

# Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem za trokomponentni sustav

---

**Benko, Tiana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:621672>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tiana Benko

**PREDVIĐANJE KEMIJSKIH VRSTA KOMPJUTERSKIM  
MODELIRANJEM ZA TROKOMPONENTNI SUSTAV**

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: dr.sc. Lidija Furač, viša predavačica

Članovi ispitnog povjerenstva: dr.sc. Lidija Furač, viša predavačica  
doc.dr.sc. Marijana Kraljić Roković  
dr.sc. Dajana Kučić, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2016.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod vodstvom dr.sc. Lidije Furač.*

*Najiskrenije zahvaljujem mentorici dr.sc. Lidiji Furač na predloženoj temi i nesebičnoj pomoći tijekom izrade rada, ali i tijekom dosadašnjeg studiranja.*

*Posebno zahvaljujem svojoj obitelji i dečku na beskrajnoj podršci i poticaju.*

## Sažetak

Tijekom dvadesetog stoljeća i razvojem industrije i industrijske proizvodnje raste stupanj onečišćenosti i zagađenosti različitih ekosustava. Jedna od glavnih zadaća čovječanstva je zaštita okoliša, a poznavanje kemijskih vrsta, njihova raspodjela i utjecaj u okolišu sastavni su dio svake značajnije ekološke studije.

U svrhu predviđanja raspodjele i utjecaja različitih kemijskih vrsta u okolišu znanstvenici se danas koriste modernim tehnikama kompjuterskog modeliranja.

U radu su programom Visual Minteqa ver. 3.1., predviđene vrste aluminija, arsena i vanadija u vodenoj otopini trokomponentnog sustava. Aluminij, arsen i vanadij odabrani su kao model odnosno kao elementi prisutni u toksičnom crvenom mulju koji je otpadni mulj pri procesu industrijske proizvodnje aluminija iz boksita (Bayerov postupak). Rezultati dobiveni modeliranjem upućuju da u vodenoj otopini trokomponentnog sustava aluminij-arsen-vanadij nema stvaranja međusobnih kompleksnih vrsta. U širokom pH području od 4 do 12 moguće je taloženje različitih minerala i oksida isključivo aluminija. Arsen i vanadij adsorbiraju na površinu FeOOH stvarajući monodentatne unutarnje sferne komplekse. Arsen je pokretljiv i štetan za okoliš u ekstremno alkalnim uvjetima, a vanadij u vrlo kiselom i jako lužnatom pH jer se kod tih pH vrijednosti desorbiraju s površine. Budući da je crveni mulj izuzetno alkaln prije odlaganja potrebno ga je neutralizirati kako ne bi došlo do procjeđivanja toksičnih elemenata u okoliš.

### KLJUČNE RIJEČI:

aluminij

arsen

vanadij

crveni mulj

kemijske vrste

površinski kompleksi

## Summary

During the twentieth century and the development of industry and industrial production, levels of pollution and contamination of different ecosystems have been growing. One of the main tasks of mankind is to protect the environment, and knowledge of chemical species, their distribution and impact on the environment are an integral part of any significant ecological study.

In order to predict the distribution and the influence of different chemical species on the environment, scientists are now using modern techniques of computer modeling.

In this work, using the program Visual MINTEQ ver. 3.1., species of aluminum, arsenic and vanadium in an aqueous three component system have been predicted. Aluminium, arsenic and vanadium were selected as model or as elements present in toxic red mud which is waste mud from the process of industrial production of aluminum from bauxite (Bayer process). The results obtained by modeling suggest that in an aqueous three component systems aluminium-arsenic-vanadium there is no creation of mutual complex species. In a broad pH range from 4 to 12 precipitation of minerals and exclusively aluminium oxide is possible. Arsenic and vanadium are adsorbed on the surface of FeOOH creating monodentately inner spherical complexes. Arsenic is agile and harmful to the environment in extreme alkaline conditions, and vanadium in very acidic and highly alkaline pH, since at these pH values they are desorbed from the surface. Since red mud is extremely alkaline, before disposal it needs to be neutralized in order to avoid the leaching of toxic elements in the environment.

### KEYWORDS:

aluminium

arsenic

vanadium

red mud

chemical species

surface complexes

# Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Opći dio .....</b>	<b>3</b>
2.1. Crveni mulj kao model trokomponentnog sustava .....	3
2.2. Kemijska svojstva aluminija i njegova pokretljivost u okolišu .....	6
2.3. Kemijska svojstva arsena i njegova pokretljivost u okolišu .....	9
2.4. Kemijska svojstva vanadija i njegova pokretljivost u okolišu .....	13
<b>3. Temeljni kemijski principi u kompjuterskom modeliranju za predviđanje vrsta ...</b>	<b>18</b>
3.1. Termodinamička ravnoteža .....	19
3.2. Kemijska ravnoteža u homogenom sustavu .....	20
3.3. Kemijska ravnoteža u heterogenom sustavu .....	23
<b>4. Primjena kompjuterskog modeliranja u kemiji i zaštiti okoliša .....</b>	<b>26</b>
<b>5. Metodika .....</b>	<b>30</b>
5.1. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav Al-H <sub>2</sub> O .....	33
5.2. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav As-H <sub>2</sub> O .....	34
5.3. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav V-H <sub>2</sub> O .....	36
5.4. Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem za nastanak površinskih kompleksnih vrsta .....	37
<b>6. Rezultati .....</b>	<b>39</b>
6.1. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za jednokomponentne sustave Al-H <sub>2</sub> O, As-H <sub>2</sub> O, V-H <sub>2</sub> O i višekomponentni sustav Al-As-V-H <sub>2</sub> O .....	39
6.2. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za adsorpciju arsena i vanadija na getit .....	42
<b>7. Rasprava .....</b>	<b>45</b>
7.1. Kompjutersko modeliranje za jednokomponentne sustave Al-H <sub>2</sub> O, As-H <sub>2</sub> O- i V-H <sub>2</sub> O i višekomponentni sustav Al-As-V-H <sub>2</sub> O .....	45
7.2. Kompjutersko modeliranje adsorpcije As i V na FeOOH .....	49

<b>8. Zaključci .....</b>	<b>51</b>
<b>9. Literatura.....</b>	<b>53</b>

## 1. Uvod

Tijekom dvadesetog stoljeća i razvojem industrije i industrijske proizvodnje raste stupanj onečišćenosti i zagađenosti različitih ekosustava. Za vrijeme procesa proizvodnje nastaju otpadne vode i otpadni muljevi koji sadrže štetne i toksične tvari te je njihovo otpuštanje i odlaganje u okoliš strogo kontrolirano prema važećim državnim zakonskim propisima. Unatoč kontroliranoj proizvodnji i odlaganju, moguće su i zbivaju se nesreće koje postaju ekološke katastrofe pri čemu dolazi do nekontroliranog otpuštanja i istjecanja toksičnih tvari u okoliš čime one trajno ulaze u biogeokemijski ciklus te utječu na prirodu i živi svijet. Iz navedenog proizlazi da je jedna od glavnih zadaća čovječanstva zaštita okoliša, a poznavanje kemijskih vrsta (engl. *chemical species*) i njihova raspodjela i utjecaj u okolišu sastavni su dio svake značajnije ekološke studije. Pokretljivost biogenih i toksičnih elemenata u okolišu ovisi o različitim čimbenicima od kojih su najvažniji pH vrijednosti, redoks potencijal, prisustvo kompleksirajućih liganada i koloidnih tvari, adsorpcijske površine te prirodne i antropogene promjene koje se događaju u okolišu.

U svrhu predviđanja raspodjele i utjecaja različitih kemijskih vrsta u okolišu znanstvenici se danas koriste modernim tehnikama kompjuterskog modeliranja. Kompjuterskim modeliranjem moguće je dobiti uvid u ponašanje pojedine vrste ili međusobni utjecaj više različitih vrsta brzom promjenom različitih parametara kao što su pH vrijednosti, redoks uvjeti, temperatura, uključivanje adsorpcijskih površina i kompleksirajućih vrsta, itd. Danas postoje i razvijeni su različiti geokemijski paketi (Visual Minteq, PHREEQC, MINEQL, FITEQL, CD MUSIC) koji sadrže velike baze podataka i koji se koriste u navedene svrhe.

Svrha ovoga rada je kompjuterskim modeliranjem, predviđanjem dobiti uvid u ponašanje i međusobni utjecaj vrsta u vodenoj otopini trokomponentnog sustava aluminij-arsen-vanadij. Aluminij, arsen i vanadij odabrani su kao model odnosno kao elementi prisutni u toksičnom crvenom mulju (engl. *red mud*) koji je otpadni mulj pri procesu industrijske proizvodnje aluminija iz boksita (Bayerov postupak). Crveni mulj svrstava se u kategoriju opasnog otpada i kao takav predstavlja opasnost za okoliš. Odlaganje i zbrinjavanje takvog



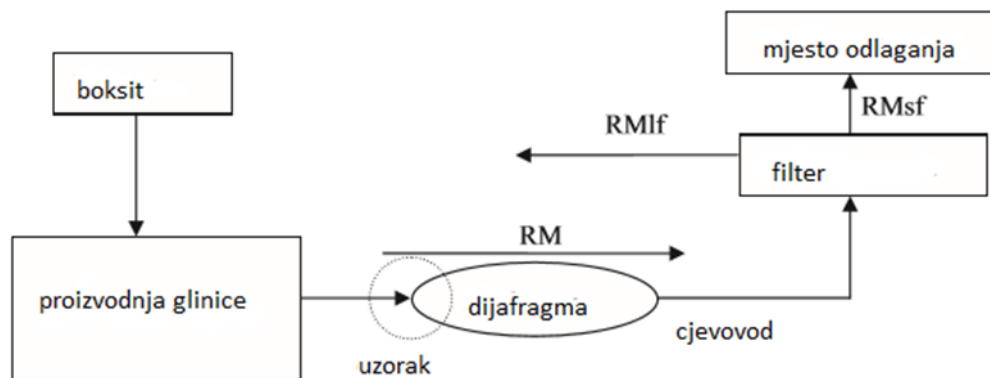
toksičnog mulja zahtjeva kontrolu prema važećim zakonskim propisima.[1,2] U radu je korišten geokemijski kompjuterski program Visual Minteq.

## 2. Opći dio

### 2.1. Crveni mulj kao model trokomponentnog sustava

Crveni mulj (engl. *red mud*) je **otpadni mulj** koji nastaje industrijskom proizvodnjom aluminija Bayerovim postupkom iz boksita (slika 1.) [3]

Postupak dobivanja aluminija sastoji se od dvije faze. Prva faza sastoji se od procesa dobivanja čistog  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a druga faza je elektroliza  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri čemu se dobije Al. Elektroliza  $\text{Al}_2\text{O}_3$  više će biti opisana u poglavlju 2.2.



Slika 1. Shematski prikaz prve faze proizvodnje Al Bayerovim postupkom i odvođenja crvenog mulja. [3]

U prvoj fazi iz nečiste rude boksita, koji je polazna sirovina, izdvaja se čisti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Dobivanje čistog  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  iz boksita svodi se na uklanjanje nečistoća, a taj postupak naziva se Bayerov postupak (slika 1.). Suhi boksit usitni se u fini prah i raščinjava se 8 sati zagrijavanjem pri temperaturi 160 do 170°C i tlaku  $\approx 3,5$  MPa u zatvorenim čeličnim autoklavima s otopinom natrijeva hidroksida u suvišku ( $\omega(\text{NaOH}) = 35$  do 50%). Talog aluminijeva hidroksida ofiltrira se, a lužnata otopina se uparavanjem koncentrira i ponovno upotrebljava u procesu raščinjavanja boksita. Žarenjem se talog aluminijeva hidroksida prevodi u čisti bezvodni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri temperaturi od 1200°C prema reakciji [4]:



Postoje dvije faze crvenog mulja, a to su kruta (RMsf) i tekuća (RMlf) faza. Kruta (RFsf) faza odvođi se do mjesta odlaganja, dok se tekuća (RMlf) faza reciklira i ponovno uvodi u proces.

Godišnja proizvodnja glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) iznosi oko 120 milijuna tona, a po svakoj toni proizvedene glinice proizvodi se od 1 do 1,5 tona crvenog mulja. Sastav crvenog mulja nije stalan i ovisi o sastavu boksita, a osim toksičnog arsena (As) i vanadija (V) može sadržavati olovo (Pb), nikal (Ni) i živu (Hg). U tablici 1. prikazan je prosječan kemijski sastav crvenog mulja iz tvornice aluminijske Eurallumina u Italiji. Zbog svoje izrazite alkalnosti ( $\text{pH}=10-13$ ) i sadržaja toksičnih elemenata zbrinjavanje crvenog mulja predstavlja ozbiljan problem za okoliš. [3, 5]

Tablica 1. Kemijski sastav crvenog mulja (Eurallumina, Italija).

<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	9,58	<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b>	12,06	<b>Cu (ppm)</b>	35	<b>V (ppm)</b>	1476
	17,9	<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	0,30	<b>Pb (ppm)</b>	144	<b>Ba (ppm)</b>	206
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	1						
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	30,45	<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	8,61	<b>As (ppm)</b>	62	<b>Cd (ppm)</b>	23
<b>CaO (%)</b>	7,77	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>	0,20	<b>Zn (ppm)</b>	506	<b>Cr (ppm)</b>	1237
<b>MgO (%)</b>	0,86			<b>Zr (ppm)</b>	1150	<b>Hg (ppm)</b>	0,7

Crveni mulj zahtjeva kontrolirano odlaganje u nepropusna odlagališta, zbog mogućeg procjeđivanja toksičnih metala u podzemne vodotokove odnosno okoliš. Prije odlaganja potrebno ga je neutralizirati, a toksične vrste stabilizirati kako ne bi bile pokretne u okolišu.

Postoje različite metode neutralizacije crvenog mulja:

#### a) neutralizacija kiselinom

Različite vodene otopine kiselina uspješno neutraliziraju razne alkalne medije, pa tako i otpadni crveni mulj. Ovisno o količini mulja određuje se količina kiseline. Dodatkom kiseline smanjuje se pH vrijednost, ali se uvode i nečistoće u tok procesnih voda.

### **b) djelovanje ugljikovim dioksidom (CO<sub>2</sub>)**

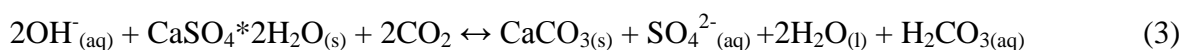
Jedna od metoda je i upuhivanje plinovitog CO<sub>2</sub> u crveni mulj u obliku ugljične kiseline (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ugljična kiselina reagira s osnovnim komponentama crvenog mulja te dolazi do snižavanja pH vrijednosti. Nedostatak ove metode je kratkotrajno neutraliziranje crvenog mulja, što znači da se nakon kraćeg vremena pH vrijednost ponovno vraća na početnu.

### **c) neutralizacija morskom vodom**

Dodatkom morske vode crvenom mulju dolazi do taloženja minerala hidroksida, karbonata ili hidroksikarbonata što uzrokuje smanjenje pH vrijednosti. Tijekom neutralizacije morskom vodom ne dolazi do eliminiranja hidroksida iz sustava, već se jako topljivi i izrazito alkalni otpad pretvara u slabo topljivi i manje alkalni otpad. [6]

### **d) djelovanje gipsom (CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O)**

Dodatkom gipsa Ca<sup>2+</sup> ioni izazivaju taloženje kalcijeva karbonata (CaCO<sub>3</sub>) te se snižava pH vrijednost, što je i prikazano sljedećim jednadžbama [7]:

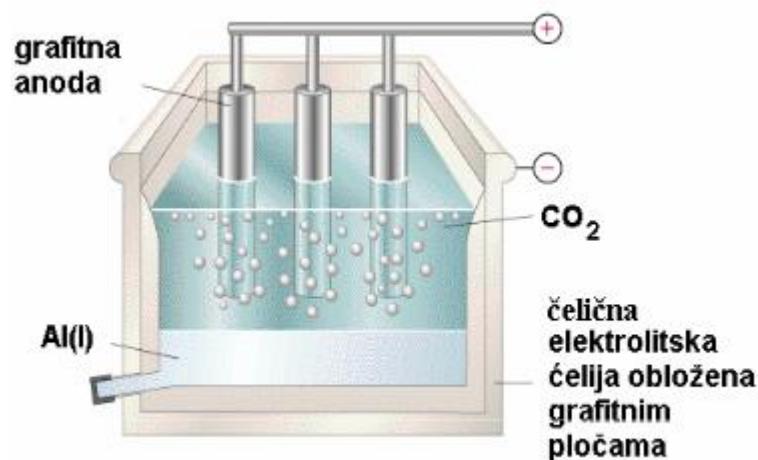


Optimalna neutralizacija crvenog mulja je do pH vrijednosti oko 8. Nakon neutralizacije toksični crveni mulj deponira se na odlagališta koja moraju biti uređena i konstrukcijski izvedena u skladu s propisima i zakonima Europske unije kako ne bi došlo do nekontroliranog ispuštanja i procjeđivanja mulja u površinske i podzemne vode. Kao odlagališta najčešće se koriste: prirodne vrtače s nepropusnim dnom, jame napuštenih rudnika, morsko dno ili specijalni betonski bazeni s gumiranom unutrašnjom površinom, odakle se mulj transportira cjevovodima. Odlagališta toksičnog mulja potrebno je kontrolirati i nakon provedene neutralizacije kako bi se preveniralo i spriječilo ekološko onečišćenje. [1, 2, 6, 8]

## 2.2. Kemijska svojstva aluminija i njegova pokretljivost u okolišu

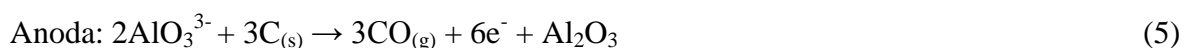
Aluminij (Al) je metal koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u 13. skupini i treći je po zastupljenosti u Zemljinoj kori. U prirodi se ne pojavljuje kao elementarna tvar već se javlja u obliku alumosilikata (tinjci i glinenci), hidroksida (bemita,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) i dijaspora,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , oksida (boksita,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ili u kombinaciji s drugim elementima. Aluminij se ne pojavljuje kao elementarna tvar, jer je izuzetno reaktivan (zbog jakog polarizacijskog efekta) stoga se u prirodi nalazi u spojevima u oksidacijskom stanju +1 ili +3. Oksidacijsko stanje +3 zastupljeno je u većoj mjeri u odnosu na oksidacijsko stanje +1. U oksidacijskom stanju +3 nalazi se kao  $\text{Al}^{3+}$  te mu njegov električni naboj i mali ionski radijus (0,51 Å) daju jaki polarizacijski efekt prema susjednim atomima, što je ujedno i razlog njegove iznimne reaktivnosti. [9]

Aluminij se dobiva, u drugoj fazi proizvodnje, **elektrolizom  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  u rastaljenom kriolitu,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Čelija je sastavljena od željeznih limova obloženih iznutra izolacijskim materijalom i debelim grafitnim pločama koje služe kao katoda (slika 2.).



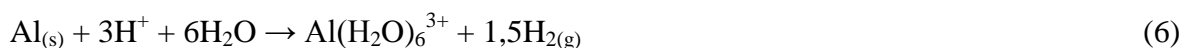
Slika 2. Shematski prikaz ćelije za elektrolitsko dobivanje aluminija. [10]

Kao anoda služe tzv. Söderberg-elektrode koje su napravljene od grafita sa što manjim sadržajem pepela da bi se dobio što čišći aluminij. Reakcije na katodi i anodi su sljedeće:



Aluminij koji se izlučuje na katodi nalazi se u rastaljenom stanju i zbog veće gustoće skuplja se na dnu ćelije. Iznad rastaljenog aluminija nalazi se talina s otopljenim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i tako štiti aluminij od oksidacije. [4]

Aluminij se otapa i u kiselinama i u lužinama, odnosno ima amfoterno djelovanje. Otapa se u neoksidirajućim kiselinama, pri čemu nastaje hidratizirani  $\text{Al}^{3+}$  ion:



dok otapanjem u lužinama nastaju odgovarajući aluminati:

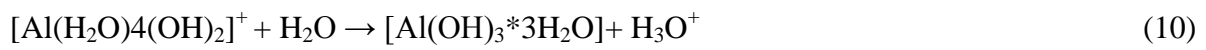
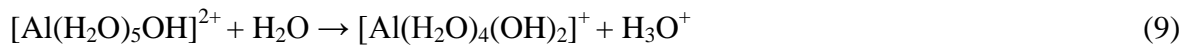
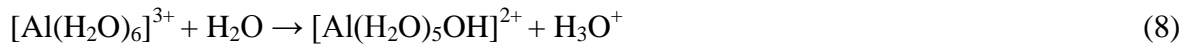


Kemijski, aluminijev hidroksid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) može reagirati na tri načina:

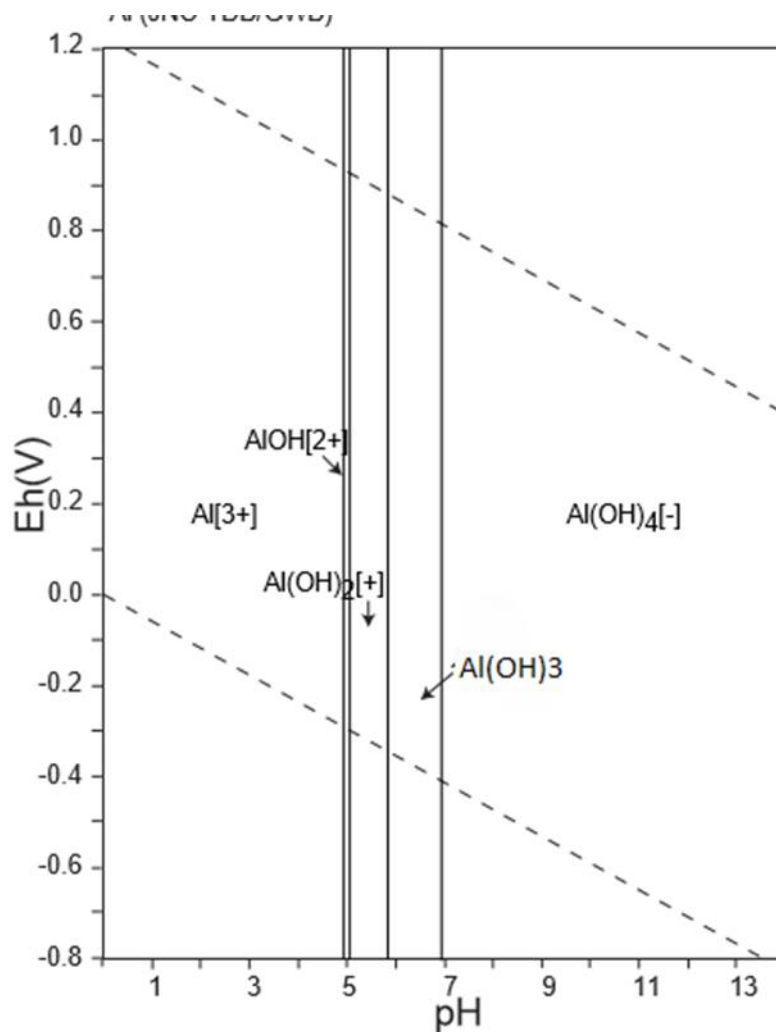
- kao kiselina, dajući aluminatne ione,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$
- kao baza, dajući ionizirane soli kao nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) i sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
- radi kovalentne spojeve u kojima su OH skupine zamijenjene drugim atomima.

Koncentracija aluminija koja se javlja u prirodnim vodama može se značajno razlikovati ovisno o fizikalno-kemijskim parametrima. U neutralnim vodama, čija pH vrijednost iznosi oko 7, koncentracije aluminija imaju vrijednosti od 0,001 do 0,5  $\text{mgL}^{-1}$  dok su u kiselijim vodama te koncentracije puno više i iznose, od 0,5 do 1  $\text{mgL}^{-1}$ . Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) aluminija u vodama za piće je 0,2  $\text{mgL}^{-1}$  prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), a u Hrvatskoj je usvojena Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode. [9, 11, 12]

Aluminij u vodi može biti prisutan u različitim oblicima (kationi, produkti hidrolize, kompleksi, polimeri, koloidi) ovisno o pH vrijednostima (kontrolira raspodjelu vrsta), redoks potencijalu  $E_h$  (kontrolira oksidacijsko stanje) i koncentracijama drugih komponenata u vodi, što je prikazano na slici 3. U kiselim vodama (pH = 4 - 5) aluminij je uglavnom prisutan kao pozitivno nabijena čestica, hidrolitički produkt poput  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . U području pH od 5 do 5,5 pozitivno nabijeni aluminij prisutan je kao produkt hidrolize,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  i  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , a reakcije hidrolize dane su reakcijama:



U području pH vrijednosti od 6 do 7 topljivosti  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je mala te je aluminij prisutan kao  $\text{Al}^{3+}$ . Pri vrlo visokoj pH vrijednosti ( $\text{pH} > 7$ ) aluminij se javlja u obliku aluminata ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ), koji je zapravo kompleksan hidratizirani ion,  $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . [9,13]



Slika 3.  $E_h$ -pH dijagram za sustav Al-O-H pri  $T = 298,15\text{K}$  i  $p = 1$  bar. [14]

Aluminij je toksičan za žive organizme. Ne pokazuje mutagena, kancerogena ili teratogena svojstva, ali u kombinaciji s nekim drugim elementima, npr. fosforom (P), može uzrokovati slabost, bol u kostima, anoreksiju ili Alzheimerovu bolest.

Aluminij se kao treći element po zastupljenosti nalazi u tlu u obliku alumosilikata i kao takav je stabilan i nepokretan u okolišu. Problem predstavljaju vrste koje dospijevaju u tlo kao sporedni otpad iz rudarskih proizvodnja ili metalurgije, koji u sebi sadrže visoke koncentracije toksičnih tvari u oblicima koji su pokretljivi u okolišu te ispiranjem ulaze u hranidbeni lanac. Ulaskom u hranidbeni lanac aluminij pri visokim koncentracijama u kiselim vodama ( $\text{pH} \approx 3,2 - 5,6$ ) može prilikom taloženja oštetiti škrge kod riba i time uzrokovati njihov pomor. [11, 15, 16]

Aluminij u atmosferu dospijeva putem prirodnih erozija tla, rudarstva, poljoprivrednih djelatnosti, vulkanskih erupcija ili izgaranja ugljika. Koncentracija aluminijske u zraku ovisi o geografskom položaju, vremenskim uvjetima te vrsti i razini industrijske aktivnosti određenog područja, a kreće se u rasponu od  $0,0005 \mu\text{g m}^{-3}$  do više od  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Koncentracija viša od  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  javlja se u industrijskim područjima. Udisanjem aeročestica aluminijske u većoj koncentraciji postoji mogućnost pojave teških bolesti pluća. [11, 17]

### 2.3. Kemijska svojstva arsena i njegova pokretljivost u okolišu

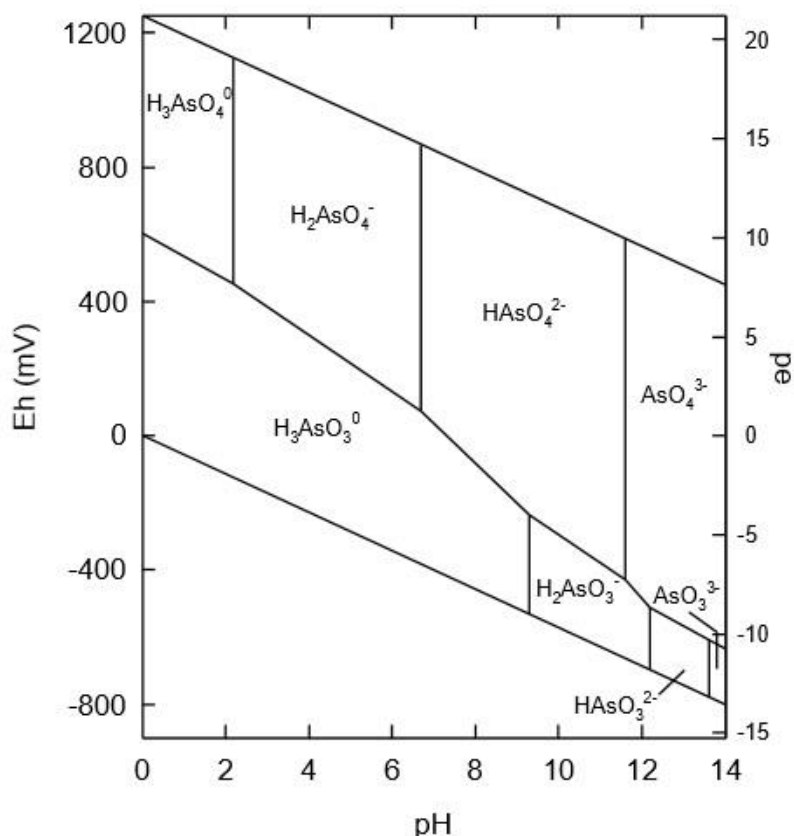
Arsen (As) je metal, koji pripada 15. skupini u periodnom sustavu elemenata. U prirodi se nalazi u atmosferi, tlu, prirodnim vodama i organizmima. Prirodni izvori arsena u okolišu su vulkanske aktivnosti i otapanje minerala koji sadrže arsen, a antropološki izvori potječu od upotrebe pesticida te izgaranja fosilnih goriva. U prirodi se nalazi u nekoliko oksidacijskih stanja i to kao arsin (-3), arsenit (+3) te arsenat (+5). [18]

Arsen je izrazito toksičan metal. Koncentracije arsena u morskim vodama variraju između  $0,09$  i  $24 \mu\text{g L}^{-1}$ , a u slatkim vodama između  $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$  i  $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$ . Arsenit je toksičniji od arsenata, dok su anorganski oblici toksičniji od organskih. Koncentracija u kojoj se javljaju organski oblici iznosi nešto više od  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , pa imaju zanemariv utjecaj na okoliš. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) propisuje maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) arsena u vodi za piće, koja iznosi  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . [19, 20]

Zbog arsenove toksičnosti od iznimne je važnosti poznavati pokretljivost njegovih vrsta, a parametri odgovorni za kontrolu pokretljivosti arsenovih vrsta su redoks potencijal ( $E_h$ ) i pH vrijednost. Na slici 4. prikazana je raspodjela arsenovih vrsta u ovisnosti o  $E_h$  i pH. Iz  $E_h$ -pH



dijagrama vidljivo je da je unutar područja stabilnosti, pri niskim vrijednostima pH ( $\text{pH} < 6,9$ ) dominantna vrsta  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , dok je pri visokim vrijednostima pH dominantna vrsta  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . U izrazito kiselim uvjetima prisutna vrsta je  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , dok je pri izrazito alkalnim uvjetima prisutna vrsta  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Kod  $\text{pH} < 9,2$  prevladava vrsta  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . [20]



Slika 4.  $E_h$ -pH dijagram za sistem As-O-H pri  $T=298,15\text{K}$  i  $p=1$  bar. [20]

Arsen se u prirodnim vodama javlja u organskim i anorganskim oblicima. Organski oblici kao što su monometilarsenitna kiselina (MMAA) i dimetilarsenitna kiselina (DMAA) te plinoviti derivati arsina poput monometilarsina (MMA), dimetilarsina (DMA) i trimetilarsina (TMA) nastaju metiliranjem anorganskih komponenata u anaerobnim (reducirajućim) uvjetima pomoću bakterija, kvasaca ili gljivica. [19]

U vodenim otopinama arsen je najčešće prisutan kao arsen (+3) i arsen (+5) i to u obliku oksoaniona arsenitne ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) i arsenatne ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) kiseline, čija je raspodjela oksidacijskih stanja definirana redoks jednadžbom:



iz koje proizlazi:

$$\log K = \log \frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}]} + 2pH + 2pE \quad (12)$$

gdje je  $K$  konstanta redoks ravnoteže. [19]

Obje kiseline, arsenitna i arsenatna, jesu triprotonske kiseline. Triprotonske kiseline disociraju u tri stupnja, a stupnjevi disocijacije za arsenitnu i arsenatnu kiselinu te njihove pKvrijednosti dane su u tablici 2. [21]

Tablica 2. Reakcije disocijacije arsenitne ( $H_3AsO_3$ ) i arsenatne ( $H_3AsO_4$ ) kiseline i njihove pK vrijednosti.

STUPANJ DISOCIJACIJE	pK
$H_3AsO_3 \leftrightarrow H_2AsO_3^- + H^+$	9,2
$H_2AsO_3^- \leftrightarrow HAsO_3^{2-} + H^+$	12,1
$HAsO_3^{2-} \leftrightarrow AsO_3^{3-} + H^+$	12,7
<hr/>	
$H_3AsO_4 \leftrightarrow H_2AsO_4^- + H^+$	2,3
$H_2AsO_4^- \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$	6,8
$HAsO_4^{2-} \leftrightarrow AsO_4^{3-} + H^+$	11,6

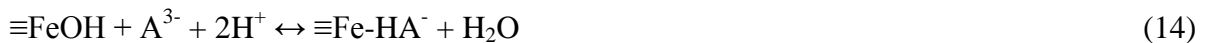
Pokretljivost arsena u tlu ovisi o nekoliko parametara kao što su redoks potencijal ( $E_h$ ), pH i adsorpcija. Arsenat ( $As^{5+}$ ) i arsenit ( $As^{3+}$ ) primarni su oblici anorganskog arsena u tlu. Pokretljivost arsenata u kiselom tlu vrlo je niska, dok je u alkalnom tlu vrlo visoka. Na vrijeme zadržavanja arsena u tlu, odnosno na njegovu pokretljivost, utječe sadržaj željeza, mangana i aluminijsa, zbog adsorpcije arsena na njihovu površinu. [22, 23] Arsen može adsorbirati prema dva modela:

#### a) model nastanka površinskih kompleksa

U ovom modelu javlja se mehanizam ligandne izmjene, pri čemu dolazi do zamjene površinskih hidroksilnih skupina adsorbirajućim arsenovim oksoanionima:



ili



gdje su:  $\equiv\text{FeOH}$  = aktivne površinske hidroksilne grupe,  $\text{A}^{3-}$  = ligand, trovalentni anion ( npr. u kojem je arsen +3 ili +5).

### b) model površinskog taloženja

Važan uvjet, koji mora biti ispunjen da bi došlo do površinskog taloženja, je visoka koncentracija aniona. Prisutne su dvije reakcije: taloženje hidroksida (15) i taloženje arsena uz adsorpciju arsena (16):



gdje su:  $\equiv\text{FeOH}$  = aktivne površinske hidroksilne grupe,  $\text{A}^{3-}$  = ligand, trovalentni anion (npr. arsena +3 ili +5), p = površina. [19, 23]

Prosječna koncentracija arsena u tlu iznosi  $5 \text{ mgkg}^{-1}$ , a može biti u rasponu od 1 do 40  $\text{mg kg}^{-1}$ . Koncentracija arsena u tlu povećana je unutar industrijskih prostora, zbog prisustva arsena u rudama koje se prerađuju, npr. sulfidnim rudama. [24]

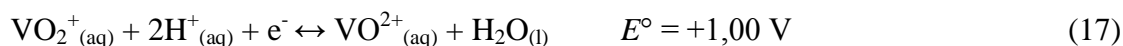
Emisija arsen u atmosferu posljedica je vulkanskih aktivnosti ili antropološkog djelovanja čovjeka (spaljivanje raslinja, izgaranje goriva, itd.). Arsen u atmosferu odlazi u obliku  $\text{As}_2\text{O}_3$  (arsenov (III) oksid), koji je adsorbiran na pepeo te se pepeo raspršuje pomoću vjetra. Prema provedenim istraživanjima procijenjuje se da je vulkanskim erupcijama u atmosferu emitirano 17 150 t arsena, dok je emisijom plinova nastalih šumskim požarima emitirano oko 125 do 3345 t arsena. Koncentracija arsena u zraku u ruralnim područjima iznosi od 0,02 do  $4 \text{ ngm}^{-3}$ , dok u razvijenim područjima poprima vrijednost između 3 do  $200 \text{ ngm}^{-3}$ . [19, 24]

Dugotrajna izloženost arsenu može uzrokovati kardiovaskularne probleme, visoki krvni tlak, dijabetes, konjuktivitis te razaranje eritrocita, a izloženost arsenu iznad dopuštenih koncentracija može uzrokovati teške posljedice kao što je smrt. Problem akutne izloženosti

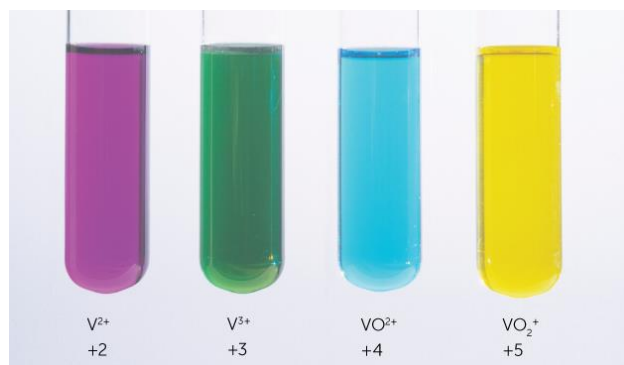
trovanja arsenom konzumiranjem vode javlja se u Indiji, Pakistanu, Vijetnamu i mnogim drugim zemljama, dok je u Bangladešu, prema procjenama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), akutnom trovanju izloženo oko 50 milijuna ljudi. [18, 19]

## 2.4. Kemijska svojstva vanadija i njegova pokretljivost u okolišu

Vanadij je metal, koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u 5. skupini. Može se pronaći u mineralima i fosilnim gorivima. U prirodi postoji u nekoliko oksidacijskih stanja (+2, +3, +4, +5). Vanadij pripada u skupinu redoks osjetljivih elemenata, a redoks reakcije su sljedeće:



Njegovi spojevi poprimaju karakteristična obojenja, što je vidljivo na slici 5. Boja spoja ili kompleksa ovisi o naboju metalnog iona te o broju i vrsti atoma (liganda) okruženih oko metalnog iona. Karakteristična obojenja javljaju se, zbog djelomično popunjenih d orbitala, pa u prisutnosti liganda neke d orbitale postižu višu energiju dok neke postižu nižu. Stoga, elektroni mogu putovati između d orbitala više i niže energije, apsorbirajući foton svjetlosti, a apsorbirana svjetlost utječe na boju spoja ili kompleksa. Valna duljina apsorbirane svjetlosti utječe na veličinu energijske praznine između d orbitala, a energijska praznina utječe na vrstu liganda i naboj metalnog iona.  $\text{V}^{2+}$  ljubičaste je boje, dok je ion  $\text{V}^{3+}$  zelene boje. Vanadil ion,  $\text{VO}^{2+}$ , u vodenim otopina je plave boje, a vanadat ion,  $\text{VO}_2^+$ , žute boje. [25]



Slika 5. Karakteristična obojenja vanadijevih spojeva.

Žuto obojeni vanadati, čiji je oksidacijski broj +5, sastavni su dio crvenog mulja. Najvažniji spoj vanadata je vanadij (V) oksid ( $V_2O_5$ ), koji je amfoteran. Vanadati su osjetljivi na promjene pH te ovisno o pH razlikujemo više vrsta vanadata.

Vanadij je element koji ima sklonost polimerizaciji, nastanku vanadijevih vrsta koje sadrže i do 10 atoma vanadija (npr.  $M_4V_6O_{17}$ ). Otapanjem vanadij (V) oksida u lužinama nastaju orto-vanadati ( $VO_4^{3-}$ ), koji su stabilni u pH području iznad 12:



Nadalje, smanjenjem pH vrijednosti ispod 12 do 10 iz otopine iskristaliziraju divanadati/pirovanadati ( $M_4V_2O_7$ ):



U području pH ispod 10 nastaju različiti metavanadati, koji padom vrijednosti pH imaju sve više vanadijevih atoma u molekuli. Kada pH otopine vanadata padne u područje između 9 i 10, iz vodene otopine iskristaliziraju tetra-metavanadati ( $M_4V_4O_{12}$ ):



Iz otopina s još nižim pH vrijednostima, do 6,5, mogu se dobiti heksa-metavanadati ( $M_4V_6O_{17}$ ):



Daljnjim zakiseljavanjem ( $pH < 1,3$ ) hidratizirani  $V_2O_5$  otapa se dajući žuti vanadat-ion ( $VO_2^+$ ). Vanadat-ion može se dobiti i izravnim otapanjem čistog  $V_2O_5$  u kiselinama: [4]



Koncentracija vanadija u prirodnim vodama ovisi o geografskom položaju. U vodama za piće maksimalno dozvoljena koncentracija (MKD) iznosi  $5 \mu\text{gL}^{-1}$ , a vrijednosti se kreću između 0,2 i  $100 \mu\text{gL}^{-1}$ . U morskoj vodi koncentracije vanadija imaju vrijednosti od 0,2 do  $29 \mu\text{gL}^{-1}$ . [26, 27]

U vodenim otopinama vanadij se javlja u tri oksidacijska stanja (+3, +4, +5). Kemijske vrste vanadija ovisne su o pH,  $E_h$ , ionskoj jakosti vodenog sustava te biološkoj aktivnosti. Vanadati u oksidacijskom stanju (+5) termodinamički su stabilni u aerobnim uvjetima, dok su vanadili (+4) stabilni pri ravnotežnim uvjetima ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ), a  $\text{V}^{3+}$  ioni se javljaju pri anaerobnim uvjetima.  $\text{V}^{2+}$  nije potpuno stabilan, pa se ni ne spominje u vodenim otopinama. Aerobni, ravnotežni te anaerobni uvjeti su redoks uvjeti koji ukazuju na koncentraciju kisika u vodi ( $\text{mL O}_2/\text{L H}_2\text{O}$ ), što je prikazano u tablici 3. [28, 29]

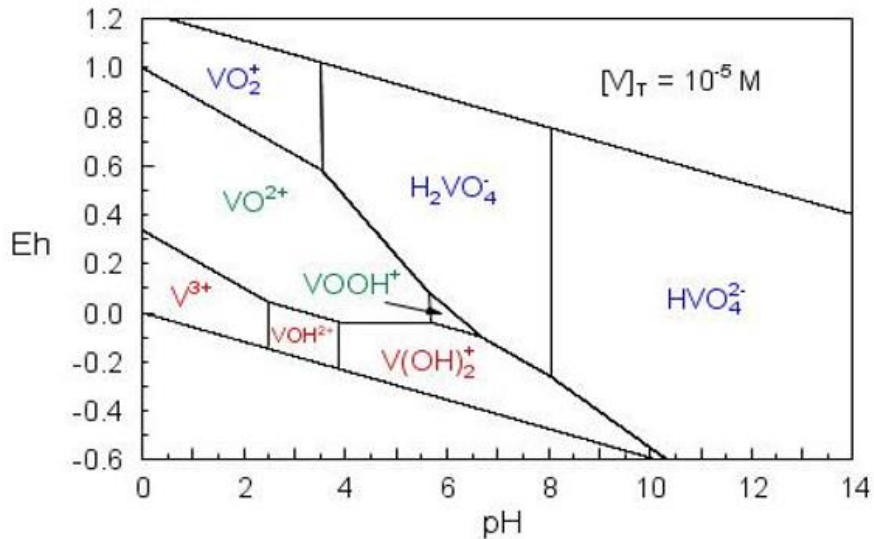
Tablica 3. Vrijednost koncentracije  $\text{O}_2$  u vodi ovisno o redoks uvjetima.

Redoks uvjeti	$c(\text{O}_2)/(\text{mL O}_2/\text{L H}_2\text{O})$
Aerobni (oksidirajući)	$[\text{O}_2] > 2$
Ravnotežni ( $t = 25^\circ\text{C}$ , $p = 1 \text{ atm}$ )	$2 > [\text{O}_2] > 0,2$
Anaerobni (reducirajući)	$[\text{O}_2] < 0,2$

Peterovalentne vrste vanadija javljaju se u obliku pervanadil iona ( $\text{VO}_2^+$ ), vanadijeve kiseline ( $\text{H}_3\text{VO}_4$ ) te njene tri konjugirane baze ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ). Vanadij (+4) rasprostranjen je u podzemnim vodama, a u kiselim uvjetima javlja se u obliku vanadil iona ( $\text{VO}^{2+}$  ili  $\text{VO}(\text{OH})^+$ ). Vanadij (+3) termodinamički je postojan u širokom području pH vrijednosti u anaerobnim uvjetima. U vodenim otopinama jako brzo hidrolizira kao  $\text{VOH}^{2+}$ ,  $\text{V}(\text{OH})_2^+$  i  $\text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$  te se lako taloži kao netopljivi hidroksid,  $\text{V}(\text{OH})_3$ . [28]

Kao i kod arsena, tako i kod vanadija, za određivanje prisutnih vrsta i njihove pokretljivosti koristi se  $E_h$ -pH dijagram (slika 6.) Iz dijagrama je vidljivo da su vrste vanadija (+5) dominantne u aerobnim uvjetima pri niskim pH vrijednostima te u aerobnim i anaerobnim uvjetima pri  $\text{pH} > 8$ . Vanadil ion ( $\text{VO}^{2+}$ ) i njegova hidrolizirana vrsta ( $\text{VOOH}^+$ ) ne postoje pri  $\text{pH} > 7$ , osim ako ne stvaraju kompleks s anorganskim i organskim ligandima.

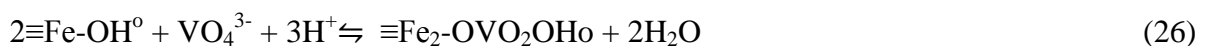
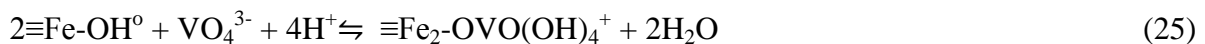
Njihova stabilnost proteže se kroz ravnotežne uvjete. Vrste vanadija (+3) prisutne su isključivo ispod anaerobnih uvjeta te do  $\text{pH} \approx 10$ .



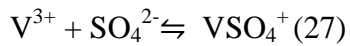
Slika 6.  $E_h$ -pH dijagram za otopinu vanadijevih vrsta. [28]

Koncentracija vanadija u tlu kreće se između 2 i  $310 \text{ mgkg}^{-1}$  suhe tvari ovisno o vrsti tla i kemijskim svojstvima, dok prosječna vrijednost iznosi  $90 \text{ mgkg}^{-1}$ . [28]

Vanadij u tlu potječe iz matičnih stijena, atmosfere ili antropogenih izvora. Kemijske vrste vanadija u tlu su nepokretne, zbog mogućnosti adsorpcije i taloženja. Vrste vanadija V(IV) i V(V) mogu adsorbirati na metalne okside stvarajući unutarnje sferne bidentatne (vanadil ion,  $\text{VO}^{2+}$ ) i monodentatne komplekse (vanadat,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ). pH vrijednost otopine kontrolira adsorpciju vanadija, s obzirom na jaku ovisnost kemijskih vrsta vanadija o pH vrijednosti. Osim pH vrijednosti, važan parametar za adsorpciju je ujedno i koncentracija vanadija. Vanadij, kao i arsen, može adsorbirati na površinu oksida u tlu stvarajući površinske komplekse prikazano sljedećim reakcijama:



Također, kemijske vrste vanadija u tlu pod utjecajem su stvaranja kompleksa s anionima, koji su prisutni u otopini tla, što je vidljivo iz sljedeće jednadžbe [28]:



Atmosferski vanadij ključan je izvor za kruženje vanadija u okolišu. Prirodni izvori vanadija u atmosferi su lebdeći pepeo, aerosol te vulkanske emisije, od kojih je najveći lebdeći pepeo. Izgaranje teških goriva i ugljena glavni su antropogeni izvori vanadija u atmosferi. Procjenjuje se da je količina vanadija iz antropogenih izvora trostruko veća nego iz prirodnih izvora. Uljna goriva sadrže koncentracije vanadija između 1 i 1400 mgL<sup>-1</sup>, ovisno o njihovom podrijetlu. U razvijenim područjima koncentracija vanadija u zraku iznosi od 50 do 100 ngm<sup>-3</sup>. [28, 30]

Vanadij, u usporedni s arsenom, osim negativnih učinaka ima i pozitivnih. Naime, vanadij može biti regulacijsko sredstvo za enzimске aktivnosti u tkivu sisavaca te je potencijalni inhibitor za više enzima. Primjerice, može izravno utjecati na metabolizam glukoze. V(V) je najviše toksičan i pokretljiv, stoga se bez obzira na pozitivne učinke, spojevi vanadija ipak moraju smatrati toksičnima, jer iznad svojih dopuštenih vrijednosti mogu uzrokovati zdravstvene probleme poput anemije, bronhitisa, astme, upale pluća ili čak i smrt. [26]



### 3. Temeljni kemijski principi u kompjuterskom modeliranju za predviđanje vrsta

Pojavom i razvojem kompjutera razvijene su matematičke metode kojima su ubrzani dugotrajni proračuni za kemijske i fizikalne procese koji se događaju na granicama faza (čvrsto/tekuće, tekuće/plinovito, čvrsto/plinovito) u jednostavnim ili složenim kemijskim sustavima. Na temelju eksperimentalnih podataka sakupljeni su brojni termodinamički parametri koji su pohranjeni u bazama podataka razvijenih geokemijskih programskih paketa temeljenih na teoriji kemijske ravnoteže. Korištenje takvih paketa omogućuje istraživačima brzu promjenu različitih parametara (koncentracija, pH,  $E_h$ ) dajući time uvid u ponašanje sustava u promjenjivim okolnostima. U području kemije i zaštite okoliša najčešće korišteni geokemijski programski paketi su PHREEQC, SOILCHEM, HYDRA, ECOSAT, MINTEQA2, Visual Minteqa. Navedeni programi računaju ravnotežne koncentracije svih prisutnih kemijskih vrsta u sustavu, aktivitete kemijskih vrsta, količine i vrste otopljenih ili istaloženih minerala, količine i vrste adsorbiranih kompleksnih vrsta na minerale i organske tvari uključujući adsorpcijske izoterme, prisutne površinske komplekse, adsorpcijske izoterme s uključenim redoks ravnotežama.

Kompjuterskim modeliranjem iz dobivenih rezultata može se za određenu kemijsku vrstu dobiti uvid u njenu pokretljivost i time toksičnost i bioraspoloživost u okolišu. Bitno je napomenuti da modeli predviđaju konačno stanje sustava, ali ne daju uvid u kinetiku procesa odnosno i brzinu kojom se procesi dešavaju. Također, modeli su rezultat teorijskih predviđanja temeljenih na teorijskim principima i eksperimentalnim podacima te u stvarnom vrlo složenom okolišu (tlu, sedimentu) u kojem su neke reakcije kinetički izuzetno spore i nepovratne dolazi do odstupanja od predviđanja.

U daljnjim poglavljima objasnit će se temeljni termodinamički principi bitni za ravnotežne reakcije koje se javljaju na granici faza, a koji su prijeko potrebni u kompjuterskom modeliranju.

### 3.1. Termodinamička ravnoteža

Termodinamičke kemijske ravnoteže svekoliko su prisutne u stvarnim okolišnim uvjetima, a mogu biti homogene (ukoliko su svi sudionici u istoj fazi) ili heterogene (ukoliko su sudionici u različitim fazama). Između sudionika kemijske reakcije uspostavlja se ravnotežno stanje koje se može općenito prikazati jednadžbom:



Primjenom Guldborg-Waageovog Zakona o djelovanju masa termodinamička konstanta ravnoteže ( $K^o$ ) za navedenu reakciju definirana je kao:

$$K^o = \frac{\{A_aB_b\}}{\{A\}^a\{B\}^b} \quad (29)$$

gdje  $\{ \}$  zagrade predstavljaju **aktivitet reaktanata** A i B te produkta AB, a oznaka  $K^o$  konstantu ravnoteže u uvjetima standardnog stanja. Termodinamička konstanta ravnoteže ( $K^o$ ) ovisi o temperaturi i tlaku, a standardni uvjeti kod kojih je definirana jesu temperatura od 298,15 K i tlak od 1 atm (101325 Pa). **Aktivitet tvari** ( $a$ ) je djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita. U idealnoj otopini na čestice otopljene tvari djeluju samo molekule otapala, dok kod realnih otopina Coulombove privlačne sile između iona u otopini rastu s povećanjem naboja iona i povećanjem njihove koncentracije te se time smanjuje efektivna koncentracija iona u otopini.

Jednadžba (29) definira termodinamičku konstantu ravnoteže ( $K^o$ ) pri čemu se **aktivitet vrsta**  $\{a_i\}$  definira kao umnožak ukupne koncentracije vrste  $[c_i]$  i **koeficijenta aktiviteta** ( $\gamma_i$ ):

$$\{a_i\} = \gamma_i^* [c_i] \quad (30)$$

Aktivitet i koeficijent aktiviteta bezdimenzijske su veličine. Aktivitet je jednak koncentraciji samo u vrlo razrijeđenim otopinama, a za čvrste tvari uzima se da je aktivitet jednak jedinici.

Korištenjem koeficijenta aktiviteta, termodinamički oblik jednadžbe može biti izražen preko koncentracije i koeficijenta aktiviteta ( $\gamma_i$ ) te glasi:

$$K^o = \frac{\gamma_{AB}[A_aB_b]}{\gamma_A^a[A]^a\gamma_B^b[B]^b} \quad (31)$$

**Koncentracijska konstanta ravnoteže ( $K_c$ )** koja je termodinamički ovisna može biti izražena i kao funkcija prave termodinamičke konstante ( $K^0$ ) te tada glasi:

$$K_c = \frac{[AB]}{[A][B]} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_{AB}} \quad (32)$$

gdje je  $K_c$  koncentracijska konstanta ovisna o ionskoj jakosti. [31]

### 3.2. Kemijska ravnoteža u homogenom sustavu

Homogeni sustav je sustav koji se sastoji od jedne faze i u ovu grupu ravnoteža pripadaju ravnoteže u plinovitom stanju i u otopinama. Za potrebe ovoga rada razmatrat će se samo ravnoteže u vodenim otopinama koje se mogu podijeliti na:

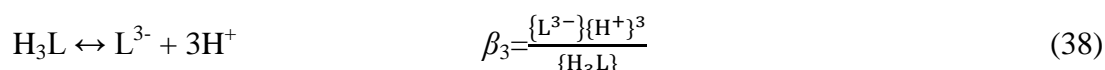
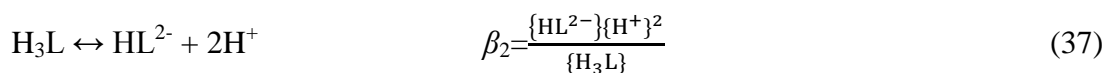
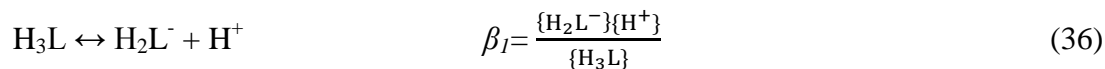
- a) ravnoteže u otopinama kiselina i baza
- b) ravnoteže u otopinama kompleksa
- c) redoks ravnoteže

#### a) ravnoteže u otopinama kiselina i baza

Na primjeru disocijacije poliprotanske kiseline može se prikazati kako svaki stupanj disocijacije ima svoju **pojedinačnu konstantu disocijacije**. Opći prikaz za svaki stupanj dan je jednadžbama:



Međutim, reakcija disocijacije poliprotionske kiseline može se napisati i kao ukupna, ukoliko se promatra preko disocijacije protona:



Iz navedenog proizlazi da su pojedinačne i ukupne konstante su međusobno povezane:

$$\beta_1 = K_1 \quad (39)$$

$$\beta_2 = K_1 * K_2 \quad (40)$$

$$\beta_3 = K_1 * K_2 * K_3 \quad (41)$$

Kao što je vidljivo konstante ravnoteže mogu se izraziti različito, ali sa stajališta modeliranja poznavanje brojčane vrijednosti konstante potrebno je prije nego što se pristupi samom modeliranju. [31]

### b) ravnoteže u otopinama kompleksa

U kompleksnim spojevima skupine atoma povezane su u više ili manje stabilne jedinice u čvrstom, tekućem ili otopljenom stanju.

Ukoliko otopina sadrži kation metala ( $\text{Me}^{m+}$ ) i ligand ( $\text{L}^{n-}$ ) reakciju možemo pisati kao:



Reakcije koje se dešavaju između metala (Me) i liganda (L) u vodenoj otopini uvijek uključuju izmjenu protona i mogu se općenito prikazati jednačbom:



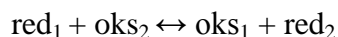
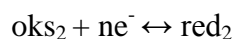
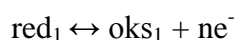
Parametri p,q i r predstavljaju stehiometrijske koeficijente kemijskih komponenti, a često se koriste i kao indeksi pored simbola koji se koriste za **ukupnu konstantu nastajanja kompleksa ( $\beta$ )**. Ukupna konstanta ravnoteže nastajanja kompleksa tada glasi:

$$\beta_{p,q,r} = \frac{\{H_p Me_q (H_n L)_r\}^{p+qz}}{\{H^+\}^p \{Me^{z+}\}^q \{H_n L\}^r} \quad (44)$$

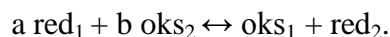
Porastom koncentracije stvaraoca kompleksa postupno raste i broj liganada supstituiranih i vezanih za centralni atom odnosno ion metala te u otopinama kompleksa postoje ravnoteže između više i niže supstituiranih kompleksnih molekularnih vrsta od kojih svaka ima svoju **pojedinačnu konstantu stabilnosti ( $K_n$ )**. Umnožak pojedinačnih konstanta stabilnosti ( $K_n$ ) kompleksa daje ukupnu konstantu stabilnosti ( $\beta$ ). [31]

### c) redoks ravnoteže

Ukoliko je u otopini prisutna vrsta koja može biti u više oksidacijskih stanja prisutna je mogućnost redoks reakcije u sustavu koja se općenito može napisati:



ili, reagira li a molekula  $\text{red}_1$  s b molekula  $\text{oks}_2$ :



Dakle, i kod svake redoks reakcije uspostavlja se ravnoteža i standardna konstanta redoks ravnoteže dana je odnosom:

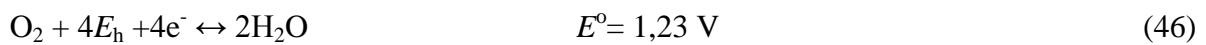
$$\frac{a(\text{oks}_1)^a * a(\text{red}_2)^b}{a(\text{red}_1)^a * a(\text{oks}_2)^b} = K_{r.o.}^\circ \quad (45)$$

gdje a označuje aktivitet. Brojčana vrijednost konstante redoks ravnoteže  $K_{r.o.}^\circ$  pokazuje nam položaj dotične redoks ravnoteže. Što je konstanta redoks ravnoteže veća, to je redoks ravnoteža više pomaknuta na stranu produkta redoks reakcije. [32]

U vodenim otopinama zbivaju se redoks reakcije u kojima voda može imati reducirajuće ili oksidirajuće djelovanje. Izmjerene visoke vrijednosti redoks potencijal ( $E_h$ ) mjera su

sposobnosti sustava da primi elektrone pri čemu sustav djeluje oksidirajuće. Istovremeno, niske vrijednosti redoks potencijala ( $E_h$ ) predstavljaju reducirajuće uvjete sustava i sposobnost sustava da otpusti elektrone. Proizlazi da je kemijsko stanje prirodnog sustava određeno sa dva mjerljiva parametra: vrijednošću pH i redoks potencijalom ( $E_h$ ). Vrijednost redoks potencijala ( $E_h$ ) mjera je aktivnosti elektrona, a vrijednosti pH mjera je aktivnosti protona. Redoks reakcije u vodenim otopinama kod temperature od 25°C i tlaka 1 atm zbivaju se unutar granica oksidacije i redukcije odnosno granica stabilnost vode.

Pri visokim vrijednostima redoks potencijala, voda je nestabilna u odnosu na kisik prema reakciji:



te slijedi da je:

$$E_h = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad (47)$$

Pri niskim vrijednostima redoks potencijala, voda je nestabilna u odnosu na kisik prema reakciji:



$$E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

slijedi:

$$E_h = 0 - 0,059\text{pH} \quad (49)$$

Reakcije (46) - (49) definiraju gornju i donju granicu stabilnosti vode koja se javlja u biološkim sustavima okoliša. [31]

### 3.3. Kemijska ravnoteža u heterogenom sustavu

Heterogeni sustavi sastoje se od više faza, a za potrebe ovoga rada razmotrit ćemo ravnoteže na granici faza čvrsto/tekuće. Razlikujemo ravnotežu čvrste tvari sa svojom otopinom i kemijsku adsorpciju tvari pri čemu nastaju kompleksi na površini.

### a) ravnoteža čvrste tvari sa svojom otopinom

Ravnoteža čvrste tvari sa svojom otopinom definira se kao topljivost, konstanta ravnoteže je konstanta produkta topljivosti ( $K_{so}$ ). Konstanta produkta topljivosti definirana je kao umnožak aktiviteta iona u otopini, a ti ioni zapravo čine čvrstu fazu. Primjerice, ukoliko čvrstu fazu sačinjavaju metal (Me) i ligand (L) reakcija glasi:



dok se konstanta produkta topljivosti za reakciju (50) može izraziti na sljedeći način:

$$K_{so} = \{\text{Me}^{b+}\}^a \{\text{L}^{a-}\}^b \quad (51)$$

gdje umnožak  $\{\text{Me}^{b+}\}^a \{\text{L}^{a-}\}^b$  predstavlja produkt ionski aktivnosti (engl. *ion activity product*, IAP). U kemijskom modeliranju pomoću parametra produkta ionske aktivnosti (IAP) može se saznati nezasićenost, zasićenost ili prezasićenost otopine. Također, pomoću IAP može se izračunati indeks zasićenja (engl. *saturation index*, SI):

$$\text{saturation index} = \log(\text{IAP}/K_{so}) \quad (52)$$

Ukoliko je indeks zasićenja pozitivan otopina je prezasićena, dok negativna vrijednost indeksa ukazuje na nezasićenost otopine. [31]

### b) ravnoteža površinskog kompleksiranja

Na graničnim površinama čvrsto/tekuće dolazi do kemijske adsorpcije tvari pri čemu nastaju kompleksi na površini. **Kompleksi na površini** mogu nastati sljedećim navedenim reakcijama:

- **vezanjem metala na površinu hidratiziranog oksida:**



ili



ili



- **vezanjem liganda na površinu hidratiziranog oksida:**



ili



Otpuštanjem protona u reakciji (53) nastaje površinski kompleks metalnog kationa vezanjem na površinski atom kisika. Ukoliko reagiraju dvije površinske funkcionalne skupine nastaje bidentatni površinski kompleks ( $\equiv(\text{SO})_2\text{Me}^{(z-2)}$ ), što prikazuje reakcija (54). Reakcija (55) prikazuje reakciju vezanja metalnog kationa na površinski atom kisika uz hidrolizu metalnog kationa i otpuštanje protona pri čemu, također, nastaje površinski kompleks. Površinski naboj može nastati i reakcijama izmjene liganda, pri čemu dolazi do izmjene površinske funkcionalne skupine s nekim ligandom, što prikazuju reakcije (56) i (57). Pri tome mogu nastati monodentatni kompleksi  $\equiv\text{SL}$  ili bidentatni kompleksi  $\equiv\text{S}_2\text{L}^+$ . Struktura međufazne granice na kojoj dolazi do adsorpcije odnosno površinskog kompleksiranja opisana je i ima svojstva elektrokemijskog dvosloja. [33, 34, 35]



#### 4. Primjena kompjuterskog modeliranja u kemiji i zaštiti okoliša

U svrhu predviđanja stanja kemijskih vrsta u različitim sustavima znanstvenici zadnjih desetljeća koriste napredne tehnike kompjuterskog modeliranja. Temeljem eksperimentalnih podataka modeliranjem je moguće predvidjeti konačno stanje pojedinih vrsta u sustavima koji simuliraju okolišne uvjete, ali i njihovo ponašanje promjenom određenih parametara. Modeliranje se koristi u različite svrhe u raznim područjima kemije (u zaštiti okoliša, u područjima primijenjene kemije za predviđanje mehanizama sinteze spojeva, novih materijala, u reakcijskom inženjerstvu za simuliranje termodinamičkih procesa, itd.).

U daljem radu dan je osvrt kroz istraživanja tijekom zadnjeg desetljeća koja su provedena i u kojima su različiti programi korišteni kao alat u svrhu predviđanja stanja u okolišu mijenjajući željene parametre.

U svome radu P. Renforth i suradnici predvidjeli su učinke doziranja gipsa za neutralizaciju crvenog mulja nakon ekološke katastrofe koja se dogodila 2010. u Mađarskoj (slika 7.) prilikom izlivanja oko 600 000 do 700 000 m<sup>3</sup> crvenog mulja čija je pH vrijednost iznosila 13. U svrhu brzog i učinkovitog djelovanja korišteno je različito doziranje gipsa, kako bi došlo do učvršćivanja crvenog mulja čime bi toksični metali (As, V) postali nepokretni. Korišteni su programski paketi PHREEQC i WATEQF za predviđanje nastalih vrsta različitim doziranjem gipsa pri čemu je uzet u obzir i utjecaj CO<sub>2</sub> iz zraka, što je prikazano jednadžbama (4) – (5). Dozirajući gips modelom pratili su učinak doziranja te su iz dobivenih podataka zaključili da je za neutralizaciju 1 t crvenog mulja potrebno dodati približno 860 kg gipsa, pri čemu će reagirati 220 kg CO<sub>2</sub>. [36]



Slika 7. Ekološka katastrofa izazvana izlivanjem crvenog mulja u Mađarskoj (Ajka).

Ian T. Burke i njegovi suradnici proveli su laboratorijsko istraživanje u kojem su proučavali sposobnost neutralizacije crvenog mulja gipsom, HCl-om i morskom vodom. Uzorak crvenog mulja sakupljen je oko 80 km nizvodno od Ajke, a u tablici 4. prikazane su dobivene koncentracije arsena (As), vanadija (V) i aluminijsa (Al) te pH vrijednosti prije i nakon neutralizacije crvenog mulja. [37]

Tablica 4. Koncentracije arsena, vanadija i aluminijsa te pH vrijednosti prije i nakon neutralizacije crvenog mulja.

	Prije neutralizacije	Nakon neutralizacije		
		HCl (5 mL <sup>-1</sup> )	Gips (30 gL <sup>-1</sup> )	Morska voda (2 LL <sup>-1</sup> )
Al (µgL <sup>-1</sup> )	352000	1220 (99,7%)	49100 (86%)	300 (99,9%)
As (µgL <sup>-1</sup> )	8140	6220 (24%)	1550 (81%)	2120 (74%)
V (µgL <sup>-1</sup> )	15600	14800 (5%)	13100 (16%)	13500 (14%)
pH	13,1	8,3	9,8	9,7

Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti koja metoda neutralizacije je najbolja ovisno o pH, odnosno o koncentraciji pojedinog elementa.

Neutralizacijom crvenog mulja uklanja se najviše aluminijsa. Nadalje, najpogodnija metoda za uklanjanje aluminijsa je neutralizacija HCl-om ili morskom vodom (99,7-99,9%), dok je najmanje djelotvorna neutralizacija gipsom (86%). Za uklanjanje arsena, najpogodnija metoda je neutralizacija gipsom (81%), a najmanje pogodna neutralizacija HCl-om (24%). Vanadij je element koji se neutralizacijom u najmanjoj količini uklanja iz crvenog mulja. Najdjelotvornija metoda za njegovo uklanjanje je neutralizacija gipsom (16%), dok je najmanje djelotvorna neutralizacija HCl-om (5%), baš kao i kod arsena.

J. P. Gustafsson i suradnici koristili su program Visual Minteq za predviđanje uklanjanja urana (VI) iz podzemnih voda adsorpcijom na hidratizirani željezov oksid. Modeli su uključivali i prisustvo organske tvari. Model je predvidio dobru adsorpciju te bi se mogao koristiti kao učinkovit u svrhu snižavanja U (VI) na maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK). [38]

Reham S. Hassan i M.R. El-Naggar predviđali su utjecaj pH na adsorpciju As (III) i As (V) koristeći Visual Minteq za određivanje optimalne pH vrijednosti. Modelom je predviđena najviša učinkovitost adsorpcije kod pH = 6 i pH = 11 za obje vrste. [39]

P. Merdy i suradnici predviđali su ispiranje teških metala (Cr, Pb, Cd) u području pjeskovitog tla morske lagune i u prisutnosti voda većeg saliniteta. Modelom su predvidjeli kompeticiju između pojedinih kationa, od kojih krom (III) ima najveći afinitet prema adsorpcijskim površinskim mjestima, zbog većeg naboja i manjeg ionskog radijusa. Također, modelom su predvidjeli oksidaciju Cr (III) u toksičniji Cr (VI) u prisustvu organske tvari što ga čini opasnim u okolišu. [38]

S. Padhi T. Tokunaga proučavali su uklanjanje fluorida ( $F^-$ ) iz pitkih i otpadnih voda. U svojoj studiji koristili su programski paket Visual Minteq pomoću kojeg su predviđali adsorpciju fluorida na kalcit ( $CaCO_3$ ). Iz dobivenih rezultata zaključili su da je pri niskim koncentracijama fluorida adsorpcija glavni mehanizam uklanjanja, dok pri niskim pH vrijednostima i visokim koncentracijama fluorida dolazi ne samo do adsorpcije fluorida na kalcit, već i do taloženja kalcijeva fluorida ( $CaF_2$ ). [40]

P. Bhattacharyya, K. J. Reddy i V. Attili u svom su istraživanju proučavali topljivost metala u vodi. Metali, čiju su topljivost proučavali, nalaze se u pepelu koji nastaje izgaranjem ugljena. Korištenjem geokemijskog programa Visual Minteqa dobiveni indeks zasićenja ukazivao je na taloženje magnezijeva hidroksida ( $Mg(OH)_2$ ) te kalcijeva karbonata ( $CaCO_3$ ), ali i na mineralizaciju atmosferskog ugljičnog dioksida ( $CO_2$ ), koja može potencijalno smanjiti ispiranje toksičnih metala iz pepela. [41]

Cao i suradnici, koristeći geokemijski program Visual Minteq, proučavali su površinske interakcije između metala (Pb, Cu i Zn) i fosfatnih stijena. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da

fosfatne stijene imaju najveći afinitet za olovo (Pb), nakon kojeg slijedi bakar (Cu), a zatim cink (Zn). Vrijeme zadržavanja metala na površini ovisi o pH. Desorpcija Cu i Zn povećava se smanjenjem pH, dok se desorpcija Pb smanjuje. [42]

F. Ranjbar i M. Jalali proučavali su adsorpciju te sposobnost površinskog kompleksiranja bora (B) u karbonatnom tlu. Koristeći geokemijske programe Visual Minteq i PHREEQC dobiveni rezultati ukazivali su na dobru adsorpciju i sposobnost površinskog kompleksiranja. [43]

S. Moharami i M. Jalali proučavali su adsorpciju fosfora na bentonit, kalcit, kaolit i zeolit. Korišten je geokemijski paket Visual Minteq, a adsorpciju su provodili pri optimalnim uvjetima, pazeći pritom na vrijeme adsorpcije, pH te količinu adsorbensa. Iz dobiveni rezultata zaključuje se maksimalni kapacitet adsorpcije: 1,82  $\text{mgg}^{-1}$  kalcita, 0,37  $\text{mgg}^{-1}$  zeolita, 0,32  $\text{mgg}^{-1}$  kaolinita, 0,28  $\text{mgg}^{-1}$  bentonita. [44]

Z. Zheng, P. Aagaard i G. D. Breedveld proučavali su adsorpciju i anaerobnu biološku razgradnju aromatskih spojeva u podzemnim vodama. Smjesa toluena i 1, 2, 4-trimetilbenzena korištena je kao aromatski spoj, dok je u svrhu modeliranja korišten geokemijski program PHREEQC. Uspoređujući eksperimentalne podatke i podatke dobivene modeliranjem zaključili su da je model vrlo učinkovit i iskoristiv za upravljanje i sanaciju zagađivača u podzemnim vodama. [45]

## 5. Metodika

U ovom poglavlju bit će opisana metodika rada u predviđanju kemijskih vrsta modeliranjem za trokomponentni sustav aluminij- arsen-vanadij. Kako bi se dobio uvid na međusobno djelovanje elemenata u crvenom mulju, vrste za svaki element trokomponentnog sustava prethodno su proučene u čistom jednodimenzionalnom sustavu, zatim su promatrane kao trokomponentni sustav. U radu je korišten Visual MINTEQA, geokemijski programski paket kojeg je razvio prof. dr. Jon Petter Gustafsson, sa Kraljevskog instituta za tehnologiju (KTH), Stockholm, Švedska [31].

U svrhu predviđanja kemijskih vrsta modeliranjem za svaki sustav potrebno je uključiti princip elektroneutralnosti (engl. *electrical neutrality equation*, ENE) i bilancu protona (engl. *proton balance equation*, PBE) te definirati sljedeće jednadžbe:

1. Konstante ravnoteže
2. Bilancu mase pojedine vrste u otopini ( $C_T$ )
3. Ukupnu bilancu mase pojedine vrste (TOTAL)
4. Bilancu naboja (tzv. *princip elektroneutralnosti*)
5. Bilancu protona (reakcije primanja i otpuštanja protona  $H^+$ )
6. Ukupna bilanca protona (TOTH)

### Bilanca masa

Jednadžbe **bilanca masa** daju uvid o tome kako se ravnotežne koncentracije različitih jedinki u otopini odnose jedna prema drugoj i prema analitičkim koncentracijama različitih otopljenih spojeva. Izvode se iz prisutnih vrsta u otopini i njihovih ravnoteža koje se uspostave. Za željenu koncentraciju bilo koje tvari vrijedi:  $X_T = \sum[X_i]$  (58)

## Ukupna bilanca mase

Za sustav u kojem se pojedina vrsta nalazi otopljena u vodi, plinovitom i/ili čvrstom agregatnom stanju ukupna bilanca mase odnosi se na ukupnu koncentraciju svake pojedine jedinice koja se nalazi u svim fazama.

## Bilanca naboja (princip elektroneutralnosti)

Prema principu elektroneutralnosti (ENE) cjelokupni naboj svih otopljenih komponenata je nula što bi značilo da suma kationa pozitivnog naboja ( $K_i^+$ ) mora biti jednaka sumi aniona negativnog naboja ( $A_i^-$ ):

$$\Sigma (K_i^+) = \Sigma (A_i^-). \quad (59)$$

Primjerice, otopine prirodnih voda su neutralne, jer je molarna koncentracija pozitivnog naboja jednaka molarnoj koncentraciji negativnog naboja, pa se može napisati:

molarna konc. pozitivnog naboja /L = molarna konc. negativnog naboja/L

$\Sigma$  ekvivalenata kationa =  $\Sigma$  ekvivalenata aniona

$$\Sigma v_i(M^{v_i+}) = \Sigma v_j(A^{v_j-}) \quad (60)$$

gdje  $v_i$  i  $v_j$  predstavljaju naboj svakog pojedinog iona.

## Bilanca protona

Jednadžba bilance protona (PBE) poseban je slučaj elektroneutralnosti otopine koji se odnosi na kiselo - bazne ravnoteže. Ukoliko kiselina otpušta proton ( $H^+$ ) druga tvar (baza) može ga primiti te proizlazi da je:

broj primljenih protona = broj otpuštenih protona

$$\Sigma PPC = \Sigma PPR \quad (61)$$

pri čemu se R znači otpušteni (engl. *release*), a C primljeni (engl. *consumption, acceptance*) protoni.

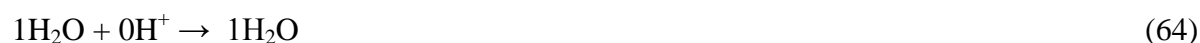
Na primjeru čiste vode bilanca glasi:

$$\sum \text{PPC} = \sum \text{PPR} \quad (62)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (63)$$

### Ukupna bilanca protona

Jednadžba ukupne bilance protona (TOTP) poseban je slučaj ukupne bilance  $\text{H}^+$  koji se, također, odnosi na kiselo - bazne ravnoteže. Proizvoljno se uzmu referentne vrste, pazeći da su to one koje su u sustavu dominantne (npr. a  $\text{H}_2\text{O}$ ) te se tada  $\text{H}^+$  određuje prema referentnim vrstama. Slijedi za vodu:



Slijedi izraz za TOTP:

$$\text{TOTP} = [\text{H}_2\text{O}] \times 0 + [\text{H}^+] \times 1 + [\text{OH}^-] \times (-1) \quad (67)$$

$$\text{TOTP}_{\text{eq}} = [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (68)$$

Modeliranjem programom Visual Minteq za predviđeni trokomponentni sustav određene su:

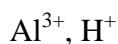
- raspodjele vrsta i nastanak novih vrsta s tvarima prisutnim u sustavu
- predviđene su moguće taložne reakcije
- predviđene su reakcije površinskog kompleksiranja

## 5.1. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav Al-H<sub>2</sub>O

- **Vrste:**



- **Komponente:**



- **Reakcije hidrolize aluminijevih kationa:**



Tablica 5. Definiranje vrijednosti  $\log K$  za pojedine vrste.

VRSTE	$\log K$
$\text{Al}^{3+}$	0
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	-4,997 (K1)
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	-10,294 (K2)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	-16,691 (K3)
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-23,0 (K4)
$\text{H}^+$	0
$\text{OH}^-$	$K_w$

- **Bilanca tvari:**





- **Ukupna bilanca mase tvari:**

$$[\text{Al}]_{\text{T}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \quad (77)$$

Supstituiranjem jednadžbi bilance tvari (73) - (76) u (77) za svaku pojedinu vrstu dobije se samo jedna nepoznanica,  $\text{Al}^{3+}$  koja se može izračunati za bilo koju vrijednost:

$$[\text{Al}]_{\text{T}} = [\text{Al}^{3+}] \left[ \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_4}{[\text{H}^+]^4} \right] \quad (78)$$

Rezultati ovog izračuna koriste se za crtanje dijagrama raspodjele vrsta odnosno udjela ( $\alpha_i$ ) svake vrste kao funkciju pH. Udio svake vrste proporcionalan je ukupnoj količini aluminija:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}]_{\text{T}}} \quad (79)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Al}]_{\text{T}}} \quad (80)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Al}]_{\text{T}}} \quad (81)$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{Al}]_{\text{T}}} \quad (82)$$

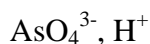
$$\alpha_5 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}]_{\text{T}}} \quad (83)$$

## 5.2. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav As-H<sub>2</sub>O

- **Vrste:**



- **Komponente:**



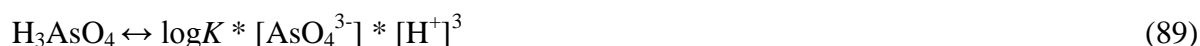
- **Kiselo-bazne reakcije arsenata:**



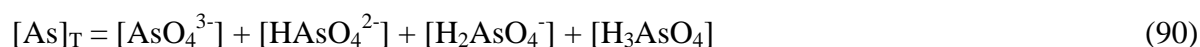
Tablica 6. Definiranje vrijednosti  $\log K$  za pojedine vrste.

VRSTE	$\log K$
$\text{AsO}_4^{3-}$	0
$\text{HAsO}_4^{2-}$	11,8 (K1)
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	18,79 (K2)
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	21,09 (K3)
$\text{H}^+$	0
$\text{OH}^-$	$K_w$

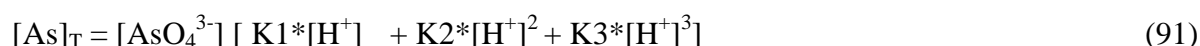
- Bilanca tvari:**



- Ukupna bilanca mase tvari:**



Supstituiranjem jednadžbi bilance tvari (87) - (89) u (90) za svaku pojedinu vrstu dobije se samo jedna nepoznanica,  $\text{AsO}_4^{3-}$  koja se može izračunati za bilo koju vrijednost:



Rezultati ovog izračuna koriste se za crtanje dijagrama raspodjele vrsta odnosno udjela ( $\alpha_i$ ) svake vrste kao funkciju pH. Udio svake vrste proporcionalan je ukupnoj količini arsena:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{As}]_T} \quad (92)$$

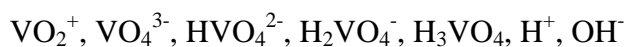
$$\alpha_2 = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{As}]_T} \quad (93)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{As}]_T} \quad (94)$$

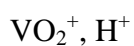
$$\alpha_4 = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{As}]_T} \quad (95)$$

### 5.3. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav V-H<sub>2</sub>O

- **Vrste:**



- **Komponente:**



- **Reakcije hidrolize vanadijevih kationa:**



Tablica 7. Definiranje vrijednosti  $\log K$  za pojedine vrste.

VRSTE	$\log K$
$\text{VO}_2^+$	0
$\text{VO}_4^{3-}$	-13,28
$\text{HVO}_4^{2-}$	-8,06
$\text{H}_2\text{VO}_4^-$	-3,40
$\text{H}_3\text{VO}_4$	-3,67
$\text{H}^+$	0
$\text{OH}^-$	$K_w$

- **Bilanca tvari:**



- **Ukupna bilanca mase tvari:**

$$[V]_T = [VO_2^+] + [H_3VO_4] + [H_2VO_4^-] + [HVO_4^{2-}] + [VO_4^{3-}] \quad (104)$$

Supstituiranjem jednadžbi bilance tvari (100) - (103) u (104) za svaku pojedinu vrstu dobije se samo jedna nepoznanica,  $VO_2^+$  koja se može izračunati za bilo koju vrijednost:

$$[V]_T = [VO_2^+] \left[ \frac{K1}{[H^+]} + \frac{K2}{[H^+]^2} + \frac{K3}{[H^+]^3} + \frac{K4}{[H^+]^4} \right] \quad (105)$$

Rezultati ovog izračuna koriste se za crtanje dijagrama raspodjele vrsta odnosno udjela ( $\alpha_i$ ) svake vrste kao funkciju pH. Udio svake vrste proporcionalan je ukupnoj količini vanadija:

$$\alpha_1 = \frac{[VO_2^+]}{[V]_T} \quad (106)$$

$$\alpha_2 = \frac{[VO_4^{3-}]}{[V]_T} \quad (107)$$

$$\alpha_3 = \frac{[HVO_4^{2-}]}{[V]_T} \quad (108)$$

$$\alpha_4 = \frac{[H_2VO_4^-]}{[V]_T} \quad (109)$$

$$\alpha_5 = \frac{[H_3VO_4]}{[V]_T} \quad (110)$$

#### **5.4. Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem za nastanak površinskih kompleksnih vrsta**

Na temelju pretpostavljenih koncentracija aluminijskih, arsena i vanadijskih u crvenom mulju predviđene su kompleksne vrste koje nastaju na površini getita. U model su dodane prosječne koncentracijske vrijednosti najzastupljenijih kationa i aniona minerala iz okoliša.

Sa zadanim vrijednostima iz tablice 8. provedena je simulacija mogućeg procesa otpuštanja i pokretljivosti arsena i vanadija u podzemne vodotokove.

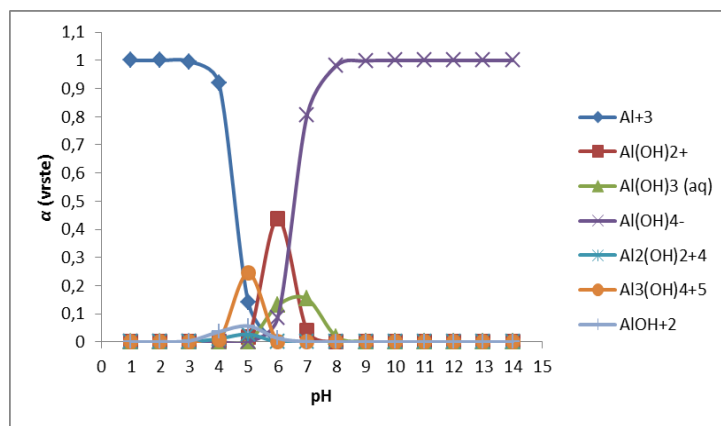
Tablica 8. Parametri i reakcije u modelu površinskog kompleksiranja.

<b>Parametri</b>	
Stehiometrija	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> O; 89 g FeOOH/mol Fe
Gustoća površinskih mjesta Slaba adsorpcijska mjesta (FeOH)	0,2 mola/1 mol Fe
Ionska jakost, I (NaNO <sub>3</sub> )	0,001; 0,01; 0,1M
Unutarnje sferni kapacitet, C <sub>1</sub>	140 μF/cm <sup>2</sup>
Vanjsko sferni kapacitet, C <sub>2</sub>	20 μF/cm <sup>2</sup>
Koncentracija adsorbenta	6,125 g/L
Ukupna konc. površinskih mjesta, [FeOH] <sub>T</sub>	2,23 mM
Ukupna koncentracija arsena	0,00133 M
<b>Površinske reakcije</b>	<b>log K(pri 25°C)</b>
≡FeOH + Mg <sup>2+</sup> ↔ ≡FeOMg <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-4,6
≡FeOH + Ca <sup>2+</sup> ↔ ≡FeOHCa <sup>2+</sup>	4,97
≡FeOH + Ca <sup>2+</sup> ↔ ≡FeOCa <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-5,85
≡FeOH + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ ≡FeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	7,78
≡FeOH + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ ≡FeOHSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,79
≡FeOH + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ ≡FeCO <sub>3</sub> H + H <sub>2</sub> O	12,78
≡FeOH + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ↔ ≡FeCO <sub>3</sub> H + H <sub>2</sub> O	20,37
≡FeOH + VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + 3H <sup>+</sup> ↔ ≡FeH <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>+</sup> H <sub>2</sub> O	32,08
≡FeOH + VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + 2H <sup>+</sup> ↔ ≡FeHVO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	26,39
≡FeOH + VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ ≡FeVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	20,37

## 6. Rezultati

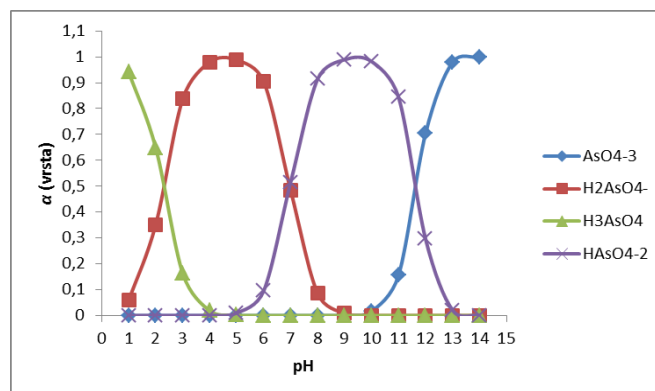
### 6.1. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za jednokomponentne sustave Al-H<sub>2</sub>O, As-H<sub>2</sub>O, V-H<sub>2</sub>O i višekomponentni sustav Al-As-V-H<sub>2</sub>O

Na slici 8. prikazan je udio raspodjele Al<sup>3+</sup> u čistoj vodenoj otopini u ovisnosti o pH vrijednosti.



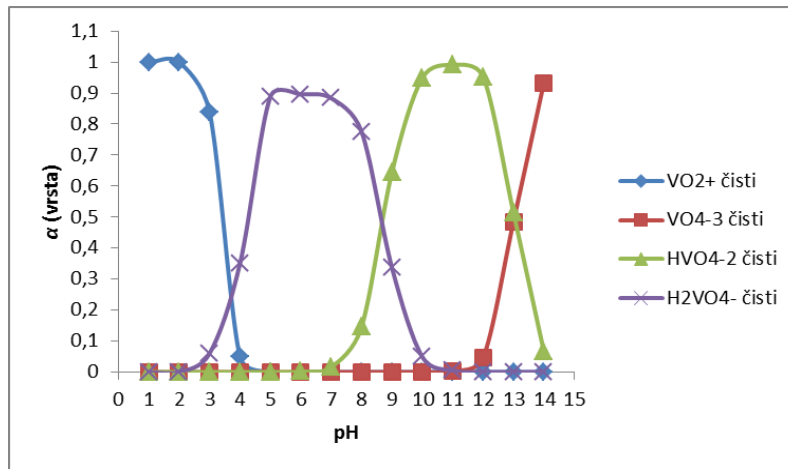
Slika 8. Udio raspodjele vrsta Al<sup>3+</sup> u čistoj vodenoj otopini u ovisnosti o vrijednosti pH,  $c(\text{Al}^{3+}) = 10 \text{ mM}$ ,  $I = 0,01 \text{ M}$ .

Na slici 9. prikazan je udio raspodjele arsenata u čistoj vodenoj otopini u ovisnosti o pH vrijednosti.



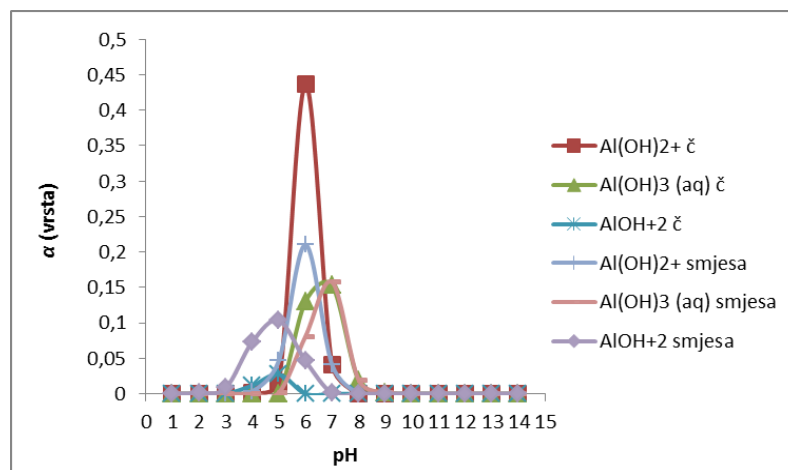
Slika 9. Udio raspodjele vrsta arsenata u čistoj vodenoj otopini u ovisnosti o vrijednosti pH,  $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 0,1 \text{ mM}$ ,  $I = 0,01 \text{ M}$ .

Na slici 10. prikazan je udio raspodjele  $V(V)$  u čistoj vodenoj otopini u ovisnosti o pH vrijednosti.



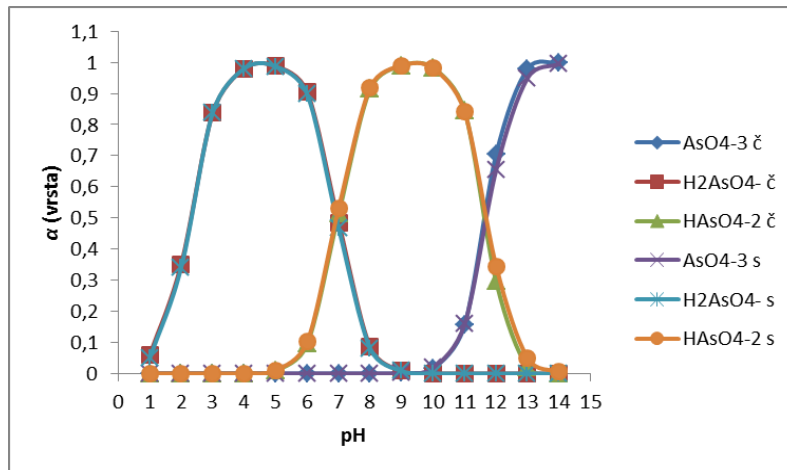
Slika 10. Udio raspodjele vrsta  $V(V)$  u čistoj vodenoj otopini u ovisnosti o vrijednosti pH,  $c(V(V)) = 0,3 \text{ mM}$ ,  $I = 0,01 \text{ M}$ .

Na slici 11. prikazan je udio raspodjele  $Al^{3+}$  u smjesi u ovisnosti o pH vrijednosti.



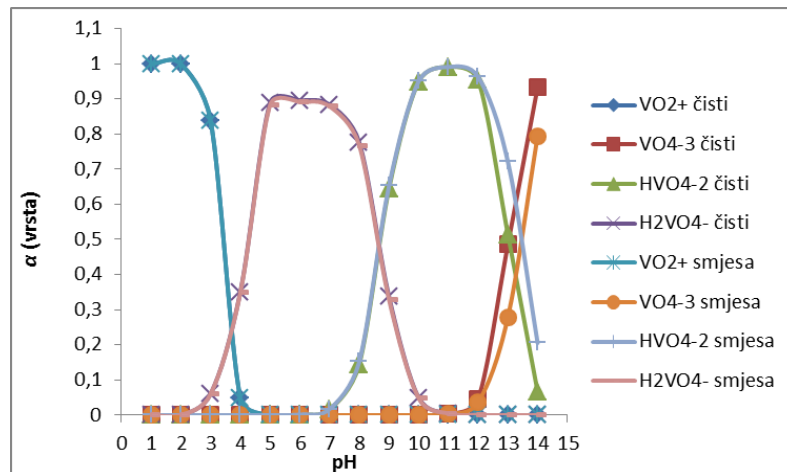
Slika 11. Udio raspodjele vrsta  $Al^{3+}$  u smjesi u ovisnosti o vrijednosti pH,  $c(Al^{3+}) = 10\text{mM}$ ,  $c(V(V)) = 0,3 \text{ mM}$ ,  $c(As) = 0,1 \text{ mM}$ ,  $I = 0,01 \text{ M}$ .

Na slici 12. prikazan je udio raspodjele As u smjesi u ovisnosti o pH vrijednosti.



Slika 12. Udio raspodjele vrsta As u smjesi u ovisnosti o vrijednosti pH,  $c(\text{Al}^{3+}) = 10\text{mM}$ ,  $c(\text{V(V)}) = 0,3\text{ mM}$ ,  $c(\text{As}) = 0,1\text{ mM}$ ,  $I = 0,01\text{ M}$ .

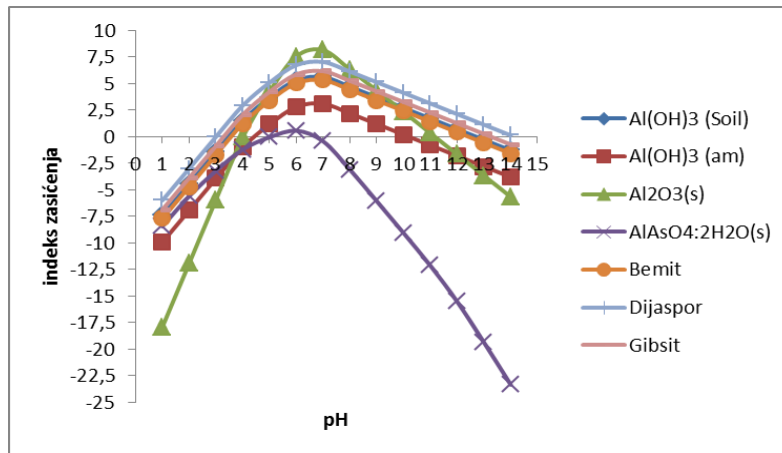
Na slici 13. prikazan je udio raspodjele V u smjesi u ovisnosti o pH vrijednosti.



Slika 13. Udio raspodjele vrsta V u smjesi u ovisnosti o vrijednosti pH,  $c(\text{Al}^{3+}) = 10\text{mM}$ ,  $c(\text{V(V)}) = 0,3\text{ mM}$ ,  $c(\text{As}) = 0,1\text{ mM}$ ,  $I = 0,01\text{ M}$ .



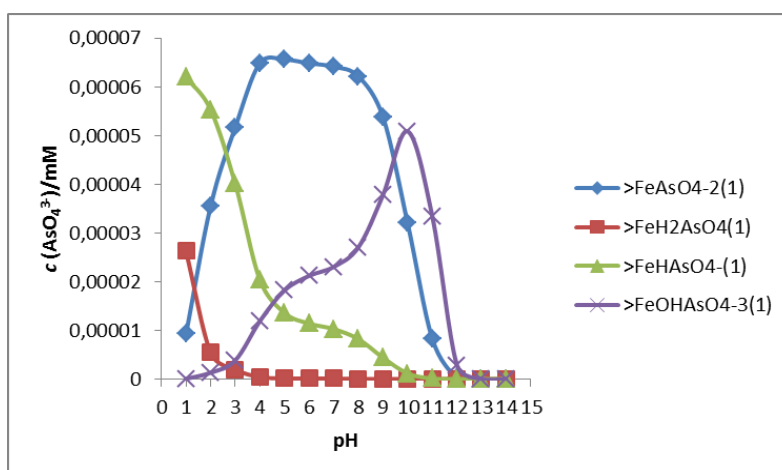
Na slici 14. prikazani su indeksi zasićenja za minerale, okside i hidrokisde u ovisnosti o pH za sustav Al-As-V.



Slika 14. Indeksi zasićenja za minerale, okside i hidrokisde u ovisnosti o pH za sustav Al-As-V.

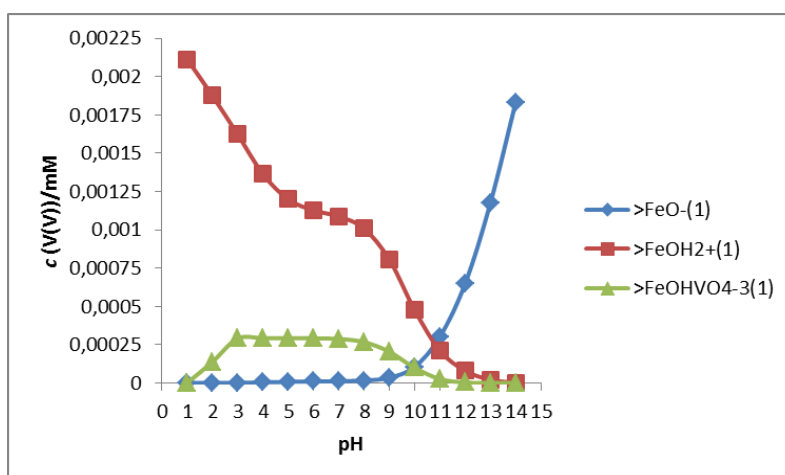
## 6.2. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za adsorpciju arsena i vanadija na getit

Na slici 15. prikazana je raspodjela površinskih kompleksa arsena na getit (FeOOH).



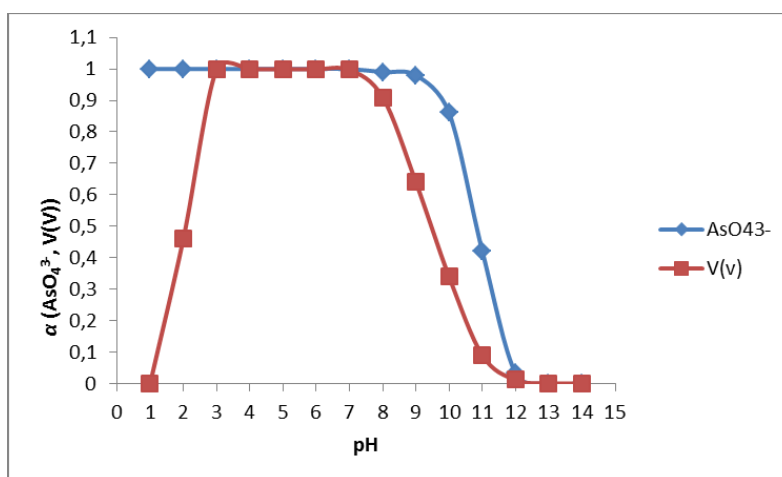
Slika 15. Raspodjela površinskih kompleksa arsena na FeOOH,  $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 0,1 \text{ mM}$ .

Na slici 16. prikazana je raspodjela površinskih kompleksa vanadija na getit (FeOOH).



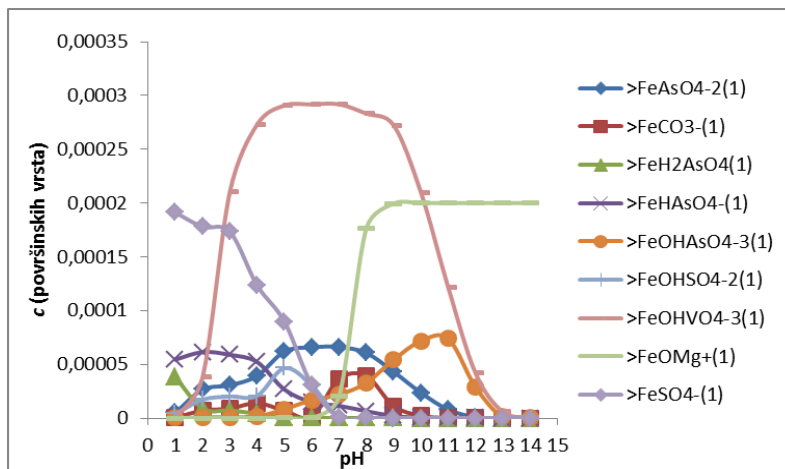
Slika 16. Raspodjela površinskih kompleksa vanadija na FeOOH,  $c(V(V)) = 0,3 \text{ mM} = 0,01 \text{ M}$ ,  $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$  prema DLM modelu.

Na slici 17. prikazan je udio adsorbiranog As i V u ovisnosti o pH.



Slika 17. Udio adsorbiranog As i V u ovisnosti o pH,  $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 0,1 \text{ mM}$ ,  $c(V(V)) = 0,3 \text{ mM} = 0,01 \text{ M}$ ,  $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$  prema DLM modelu.

Na slici 18. prikazana je raspodjela površinskih kompleksnih vrsta u složenom okolišnom sustavu dobivena prema DLM modelu.



Slika 18. Raspodjela površinskih kompleksnih vrsta u složenom okolišnom sustavu dobivena prema DLM modelu,  $m(FeOOH) = 0,1 \text{ g}$ ,  $I = 0,001 \text{ M}$ .

## 7. Rasprava

Modeliranje je postupak koji omogućuje simuliranje stanja realnog sustava matematičkim jednadžbama s ciljem upotrebe rezultata modela za procjene, analize, projektiranja i optimiranje sustava za koji je model izrađen. U radu je korišten program Visual MINTEQA koji omogućuje brz uvid u zadani ravnotežni sustav mijenjajući ravnotežne uvjete i različite parametre koji utječu na položaj ravnoteže (pH vrijednosti, redoks parove i sl.).

U ovom radu promatran je trokomponentni sustav elemenata aluminijskog, arseničnog i vanadijskog, a koji se nalaze u toksičnom crvenom mulju kako bi se dobio uvid u njihovo kemijsko ponašanje i međudjelovanje u okolišu.

U ovom radu modeliranju se pristupilo postavljanjem jednostavnih ravnotežnih problema u vodenoj otopini te ravnoteži koja se javlja na graničnoj površini otopina/FeOOH pri čemu željezov hidroksid predstavlja getit (najčešći zajednički sastojak tla).

### 7.1. Kompjutersko modeliranje za jednokomponentne sustave Al-H<sub>2</sub>O, As-H<sub>2</sub>O- i V-H<sub>2</sub>O i višekomponentni sustav Al-As-V-H<sub>2</sub>O

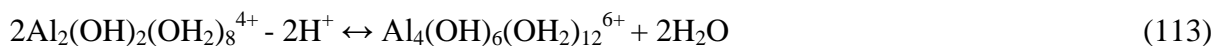
Na slici 8. prikazana je raspodjela hidroksokompleksnih vrsta aluminijskih u čistoj vodenoj otopini u području vrijednosti pH od 1 do 14. Hidroksokompleksne vrste koje se javljaju u širokom pH području posljedica su amfoternog svojstva aluminijskih prikazanih jednadžbama (6) – (7). U kiselom pH području prevladava Al<sup>3+</sup> koji se prema lužnatom smanjuje i kod 5,5 nestaje. Istovremeno raste Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> koji nakon pH = 8 prevladava. U kiselom području kod vrijednosti pH = 5 prevladava AlOH<sup>2+</sup>, a prema neutralnom raste Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> i kod pH = 6 doseže svoju maksimalnu vrijednost te u neutralnom potpuno pada. Od prisutnih vrsta sa oko 10 % javlja se Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> te sa oko 5 % Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>.

U vodenim otopinama aluminij je prisutan kao oktaedarski kompleks prikazan na slici 19. Oktaedarski kompleks u prvom stupnju hidrolize gubitkom protona prelazi u AlOH(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>2+</sup> pri čemu dolazi i do promjene u strukturi. Promjena u strukturi ključan je preduvjet za dolazak OH skupine u blizinu središnjeg aluminijevog iona (bliže od molekule

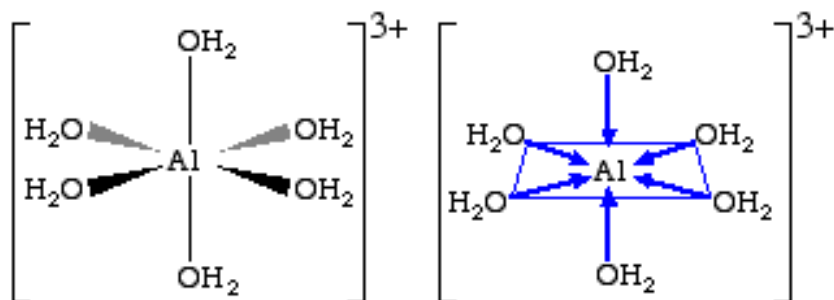
vode). Dva monomerna iona imaju sposobnost stvaranja dimera ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ ) dijeleći pritom dvije OH skupine pri čemu dvije molekule vode izlaze van. Spomenuti mehanizam shematski je prikazan na slici 20. Proizlazi da je primarni mehanizam u kristalnoj strukturi aluminijeva hidroksida tvorba dvostrukog hidroksilnog mosta preko zajedničkih hidroksilnih iona. Dvostruki hidroksilni most povezuje dva aluminijeva iona, a kristalnu strukturu aluminijeva hidroksida čine parovi oktaedara, u kojem svih šest mjesta zauzimaju OH skupine. Pri nastajanju navedenih struktura aluminijevi ioni uvijek su okruženi -OH skupinama ili molekulama vode, a nastaju gubicima protona, a ne  $\text{OH}^-$  skupina što se može prikazati jednadžbom:



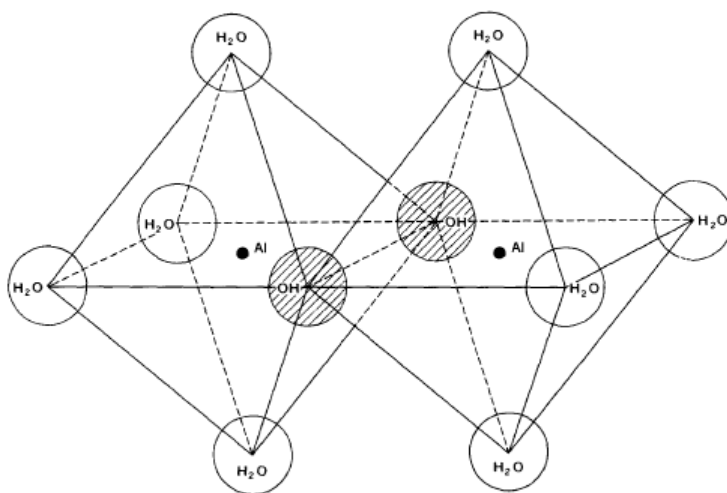
Dvije deprotonirane vrste dimeriziraju, a nakon toga nastaje lanac:



Razlog jake sklonosti prema polimerizaciji izraženiji je kada veza metal-OH ima parcijalni kovalentni karakter, a opada kako veza postaje elektrostatska ili potpuno kovalentnog karaktera.



Slika 19. Shematski prikaz oktaedarskog kompleksa aluminija.



Slika 20. Shematski prikaz dva monomerna oktaedarska iona aluminija.

Na slici 9. prikazana je raspodjela vrsta arsena u oksidacijskom stanju +5 u vodenoj otopini. U vodenoj otopini arsenati su prisutni kao oksoanioni arsenatne kiseline koja disocira u tri stupnja, a reakcije i ravnotežne konstante prikazane su u poglavlju 2.3. Početna koncentracija arsenata  $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 0,1\text{mM}$  odabrana je kao koncentracija arsena koja se javlja u crvenom mulju. Arsen (V) je u vodenoj otopini prisutan kao oksoanioni:  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  i  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Sa slike 9. vidljivo je da je  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  prisutan u području pH vrijednosti od 1 do 9,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  javlja se u području pH vrijednosti od 5 do 13, dok je  $\text{AsO}_4^{3-}$  prisutan od 10 do 14.

Na slici 10. prikazana je raspodjela vrsta vanadija u oksidacijskom stanju +5 budući da se vanadij u crvenom mulju nalazi kao vanadat. Vanadati su termodinamički stabilne vrste, koje u aerobnim uvjetima ovise o pH vrijednostima. Peterovalentne vrste vanadija javljaju se u obliku pervanadil iona ( $\text{VO}_2^+$ ), vanadijeve kiseline ( $\text{H}_3\text{VO}_4$ ) te njene tri konjugirane baze ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ). Sa slike 10. vidljiva je  $\text{VO}_2^+$  prisutan u kiselom području kod pH vrijednosti od 1 do 4, dok se  $\text{VO}_4^{3-}$  javlja u lužnatom području kod pH vrijednosti od 12 do 14.  $\text{HVO}_4^{2-}$  javlja se u području pH vrijednosti od 8 do 14, a  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  od 3 do 10 i pritom zauzimaju šire područje pH vrijednosti.

U svrhu stjecanja uvida u kemijsko ponašanje elemenata u crvenom mulju modeliranjem je istražen međusobni utjecaj navedenih elemenata.

Na slici 11. prikazan je modeliranjem dobiven udio vrsta aluminija bez i uz prisustvo arsena i vanadija. Također, na slikama 13. i 14. prikazano je isto samo za arsen odnosno

vanadij. Sa slike 11. vidljivo je da dolazi do smanjenja koncentracije za vrste  $\text{Al(OH)}^{2+}$  i  $\text{AlOH}^{2+}$  u području pH vrijednosti od 4 do 8. Na slici 12. rezultati modela pokazuju da nema bitnih promjena u pomaku ravnotežnih vrsta za arsen u prisustvu vanadija i aluminijsa. Na slici 13. prikazana je raspodjela vanadijevih vrsta u prisustvu arsena i aluminijsa te je vidljivo da do pomaka ravnoteže dolazi samo kod pH vrijednosti iznad 12 za vrste  $\text{HVO}_4^{2-}$  i  $\text{VO}_4^{3-}$ . Budući da rezultati dobiveni modeliranjem za trokomponentni sustav u vodenoj otopini, ne predviđaju međusobne kompleksne vrste može se pretpostaviti da nema međusobnog utjecaja navedenih istraživanih elemenata jednih na druge budući da ne stvaraju zajedničke komplekse.

Od tri istraživana elementa, kod aluminijsa nema pomaka u ravnoteži, ali je prisutno smanjenje koncentracija pojedinih vrsta i to u području pH vrijednosti prirodnih voda. Na temelju početnih koncentracija za istraživane elemente dobiveni su indeksi zasićenja svih mogućih minerala i oksida koji mogu taložiti u takvom trokomponentnom sustavu i rezultati su prikazani na slici 14. Iz teoretskih razmatranja je poznato da do taloženja dolazi kada je indeks zasićenja  $SI > 0$ . Sa slike 14. je vidljivo da u pretpostavljenom crvenom mulju mogu taložiti sljedeće vrste minerala:  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  od pH vrijednosti 4 do 12,  $\text{Al(OH)}_{3(am)}$  od 5 do 10,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od 5 do 11,  $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  od 5,5 do 7, bemit od 4 do 12, dijaspor od 4 do 14 i gipsit od 4 do 13. U stvarnom sustavu prisustvo određenog minerala trebalo bi istražiti metodama određivanja strukture materijala kao što je primjerice rendgenska difrakcijska analiza (XRD). U uvodnom poglavlju je već rečeno da je aluminij treći po zastupljenosti i da se u okolišu javlja kao različiti alumosilikati. Rezultati modela to i potvrđuju. U širokom pH području od 3 do 12 aluminij taloži u različitim oblicima.

Gore navedeni razlozi mogu rastumačiti smanjenje koncentracije pojedinih vrsta aluminijsa u trokomponentnom sustavu prikazanim na slici 11. Dakle, koncentracija aluminijsa u otopini opada zbog taloženja koja su moguća, a koja su najizraženija u području pH vrijednosti od 5 do 8.

Pomak ravnoteže za arsen i vanadij u pretpostavljenom trokomponentnom sustavu vidljiv na slikama 12. i 13. isključivo je kiselo – bazne prirode, jer nema promjene u koncentraciji budući da nema taloženja (slika 14). Naime, jedina moguća vrsta oksida koja se javlja za vanadij i koja bi mogla istaložiti je  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ali je njen indeks zasićenja  $SI < 0$  te u navedenim uvjetima ne taloži, a mogući arsenov oksid se niti ne javlja.

## 7.2. Kompjutersko modeliranje adsorpcije As i V na FeOOH

U daljem radu pristupilo se modeliranju adsorpcije aluminija, arsena i vanadija na getit (FeOOH) kako bi se dobio uvid u pokretljivost odabranih toksičnih vrsta u okolišu. Getit je odabran kao oksid željeza koji je najčešći zajednički sastojak tla, a hidratizirani željezov(III) oksid (FeOOH) je najčešći predstavnik ovih oksida. FeOOH posjeduje visok kapacitet adsorpcije zbog svoje velike specifične površine te predstavlja dominantan adsorbent u okolišu te time ima ključnu ulogu u kontroli pokretljivosti vrsta. U ovom radu korišten je kao model koji predstavlja čvrstu površinu odnosno adsorbent, jer se baze podataka koje se nalaze u programskom paketu Visual Minteq temeljene na ravnotežnim reakcijama FeOOH.

Specifična adsorpcija se promatrala kao čisti trokomponentni sustav Al-As-V-H<sub>2</sub>O i kao složeni sustav u čiji model su dodani najčešći kationi i anioni prisutni u okolišu, a prikazani su u poglavlju 5.4.

Prije početka samog modeliranja specifične adsorpcije definirana je adsorpcijska površina i ravnotežne jednadžbe površinskog kompleksiranja prikazanih u poglavlju 5.4. u tablici 8.

Na slici 15. prikazana je raspodjela površinskih kompleksa arsena na FeOOH. Sa slike je vidljivo da arsenat adsorbira na površinu stvarajući četiri kompleksne vrste  $\equiv\text{FeAsO}_4^{2-}$ ,  $\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\equiv\text{FeHAsO}_4^-$  i  $\equiv\text{FeOHAsO}_4^{3-}$  čije odgovarajuće konstante su dane u poglavlju 5.4. Najveći udio i prekrivenost površine je u području pH vrijednosti od 4 do 10 gdje prevladava vrsta  $\equiv\text{FeAsO}_4^{2-}$ . U području pH vrijednosti od 4 do 9 prisutan je  $\equiv\text{FeHAsO}_4^-$ . U području vrijednosti pH < 2 dominantna je neutralna vrsta  $\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4$ , a za pH > 10 to je  $\equiv\text{FeOHAsO}_4^{3-}$ . Sa slike je vidljivo da model ne pretpostavlja vanjsko sferne komplekse. Svi površinski kompleksi su monodentatni unutarnje sferni kompleksi. Mehanizam adsorpcije arsena je ligandna izmjena pri čemu dolazi do otpuštanja OH<sup>-</sup> funkcionalnih grupa.

Na slici 16. prikazana je raspodjela površinskog kompleksa vanadija budući da model pretpostavlja samo jednu vrstu  $\equiv\text{FeHVO}_4^-$ . Na slici su vidljive i krivulje elektrostatski nabijene površine FeOOH. Sa slike je vidljivo da se krivulje nabijenih površina  $\equiv\text{FeO}^-$  i  $\equiv\text{FeOH}^+$  sijeku kod pH vrijednosti 11 što znači da je u zadanim pretpostavljenim uvjetima pozitivno nabijena do pH = 11. Također, je vidljivo da koncentracija pozitivno nabijene



površine  $\equiv\text{FeOH}^+$  sa povećanjem pH pada, dok istovremeno koncentracija negativno nabijene površine raste,  $\equiv\text{FeO}^-$ . Zaključuje se da je površina u kiselom nabijena i da na nju mogu adsorbirati anionske vrste, dok je u lužnatom negativna i adsorbiraju kationske vrste. Model ukazuje da je na površini ostalo još slobodnih aktivnih mjesta sposobnih primiti anionske vrste koji će kompleksirati na površini. Model ukazuje da je glavni parametar kontrole pokretljivosti odnosno adsorpcije vanadija pH vrijednost otopine. Mehanizam adsorpcije vanadija je ligandna izmjena, a nastali kompleks je mononuklearan. Polinuklearni kompleksi metavanadati ( $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ) nastali bi kod viših koncentracija vanadija.

Na slici 17. prikazan je udio adsorbiranog arsena i vanadija na pretpostavljenoj površini trokomponentnog sustava. Sa slike je vidljivo da je za zadane početne koncentracije sav arsen adsorbiran u širokom pH području od 1 do 10 i da tek u lužnatom iznad 10 opada njegova adsorpcija. Vanadij je u području pH od 1 do 3 slobodan, a nakon toga je 100 % adsorbiran do pH = 9 nakon čega se desorbira odnosno postaje slobodan. Može se zaključiti da će arsen biti pokretljiv i štetan za okoliš u ekstremno alkalnim uvjetima, a vanadij u vrlo kiselom i jako lužnatim pH vrijednostima i u tim uvjetima biti pokretljiv u okolišu te ući u prehrambeni lanac. Kako bi se izbjegla njihova desorpcija jedno od rješenja je neutralizacija crvenog mulja, a moguća upotreba različitih sredstava ovisi o učinkovitosti i cijeni tog sredstva.

Ekstremni uvjeti najčešće se događaju prilikom nesreća koje se proglašavaju ekološkim katastrofama te bi prema rezultatima modela trebalo crveni mulj prije odlaganja neutralizirati. U ekološkoj katastrofi koja se desila 2010. (Ajka, Mađarska) crveni mulj s pH = 13 probio je branu deponije i usmrtio ljude te biljni i životinjski svijet. Visoki alkalitet mulja naslućuje da prije odlaganja nije bio neutraliziran.

Na slici 18. prikazana je raspodjela površinskih kompleksa nastalih za pretpostavljeni trokomponentni sustav uključujući i najčešće katione i anione iz okoliša. Uključujući veći broj parametara u trokomponentni sustav dolazi do međusobne kompeticije za površinska adsorpcijska mjesta. Budući da su arsen i vanadij u sustav prisutni kao oksoanioni, do međusobne kompeticije doći će sa drugim prisutnim oksoanionima kao što su  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , itd. Sa slike je vidljivo da taj niz raste: vanadati > arsenat > sulfat > karbonat, dok kloridi nemaju utjecaj na adsorpciju arsena i vanadija.

## 8. Zaključci

U radu je primjenom modeliranja istražen trokomponentni susutav elemenata aluminij, arsen i vanadija-koji su stalni sastav crvenog mulja.

Modeliranjem programom Visual Minteq za predviđeni trokomponentni sustav određene su:

- a) raspodjele vrsta i nastanak novih vrsta s tvarima prisutnim u sustavu
- b) predviđene su moguće taložne reakcije
- c) predviđene su reakcije površinskog kompleksiranja.

Hidroksokompleksne vrste aluminija javljaju se u području pH vrijednosti od 1 do 14 i posljedica su amfoternog svojstva aluminija. U vodenim otopinama aluminij je prisutan kao okteadarski kompleks.

U vodenoj otopini arsenati su prisutni kao oksoanioni arsenatne kiseline, a peterovalentne vrste vanadija javljaju se u obliku pervanadil iona ( $\text{VO}_2^+$ ), vanadijeve kiseline ( $\text{H}_3\text{VO}_4$ ) te njene tri konjugirane baze ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ).

U vodenoj otopini trokomponentnog sustava koji sadrži aluminij, arsen i vanadij model ne predviđa međusobne kompleksne vrste. U pomaku ravnoteže pojedinih vrsta dolazi zbog pomaka kiselo-bazne ravnoteže.

U trokomponentnom sustavu za predviđene koncentracije aluminija, arsena i vanadija u crvenom mulju moguće je taloženje različitih mineralnih vrsta aluminija koje uključuju i arsen u području pH vrijednosti od 4 do 12.

Arsen adsorpcijom stvara površinske komplekse koji su monodentatni unutarnje sferni. Mehanizam adsorpcije arsena je ligandna izmjena pri čemu dolazi do otpuštanja  $\text{OH}^-$  funkcionalnih grupa. Mehanizam adsorpcije vanadija je, također, ligandna izmjena, a nastali kompleks je mononuklearan.

Glavni parametar kontrole pokretljivosti odnosno adsorpcije arsena i vanadija je pH vrijednost otopine. Arsen je pokretljiv i štetan za okoliš u ekstremno alkalnim uvjetima, a vanadij u vrlo kiselom i jako lužnatom pH području.

U složenijim okolišnim uvjetima u sustavu dolazi do međusobne kompeticije za površinska adsorpcijska mjesta. Budući da su arsen i vanadij u sustav prisutni kao oksoanioni, do međusobne kompeticije doći će s drugim prisutnim oksoanionima kao što su  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , a taj niz raste: vanadati > arsenat > sulfati > karbonati.

## 9. Literatura

1. Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada, NN 114/15, **Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, 2184**
2. Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. – 2015. GODINE, **Vlada Republike Hrvatske, 2652**
3. Y. Li, J. Wang, X. Peng, F. Ni, Z. Luan, *Evaluation of arsenic immobilization in red mud by CO<sub>2</sub> or waste acid acidification combined ferrous (Fe<sup>2+</sup>) treatment*, Journal of Hazardous Materials
4. Dr. Ivan Filipović, Dr. Stjepan Lipanović, OPĆA I ANORGANSKA KEMIJA, II.dio; Kemijski elementi,njihove elementarne tvari i spojevi, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb 1995.
5. A. F. Bertocchi, M. Ghiani, R. Peretti, A. Zucca, *Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn*, Journal of Hazardous Materials
6. H. Sutar, S. C. Mishra, S. K. Sahoo, A. P. Chakraverty, H. S. Maharana, *Progress of Red Mud Utilization: An Overview*, American Chemical Science Journal 4(3), **255-279**, 2014.
7. P. Renforth, W.M. Mayes, A.P. Jarvis, I.T. Burke, D.A.C. Manning, K. Gruiz, *Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing*, Science of the Total Environment
8. Doc.dr.sc. Natalija Dolić, Metalurgija aluminijska, Sisak, ožujak 2015.
9. P. T. Srinivasan, T. Viraraghavan, K. S. Subramanian, *Aluminium in drinking water: An overview*
10. Doc.dr.sc. M. Cetina, Elementi 13. skupine, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju
11. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Aluminium in Drinking-water
12. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, MINISTARSTVO ZDRAVSTVA I SOCIJALNE SKRBI, NN 47/08, **1593**
13. H. C. Teien, B. Salbu, F. Kroglund, B. O. Rosseland, *Transformation of positively charged aluminium-species in unstable mixing zones following liming*, Science of the Total Environment 330 (2004.), **217–232**
14. Atlas of Eh-pH diagrams; Intercomparison of thermodynamic databases; Geological Survey of Japan Open File Report No.419; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
15. A. Slaninova, J. Machova, Z. Svobodova, *Fish kill caused by aluminium and iron contamination in a natural pond used for fish rearing: a case report*, Veterinarni Medicina, 59, 2014 (11), **573–581**
16. J. P. Baker, C. L. Schofield, *Aluminum Toxicity to Fish in Acidic Waters*, Long-Range Transport of Airborne Pollutants, pp **289-309**

17. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ALUMINUM, U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registr
18. EXPOSURE TO ARSENIC: A MAJOR PUBLIC HEALTH CONCERN, PREVENTING DISEASE THROUGH HEALTHY ENVIRONMENTS, WHO
19. L. Furač, Karakterizacija i svojstva arsena u podzemnim vodama, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2005.
20. P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, *Chapter 1. Source and behaviour of arsenic in natural waters*, British Geological Survey, Wallingford, Oxon OX10 8BB, U.K.
21. V. K. Sharma, M. Sohn, *Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations and remediation*, Environment International
22. M. Kumaresan, P. Riyazuddin, *Overview of speciation chemistry of arsenic*
23. W. Luo, Y. Lu, G. Wang, Y. Shi, T. Wang, J. P. Giesy, *Distribution and availability of arsenic in soils from the industrialized urban area of Beijing, China*, Chemosphere
24. ARSENIC AND ARSENIC COMPOUNDS, Environmental Health Criteria 224, Second edition
25. Colours of Transition Metal Ions in Aqueous Solution  
(<https://chemistry.com.pk/infographics/colours-of-transition-metal-ions-in-aqueous-solution/>)
26. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000, Air Quality Guidelines - Second Edition, Vanadium
27. Waters, M.D. Toxicology of vanadium. In: Goyer, R.A. & Mehlman, M.A., ed. *Advances in modern toxicology. Vol. 2. Toxicology of trace elements*. New York, Wiley, 1977, pp. **147-189**.
28. J. H. Huang, F. Huang, L. Evans, S. Glasauer, *Vanadium: Global (bio)geochemistry*, Chemical Geology, 2015.
29. Mladen Juračić, Eutrofikacija i onečišćenje mora, Geologija zaštite okoliša, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2013./14.
30. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES: TOXICOLOGICAL PROFILE FOR VANADIUM, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2012
31. A.M. Ure, C.M. Davidson, *Chemical Speciation in the Environment*, Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow; Second Edition
32. Dr. Ivan Filipović, Dr. Stjepan Lipanović, OPĆA I ANORGANSKA KEMIJA, I.dio, Opća kemija; VII. izdanje, Školska knjiga, Zagreb 1988., str. 510.
33. W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, *A Ligand Exchange Model for the Adsorption of Inorganic and Organic Ligands at Hydrous Oxide Interface*, Croat. Chem. Acta, 53 (1980) **291-312**.
34. D. A. Dzombak, F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modelling*, J. Wiley and Sons, New York, 1990

35. W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, John Wiley and Sons, New York, 1992.
36. P. Renforth, W.M. Mayes, A.P. Jarvis, I.T. Burke, D.A.C. Manning, K. Gruiz, *Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing*, *Science of The Total Environment*, 421,422 (2011) **253-259**.
37. I. T. Burke, C. L. Peacock, C. L. Lockwood, D. I. Stewart, R. J. G. Mortimer, M. B. Ward, P. Renforth, K. Gruiz, W. M. Mayes, *Behavior of Aluminum, Arsenic, and Vanadium during the Neutralization of Red Mud Leachate by HCl, Gypsum, or Seawater*, *Environmental Science & Technology*
38. A. Peranić, *Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
39. R. S. Hassan, M.R. El-Naggar, *Developing new exchanger for removal of inorganic arsenic species from groundwater*, *Academic Journals*; Vol. 8(21), pp. **841-852**, 4 June, 2013
40. S. Padhi, T. Tokunaga, *Surface complexation modeling of fluoride sorption onto calcite*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*; Volume 3, Issue 3, September 2015, Pages **1892–1900**
41. P. Bhattacharyya, K. J. Reddy, V. Attili, *Solubility and Fractionation of Different Metals in Fly Ash of Powder River Basin Coal*, *Water, Air, & Soil Pollution*; September 2011, Volume 220, Issue 1, pp **327–337**
42. X. Cao, L. Q. Ma, D. R. Rhue, C. S. Appel, *Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock*, *Environmental Pollution*, Volume 131, Issue 3, October 2004, Pages **435–444**
43. F. Ranjbar, M. Jalali, *Surface complexation model of boron adsorption by calcareous soils*, *International Journal of Environmental Science and Technology*, July 2014, Volume 11, Issue 5, pp **1317–1326**
44. S. Moharami, M. Jalali, *Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents*, *Chemical Engineering Journal*, Volume 223, 1 May 2013, Pages **328–339**
45. Z. Zheng, P. Aagaard, G. D. Breedveld, *Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport*, *Environmental Geology*, April 2002, Volume 41, Issue 8, pp **933–941**

## **Životopis**

Zovem se Tiana Benko. Rođena sam 11. kolovoza 1994. godine u Koprivnici. Nakon završene osnovne škole upisala sam Gimnaziju Ivana Zakmardija Dijankovečkoga u Križevcima, smjer opća gimnazija. Srednju školu završila sam 2013. godine te sam iste godine upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završni rad izradila sam pod vodstvom dr.sc. Lidije Furač na Zavodu za opću i anorgansku kemiju.