

Primjena adsorpcije u pročišćavanju voda

Putak, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:926904>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

FILIP PUTAK

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

FILIP PUTAK

Primjena adsorpcije u pročišćavanju voda

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, srpanj 2023.

SAŽETAK

Adsorpcija je separacijska metoda koja se temelji na privlačnim silama između adsorbensa i adsorbata koji je u plinovitom ili kapljevitom stanju. Ovaj proces se koristi za uklanjanje malenih koncentracija tvari iz određenog plina ili otopine tako da se nečistoće vežu na kruti adsorbens.

Cilj ovog rada bilo je definiranje fizikalno-kemijskih svojstava procesa adsorpcije, povezati proces adsorpcije sa tehnologijama pročišćavanja voda, te navesti glavne prednosti i nedostatke adsorpcije u obradi voda.

Ključne riječi: adsorpcija, pročišćavanje, voda, nečistoće

ABSTRACT

Adsorption is a separation method based on attractive forces between adsorbent and adsorbate that is in a gaseous or liquid state. This process removes small concentrations of substances from a particular gas or solution so that impurities are bound to a solid adsorbent.

The purpose of this work was to define the physicochemical properties of the adsorption process, to connect the adsorption process with water purification technologies and to state the main advantages and disadvantages of adsorption in water treatment.

Keywords: adsorption, purification, water, impurities

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1 ADSORPCIJA.....	2
2.2 FAKTORI KOJI UTJEČU NA PROCES ADSORPCIJE	8
2.3 VRSTE ADSORPCIJE	9
2.3.1 KEMIJSKA ADSORPCIJA ILI KEMISORPCIJA.....	9
2.3.2 FIZIKALNA ADSORPCIJA ILI FIZISORPCIJA	9
2.3.3 IONSKA ILI ELEKTROSTATSKA ADSORPCIJA.....	10
2.4 ADSORPCIJSKE IZOTERME.....	11
2.4.1 FREUNDLICOVA IZOTERMA.....	12
2.4.2 LANGMUIROVA IZOTERMA	13
2.4.3 B.E.T. IZOTERMA	15
3. PREGLEDNI DIO.....	18
3.1 KVALITETA I UPORABA VODE.....	18
3.2 NAJUČESTALIJI ZAGAĐIVAČI VODA	21
3.2.1 TEŠKI METALI.....	21
3.2.2 BOJE.....	21
3.2.3 FARMACEUTICI	22
3.2.4 FLUORIDI	22
3.2.5 ARSEN.....	23
3.2.6 ZAGAĐIVAČI U NASTAJANJU	24
3.3 PRIMJENA ADSORPCIJE U PROČIŠĆAVANJU VODA	24
3.3.1 PROČIŠĆAVANJE PITKE VODE.....	24
3.3.2 PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA.....	25
3.3.3 ADSORPCIJA KAO UČINKOVIT PROCES U OBRADI VODA	27
3.3.4 PREDNOSTI I NEDOSTACI ADSORPCIJE U OBRADI VODA.....	33

3.4	OSTALE METODE PROČIŠĆAVANJA VODA.....	35
3.4.1	FIZIKALNE METODE.....	35
3.4.2	KEMIJSKE METODE.....	39
3.4.3	ENERGIJSKI INTENZIVNE METODE	42
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	44
5.	ZAKLJUČAK.....	52
6.	POPIS SIMBOLA	53
7.	LITERATURA	54

1. UVOD

Voda je neophodan element za život svih živih bića na Zemlji, a njena kvaliteta i čistoća su od ključne važnosti za zdravlje ljudi i okoliša. Svake godine potrebno je sve više vode za industriju i kućanstva. U današnje vrijeme svijet se suočava sa problemima nedostatka vode zbog rasta industrije, urbanizacije i porasta broja stanovništva na Zemlji koji je svake godine sve veći. Upravo ovi razlozi doveli su do velikog zagađenja voda, te nove tehnologije i procesi se pokušavaju uključiti u procese pročišćavanja prirodnih sirovina. Sa ciljem da se osigura čista i sigurna voda za čovječanstvo i ostali živi svijet, potrebne su efikasne tehnike pročišćavanja.

Problemi s zagađenjem voda evoluirali su u veliki globalni problem. Pročišćavanje voda važan je čimbenik u industrijskim procesima jer otpadna voda koja sadrži opasne onečišćivače ima negativan utjecaj na sve elemente okoliša kao što su zrak, tlo i voda.

Prisutnost bionerazgradivih organskih spojeva u otpadnim vodama, čak i u malim količinama, predstavlja opasnost za zdravlje ljudi zbog njihovih biotoksičnih i potencijalno kancerogenih svojstava. Postoji niz tehnika za pročišćavanje otpadnih voda, uključujući kemijske, fizikalne, biološke i njihove kombinacije. Međutim, svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke. Adsorpcija je vrlo raširena fizikalno-kemijska tehnika koja se koristi u pročišćavanju otpadnih voda. Faktori poput pH, prirode adsorbensa, temperature, tlaka i prirode adsorbata imaju značajan utjecaj na proces adsorpcije.

Adsorpcija predstavlja učinkovitu metodu pročišćavanja voda s jednostavnim dizajnom i nižim troškovima pročišćavanja koje se koriste u industriji. Istraživanje adsorpcije u pročišćavanju voda trenutno je nedovoljno razvijeno. Uz korištenje kemijskih adsorbensa znanstvenici nastavljaju razvijati alternativne sirovine pogodne za buduću upotrebu. Prirodni materijali mogu biti potencijalni resurs za ekonomično, učinkovito i ekološki prihvatljivo pročišćavanje otpadnih voda. Stoga bi prirodni adsorbensi bili alternativno rješenje za smanjenje onečišćenja.^[1]

2. OPĆI DIO

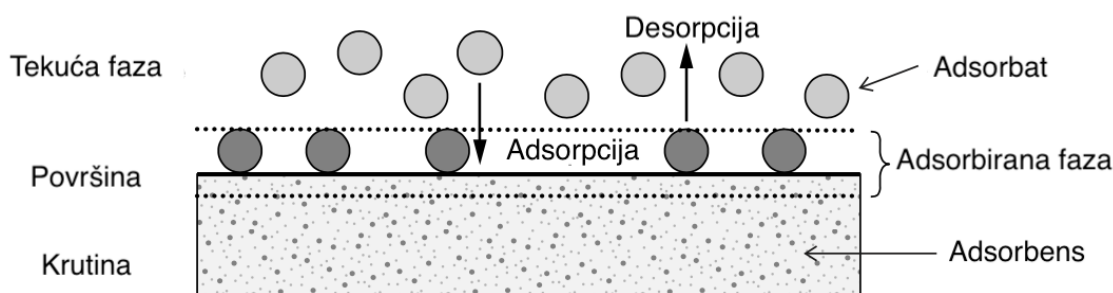
2.1 ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces koji spada u površinske fenomene. Najopćenitija definicija opisuje adsorpciju kao akumuliranje odnosno taloženja kemijskih vrsta iz tekuće ili plinovite faze na površini krutog materijala. Do taloženja na krutini dolazi zbog prisutnosti privlačnih sila između tvari koja se adsorbira – adsorbat i krutine na koju taloži - adsorbens. Teoretski adsorpcija se može događati na svim granicama faza, ali najviše je karakteristična za sljedeće sustave:

- kruto – kapljevito
- kruto – plinovito^[2]

Pri definiranju adsorpcije koriste se osnovni pojmovi prikazani na slici 2.1.

Kruti materijal koji osigurava površinu za vezanje tvari naziva se adsorbens, a vrste koje se adsorbiraju nazivaju se adsorbati. Promjenom svojstava tekuće faze (na primjer pH, koncentracija, temperatura) adsorbat se može osloboditi s površine i prenijeti natrag u tekuću fazu. Taj proces je obrnut od procesa adsorpcije i naziva se desorpcija. ^[3]



2.1 Prikaz procesa adsorpcije i desorpcije na primjeru kruto – kapljevito.^[3]

U pročišćavanju vode, adsorpcija se pokazala kao učinkovit postupak uklanjanja velikog broja otopljenih tvari. Ovdje se molekule ili ioni uklanjaju iz vodene otopine adsorpcijom na čvrste površine.

Adsorbensi su u većini slučajeva čvrste tvari, vrlo porozne krutine. Površine čvrstih tvari karakteriziraju aktivna, energijski bogata mjesta koja privlače otopljene tvari u otopini ili tvari iz plinske faze. Aktivna mjesta na površini krutine imaju različite energije pa se može reći da je površina krutina energijski heterogena. Velika poroznost je vrlo dobro svojstvo adsorbensa jer što je više određeni adsorbens porozan to je veća površina za adsorpciju adsorbata.^[3]

Kao adsorbensi najveću primjenu imaju aktivni ugljen, zeoliti, silikagel i aktivirani aluminijev oksid, a u pročišćavanju vode veliku ulogu imaju polimerne smole.

AKTIVNI UGLJEN je najčešće korišteni adsorbens, te se kao isti upotrebljava od 19. stoljeća. Njegova se prikladnost uglavnom temelji na velikom broju mikropora i mezopora što je rezultat velike aktivne površine. Za razliku od ostalih primarnih adsorbensa, zbog površinskih oksidnih skupina i anorganskih nečistoća aktivni ugljen ima posebnu površinsku značajku koja ga čini nepolarnim ili djelomično polarnim. S obzirom na veličinu pora postoje dva tipa aktivnog ugljena granulirani aktivni ugljen (Granular Activated Carbon, GAC) i praškasti aktivni ugljen (Powdered Activated Carbon, PAC).^[4] Praškasti ugljen ima veličinu čestica u srednjem mikrometarskom rasponu, dok su promjeri GAC čestica u milimetarskom rasponu.^[3]

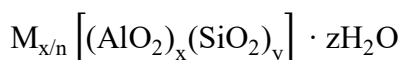
Prednosti aktivnog ugljena su sljedeće:

- To je jedini komercijalni dostupni adsorbens koji se može koristiti za postupke odvajanja i pročišćavanja bez prethodnog potrebnog uklanjanja vlage, te se zato koristi u pročišćavanju vodenih otopina i vode
- Adsorbira nepolarne i slabo polarne organske molekule zbog velike i nepolarne dostupne aktivne površine u usporedbi s drugim adsorbensima
- Stvara slabe veze sa adsorbatom što kao rezultat ima oslobađanje niže topline adsorpcije. Drugim riječima zbog nastajanja vrlo slabih *Van der Waalsovih (Londonovih)* privlačnih sila adsorbirane molekule se vrlo lako mogu uklanjati sa površine aktivnog ugljena, a to za rezultat ima vrlo jednostavnu i energetski povoljnu regeneraciju aktivnog ugljena kao adsorbensa.

Aktivni ugljen ima veliku primjenu u postupcima pročišćavanja otpadnih voda kao i vode za piće.^[4]

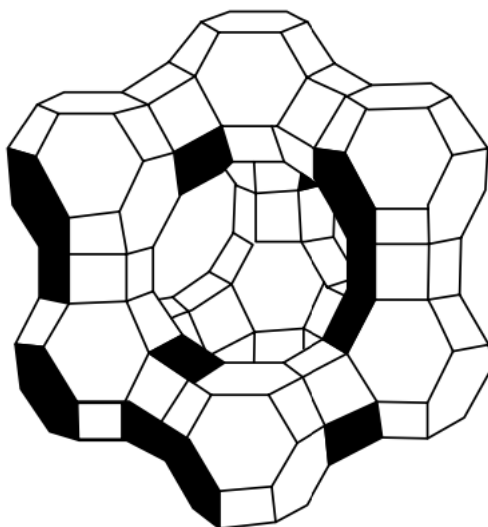
POLIMERNE SMOLE su sintetski polimeri koji imaju veliku ulogu u pročišćavanju voda. Pokazale su 5 do 10 puta veći kapacitet za vezanje organskih tvari iz vode od aktivnog ugljena. Najveća prednost polimernih smola je vrlo jednostavna regeneracija i postojanje mogućnosti krojenja veličina pora. Komercijalne polimerne smole, koje imaju široki raspon markopora i poroznosti, temelje se na stirenu koji je umrežen divinilbenzenom, te ti polimeri imaju najveću uporabu u pročišćavanju voda.

ZEOLITI su kristalni alumosilikati alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala poput natrija, kalija, kalcija i ostalih. Njihova opća kemijska formula glasi:



gdje n označava valenciju metalnog iona M .

Zeoliti imaju trodimenzionalne mikroporozne kristalne strukture (slika 2.2) i često se koriste kao adsorbensi i katalizatori. Osnovne strukturne jedinice zeolita su tetraedri aluminijski i silicijski, $[AlO_4]^-$ i $[SiO_4]^-$.

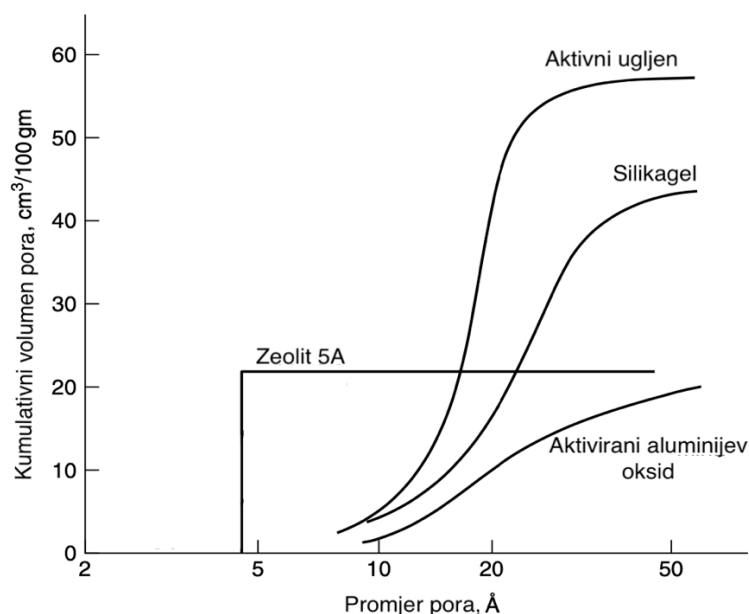


Slika 2.2 Tetraedarska struktura zeolita.^[4]

SILIKAGEL je po kemijskog sastavu amorfni silicijev dioksid (SiO_2). Predstavlja najčešće korišteno sredstvo za sušenje zbog svog velikog kapaciteta za adsorpciju vode i jednostavne regeneracije. Silikagel kao i aktivni ugljen ima vrlo izraženu mikroporoznost. Osim toga, njegova se površina može lako modificirati reakcijom s organskim vezivom. Koristi se kao adsorbens za vodu, alkohole, fenole, amine i ostale polarne tvari. Upravo zbog svoje mikroporoznosti može adsorbirati vodu prvi vrlo niskoj vlažnosti. Adsorpcijom vode ili nekih drugih spojeva silikagel stvara površinske hidroksilne grupe ili silanole (Si-O-H).

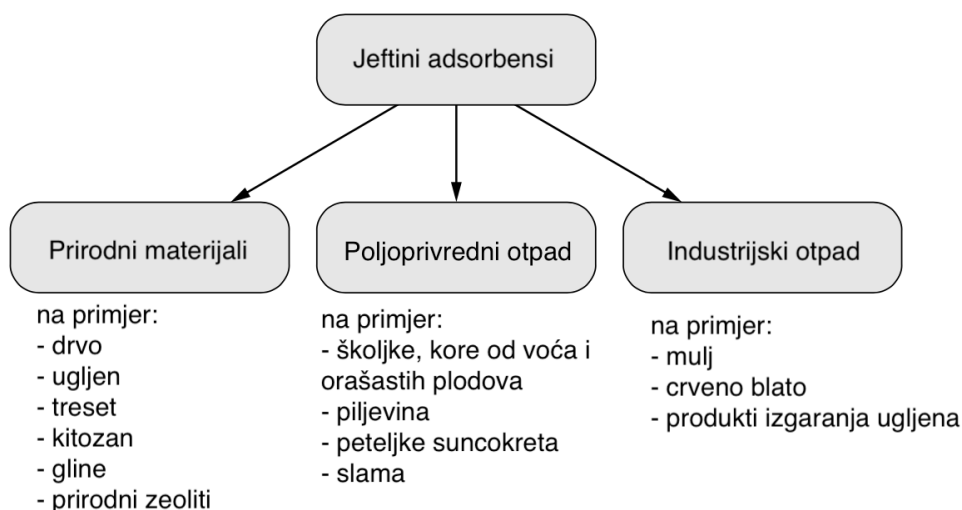
AKTIVIRANI ALUMINIJEV OKSID (Al_2O_3) je kristalne strukture za razliku od silikagela koji je amorfan. Površinski kemijski sastav i porozna struktura aktiviranog aluminijevog oksida mogu se modificirati, na primjer obradom kiselina (HCl ili HF) i uobičajena je kontrolirana toplinska obrada za podešavanje porozne strukture. Aktivirani aluminijev oksid se može koristiti za uklanjanje:

- polarnih organskih spojeva
- HCl i HF iz kapljevina i plinova
- kiselih plinova (CO_2 , COS , CS_2 , H_2S) iz ugljikovodika
- As^{5+} , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} iona iz vode
- Lewisovih baza^[4]



Slika 2.3 Grafički prikaz raspodjele veličina pora za aktivni ugljen, silikagel, aktivirani aluminijev oksid i zeolit 5A.^[4]

Osim skupih adsorbensa, sve više se upotrebljavaju jeftini adsorbensi poput industrijskog i poljoprivrednog otpada. Na slici 2.4 navedeni su neki jeftini adsorbensi.



Slika 2.4 Neki jeftini adsorbensi.^[3]

Tijekom procesa adsorpcije dolazi do oslobađanja toplinske energije uslijed stvaranja kemijskih veza između adsorbata i adsorbensa. Količina oslobođene topline je povezana sa jakošću veza koje nastaju između njih. Što su stvorene veze jače, oslobođena toplina je veća. Toplina koja se oslobodi tijekom adsorpcije pri kojem se jedan mol adsorbata akumulira na adsorbens naziva se entalpijom adsorpcije. Kako bi adsorpcija bila što učinkovitija proces mora biti spontan što znači da promjena slobodne Gibbsove energije mora biti negativna ($\Delta G_{\text{ads}} < 0$). S obzirom na odnos između slobodne energije, entalpije, entropije adsorpcije i pretpostavku da se adsorbat veže na adsorbens pri izotermnim uvjetima, uvjet za proces adsorpcije je:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} < 0.$$

Gdje su:

ΔG_{ads} – promjena Gibbsove energije adsorpcije, J mol^{-1}

ΔH_{ads} – promjena entalpije adsorpcije, J mol^{-1}

T – termodinamička temperatura, K

ΔS_{ads} – promjena entropije adsorpcije, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ [3]

Kada se molekula adsorbata smjesti na površinu krute tvari dolazi do ograničenja njihove pokretljivosti, što znači da je promjena entropije negativna ($\Delta S_{\text{ads}} < 0$).^[5] S obzirom da je promjena entropije negativna, iz navedene jednadžbe je vidljivo da adsorpcija mora biti egzoterman proces ($\Delta H_{\text{ads}} < 0$), odnosno entalpija adsorpcije je uvijek negativna.^[6]

Adsorpciju prema vrsti privlačnih sila između adsorbata i adsorbensa i količini oslobođene topline možemo podijeliti na:

- I. Kemijsku adsorpciju ili kemisorpciju
 - II. Fizikalnu adsorpciju ili fisorpciju
 - III. Ionsku ili elektrostatsku adsorpciju
- što je opisano u poglavlju 2.3.^[2,6]

Adsorpcija se obično koristi za uklanjanje onečišćenja korištenjem raznih adsorbensa. Proces adsorpcije se događa sve dok se ne uspostavi ravnoteža. Adsorpcijska ravnoteža izražava se količinom onečišćenja adsorbiranog po jedinici mase adsorbensa. Za opis i objašnjenje teorijskog kapaciteta upijanja različitih adsorpcijskih površina koriste se adsorpcijske izoterme. Adsorpcijske izoterme predstavljaju grafički prikaz količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o tlaku pri određenoj temperaturi. Za definiranje različitih vrsta izotermi postoje različiti teorijski i empirijski modeli.^[7]

Postoje tri vrste izotermi:

- I. Freundlichova izoterma
- II. Langmuirova izoterma
- III. B.E.T. izoterma

što je opisano u poglavlju 2.4.

2.2 FAKTORI KOJI UTJEČU NA PROCES ADSORPCIJE

Na adsorpciju utječu sljedeći faktori:

I. Temperatura

Termodinamički parametri ukazuju na utjecaj temperature u procesu adsorpcije i pomažu u određivanju karakteristika procesa. Negativne vrijednosti Gibbsove slobodne energije i entalpije ukazuju na egzotermnu prirodu procesa, odnosno objašnjavaju spontanost adsorpcije. Prema Le Chatelierovom načelu se može zaključiti da se povećanjem temperature sustava smanjuje se adsorpcija.^[7]

II. pH

Jedan od najvažnijih čimbenika koji može imati izravan utjecaj na učinkovitost adsorbensa u uklanjanju nečistoća ili adsorbata je pH. Površinska svojstva adsorbirajućeg materijala kao i ionizacija adsorbata u otopini mogu biti pod utjecajem pH. Vodikovi ioni (H^+) i hidroksidni ioni (OH^-) su interakciji s aktivnim mjestima adsorbensa u otopini. Kao rezultat toga, pH otopine ima utjecaj na proces adsorpcije.^[7] Organski zagađivači se iz vode bolje uklanjaju pri nižim pH vrijednostima. Aktivni ugljen je sposobniji za adsorpciju pri nižim pH vrijednostima.^[2]

III. Tlak

Kako je adsorpcija reverzibilan proces, pogoduje joj viši tlak. Povišenjem tlaka raste i adsorpcija.^[7]

IV. Površina i veličina adsorbensa

Površina adsorbensa može biti polarna ili nepolarna, te porozna ili neporozna. Primjer materijala koji ima neporoznu površinu mogu biti metalne površine koje se mogu koristiti i kao katalizatori.^[2] Što je površina određenog adsorbensa veća to je adsorpcija bolja jer postoji više dostupnih aktivnih adsorpcijskih mjesta. Površina koja je dostupna za adsorpciju poznata je i kao specifična površina. Veće čestice adsorbata imaju manju mogućnost smještanja u pore adsorbensa, stoga je adsorpcija manjih čestica općenito bolja od adsorpcije većih čestica.^[7]

V. Priroda adsorbata

Adsorbat mora biti što manje topljiv za bolji proces adsorpcije, jer ako je topljiv postoji vrlo jaka veza između otopljene tvari i otapala i adsorpcija je slabija. Funkcionalne grupe na adsorbatu imaju također utjecaj na proces adsorpcije.^[2]

2.3 VRSTE ADSORPCIJE

2.3.1 KEMIJSKA ADSORPCIJA ILI KEMISORPCIJA

Karakteristike kemisorpcije:

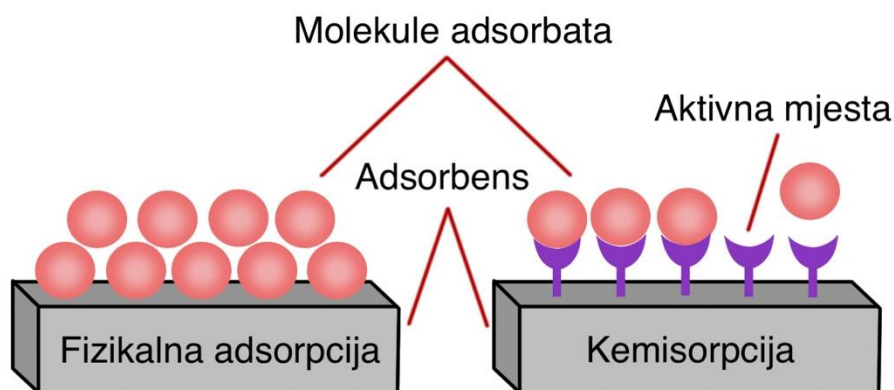
- U ovoj vrsti adsorpcije adsorbat se veže na adsorbens stvarajući kemijske veze
- Više je specifična u usporedbi s ostalim vrstama adsorpcije
- Nastale veze mogu biti kovalentne ili ionske prirode
- Prilikom stvaranja kemijskih veza oslobađa se velika količina topline ($20\text{--}100\text{ kcal mol}^{-1}$) – egzoterman proces
- Ireverzibilan proces zbog nastajanja kovalentnih veza na površni krutine koje je vrlo teško raskinuti
- Pogoduju joj visoke temperature i visoki tlakovi
- Velika površina adsorbensa ukazuje na veliki broj aktivnih mjesta za vezanje molekula, te je adsorpcija veća
- Na površini adsorbensa stvara se monomolekularni sloj adsorbirane tvari^[8]
- Vremenski vrlo spora, može trajati satima ili danima^[2]

2.3.2 FIZIKALNA ADSORPCIJA ILI FIZISORPCIJA

Karakteristike fizikalne adsorpcije:

- Molekule adsorbata se vežu na adsorbens pomoću Van der Waalsovih (Londonovih) privlačnih sila
- Nije toliko specifična kao kemisorpcija, ovisi o prirodi plina. Lako topljivi plinovi će se lakše adsorbirati
- Koncentracija molekula adsorbata je veća uz površinu čvrste tvari, te zbog djelovanja slabih Van der Waalsovih privlačnih sila toplina koja se oslobađa je mnogo manja u odnosu na kemisorpciju i iznosi približno 5 kcal mol^{-1} – egzoterman proces
- Fizikalna adsorpcija je reverzibilna jer se adsorbirani plin vrlo lako može ukloniti sa adsorbensa promjenom tlaka i temperature zbog slabih privlačnih sila
- Pogoduju joj niske temperature i visoki tlakovi jer pri višim tlakovima dolazi do smanjenja volumena plina, te se više plina adsorbira

- Pri višim temperaturama adsorpcija se usporava. Naime, Van der Waalsove privlačne sile tvore vezu jakosti u rasponu od 0.4 – 4 kJ/mol, što je ekvivalentno s nekoliko stotih dijelova eV ($1 \text{ kJ/mol} = 0,010364 \text{ eV}$). Dakle, temperaturni ekvivalent za 1 eV otprilike je jednak 11500 K, te iz toga proizlazi da će energija toplinskog gibanja na temperaturi od nekoliko stotina kelvina biti jednaka ili veća od energije vezanja spomenutim silama, što usporava adsorpciju.
- Veća površina povećava broj aktivnih mjesta, te je adsorpcija uspješnija
- Na površini adsorbensa stvara se višemolekularni sloj adsorbirane tvari^[8]
- Vremenski je vrlo brza – 10^{-8} sekundi^[2]



Slika 2.5 Prikaz višemolekularnog sloja nastalog fizikalnom adsorpcijom (lijevo) i monomolekularnog sloja nastalog kemisorpcijom (desno).^[9]

2.3.3 IONSKA ILI ELEKTROSTATSKA ADSORPCIJA

- Ova vrsta adsorpcije nastaje uslijed elektrostatskih privlačenja iona
- Tvari koje sudjeluju o ovom tipu adsorpcije nazivaju se ionski izmjenjivači, te se oni ponašaju kao adsorbensi
- Brzina ionske adsorpcije ovisi o veličini iona i veličini naboja – što su ioni manji oni će brže adsorbirati, a što je naboj veći ion se bolje privlači.^[2]

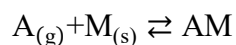
2.4 ADSORPCIJSKE IZOTERME

Uvijek postoji ravnoteža između slobodnih molekula u plinovitoj fazi i adsorbiranih vrsta (molekula ili atoma) koje su vezane na površinu krutine kad god je plin sa njom u kontaktu. Ravnoteža ovisi o određenim uvjetima, kao što je slučaj sa svim kemijskim ravnotežama:

- I. Relativna stabilnost plinovite faze i adsorbiranih vrsta
- II. Temperatura sustava (i plina i površine, iako su one obično iste)
- III. Tlak plina iznad površine adsorbensa.

Uobičajeno je koristiti izraz površinske pokrivenosti (θ) kada se govori o adsorpcijskim izotermama, gdje je najveća površinska pokrivenost određenog adsorbata na danoj površini uvijek definirana kao $\theta_{\max}=1$. Površinska pokrivenost (θ) može se povećati povećanjem tlaka plina.^[10]

Adsorpcijsku ravnotežu možemo prikazati:

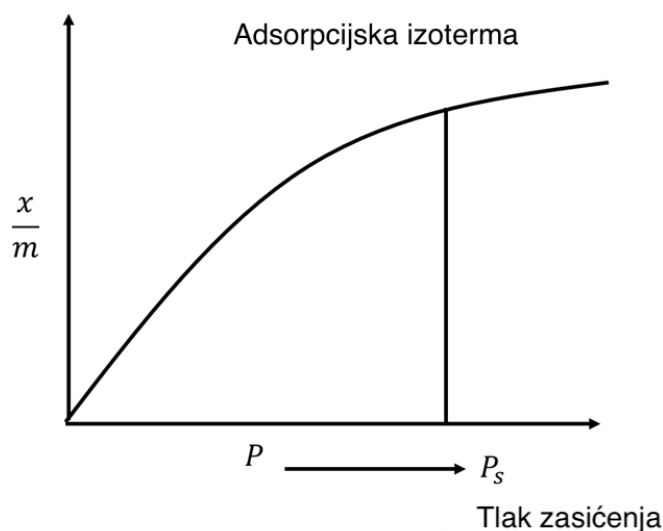


pri čemu su:

$A_{(g)}$ – neadsorbirane molekule plina iznad adsorbensa

$M_{(s)}$ – slobodna aktivna mjesta na adsorbensu

AM – adsorbirane molekule plina na površini adsorbensa.^[11]



Slika 2.6 Grafički prikaz osnovne adsorpcijske izoterme.^[12]

Grafički prikaz na slici 2.6 pokazuje da brzina adsorpcije raste do tlaka zasićenja (P_s) gdje znatno usporava. To se događa jer postoji ograničena količina površine, odnosno aktivnih mjesta dostupnih za adsorpciju, a budući da su dostupna mjesta već zauzeta povećanje tlaka nema utjecaja i brzina adsorpcije ne raste.^[12]

2.4.1 FREUNDLICOVA IZOTERMA

Prema Freundlichovoj adsorpcijskoj izotermi (slika 2.6), količina plina koja se adsorbira po jedinici mase krutog adsorbensa varira ovisno o tome kako se tlak u sustavu mijenja pri određenoj temperaturi. Ova adsorpcijska izoterma se može prikazati sljedećom jednačbom:

$$\frac{x}{m} = k \cdot P^{\frac{1}{n}} \quad \text{uz uvjet } n > 1$$

Gdje je:

x – masa adsorbirane tvari na površini adsorbensa, g

m – masa adsorbensa, g

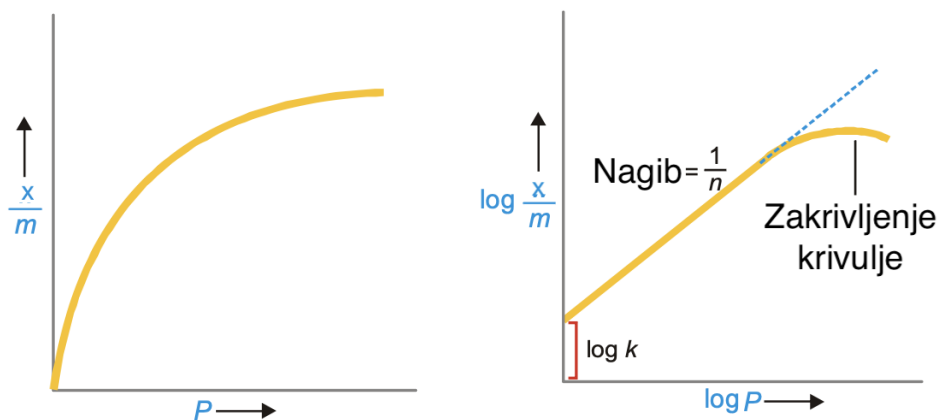
P – tlak, Pa

k, n – konstante specifične za adsorbens na određenom tlaku i temperaturi.

Logaritmiranjem gornje jednačbe dobivamo linearni oblik Freundlichove izoterme:

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log P$$

pri čemu su $\log k$ odsječak na y osi, a $\frac{1}{n}$ nagib krivulje. Grafički prikazi se mogu napraviti sa obje navedene jednačbe.^[12]



Slika 2.7 Grafički prikazi Freundlichove adsorpcijske izoterme^[8]

Ponašanje adsorpcije može se samo ugrubo objasniti Freundlichovom izotermom. Odnosno može se koristiti u ograničenom rasponu tlaka budući da vrijednost $\frac{x}{m}$ može biti u rasponu od 0 do 1.

- Kada je $\frac{1}{n} = 0$, vrijednost omjera mase adsorbirane tvari i mase adsorbensa ($\frac{x}{m}$) je konstantna i adsorpcija ne ovisi o tlaku.
- U drugom slučaju kada je vrijednost $\frac{1}{n} = 1$ i $\frac{x}{m} = kP$, adsorpcija je direktno proporcionalna tlaku.

Oba navedena slučaja proizlaze iz eksperimentalnih podataka. Eksperimentalne izoterme uvijek približavaju zasićenju pri visokom tlaku. Freundlichova izoterma ne funkcionira pri visokom tlaku jer ne može objasniti ovo opažanje.^[12] Pri visokim tlakovima dolazi do zakrivljenja krivulje što se može vidjeti na grafičkom prikazu (slika 2.7).

2.4.2 LANGMUIROVA IZOTERMA

Freundlichovu izotermu slijedi Langmuirova adsorpcijska izoterma. Langmuir se bavio istraživanjem adsorpcijskih procesa i dolazi do pretpostavke da svaka krutina (adsorbens) na svojoj površini ima ograničeni broj aktivnih mjesta na koje je adsorbat može vezati.^[2]

Langmuirova izoterma se temelji na sljedećim pretpostavkama:

- Adsorpcija se zaustavlja nakon nastanka monosloja
- Sva aktivna mjesta su ekvivalentna
- Zauzimanje susjednih mjesta na površini adsorbensa nema nikakvog utjecaja na sposobnost molekule da se adsorbira na određenom mjestu (nema interakcija između adsorbiranih molekula).^[11]
- Postojanje ravnoteže između adsorpcije i desorpcije. Odnosno adsorpcija na aktivno mjesto se događa kada je to mjesto prazno ili kada se određena molekula desorbira sa tog mjesta^[2]

Na temelju ovih pretpostavki Langmuir postavlja jednadžbu:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N(1 - \theta)$$

Ova jednadžba opisuje brzinu adsorpcije.

Pri čemu je brzina promjene pokrivenosti površine ($\frac{d\theta}{dt}$), zbog adsorpcije proporcionalna parcijalnom tlaku (p) adsorbata i broju slobodnih mjesta $N(1 - \theta)$, gdje N predstavlja ukupni broj mjesta. Zbog desorpcije brzina promjene pokrivenosti površine proporcionalna je broju adsorbiranih vrsta, $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N\theta$$

Ova jednadžba opisuje brzinu desorpcije.

Prema Langmuirskoj pretpostavci postoji ravnoteža između adsorpcije i desorpcije, to jest procesi adsorpcije i desorpcije u ravnoteži su jednaki (suma adsorpcije i desorpcije jednaka je nuli):

$$k_a p N(1 - \theta) - k_d N\theta = 0$$

Rješavanjem ove jednadžbe za površinsku pokrivenost (θ) dobiva se Langmuirova adsorpcijska izoterma:

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \alpha = \frac{k_a}{k_d}$$

Gdje su:

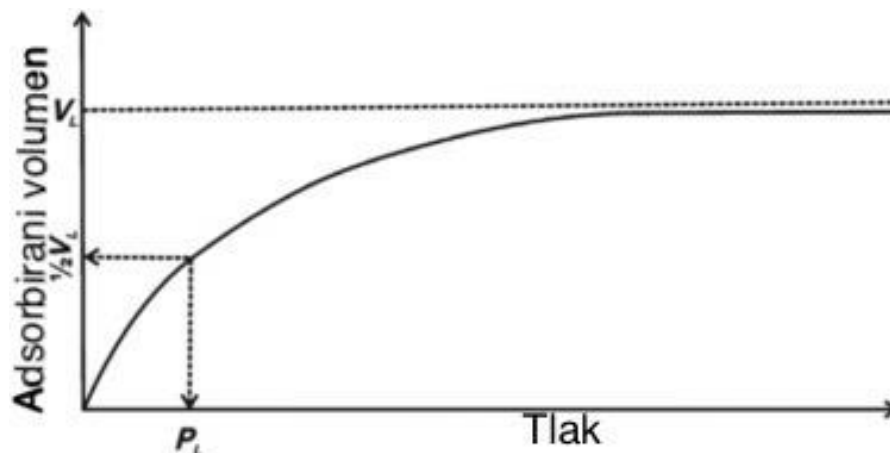
θ - broj zaposjednutih mjesta

p – tlak, Pa

α - adsorpcijski koeficijent

k_a – konstanta brzine adsorpcije

k_d – konstanta brzine desorpcije^[11]

Slika 2.8 Grafički prikaz Langmuirove izoterme.^[13]

Iz grafičkog prikaza (slika 2.8) se može uočiti kako se adsorpcija događa do određenog volumena V_L . Drugim riječima iznad tog volumena nema slobodnih aktivnih mjesta na adsorbensu, te se adsorbat nema gdje vezati i nastaje monosloj adsorbirane tvari. Langmuirova adsorpcijska izoterma vrijedi pri niskim tlakovima, dok pri visokim tlakovima se ne može upotrijebiti.^[8]

2.4.3 B.E.T. IZOTERMA

Stephen Brunauer, Paul Emmett i Edward Teller 1938. godine uspostavljaju teoriju višeslojevite adsorpcije. Naime, oni su pretpostavili da fizikalna adsorpcija dovodi do stvaranja višeslojeva adsorbirane tvari na adsorbensu.^[12] Njihova teorija se temelji na tome da početni adsorbirani sloj može poslužiti kao supstrat za daljnju adsorpciju umjesto zaustavljanja adsorpcije.^[11]

Na monosloju koji nastaje adsorpcijom privlačne sile između adsorbensa i adsorbiranih molekula nisu zasićene i zbog toga može doći do daljnje adsorpcije na već nastali monosloj. Također, dolazi se do saznanja da je energija adsorpcije analogna kondenzaciji, a energija desorpcije je analogna isparavanju. Brunauer, Emmett i Teller zadržavaju Langmuirovu pretpostavku o ravnoteži adsorpcije i desorpcije.^[2]

B.E.T. izoterma glasi:

$$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad z = \frac{p}{p^*}$$

Gdje su:

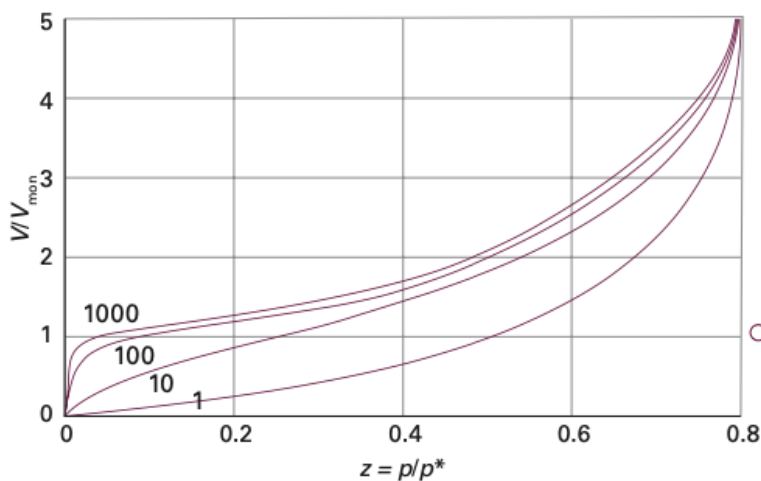
V – ukupni volumen, m^3

V_{mono} – volumen monomolekularnog sloja, m^3

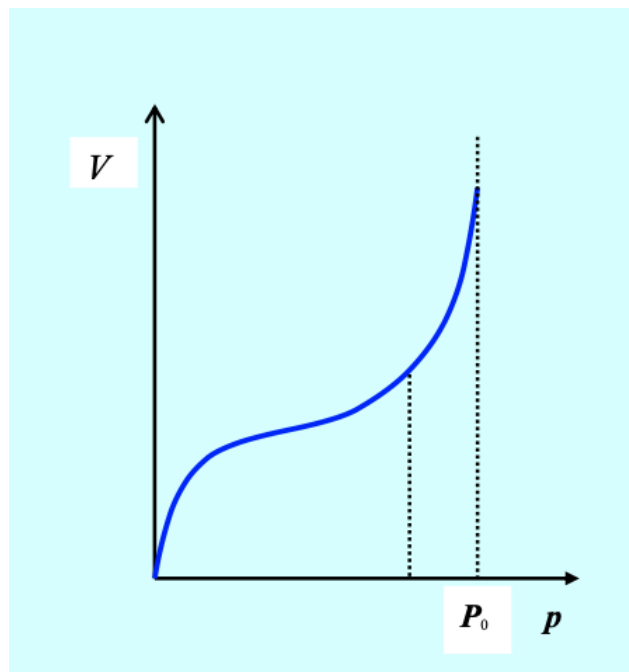
p^* - tlak pare iznad zadnjeg adsorbiranog sloja, Pa

p – tlak, Pa^[11]

c – konstanta koja sadržava energiju isparavanja, ali i konstante brzine adsorpcije i desorpcije^[2]



Slika 2.9 Grafički prikaz B.E.T. izoterme za različite vrijednosti konstante c .^[11]



Slika 2.10 Grafički prikaz B.E.T. adsorpcijske izoterme.^[2]

Na grafičkom prikazu (slika 2.10) vidljivo je da pri tlaku zasićenja (P_0) adsorpcija postiže svoj maksimum. Tlak zasićenja (P_0) je zapravo tlak p^* u B.E.T. jednadžbi.^[2]

Iako se B.E.T. izoterma često koristi u industriji za određivanje površina čvrstih tvari, ona nije ispravna pri svim tlakovima.^[11]

3. PREGLEDNI DIO

3.1 KVALITETA I UPORABA VODE

Voda, zbog svojih svojstava otapala i sposobnosti prijenosa tvari, u sebi sadrži razne nečistoće koje narušavaju njenu kvalitetu. Prirodne pojave i ljudsko djelovanje može utjecati na kvalitetu vode;

- **Prirodne pojave** na kvalitetu vode mogu utjecati ovisno o kontaktu vode sa česticama, tvarima i nečistoćama u tlu. Također, zagađenje vode se može desiti zbog ugrađivanja suspendiranih krutih tvari (na primjer čestica tla) ili otopljenih krutih tvari (ioni koji potječu od otapanja stijena). Kada je riječ o prirodnim pojavama zaštita i sastav tla imaju veliki utjecaj na kvalitetu vode.
- **Djelovanje ljudi** očituje se ispuštanjem komunalnih ili industrijskih otpadnih voda, te primjena gnojiva ili brojnih pesticida koji se upijaju u tlo. Navedeni postupci dovode do uvođenja brojnih spojeva u vodu, što utječe na njenu kvalitetu.

Voda ima broje primjene u:

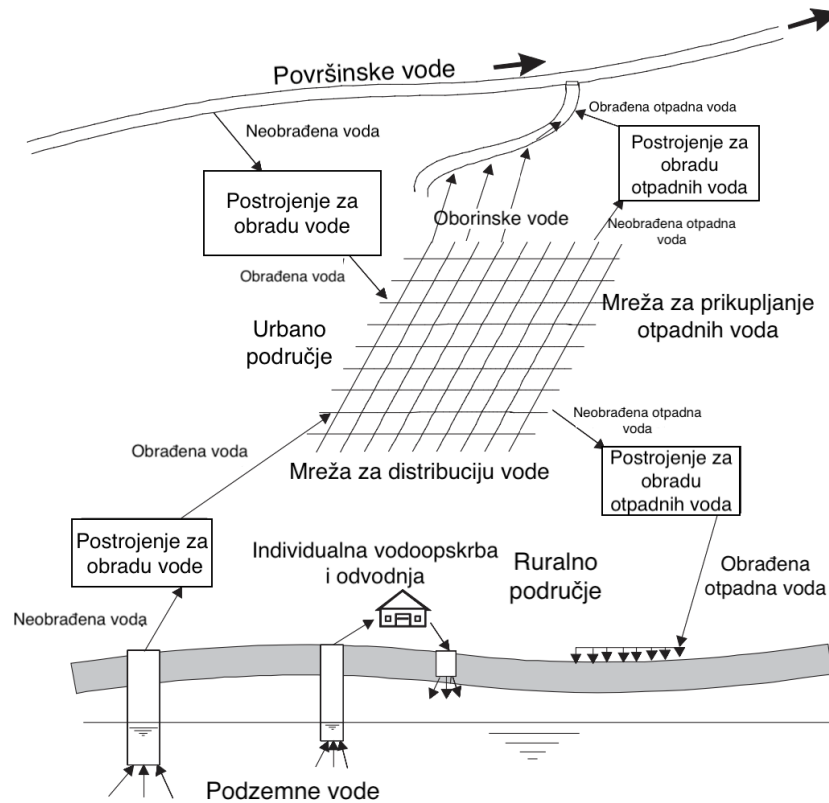
- kućanstvima
- industriji
- navodnjavanju
- opskrbi životinja
- očuvanju vodenog svijeta
- proizvodnja električne energije
- razrjeđivanje i transport otpada
- uzgoj vodenih vrsta

Primjena vode u kućanstvima i industriji su najviše povezane sa terminom obrade vode, jer zahtijevaju određene zahtjeve kvalitete. S druge strane, manje zahtjevne namjene su jednostavno razrjeđivanje i transport otpada, koji nemaju posebne zahtjeve za kvalitetom. U tablici 3.1 dan je pregled zahtjeva koje određene vode trebaju ispunjavati.^[14]

Tablica 3.1 Zahtjevi kvalitete voda

Opća uporaba vode	Zahtjevi kvalitete
Kućanstva	<ul style="list-style-type: none"> - bez kemijskih tvari štetnih za zdravlje - bez mikroorganizama štetnih za zdravlje <ul style="list-style-type: none"> - niska tvrdoća - bez okusa, mirisa, boje
Industrija	<ul style="list-style-type: none"> - bez kemijskih tvari štetnih za zdravlje - bez mikroorganizama štetnih za zdravlje <ul style="list-style-type: none"> - bez okusa, mirisa, boje - niska tvrdoća i agresivnost
Navodnjavanje	<ul style="list-style-type: none"> - bez kemijskih tvari štetnih za zdravlje - bez mikroorganizama štetnih za zdravlje <ul style="list-style-type: none"> - manji salinitet
Opskrba životinja	<ul style="list-style-type: none"> - bez kemijskih tvari štetnih za zdravlje - bez mikroorganizama štetnih za zdravlje
Očuvanje vodenog svijeta	<ul style="list-style-type: none"> - u skladu s ekološkim zahtjevima vrsta koje treba očuvati
Proizvodnja električne energije	<ul style="list-style-type: none"> - niska agresivnost - niska tvrdoća
Razrjeđivanje i transport otpada	-
Uzgoj vodenih vrsta	<ul style="list-style-type: none"> - bez kemijskih tvari štetnih za zdravlje životinja i ljudi - bez mikroorganizama štetnih za zdravlje životinja i ljudi <ul style="list-style-type: none"> - potreba za nutrijentima

Unutarnji ciklusi vode obuhvaćaju vodu u tekućem stanju, ali ima modificirana svojstva kao rezultat upotrebe. Slika 3.1 prikazuje primjer tipičnih pravaca korištenja vode koji se sastoje od ciklusa. U tim ciklusima se kvaliteta vode mijenja u svakoj fazi njenog putovanja. Upravljanje ovim unutarnjim ciklusima bitna je uloga u inženjerstvu zaštite okoliša, a uključuje planiranje, projektiranje, izgradnju i kontrolu radova potrebnih za održavanje željene kvalitete vode u funkciji njene namjene. ^[14]



Slika 3.1 Putevi primjene vode i njena obrada.^[14]

- **Neobrađena voda** – voda se crpi iz rijeka, jezera ili podzemnih voda i ima određenu kvalitetu.
- **Obrađena voda** – nakon crpljenja, voda se obrađuje kako bi bila u skladu sa zahtjevima određene uporabe (naprimjer javna ili industrijska vodoopskrba).
- **Neobrađena otpadna voda** – Nakon upotrebe, dolazi do novih promjena u kvaliteti vode i postaje tekući otpad.
- **Obrađena otpadna voda** – S ciljem uklanjanja glavnih zagađivača, otpadna voda se pročišćava prije nego što se ispusti u određeni put primjene. Obrada otpadnih voda je odgovorna za novu promjenu kvalitete vode.
- **Oborinske vode** – sadrže neke zagađivače, te se sakupljaju u sustavima za oborinske vode.^[14]

3.2 NAJUČESTALIJI ZAGAĐIVAČI VODA

Danas u svijetu postoje mnogi zagađivači koji se međusobno razlikuju po fizikalno-kemijskim svojstvima. Naime, određeni zagađivači mogu sadržavati kemikalije koje su zbog ljudskog djelovanja završile u okolišu, ali i tvari koje su nastale u tlu zbog nekih prirodnih pojava. Takvi raznolikost zagađivača predstavlja izazove za procese adsorpcije. Ioni teških metala, polumetali, pesticidi, biocidi, različiti farmaceutici i organski spojevi su najrelevantniji zagađivači voda. Navedeni zagađivači mogu biti od velike opasnosti za ljudska bića, ali i ostali živi svijet. Također, navedeni spojevi spadaju u primarne zagađivače zbog svojih velikih količina u okolišu, te sakupljanju u ljudskim organizmima i toksičnom djelovanju.^[15]

3.2.1 TEŠKI METALI

Teški metali se najčešće nalaze u industrijskim otpadnim vodama. Zbog svojih toksičnih i bionerazgradivih svojstava ioni teških metala predstavljaju veliki problem za okoliš. Prioritetnim zagađivačima smatraju se živa, olovo, kadmij, cink, arsen, nikal, krom, bakar, aluminij i kobalt zbog svoje toksičnosti. Njihova toksičnost je posljedica stvaranja različitih spojeva sa staničnim komponentama koje sadrže sumpor, kisik ili dušik što dovodi do modifikacije proteinskih struktura u organizmu. Industrijske vode koje sadrže teške metale nužno je pročistiti. Teški metali se iz vode mogu ukloniti procesom ionske izmjene, reverzne osmoze i adsorpcije kao alternativne metode.

Adsorpcija se pokazala kao vrlo dobra metoda uklanjanja teških metala iz voda zbog ekonomičnosti i niske cijene procesa. Niska cijena, jednostavnost i manji zahtjevi sustava za upravljanje su samo neki od razloga zašto je adsorpcija dobra u uklanjanju teških metala iz voda. Kao adsorbensi za uklanjanje teških metala najčešće se koriste zeoliti, aktivni ugljen, industrijski nusprodukti, poljoprivredni otpad, biomasa i različiti polimerni materijali.^[15,16]

3.2.2 BOJE

Boje i pigmenti su zagađivači koje primarno stvara industrija. Procjenjuje se da se oko 7,1 tona boja proizvede godišnje pa iz tog razloga boje i pigmente možemo naći i u vodi. Boje koje se najčešće koriste u industriji su derivati azo bojila, antrakinona, sumpora, indigoida, trifenilmetila i ftalocijanina. Ovi spojevi se mogu klasificirati u kisele, bazične, disperzne i reaktivne. Pigmenti i boje kao i teški metali mogu biti vrlo toksični, mutageni i kancerogeni za

žive organizme. Proces adsorpcije pokazao se učinkovit u uklanjanju boja i pigmenata iz vode. Adsorpcija bojila ovisi o svojstvima boja i pigmenata, odnosno o njihovoj molekularnoj strukturi to jest broju, tipu i položaju supstituenata u makromolekuli bojila, ali također ovisi o odabranom adsorbensu.^[15,17]

3.2.3 FARMACEUTICI

Farmaceutski proizvodi postali su neophodan dio života. Postoje studije koje su pokazale kako prisutnost farmaceutika u vodi može izazvati negativne zdravstvene učinke kod ljudi, ali i životinja. Antibiotici, analgetici, aspirini i hormoni su samo neki od najzastupljenijih farmaceutika u svijetu. Takvi spojevi apsorbiraju se u ljudska i životinjska tkiva i putem fekalija dopijevaju u vodu, a posljedično i u postrojenja za pročišćavanje vode. Nezbrinuta kanalizacijska i otpadna voda glavni su izvori farmaceutskih proizvoda koji se nalaze u površinskim vodama i pitkoj vodi. Stoga je važno razmotriti i karakterizirati učinkovitost uklanjanja lijekova tijekom procesa obrade otpadnih voda i pitke vode. Farmaceutski proizvodi su otkriveni u gradskim otpadnim vodama, površinskim vodama, vodi za piće i u podzemnim vodama, a zbog njihove niske biorazgradivosti i visoke hidrofilnosti teško se uklanjaju iz voda. Mnoga istraživanja su pokazala da postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda ne mogu u potpunosti ukloniti farmaceutike iz vode. Zbog prethodno navedenih razloga i vrlo velike uporabe farmaceutskih proizvoda lijekovi se smatraju najznačajnijim zagađivačima voda i općenito okoliša. Proces adsorpcije se pokazuje kao jedan od najučinkovitijih procesa za pročišćavanje voda od farmaceutskih proizvoda. Kao adsorbensi za adsorpciju farmaceutika se koriste aktivni ugljen, gline i biougljen. Na aktivni ugljen se brže vežu hidrofobni nego hidrofilni farmaceutici. Adsorpcija farmaceutika na aktivni ugljen često rezultira visokom učinkovitošću i visokim kapacitetom uklanjanja, a da se pritom ne stvaraju drugi toksični spojevi.^[18]

3.2.4 FLUORIDI

Jedan od ozbiljnijih problema u svijetu je kontaminacija podzemnih voda fluorom (to jest ionima F⁻). Svjetska zdravstvena organizacija svrstala je fluor kao jedan od zagađivača vode koji uz arsen i nitrata može izazvati ozbiljne zdravstvene probleme. Fluoridi su rasprostranjeni i u prirodi, točnije u geološkom okruženju. Upravo zbog prisutnosti fluora u stijinama, tijekom geoloških procesa dolazi do otpadanja stijena u podzemne vode i na taj način se fluor prenosi u

vodu. Također, fluorid u okoliš može doći putem industrijskih otpadnih voda. Industrije koje su sklone otpuštanju fluorida u vode su industrije stakla i keramike, opeke i željeza, proizvodnju poluvodiča, talionice aluminija i slične. Fluor može biti vrlo štetan za ljude što ovisi o njegovoj koncentraciji i trajanju unosa u organizam. Osteoporoza, artritis, rak, neplodnost, Alzheimerov sindrom i poremećaji štitnjače su samo neki od problema koje pretjerano unošenje fluorida u organizam može izazvati. Dakle, potrebno je ukloniti fluor iz voda. Postoje mnoge metode kojima se fluor može ukloniti iz vode kao što su ionska izmjena i reverzna osmoza, a najrašireniji je proces adsorpcije. Kao najbolji adsorbensi za ovaj proces koristi se aktivirani aluminijev oksid, modificirani aktivirani aluminijev oksid, aktivni ugljen, poljoprivredni otpad, te industrijski otpad. ^[19]

3.2.5 ARSEN

Arsen se nalazi u tlu, a kao zagađivač voda postaje prirodnim reakcijama, biološkom aktivnošću, geokemijskim reakcijama, vulkanskim emisijama i ljudskim djelovanjem. Prirodnim putem erozija i ispiranje tla pridonose otpuštanju arsena u otopljenom ili suspendiranom obliku u oceane. Većina problema zagađenja voda koje izaziva arsen posljedica su prirodnih procesa. Međutim, brojne rudarske aktivnosti, izgaranje fosilnih goriva i uporaba arsenskih pesticida stvaraju dodatne utjecaje arsena na okoliš. Arsen je vrlo toksičan za živi svijet, pa tako dugotrajna izloženost arsenu putem vode za piće može uzorkovati rak kože, pluća, mokraćnog mjehura i bubrega, kao i promjene pigmenata na koži. Proces koji se koristi za uklanjanje arsena iz vode imaju brojna ograničenja, te nekoliko nedostataka. Adsorpcija metalnih iona na ugljenu je složenija od adsorpcije organskih molekula jer ionski naboji utječu na kinetiku uklanjanja iona iz otopine. Zapravo, vrlo je teško pronaći pogodni adsorbens za adsorpciju arsena. Stoga, je potrebno prilagoditi određene adsorbense za ovaj proces. Primjerice, tijekom provedbe adsorpcije arsena i antimona iz otopina za elektrorafinaciju bakra uporabom aktivnog ugljena, arsen se adsorbirao na aktivni ugljen impregniran srebrom i bakrom. Također kombinacija granuliranog aktivnog ugljena i vune od ugljičnog čelika adsorbirala je arsen iz vode. ^[20]

3.2.6 ZAGAĐIVAČI U NASTAJANJU

Posljednjih godina, napredak u analitičkim tehnologijama i tehnikama omogućio je otkrivanje prisutnosti vrlo niskih koncentracija nekoliko kemikalija u podzemnim i otpadnim vodama. Ovi zagađivači u nastajanju nisu rutinski kontrolirani pri analizi vode, a svrstavaju se kao sintetske ili prirodne tvari. Uglavnom dolaze iz otpadnih komunalnih, poljoprivrednih i industrijskih voda. Ovi zagađivači uključuju steroidne hormone, proizvode za osobnu njegu, pesticide, ugljikovodike i nusprodukte dezinfekcije, te mogu izazvati vrlo štetne posljedice za živi svijet. Ometani rad endokrinog sustava je samo jedan od problema koji se može javiti zbog utjecaja ovih zagađivača. Proces poput kloriranja, ozonizacije, ionske izmjene i sličnih nisu učinkoviti za uklanjanje ovih spojeva iz vode. Adsorpcija je istražena za uklanjanje ovih spojeva, a kao adsorbensi koriste se zeoliti, aktivni ugljen, gline i neki polimerni spojevi.^[15]

3.3 PRIMJENA ADSORPCIJE U PROČIŠĆAVANJU VODA

Proces adsorpcije vrlo je važan u procesima pročišćavanja vode za piće i otpadnih voda, ali se koristi i za pročišćavanje podzemnih voda i bazenskih voda, te se može naći kao jedan od stupnjeva u brojnim metodama koje se koriste za obradu voda. Pritom, najvažniji adsorbens koji se koristi u tim metodama je aktivni ugljen. Također, mogu se primjenjivati ostali adsorbensi što ovisi o vrsti zagađivača (adsorbata) i tipu vode.^[3]

3.3.1 PROČIŠĆAVANJE PITKE VODE

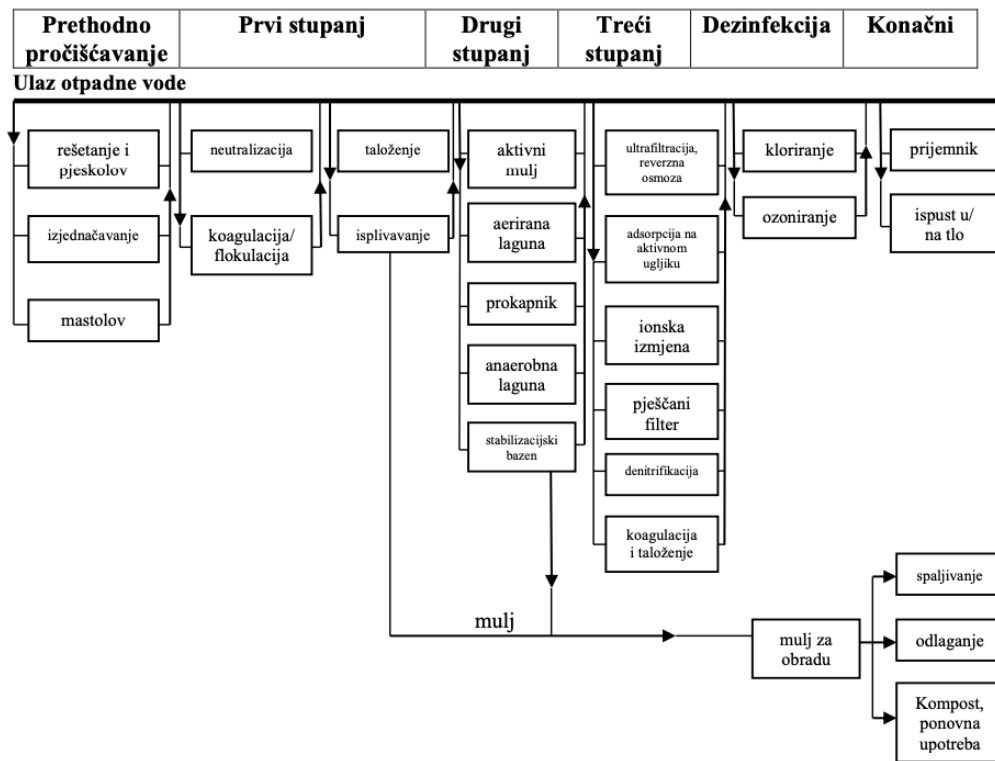
Adsorpcija sa aktivnim ugljenom kao adsorbensom koristi se u obradi vode za piće, primarno za uklanjanje organskih otopljenih tvari u vodi. Taj postupak se provodi gotovo skoro sto godina. Kada se adsorpcija na aktivni ugljen počela koristiti za pročišćavanje voda, spojevi koji su davali okus i miris vodi bili su ciljane otopljene tvari koje bi se uklanjale iz vode, dok se kasnije primjena aktivnog ugljena pokazala učinkovitom za uklanjanje širokog spektra organskih zagađivača, kao što su fenoli, ugljikovodici, pesticidi, farmaceutici, teški metali i tako dalje. Zbog smanjene selektivnosti aktivnog ugljena iz vode se može ukloniti prirodna organska tvar (*natural organic matter, NOM*), što dovodi do gubitka kapaciteta za mikroonečišćivače. Prirodna organska tvar je prisutna u svim sirovim vodama, te se uvijek adsorbira za organskim zagađivačima, a mjeri se kao otopljeni organski ugljik (*dissolved organic carbon, DOC*). Koncentracije DOC-a u sirovim vodama su u rasponu mg/L, dok koncentracije organskih

zagađivača su u rasponu ng/L ili µg/L. Međutim, uklanjanje prirodne organske tvari iz vode ima pozitivan učinak, a to je sprječavanje nastajanja nusprodukta dezinfekcije. Odnosno, prirodna organska tvar ima predispozicije za stvaranje nusprodukta dezinfekcije, pa se njenim uklanjanjem može smanjiti stvaranje tih spojeva koji su štetni za ljudskih organizam. Praškasti aktivni ugljen (PAC) se koristi kao adsorbens u suspenzijskim reaktorima s mehaničkim miješanjem (*slurry reactor*), dok se granulirani aktivni ugljen (GAC) koristi u adsorberima sa fiksnim slojem (*fixed-bed adsorbers*).^[3]

3.3.2 PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Pri pročišćavanju otpadnih voda potrebno je definirati četiri stupnja obrade otpadne vode (slika 3.2):

- I. **Prethodno pročišćavanje** obuhvaća uklanjanje grubih čvrstih tvari i pijeska. Odnosno, do uklanjanja dolazi fizičkim postupkom uz pomoć sita ili rešetki koji mogu biti statična ili rotirajuća. Materijal većih dimenzija od razmaka između šipki se uklanja iz vode. Uklanjanje pijeska se vrši uz pomoć pijeskolova, a mehanizam obuhvaća da zrnca pijeska sedimentiraju na dno, dok otopljene organske ili anorganske tvari zaostaju u vodi.
- II. **Prvi stupanj pročišćavanja** uklanja taložne suspendirane tvari i plutajuće krutine. Nakon prolaska kroz jedinicu za prethodnu obradu voda još sadržava sitne suspendirane tvari koje se mogu ukloniti jedinicama za taloženje. Tvari koje talože prelaze u mulj, a tvari koje isplivaju na površinu vode uklanjaju se različitim postupcima. Ovdje spadaju fizikalni i kemijski procesi.
- III. **Drugi stupanj pročišćavanja** se koristi za uklanjanje otopljenih organskih tvari koje nisu uklonjene prethodnim postupcima, te organskih tvari koje su zaostale suspendirane u vodi zbog težeg taloženja. Uključuje procese koji spadaju u biološku obradu, te se uklanjaju organske tvari uz pomoć mikroorganizama anaerobno i aerobno.^[14]
- IV. **Treći stupanj pročišćavanja** smanjuje koncentraciju fosfora i/ili dušika, mikrobioloških i drugih zagađivača.^[21]



Slika 3.2 Prikaz cijelog tehnološkog procesa obrade otpadnih voda. [21]

Mehaničko i biološko (primarno i sekundarno) pročišćavanje su uključeni u proces obrade otpadnih voda. Također, vrlo je bitan i treći stupanj obrade vode jer se u njemu uklanjaju tvari koje uzrokuju eutrofikaciju jezera i rijeka, odnosno pod utjecajem različitih tvari dolazi do povećanog rasta algi, smanjuje se količina kisika u vodi i dolazi do izumiranja životinjskih vrsta. Adsorpcija se koristi za uklanjanje fosfata iz otpadne vode pri čemu se fosfati vežu na željezov hidroksid ili aluminijev oksid. Proces adsorpcije je vrlo dobar za uklanjanje fosfata iz vode jer omogućuje njegovo recikliranje, a reciklirani fosfati se mogu koristiti za proizvodnju gnojiva. Posljednjih godina cilj je usmjeren na uklanjanje mikroonečišćivača. Adsorpcija na aktivni ugljen se smatra vrlo dobrim dodatnim procesom obrade otpadnih voda jer aktivni ugljen vrlo dobro adsorbira organske tvari što je pokazatelj da se koristi i kod obrade vode za piće. Uz adsorpciju koriste se i membranski i oksidacijski procesi. [3]

Pročišćavanjem industrijskih otpadnih voda, procesi adsorpcije također su zanimljiva alternativa, posebno za uklanjanje i recikliranje organskih tvari. Aktivni ugljen se koristi kao adsorbens ako je glavni cilj ukloniti organske zagađivače iz vode. Međutim, ako je cilj i recikliranje organskih tvari iz otpadnih voda, mogu se koristiti alternativni adsorbensi kao na primjer polimerni adsorbensi koji omogućavaju lakšu desorpciju adsorbata primjenom različitih otapala.^[3]

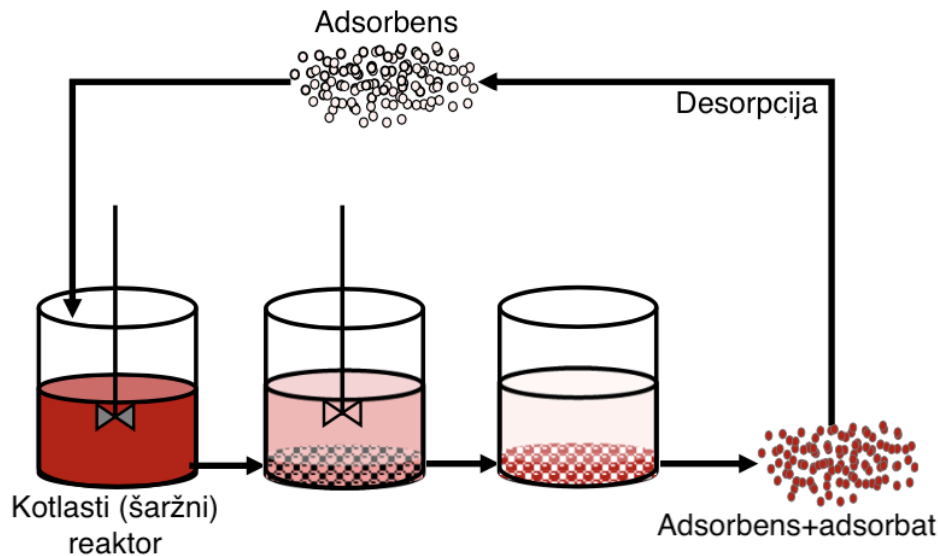
3.3.3 ADSORPCIJA KAO UČINKOVIT PROCES U OBRADI VODA

Posljednjih nekoliko godina, količina pitke vode u svijetu se smanjila zbog povećane zagađenosti voda za piće, ali i otpadnih voda u okolišu. Procjenjuje se da trećina svjetskog stanovništva može ostati bez čiste pitke vode. Onečišćenja voda može biti posljedica ljudskog djelovanja, ali isto tako i djelovanja nekih prirodnih procesa. Danas postoje brojne tehnologije i metode za obradu voda, ali svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke. Konkretno, kao promjenjiva metoda za pročišćavanje voda pokazala se adsorpcija. Upravo zbog jednostavne izvedbe samog procesa, niskih energijskih zahtjeva, fleksibilnosti i isplativosti ova metoda se može smatrati vrlo dobrom. Vrsta adsorbensa, svojstva vode i zagađivača koje treba ukloniti, radni uvjeti, konfiguracija procesa, regeneracija adsorbensa i odlaganje otpada su samo neki od ekonomskih i tehničkih čimbenika procesa adsorpcije.

Adsorpcija, umjesto u filterima s aktivnim ugljenom, se može provoditi i u reaktorima koji mogu biti šaržni, odnosno kotlasti (*batch reactor*) ili kontinuirani (*flow reactor*) i nude različite mogućnosti.

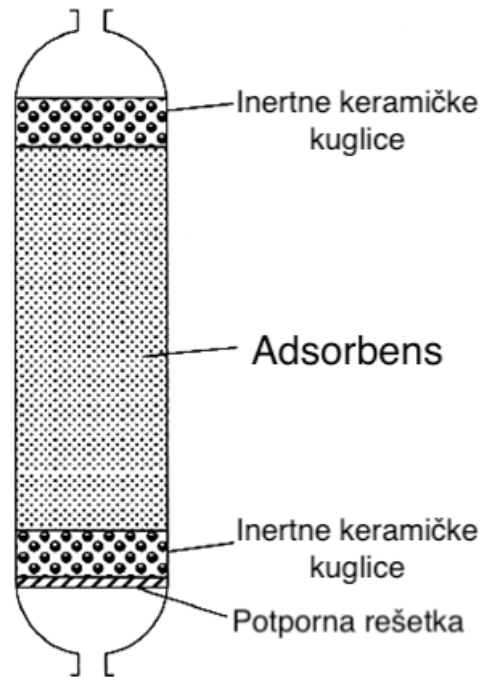
Šaržni reaktori mogu biti od velike koristi pri određivanju maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta, brzine adsorpcije, te termodinamičkih parametara, odnosno analizu interakcija između adsorbata i adsorbensa.^[15] Proces adsorpcije u kotlastom reaktoru se odvija u zatvorenom sustavu koji sadrži optimalnu količinu adsorbensa, koji je u kontaktu s unaprijed određenim volumenom vode koja sadrži adsorbate, odnosno zagađivače. Smjesa unutar reaktora se miješa miješalicom kako bi se potaknula bolja adsorpcija zagađivača na adsorbens uz kontrolirani pH. Nakon procesa, odvajanje otopine od adsorbensa se vrši centrifugiranjem, sedimentacijom ili filtracijom. U industrijskim postrojenjima mogu se naći višestruki sustavi kotlastih reaktora i

velika količina adsorbensa zbog velikih količina voda koje se obrađuju. Posljedica šaržnog procesa adsorpcije su visokokvalitetno reciklirane otpadne vode. Također, ovaj proces može biti vrlo isplativ ako se koriste jeftini adsorbensi koji imaju mogućnost regeneracije.^[7]



Slika 3.3 Adsorpcija unutar kotlastog reaktora.^[7]

Osim kotlastog reaktora, za obradu voda koriste se i kolone sa pakiranim slojem (*packed-bed column*) koje mogu obraditi veću količinu vode u kratkom vremenu, što je prednost u usporedbi sa kotlastim reaktorom. Prije provođenja adsorpcije u ovakvom sustavu potrebno je konfigurirati proces na način provođenja adsorpcijskih testova u napunjenim kolonama. Adsorpcijski testovi obuhvaćaju izračunavanje relativnih parametara kao što su vrijeme zasićenja, parametri prijenosa mase i kapacitet adsorpcije u sloju. Provođenje konfiguracije je bitno jer one omogućuje određivanje maksimalne učinkovitosti adsorbensa i prepoznavanje najbolje dinamike rada. Bitno je naglasiti kako kontinuirani adsorpcijski procesi, poput ovog, podrazumijevaju da je vrijeme kontakta adsorbata i adsorbensa manje od vremena potrebnog da dođe do adsorpcijske ravnoteže. Stoga je učinkovitost uklanjanja zagađivača iz vode kontinuiranim procesima adsorpcije mnogo manja nego kod šaržnih procesa.^[15]



Slika 3.4 Prikaz kolone sa pakiranim slojem.^[22]

Nadalje, mogućnost korištenja brojnih adsorbensa je velika prednost adsorpcije jer svaki adsorbens ima određena svojstva u adsorbiranju različitih nečistoća. Naime, aktivni ugljen ima najveću primjenu u adsorpciji iz tekuće faze i prevladava kao glavni komercijalni adsorbens za uklanjanje nečistoća iz vode. U novije vrijeme, osim aktivnog ugljena, postoje brojni sintetski adsorbensi koje uspješno uklanjaju različite zagađivače iz vode. Velika količina studija provedenih o adsorpciji onečišćujućih tvari u vodi uglavnom je usmjerena na analizu jednokomponentnih otopina, to jest otopina koje sadržavaju jednu vrstu adsorbata, odnosno nečistoća. Međutim, danas se nastoji sve više primjenjivati višekomponentna adsorpcija koja je bitna za dizajn, optimizaciju i rad sustava za obradu industrijskih otpadnih i podzemnih voda. Istodobna adsorpcija nekoliko adsorbata može kombinirati učinak dviju ili više tvari ili učinke bez interakcija ovisno o vrsti adsorbensa, te o broju, vrsti i koncentraciji adsorbata (zagađivača). Na učinkovitost adsorbensa može utjecati prisutnost nekoliko onečišćujućih tvari u istoj otopini.^[15]

Tablica 3.2 Prikaz različitih adsorbensa koji se koriste za obradu i pročišćavanje vode.

- sa znakom „+“ su označeni oni adsorbati koje određeni adsorbens može adsorbirati, a sa znakom „-“ one koje ne može

Adsorbens	Teški metali	Polumetali	Halogeni	Boje	Farmaceutici	Toksini	Radionuklidi	Organski zagađivači
Aluminijev oksid (Al₂O₃)	+	+	+	+	+	+	-	-
Aktivni ugljen	+	+	+	+	+	+	+	+
Biološki materijali	+	+	+	+	-	-	-	+
Koštani ugljen (Bone char)	+	+	+	+	+	+	+	+
Gline	+	+	+	+	+	+	-	+
Polimerni kompoziti	+	+	+	+	+	-	+	+
Adsorbensi na bazi grafena	+	+	+	+	+	+	+	+
Jeftini adsorbensi*	+	+	+	+	+	-	+	+
Nano adsorbensi	+	+	+	+	+	+	+	+
Polimerni materijali	+	+	+	+	+	+	+	+

*Biomase, poljoprivredni i industrijski otpad, te nusprodukti

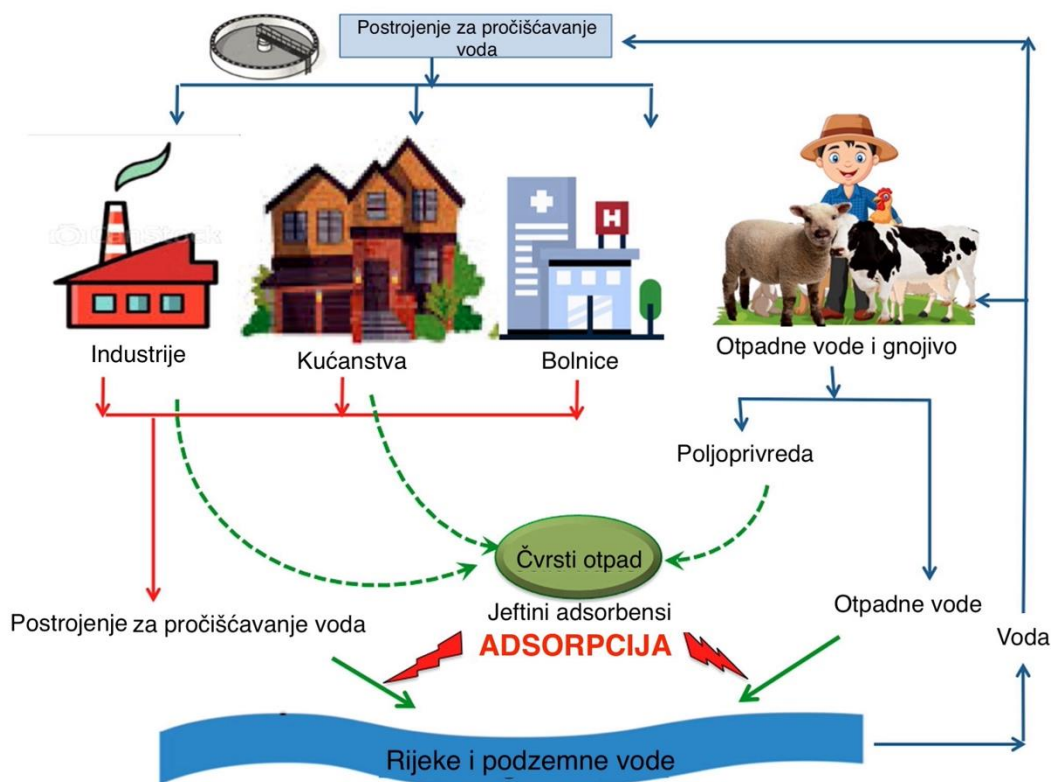
Višekomponentni sustavi imaju vrlo složena fizikalno-kemijska svojstva, pa to stvara nove izazove za tehnologije obrade voda, uključujući i proces adsorpcije.^[15]

Adsorpcija ima vrlo široko polje primjene za pročišćavanje i obradu voda. Ovisno o vrsti voda, postoje različita zagađenja što za rezultat ima korištenje određenih adsorbensa.

Tablica 3.3 Prikaz najkorištenijih adsorbensa i ciljeva pri obradi određenih tipova voda.^[3]

Polje primjene	Cilj	Adsorbens
Voda za piće	Uklanjanje:	
	• otopljenih organskih tvari	Aktivni ugljen
	• organskih mikroonečišivača	Aktivni ugljen
	• arsena i drugih toksina	Aluminijev oksid, željezov hidroksid
Gradske otpadne vode	Uklanjanje:	
	• fosfata	Aluminijev oksid, željezov hidroksid
	• mikroonečišivača	Aktivni ugljen
Industrijske otpadne vode	Uklanjanje ili recikliranje određenih kemikalija	Aktivni ugljen, polimerni adsorbensi
Bazenske vode	Uklanjanje organskih tvari	Aktivni ugljen
Podzemne vode	Uklanjanje organskih tvari	Aktivni ugljen
Akvarijske vode	Uklanjanje organskih tvari	Aktivni ugljen

Osim navedenih adsorbensa postoje mnogi drugi adsorbensi čija se primjena još istražuje, a može se istaknuti primjena zeolita.



Slika 3.5 Prikaz uloge adsorpcije u obradi različitih vrsta voda.^[23]

Dakle, postoje mnoge primjene adsorpcije u tehnologijama koje se koriste za zaštitu okoliša, a mnoge metode se trenutno razvijaju. Nadalje, adsorpcija zbog svoje jednostavnosti se može koristiti za različite potrebe:

- uklanjanje vode iz organskih otapala
- uklanjanje organskih tvari iz vode
- regulacija okusa i mirisa u pročišćavanju voda
- uklanjanje radona, sumporovodika i drugih spojeva sumpora iz plinskih tokova
- uklanjanje teških metala u glinenim barijerama
- obnavljanje otapala
- obnavljanje hlapljivih organskih spojeva iz plinskih tokova i podzemnih voda
- uklanjanje dušika i fosfora iz otpadnih voda, odnosno uklanjanje i obnavljanje hranjivih tvari
- uklanjanje vode iz plinskih tokova koji sadržavaju kisele plinove

Kontrola stakleničkih plinova (CO,CH₄,N₂O), također je u području primjene adsorpcije kao i obrada klorofluorouglijika koji oštećuju ozonski omotač. Za adsorpciju klorofluorouglijika koriste se aktivni ugljen i hidrofobni zeoliti.^[24]

3.3.4 PREDNOSTI I NEDOSTACI ADSORPCIJE U OBRADI VODA

Adsorpcija, kao i svaki proces ima svoje prednosti i nedostatke. Prednosti i nedostaci adsorpcije su navedeni u tablicama 3.4 i 3.5.

Tablica 3.4 Prednosti procesa adsorpcije.

Prednosti adsorpcije	<ul style="list-style-type: none"> • Tehnološki jednostavan proces koji je prilagodljiv mnogim formatima obrade • Jeftin proces • Jednostavno održavanje i postavljanje procesa • Mogućnost za automatiziranje procesa • Široki raspon komercijalnih adsorbensa • Široki raspon ciljanih zagađivača • Visoko učinkoviti proces s brzom kinetikom • Odlična kvaliteta obrađene vode • Primjena aktivnog ugljena koji ima vrlo veliku moć adsorpcije • Vrlo visoka moć uklanjanja zagađivača • omogućava uklanjanje organskih tvari • mogućnost obnove nekih adsorbensa^[24,25]
----------------------	---

Tablica 3.5 Nedostaci procesa adsorpcije.

<p>Nedostaci adsorpcije</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorbensi poput aktivnog ugljena su vrlo skupi • Niska selektivnost procesa • Primjena određenih adsorbensa ovisi o vrsti adsorbata(nečistoća) • Potreba za više od jednog adsorbensa • Brzo zasićenje površine adsorbensa • Proces regeneracije adsorbensa je vrlo skup i energetska je zahtjevan (aktivni ugljen) • Adsorbensi koji se ne mogu regenerirati postaju otpad • Ekonomski nije isplativ za određene industrije (na primjer industriju papira, tekstila)^[24,25]
-----------------------------	---

3.4 OSTALE METODE PROČIŠĆAVANJA VODA

Ovisno o onečišćenjima koja se nalaze u vodi metode pročišćavanja voda mogu se podijeliti na:

- I. Fizikalne metode
- II. Kemijske metode
- III. Energijski intenzivne metode

U obradi vode sve tri navedene metode mogu se kombinirati ovisno o ciljevima obrade vode. Njihova kombinacija ovisi o različitim faktorima, a neki od njih su:

- Čistoća konačne otpadne vode nakon pročišćavanja
- Fizikalno – kemijska svojstva zagađivača koje je potrebno ukloniti
- Priroda i količina ulazne vode koju je potrebno pročistiti
- Svojstva krutog otpada koji je proizveden obradom vode
- Ukupan trošak obrade vode i trošak skladištenja krutog otpada.^[26]

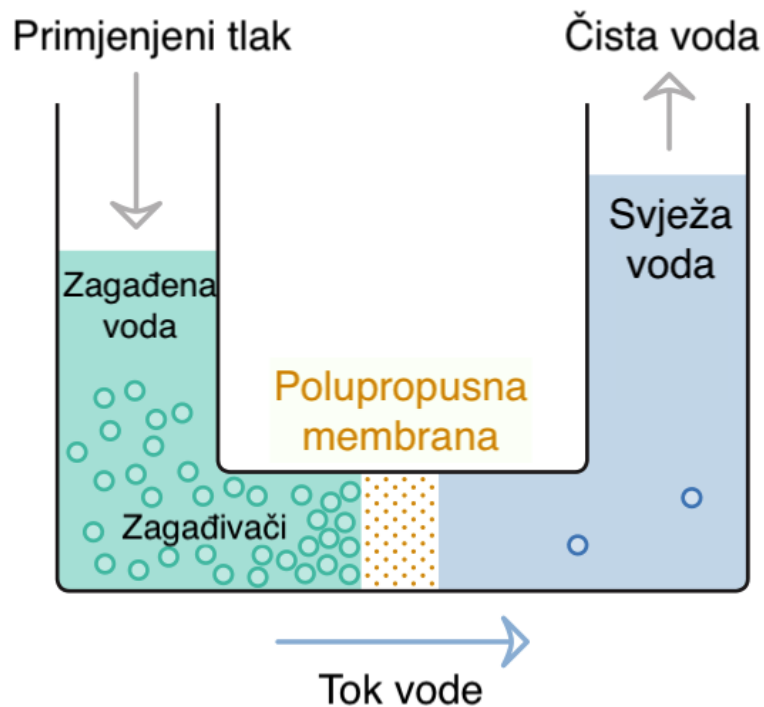
3.4.1 FIZIKALNE METODE

Fizikalne metode pročišćavanja voda obuhvaćaju skup procesa koji se bave tehnikama odvajanja krutina iz tekućine odnosno vode. Dominantnu ulogu u fizikalnim procesima ima filtracija. Slijedeće navedene fizikalne metode su najčešće korištene u pročišćavanju voda.^[26]

I. Reverzna osmoza

Proces osmoze predstavlja proces u kojem se molekule otapala kreću iz područja niže koncentracije u područje više koncentracije kroz polupropusnu membranu, te se tako nastoji smanjiti razlika u koncentraciji između dvije otopine. Određenim atomima i molekulama polupropusna membrana omogućava prolazak, drugim riječima membrana nije propusna za sve atome ili molekule.

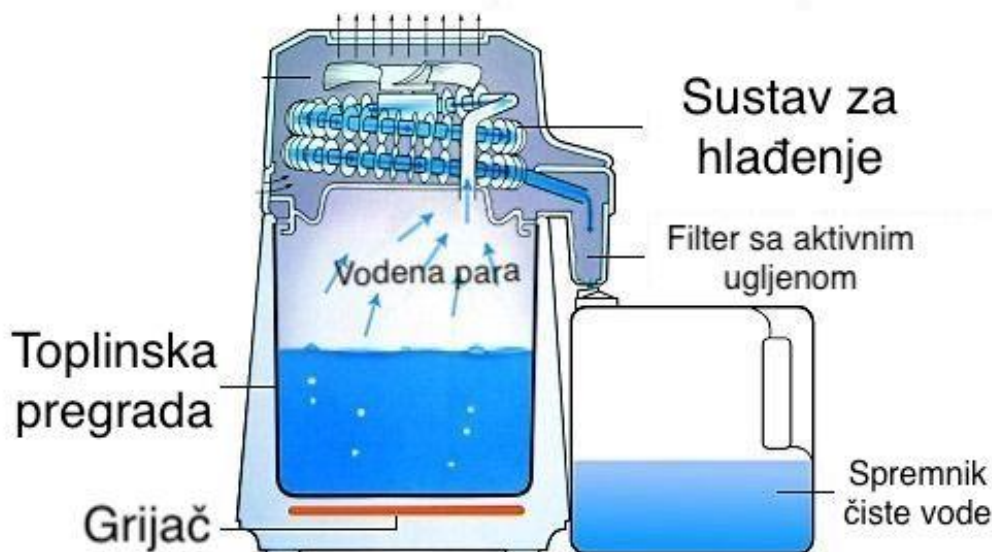
Osmoza se odvija spontano, odnosno nije potrebno uložiti energiju da bi došlo do procesa osmoze. Reverzna osmoza je proces obrnute od regularne osmoze. U procesu reverzne osmoze potrebno je primijeniti određeni tlak koji je veći od osmotskog tlaka da bi se voda „progurala“ kroz polupropusnu membranu. Kada je riječ o pročišćavanju vode reverznom osmozom, polupropusna membrana dopušta prolaz molekulama vode, ali ne i molekulama bakterija, organskih tvari, otopljenih soli.^[27]



Slika 3.6 Prikaz procesa reverzne osmoze.^[27]

II. DESTILACIJA

Destilacija je proces isparavanja i kondenzacije vode uslijed procesa pročišćavanja. Koristi se za uklanjanje otopljenih minerala i soli iz vode.^[26] Proces destilacije obuhvaća zagrijavanje vode u komori za vrenje do temperature vrenja i dolazi do isparavanja vodene pare. Vodena para odlazi do kondenzatora. Minerali, nečistoće i zagađivači koji nisu u mogućnosti prijeći u plinovito stanje zaostaju u komori za vrenje. Vodena para kondenzira uz pomoć sredstva za hlađenje i prelazi u kapljice vode koje se sakupljaju iznad filtera. Sakupljeni kondenzat prolazi kroz filter koji sadržava aktivni ugljen, te se na principu adsorpcije uklanjaju ostali onečišćivači iz kondenzata vode.^[28] Destilacija ima dva velika nedostatka, a to su potreba za velikom količinom energije koja se koristi za zagrijavanje velikih količina vode i ako voda sadržava kemijske zagađivače koji imaju vrelište ispod vrelišta vode doći će do njihovog isparavanja i kondenziranja zajedno sa vodom.^[26]

Slika 3.7 Proces destilacije u pročišćavanju vode.^[29]

III. MIKROFILTRACIJA I ULTRAFILTRACIJA

Mikrofilteri predstavljaju filtere vrlo male veličine koji služe za uklanjanje krutih suspendiranih tvari u vodi, ali i u nekim slučajevima uklanjaju bakterije iz vode. Najčešće su napravljeni od keramičkog ili vlaknastog materijala koji se može lako čistiti. Problem koji se javlja kod mikrofiltera je taj da na mediju filtera mogu rasti određene bakterije koje se nalaze u vodi koja prolazi kroz filter. Taj isti problem se može javiti i kod filtera koji sadržavaju aktivni ugljen. Navedeni problem u većini slučajeva se rješava impregnacijom filtera srebrom. Osim glavnog mikrofiltera, sustavi mogu uključivati i prefiltere koji imaju aktivni ugljen, te jodne smole. Također, mogu se dodati i improvizirani filtri kako bi se smanjilo opterećenje na glavnom filterskom elementu. Mikrofilteri od aktivnog ugljena uklanjaju otopljena prirodna zagađenja ili zagađenja koje je izazvao čovjek. Virusni iz vode se uklanjaju jodiranim mikrofilterima, a ako se koristi u kombinaciji sa mikrofilterom koji sadrži aktivni ugljen tada on uklanja jod iz vode.

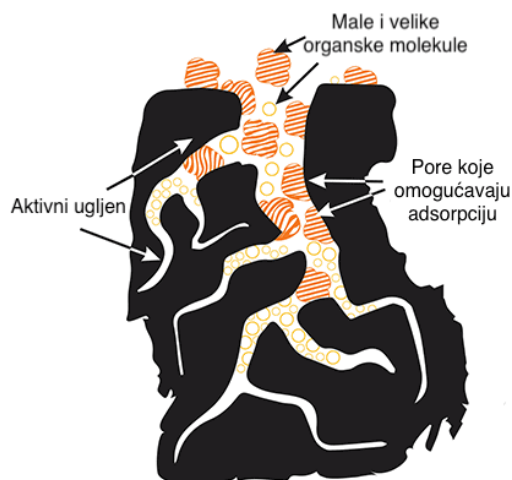
Ultrafiltracijom se iz vode uklanjaju makromolekule i suspendirani materijali. Ultrafiltracija koristi manju razliku tlakova od reverzne osmoze. Kada se u vodi nalaze velike polimerizirane makromolekule ovaj tip filtracije ih uklanja uz pomoć membrane. Kapilarni, pločasti, cjevasti oblici membrana su samo neki od oblika komercijalnih membrana za ultrafiltraciju.

Ovaj postupak je vrlo dobar za recikliranje suspendiranih tvari i makromolekula koje se izdvajaju iz vode. Kod ultrafiltera bitno je obraditi pažnju za vijek trajanja membrane na koji utječu pH, temperatura i različita onečišćenja.^[26]

IV. FILTERI S AKTIVNIM UGLJENOM (*Activated carbon filter, ACF*)

Filteri koji sadržavaju aktivni ugljen pročišćavaju vodu procesom adsorpcije. Aktivni ugljen je vrlo porozan što je posljedica velike aktivne površine za vezanje adsorbata. Ovim filterima iz vode se mogu ukloniti neke kemijske tvari i teški metali. Problem koji se javlja kod ovih filtera su bakterije koje rastu na samom aktivnom ugljenu, ali istraživanja su pokazala da su te bakterije bezopasne.^[26] Također, organski spojevi i/ili klor se mogu ukloniti iz vode ovim filterima. Vrlo je važno ukloniti organske tvari iz vode koja se koristi za piće pa tako uklanjanje huminske i fluvinske kiseline sprječava da klor reagira sa kiselinama i formira trihalometane koji su kancerogeni. Ovim tipom filtracije nije moguće ukloniti svako moguće onečišćenje koje se nalazi u vodi (na primjer natrij, fluoridi, nitrati).

Aktivni ugljen u filterima se može koristiti za uklanjanje klora iz vode uz vrlo malu degradaciju ugljena. Klor se uklanja pri vrlo brzim protocima. Vrlo velika površina je nužna za proces uklanjanja klora, a problem se javlja zbog toga što organska onečišćenja iz vode se vežu na aktivni ugljen i tako mu smanjuju aktivnu površinu pa se klor nema gdje vezati. Upravo zbog tog razloga zamjena filtera je vrlo česta jer njegova sposobnost uklanjanja klora otpada.^[30]



Slika 3.8 Granula aktivnog ugljena.^[30]

Filteri s aktivnim ugljenom se mogu koristiti zajedno sa kemijskim metodama pročišćavanja. Na primjer klor ili jod mogu uništiti određene mikroorganizme u vodi, dok aktivni ugljen u filteru adsorbira određenu kemikaliju. U industriji se koriste filteri sa granuliranim aktivnim ugljenom učinkovite veličine od 0,6 do 0,9 mm za maksimalnu brzinu protoka.^[26]

3.4.2 KEMIJSKE METODE

Kemijske metode obrade vode obuhvaćaju kemijske interakcije kontaminanata iz vode sa kemikalijama koje se koriste u njihovom izdvajanju ili uništavaju i neutraliziraju štetne posljedice koje stvaraju zagađivači. Ove metode se mogu upotrebljavati kao zasebne metode, ali se također mogu upotrebljavati u kombinaciji sa fizikalnim metodama.^[26]

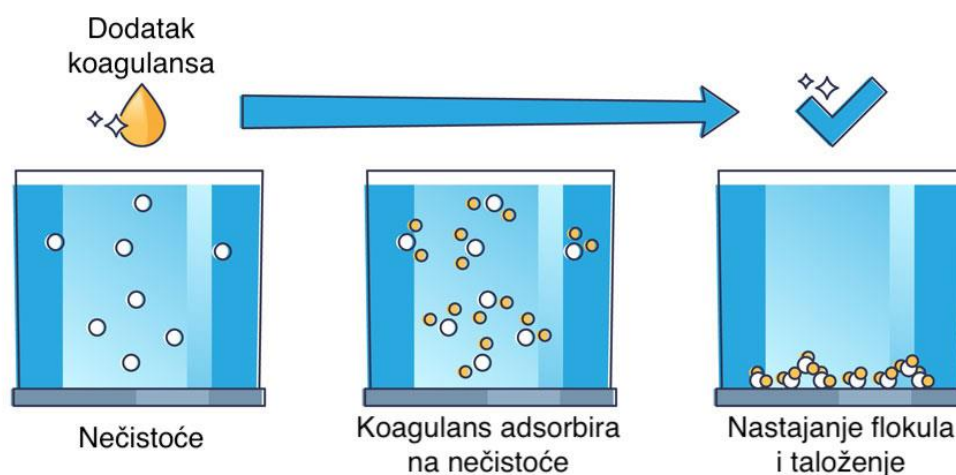
I. KLORIRANJE VODE

Kao primarni dezinficijens koji se koristi za uklanjanje mikroorganizama (virusi, bakterije) iz vode je klor. Kloriranjem vode se ubijaju mikroorganizmi koji mogu uzrokovati različite bolesti, te se zato ova metoda svrstava u metode dezinfekcije vode. Postupak kloriranja se može provesti uvođenjem plinovitog klora u vodu, te otopinom natrijevog hipoklorita ili granula kalcijevog hipoklorita. Također, klor djeluje i kao oksidans i pomažu u uklanjanju ili kemijskoj pretvorbi nekih kemikalija što može dovesti do stvaranja raznih nusprodukta dezinfekcije. Doziranje i vrijeme kontakta klora sa vodom je od velike važnosti jer mogu nastati trihalogenidi koji su vrlo kancerogeni i mogu prouzročiti ozbiljne zdravstvene probleme u ljudskom organizmu. Dopusštena razina klora u vodi je 0,5 mg/L. Kloriranje vode neće biti uspješno ako u vodi postoji velika količina otopljenih čvrstih i suspendiranih tvari jer će doći do sljepljivanja tih tvari na mikroorganizme i tako će priječiti djelovanje klora.^[31] Klor se iz vode miče filterima koji sadržavaju aktivni ugljen, više u poglavlju 3.4.1.

II. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA

Koagulacija je proces spajanja malenih čestica u veće agregate (flokule) na koje se adsorbiraju otopljene organske tvari koje predstavljaju nečistoće u vodi. Proces koagulacije/flokulacije vrlo je istaknut u području pročišćavanja vode za piće i otpadnih voda.^[32] Naime, bitno je istaknuti kako koagulacija i flokulacija nisu isti procesi. Suspendirane čestice se mogu naći u svim vodama. Premda, najmanje čestice (koloidi) su u vodi negativno nabijene i

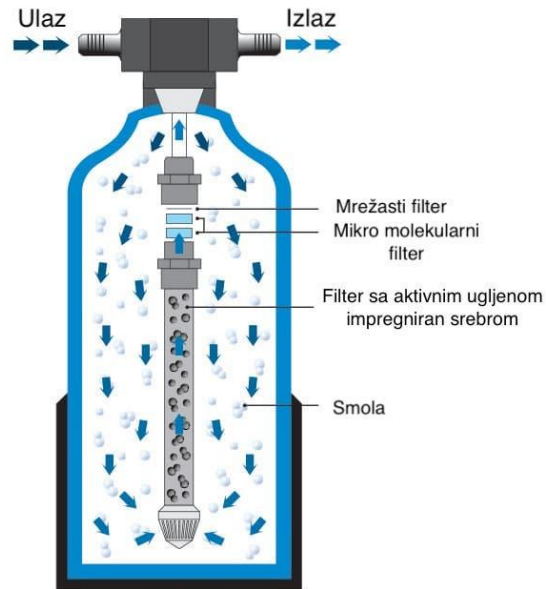
međusobno se odbijaju što je razlog da će biti više suspendirane nego da će se „lijepiti“ jedna na drugu i taložiti. Upravo iz toga razloga koagulacija prethodi flokulaciji. Štoviše, koagulacijom se neutraliziraju naboji na česticama, a flokulacija im omogućuje da se vežu i zajedno talože iz vode. Odnosno, koagulacija i flokulacija ubrzavaju vrijeme taloženja suspendiranih čestica. Najčešći koagulansi koji se koriste za pročišćavanje vode su soli željeza ili aluminija od anorganskih koagulansa, a mogu se koristiti i organski koagulansi (poliamini, poli(dialil dimetil amonijev klorid)).^[33]



Slika 3.9 Prikaz procesa koagulacije/flokulacije.^[33]

III. IONSKA IZMJENA

Procesi omekšavanja i demineralizacije vode izvode se ionskom izmjenom. Također, ionska izmjena služi za uklanjanje ostalih tvari procesima dealkalizacije, denitrifikacije, dezinfekcije i deionizacije. Ovim kemijskim procesom se ioni koji su otopljeni u vodi mijenjaju sa drugim ionima koji imaju slični naboj. Kako je poznato postoje dva tipa iona; negativno i pozitivno nabijeni ioni. Na temelju njihovog naboja ionske zagađivače moguće je ukloniti iz vode. Proces ionske izmjene odvija je između krutine i tekućine, odnosno vode. Krutina najčešće može biti neka polimerna smola ili zeolit, ali se najčešće koriste smole. Ionski zagađivači se vežu na smolu dok ioni sa krutine se otpuštaju u vodu gdje zamjenjuju zagađivače. Upravo iz ovog razloga ionska izmjena spada u proces sorpcije i podsjeća na proces adsorpcije.



Slika 3.10 Prikaz procesa ionske izmjene sa smolom.^[35]

U kationskoj izmjeni tijekom obrade vode kationi iz vode dolaze do površine ionskog izmjenjivača i tamo se zamjenjuju sa pozitivno nabijenim ionima, a najčešće je to natrij. Anionskom izmjenom se mogu ukloniti nitrati, fluoridi, sulfati i arsen. Anionska izmjena obuhvaća zamjenu negativno nabijenih iona između aniona iz vode i aniona iz krutine, obično je to klorid ion. Smole su organske tvari, pa se iz vode uklanjaju procesom adsorpcije na aktivni ugljen što je vidljivo na slici 3.10. Upotreba ionske izmjene je izražena kada se iz vode želi ukloniti prisutnost zagađivača koji su prisutni u vrlo malim koncentracijama.^[34,35]

IV. TRETIRANJE VODE JODOM ILI SREBROM

JOD se koristi kao dezinficijens u procesu pročišćavanja vode. Kao i klor koristi se za uklanjanje različitih mikroorganizama koji mogu uzrokovati zdravstvene probleme kod ljudi. Jod se obično koristi u dozama od 8 ppm u desetominutnom kontaktu sa vodom.

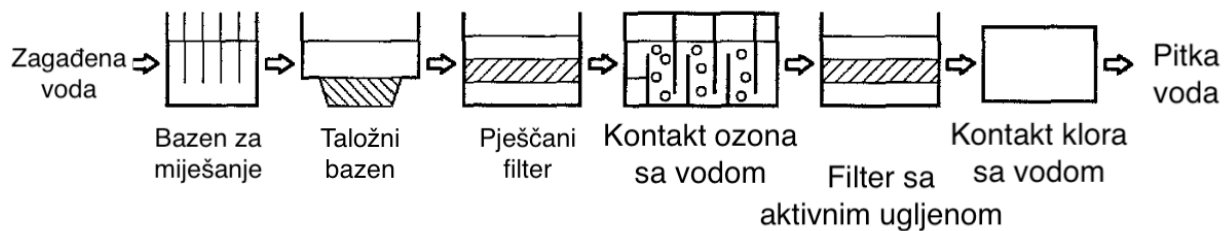
SREBRO je također učinkovito za uklanjanje bakterija i ostalih mikroorganizama iz vode. Srebro se najčešće koristi u obliku srebrovih soli, odnosno srebrova nitrata (AgNO_3), koloidne suspenzije ili sloja čistog srebra. Srebro se u otopinu može dodati i procesom elektrolize. Najveća upotreba srebra u procesima pročišćavanja voda je u filterima s aktivnim ugljenom gdje sprječava sakupljanje različitih bakterija i mikroorganizama.^[26]

3.4.3 ENERGIJSKI INTENZIVNE METODE

Energijski intenzivne metode se primjenjuju kao metode za sterilizaciju vode, čime se osigurava visoka kvaliteta pitke vode. Također, ove metode se mogu upotrijebiti za obradu otpada ili mulja koji nastaje pri obradi vode. Međutim, ove metode se koriste za pročišćavanje vode za piće i uključuju elektrokemijske tehnike u tom procesu. [26]

I. OZON

Zbog svog oksidacijskom djelovanja ozon ima veliku primjenu u obradi vode. Glavni učinci djelovanja ozona su obezbojenje vode, te uklanjanje nepoželjnih okusa i mirisa u vodi. Također, razgradnja organskih tvari i dezinfekcija su posljedice primjene ozona u pročišćavanju voda. Mehanizam reakcije ozona sa tvarima koje se žele ukloniti iz vode je vrlo složen, a uključuje izravnu reakciju molekularnog ozona i neizravnu reakciju hidroksidnih radikala koji su nastali procesom autorazgradnje ozona.

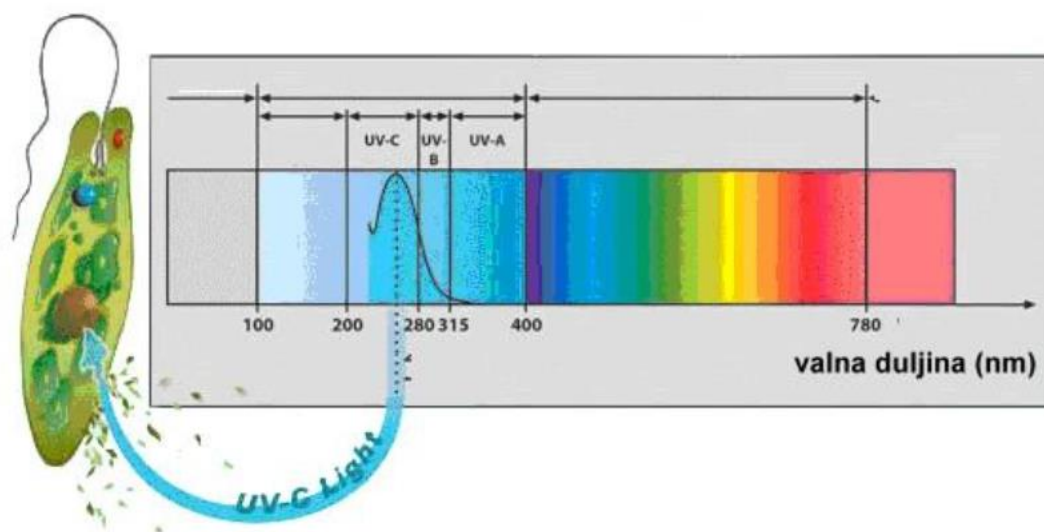


Slika 3.11 Proces pročišćavanja vode uporabom ozona. [36]

Kao što je već spomenuto otopljene tvari poput različitih mirisnih spojeva, pesticida i organskih spojeva mogu doći u kontakt sa klorom i stvarati trihalometane. Trihalometani se uklanjaju procesom ozonizacije i adsorpcije na aktivni ugljen. Ozon se u kontakt sa onečišćenom vodom dovodi u reaktoru tako da se uvodi kroz dno reaktora, te dolazi do otapanja ozona u vodi. Kada se ozon otopio dolazi do reakcije ozona sa nečistoćama u vodi. Omjer ozona koji je prešao u tekuću fazu i ukupnog volumena ozona koji se uveo u reaktor naziva se učinkovitost adsorpcije ozona, te je pokazatelj za procjenu učinka procesa. [36]

II. ULTRALJUBIČASTO ZRAČENJE

Ultraljubičasto zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 10 do 400 nm, te se koristi u procesima obrada voda. UV zračenje se koristi za uništavanje mikroorganizama u vodi. Problem kod ove metode je taj što neki mikroorganizmi nisu osjetljivi na djelovanje UV zraka. Drugi problem je taj što šteta nanosena UV zračenjem mikroorganizmima se može poništiti ako se voda izloži vidljivom svjetlu, te je taj proces poznat pod nazivom fotoreaktivacija.^[26] Za provođenje ovog tipa dezinfekcije koriste se kvarcne lampe. Najviše se koriste zrake valne duljine od 200 – 295 nm (UV-C) jer pri tim valnim duljinama se uništava velika količina bakterija i ostalih mikroorganizama. Zbog fotoreaktivacije ova metoda se kombinira sa drugim metodama dezinfekcije kao na primjer sa kloriranjem vode.^[37]



Slika 3.12 Prikaz spektra zračenja koje se koristi za dezinfekciju vode.^[37]

4. REZULTATI I RASPRAVA

U vodi se mogu pronaći brojni zagađivači koji se mogu ukloniti procesom adsorpcije. U tablici 4.1 prikazani su određena zagađenja (adsorbata), te adsorbensi na koje se ona vežu. Također, prikazana je početna masena koncentracija zagađenja, masena koncentracija adsorbenta, vrijeme adsorpcije i postotak uklonjenog adsorbata.

Tablica 4.1 Uklanjanje različitih zagađivača iz pomoć različitih adsorbensa, te postotak adsorpcije.

Adsorbat	Adsorbens	Početna koncentracija adsorbata	Koncentracija adsorbensa	Vrijeme	Postotak uklonjenog (%) ili Adsorpcijski kapacitet (mg/g)	Referenca
1,8-dikloroktan	Aktivni ugljen	20-80 mg/L	0,2 g/L	72 h	2699 mg/g	[38]
1,8-dikloroktan	Ugljične nanocijevi	20-80 mg/L	0,2 g/L	72 h	2740 mg/g	[38]
Amoksicilin	Aktivni ugljen	100 mg/L	100 mg/L	72 h	228.3 mg/g	[38]
Kofein	Ugljični kserogel	100 mg/L	2,4 g/L	48 h	182.5 mg/g	[38]
Kofein	Kokosova ljuska	500 ng/L	1 mg/L	21 dan	71.3%	[38]
Karbamazepin	Drvo	267 ng/L	10 mg/L	45 min	63%	[38]
Diklofenak	Ugljični kserogel	100 mg/L	2.4 g/L	48 h	80 mg/g	[38]
Fluoksetin	Ugljična smola	500 ng/L	1 mg/L	21 dan	75.8%	[38]

REZULTATI I RASPRAVA

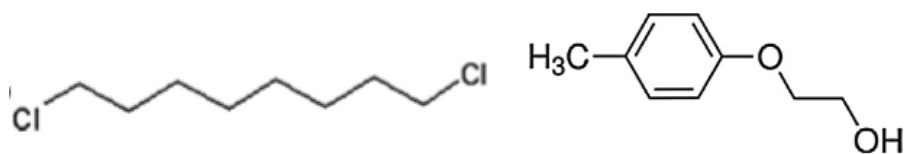
Ibuprofen	C ₁₈ -Mica-4	10 µg/mL	2 g/L	24 h	78%	[38]
Ketoprofen	Aktivni ugljen	2 µg/L	Debljina sloja 8 cm	5 dana	61,4%	[38]
Metil-fenoksi- etanol	Ugljične nanocijevi	20-80 mg/L	0.2 g/L	72 h	97 mg/g	[38]
Paracetamol	Aktivni ugljen	100 mg/L	100 mg/L	500 min	453.4 mg/g	[38]
Salicilna kiselina	C ₁₈ -Mica-4	10 µg/mL	2 g/L	24 h	90%	[38]
Dodecil sulfat	C ₁₈ -Mica-4	10 µg/mL	2 g/L	24 h	100%	[38]
Triklosan	Kokosova ljuska	500 ng/L	1 mg/L	21 dan	99.9%	[38]
Kongo crvenilo	Aktivni ugljen	50 mg/L	1 g/L	5 min	48.70 mg/g	[38]
Eozin Y	Nano čestice kitozana sa polivinil alkoholom	10 mg/L	2 g/L	40 min	52.9 mg/g	[38]
Malahitno zelenilo	Sumporna kiselina tretirana sa piljevinom	250 mg/L	1 g/100 mL	60 min	24.9 mg/g	[38]
Metilensko modrilo	Kora od naranče	100 mg/L	4 g/L	45 min	99.29%	[38]
Kadmij	Ugljični aerogelovi	3 mg/L	10 g/L	48 h	91.30%	[38]
Krom	Aktivni ugljen	30 mg/L	1 g/L	20 min	50%	[38]

Bakar	Ugljični aerogelovi	3 mg/L	10 g/L	48 h	88.8%	[38]
Olovo	Aktivni ugljen	30 mg/L	1 g/L	20 min	83%	[38]
Mangan	Ugljični aerogelovi	3 mg/L	10 g/L	48 h	92.6%	[38]
Živa	Ugljični aerogelovi	3 mg/L	10 g/L	48 h	99.2%	[38]
Nikal	Aktivni ugljen	30 mg/L	1 g/L	20 min	90%	[38]
Nikal	Silika	30 mg/L	1 g/L	20 min	70,3%	[38]
Cink	Ugljični aerogelovi	3 mg/L	10 g/L	48 h	93.6%	[38]

Tablica 4.1 prikazuje različite farmaceutike, boje i teške metale koji se uklanjaju određenim adsorbensima. Naravno, osim navedenih zagađenja postoje brojna druga koja se također uklanjaju adsorpcijom.

Prilikom uklanjanja 1,8-dikloroktana i metil-fenoksi-etanola, svaka otopina koncentracije od 20-80 mg/L dodano je u staklene boce gdje se nalazi 0,2 g/L adsorbensa.

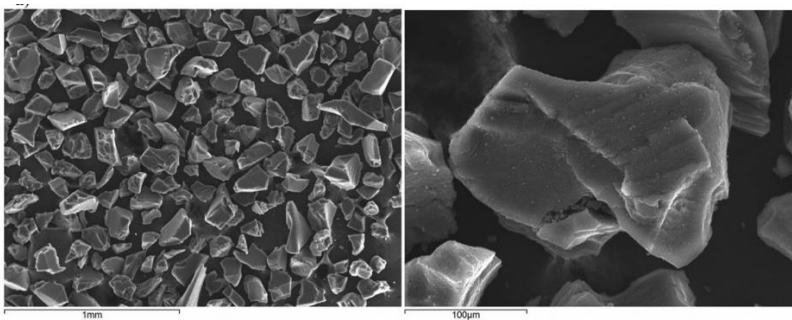
Iz navedenih rezultata može zaključiti kako 1,8-dikloroktan ima veći adsorpcijski kapacitet od metil-fenoksi-etanola jer je više hidrofoban, te pokazuje veći afinitet prema ugljičnim nanocijevima. Kapacitet adsorpcije ugljičnih nanocijevi uvjetovan je strukturom adsorbenata, pa tako kisikov atom u strukturi metil-fenoksi-etanola (slika 4.1) otežava njegovu adsorpciju, te je njegov adsorpcijski kapacitet manji.^[39]



Slika 4.1 Strukture 1,8-dikloroktana (lijevo) i metil-fenoksi-etanola (desno).^[39]

Prilikom uklanjanja zagađivača u nastajanju, točnije amoksicilina i paracetamola stavljeno je 100 mg/L farmaceutika u staklenu bocu gdje se nalazilo 100 mg/L adsorbenta. Uzorci iz boca su uzimani između 5. i 800. minute provođenja reakcije. Tijekom 500 minuta za paracetamol i 800 minuta za amoksicilin postignut je adsorpcijski koeficijent od 95%.^[40] Iz vrijednosti adsorpcijskih kapaciteta za paracetamol i amoksicilin u tablici 4.1, vidljivo je da veći kapacitet ima paracetamol. To se može prepisati veličini molekule paracetamola jer se adsorpcija provodi stvaranjem monosloja onečišćenja na površini aktivnog ugljena. Pokazatelj veličine molekule je njena molekulska masa, koja za paracetamol iznosi 151,16 g mol⁻¹, a za amoksicilin 365,4 g mol⁻¹, te je paracetamol manja molekula i ima veću sposobnost adsorpcije.^[40]

Adsorpcija kofeina i diklofenaka događa se na ugljičnim kserogelovima. Ugljični kserogel pripremljen je polikondenzacijom rezorcinola s formaldehidom (molarni omjer 1:2). Korak geliranja obuhvaća izloženost smjese temperaturi od 85 °C tri dana. Nakon tog perioda gel je tamno crvene boje, a veličina čestica je u rasponu 0,106-0,250 mm. Zatim se gel suši na temperaturama između 60 –150 °C.^[41]



Slika 4.2 Fotografija ugljičnog kserogela dobivena elektronskim pretražnim mikroskopom.^[41]

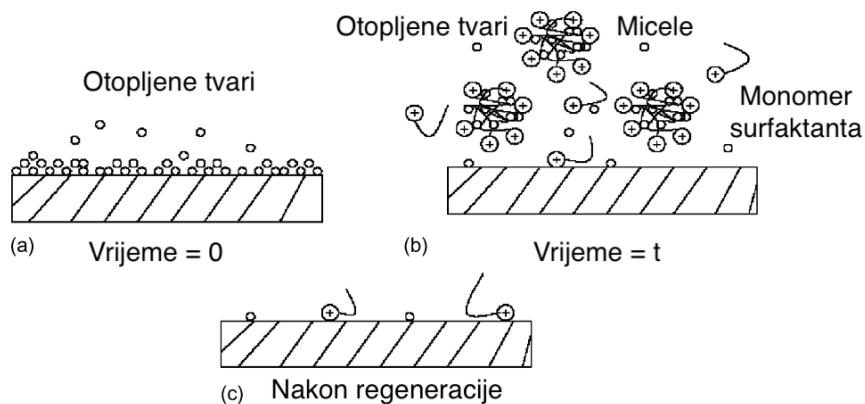
Adsorpcijske ravnoteže mikrozagađivača dobivene su stavljanjem u kontakt otopina kofeina ili diklofenaka početne koncentracije 100 mg/L, sa adsorbensom koncentracije 100 mg/L. Kofein ima veći adsorpcijski koeficijent jer je hidrofilniji više od diklofenaka. Također, ugljični kserogelovi imaju afinitet vezani hidrofilne molekule na svoju površinu.^[41] Kofein se može ukloniti iz vode i alternativnim adsorbensima kao naprimjer kokosovom ljuskom, ali je manje učinkovito što se vidi iz postotka uklonjenog kofeina koji iznosi 71,3% (tablica 4.1.).

Za uklanjanje fluoksetina i triloksana iz vode mogu se također koristiti alternativni adsorbensi. Tako se za uklanjanje fluoksetina koristi ugljična smola, a za uklanjanje triloksana kokosova ljuska. Koriste se baš ti adsorbensi jer su im pore u rasponu veličina sličnom molekuli koja je ciljani zagađivač, te je to važan čimbenik koji određuje adsorpcijski koeficijent određenog adsorbensa.^[42]

Novi adsorbens koji pokazuje vrlo dobre rezultate u uklanjanju nečistoća je C₁₈-Mica-4. Istraživanja su provedena na osamnaest organskih zagađivača, koji se mogu naći u industriji, u proizvodima za osobnu njegu i u farmaceuticima. Prema istraživanjima, ovaj novi materijal može eliminirati od 70 do 100% zagađivača unutar 24 sata koji se nalaze u gradskim, otpadnim, površinskim vodama i pitkoj vodi.^[43]

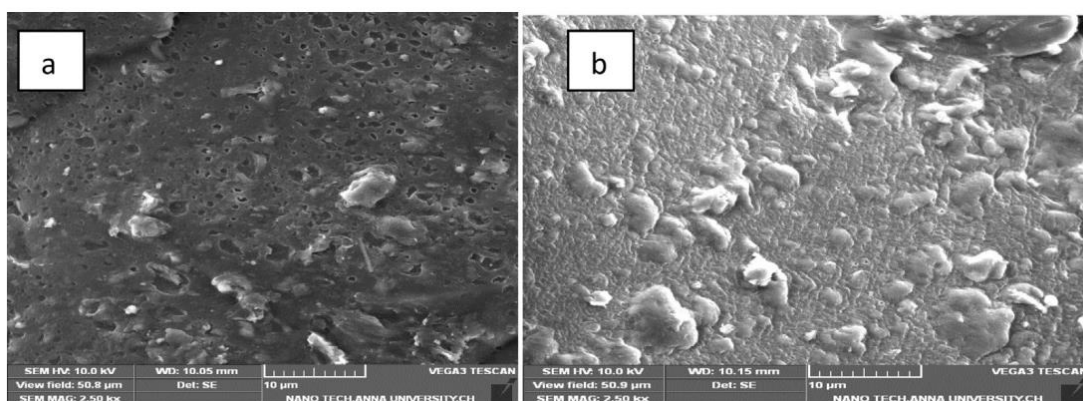
U kontakt je doveden C₁₈-Mica-4 adsorbens s mješavinom odabranih zagađivača; dodecil sulfat, ibuprofen, salicilna kiselina i ostalih kako bi se postigla koncentracija od 10 µg/mL. C₁₈-Mica-4 pokazao se kao izvrsni adsorbens jer ima vrlo dobra strukturalna svojstva, čistoću, te mu možemo kontrolirati sastav. Dodecil sulfat uklonio se čak 100%, dok ibuprofen 78% i salicilna kiselina 90%.^[44]

Uklanjanje kongo crvenila kao boje iz vode provodilo se stavljanjem 50 mg/L kongo crvenila koje je otopljeno u destiliranoj vodi, te je dodan 1 g/L aktivnog ugljena. Adsorpcijski koeficijent raste kako vrijeme miješanja prolazi, pa je uočeno kako je od početne koncentracije 50 mg/L adsorbirano čak 85% kongo crvenila unutar 5 minuta. Poslije provođenja ovog procesa postoji mogućnost regeneracije aktivnog ugljena promjenom pH i uporabom kationskih (cetil piridin klorid) i anionskih (natrijev dodecil sulfat) surfaktanata što je prikazano na slici 4.3.^[45]



Slika 4.3 Shematski prikaz regeneracije aktivnog ugljena pomoću surfaktanta.^[45]

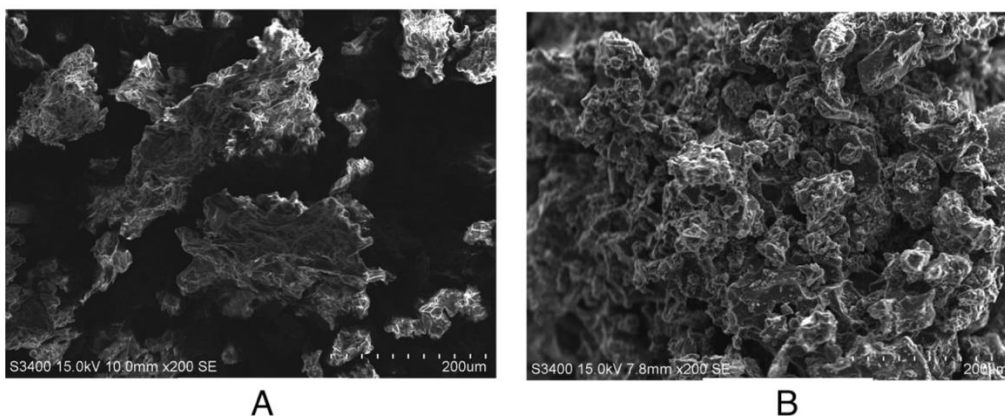
Uklanjanje eozina provodilo se dodatkom 10 mg/L eozina sa 2g/L nanočesticama kitozana u polivinil alkoholu koje predstavljaju adsorbens. Adsorpcijski kapacitet iznosi 52,9 mg/g, a površina nanočestica kitozana u polivinil alkoholu poslije i nakon adsorpcije eozina vidljiva je na slici 4.4.^[46] Naime, postojanje nano adsorbensa olakšava proces adsorpcije, te postoje četiri vrste nano adsorbensa, a to su ugljikove nanocijevi, nanomaterijali na bazi metalnih oksida, nanočestice na bazi kitozana za eliminaciju organskih zagađivača. Nanočestice na bazi kitozana se nazivaju i „zeleni adsorbensi“ jer se dobivaju iz životinjskih ljuski, također su biorazgradive i dodatno ne zagađuju okoliš.^[38]



Slika 4.4 Fotografija površine nanočestica kitozana dobivena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).^[46]

Prilikom uklanjanja malahitnog zelenila iz vode kao adsorbens koristila se piljevina tretirana sulfatnom kiselinom koja je mnogo jeftinija od aktivnog ugljena. Piljevina je lako dostupna, te se može zakiseliti sulfatnom kiselinom i zajedno mogu činiti vrlo dobar i jeftin adsorbens. Adsorpcija se događala između malahit zelenog bojila koncentracije 250 mg/L i 1g/100ml piljevine i sulfatne kiseline. Utvrđeno je kako je adsorpcija vrlo brza u početku reakcije, stoga je najviše bojila uklonjeno unutar nekoliko minuta. Tijekom jednog sata adsorpcijski koeficijent uklonjenog malahitnog zelenila je 24,9 mg/g.^[47]

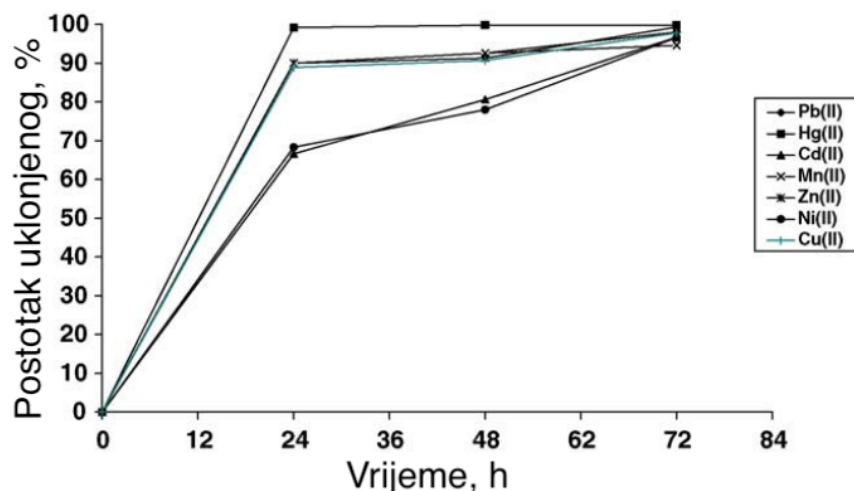
Kao jeftin adsorbens pokazala se i narančina kora. Naime, korom naranče moguće je ukloniti metilensko modri iz vode, pogotovo ako je tretirana sulfatnom kiselinom jer se na taj način povećao broj pora na površini kore, a to se može vidjeti na slici 4.5 koja je dobivena korištenjem SEM mikroskopa (pretražni elektronski mikroskop). Može se zaključiti kako kora tretirana sulfatnom kiselinom je bolji adsorbens od kore koja nije tretirana kiselinom zbog toga što postoji više pora, odnosno povećana je površina adsorbensa i očekuje se veći adsorpcijski koeficijent. Uklanjanje metilenskog bojila značajno se povećalo povećanjem vremena kontakta bojila i narančine kore. Nakon 45 minuta uspostavljena je ravnoteža između adsorbensa i adsorbata, a postotak uklonjenog bojila iznosi 99,3%.^[48]



Slika 4.5 SEM fotografije pora svježe narančine kore (A) i narančine kore tretirane sulfatnom kiselinom (B).^[48]

Ugljični aerogelovi su novi adsorbensi koji se sastoje od kovaletno povezanih čestica nanometarske veličine koje su raspoređene u trodimenzionalnu mrežu, te imaju visoku poroznost i veliku površinu. Mogu se proizvoditi u čvrstim oblicima, prahu, listovima, te pružaju učinkovitost u uklanjanju teških metala i ostalih tvari iz voda. Metali kadmij, bakar, mangan, živa i cink koncentracije 3 mg/L dovedeni su u kontakt sa 10 g/L ugljičnog aerogela, te se adsorpcija provodila 48 sati. Uočeno je da postotak uklanjanja je relativno nizak za vrijeme kontakta od 24 sata, povećanjem vremena kontakta iona sa aerogelom postotak uklanjanja metalnih iona raste. U slučaju nikla, kadmija i žive postotak uklanjanja naglo raste u prvih 24 sata, dok postotak uklanjanja za mangan, cink i bakar dostiže gotovo 100% tek na 72 sata što je grafički prikazano

na slici 4.6. Razlika u adsorpcijskom ponašanju različitih teških metala prepisuje se gustoći naboja, stupnju hidrolize, te topljivosti hidroliziranih metalnih iona.^[49]



Slika 4.6 Grafički prikaz postotka uklonjenih teških metala o vremenu.^[49]

Za uklanjanje teških metala iz voda, umjesto ugljičnih aerogelova, koristi se i aktivni ugljen. U ovom eksperimentu krom, olovo i nikal koncentracije 30 mg/L dovedeni su u kontakt sa aktivnim ugljenom koncentracije 1 g/L, te vrijeme provođenja reakcije je 20 minuta. Koristila se i silika za uklanjanje nikla iste koncentracije. Najveći uklonjeni postotak pripada niklu koji je uklonjen aktivnim ugljenom i iznosi 90%.^[50]

Dakle, adsorpcija se ističe u uklanjanju novonastalih zagađivača iz voda zbog svoje jeftinosti, dostupnosti, jednostavnosti i ekološki prihvatljivog karaktera. Primarni fokus adsorpcije je smanjenje farmaceutika, teških metala, boja i ostalih organskih tvari iz vode, a daljnjim razvojem proces adsorpcije će biti učinkovit za uklanjanje zagađivača u nastajanju. Postoje brojni adsorbensi koji se koriste za proces adsorpcije, a također njihov broj iz godine u godinu raste.^[38]

5. ZAKLJUČAK

Fizikalno-kemijske značajke procesa adsorpcije vrlo su važne za mogućnost primjene ovog procesa u pročišćavanju voda. Adsorpcija ovisi o različitim čimbenicima poput pH, temperaturi, tlaku, površini i veličini adsorbensa i prirodi adsorbata koji se veže na adsorbens. Također, ovisno o privlačnim silama adsorpcija može biti fizikalna, kemijska ili ionska. U adsorpciji je vrlo važan zadatak pronaći odgovarajući adsorbens za adsorpciju željenog zagađivača iz vode. Primarni zagađivači u vodi su teški metali, farmaceutici, boje, arsen, fluoridi i zagađivači u nastajanju koji spadaju u novi tip zagađivača.

Postoje brojni tipovi adsorbensa koji se mogu koristiti za procese pročišćavanja vode, a svaki adsorbens ima neku ciljanu grupu zagađivača koji veže na svoju površinu. Proces adsorpcije kao i svaki drugi proces pročišćavanja voda ima svoje prednosti i mane, te je prisutan u nekom drugom obliku u ostalim procesima pročišćavanja voda kao na primjer u ionskoj izmjeni, destilaciji, filterima sa aktivnim ugljenom, koagulaciji/flokulaciji i ostalima.

Međutim, proces adsorpcije ima više prednosti nego nedostatka, stoga se danas sve učestalije koristi zbog svoje jednostavnosti, niske cijene, dostupnosti i efikasnosti.

6. POPIS SIMBOLA

n – valencija metalnog iona

M – metalni ion

ΔG_{ads} – promjena Gibbsove energije adsorpcije, J mol^{-1}

ΔH_{ads} – promjena entalpije adsorpcije, J mol^{-1}

T – termodinamička temperatura, K

ΔS_{ads} – promjena entropije adsorpcije, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

P_s – tlak zasićenja

x – masa adsorbirane tvari na površini adsorbensa, g

m – masa adsorbensa, g

P – tlak, Pa

k, n – konstante vezane za adsorbens na određenom tlaku i temperaturi

$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)$ - Brzina promjene pokrivenosti površine

$N(1 - \theta)$ - broj slobodnih mjesta gdje

N - ukupni broj mjesta

θ - broj zaposjednutih mjesta

α - adsorpcijski koeficijent

k_a – konstanta brzine adsorpcije

k_d – konstanta brzine desorpcije

V_L – maksimalni volumen adsorpcije, m^3

V – ukupni volumen, m^3

V_{mono} – volumen monomolekularnog sloja, m^3

p^* - tlak pare iznad zadnjeg adsorbiranog sloja, Pa

c – konstanta koja sadržava energiju isparavanja, ali i konstante brzine adsorpcije i desorpcije

GAC (Granular Activated Carbon) – granulirani aktivni ugljen

PAC (Powdered Activated Carbon) – praškasti aktivni ugljen

NOM (*natural organic matter*) - prirodna organska tvar

DOC (*dissolved organic carbon*) - otopljeni organski ugljik

7. LITERATURA

- [1] Sukmana, Hadid, Naoufal Bellahsen, Fernanda Pantoja, and Cecilia Hodur. "Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review". *Progress in Agricultural Engineering Sciences* 17.1 (2021): 49-68. str 1.
- [2] Košutić, K, Fizikalna kemija II – Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (n.d.), str.89-113
- [3] Worch E. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin, Boston: De Gruyter; 2012.
- [4] Yang, R.T., *Adsorbents–Fundamentals and Applications*, A John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003., str. 2,3,79,131,157.
- [5] https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Minnesota_Rochester/genchem2/4%3A_Thermodynamics/4.6%3A_Entropy (pristupio 4.2.2023)
- [6] Samuel D. Faust, Osman M. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*, Butterworth-Heinemann, 1987.
- [7] Aktar, J. Batch adsorption process in water treatment. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, (2021), 1–24
- [8] Bahl Arun B. S Bahl and G. D Tuli. *Essentials of Physical Chemistry*. New Delhi: S. Chand, 2008. str. 845,846
- [9] <https://psiberg.com/physisorption-vs-chemisorption/> (pristupio 4.2.2023)

[10]

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts))

(pristupio 4.2.2023)

[11] Atkins, Peter, Julio De Paula, et al. *Atkins' Physical Chemistry*. 10 izdanje., Oxford University Press, 2016.

[12] <https://www.flexiprep.com/Important-Topics/Chemistry/Adsorption-Isotherms.html>

(pristupljeno 5.2.2023)

[13] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/langmuir-isotherm> (pristupljeno 5.2.202)

[14] Sperling, Marcos von. *Wastewater Characteristics, Treatment And Disposal*, 2007, str. 2-6, 179,180.

[15] Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, H. E. (Eds.), 2017.

[16] Tripathi, A., & Rawat Ranjan, Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 2015.

[17] Teng, T. T., & Low, L. W. *Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents. Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, 2012, 65–93.

[18] Mansouri, F., Chouchene, K., Roche, N., & Ksibi, M. *Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State of the Art and Trends. Applied Sciences*, 2021. 11-14.

[19] Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M.. *Fluoride removal from water by adsorption—A review. Chemical Engineering Journal*, 2011, 811–840.

- [20] Mohan, D., & Pittman, C. U *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1-2), 1–53.
- [21] Tomić H. *Obrada otpadnih voda : diplomski rad [Diplomski rad]*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet; 2019
- [22] <http://www.cchem.berkeley.edu/molsim/teaching/spring2013/CCS/Group8/packed.html> (pristupljeno 14.2.2023)
- [23] Tony, M. A. (2021). *Low-cost adsorbents for environmental pollution control: a concise systematic review from the prospective of principles, mechanism and their applications*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2021 1–23.
- [24] Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. *Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, 2006, 31–56.
- [25] Crini, G., & Lichtfouse, E. *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters*. 2018
- [26] Cheremisinoff, P.N. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology* (2 izdanje).Routledge, 2001.
- [27] <https://puretecwater.com/reverse-osmosis/what-is-reverse-osmosis> (pristupio 7.2.2023)
- [28] <https://www.wwdmag.com/editorial-topical/what-is-articles/article/10940138/what-is-water-distillation> (pristupio 7.2.2023)
- [29] <https://goodmenproject.com/everyday-life-2/water-distillation-how-does-it-work/> (pristupio 7.2.2023)

[30] <https://www.waterprofessionals.com/learning-center/activated-carbon-filters/> (pristupio 8.2.2023)

[31] Hariganesh, S., Vadivel, S., Maruthamani, D., & Rangabhashiyam, S. *Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods. Disinfection By-Products in Drinking Water, 2020, 279–304.*

[32] Jiang, J.-Q. *The role of coagulation in water treatment. Current Opinion in Chemical Engineering, 2015, 8, 36–44.*

[33] <https://www.wcs-group.co.uk/wcs-blog/coagulants-flocculants-wastewater-treatment#coagulation-flocculation> (pristupio 8.2.2023)

[34] <https://www.fluencecorp.com/what-is-ion-exchange/> (pristupio 9.2.2023)

[35] <https://www.watercare.co.uk/ion-exchange/> (pristupio 9.2.2023)

[36] Magara, Y., Itoh, M., & Morioka, T. *Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. Progress in Nuclear Energy, 1995, 29, 175–182.*

[37] A.Štrkalj, *Onečišćenje i zaštita voda*, Metalurški fakultet, Zagreb, 2014

[38] Rathi, B. S., & Kumar, P. S. *Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. Environmental Pollution, 2021, 280, 116995.*

[39] Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S., Gallegos-Suarez, E., Guerrero-Ruiz, A., & Rodríguez-Ramos, I. *Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. Chemosphere, 2015, 136, 174–180.*

- [40] Benjedim, S., Romero-Cano, L. A., Pérez-Cadenas, A. F., Bautista-Toledo, M. I., Lotfi, E. M., & Carrasco-Marín, F. *Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: Adsorption studies in batch and fixed bed. Science of The Total Environment*, 2020, 720, 137491.
- [41] Álvarez, S., Ribeiro, R. S., Gomes, H. T., Sotelo, J. L., & García, J. *Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. Chemical Engineering Research and Design*, 2015. , 95, 229–238.
- [42] Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. U. *Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. Water Research*, 2009. 43(15), 3787–3796.
- [43] <https://www.sciencedaily.com/releases/2018/06/180605103514.htm> (pristupio 23.2.2023)
- [44] Martín, J., Orta, M. del M., Medina-Carrasco, S., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. *Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-funtionalized high-charge swelling micas. Environmental Research*, 2018, 164, 488–494.
- [45] Purkait, M. K., Maiti, A., DasGupta, S., & De, S. *Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1-2), 287–295.
- [46] T., A., P., S. K., & K., S. K. *Synthesis of nano-sized chitosan blended polyvinyl alcohol for the removal of Eosin Yellow dye from aqueous solution. Journal of Water Process Engineering*, 2016, 13, 127–136.
- [47] Garg, V., Gupta, R., Bala Yadav, A., & Kumar, R.. *Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. Bioresource Technology*, 2003, 89(2), 121–124.

- [48] Senthil Kumar, P., Fernando, P. S. A., Ahmed, R. T., Srinath, R., Priyadharshini, M., Vignesh, A. M., & Thanjiappan, A. *Effect of temperature on the adsorption of methylene blue dye onto sulfuric acid-treated orange peel. Chemical Engineering Communications*, 2014, 201(11), 1526–1547.
- [49] Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(1-2), 161–170.
- [50] Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. *Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. Energy Procedia*, 2014, 50, 113–120.