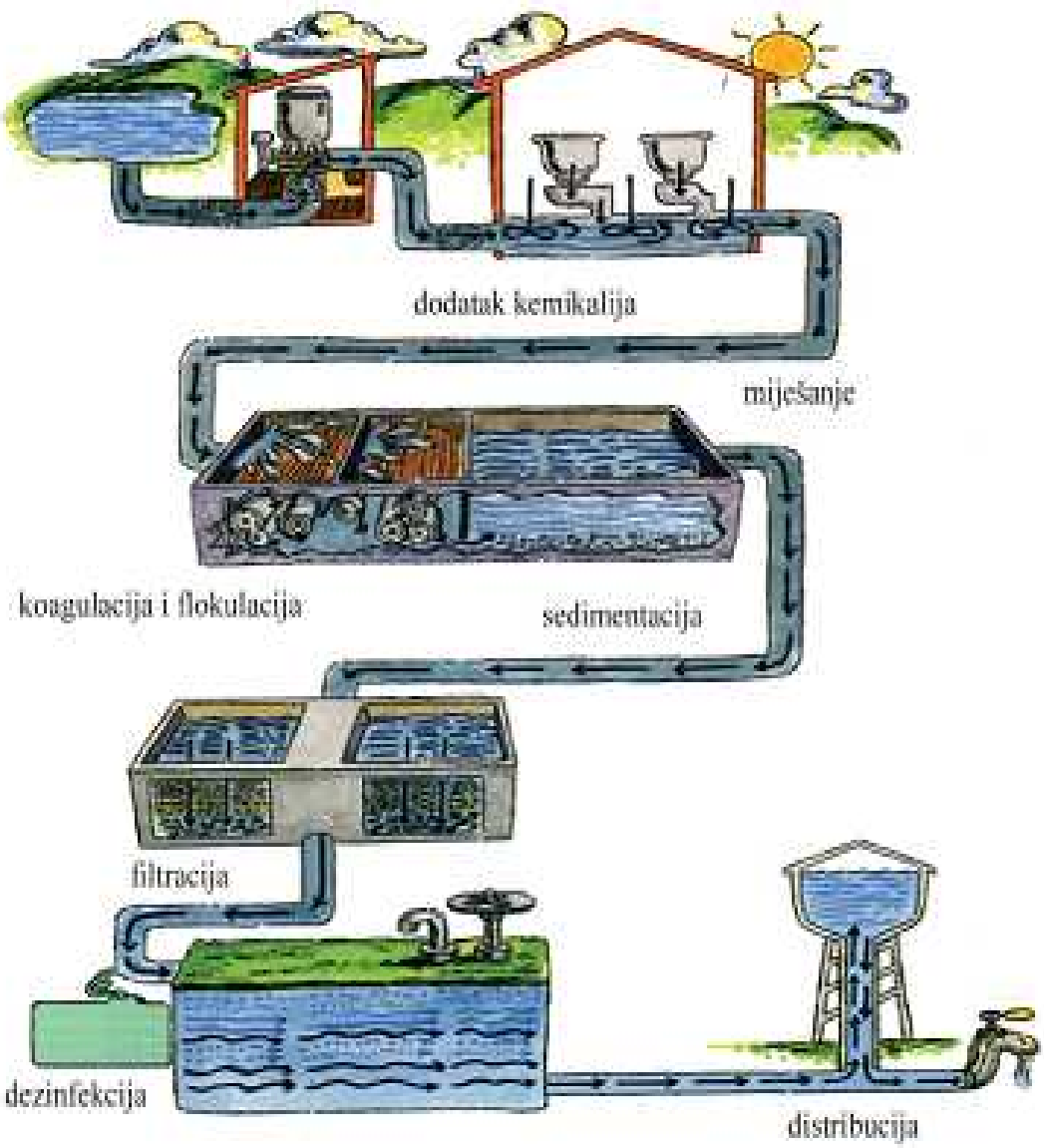
4.3 Tercijarno pročišćavanje otpadnih voda

Tercijarno pročišćavanje otpadne vode provodi se kada se primarnim i sekundarnim postupcima ne postigne zadovoljavajuća kvaliteta vode. Obično se koristi kada nakon prethodnih postupaka obrade u otpadnoj vodi ostanu ioni teških metala, pesticidi, deterdženti, radioaktivne tvari ili neke lebdeće čestice. Voda koja se dobiva nakon tercijarnog postupka pročišćavanja uglavnom se ne ispušta u prirodne prijemnike već se može koristiti za neku drugu namjenu. Tercijarna obrada se sastoji od koagulacije i flotacije, neutralizacije, taloženja, flokulacije i sl. Ovi postupci se mogu koristiti kao samostalni postupci ili kao kombinacija nekoliko njih. Obično se na kraju tercijarnog pročišćavanja provodi i dezinfekcija [6].
Neutralizacija je tipičan proces koji se primjenjuje u obrađivanju otpadnih voda i to u onom segmentu kada je potrebno utjecati na smanjivanje kiselosti „sirovih voda“. Također

se neutralizacija primjenjuje i kod pročišćavanja industrijskih otpadnih voda kada se želi utjecati na popravljanje kiselosti ili lužnatosti. Provođenje postupka neutralizacije usko je povezano sa zadovoljenjem nekoliko ključnih čimbenika, a neki od njih su: sastav i količina otpadnih voda, prijemnik otpadnih voda, način ispuštanja i cijena sredstva za neutralizaciju. Zakonski je određeno da se postupak neutralizacije otpadnih voda mora provesti prije nego li se ispuste u prirodno stanište ili u kanalizaciju. U želji za pojednostavljivanjem samog postupka na raspolaganju stoje automatski neutralizatori [5].
Nakon neutralizacije, potrebno je sagledati proces koji je osmišljen za utvrđivanje ravnotežnog položaja koloidnih otopina koje su rezultat ionizacije. Navedeni proces se naziva zgrušavanje – koagulacija. Ovim postupkom se unošenjem u vodu kemijskog reagensa čiji ioni reagiraju na električni nabijene koloide eliminira utjecaj naboja koloida. Navedeni kemijski proces dovodi do toga da se lakše stvaraju tvari koje se izdvajaju taloženjem, cijeđenjem ili ispiranjem. Aluminijev sulfat ($Al_2(SO_4)_3$), aluminijev klorid ($AlCl_3$), željezov (III) klorid ($FeCl_3$) samo su neke tvari koji se primjenjuju u koagulaciji.
Pahuljičenje (flokulacija) je proces koji se u većini slučajeva primjenjuje nakon zgrušavanja. U ovom proces se čestice raspršene u tekućini sporo miješaju i spajaju u veće pahuljice, koje se talože zbog veće gustoće. Proces se aktivira uvođenjem sredstva za pahuljičenje (flokulanta): bentonita, gline, aktivnog ugljena u prahu, sintetičkih flokulanata. Prije nego se doda neko od navedenih sredstava potrebno je ispitati vodu i procese kako bi se znalo odrediti koje će se sredstvo i u kojoj količini dodati [5]. Na brzinu kojom će se stvarati pahuljice kao i na njihovu veličinu utječe temperatura. Tako se smatra da je temperatura od 15 ˚C do 20 ˚C optimalna, odnosno da će se pri toj temperaturi pahuljičenje odvijati povoljno, dok su na temperaturi manjoj od 10 °C pahuljice daleko manje. Brzini nastajanja pahuljica iznimno mogu pripomoći organski polimeri (tzv. polielektrolit).
Oksidacija i redukcija se koriste za uklanjanja različitih onečišćenja poput uklanjanja boje i mirisa, pretvorbu cijanida u manje opasne spojeve. Važna uloga oksidacije i redukcije je uklanjanje iona teških metala iz vode. Najčešće se primjenjuje za uklanjanje željeza i mangana iz vode, ali je vrlo uspješna i za uklanjanje kromovih iona [5].

4.4 Kombinirano pročišćavanje otpadnih voda

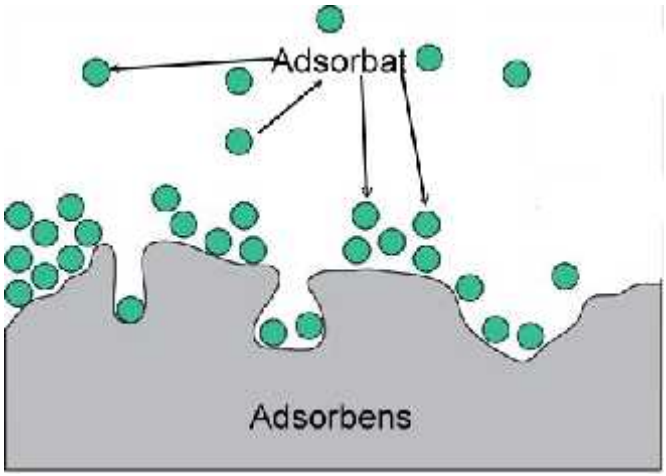
Vrlo često se uspješno pročišćavanje otpadne vode ne može provesti samo jednim od navedenih načina pročišćavanja. Stoga se radi kombinacija postupaka, najčešće kombinacija fizikalnih i kemijskih metoda (slika 5). U ovakve postupke ubrajaju se membranski procesi, ultrafiltracija, ionska izmjena i adsorpcija.
Membranski procesi baziraju se na primjeni polupropusnih membrana koje propuštaju vodu i neke otopljene tvari, ali ne propuštaju tvari koje je potrebno ukloniti iz otpadne vode. Membranski procesi su relativno novi postupci. Pročišćavanje se provodi na način da se djelovanjem tlaka voda propušta kroz membranu koja djeluje kao prepreka. Otvori membrana su obično 0,1 do 20 µm. Kada se promjeri membrane smanjuju ispod 0,1 µm radi se o ultrafiltraciji. Manji otvori koriste se za uklanjanje koloidnih čestica.
Ionska izmjena se najviše koristi za pripremu vode za ljudsku potrošnju iako se vrlo uspješno može koristiti za uklanjanje nekih onečišćenja iz otpadnih voda. Obično se to odnosi na uklanjanje iona teških metala. Sama ionska izmjena bazira se na izmjeni iona ionskog izmjenjivača i iona otopljenih u vodi. Ionski izmjenjivač na svoju strukturu veže ione iz otpadne vode i istovremeno otpušta jednak ekvivalent iona iz svoje strukture. Ovo je jedan od jednostavnijih i jeftinijih načina pročišćavanja [8].



Slika 5. Prikaz kombiniranog načina pročišćavanja otpadnih voda [10]

4.4.1 Adsorpcija

Adsorpcija je proces pri kojem se na površini krute tvari (adsorbensa) nakuplja neka plinovita ili tekuća tvar (adsorbat) (slika 6). Iako se ova pojava događa na graničnoj površini krute i tekuće (ili plinovite) faze, njezini efekti izraženi su samo na tvarima koje su porozne.



Slika 6. Prikaz adsorpcije [11]

Adsorpcija je metoda koja se vrlo uspješno koristi za uklanjanje različitih onečišćenja iz otpadnih voda. Stoga je jedna od najčešće primjenjivanih i najekonomičnijih metoda za pročišćavanje otpadnih voda.

Neke prednosti adsorpcije nad ostalim metodama su [5]:

- mogu se ukloniti organska i anorganska onečišćenja iz vode do vrlo malih koncentracija,
- jednostavna i sigurna metoda,
- može se provoditi kontinuirano i diskontinuirano,
- nema nastanka mulja,
- postoji mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe adsorbensa.

Uklanjanje onečišćenih tvari bazira se na tome da se molekule ili ioni koji čine onečišćenja vežu na površinu adsorbensa. Vezanje je moguće kemijskim ili van der Waalsovim silama.

Prema načinu vezanja razlikuju se [12]:

- fizikalna adsorpcija i
- kemijska ili kemisorpcija.

Pri fizikalnoj adsorpciji, adsorbat (tvar koja čini onečišćenje u otpadnoj vodi) se veže slabim međumolekulskim, van der Walsovim silama na površinu adsorbensa. Budući da je vezanje slabim vezama, adsorbat se vrlo lako može desorbirati, odnosno otpustiti s površine adsorbensa. Tome u prilog ide i činjenica da se prilikom fizikalne adsorpcije ne mijenja kemijska struktura adsorbata te da je vezanje obično u više slojeva. Tvari koje se vežu na površinu ne mijenjaju svoju strukturu [13]. Na fizikalnu adsorpciju upućuje relativno niska entalpija adsorpcije (20 do 40 kJ/mol) te joj pogoduju niže temperature [12].
Kod kemisorpcije se adsorbat veže za adsorbens jakim, obično kovalentnim vezama, stoga je desorpcija, odnosno otpuštanje adsorbensa nemoguće ili vrlo teško (u ekstremnim uvjetima). Kemisorpcija je karakterizirana velikom entalpijom (50 do 500 kJ/mol) i može se odvijati pri svim temperaturama. U tablici 2 prikazana je razlika između kemisorpcije i fizikalne adsorpcije.

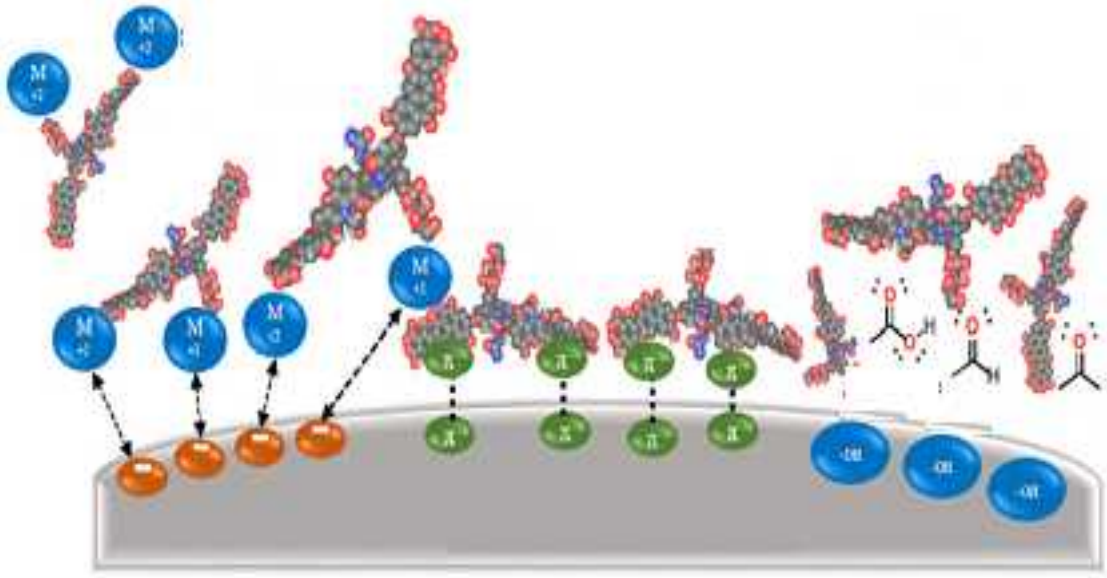
Tablica 2. Osnovne razlike između fizikalne i kemijske adsorpcije [14]

FIZIKALNA ADSORPCIJA	KEMIJSKA ADSORPCIJA
Niska entalpija adsorpcije (u rasponu 20 – 40 kJ/mol)	Visoka entalpija adsorpcije (u rasponu 50 – 500 kJ/mol)
Sila koja djeluje je van der Waalsova sila	Sile privlačenja su sile kemijske veze
Reverzibilna	Ireverzibilna
Općenito se odvija pri niskim temperaturama te se adsorpcija smanjuje s povećanjem temperature	Odvija se pri visokim temperaturama
Nastaje multimolekulni sloj	Nastaje monomolekulni sloj
Nije potrebna energija aktivacije	Potrebna je visoka energija aktivacije
Visoki tlak je poželjan, jer smanjenjem tlaka dolazi do desorpcije	Tlak nema utjecaja na adsorpciju
Povezuje se sa ukapljivanjem plina	Ne odnosi se na ukapljivanje plina
Vrlo je specifična	Nije specifična

Međutim, uspješnost adsorpcije ne ovisi samo o tome hoće li se adsorbat vezati fizikalno ili kemijski na adsorbens. Mogućnost adsorpcije ovisi o [12]:

- prirodi, površini i promjeru čestica adsorbensa,
- masi adsorbensa,
- volumenu adsorbata,
- koncentraciji adsorbata,
- temperaturi,
- pH vrijednosti,
- prisutnosti drugih iona u otpadnoj vodi.

Već je ranije spomenuto da je adsorpcija moguća samo na poroznim materijalima. To znači da veliku ulogu u procesu adsorpcije imaju specifična površina, promjer i veličina pora. Generalno se može reći da je kapacitet adsorpcije proporcionalan njegovoj specifičnoj površini. Osim poroznosti adsorbensa od izuzetne važnosti je i kemija površine adsorbensa. Na površini adsorbensa nalaze se tzv. funkcionalne (aktivne) grupe. To su obično organske grupe (karboksilne, ketonske, hidroksilne, aldehidne itd.) preko kojih se odvija adsorpcija (slika 7). Kao i kod površine i u ovom slučaju vrijedi isto pravilo- kapacitet adsorpcije je veći što je više aktivnih grupa.



Slika 7. Prikaz interakcije metalnih iona s funkcionalnim grupama [15]

Da bi adsorpcija bila uspješnija svakako pažnju treba obratiti i na promjer čestica adsorbensa. Adsorpcija će biti bolja što su čestice adsorbensa manjeg promjera. Isto tako i masa adsorbensa je značajna u procesu adsorpcije. Da bi se proces uspješno odvijao treba osigurati i dovoljnu masu adsorbensa. Kontaktom adsorbensa i adsorbata dolazi do vezanja adsorbata na površinu adsorbensa. Ako je adsorbensa količinski dovoljno uz sve gore spomenuto osigurati će se dovoljno potencijalnih mjesta za vezanje adsorbata, odnosno tvari koje je potrebno ukloniti iz otpadne vode.

Međutim, nije dovoljno samo osigurati dobar adsorbens. Da bi pročišćavanje otpadne vode bilo dobro, odnosno da bi se osigurala uspješna adsorpcija svakako treba brinuti o koncentraciji onečišćujućih tvari u otpadnoj vodi kao i volumenu vode. Volumen, a samim time i koncentracija neželjenih tvari u otpadnoj vodi mora biti tolika da adsorbens može na svoju površinu adsorbirati neželjene tvari. Naime pri previsokim koncentracijama onečišćenja u jednom trenutku na adsorbensu se popune sva slobodna mjesta te adsorpcija prestaje ili se, ovisno o načinu vezanja adsorbens-adsorbat, događa desorpcija. Ova pojava je neželjena i može se izbjeći na način da se odredi kada nastupa ravnoteža ili da se nakon prestanka adsorpcije ili nastanka desorpcije „potrošeni“ adsorbens zamjeni novim.

Generalno se može reći da povećanje temperature povoljno utječe na veći broj kemijskih procesa. No ne mora uvijek biti tako. Kada se govori o adsorpcijskim procesima različita istraživanja su pokazala da u nekim slučajevima temperatura znatno ubrzava adsorpciju, dok kod nekih usporava ili uopće nema utjecaj [16]. Djelovanje temperature ne može se generalizirati samim time što utjecaj temperature ovisi i o adsorbensu i o adsorbatu, ali i o njihovom načinu vezanja.

Učinkovitost pročišćavanja otpadne vode adsorpcijom, kao i kod svih drugi adsorpcijskih procesa ovisi o pH. Promjenom pH mijenja se valencija iona u otpadnoj vodi (npr. Cr^{3+} i $Cr^{6+,}$ ili As^{3+} i As^{5+}) što može različito utjecati na adsorpcijski kapacitet. Isto tako se mijenja i površina adsorbensa što također utječe na kapacitet adsorpcije. Optimalna pH vrijednost, odnosno pH vrijednost kod koje je najviši kapacitet adsorpcije ovisi o vrsti onečišćenja koje se uklanja, ali i o vrsti adsorbensa.

Poznato je da u otpadnoj vodi ne postoje samo onečišćenja koja je potrebno ukloniti već i ioni kalcija i magnezija, odnosno otopljene soli koje čine tvrdoću vode. Ovi ioni smatraju

se „stranim ionima“ te u procesu adsorpcije mogu imati značajnu ulogu. Vrlo često se mogu „natjecati“ s ionima onečišćenja i umjesto njih adsorbirati na površinu adsorbensa. Na taj način u većoj ili manjoj mjeri popunjavaju slobodna mjesta na površini adsorbensa što onemogućuje dobro uklanjanje onečišćenja iz otpadne vode [16].

Adsorpcija se može opisati kao proces koji se odvija u nekoliko koraka [16]:

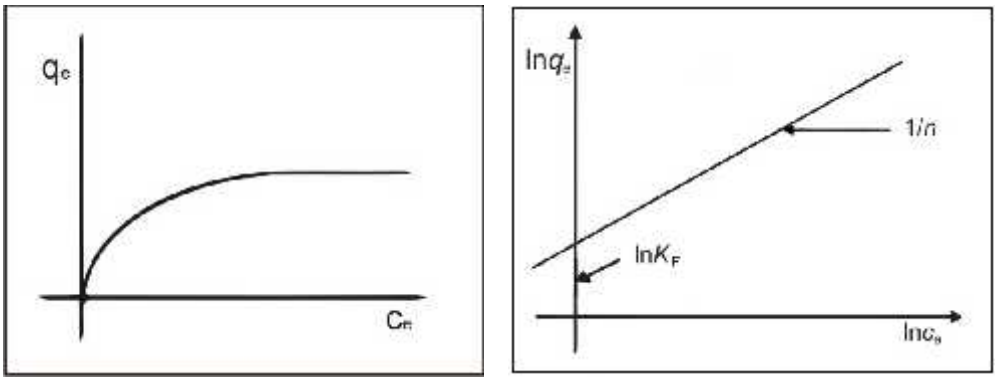
- transport adsorbata kroz otopinu,
- difuzija adsorbata preko tekućeg filma koji okružuje česticu adsorbensa,
- difuzija adsorbata do pora i kroz pore adsorbensa (međučestična difuzija) i
- adsorpcija i desorpcija adsorbata s površine adsorbensa.

Navedena četiri koraka se odvijaju do trenutka dok se ne uspostavi adsorpcijska ravnoteža. Stanje ravnoteže se koristi za istraživanja vezana uz proces adsorpcije. Za to obično služe ravnotežni, kinetički i termodinamički modeli. Upotrebom različitih modela i izračunavanjem njihovih konstanti mogu se dobiti informacije o interakcijama između adsorbensa i adsorbata. Najčešći model koji se koristi je ravnotežni model, model adsorpcijskih izotermi. Adsorpcijska izoterma predstavlja odnos između adsorbirane količine adsorbensa na adsorbatu (q_e)(kapacitet ravnoteže) i ravnotežne koncentracije c_e (koncentracije adsorbata koji ostane neadsorbiran nakon uspostavljanja ravnoteže). Kapacitet ravnoteže izražava se sljedećom jednadžbom [16]:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V$$

gdje je:
q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),
c_0 - početna masena koncentracija metalnih kationa u otopini (mg/l),
c_e - ravnotežna koncentracija metalnih kationa u otopini (mg/l),
m - masa adsorbensa (g),
V - volumen otopine (l).

Za opis ravnotežnih adsorpcijskih podataka koristi se čitav niz adsorpcijskih izotermi poput Freundlichove, Langmuirove, Dubinin - Radushkevicheve, Temkinoove, Hillove, Flory - Hugnsove, Redlich - Petersonove, Sipsove, Tothove, Koble - Corriganove, Khanove itd. Od svih navedenih izotermi najčešće se koriste Freundlichova i Langmmuirova izoterma. Učestalost njihove primjene je između ostalog zbog mogućnosti korištenja velikog broja podataka, jednostavne jednadžbe kao i jednostavnost procjene parametara ovih izotermi. Vrlo lako se mogu transformirati u linearni oblik što daje mogućnost relativno jednostavne grafičke obrade podataka.
Freundlichova adsorpcijska izoterma (slika 8) obično dobro opisuje sustav adsorbens adsorbat u kojem se odvija fizikalna adsorpcija, odnosno adsorpcija u više slojeva. Ovaj tip izoterme također bolje opisuje ravnotežno stanje sustava u kojima adsorbens ima heterogenu površinu.



a) b)

Slika 8. Grafički prikaz Freundlichove adsorpcijske izoterme:
a) opći oblik, b) linearni oblik [17]

Linearni oblik Freundlichove adsorpcijske izoterme koristi se za grafički prikaz iz kojeg se računaju vrijednosti konstanti (K_F i *n)* koje ukazuju na kapacitet i intenzitet adsorpcije i heterogenost površine [17]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln c_e$$

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),
K_F - konstanta koja ukazuje na adsorpcijski kapacitet (mg/g),
1/n – konstanta koja ukazuje na heterogenost površine i intenzitet adsorpcije,
c_e - ravnotežna koncentracija metalnih kationa u otopini (mg/l).

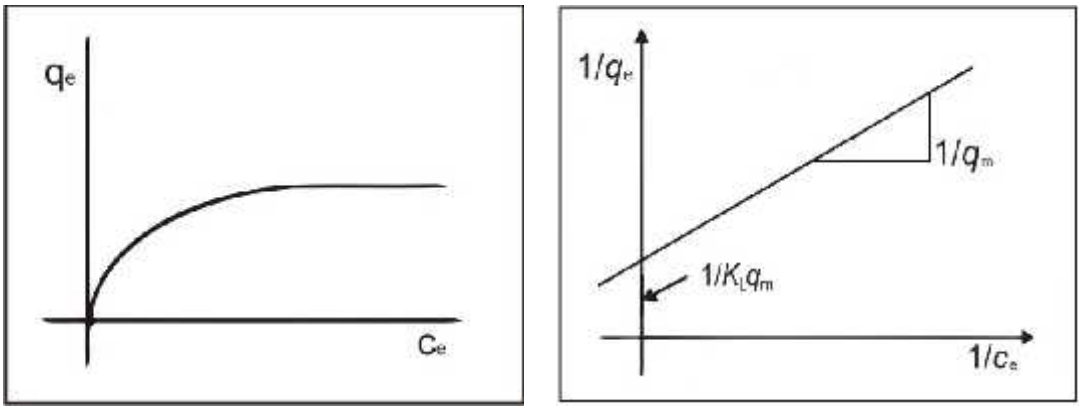
Langmuirova adsorpcijska izoterma opisuje kemijsku adsorpciju, tj. adsorpciju na monomolekularnom sloju. Temelji se na dvjema pretpostavkama. Smatra se da se adsorbat može adsorbirati na površinu adsorbensa samo kada postoji prazno mjesto na adsorbensu, te da je ravnoteža uspostavljena kada se stvori monomolekularni sloj, odnosno kada je pokrivenost površine potpuna [17] .

Linearno se Langmuirova izoterma može prikazati pomoću sljedeće jednadžbe [17]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot c_e} + \frac{1}{q_m}$$

gdje je:
q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),
c_e - ravnotežna koncentracija metalnih kationa u otopini (mg/l),
q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g),
K_L - Langmuirova konstanta.

Slika 9 prikazuje opći i linearni oblik Langmirove izoterme.



a) b)

Slika 9. Grafički prikaz Langmuirove adsorpcijske izoterme:
a) opći oblik, b) linearni oblik [17]

Kinetika adsorpcijskog procesa prikazuje se preko dva kinetička modela od kojih se jedan difuzijski, a drugi reakcijski. Prema difuzijskom modelu adsorpcija se odvija u tri koraka: difuzijom preko tekućeg filma, difuzijom u pore i kroz pore, tzv. međustanična difuzija i adsorpcija i desorpcija između adsorbata i aktivnih mjesta.
Adsorpcijski reakcijski modeli su nešto jednostavniji i ne uzimaju u obzir pojedinačne korake. Kinetika se u ovom slučaju prikazuju preko modela pseudo-prvog reda (Lagergrenov model), pseudo-drugog reda (Hoov model) i preko Elovicheve jednadžbe [18].
Model pseudo-prvog reda opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adorbata na površini adsorbensa. Model pseudo-drugog reda je zasnovan na pretpostavci da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda. Navedeni modeli su prikazani sljedećim jednadžbama [18]:

I red: $$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

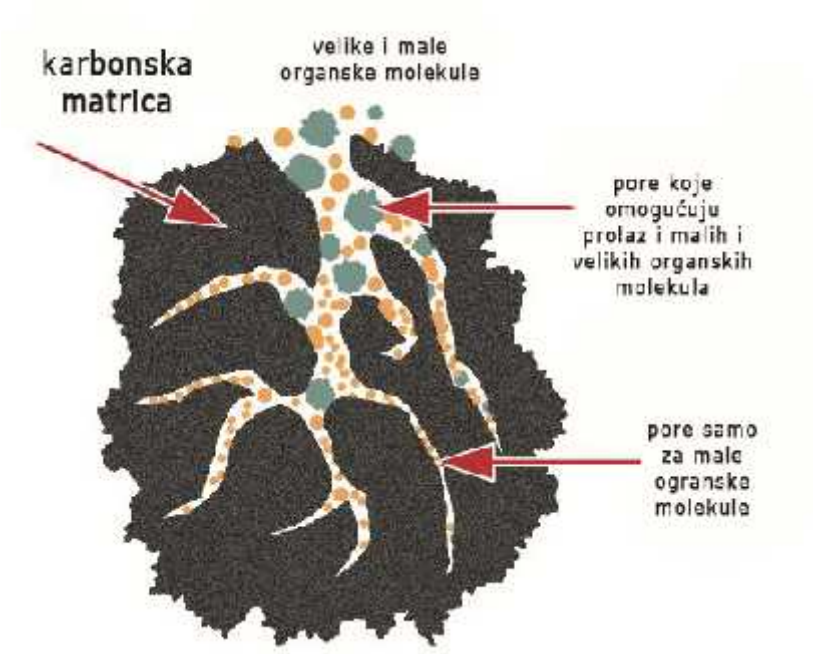
II red: $$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

gdje je:
q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),
q_t –kapacitet adsorpcije u vremenu t (mg/g),
k_1 – konstanta brzine reakcije prvog reda (1/min),
k_2 – konstanta brzine reakcije drugog reda (g/(mg·min)),
t – vrijeme (min).

4.4.1.1 Adsorbensi

Već je ranije spomenuto da su adsorbensi čvrste tvari na kojima se odvija adsorpcija. Najpoznatiji adsorbens koji je u komercijalnoj upotrebi je *aktivni ugljen*. To je jedan od najčešće korištenih adsorbensa zbog svog velikog kapaciteta adsorpcije koji je rezultat velike specifične površine. Obično se površina aktivnog ugljena kreće i do 1500 m^2/g.

Osim velike specifične površine aktivni ugljen karakterizira i veliki broj funkcionalnih grupa na njegovoj površini kao i velika unutarnja mikroporoznost. Aktivni ugljen nije tvar koja se može pronaći u prirodi već se dobiva postupkom aktivacije. Kao sirovina za proizvodnju aktivnog ugljena obično se koriste materijali na bazi ugljika. Ovisno o polaznoj sirovini postupkom aktivacije dobiva se porozna struktura koja se sastoji od mikro, mezo i makro pora. Aktivni ugljen obično sadrži i do 95 % mikropora (promjer < 2 nm). Kroz njih se odvija adsorpcija bez kapilarne kondenzacije. Mezoporama (promjer 2 do 50 nm) se odvija adsorpcija kapilarnom kondenzacijom i služe adsorbatu kao transportni put prema mikroporama. Makropore (promjer > 50 nm) služe kao transportni put prema mikro i mezoporama (slika 10).

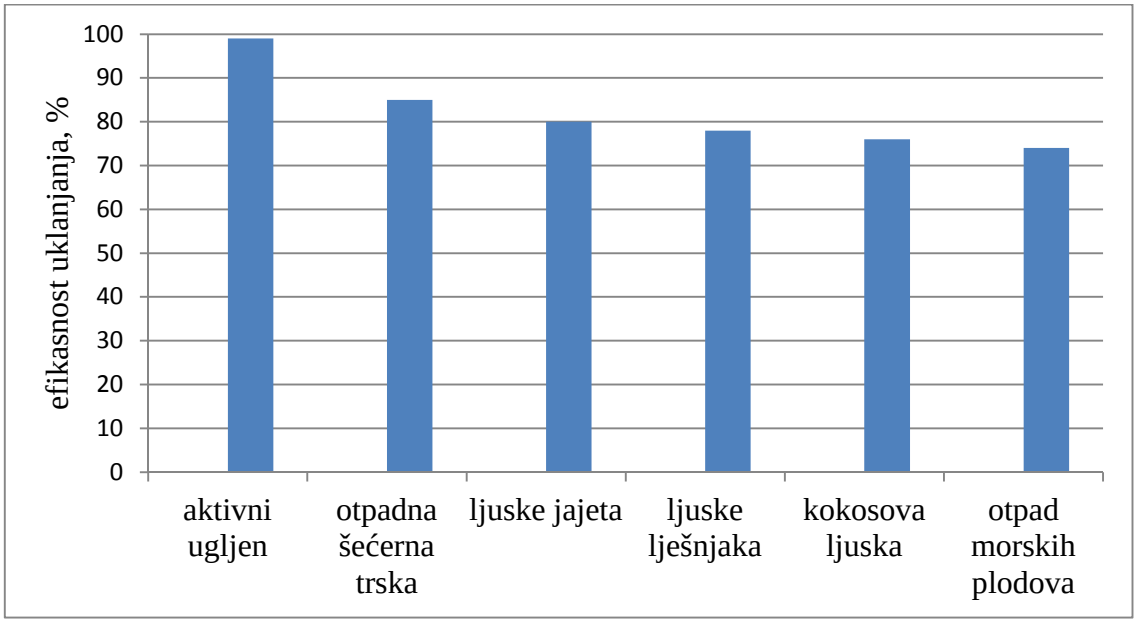


Slika 10. Prikaz pora na aktivnom ugljenu [15]

Postupak aktivacije je značajan i zbog funkcionalnih grupa. Naime tijekom aktivacije heteroatomi poput kisika, dušika, sumpora, fosfora, vodika i sl. reagiraju sa ugljikovim atomima na krajevima aromatskog prstena stvarajući različite funkcionalne grupe. Struktura površine aktivnog ugljena ovisiti će o postupku aktivacije, ali i o vrsti i sastavu polazne sirovine. Sam postupak aktivacije je dosta skup stoga je i cijena aktivnog ugljena visoka. Unatoč tome to je i dalje jedan od najčešće korištenih adsorensa za pročišćavanje otpadnih voda zbog svog velikog kapaciteta adsorpcije prema različitim onečišćenjima [19].

Uz aktivni ugljen danas se kao adsorbensi vrlo često koriste i *zeoliti.* To su hidratizirani alumosilikati koje karakterizira trodimenzionalna struktura. Karakterizira ih umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima. Pokazali su se jako dobrim adsorbensima za pročišćavanje otpadnih voda budući da imaju površinski negativni naboj alumosilikatne strukture koji nastaje zbog izomorfne zamjene Si^{4+} sa Al^{3+}, a kompenziran je alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se mogu izmijeniti sa ionima koji su u kontaktu sa zeolitima [20]. Jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita koji je intenzivno ispitivan i primjenjivan je klinoptilolit [21]. Prema literaturnim podacima [22] zeoliti se dosta istražuju, ali njihova primjena u praksi nije velika.

Obzirom na gore navedeno, sve više se istražuju druge tvari koje bi se mogle pokazati kao dobri adsorbensi. Obično su to otpadi ili nusprodukti različitih industrija. Tako se u posljednje vrijeme istražuje agrikulturni otpad (ljuske kokosa, lješnjaka, oraha, badema, rižine ljuske, kore agruma i sl.), otpad drvne industrije (kora, lišće, piljevina i sl.). Kora drveta je bogata taninom koji predstavlja aktivnu grupu koja sudjeluje u procesu adsorpcije. Navedena vrsta otpada pokazala se kao dobar adsorbens za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [23]. Na slici 11 prikazana je efikasnost nekih agrikulturnih adsorbensa.



Slika 11. Efikasnost nekih agrikulturnih adsorbensa [24]

Često se kao adsorbens koristi i mrtva biomasa bakterija i/ili plijesni. Ovim adsorbensima je moguće ukloniti i organska i anorganska onečišćenja [25, 26].

Osim navedenog, istraživanja idu u smjeru primjene metalurškog otpada kao potencijalnog adsorbensa. Istraživanja su pokazala da je moguće uklanjanje iona teških metala poput kroma i nikla pomoću anodne prašine, troske, otpadne kalupne mješavine i sl. [27, 28].

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi obrađene literature moguće je zaključiti sljedeće:

- Pročišćavanje otpadne vode provodi se s ciljem smanjenja onečišćenja do te mjere da pročišćena otpadna voda koja se ispušta u prijemnik ne predstavlja nikakvu opasnost za okoliš i život u njemu.
- Obrada otpadne vode provodi se primarnim, sekundarnim i tercijarnim načinom pročišćavanja, a ponekad i kombinacijom ovih načina.
- Jedna od najčešćih metoda pročišćavanja otpadne vode je adsorpcija.
- Adsorpcija predstavlja uklanjanje otpadnih tvari njihovim fizikalnim ili kemijskim vezanjem na površinu adsorbensa.
- Najefikasniji i najčešće korišteni adsorbens za pročišćavanje otpadnih voda je aktivni ugljen.
- Osim aktivnog ugljena moguće je korištenje drugih komercijalnih adsorbensa poput zeolit, ali i nekih otpadnih materijala iz različitih grana industrije.

6. LITEATURA

[1] P. A. Cox, Inorganic Chemistry, BIOS Scientific Publishers, New York, 2004.
[2] F. N. Kemmer, Nalkov priručnik za vodu, Jugoslavenska istraživačka akademija, Beograd, 2005.
[3] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1995.
[4] https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=46567, 16. 4. 2020.
[5] B. Tušar, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb 2009.
[6] A. Višekruna, Tehnologija vode i obrada otpadnih voda, Agronomski i prehrambeno tehnološki fakultet, Mostar, 2017.
[7] http://ec.europa.eu/eurostat/, 30. 3. 2020.
[8] D. L. Russell, Practical wastewater treatment, Weley-Interscience, New Jersey, 2006.
[9] G. Pašalić, M. Mužinić, S. Novak Mujanović, K. Čović Fornažar, D. Ananić, Studija o utjecaju na okoliš, Rekonstrukcija/dogradnja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Velika Gorica s pripadajućim sustavom odvodnje, IPZ Uniprojekt MCF, Zagreb, 2015.
[10] https://www.pinterest.com/chrissy_mcgaughey/waste-water/, 30. 3. 2020.
[11] https://www.liberaldictionary.com/adsorption/adsorption-definition-causes-examples-chemistry-study-material/, 2.4.2020.
[12] B. Crittenden, W. J. Thomas, Adsorption Technology and Design, Buterwoth – Heineman, Oxford, 1998.
[13] S. Rozgaj, A. Glasnović, Tehnološke operacije, Profil, Zagreb, 2007.
[14] http://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/comparision-phsisorption-chemisorption.html, 8. 3. 2020.
[15] http://sarah2012uiudb.changeip.com/content?query=Activated+carbon + adsorption + mechanism + of + labor,1. 4. 2020.
[16] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999.
[17] B. Volesky, Sorption and Biosorption, BV-sorbex, Inc, St Lambert, Quebec, 2004.
[18] D. Do. Duond, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London, 1998.
[19] R. C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor&Francis Group, London, 2005.
[20] B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost, 55(2013)3, 209-218.
[21] S. D. Matijašević, A. S. Daković, D. A. Ileš, S. Z. Milićević, Adsorpcija uranil-jona na modifikovanim klinoptilolitima, Hemijska industrija, 63(2009)5, 407–414.
[22] M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, Kemija u industriji, 53 (2004)10, 449-458.
[23] A. Višekruna, A. Štrkalj, Lj. Marinić Pajc, The use of Low Cost Adsorbents for Purification Wastewater, The Holistic Approach to Environment, 1(2011)1, 29-37.
[24] G. Islamuddin, M. A. Khalid, S. A. Ahmad, Study of eco-friendly agricultural wastes as non-conventional low cost adsorbents: A review, Ukrainian Journal of Ecology, 9 (2019)1, 68-75.
[25] R. K. Mohapatra, P. K. Parhi, S. Pandey, B. K. Bindhani , H. Thatoi, C. R. Panda, Active and passive biosorption of Pb(II) using live and dead biomass of marine bacterium Bacillus xiamenensis PbRPSD202: Kinetics and isotherm studies, Journal of Ecology Management, 247(2019)1, 121-134.

[26] A. N. Salvi, S. Chattopadhyay, Biosorption of Azo dyes by spent *Rhizopus arrhizus* biomass, Applied Water Science, 7(2017), 3041–3054.

[27] I. Šipuš, A. Štrkalj, Z. Glavaš, Removal of Cr (VI) ions from aqueous solution using foundry waste material: Kinetic and equilibrium studies, Canadian Metallurgical Quarterly, 51(2012)4, 413-418.

[28] Z. Glavaš, A. Štrkalj, Waste metallurgical materials – potential adsorbents for removal Cr^{6+}, Acta Technica Corviniensis – Bulletin of Engineering, 6(2013)1, 81-84.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Uršula Apalović

Datum i mjesto rođenja: 16. lipnja 1996., Sisak

Telefon: 0981317550

E-mail: apalovicursula@gmail.com

OBRAZOVANJE:

Osnovna škola: Osnovna škola „Braća Ribar“ , Sisak

Srednja škola: Ekonomska škola, Sisak,

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD

Strani jezik: Engleski

Vozački ispit – B kategorija