

UNIVERZITET „UNION-NIKOLA TESLA“ U BEOGRADU



Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine



Kristina Vojvodić

ANALIZA EKOLOŠKI POVOLJNE METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ KONTAMINIRANIH VODA

-DOKTORSKA DISERTACIJA-

Dr Sanja Mrazovac Kurilić, van.prof. – mentor

Dr Ljiljana Nikolić Bujanović, van.prof. - komentor

Beograd, 2019

***UNIVERSITY „UNION-NIKOLA TESLA“ IN
BELGRADE***

Faculty of ecology and environmental protection

Kristina Vojvodić

**ANALYSIS OF THE ECO-FRENDLY METHOD FOR
REMOVAL OF HEAVY METALS FROM CONTAMINATED
WATERS**

-DOCTORAL DISSERTATION-

Belgrade, 2019

INFORMACIJE O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE

Mentor/Komentor:

dr Sanja Mrazovac Kurilić, van.prof., Univerzitet „Union-Nikola Tesla“, Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Beograd -**mentor**

dr Ljiljana Nikolić Bujanović, van.prof., Istraživačko razvojni centar, IHIS Techno experts, Beograd - **komentor**

Članovi komisije:

dr Novica Staletović, van.prof., Univerzitet „Union-Nikola Tesla“, Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Beograd – **predsednik komisije**

dr Anja Jokić, red. prof., Univerzitet u Prištini sa sedištem u Kosovskoj Mitrovici, Prirodno matematički fakultet – **član komisije**

ZAHVALNICA

Zahvaljujem mentoru i komentoru, kao i ostalim članovima komisije, na ukazanoj podršci i pomoći u pisanju ovog rada.

Svima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada, srdačno se zahvaljujem.

Posebno se zahvaljujem svojoj porodici i prijateljima na razumevanju i podršci koju su mi pružili svih ovih godina i pomogli da ostvarim svoj cilj.

Kristina Vojvodić

KLJUČNA DOKUMENTACIONA INFORMACIJA

UDK	
Tip dokumenta (TD)	Monografska publikacija
Tip zapisa (TZ)	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (VR)	Doktorska disertacija
Autor (AU)	Kristina Vojvodić
Mentor/Ko-mentor(MN)	dr Sanja Mrazovac Kurilić, van.prof. / dr Ljiljana Nikolić Bujanović, van. prof.
Naslov rada (NR)	Analiza ekološki povoljne metode uklanjanja teških metala iz kontaminiranih voda
Jezik publikacije (JP)	Srpski
Zemlja publikovanja (ZP)	Republika Srbija
Geografsko područje (GP)	Srbija
Godina izdavanja (GI)	2019
Izdavač (IZ)	Autorski reprint
Mesto i adresa (MS)	11 000 Beograd, Srbija, Cara Dušana 62-63
Fizički obim rada (FO) (broj poglavlja/strana/literaturnih	Poglavlja 5/ strana 108/ literaturnih citata 113/tabela 11/ slika 17

citata/tabela/slika/šema/grafikona)	
Naučna oblast (NO)	Prirodno matematičke nauke
Naučna disciplina (ND)	Zaštita životne sredine
Predmetna odrednica/ključne reči (PO)	Tretman voda, teški metali, pijaće vode, otpadne vode, ferat(VI)
Čuva se (ČU)	Biblioteka Univerziteta „Union-Nikola Tesla“, Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Beograd.
Važna napomena	nema
Datum prihvatanja teme od strane NN veća (DP)	
Datum odbrane (DO)	

KEY WORDS DOCUMENTATION

UC	
Document Type (DT)	Monographic publication
Tip of Record (TR)	Textual printed article
Contains Code (CC)	Ph. D. thesis
Author (AU)	Kristina Vojvodić
Mentor/Co-mentor	Dr Sanja Mrazovac Kurilić, Ass.Prof. / Dr Ljiljana Nikolić Bujanović, Ass. Prof.
Title (TI)	Analysis of the eco-frendly method for removal of heavy metals from contaminated waters
Language of Text (LT)	Serbian
Contry of Publication (CP)	Serbia
Locality of Publication (LP)	Serbia
Publication Year (PY)	2019
Publication Place (PP)	11 000 Belgrade Serbia Cara Dusana 62-63
Physical Description (PD) (chapters/pages/literature/table/ pictures/scheme/graphs./annex)	Chapters 5/Pages 108/ literature 113/ table 11/pictures 17

Scientific Fields (SF)	science
Scientific Discipline (SD)	Environmental Protection
Subject/key words (CX)	Treatment of water, heavy metals, drinking water, wastewater, ferrate(VI)
Holding Data (HD)	Library of University “Union-Nikola Tesla“ Faculty of Ecology and Environmental Protection, Belgrade
Note (N)	None
Accepted by Scientific Board on (ABC)	
Defended on (DE)	

REZIME

U disertaciji je predstavljena problematika zagađenja voda, kako pijaćih, tako i industrijskih voda koje je potrebno nakon upotrebe ispustiti u recipient, pri čemu se može ozbiljno narušiti prirodna ravnoteža sredine. U današnje vreme postoji veći broj tretmana koje je moguće primeniti na pijaće i otpadne industrijske i komunalne vode. U radu se razmatra specifičan slučaj pijaćih i otpadnih voda opterećenih prisustvom teških metala. Uklanjanje teških metala iz voda predstavlja složen i zahtevan proces koji je do sada u praksi pokazao delimičan procenat uspešnosti, u zavisnosti od vrste tretmana, ali nikada 100% efikasnost.

U disertaciji je prikazan postupak primene ferata(VI) u tretmanu voda različitog porekla sa posebnim osvrtom na uklanjanje teških metala. Prvi korak eksperimentalnog rada je predstavljao sintezu ferata(VI) u laboratorijskim uslovima. Korišćen je elektrohemijski postupak sinteza alkalnog rastvora ferata(VI), provera prinosa hromitnom metodom analize ferata(VI) kao i brzina flokulacije i koagulacije.

Sintetisanim feratom(VI) vršeni su tretmani uzoraka otpadne vode postrojenja za preradu bakra RTB Bor, industrijske otpadne vode različitih vrsta industrija, sirove pijaće vode opterećene arsenom i sirove pijaće vode opterećene niklom. Svi tretmani na 4 različite vrste voda dali su rezultate izuzetno visokog procenta uspešnosti, u većini analiziranih uzoraka preko 90%.

KLJUČNE REČI

Tretman voda, teški metali, pijaće vode, otpadne vode, ferat(VI)

SUMMARY

This dissertation presents the problems of water pollution, both the drinking and industrial water that need to be dropped into the natural recipient after use, whereby the natural balance of the environment can be seriously damaged. Nowadays, there are more treatments that can be applied to drinking and waste industrial and communal water. This paper deals with a specific case of drinking and waste water loaded with the presence of heavy metals. Removing of heavy metals from the water is a complex and demanding process that in practice has shown a certain percentage of success, depending on the type of treatment, but never 100% efficiency.

The dissertation presents the procedure for the application of ferate(VI) in the treatment of water for removing of different heavy metals. The first step of the experimental work was the synthesis of ferate(VI) in laboratory conditions. The electrochemical synthesis of the alkaline solution of ferate(VI) and chromite method of ferate analysis (VI) was carried out, and then the rate of flocculation and coagulation was determined.

Treatment the samples of waste water from Copper Smelter Plant of Mining and Smelting Combine Bor, industrial wastewater of different types of industries, raw drinking water loaded with arsenic and raw drinking water loaded with the nickel, by ferrate (VI) were performed. All treatments on 4 different types of water yielded an exceptionally high percentage of success, in most analyzed samples over 90%.

KEY WORDS

Water treatment, heavy metals, drinking water, waste water

SADRŽAJ

1. UVOD	14
1.1 Definisane problematike istraživanja	14
1.2 Predmet istraživanja	16
1.3 Cilj istraživanja	16
1.4 Zadaci i metode istraživanja.....	17
1.5 Struktura disertacije.....	18
2. TEORIJSKI DEO	20
2.1 ZAGAĐENJA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH I PIJAĆIH VODA.....	20
2.1.1 Fizičko-hemijske karakteristike prirodnih i otpadnih voda.....	20
2.1.2 Organske i neorganske materije u vodi	22
2.2. ANALIZA ZAKONSKE REGULATIVE ZA INDUSTRIJSKE OTPADNE I PIJAĆE VODE.....	25
2.3 TEŠKI METALI I NJIHOVO POREKLO U INDUSTRIJSKIM I PIJAĆIM VODAMA.....	27
Olovo.....	28
Kadmijum.....	30
Cink	31
Hrom	35
Bakar	37
Živa	38
Arsen	40
Gvožđe	40
Mangan.....	41
Kobalt.....	42
Aluminijum	42
2.4. NAJČEŠĆE KORIŠĆENI TRETMANI OTPADNIH I PIJAĆIH VODA	44
2.4.1 Tehnologija prerade pitkih voda.....	44
2.4.2 Tehnologija prerade otpadnih voda.....	46
2.4.3 Metode uklanjanja jona teških metala iz vode	47
2.4.4 Tretmani voda različitog porekla prema BREF	51
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	60
3.1 TRETMAN KONTAMINIRANIH VODA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA	60
3.1.1 Postupak elektrohemijske sinteze alkalnog rastvora ferata(VI)	60

3.1.2 Titrimetrijska (hromitna) metoda analize Fe(VI)	63
3.1.3 Određivanje brzine koagulacije i flokulacije.....	64
3.2 POSTUPCI TRETMANA OTPADNIH I PIJAĆIH VODA OPTEREĆENIH TEŠKIM METALIMA FERATOM(VI)	65
3.3 STATISTIČKE METODE PRIMENJENE U OBRADI PODATAKA.....	67
4. REZULTATI I DISKUSIJA	68
4.1 REZULTATI TRETMANA OTPADNE VODE POGONA ZA RAFINACIJU BAKRA BOR.....	68
4.2 REZULTATI TRETMANA EFLUENTA INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE FERATOM(VI).....	75
4.3 REZULTATI TRETMANA SIROVE VODE ZA PIĆE IZ VODOZAHVATA OPTEREĆENE NIKLOM	80
4.4 REZULTATI TRETMANA SIROVE VODE ZA PIĆE OPTEREĆENE ARSENUM ...	82
5. ZAKLJUČAK	86
PRILOG	88
PRILOG 1	89
PRILOG 2	91
LITERATURA.....	97
BIOGRAFIJA	108

Lista tabela

Tabela 1 Redoks potencijali oksidanata/dezinfektanata koji se primenjuju u tretmanu pijaćih i otpadnih voda

Tabela 2 Hemijski sastav uzorka otpadne vode iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra

Tabela 3 Koncentracija teških metala u uzorcima otpadne vode iz pogona za rafinaciju bakra, pre i posle tretmana Na_2FeO_4

Tabela 4 Efikasnost uklanjanja teških metala iz uzoraka otpadne vode iz pogona za rafinaciju bakra

Tabela 5 Fizičko-hemijske karakteristike efluenta IOV- uzorak 1 i 2, pre i posle tretmana Na_2FeO_4

Tabela 6 Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija u IOV posle tretmana feratom(VI)

Tabela 7 Rezultati analize izabranih sadržaja uzoraka sirove vode za piće pre i posle tretmana feratom(VI)

Tabela 8 Efikasnost uklanjanja izabranih sadržaja uzoraka sirove vode za piće tretmanom feratom(VI)

Tabela 9 Početni sadržaj As i permanganatni indeks za sirovu vodu za piće sa različitih lokacija

Tabela 10 Sadržaj As u sirovoj vodi za piće sa područja Banata posle tretmana feratom(VI)

Tabela 11 Procenat umanjenja permanganatnog indeksa u sirovoj vodi za piće sa područja Banata posle tretmana feratom(VI)

Lista slika

Slika 1. Izgled uzorka OV iz postrojenja za preradu uglja pre tretmana, (a) nakon tretmana sa 80 mg ferata(VI), (b) 30 minuta nakon tretmana sa 80 mg ferata(VI), i (c) posle tretmana feratom(VI) i filtracije

Slika 2. Šema prenosnog uređaja za elektrohemijsku sintezu ferata(VI)

Slika 3. Izgled prenosnog uređaja za elektrohemijsku sintezu ferata(VI)

Slika 4. Šematski prikaz konstrukcije protočne elektrohemijske ćelije

Slika 5. Izgled uređaja za ispitivanje brzine koagulacije i flokulacije pri različitim koncentracijama ferata(VI)

Slika 6. Uzorak otpadne vode iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra pre tretmana rastvorom NaOH i Na_2FeO_4

Slika 7. Izgled uzorka otpadne vode iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra posle dodatka 6 ml 10 M NaOH

Slika 8. Izgled uzorka tretirane otpadne vode: a) voda tretirana sa 2 mg Na_2FeO_4 i profiltrirana; b) voda tretirana sa 5 mg Na_2FeO_4 i profiltrirana; c) voda tretirana sa 15 mg Na_2FeO_4 i d) voda tretirana sa 20 mg Na_2FeO_4

Slika 9. Grafički prikaz promena koncentracije Cu i Fe(tot) nakon tretmana sa NaOH i Na_2FeO_4

Slika 10. Izgled uzorka otpadne vode pre tretmana feratom(VI)

Slika 11. Izgled uzorka otpadne vode po dodatku ferata(VI), koagulacija i obrazovanje flokula

Slika 12. Uporedni rezultati hemijske analize odabranih metala i nemetala uzoraka 1 otpadne vode pre i posle tretmana feratom(VI)

Slika 13. Uporedni rezultati hemijske analize odabranih metala i nemetala uzoraka 2 IOV pre i posle tretmana feratom(VI)

Slika 14. Tretman sirove vode opterećene As(V), feratom(VI) uz aeraciju

Slika 15. Proces koagulacije posle tretmana feratom(VI)

Slika 16. Taložnik

Slika 17. Filtracija tretirane sirove vode sa filtracionim peskom različitog granulata

1. UVOD

1.1 Definisanje problematike istraživanja

Voda je najveća prirodna vrednost i ničim zamenjiv resurs neophodan za formiranje i održanje života na planeti Zemlji. Kako je neophodan osnovni element potreban za nastanak i opstanak života ljudi, tako je neophodan i u formiranju sveta životinja i biljaka. Upravo zbog navedenih razloga neophodno je da celokupno čovečanstvo koje naseljava planetu Zemlju posebno vodi računa o racionalnom korišćenju i zaštiti vodnih resursa. Voda je u prirodnom ambijentu planete Zemlje najzastupljenija i najrasprostranjenija supstanca, jer je čak oko 70,8 % površine planete Zemlje pokriveno upravo vodom. Od pomenute količine, samo 2,5 % čine slatkovodni resursi, dok 78 % od pomenute količine predstavljaju ledeni snežni prekrivači i planinski glečeri na polarnim područjima. Stoga se može zaključiti da je preostalo samo 0,8 % svih slatkih vodenih površina koje obezbeđuje život na planeti Zemlji.

Drugi, daleko veći deo ovog resursa se nalazi ispod površine zemlje u vidu podzemnih voda, dok se u površinskim vodama (tekućim i stajaćim) nalazi zapreminski najmanja količina slatke vode. Vode u svim sferama planete Zemlje (atmosfera, hidrosfera, biosfera i litosfera) su međusobno povezane i nalaze se u stalnom dinamičnom prirodnom kružnom kretanju (tzv. hidrološkom ciklusu), zahvaljujući čemu se vrši neprestana regeneracija vode u kvalitativnom i kvantitativnom smislu, što omogućava da vode ostaju relativno nezagađene (*Bogner i Stanojević, 2006*). Međutim, stalni porast broja stanovnika na planeti Zemlji, kao i ubrzani razvoj društva, industrijski i tehnološki, doveo je do prevelikog iskorišćavanja vodnih resursa, kao i sve veće kontaminacije voda (površinskih, podzemnih i atmosferskih) (*Dalmacija, 1998*). Stoga je prisutna neprestana potreba za što jednostavnijim, efikasnijim i jeftinijim tretmanima za prečišćavanje vode.

Otpadne vode koje vode poreklo iz različitih vrsta industrija opterećene su različitim hemijskim agensima, poput teških metala i zagađivača organskog porekla. Trenutno u praksi postoji veliki broj različitih postupaka za tretman otpadnih voda, počev od tradicionalnih tehnika poput: hemijske precipitacije krečom (*Esalah i sar., 2000*) ili procesa oksido-redukcije, koagulacije i flotacije (*Zouboulis i sar., 1997*), kao i efikasnih, ali i veoma skupih postupaka, kao što su: jonska izmena (*Inglezakis i sar.,*

2003), reverzna osmoza (*Dang i sar., 2008*), elektro-dijaliza (*Canet i sar., 2002*), ultra-filtracija, elektroliza, itd (*Inglezakis i sar., 2003*). Ove metode su ograničene upotrebe jer zahtevaju velika finansijska ulaganja ili stvaraju ogromne količine sekundarnog otpada (npr. mulj nakon precipitacije).

Najčešće korišćeni postupak za uklanjanje teških metala iz vode je taloženje u vidu nerastvornih hidroksida u slabo alkalnoj sredini (*Canet i sar., 2002*). Glavni nedostatak ovog postupka je odlaganje izdvojenih hidroksida. Takođe, veoma pouzdana tehnologija za uklanjanje teških metala iz voda iz domaćinstava i industrijskih otpadnih voda je njihov tretman pomoću aktivnog uglja (*Volesky, 2000*). Međutim, veliki trošak za postupak dobijanje aktivnog uglja i njegov gubitak tokom regeneracije ograničavaju upotrebu ove metode (*Dhiraj i sar., 2008*). Adsorpcija se pokazala kao izuzetno efikasna metoda za uklanjanje teških metala iz vode u najširem smislu. Poslednjih godina, sve više se ispituju različiti novi alternativni materijali za sorpcioni tretman voda zagađenih teškim metalima. Ovo podrazumeva korišćenje otpadnih materijala organskog i neorganskog porekla (*Volesky i Holan, 1995*). Mogućnost korišćenja živih mikroorganizama privukla je veliku pažnju istraživača, no uprkos velikom broju istraživanja i istraživačkih radova, samo mali broj ispitanih biosorpcionih procesa se našao u komercijalnoj primeni. Iz tog razloga, najnovija istraživanja u ovoj oblasti su sve više usmerena ka neživim biosorpcionim materijalima, posebno onim jeftinijim, kao što je agro-industrijski otpad. Adsorbensi se koriste u prirodnom obliku, ili izmenjeni hemijskom ili termičkom obradom, u cilju povećanja njihove sorpcione sposobnosti. Mnogobrojna istraživanja su već urađena na različitim biosorbentima za uklanjanje metalnih jona kao što su hrom, bakar, nikal, olovo, kadmijum, arsen, živa i dr. (*Sud i sar., 2008*). Ova istraživanja su vršena upotrebom različitih sorbenata na bazi morskih trava, šećerne trske, buđi, kvasca i drugih mikroba, kao i poljoprivrednih proizvoda poput vune, pirinča, slame, kore banane, kokosa, lešnika, drveta, mahovine treseta, ljuske kikirikija, listova čaja itd. (*Cimino i sar., 2000; Johnson i sar., 2002*). Upotreba pomenutih biomaterijala koji su nusproizvodi ili otpadni materijali iz velikih industrijskih proizvodnih faza, kao i agrokulturni otpadni materijali, nalaze sve širu primenu upravo zbog privlačnosti njihove niske cene. Od velikog značaja je i mogućnost njihove primene u postojećim tehnološkim postrojenjima za prečišćavanje vode. Takođe, prednost biosorpcije nad klasičnim metodama je visoka efikasnost, minimalizacija hemijskog i biološkog mulja i mogućnosti regeneracije biosorbenata

(Cimino i sar., 2000). Poljoprivredni otpadni materijali, agro-nusproizvodi u prirodnom stanju, kao i posle fizičke i hemijske modifikacije, zahvaljujući svom strukturnom sastavu (celuloza, hemiceluloza, lignin, proteini, lipidi) i brojnim funkcionalnim grupama (karboksilna, hidroksilna, fenolna, acetamido, karbonilna, amido, amino, sulfhidril, estarska) sposobni su da vezuju teške metale i na taj način ih uklanjaju iz vode. Mnogi istraživači su proučavali sorpciju jona metala na čistoj, imobilizovanoj i hemijski modifikovanoj biomasi raznih biljaka. Većina ovih radova je pokazala da imobilizovani i hemijski modifikovani biomaterijali imaju veći kapacitet sorpcije nego sirovi biomaterijal. Međutim, sirovi biomaterijali su i dalje poželjniji zbog svoje niske cene (Dhiraj i sar., 2008).

1.2 Predmet istraživanja

Osnovna problematika disertacije pod nazivom „Analiza ekološki povoljne metode uklanjanja teških metala iz kontaminiranih voda“ istraživanja se pronalazi u činjenici da su vode opterećene sadržajem teških metala, bilo pijaće bilo otpadne koje se ponovo vraćaju u recipijent, veoma opasne i za čovekovo zdravlje, biljni i životinjski svet, odnosno za sveukupnu životnu sredinu. Kvalitetna i očuvana životna sredina u najvećem meri zavisi od antropogenog faktora. Naseljenost i razvoj industrije nezaustavljivo narušavaju prirodnu ravnotežu, što se ljudskom društvu višestruko negativno vraća sve većom i većom brzinom. Upravo iz navedenih razloga, neophodno je obratiti pažnju na jedan od najvažnijih prirodnih resursa koji ujedno čini i osnovu života na Zemlji-vodu. Disertacija se sastoji iz dva osnovna dela: teorijskog i eksperimentalnog. U uvodnom delu sadržana je precizna identifikacija i opis (definicija) problema, kao i uvid u suštinu i značaj razmatrane teme. Poseban osvrt je dat značaju zdrave životne sredine i kvalitetu jednog od osnovnih uslova za opstanak života na zemlji-vode.

1.3 Cilj istraživanja

Doktorska disertacija pod nazivom „Analiza ekološki povoljne metode uklanjanja teških metala iz kontaminiranih voda“ ima za cilj da predstavi značaj pravilnog izbora metode za tretman kako pijaćih tako i otpadnih voda opterećenih prisustvom različitih teških metala.

Naučna opravdanost sprovedenog istraživanja se može objasniti na osnovu činjenice da je voda najveća prirodna vrednost i ničim zamenjiv resurs neophodan za formiranje i održanje života na planeti Zemlji. Pošto je neophodan element potreban za nastanak i opstanak života ljudi, neophodan je faktor i u formiranju sveta životinja i biljaka. Upravo zbog navedenih razloga neophodno je da celokupno čovečanstvo koje naseljava planetu Zemlju posebno vodi računa o racionalnom korišćenju i zaštiti vodnih resursa.

1.4 Zadaci i metode istraživanja

Na osnovu identifikacije problema i postavljenog cilja istraživanja u okviru eksperimentalnog dela rada proistekli su sledeći zadaci.

- 1) Izvršiti sintezu ferata(VI) u laboratorijskim uslovima.
- 2) Odrediti koncentraciju ferata(VI) hromitnom metodom.
- 3) Odrediti brzine flokulacije i koagulacije.
- 4) Izvršiti tretman uzoraka vode opterećene bakrom iz postrojenja za topljenje i rafinaciju bakra RTB Bor.
- 5) Izvršiti tretman uzoraka industrijskih otpadnih voda različitog porekla.
- 6) Izvršiti tretman uzoraka sirove pijaće vode opterećene niklom.
- 7) Izvršiti tretman uzoraka sirove pijaće vode opterećene arsenom.
- 8) Odrediti sadržaj teških metala u uzorcima tretiranih voda i odrediti procenat efikasnosti metode.

U cilju provere postavljene hipoteze istraživanja o efikasnosti primenjene metode tretmana voda, feratom(VI), koristiće se poznate statističke metode :

- 1) Deskriptivna statistika;
- 2) Statistički t-test.

1.5 Struktura disertacije

Disertacija se sastoji od poglavlja Uvoda, Teorijskog dela, Eksperimentalnog dela, Rezultata i diskusije, Zaključka, Literature i Priloga.

U prvom potpoglavlju teorijskog dela disertacije predstavljene su fizičko-hemijske karakteristike voda, kao industrijskih otpadnih, tako i pijaćih. Dat je pregled organski i neorganskih materija u vodi. Potom je ukratko prikazana zakonska regulativa, osnovni zakonski i podzakonski akti vezani za kvalitet i propisane norme vezane za otpadne i pijaće vode za vodsnaždevanje stanovništva.

Poseban osvrt je urađen na sve teške metale koji mogu narušiti kvalitet vode za piće ili vode koja se nakon industrijske upotreba vraća u recipijent, odnosno u prirodne vodotokove. U drugom potpoglavlju teorijskog dela rada je dat detaljan pregled teških metala najčešće zastupljenih u vodi, sa njihovim osnovnim karakteristikama, potencijalno štetnim dejstvom i uticajem na ljudsko zdravlje. Predstavljeno je ukupno 12 teških metala.

U trećem potpoglavlju teorijskog dela disertacije prikazani su najčešće korišćeni tretmani i pijaćih i industrijskih otpadnih voda. Poseban akcenat je stavljen na uklanjanje teških metala iz voda. Takođe su predstavljene najčešće primenjivani tretmani pijaćih i otpadnih voda, u zavisnosti od problema koji je dominirao. Prikazane su i preporuke najboljih dostupnih tehnika za tretman određenog tipa voda. Poseban osvrt je urađen na BREF preporuke vezane za najbolje dostupne tehnike trenutno. Potom je detaljno analiziran metod primene ferata(VI) kao ekološki povoljnog sredstva u postupku tretmana voda u cilju smanjenja koncentracije teških metala u vodama.

U prvom potpoglavlju eksperimentalnog dela detaljno je opisan postupak sinteze i analize ferata (VI), kao i način određivanja brzine flokulacije i koagulacije u laboratorijskim uslovima.

U drugom potpoglavlju eksperimentalnog dela disertacije dat je detaljan opis tretmana feratom(VI) na uzorke otpadne vode iz pogona za rafinaciju bakra u Boru, uzoraka smeše otpadnih industrijskih voda različitog porekla, potom tretmana uzoraka sirove pijaće vode opterećene niklom i uzoraka sirove pijaće vode opterećene arsenom.

Četvrto poglavlje disertacije sačinjava pregled i statistička analiza rezultata laboratorijskih ispitivanja. Iz predstavljenih rezultata se zaključuje da je primenjeni tretman voda feratom(VI) u cilju uklanjanja teških metala iz njihovog sastava veoma efikasan, nema nus-pojave u pogledu kvaliteta ostalih parametara voda. Statistički značajna razlika sadržaja teških metala u uzorcima voda pre i posle tretmana potvrđena je i statističkim Studentovim t-testom.

U Zaključku, kao glavni doprinos rada izdvaja se veoma visok procenat efikasnosti primenjenog tretmana feratom(VI) kao ekološki povoljnog sredstva, na sve vrste ispitivanih voda.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 ZAGAĐENJA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH I PIJAĆIH VODA

Prema svome poreklu, sve vode koje se nalaze u prirodi mogu se podeliti na: atmosferske, površinske i podzemne vode. Iako su im karakteristike veoma različite, međusobno su ove vrste voda zavisne i nalaze se u procesu stalnog kruženja, u takozvanom hidrološkom ciklusu, koji je uslovljen prisustvom i delovanjem Sunčeve energije i sile gravitacije. Zahvaljujući hidrološkom ciklusu, neprestano se vrši izmena i ponovno stvaranje slatkih voda na planeti Zemlji, čime se i održava njihova relativna nezagađenost, odnosno na potpuno prirodan način smanjuje stepen zagađenosti. Iako je najveći deo Zemljine površine prekriven vodom, samo izrazito mali deo vode može da se koristi za piće. Najveći deo slatkih voda koje se mogu upotrebiti kao vode za piće nalaze se u obliku lednika i snežnih pokrivača na Zemljinim polovima i mnogobrojnim planinama, dok drugi i veći deo čine podzemne vode, a u rečnim tokovima se nalazi zapreminski najmanja količina slatkih voda.

2.1.1 Fizičko-hemijske karakteristike prirodnih i otpadnih voda

Značajan deo slatkih voda nalazi se u atmosferi, kao i slatkovodnim jezerima. Ove vode su vrlo različitog kvaliteta: najčistije su atmosferske, dok površinske vode, zavisno od sastava imaju i različit stepen čistoće; kvalitet rečne vode zavisi od voda koje prima; dok su vode planinskih jezera, kao i brdski potoci i reke vrlo čisti, barske vode nisu pogodne kao pijaće vode, zbog velikog sadržaja organskih materija, a malo neorganskih soli. Podzemne vode sa malih dubina takođe nisu pogodne zbog lakog zagađenja i visokog sadržaja organskih materija, dok su one sa većih dubina najpogodnije za piće. Na osnovu navedenog vidi se da je sastav prirodnih voda veoma različit, što je posledica delovanja niza faktora, poput promena hidrometeoroloških uslova, geološkog sastava zemljišta, kao i specifičnih fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji se u njima dešavaju (*Dalmacija, 1998*). Vodeni resursi uključuju sve vrste voda koje se mogu koristiti. Ipak, primat se daje slatkim vodama kopna jer su najpristupačnije i stalno se obnavljaju. Pri racionalnom korišćenju, praktično predstavljaju neiscrpe resurse. Međutim, rast privredne aktivnosti ljudi uslovljava i sve

veću potrošnju vode, koja prevazilazi mogućnost njenog prirodnog obnavljanja, što vodi poremećaju prirodne ravnoteže. Prirodne vode podležu procesu samoprečišćavanja, ali je spontano prečišćavanje ograničeno. Količina i stepen zagađenosti otpadnih voda koje dospevaju u prirodne vode utiče na mogućnost njihovog samoprečišćavanja. Kako se rezerve čistih voda progresivno smanjuju, neophodno je vršiti prečišćavanje otpadnih industrijskih voda, kao i komunalnih voda pre ispuštanja u vodotokove. Mnogobrojni su izvori zagađenja voda, i mogu se podeliti na dve velike grupe: koncentrisane i rasute (*Dalmacija, 1998*). Koncentrisani izvori zagađenja najčešće su urbane sredine (komunalne otpadne vode i industrijske otpadne vode), razne industrije (hemijska i petrohemijska, tekstilna, metalna, industrija boje i lakova itd.), energetska postrojenja (termoelektrane, hidroelektrane, nuklearne elektrane, toplane, prerađivači nafte, uglja itd.). Zagađenja iz poljoprivrede mogu biti koncentrisanog karaktera, ako se sakupljaju i ispuštaju na jednom mestu, ali su značajnija rasuta zagađenja koja potiču od hemizacije zemljišta pesticidima i mineralnim đubrivima, koja se rastvaraju i putem površinske ili podzemne vode ulivaju u vodotokove i druge vodene ekosisteme. Ovakav vid zagađenja uzrokuje pojavu nutrijenata u vodi, na čiju koncentraciju znatno utiču i deterdženti, usled fosfora kao važnog sastojka. Kruženje materija u prirodi čini da se pojavljuju i drugi oblici rasutih zagađenja, sa uređenih deponija, smetlišta, od atmosferskih padavina (kisele kiše) i slično. Globalni razvoj društva, progresivna industrijalizacija i sve savremenija tehnologija proizvodnje usloveli su povećanje broja zagađujućih materija, a time u prouzrokovali povećanje količine otpadnih voda. Otpadnim vodama se smatraju vode koje su na bilo koji način tokom upotrebe zagađene. Komunalne otpadne vode su otpadne vode iz domaćinstava, kao i iz javnih ustanova i zajedno sa industrijskim otpadnim vodama čine otpadne vode naseljenog mesta i odvođe se putem kanalizacionog sistema. Industrijske otpadne vode nastaju iz industrijskih proizvodnih procesa i predstavljaju ozbiljne zagađivače vodenih resursa. Koncentracija zagađujućih materija u ovim vodama je tesno povezana sa načinom proizvodnje, sirovinama i reagensima koji se koriste u tehnološkom procesu. Gradske otpadne vode ne bi bile tako veliki zagađivači kada bi se industrijske vode pre upuštanja u gradske kolektore predhodno tretirale, i time štetne materije redukovale do dozvoljenih granica. Varijabilnosti količine i zagađenosti, naročito industrijskih otpadnih voda ukazuju na neophodnost utvrđivanja količina i karakteristika otpadnih voda, kao osnove prilikom

koncipiranja tehnologije i opreme za prihvatanje, prečišćavanje i ispuštanje otpadnih voda.

U cilju zaštite životne sredine u celini, potrebno je da se otpadne vode pre ispuštanja u recipijent podvrgnu tretmanu prečišćavanja u postrojenjima za preradu otpadnih voda. Ispuštanjem prečišćenih otpadnih voda u reke i druge vodotokove uneto zagađenje bi se razgradilo procesima samoprečišćavanja u recipijentu. Time bi se smanjio njihov uticaj na biocenozu recipijenta, što je još uvek ređa pojava.

2.1.2 Organske i neorganske materije u vodi

Oblik hemijske formule vode H_2O , pruža informaciju o hemijskom sastavu jedinjenja i može se upotrebiti u svrhe saznavanja vrednosti molekulske mase. Hemijsko jedinjenje vode se u prirodnom okruženju nikada ne javlja kao takvo, već predstavlja izrazito kompleksan sistem koji može da sadrži u svom osnovnom sastavu i brojne rastvorene i nerastvorene organske i neorganske supstance, i žive organizme. U prirodnim vodama se mogu pronaći različite supstance, koje se uprošćenim jezikom mogu nazvati nečistoćama, pošto njihova zastupljenost u vodi nije poželjna (*Veselinović i sar., 1995; Gaćeša i Klašnja, 1994*).

Sastav prirodnih voda nastaje kao rezultat interakcije vode sa zemljištem i atmosferom, pri čemu se odvija niz složenih procesa poput: rastvaranja jedinjenja, hemijske interakcije materija sa vodom pri čemu se vrše reakcije poput hidrolize, oksido-redukcije, karbonizacije, jonske izmene, biohemijske reakcije i koloidno-hemijske interakcije. Na ove procese utiču neki od uslova interakcije, poput, pritiska, temperature, geoloških odlika zemljišta, ali i pojačana praktična aktivnost čoveka. Materije rastvorene u vodi mogu se nalaziti u vidu jednostavnih i kompleksnih jona, molekula (gasovi, neke organske materije), koloida, suspenzija i emulzija. Joni su u vodenim rastvorima hidratirani i mogu stvarati akvakomplekse, kao i kompleksna jedinjenja katjona i anjona. Takođe, katjoni se mogu vezivati i za organske materije prisutne u vodi (*Dalmacija i Agbaba, 2006*). Raznolikost prirodnih voda prema hemijskom sastavu je ogromna, i na osnovu sadržaja soli, dominirajućeg jona ili grupe jona, kao i prisustva specifičnih komponenata, izdvojeno je preko 450 vrsta voda.

Alekin je prirodne vode klasifikovao prema hemijskom sastavu na osnovu dominirajućeg anjona u tri klase: karbonatne ili hidrogen-karbonatne (C), sulfatne (S) i hloridne (Cl). Po dominantnom katjonu dele se na grupe: kalcijumovu (Ca), magnezijumovu (Mg) i natrijumovu (Na). Grupe se dalje dele na tipove na osnovu međusobnog odnosa jona (*Veselinović i sar., 1995*) (slika 2.2).

Alekin je hemijske ingredijente prirodnih voda uslovno podelio na 5 grupa: 1) glavni joni; 2) rastvoreni gasovi; 3) biogene materije; 4) organske materije; 5) mikroelementi.

1) Glavni joni

U prirodnim vodama je prisutno više od 70 hemijskih elemenata. Najrasprostranjeniji katjoni su: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , a od anjona: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HSiO_3^- . Koncentracija glavnih jona u prirodnim vodama zavisi 90-95 % od ukupnog sadržaja soli, koji se limitira stvaranjem teško rastvorljivih jedinjenja.

2) Rastvoreni gasovi

Rastvoreni gasovi O_2 , CO_2 i H_2S i dr. su takođe prisutni u vodama i značajno utiču na karakteristike i sastav voda. Sadržaj kiseonika u vodama zavisi od niza faktora poput temperature, koncentracije u vazduhu, dubine vodenog basena, uslova aeracije, životne aktivnosti vodenih makro- i mikroorganizama. Maksimalni sadržaj rastvorenog kiseonika zapaža se u letnjem periodu zbog intenzivne fotosintetičke aktivnosti biljnih organizama, dok se u zimskom periodu sadržaj kiseonika u vodi naglo smanjuje zbog poteškoća aeracije. Kiseonik rastvoren u vodi utiče i na njen ukus. Ugljen-dioksid se u vodi javlja kao rastvoren i u obliku ugljene kiseline. Neophodan je za životne aktivnosti vodenih biljnih organizama. Nastaje u površinskim vodama apsorpcijom iz vazduha i podzemnih voda, kao i biohemijskim procesima razgradnje organskih materija. Na njegov sadržaj u vodi utiču mnogi faktori poput pH, temperature, sadržaja soli, koncentracije Ca^{2+} jona. Vodonih-sulfid se javlja u vodama u kojima nema rastvorenog kiseonika, kao rezultat rastvaranja sulfidnih minerala pod dejstvom ugljene kiseline i pri biohemijskoj razgradnji organskih jedinjenja sa sumporom u odsustvu kiseonika. Neprijatnog je mirisa i toksičan, pa se u vodi ne sme naći u koncentraciji iznad $0,3 \text{ mg dm}^{-3}$.

3) Biogene materije

Biogene materije neophodne su za životnu aktivnost vodenih organizama. To su mineralna i organska jedinjenja azota, fosfora, jedinjenja gvožđa, kao i jedinjenja silicijuma. Sadržaj i dominacija različitih oblika azota zavisi od uslova prispeća azotnih jedinjenja u vodu. Organski oblici azota se javljaju u belančevinama i proizvodima njihove razgradnje, dok neorganska jedinjenja azota (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) nastaju razlaganjem azotnih organskih jedinjenja, ili u reakciji površinskih voda sa atmosferskim talozima, pri ispiranju đubriva iz zemljišta (amonijačni azot, nitriti). Fosfor je takođe vrlo važan biogeni element koga ima malo u čistim vodama, ali povećanje koncentracije fosfata do nekoliko mg u dm^3 vode pogoduje masovnom razvoju mikroorganizama u cevovodima razvodne mreže i algi u vodenim bazenima. Gvožđe se u vodi javlja u više oblika. Organski oblici gvožđa u vodi su složeni kompleksi sa huminskim kiselinama. Jedinjenja gvožđa (II) javljaju se samo u podzemnim vodama, kao rezultat rastvaranja ruda gvožđa pod uticajem kiselina (ugljene, huminskih i dr.), dok koncentracija gvožđa (III) u površinskim vodama je neznatna usled potpune hidrolize soli. Pri koncentracijama jona gvožđa iznad $0,3 \text{ mg dm}^{-3}$ u vodi se pojavljuje gvoždeviti ukus, a u cevovodima je moguć razvoj gvoždevitih bakterija.

4) Organske materije

Organske materije prirodnih voda u osnovi čine humusna jedinjenja, koja nastaju pri razlaganju biljnih ostataka. Vodeni humus sadrži u osnovi ligninoproteinska jedinjenja, kao i ugljene hidrate, masti i vosak. Zemljišni humus sadrži nerastvorljivi humin, humusne kiseline (huminske i fulvokiseline), kao i druge proizvode nastale razgradnjom složenih organskih materija (masne i amino kiseline, ugljene hidrate, ugljovodonike i dr). Količina prisutnih organskih materija i njeno poreklo zavisi od vrste vode i od raznih bioloških organizama (zooplaktona, fitoplaktona), mikroorganizama (bakterija i virusa), kao i niza organskih jedinjenja koja su nastala hemijskim i mikrobiološkim procesima razgradnje materija biljnog i životinjskog sveta (*Suffet i MacCarthy, 1989*). Količina prisutnih organskih materija u vodi karakteriše se veličinom moći oksidacije, tj. količinom kiseonika potrošenog za oksidaciju primesa sa jakim oksidansima, poput KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

5) Mikroelementi

Prirodne vode sadrže niz mikroelemenata, koji mogu biti komponente prirodnih voda ili se javljaju kao posledica ljudske aktivnosti i nemara. U prirodnim vodama se javljaju u obliku jona, molekula, koloidnih čestica i suspenzija, kao i deo mineralnih i organskih kompleksa. Po Alekinu, mikroelementi se dele u sledeće grupe: 1) tipični katjoni (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} i dr.); 2) jone teških metala (Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} i dr.); 3) amfoterni kompleksogeni (Cr, Mo, V i dr.); 4) tipični anjoni (J^- , F^- , Br^- i dr.) i 5) radioaktivni elementi.

2.2. ANALIZA ZAKONSKE REGULATIVE ZA INDUSTRIJSKE OTPADNE I PIJAĆE VODE

Briga o vodama, njihovom kvalitetu, kao i uticaju na život na Zemlji, neophodna je u cilju održivosti ljudske populacije. Jedan od instrumenata delovanja na svest pojedinaca i grupa u smislu očuvanja prirodnih resursa iskazan je i kroz zakone koji države primenjuju. Zakonska regulativa Republike Srbije doneta u cilju očuvanja kvaliteta vode kao jednog od najvažnijih resursa za opstanak ljudi ogleda se u Zakonu u vodama, Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, kao i u brojnim drugim podzakonskim aktima donetim u cilju zaštite vodnih resursa.

Zakon o vodama

Jedan od najvažnijih zakona u oblasti zaštite voda je Zakon o vodama. Ovim zakonom uređuje se njihov status, upravljanje vodama, vodnim objektima i vodnim zemljištem, finansiranje vodne delatnosti. Odredbe ovog zakona odnose se na sve površinske i podzemne vode na teritoriji Republike Srbije, osim podzemnih voda iz kojih se mogu dobiti korisne mineralne sirovine i geotermalna energija.

Zakonom o vodama definisane su osnovne odrednice u korišćenje vode za piće, kontroli kvaliteta, zdravstvenoj ispravnosti voda, zaštiti od zagađivanja, graničnim vrednostima emisija.

Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće

Ovim pravilnikom se propisuje higijenska ispravnost vode za piće koja služi za javno snabdevanje stanovništva, a definišu se MDK vrednosti neorganskih materija u pijaćoj vodi, uključujući i teške metale.

Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje

Ovom Uredbom se određuju granične vrednosti emisija određenih zagađujućih supstanci za otpadne tehnološke vode pre ispuštanja u kanalizaciju, pre ispuštanja u recipijent, vode koje se nakon prečišćavanja ispuštaju direktno u recipijent ili u kanalizaciju, sabirnu jamu, pa potom u recipijent, kao i vremenski rokovi za dostizanje graničnih vrednosti.

2.3 TEŠKI METALI I NJIHOVO POREKLO U INDUSTRIJSKIM I PIJAĆIM VODAMA

Zagađivanje voda teškim metalima nastaje kao rezultat nekontrolisanog ispuštanja, predhodno nedovoljno prečišćenih, otpadnih voda različitog porekla u recipijente. Ovakve otpadne vode imaju specifične toksične osobine i njihovim dospećem u prirodne vode dolazi do niza fizičko-hemijskih promena u vodi, poput promene boje, prozračnosti, pojava neprijatnog mirisa i ukusa, pH, tvrdoće, trovanja vodenih organizama, što se negativno odražava na biljni i životinjski svet u vodi. Prirodne vode su izuzetno kompleksni mikro-heterogeni sistemi, pa prisustvo metala, njihova raspodela i migracija u njima zavisi od niza faktora poput: hemijske prirode metala, uslova sredine, oblika u kome se metal nalazi u njima, prisustva kompleksirajućih agenasa, itd. Takođe, raspodela i migracija metala u prirodnim vodama u značajnoj meri zavisi od kombinacije niza hemijskih procesa, poput: koagulacije, adsorpcije, koprecipitacije (koji utiču na sniženje koncentracije metala u vodi) i procesa poput desorpcije, jonske izmene, rastvaranja hidroksida, rastvaranja karbonata itd. (koji mogu da dovedu do povećanja koncentracije metala u vodi). U prirodnim vodama, metali se mogu naći u više oblika, kao: slobodni joni (npr. $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}}$), neorganski jonski parovi ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$), neorganski kompleksi (CdCl^+), organski kompleksi, visoko dispergovani koloidi, metali sorbovani na koloidima itd. Na rastvorljivost metala u prirodnim vodama utiče veći broj faktora:

1) pH sredine

Prirodne vode imaju pH 3 – 9.5. U aerobnim uslovima – slobodni joni metala se javljaju pri nižim pH vrednostima; povećanjem pH – metali precipitiraju kao karbonati, oksidi i hidroksidi, pa čak i silikati u čvrst precipitat. Smanjenjem pH javlja se rastvaranje karbonata, sulfida, alumosilikata i hidroksida i povećava se desorpcija metalnih katjona kroz kompeticiju sa H^+ jonima.

2) Oksido-redukcione karakteristike metala

Oblici u kojima se metali javljaju u određenoj sredini modifikovani su usled promene oksido-redukcionih karakteristika metala (direktna promena oksidacionog stanja npr. Fe^{2+} u Fe^{3+} , Mn^{2+} u Mn^{4+}). Na transformaciju metala utiče i prisustvo nekih oksidanasa kao što su O_2 , Fe(III), Mn(III) i Mn(IV) oksidi. Oksido-redukciona svojstva

sredine. Mnoge neorganske i organske materije prisutne u vodi mogu da primaju ili da otpuštaju elektrone i tako se redukuju, tj. oksiduju. Oksidoredukciona sposobnost date sredine karakteriše se veličinom ORP ili p_e (Veselinović i sar., 1995). Na osnovu njene vrednosti za datu supstancu može se doneti zaključak o tome, da li se ona u datoj sredini nalazi u oksidovanom ili redukovanom obliku. Mnogi oksido-redukциони sistemi uključuju kako premeštanje elektrona, tako i premeštanje protona. Za bolje razumevanje niza procesa u datoj sredini treba uzeti u obzir vrednosti i pH i p_e . Redoks sredina u prirodnim vodama je obično kompleksna i može pokazati značajne varijacije i gradijente između vazduh-voda i voda-čvrsta materija interakcija. Na oksido-redukzione sposobnosti sredine utiču i promene u dostupnosti i kompeticiji liganda i helata ka i tip i koncentracija liganada. Između jona metala i drugih rastvorenih organskih i neorganskih materija prisutnih u vodenoj sredini mogu se javiti interakcije tipa hidrolize jona metala, kao i njihovog kompleksiranja. Joni metala stupaju u kompeticiju sa neorganskim i organskim kompleksirajućim agensima prisutnim u vodi. To su ostali katjoni, rastvoreni ligandi (monodentatni i multidentatni-helati), anjoni ili molekuli koji grade koordinacione komponente i komplekse sa metalima. Pritom mogu nastati rastvorni i nerastvorni kompleksi zavisno od koncentracije metala i liganda, kao i pH sredine. Neki od neorganskih liganada koji grade komplekse sa metalima u prirodnim vodama su: OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HS^- , S^{2-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$, Cl^- , F^- , NH_3 . Prirodne organske ligande čine huminske i fulvinske kiseline i veliki broj funkcionalnih grupa od kojih su za kompleksiranje najznačajnije: karboksilne, fenolne, tiolne i amino funkcionalne grupe. U prirodnom vodenom sistemu metali se mogu javiti u rastvorenom ($<1 \mu\text{m}$), koloidnom ($1-100 \mu\text{m}$) i suspendovanom obliku ($>100 \mu\text{m}$).

Olovo

Olovo je jedan od najopasnijih kontaminanata, a u životnu sredinu se ispušta kao posledica različitih antropogenih aktivnosti. U vazduhu se javlja u obliku čestica koje se uklanjaju kišom, a rastvorljivost jedinjenja olova u vodi je funkcija pH, tvrdoće, saliniteta i prisustva huminskih materija. Dozvoljena granica prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji u vodi za piće je $10 \mu\text{g/l}$ (Mudhoo i sar., 2012). Olovo se u ljudski organizam unosi preko hrane (65%), vode (20%) i vazduha (15%). Smatra se da

nema nikakvo pozitivno dejstvo, a da, nasuprot tome, može imati mnogobrojne neželjene posledice, kao što su poremećaj biosinteze hemoglobina i anemija, oštećenje bubrega, mozga, poremećaji nervnog sistema kod nerođene dece i sl. (Šćiban, 2013). Olovo se danas koristi u akumulatorima, proizvodnji mineralnih boja, kao sastojak benzina, u štamparskoj industriji, metalurgiji, itd. Glavni zagađivači životne sredine olovom su navedene industrije, otpadni gasovi od spaljivanja goriva i otpada i izduvni gasovi motornih vozila (Šćiban, 2013).

Olovo se u vodi ne javlja u vidu slobodnog jona. Zavisno od sastava vode, najveći deo olova se taloži i kompleksira sa organskim i neorganskim ligandima. Do pH oko 4 dominira slobodni Pb^{2+} jon, između pH 4 i 6 Pb^{2+} i $Pb(OH)^+$ joni nalaze se u vodi u približno jednakim koncentracijama, dok pri $pH > 7$ drastično opada koncentracija Pb^{2+} jona u vodi zbog karbonatnog kompleksiranja i građenja hidroksida; pri pH između 7 i 8 dominiraju joni $Pb(OH)^+$, koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od Pb^{2+} jona; iznad pH 8 stvara se nerastvorni $Pb(OH)_2$ koji delimično postoji i u hidratisanom stanju u vodenoj fazi. Utvrđeno je da se sa porastom pH vode kompleksiranje Pb rastvorenim organskim ugljenikom (DOC) smanjuje. Sa organskim ligandima koji sadrže donorne atome S, N i O, olovo obrazuje stabilne helate. Olovo učestvuje i u različitim mikrobiološkim procesima u vodi (Wilson i Edyvean, 1993; Veselinović i sar., 1995). U nezagađenim kontinentalnim vodama sadržaj olova je mali (do $3 \mu g dm^{-3}$); relativno visoke koncentracije se mogu javiti u vodama u blizini rudnika olova, kao i u rekama blizu velikih gradova i puteva kao posledica sagorevanja benzina. U atmosferskim padavinama, ukupni sadržaj olova se kreće od $1-50 \mu g dm^{-3}$ (Scott, 1980).

Čisto olovo je metal svetlo plavo-sive boje, težak, mekani metal sa niskom tačkom topljenja ($327.46 \text{ }^\circ C$) i velikom gustinom (11.34 g cm^{-3}), slab provodnik struje (Filipović i Lipanović, 1988). Na vazduhu brzo potamni jer se prevlači slojem oksida ili karbonata, što ga štiti od dalje korozije. U svojim jedinjenjima, olovo se javlja pretežno u stanju oksidacije +2, i +4. U prisustvu kiseonika u vodi, olovo se rastvara zbog elektrohemijskih procesa, odnosno korodira. Prisustvo u vodi Ca^{2+} , SO_4^{2-} ili OH^- jona u višku sprečava rastvaranje olova, jer ovi joni sa njim grade teško rastvorne karbonate, sulfate ili hidrokside. Zbog istog razloga olovo se ne rastvara ni u slabim kiselinama

(kao što je sirćetna) ako takvi rastvori sadrže kiseonik. Olovo se ne rastvara u hlorovodoničnoj kiselini, sumpornoj, kao ni u ostalim neoksidujućim kiselinama. Rastvara se u koncentrovanoj azotnoj kiselini i drugim oksidujućim kiselinama. Halogenidi su obično bezvodni i u rastvorima obrazuju kompleksne čestice PbX^+ , PbX^{3-} itd., isključujući fluoride, koji se u rastvorima javljaju u obliku jona PbF^+ (Kotton i Wilkinson, 1979). Olovo-acetat i druge alifatične soli, kao i tetraetil-olovo i olovo-tetrahlorid rastvaraju se u mastima. Olovo ima sposobnost da zaustavlja jonizujuća zračenja (rendgenske, alfa-, beta- i gama-zrake) pa se koristi kao zaštita od radijacije.

Kadmijum

Kadmijum je jedan od najtoksičnijih teških metala i ne spada u grupu esencijalnih elemenata za žive organizme. Zbog svoje ekstremne toksičnosti u relativno malim dozama označen je kao prioritetni polutant od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (US EPA). Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji dozvoljena granica za Cd^{2+} je 0,01 mg/l. Kada se unese u organizam, kadmijum koji se ne izluči odmah nakuplja se u bubrezima i izaziva njihovo oštećenje, kao i oštećenje centralnog nervnog sistema, imunog i reproduktivnog sistema. Joni ovog metala u prirodu dospevaju preko fosfornih đubriva, posredstvom čvrstog otpada i otpadnih voda iz industrije baterija, akumulatora, boja, keramike i plastike. Kada dospe u recipijent, njegova koncentracija zavisi od uslova sredine, sa obzirom da može postojati u obliku slobodnog jona, jona vezanog u kompleks sa rastvorenim organskom materijom i povratno ili nepovratno adsorbovan na suspendovanim česticama i sedimentima (Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013).

U vodama za piće, kadmijum je do pH 7 prisutan u obliku rastvornog Cd^{2+} jona; kada se u vodenoj sredini nalaze anjoni poput fosfata ili sulfida, dolazi do taloženja kadmijuma. U odsustvu ovakvih anjona, Cd^{2+} jon sa organskim supstancama prisutnim u prirodnim vodama gradi umereno postojana kompleksna jedinjenja u kojima sekadmijumov jon javlja kao slaba kiselina. Hidroliza kadmijuma započinje pri pH 8, i pri tom nastaje $Cd(OH)^+$. Na višim pH vrednostima sredine gradi se nerastvorni hidroksid. Kadmijum reaguje i sa huminskim materijama stvarajući humatne komplekse.

Toksičnost Cd i Zn veća je u tvrdim nego u mekim vodama, zbog prisustva jona Ca koji smanjuje dejstvo huminskih materija kao antidota. Ca i Mg stupaju u kompeticiju sa jonima Cd i Zn za vezivanje na vezivna mesta huminskih materija, pa sa povećanjem tvrdoće vode usled date kompeticije raste dostupnost Cd i Zn odnosno, povećava se toksičnost datog vodenog rastvora. U slatkim površinskim vodama nalazi se 10-50 ng dm⁻³ rastvorenog kadmijuma. Dok slatke podzemne vode sadrže velike količine slobodnih jona Cd²⁺ (90 % od ukupnog sadržaja), udeo slobodnih Cd²⁺ jona u otpadnim vodama se kreće od 67 do 71 %.

Kadmijum je plavo-srebrnaste boje, mek metal, može se rezati nožem, gustine (8,65 g cm⁻³), niske tačke topljenja (321,07 °C), koji ima heksagonalnu kristalnu strukturu. U prirodi se javlja u vidu 8 izotopa. Najčešći je pratilac cinkovih ruda, kao sulfid ili karbonat. Rastvara se lako u oksidujućim kiselinama; teže u neoksidujućim. Ne rastvara se u bazama. Visok sadržaj karbonata ili sulfida uzrokuju precipitaciju Cd²⁺ jona. Stabilan je na vazduhu pri sobnoj temperaturi, pa se koristi se kao prevlaka za druge metale, naročito gvožđe. Najčešće oksidacijsko stanje kadmijuma je +2. Kadmijum gori na vazduhu i formira braon amorfni kadmijum-oksidi (CdO), čija kristalna modifikacija je tamno crvena i menja boju pri zagrevanju. Hlorovodonična, sumporna i azotna kiselina rastvaraju kadmijum obrazujući hloride, sulfate i nitrati. Kadmijum nalazi primenu u proizvodnji baterija (naročito Ni-Cd), pigmenta, prevlaka, oplata i plastike. Halogeno-kompleksi kadmijuma nisu naročito stabilni.

Cink

Cink je takođe jedan od esencijalnih mikroelemenata i u povišenim koncentracijama može biti toksičan, iako čovek može da podnese relativno velike količine cinka. Međutim, češći su slučajevi nedostatka ovog elementa jer je njegova resorpcija iz digestivnog trakta neefikasna. Uglavnom se primenjuje za proizvodnju đubriva i pesticida, legura, suvih baterija i sl., pa se javlja u otpadnim vodama ovih industrijskih procesa. Procenjeno je da se u životnu sredinu na globalnom nivou godišnje ispusti 8,8 miliona tona cinka (*Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013*).

U vodenim rastvorima, pri pH 6.7 cink se nalazi u obliku $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ jona. Ovaj jon se u vodenim rastvorima ponaša kao jako kiseli metal lako dostupan za sorpciju suspendovanim mineralnim koloidima i za stvaranje kompleksa sa organskim supstancama. Pri pH 7-7.5 cink hidrolizuje uz stvaranje relativno stabilnog $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Na povećanje stabilnosti organskih kompleksa cinka utiče prisustvo donorskih atoma azota i sumpora u ligandima. U nezagađenim slatkim vodama sadržaj rastvorenog zinka se kreće od 0.5-15 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Više koncentracije javljaju se u vodama industrijskih oblasti vezane za proizvodnju cinka.

Cink je plavo-beli, sjajan metal, gustine (7.14 g cm^{-3}), relativno niske tačke topljenja (419.53°C), sa gustom heksagonalnom kristalnom strukturom. Dobar je provodnik elektriciteta. Od svih prelaznih metala ima najnižu tačku topljenja, osim Hg i Cd. Cink se u prirodi javlja u 5 stabilnih izotopa: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , i ^{70}Zn . Na vazduhu je prilično stabilan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od dalje korozije. Zbog te stabilnosti cink se koristi za cinkovanje gvožđa. Cink ima važnu primenu u pravljenju legura. Sa mnogim metalima, poput: aluminijuma, antimona, bizmuta, zlata, gvožđa, olova, žive, srebra, magnezijuma, kobalta i nikla cink formira binarne legure. Legura cinka i bakra ima poseban tehnički značaj. Mnoga jedinjenja cinka, poput ZnCl_2 , ZnO , ZnSO_4 i dr. imaju široku primenu u raznim industrijama. Zbog negativnog redoks-potencijala (-0.762 V) cink se relativno lako oksiduje u vodenim rastvorima. Zink se rastvara u neoksidujućim kiselinama, stvarajući dvovalentni Zn^{2+} jon i nastaju odgovarajuće cink-soli. Prisustvo karbonata ili sulfida u velikoj količini uzrokuju taloženje Zn^{2+} jona. Zink se lako rastvara u jakim bazama pri čemu se obrazuju cink-katjoni.

Metabolizam i toksičnost Pb, Cd i Zn

Metali i ostale neorganske komponente mogu biti dispergovani u zemljištu, vodi, sedimentu i vazduhu (*Markert i Friese, 2000*). U ekosistemu, metali mogu biti prisutni u rastvorenom obliku ili kao čestični, što je posledica niza fizičko-hemijskih i bioloških procesa (hidrološkog transporta, oksido-redukcionih reakcija, rastvaranja ili precipitacije, adsorpcije ili desorpcije, organsko-neorganskog kompleksiranja itd.). U

zavisnosti od njihove biodostupnosti, bioreceptori mogu da inkorporiraju teške metale prisutne u životnoj sredini, pri čemu se oni bioakumuliraju u njima. Kod živih organizama, inkorporacija metala, tj. kontaminanata odvija se direktnom sorpcijom iz spoljašnje sredine, na više načina: preko hrane, kože, respiratornog trakta, gastrointestinalnog trakta, škraga, a kod viših biljaka putem lista i korena. Bez obzira na način na koji kontaminant uđe u organizam, on podleže biohemijским transformacijama koje mogu uticati na njegovu sposobnost da prolazi kroz ćelijske membrane i akumulira se u organizmu, ili uticati na mogućnost eliminacije iz organizma. Detoksikacije organizma od unetih neorganskih kontaminanata (teških metala i drugih katjona) moguće je izvršiti na više načina: biometilacijom ili biotransformacijom; biomineralizacijom; građenjem veza sa metaloidima ili drugim ligandima. Step en dugotrajne bioakumulacije određenog kontaminanta zavisi od vremena boravka organizma u kontaminiranoj sredini, kao i od brzine ekskrecije. Tako, vodeni organizmi su razvili specifične mehanizme regulacije visokih koncentracija metala da bi preživeli u kontaminiranoj sredini. Izvesni organizmi (ribe i ljuskari), imaju sposobnost da iz organizma izluče višak unetog metala i time regulišu njegovu koncentraciju (Cu, Zn i Fe). Neki drugi organizmi (životinje koje imaju kalcijumski skelet, egzoskelet, ili ljušturu) bioakumuliraju olovo i kadmijum više u odnosu na druge metale, a sporo ih izlučuju. Neki joni metala se eliminišu iz organizma bez transformacije tako što se vezuju za ligande koji su povezani sa plazmom. Drugi, poput Pb i radionuklida inkorporiraju se u relativno inertan oklop, egzoskelet ili kosti i time postaju nedostupni za moguće mehanizme eliminacije. Uticaj toksičnih metala na organizam, poput: Pb, Cd i Zn, zavisi od hemijskog sastava i funkcionalne organizacije ćelije. Zbog složenosti hemijskog sastava ćelije, nemoguće je uvek tačno utvrditi efekat njihovog delovanja, mada se smatra da postoji zajednički princip delovanja teških metala na ćeliju. Metali iz spoljašnje sredine nastoje da prodru u unutrašnjost ćelije kroz ćelijsku membranu. Kako se u strukturi ćelijske membrane ili na njenoj površini nalaze mnogi različiti ligandi, teški metali stupaju u reakciju sa njima.

Ćelijska membrana time predstavlja primarno mesto njihovog delovanja i prvu odbrambenu barijeru. Time je njena uloga dvostruka: vezuje metale za ligande i smanjuje difuzioni proces, štiteći time citoplazmatsku strukturu unutrašnjosti ćelije (*Kastori, 1997*). Većina teških metala stvara komplekse sa bioligandima koji sadrže O,

S ili N kao donore elektrona. Svaka ćelija poseduje biološki važne molekule koji sadrže funkcionalne grupe poput: sulfhidrilne grupe (R—SH), hidroksilne (R-OH), amino grupe (R-NH₂), karboksilne grupe (R-COO⁻), i dr. Ove grupe se nalaze u aktivnim centrima enzima ili učestvuju u stvaranju veza sa metalima; pri tome dolazi do narušavanja propustljivosti ćelijske membrane usled inhibicije enzimskog sistema. Enzimska inhibicija može nastati vezivanjem olova ili kadmijuma za katalitički aktivne centre enzima (tj. odgovarajuće funkcionalne grupe), ili zamenom olova sa kalcijumom, a kadmijuma sa cinkom, čime kalcijum i cink bivaju udaljeni (istisnuti) iz metaloenzima (*Jacimirskij B. K., 1980*). Cink se smatra biometalom i ulazi u sastav mnogih enzima, što ga čini korisnim katalitičkim agensom u hidrosilaciji i drugim enzimskim reakcijama. Njegova primarna uloga je u regulisanju rasta ćelija i pomoći u procesu ćelijske replikacije. Toksične doze cinka je teško precizirati, jer one ne zavise samo od količine unete soli cinka u organizam, već i od koncentracije i interakcije sa drugim mikroelementima prisutnim u hrani, prvenstveno Fe, Cu, Ca i dr. Višak adsorpcije cinka ometa adsorpciju drugih biometala, poput bakra i gvožđa. Simptomi toksikoze cinkom su najčešće: neprijatan ukus, gastro intestinalne smetnje, mučnina, povraćanje, ukočenost, vrtoglavica, bolovi u mišićima, anemija, unutrašnja krvarenja, artritis, hromost, oštećenje pankreasa i slika. Unošenjem u organizam, cink se vezuje za sulfhidrilne, amino, imidazol i fosfatne grupe enzima i ima bitnu ulogu u metabolizmu aminokiselina, proteina, nukleinskih kiselina i drugih organskih molekula. Višak cinka se metabolizuje kroz pankreas. Za razliku od Zn²⁺ jona, Pb²⁺ i Cd²⁺ joni su jaki inhibitori mnogih enzima. Hemijsko delovanje jona Pb²⁺ i Cd²⁺ u organizmu ogleda se u blokiranju osnovnih bioloških funkcionalnih grupa biomolekula, promeni aktivnih oblika biomolekula i izmeštanju jona esencijalnih metala kod biomolekula. Joni Pb²⁺, sposobni su da prodru kroz ćelijsku membranu i akumuliraju se u ćeliji, i time prouzrokuju njena oštećenja. Olovo je sistemski otrov i može uzrokovati širok spektar bioloških učinaka, zavisno od koncentracije i trajanja izloženosti. Najvažnije negativno delovanje olova je na stvaranje crvenih krvnih zrnaca. Mehanizam toksičnog delovanja se objašnjava njegovim vezivanjem za aktivne SH- grupe enzima, što prouzrokuje “biohemijska oštećenja”. Apsorbovano unutar cirkulacionog sistema prenosi se kroz čitavo telo, delujući pri tom na niz metaboličkih procesa. Nakon ingestije olova iz spoljašnje sredine, kod čoveka se resorbuje samo 5 do 10 % od unete količine. Nakon duže izloženosti organizma olovu, uspostavlja se ravnoteža između količine koja se

resorbuje i količine olova koja se izlučuje iz organizma, uglavnom preko mokraće i fecesa. Kadmijum i njegova jedinjenja su otrovni čak i pri niskim koncentracijama i akumuliraju se u organizmu. Kadmijum je kancerogen; inhalacija isparenja kadmijuma je mnogo opasnija nego ingestija i može da dovede do groznice, edema i nekroze epitela pluća i smrti. Njegovo prisustvo u organizmu utiče na pojavu bubrežne disfunkcije, hipertenzije i anemije. Gutanje i najmanje količine kadmijuma uzrokuje trenutno trovanje i trajno oštećenje jetre i bubrega. Nakon apsorpcije u organizam, kadmijum se prenosi putem krvi vezan na albumin. Glavni put ekskrecije ovog elementa je preko urina, dok se fecesom izlučuju samo male količine. Neki metali u metalo-proteinima su redoks aktivni, što može dovesti do strukturnih i funkcionalnih oštećenja datog metalo-proteina (Zalups i Koropatnick, 2000).

Hrom

Jedan od značajnih polutanata prisutnih u otpadnim i vodama u prirodi je hrom, koji postoji u šest oksidacionih stanja. Najstabilniji je u elementarnom stanju, kao trovalentni, Cr^{3+} , i šestovalentni jon, Cr^{6+} . Najčešće se javlja u obliku ova dva jona, pri čemu je Cr^{6+} mnogo toksičniji (Mudhoo i sar., 2012). U povišenim koncentracijama Cr^{6+} izaziva alergije i promene na koži, slabljenje imunog sistema, oštećenja bubrega i jetre, deluje kancerogeno i mutageno i može izazvati smrt (Miretzky i Fernandez Cirelli, 2010; Šćiban, 2013). Trovalentni hrom je oko 300 puta manje toksičan u odnosu na šestovalentni, zbog činjenice da njegov hidroksid ima ograničenu rastvorljivost, pa je i manje dostupan u prirodi. Jedan je od esencijalnih elemenata živih organizama i ima važnu ulogu u metabolizmu masti i šećera (Miretzky i Fernandez Cirelli, 2010). Prema preporuci Svetske zdravstvene organizacije dozvoljena koncentracija hroma u vodi za piće je 50 $\mu\text{g/l}$ (WHO, 1997). Sadržaj u čistim vodama u prirodi je uglavnom nizak i zavisi od sadržaja ovog metala u sedimentima. Pri visokom redoks potencijalu i u prisustvu organske materije ili Fe^{2+} jona Cr^{6+} se redukuje do Cr^{3+} koji se dobro adsorbuje na sedimente pa se tako smanjuje koncentracija hroma u vodi. U prisustvu MnO_2 Cr^{3+} može preći u Cr^{6+} , koji je rastvorljiviji, pa se povećava njegova koncentracija u vodi (Šćiban, 2013). Primena hroma u različitim industrijskim procesima, kao što su proizvodnja čelika, boja i pigmenata, kože, stakla, tekstilnoj,

hemijskoj industriji, itd., dovodi do zagađenja voda u prirodi, uglavnom zbog neodgovarajućih metoda obrade otpadnih voda i odlaganja otpada (*Mudhoo i sar., 2012*).

Hrom je sjajan, tvrd ali krt metal. Zbog široke industrijske upotrebe, smatra se ozbiljnim zagađujućom materijom u životnoj sredini. Nestabilan je na vazduhu, odmah stvara tanak sloj oksida koji ne propušta kiseonik pri čemu štiti metal ispod. Stabilni oblici Cr su trovalentni Cr (III) i heksavalentni Cr (VI), ali postoje i razne druge valence koje su nestabilne i kratkoživeće u biološkim sistemima. Cr (VI) se smatra najtoksičnijom formom Cr. Cr (III) je manje mobilan, manje toksičan i uglavnom vezan za organske materije u zemljištu (*Becquer et al., 2003*).

Hrom i njegova jedinjenja imaju različite upotrebe u industriji. Intenzivno se koristi u preradi kože (*Nriagu, 1988*), u proizvodnji vatrostalnih čelika, u proizvodnji hromne kiseline i specijalnim hemikalijama.

Umereno je toksičan za akvatične organizme. Sa druge strane, neke osobe su izuzetno osetljive na Cr (VI) ili Cr (III). Šestovalentni oblik se smatra toksičnom formom hroma jer lako prolazi kroz ćelijske membrane. Unutar ćelije, šestovalentni oblik se redukuje u trovalentni koji gradi komplekse sa intracelularnim makromolekulima, uključujući i genetski materijal, a takođe je i odgovoran za toksične i mutagene mogućnosti Cr (*Goyer & Clarksom, 2001*). Glavni razlog toksičnosti Cr (VI) je proizvod redukcije Cr (V). Cr (V) je poznati karcinogen i može da se akumulira u tkivima, gde formira kancerozne izrasline (*Cohen et al., 1993*). Izloženost hromu predstavlja rastući problem za kvalitet akvatične sredine (*Squadrone et al., 2013*).

Niki

Niki je metal koji se javlja u obliku minerala, a spada u esencijalne elemente, jer je potreban za rast i resorpciju gvožđa. Relativno je netoksičan kada se unosi oralnim putem. Povišene doze kod čoveka mogu izazvati respiratorne, kardiovaskularne, gastrointestinalne, imunološke, neurološke, reproduktivne probleme, probleme u razvoju, itd. Koristi se za dobijanje legura, u baterijama, kao katalizator za različite

hemijske procese, a u prirodu se emituje sa dimnim gasovima različitih industrija. Joni nikla se često nalaze u otpadnim vodama industrije obrade minerala, boja, bakar sulfata, itd. (*Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013*).

Nikl je relativno široko rasprostranjen u životnoj sredini. Nalazi se u mnogim rudama kao sulfid, arsenid, antimonid, silikat i oksid. Hemijskom i fizičkom degradacijom stena i tla, atmosferskim taloženjem čestica koje sadrže nikl i ispuštanjem industrijskih i komunalnih otpadnih voda oslobađa se u vodu. Glavni antropogeni izvori nikla u vodi su primarna proizvodnja nikla, metalurški procesi, sagorevanje i spaljivanje fosilnih goriva, kao i hemijska i katalizatorska proizvodnja (USEPA, 1986).

Nikl je jedan od najmobilnijih metala u akvatičnoj sredini. Joni nikla teže da se rastvore pri pH vrednosti ispod 6.5, dok iznad ove vrednosti uglavnom formira nerastvorljive nikl hidrokside. Zagađenje niklom u akvatičnoj sredini zavisi uglavnom od padavina i sorbcije hidroksida gvožđa i mangana. U kopnenim vodama, sediment uglavnom sadrži više nikla nego voda (*Weiner, 2008*).

U poređenju sa većinom metala, Ni je manje toksičan i rastvorljiv. Kada je u pitanju akvatični svet, toksičnost nikla značajno varira između vrsta, ali i usled različitih vrednosti pH i tvrdoće vode. Nikl je umereno toksičan za većinu vrsta akvatičnih biljaka, premda je najmanje toksičan za beskičmenjake i ribe.

U malim količinama nikl je esencijalni element koji je neophodan u proizvodnji crvenih krvnih zrnaca, ali može da bude opasan po zdravlje čoveka u višim koncentracijama.

Bakar

Bakar se u vodi može nalaziti kao slobodan jon ili u obliku hidroksida, u zavisnosti od pH sredine. Spada u neophodne mikroelemente, a pri povišenim koncentracijama je vrlo toksičan. Pri normalnim uslovima, 90% unetog bakra se izbacuje sa fecesom, a deca do 10 godina su osetljivija na bakar od odraslih. Veće doze

dovode do oštećenja jetre i bubrega i izazivaju glavobolje i migrene (*Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013*). Najčešće se primenjuje u proizvodnji provodnika električne energije, legura, sredstava za zaštitu bilja i veštačkih đubriva. Dospeva u prirodu i sa otpadnim tokovima iz rudnika i postrojenja za preradu metala (*Šćiban, 2013*).

Bakar je jedan od najčešće korišćenih metala, savitljiv, rastegljiv i izuzetno dobar provodnik električne i toplotne energije. Koristi se za proizvodnju električne opreme, izgradnju, kao što su pokrivanje krovova i vodovoda, industrijska postrojenja, kao što su izmenjivači toplote. Veći deo jedinjenja bakra se nalazi u vazduhu, zemljištu i vodi gde su čvrsto vezana za prašinu ili ugrađena u minerale.

Do akvatičnih ekosistema dospeva iz antropogenih izvora kao što su industrija, rudarstvo, korišćenje bakarnih soli za kontrolu vodene vegetacije ili đubriva koja sadrže bakar. Algicidi i boje protiv obrastanja su identifikovani kao ključni izvori bakra u vodi. Bakar ima visok afinitet prema mineralnim frakcijama, posebno onim sa bogatim oblogama koje sadrže organski ugljenik i mangan-oksidi i kao rezultat često su lokalizovano povišene koncentracije ovog metala u sedimentu, kod mesta unosa (*Denton et al., 1997*). Stoga, slobodni joni bakra se retko nalaze, osim u čistoj, i u kiseljoj i mekoj vodi. Izloženost bakru je putem disanja, ishrane ili vode za piće koja sadrži bakar, kao i putem kože iz proizvoda koji sadrže bakar.

Bakar je esencijalni element za funkcionisanje živih organizama, uključujući i čoveka i male količine ovog elementa su neophodne u ishrani kako bi se osiguralo dobro zdravlje. Međutim, previše bakra može da izazove štetne efekte na zdravlje čoveka, gde može da bude u vezi sa oštećenjem jetre i bolesti bubega.

Živa

Živa je jedini tečni metal i ima vrlo široku primenu. Javlja se u tri oksidaciona stanja, a kada dospe u okolinu može prelaziti iz jednog oblika u drugi i time vršiti različit uticaj na životnu sredinu. U lanac ishrane dospeva najčešće preko riba jer je koncentracija žive često mnogo veća u ribama nego u vodenoj sredini u kojoj žive. U površinskim vodama, čija je pH vrednost između 5 i 7, sadržaj žive se povećava zbog rastvaranja sedimenta. Kada dospe u ljudski organizam može izazvati različite

poremećaje poput iritacije pluća i očiju, oštećenja mozga i bubrega, ali i nervnog sistema. Živa se primenjuje kao čist metal u termometrima, barometrima, manometrima i za dobijanje plemenitih metala. U poljoprivredi se koristi u sredstvima za zaštitu bilja, a javlja se i prilikom spaljivanja fosilnih goriva i čvrstog otpada (Šćiban, 2013).

Živa je jedan od najtoksičnijih metala u životnoj sredini, uključujući litosferu, atmosferu, biosferu i hidrosferu. Zbog ekstremne toksičnosti organskih oblika, sposobnosti bioakumulacije u vodenim organizmima i perzistentnosti u sedimentu, Hg (posebno rastvorljivi oblik, metil-živa) se generalno smatra jednim od glavnih zagađivača u akvatičnoj sredini.

Metil-živa (MeHg) je najzastupljeniji oblik žive. Proizvodi se biološkom i hemijskom metilacijom neorganske Hg i moćan je neurotoksikant kod životinja i čoveka. Snažno se vezuje za proteine i stoga se akumulira i zadržava u biološkim tkivima (US EPA, 1997). Neorgansku Hg i organsku MeHg mogu da apsorbuju akvatični organizmi, direktno iz vode ili putem hrane. Proporcija MeHg u odnosu na ukupnu koncentraciju Hg povećava se kroz lanac ishrane. Najniža je u vodenim biljkama, srednje prisutna u beskičmenjacima, a najviša u predatorskim vrstama riba i piscivornim pticama i sisarima (US EPA, 1997). Poslednji akumuliraju veći deo Hg kroz ishranu. Koncentracija Hg u ribama varira u zavisnosti od vrste, ne samo u odnosu na položaj u lancu ishrane, već i usled biohemijskih razlika između vrsta. Koncentracija žive u organizmu raste sa starošću, kao rezultat dužeg vremena izloženosti. Ovaj element se izuzetno bioakumulira i biomagnifikuje kroz lanac ishrane u vodi (Carrasco et al., 2011). Važni indikatori zagađenja živom u akvatičnoj sredini su ribe, gde najviše koncentracije mogu da se nađu uglavnom u mišićnom tkivu (Čelechovská et al., 2007).

Najčešći put unosa žive u organizam čoveka je upotreba ribe iz područja zagađenog živom u ishrani, a najveću opasnost za zdravlje čoveka predstavlja organski oblik, tj. metil-živa (Clarkson, 1990; WHO, 1990; Shimshack et al., 2007). Iz tog razloga, pažnja je usmerena na ribe kao glavni izvor ljudske izloženosti metil-živi. Metil-živa u telu negativno utiče na nervni, kardiovaskularni i imuni sistem. Kako su ribe važan deo ljudske ishrane, neophodan je monitoring ukupne žive i njene organske forme metil-žive u mišićnom tkivu riba.

Arsen

Arsen je metaloid koji je prisutan u životnoj sredini, toksičan je za biljke, životinje i čoveka, međutim njegova toksičnost varira usled različitih hemijskih oblika (Devesa et al., 2008). Široko je rasprostranjen, javlja se u zemljištu, vodi i vazduhu. U vodi se javlja u organskom i neorganskom obliku, mada neorganski oblik preovlađuje (Vukašinić-Pešić et al., 2005).

Čovek utiče na koncentracije arsena u prirodi usled aktivnosti kao što su upotreba pesticida i đubriva, sagorevanje fosilnih goriva, odlaganje komunalnog, industrijskog i drugog otpada, navodnjavanje. Arsen je redoks-senzitivni element koji se koristi za vatromet, staklo, keramiku, industrijske boje i u medicini (Dalmacija & Agbaba, 2008). Njegova sudbina, kao i forma koju dobija u životnoj sredini je pod uticajem pH vrednosti sredine, redoks reakcije, distribucije drugih jonskih oblika, hemizma vode i mikrobiološke aktivnosti (Shih, 2005).

Generalno, izloženost ljudske populacije arsenu je uglavnom preko hrane i vode za piće. Samo nekoliko procenata od ukupnog arsena u ribama je u neorganskom obliku. Hronična izloženost neorganskom arsenu može da izazove ozbiljne uticaje na periferni i centralni nervni sistem (Järup, 2003).

Rezultati pokazuju da ja koncentracija arsena niska u većini riba, ali da je uvek najviša koncentracija u mišićnom tkivu (Has-Schon et al., 2006; Falco et al., 2006; Višnjić-Jeftić et al., 2010; Squadrone et al., 2013).

Gvožđe

Gvožđe je poznato kao 10. najrasprostranjeniji element i najrasprostranjeniji element Zemljine kore. Težak je srebrno sivi metal, sjajan, savitljiv i rastegljiv. Može da se javi u dva oksidaciona stanja: fero (Fe^{2+}) i feri (Fe^{3+}). Fero gvožđe reaguje sa kiseonikom stvarajući toksične hidroksil radikale koji izazivaju znatna oštećenja ćelija, napadajući proteine, nukleinske kiseline, lipide i ugljene hidrate (Hentze et al., 2004), dok je feri gvožđe praktično nerastvorljivo u vodi.

Od svih metala, gvožđe se najviše koristi zbog čvrstoće i niske cene. Ima široku primenu, od posuda za hranu do automobila, od šrafcižera do mašina za pranje veša, od teretnih brodova do spajalica za papir. Najpoznatija legura gvožđa je čelik, a drugi oblici gvožđa su sirovo gvožđe, liveno gvožđe i kovano gvožđe.

Uprkos toksičnosti, gvožđe je neophodno za nekoliko životnih procesa, uključujući sintezu DNK, kao deo hemoglobina za skladištenje kiseonika i transporta. Nedostatak gvožđa u ćeliji dovodi do ćelijske smrti.

Mangan

Mangan je beličasto-sive boje, veoma krto i u prisustvu kiseonika površinski oksidirajući metal. U životnoj sredini, mangan se retko javlja u slobodnoj formi, već uglavnom u kombinovanom obliku. U čistom stanju mangan je reaktivan, a kao prah gori u prisustvu kiseonika.

Mangan se često nalazi u metamorfnim, sedimentnim i magmatskim stenama. U industriji ima mnogo primena, koristi se za proizvodnju feromanganskog čelika, kao elektrolitički mangan-dioksid u baterijama, legurama, katalizatorima, pigmentima, sušarama, sredstvima za zaštitu drveta. U vazдушnu sredinu se uglavnom ispušta u čestičastom obliku, a sudbina i transport čestica zavise od veličine i gustine, kao i brzine i pravca vetra. Neka jedinjenja mangana su lako rastvorljiva u vodi, tako da značajna izloženost, takođe, može da se javi ingestijom kontaminirane vode za piće. Mangan u kopnenim vodama može da oksidira ili da se veže za čestice i istaloži u sediment.

Kao esencijalni element u tragovima, prisutan je u svim živim organizmima, ali može da dovede do niza ozbiljnih toksičnih reakcija usled dužeg izlaganja povišenim koncentracijama ovog elementa. Toksični efekti ispoljavaju se u velikoj meri prilikom rudarskih i proizvodnih aktivnosti zbog nastanka čestičnih materija sa ovim elementom u vazduhu (*Francis & Forsyth, 2005*). Ovaj metal je često povezan sa rezervama gvožđa. U živim sistemima dostiže znatno više koncentracije u jetri nego u mišićnom tkivu usled njegove funkcije kofaktora za aktivaciju jednog broja enzima (*Wagner & Boman, 2003*). Za neke životinje smrtonosna koncentracija ovog elementa je prilično

niska, što znači da imaju male šanse da prežive čak i niske koncentracije mangana. Mangan može da izazove smetnje u funkcionisanju pluća, jetre i vaskularnog sistema, pad krvnog pritiska, nedostatke u razvoju životinjskih fetusa i oštećenja mozga.

Kobalt

Kobalt je 33. najrasprostranjeniji element koji je pronađen u različitim medijima, uključujući vazduh, površinske vode, ocedne vode sa deponija opasnog otpada, podzemne vode, zemljište i sediment. Postojan je u čvrstom stanju na sobnoj temperaturi.

Izvori kobalta i neorganskih jedinjenja kobalta mogu da budu prirodni i antropogeni. Prirodni izvori su vetrom raznesena prašina, raspršena morska voda, vulkani, šumski požari i biogena emisija. Antropogeni izvori uključuju spaljivanje fosilnih goriva, kanalizacioni mulj, fosfatna đubriva, rude kobalta u rudarskotopioničarskim procesima, preradu legure kobalta i industriju koja koristi jedinjenja kobalta. Kobalt ispušten u atmosferu se taloži na tlo, dok kobalt ispušten u akvatičnu sredinu se vezuje za čestice i taloži u sediment ili se pak direktno taloži u sediment.

Mikroelement kobalt je od suštinskog značaja za čoveka i ostale sisare jer je sastavni deo kompleksa vitamina B12. Nedostatak kod ljudi je sličan nedostatku vitamina B12, sa simptomima kao što su anemija i poremećaj nervnog sistema (*Gál et al., 2008*). Međutim, u višim koncentracijama je toksičan za biljke, životinje i čoveka (*ATSDR, 2004*).

Aluminijum

Aluminijum je najzastupljeniji element u zemljinoj kori (8.1%) i treći najrasprostranjeniji element, posle kiseonika i silicijuma, ali se retko nalazi samostalno

u prirodi. Obično se nalazi u mineralima aluminijum silikata, kao što su boksit i kriolit. Aluminijum je srebrno-beli metal sa mnogobrojnim korisnim karakteristikama.

U životnu sredinu dospeva iz prirodnih procesa i ljudskih aktivnosti. Prirodni procesi čine većinu aluminijuma u životnoj sredini, a rezultat su spiranja stena i minerala u kojima je aluminijum prisutan. Direktno antropogeno ispuštanje jedinjenja aluminijuma je uglavnom u vazдушnu sredinu i povezano je sa industrijskim procesima (Krewski et al., 2007). Antropogena upotreba aluminijuma je veća od bilo kog drugog metala (izuzev gvožđa). Aluminijum lako formira legure sa elementima, kao što su bakar, cink, magnezijum, mangan i silicijum. Sa električnom provodljivošću 60% od vrednosti elektroprovodljivosti bakra i mnogo manje gustine, intenzivno se koristi za električne dalekovode. Čist aluminijum je mek i rastegljiv ali može da se ojača mešanjem, dodavanjem male količine bakra, magnezijuma i silicijuma. Takođe, aluminijum se koristi za izradu posuđa, za različite boje u kozmetici, hrani i farmaciji.

Izlaganje aluminijumu obično nije štetno, međutim visoke koncentracije mogu da izazovu ozbiljne zdravstvene probleme, tako da ovaj metal pripada grupi potencijalno toksičnih. Kada je u pitanju akvatična sredina, aluminijum je, pod određenim uslovima, toksičan za veliki broj organizama. Ribe su posebno osetljive na toksičnost aluminijuma, znatno više nego što je to slučaj sa akvatičnim beskičmenjacima (Dalmacija & Agbaba, 2008).

S obzirom da aluminijum nije koristan ni u jednom biohemijskom procesu u organizmu, ima tendenciju da se akumulira u mozgu i, u manjoj meri, kostima. Znatno manje je toksičan od žive, arsena, olova i kadmijuma ali je perzistentniji od njih, tako da se opasnost ispoljava nakon dužeg vremenskog perioda.

2.4. NAJČEŠĆE KORIŠĆENI TRETMANI OTPADNIH I PIJAĆIH VODA

2.4.1 Tehnologija prerade pitkih voda

Prirodne vode se zbog svog sastava najčešće ne mogu neposredno primeniti za piće. Zato se pre odabira tehnologije obrade najpre vrši detaljna fizičko-hemijska i mikrobiološka analiza stanja polazne sirovine. Osnovni postupci, prisutni u gotovo svim tehnologijama su navedeni niže (*Degremont, 1987*).

Uklanjanje rastvorenih gasova iz vode

Prisustvo rastvorenih gasova u vodi, u višku (najčešće ugljen dioksida, kiseonika i ponekad sumporvodonika) može da izazove koroziju ili su pak nepoželjni iz nekog drugog razloga. Proces njihovog uklanjanja iz vode (degazacija) vrši se aeracijom u degazatorima različitog tipa (*Bogner i Stanojević, 2006*).

Bistrenje vode

Bistrenje vode je proces uklanjanja suspendovanih čestica iz vode koje uslovljavaju njenu mutnoću, i može se vršiti na više načina.

Sedimentacija

Sedimentacija tj. prirodno taloženje je proces stvaranja taloga od čvrstih, suspendovanih delića, usled uticaja Zemljine teže. U slučaju korišćenja sirove vode iz rečnog toka, a posebno kada se radi o rekama sa velikim muljnim opterećenjem, neophodno je korišćenje bazena za predtaloženje radi kontrole opterećenja muljem narednih procesa prečišćavanja. Kada se koristi voda iz akumulacije, taj deo procesa se već odigrao u samom akumulacionom jezeru.

Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija su vrlo bitni procesi za efikasno prečišćavanje vode i vrše se dodavanjem koagulantata i flokulantata u vodu uz brzo mešanje u odgovarajućim komorama. Kontakt između pozitivno naelektrisanih flokula koje formiraju koagulantata i negativno naelektrisanih suspendovanih čestica prisutnih u vodi dovodi do neutralizacije njihovog naelektrisanja i aglomeracije čestica, pa se uvećanjem težine one

lakše talože i filtriraju. Pritom se uklanja oko 80 % nečistoća prisutnih u vodi koje izazivaju pojavu mutnoće ili obojenosti.

Filtracija

Filtracija se vrši nakon koagulacije i flokulacije. Ovim se postupkom uklanjaju preostale suspendovane materije u vodi, kao i mikroorganizmi (neke alge, virusi, bakterije, gljive). U ovu svrhu moguće je korišćenje različitog filtracionog materijala (peščani filtri, naplavni "dijatomejski" i membranski filtri i mikrocediljke). Najčešće se koriste brzi peščani filtri od dva sloja šljunka (različite granulacije) i sloja kvarcnog peska najfinije granulacije (1.2-1.5 mm) koji imaju ulogu sita. Nakon filtracije, nastaje efluent sa minimalnom mogućom mutnoćom.

Izdvajanje mineralnih sastojaka iz vode.

Mineralni sastav vode može da uzrokuje nepoželjne efekte za određene svrhe primene vode, pa se često javlja potreba da se smanji njihov sadržaj u vodi. U praksi, najčešće se primenjuju postupci uklanjanja soli koje uzrokuju tvrdoću vode (bikarbonati i karbonati kalcijuma i magnezijuma), ili kojima se uklanjaju sve jonski rastvorene supstance iz vode. U prirodnim vodama (naročito podzemnim) se često javljaju gvožđe i mangan koji se uklanjaju iz vode procesima deferizacije i demanganizacije.

Dezinfekcija vode

Higijenski ispravna vode za piće (*WHO, 1993*) podrazumeva potpuno uklonjene patogene i snižen ukupan broj mikroorganizama (*Đukić i Ristanović, 2005*). To se može postići primenom niza hemijskih i fizičkih metoda dezinfekcije vode (hlorisanje, ozoniranje, dezinfekcija upotrebom KMnO_4 , tretman solima teških metala, dejstvu ultravioletnih zraka na mikroorganizme, ultrazvuka, jonizujućeg zračenja i visoke temperature (*Gaćeša i Klašnja, 1994*). Najzastupljeniji metod dezinfekcije vode je obrada hlorom i njegovim jedinjenjima. Neke vode, zavisno od svoje kontaminacije, u toku prerade se predhlorišu, a u nekim slučajevima je potrebna i/ili tkz. superhlorinacija. Pojava visokog reziduala slobodnog hlora uklanja se iz vode nekim od postupaka dehlorisanja, npr. filtriranjem kroz sloj granulisanog aktivnog uglja (*Gaćeša i Klašnja, 1994*).

2.4.2 Tehnologija prerade otpadnih voda

Varijabilnost u količini i zagađenosti komunalnih i industrijskih otpadnih voda utiče na izbor tehnologije njihovog prečišćavanja. Kriterijumi zagađenosti služe za procenu štete koje bi neprečišćene otpadne vode izazvale u recipijentu, kao i za izbor načina prečišćavanja. Prečišćavanje otpadne vode obično podrazumeva predhodnu obradu, primarno (hemijsko i fizičko), sekundarno (biološki procesi) i tercijarno prečišćavanje; dezinfekciju i obradu i odlaganje muljeva koji nastaju tokom tretmana (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Mehanički postupci

Mehanički postupci prečišćavanja otpadnih voda se zasnivaju na uklanjanju grubog i inertnog materijala iz otpadne vodenjenim prolaskom kroz odgovarajuću dimenzionu rešetku i sito; preostaje uklanjanje suspendovanih čestica, daljim tretmanom otpadne vode.

Hemijski postupci

Hemijski postupci prečišćavanja otpadnih voda često predstavljaju alternativu biološkim procesima prečišćavanja, u zavisnosti od sastava otpadne vode. Prednosti su mnogobrojne (jednostavnija i ne skupa oprema, jednostavnije vođenje i kontrola procesa prečišćavanja, uklanjanje teških metala i dr), dok je glavni nedostatak manja efikasnost prečišćavanja, kao i stvaranje velike količine mulja.

Koagulacijom i flokulacijom kao najzastupljenijim postupcima se uklanjaju suspendovane i koloidne materije iz otpadne vode, što značajno smanjuje njihovo zagađenje.

Teški metali se uklanjaju prevođenjem u nerastvorna jedinjenja (najčešće u hidrokside, sulfide i karbonate) taloženjem sa odgovarajućim sredstvom. Efikasnost prečišćavanja zavisi od sastava otpadne vode, kao i od pH sredine. Uklanjanje rastvorenih, uglavnom organskih materija iz otpadne vode vrši se adsorpcijom, najčešće primenom aktivnog uglja kao adsorbenta. Proces se izvodi šaržno ili kontinualno. Nakon procesa, moguće je regenerisanje adsorbenta. Problem nastaje kada teški metali

obrazuju koloide sa organskim materijama prisutnim u vodi pa je njihovo taloženje onemogućeno. Tada je potrebno jakim oksidacionim sredstvom najpre oksidisati koloide pa zatim istaložiti teške metale.

Biološki procesi

Biološki procesi prečišćavanja otpadnih voda se zasnivaju na aktivnosti kompleksne mikroflore. Postoje aerobni i anaerobni procesi, u zavisnosti od puteva biološke oksidacije organskih materija. Aerobni postupci sa suspendovanom mikroflorom su najčešći oblik prečišćavanja, gde se primenjuju aktivni mulj, ali i aerobne aerisane lagune i aerobna (plitka) jezera. Aerobni postupak sa imobilisanim slojem (fiksiranim filtrom) mikroorganizama na inertnom nosaču (tkz. aerobna biofiltracija) se odvija uz pomoć kapajućeg filtra i tkz. biodiska. Anaerobno prečišćavanje se zasniva na procesu metanskog vrenja organskih zagađenja otpadnih voda, pri čemu se organske materije prevode u smešu gasova (tkz. biogas), čije osnovne komponente čine metan i ugljendioksid. Završno prečišćavanje otpadnih voda i njihova ponovna upotreba zavisi od karakteristika tih voda, koncentracije zagađenja, ekonomičnosti postupaka, načina ispuštanja ili upotrebe otpadne vode itd. Naročiti značaj pridaje se uklanjanju nutrijenata (azota i fosfora) jer najviše doprinose eutrofikaciji vodotokova. Prečišćene otpadne vode se ispuštaju u recipijent, pri čemu se otpadna voda razblažuje vodom recipijenta, a uneto zagađenje razgrađuje procesima samoprečišćavanja u recipijentu.

2.4.3 Metode uklanjanja jona teških metala iz vode

Kako bi se umanjio poremećaj ekološke ravnoteže izazvan prisustvom jona teških metala, mora se smanjiti njihova emisija u okolinu. Da bi se to postiglo potrebno ih je ukloniti iz otpadnih tokova pre ispuštanja u recipijente. Konvencionalne metode uklanjanja jona teških metala iz vode podrazumevaju hemijsku precipitaciju, izmenu jona, membransku filtraciju, koagulaciju i flokulaciju, flotaciju, elektrohemijske metode i adsorpciju. Međutim, nijedan od procesa obrade ne može obezbediti adekvatan tretman zbog kompleksne prirode efulenata. U praksi se najčešće primenjuju

kombinacije različitih procesa kako bi se postigao odgovarajući kvalitete vode (Ahmaruzzaman, 2011).

Hemijska precipitacija

Hemijska precipitacija je vrlo efikasna i daleko najčešće korišćena metoda u industriji za uklanjanje teških metala kojom se postižu krajnje koncentracije jona metala izražene u ppm (parts per million). Relativno je jednostavna i podrazumeva dodavanje hemikalija sa kojima joni metala reaguju i grade nerastvorne precipitate koji se iz vode izdvajaju taloženjem ili filtracijom. Talozenje se izvodi dodatkom hidroksida ili sulfida pri pH vrednosti sredine u kojoj novonastala jedinjenja imaju najmanju rastvorljivost. Međutim, ograničenja za primenu ove metode su dodavanje velike količine hemikalija, stvaranje velike količine mulja relativno male gustine i amfoternost hidroksida što dolazi do izražaja pri uklanjanju više različitih jonskih vrsta. Idealan pH za izdvajanje hidroksida jednog metala može dovesti do rastvaranja već istaloženih hidroksida drugih metala. Još jedna negativna strana je prisustvo kompleksirajućih agenasa koji sprečavaju talozenje hidroksida metala. Prednost talozenja sulfidima je u tome što su oni mnogo manje rastvorni i nisu amfoterni, a primenom ovih jedinjenja se mogu postići mnogo niže koncentracije jona metala u širokom opsegu pH vrednosti. Takođe, muljevi koji nastaju se mnogo lakše obezvodnjavaju. Negativne strane ovog postupka su izdvajanje toksičnog vodoniksulfida, ukoliko se radi u kiselj sredini, i nastanak koloidnih precipitata koji stvaraju probleme pri talozenju i filtraciji.

Jonska izmena

Ova metoda ima značajne prednosti poput velikog kapaciteta, visoke efikasnosti uklanjanja jona metala i brzine, ali i činjenice da se njom postiže prečišćavanje otpadnih voda i regeneracija izdvojenih metala. Jonoizmenjivačke smole, bilo sintetičke ili prirodne, imaju specifičnu sposobnost izmene katjona sa jonima metala iz otpadne vode. Najčešće se koriste jako i slabo kisele smole koje izmenjuju H^+ jone sa jonima metala, ali njihovu primenu ograničava prisustvo drugih jona metala poput natrijuma i kalcijuma, koji se takođe mogu vezivati za funkcionalne grupe smola. U tom slučaju se primenjuju želirajuće jonoizmenjivačke smole koje su specifične prema jonima određenog metala u prisustvu drugih jona sličnog naelektrisanja. Ograničenja primene

ove metode su visoka cena regeneracije izmenjivačkih smola kao i ograničena mogućnost korišćenja nekih smola na industrijskom nivou.

Membranske metode

Primenom membrana dovoljno malog prečnika otvora može se ostvariti veoma efikasno uklanjanje jona metala iz vode. Primena ultrafiltracije za ovu namenu nije karakteristična zbog velikog otvora pora kroz koje hidratizirani joni metala mogu proći. Međutim, istraživanja su pokazala da se dodatkom površinski aktivne materije preko kritične micelarne koncentracije, pri čemu se formiraju micelle, ili dodatkom u vodi rastvorljivih polimera koji vezuju jone teških metala, ovi polutanti mogu efikasno ukoniti i ultrafiltracijom (*Fu i Wang, 2011*). Nanofiltracija, reversna osmoza i elektrodijaliza su standardne membranske metode kojima se efikasno uklanjaju joni teških metala, ali su njihovi nedostaci visoki troškovi, složenost procesa, mali protok permeata i sl.

Koagulacija/flokulacija

Primenom konvencionalnih koagulanata poput aluminijum sulfata, gvožđe sulfata i gvožđe hlorida procesom koagulacije uspešno se iz otpadnih voda uklanjaju polutanti. Naime, neutralizacijom njihovog naelektrisanja ili njihovim vezivanjem na nastale amorfnе hidrokside metala oni se izdvajaju precipitacijom. Flokulacijom se dodatkom polimera flokule vezuju u veće aglomerate koje se zatim uklanjaju filtracijom ili flotacijom. Jedan od nedostataka metode je to što podrazumevaju primenu hemijskih sredstava, koja u određenoj meri zaostaju u tretiranoj vodi, a nakon obrade zaostaje i velika količina mulja. Pri uklanjanju jona teških metala tokom koagulacije se vrši destabilizacija koloidnih čestica (koje predstavljaju jedinjenja koja sadrže jone metala) dodavanjem koagulantа nakon čega dolazi do njihove sedimentacije. Kako bi se povećala veličina čestica, koagulaciju prati proces flokulacije, ukрупnjavanja čestica koje stvaraju flokule (*Wang i sar., 2009*). U ovoj metodi vrlo je bitna regulacija pH vrednosti, a uključuje dodatak konvencionalnih koagulanata kako bi se nadvaladale odbojne sile među česticama.

Flotacija

Flotacija je široko korišćena metoda u obradi otpadnih voda, a može se primeniti i za uklanjanje teških metala iz vode. U te svrhe se najčešće primenjuje flotacija rastvorenim vazduhom, i to, flotacija surfaktanta sa vezanim jonima metala i flotacija precipitata (*Fu i Wang, 2011*). Flotacija površinski aktivnih materija sa vezanim jonima podrazumeva vezivanje jona metala na hidrofobne površinski aktivnih materija i njihovo uklanjanje mehurićima vazduha, dok se flotacija precipitata zasniva na stvaranju precipitata hidroksida metala ili soli sa specifičnim anjonom (sulfidi, karbonati) u zavisnosti od koncentracije jona metala u vodi.

Elektrohemijske metode

Ove metode podrazumevaju izdvajanje metala na površini katode i njima se mogu izdvojiti metali u elementarnom stanju. Zahtevaju velika kapitalna ulaganja i veliki utrošak energije pa nisu pogodne za primenu u industriji, ali zbog strogih zakonskih regulativa vezanih za prečišćavanje otpadnih voda poslednjih decenija ponovo su dobile na značaju. U ovu grupu se mogu svrstati elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrodepozicija. Elektrokoagulacija podrazumeva stvaranje koagulanata in situ električnim rastvaranjem aluminijumovih ili jona gvožđa sa aluminijumske ili gvozdene elektrode. Vodonik u obliku gasa se izdvaja sa katode koji može potpomoći isplivavanju flokulisanih čestica iz vode. Tokom elektroflotacije se izdvajanje polutanata vrši mehurićima vodonika i kiseonika nastalih tokom elektrolize vode. Široko se primenjuje u industriji za uklanjanje jona teških metala, kao i elektrodepozicija koja se smatra „čistom— tehnologijom bez prisustva trajnih taloga u izdvajanju teških metala (*Fu i Wang, 2011*).

Adsorpcija

Adsorpcija je vrlo efikasna metoda za uklanjanje jona teških metala iz vode sa niskim sadržajem ovih jona. Primenom čvrstih adsorbenata kao što je aktivni ugalj, voda se ne zagađuje novim materijalima, što je slučaj pri primeni tradicionalnih hemijskih metoda kada se prečišćavanje vrši dodatkom hemikalija u vodu koja se prečišćava. Sa druge strane, primena akitivnog uglja zahteva velike troškove, što ograničava njegovu primenu. Zbog toga se nametnula potreba za pronalaskom alternativnih, jeftinijih adsorbenata.

Sve navedene metode se mogu primeniti za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda, međutim, odabir najefikasnije metode zavisi od početne koncentracije jona metala, drugih komponentata prisutnih u vodi, kapitalnih investicija, uticaja na životnu sredinu (*Kurniawan i sar., 2006*).

Pored mnogobrojnih metoda uklanjanja jona metala iz vode i dalje se ulaže trud za razvoj jeftinijih i efikasnijih tehnologija čijom primenom bi se smanjile količine otpadnih voda i poboljšao kvalitet tretiranih efluenata. U idealnom slučaju, takva tehnologija ne samo da bi bila jednostavna za primenu, efikasna i primenjiva za konkretne slučajeve, već trebala bi da omogući postizanje maksimalnih dozvoljenih koncentracija metala u vodi određenih zakonskom regulativom (*Barakat, 2011*).

2.4.4 Tretmani voda različitog porekla prema BREF

BREF podrazumeva najbolje dostupne tehnike pripreme vode u zavisnosti od parametara na koje se mora vršiti uticaj. Za pijaće vode se primenjuju različito kombinovani postupci u zavisnosti od parametara na koje je potrebno izvršiti uticaj i dovesti ih u granice propisane Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće.

Ukoliko je parametar na koji se utiče mikroflora vode, najbolja dostupna tehnika, postupak, za pripremu te vode je dezinfekcija.

Ako su tretirani parametri CH_4 , CO_2 , NH_3 , Fe, Mn, tada je redosled postupaka sledeći: degazacija ili aeracija – filtracija – dezinfekcija.

U slučaju poremećaja parametara CH_4 , CO_2 , NH_3 , Fe, Mn, $< 20 \text{ mg KMnO}_4/\text{l}$, preporučuje se tretman vode prema sledećem redosledu: degazacija ili aeracija – filtracija – adsorpcija – dezinfekcija.

Ako su parametri na koje se utiče CH_4 , CO_2 , NH_3 , Fe, Mn, $< 20 \text{ mg KMnO}_4/\text{l}$,

As $< 50 \text{ mg/l}$, preporučeni tretman je sastavljen od sledećih postupaka po redosledu degazacija ili aeracija ili oksidacija – filtracija – adsorpcija – dezinfekcija.

U slučaju prekomernih vrednosti parametara CH_4 , CO_2 , NH_3 , Fe, Mn, As > 50 mg/l, tretmani koji se sprovode su degazacija ili aeracija ili oksidacija – separacija flokula – adsorpcija – dezinfekcija.

U slučaju prekomernih vrednosti parametara CH_4 , CO_2 , NH_3 , Fe, Mn, < 20 mg KMnO_4/l , As > 50 mg/l, tretmani koji se sprovode su degazacija ili aeracija ili oksidacija – separacija flokula – adsorpcija – dezinfekcija.

Za odstupanja parametara CH_4 , CO_2 , NH_3 , Fe, Mn, As, Na, B, $\text{EC} > 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, < 20 mg KMnO_4/l , vrše se tretmani degazacija ili aeracija ili oksidacija – filtracija – membranska separacija – dezinfekcija.

Na posletku, u najtežem obliku odstupanja parametara CH_4 , CO_2 , NH_3 , Fe, Mn, As, Na, B, $\text{EC} > 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, > 20 mg KMnO_4/l , vrše se tretman degazacija ili aeracija ili oksidacija – separacija flokula – membranska separacija – dezinfekcija.

Za otpadne vode je karakteristično prečišćavanje u nekoliko glavnih koraka, sa nizom postupaka u okviru svakog koraka. Kao prvi korak se uzima obrada pre primene tretmana kojom se vrši grubo otklanjanje otpadnih materija iz vode. Sirova voda se sprovodi u egalizacioni baze, prolazi kroz rešetke, sita, hvatač peska i hvatač masti.

Pod drugim korakom se podrazumeva primarno prečišćavanje otpadne vode, koje može da se podeli na fizičko i hemijsko. Pod hemijskim primarnim prečišćavanjem se podrazumeva neutralizacija, oksidacija i hemijsko taloženje. Ovim postupcima se utiče na pH vrednost vode i vrši uklanjanje toksina. Pod fizičkim primarnim prečišćavanjem se podrazumeva taloženje i flotacija. Ovim postupcima se uklanjaju suspendovane čestice iz vode.

Sekundarno prečišćavanje se sastoji od sledećih postupaka: upotreba aktivnog mulja, laguna, bioloških filtera i anaerobnih tretmana. Ovim postupcima iz vode je moguće izdvojiti biorazgradljivu organsku materiju.

U tercijarno prečišćavanje otpadnih voda ubraja se : nitrifikacija i denitrifikacija, hemijsko taloženje, jonska izmena, adsorpcija, ultrafiltracija i reverzna osmoza. Ovim postupcima se uklanjaju nutrijenti, boje, mirisi i bionerazgradljive organske materije.

Poslednji korak podrazumeva dezinfekciju tretirane otpadne vode. Dezinfekcija se može sprovesti kao hlorisanje ili ozonizacija. Ovim postupcima vrši se uklanjanje patogene mikroflore.

Prečišćena otpadna voda se potom ispušta u recipijent, površinsku vodu, podzemnu vodu ili zemljište. Otpadni muljevi se nakon tretmana odlažu i obrađuju.

2.4.5 Tretman voda različitog porekla primenom ferata(VI) ekološki prihvatljivog oksidanta koagulanta i flokulanta

Karakteristike i postupci sinteze ferata(VI)

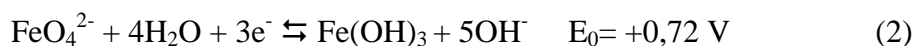
Gvožđe se u jedinjenjima najčešće nalazi u oksidacionim stanjima 2+ i 3+. S obzirom na to da je gvožđe prelazni element, mogu nastati i viša oksidaciona stanja: 4+, 5+ i 6+, a teorijski su moguća i oksidaciona stanja sve do 8+. Viša oksidaciona stanja obično se javljaju kao kiseonični ili oksidacioni anjoni gvožđa, nazvani ferati(VI), kod kojih je najstabilnije oksidaciono stanje 6+, ferat(VI) (Fe(VI)) ili FeO_4^{2-} .

Efikasnost postupka prerade voda primenom ferata(VI) objašnjava se visokim oksido- redukcionim potencijalom u kiseloj i neutralnoj sredini, višim od oksido- redukcionog potencijala jedinjenja koja se najčešće koriste u obradi i tretmanu otpadnih voda, tabela 1.

Reakcije redukcije ferata(VI) u kiseloj sredini prikazana je jednačinom (1),



a u alkalnoj sredini jednačinom (2)



dok se pri oksidaciji vode feratom(VI) oslobađa nascentni kiseonik, jednačina 3, snažni oksidacioni agens (*Goff H. i Murmann RK., 1971*).

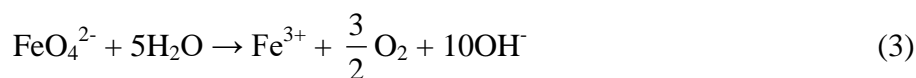


Tabela 1 Redoks potencijali oksidanata/dezinfektanata koji se primenjuju u tretmanu pijaćih i otpadnih voda

Dezinfektant/ oksidant	Reakcija	E_0, V
Hlor	$Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-$	1,358
	$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	0,841
Hipohlorit	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	1,482
Hlordioksid	$ClO_2(aq) + e^- = ClO_2^-$	0,954
Perhlorat	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O$	1,389
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,076
Vodonik peroksid	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,776
Rastvoreni kiseonik	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,229
Permanganat	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,679
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20

U procesu oksido-redukcije ferata(VI) sa zagađujućim materijama ne nastaju jedinjenja štetna po životnu sredinu što ferat(VI) čini ekološki prihvatljivim sredstvom za tretman pijaćih, otpadnih i procednih voda različitog porekla, uz nastajanje $Fe(OH)_3$, izuzetno dobrog koagulacionog i flokulacionog sredstva.

Danas se u svetu intenzivno radi na razvoju postupaka primene ferata(VI) u različitim privrednim oblastima. Pogodne fizičko-hemijske osobine, kao što su visok oksidacioni potencijal ferata(VI), kiseonik koji nastaje oksidacijom vode i velike koagulacione sposobnosti $Fe(OH)_3$, produkta redukcije ferata(VI), su osnova za primenu ferat(VI) u različitim oblastima kao vrlo efikasno i ekološki prihvatljivo oksidaciono, dezinfekciono i koagulaciono sredstvo (Čekerevac M. i dr. 2010). Idealno sredstvo za tretman vode bilo bi ono koje istovremeno vrši dezinfekciju, razgradnju i oksidaciju neorganskih i organskih polutanata, kao i uklanjanje koloidnog odnosno suspendovanog materijala i teških metala. Ferat(VI) je prepoznat kao jedno od malobrojnih takvih sredstava i nalazi sve širu primenu u ekološki prihvatljivim procesima tretmana voda.

Ferat(VI) se može sintetisati hemijskim ili elektrohemijskim postupkom:

1. oksidacijom feri jedinjenja hipohloritima u jako alkalnim vodenim rastvorima,
2. u rastopima oksidacijom feri jedinjenja alkalnim peroksidima i
3. elektrohemijskom sintezom, anodnim rastvaranjem gvožđa u jako alkalnim rastvorima ($\text{pH} > 10$) u transpasivnoj oblasti.

Proces hemijske sinteze ferata(VI) mora da se odvija u strogo kontrolisanim uslovima zbog opasnosti od toksičnosti i eksplozije, pri čemu se kao dodatan problem javlja separacija i prečišćavanje dobijenog ferata(VI) jer su kao prateće primese uvek prisutna toksična kiseonična jedinjenja hlora koja kontaminiraju životnu sredinu, a posebno vodu.

Elektrohemijski metod dobijanja ferata(VI) anodnim rastvaranjem Fe i Fe legura u koncentrovanim alkalnim rastvorima ima veliku prednost u odnosu na ostala dva postupka, kako sa aspekta jednostavnosti i bezbednosti samog procesa dobijanja tako i sa ekološkog aspekta. Elektrohemijski metod dobijanja ferata(VI) obezbeđuje ekološki čist proces, jer se izbegava primena snažnih oksidacionih sredstava i nastanak štetnih i opasnih sporednih produkata kao što su hlor i hlorna jedinjenja (*Licht S. i dr. 2008, Monzyk B.F i dr 2005, Lj.N.Bujanović i dr. 2012*).

Osnovni princip sinteze ferata(VI) elektrohemijskim postupkom, sastoji se u anodnom rastvaranju Fe u jako alkalnom rastvoru i prikazan je sledećim jednačinama,

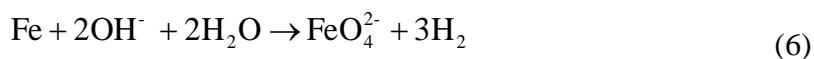
Anoda:



Katoda:



Zbirna reakcija:



Ferat(VI) dobijen elektrohemijskim postupkom u obliku alkalnog rastvora pokazao se kao veoma efikasan u slučaju upotrebe neposredno po sintezi, ali zbog oksidacije vode, odnosno redukcije Fe^{6+} u Fe^{3+} , rastvori ferata(VI) relativno brzo gube oksidacioni kapacitet. Osim toga, ovi rastvori dovode do značajnog povećanja pH tretiranog

rastvora, što u nekim slučajevima izaziva tehnološke probleme vezane za neutralizaciju odnosno korekciju pH rastvora. Zato se u novije vreme (*Licht S. i dr. 2002,2005; Yu X. I Licht S., 2008; Nikolić-Bujanović Lj. i dr., 2012*) usavršavaju postupci sinteze teško rastvornih soli ferata(VI) velike čistoće na bazi katjona K, Ba, Sr i Ag, čime bi se u velikoj meri proširila oblast moguće primene ferata(VI), kao što su ekološki prihvatljive hemijske sinteze i katodni materijali za hemijske izvore struje. Stabilni ferati(VI) dobijaju se sintezom ferata(VI) u prisustvu jedinjenja koja sadrže ove katjone.

Mogućnosti i primeri primene ferata(VI)

Ferati(VI) u obliku soli alkalnih i zemnoalkalnih metala imaju različitu primenu, a u procesima tretmana voda najčešće se primenjuju u obliku natrijum- i kalijum-ferata(VI).

Primenom ferata(VI) u procesu tretmana voda postiže se izbegavanje formiranja toksičnih nusproizvoda, korišćenje jedne hemikalije, jednog sistema za doziranje i mešanje, manju dozu hemikalije nego kod konvencionalnih oksidanata i koagulanata, pa samim tim i manju proizvodnju mulja. Visok oksido-redukcioni potencijal ferata(VI) u odnosu na konvencionalna sredstva dezinfekcije vode, oslobađanje nascentnog kiseonika pri oksidaciji vode, kao i izostanak formiranja hlornih i drugih toksičnih nusproizvoda, daju izuzetnu prednost feratu(VI) kao dezinfektantu. Feratom(VI) se mogu efikasno oksidovati različite vrste organskih i neorganskih jedinjenja i kompatibilan je sa drugim metodama prerade otpadnih voda pa ih je moguće kombinovati.

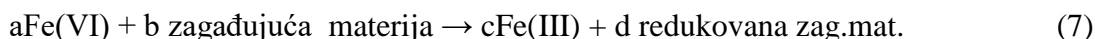
Ferat(VI) nalazi sve širu primenu u ekološki prihvatljivim procesima tretmana voda jer istovremeno vrši dezinfekciju, razgradnju i oksidaciju neorganskih i organskih polutanata, kao i uklanjanje koloidnog odnosno suspendovanog materijala i teških metala. Pokazano je (*Waite i Gray, 1984*) da ferat(VI) uklanja mnogo više zagađujućih materija iz koloidnih sistema nego Fe(III) i Fe(II). Dokazana je efikasnost ferata(VI) u procesima uklanjanja metala, nemetala i radionukleida (*Bartzatt i Nagel, 1991, Bartzatt i dr., 1992, Potts i Churchwell, 1994*).

Mnogobrojna istraživanja pokazala su da se različite vrste organskih nečistoća mogu efikasno oksidovati feratom(VI). Od organskih jedinjenja ispitivani su alkohol

(Bartzatt i dr., 1985, Norcross i dr., 1997), karboksilna jedinjenja (Sharma i dr., 1992, Bielski i dr., 1994), aminokiseline (Sharma i Bielski, 1991, Rush i Bielski, 1993), fenol (Rush i dr., 1995, Tomić i dr., 2015), 1,2-dioli (Rao i dr., 1991), organska azotna jedinjenja (Carr i dr., 1981, Johnson i dr., 1998), alifatični sumpor (Bartzatt i Carr, 1986), nitroaminska jedinjenja (Bartzatt i Nagel, 1991, Read i Boucher, 1998), teško razgradiva organska jedinjenja (Gulyas, 1997), tiourea (Sharma, Rivera i dr., 1999), tiosulfat (Johnson i Read, 1996), hlorni oksid-anjoni (Carr i McLaughlin, 1988), jedinjenja hidrazina (Johnson i Hornstein, 1994), pesticidi i herbicidi (Nikolić Bujanović i dr., 2016, Zajícček i dr., 2016), farmaceutici (Jiang i dr. 2013, Nikolić-Bujanović i dr., 2016), šećeri (Čekerevac i dr., 2013), i hormoni (Lee i dr., 2005, Sharma i dr., 2008). Ferat(VI) se pokazao i kao efikasno sredstvo u tretmanu otpadnih voda koje sadrže azotna jedinjenja koja su prisutna u azo-bojama, proteinima i huminskim supstancama (Sharma, 2010). Procenat oksidacije ovih jedinjenja u velikoj meri zavisi od količine ferata(VI).

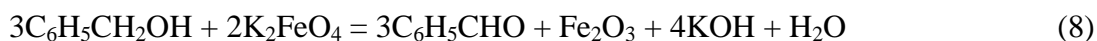
Proučavana je i oksidacija nekoliko neorganskih polutanata, kao što su cijanidi (Sharma, Obrien i dr., 1997, Sharma, Burnett i dr., 2002, Costarramone i dr., 2004), amonijak (Sharma i Hollyfield, 1995, Sharma, Bloom i dr., 1998), neorganski azot (Carr, 2008) i vodonik sulfid (Sharma, Rendon i dr., 1999, Sharma, Smith i dr., 1997, Dormedy i dr., 1999).

Opšta reakcija oksidacije zagađujućih materija u otpadnoj vodi feratom(VI) je prikazana jednačinom 7:



Primeri oksidacija nekih hemijskih jedinjenja koja se javljaju kao zagađujuće materije:

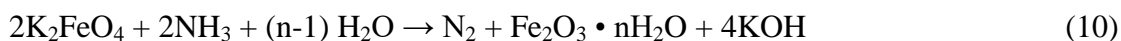
Primer: Oksidacija benzil alkohola:



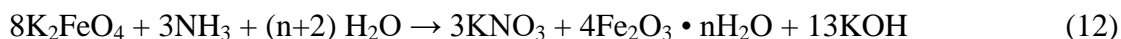
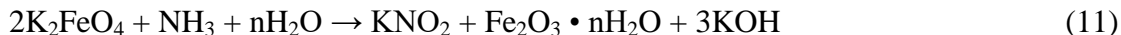
Primer: Oksidacija cijanida:



Primer: Oksidacija amonijaka:



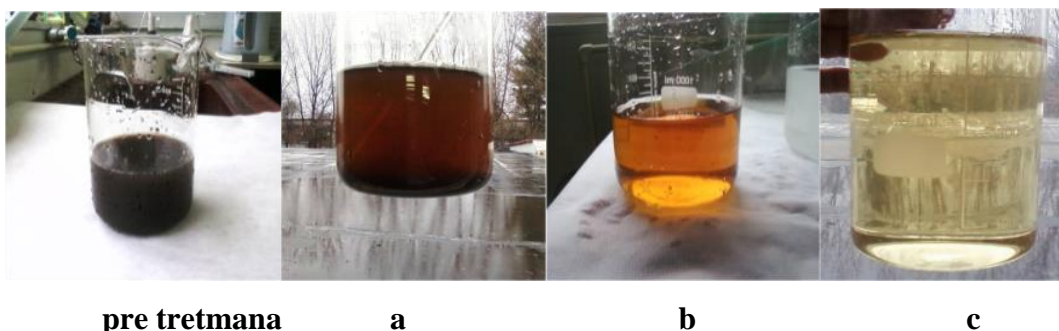
[Fe(VI)]:[NH₃]=1:1



Primer: Oksidacija vodoniksulfida:



Primer: Tretman otpadne vode iz postrojenja za preradu uglja, slika1. (Čekerevac M.i dr. 2012)



Slika 1. Izgled uzorka OV iz postrojenja za preradu uglja pre tretmana, (a) nakon tretmana sa 80 mg ferata(VI), (b) 30 minuta nakon tretmana sa 80 mg ferata(VI), i (c) posle tretmana feratom(VI) i filtracije

Feratne soli takođe mogu ukloniti i niz metala (npr. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , i Cu^{2+}) kao i toksične teške metale (npr. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni , i Hg^{2+}) do niskih koncentracija pri doziranju 10–100 mg/dm³ K_2FeO_4 (Murmans R.K. i Robinson P.R., 1974; Bartzatt R. i dr., 1992). Teški metali su često prisutni u otpadnoj vodi i uklanjaju se flokulacijom i koagulacijom solima Fe(II), Fe(III) i Al(III). Soli gvožđa i aluminijuma se moraju u posebnom postupku prevesti u hidrokside tih metala i tek tada koristiti za prečišćavanje voda. U procesu prečišćavanja otpadnih voda od teških metala pre koagulacije i flokulacije potrebno je metale prevesti u više valentno stanje jer ih je u tom obliku lakše

koagulisati i taložiti usled manje pokretljivosti. Proces uklanjanja teških metala iz otpadne vode vrlo često otežava nastajanje koloidnih kompleksa ovih metala s organskim jedinjenjima, uvek prisutnim u otpadnim vodama, koji teško mogu koagulisati bez prethodne oksidacije organskih jedinjenja.

Ferati(VI) imaju izvanredne mogućnosti za višenamenski hemijski tretman otpadnih voda, u procesima oksidacije, koagulacije i dezinfekcije (*Jia-Qian Jiang, 2006, M. I. Čekerevac, 2010*). U procesima uklanjanja teških metala iz otpadnih voda ferat(VI) oksidiše jone teških metala do manje pokretnih jonskih vrsta i procesom flokulacije i koagulacije ih uklanja iz rastvora. Takođe kao snažno oksidaciono sredstvo ferat(VI) razgrađuje komplekse organskih jedinjenja sa teškim metalima koja sprečavaju efikasnu koagulaciju i uklanjanje teških metala iz rastvora.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 TRETMAN KONTAMINIRANIH VODA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA

U cilju razvoja i optimizacije procesa tretmana voda kontaminiranih teškim metalima korišćeni su uzorci voda različitog porekla i fizičko-hemijskih karakteristika:

- otpadne vode pogona za rafinaciju bakra Bor
- efluenta industrijske otpadne vode
- sirove vode za piće iz vodozahvata opterećene niklom
- sirove vode za piće opterećene arsenom

Upotreba ferata(VI) kao višefunkcionalnih hemijskih reagenasa ima značajne prednosti u jednostavnosti i ekonomskoj benefitnosti postupka tretmana otpadnih voda (korišćenje jedne hemikalije, jednog sistema za doziranje i mešanje i manju proizvodnju mulja), kao i izbegavanje formiranja toksičnih nusproizvoda uz formiranje veoma povoljnih produkata redukcije $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kao snažnog koagulanta i O_2 kao snažnog oksidansa. S obzirom na to da su soli ferata(VI) ekološki bezbedni jer nemaju toksične nus produkte kao većina konvencionalnih sredstava za oksidaciju i koagulaciju polutanata u tretmanu voda, u ovoj doktorskoj disertaciji analizirana je primena ferata(VI) kao sredstva u procesu uklanjanja teških metala iz voda različitog porekla.

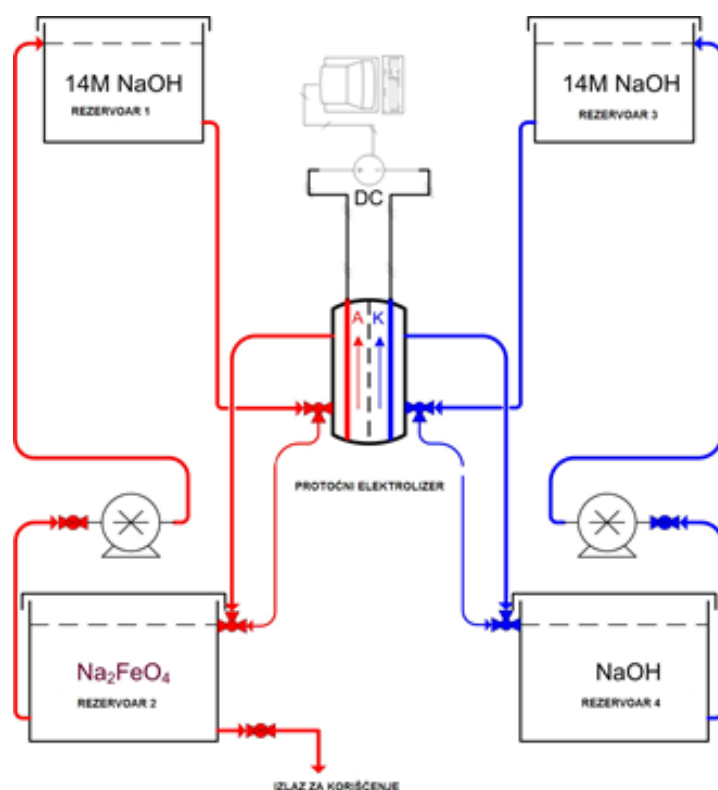
3.1.1 Postupak elektrohemijske sinteze alkalnog rastvora ferata(VI)

Postupak elektrohemijske sinteze alkalnog rastvora ferata(VI) u protočnoj dvodelnoj elektrohemijskoj ćeliji zasnovan je na transpasivnom anodnom rastvaranju legura gvožđa u koncentrovanom rastvoru NaOH i KOH, u skladu sa prethodnim istraživanjima (*Čekerevac M. i dr. 2009.*). Materijal anode je odabran prema istraživanju anodnog rastvaranja gvožđa i njegovih legura u transpasivnoj oblasti (*Nikolić Bujanović Lj., 2012.*), pri čemu se mogu postići vrlo velike gustine struja i do $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ uz veliko iskorišćenje struje, $>80\%$. Pri tome, potencijal anode je u granicama između $+0,65 \text{ V}$ i $+1,2 \text{ V}$ prema Hg/HgO referentnoj elektrodi.

Elektrohemijska ćelija je protočnog tipa sa odvojenim katodnim i anodnim delom slika 2 i 3 (Čekerevac M. I dr., 2011 TR).

Anoda je od legure gvožđa sa sadržajem: silicijuma između 1,6% i 6%, ugljenika do 0,1%, mangana do 0,1%, bakra, sumpora i aluminijuma na nivou nečistoća. Forma anode može da bude u obliku lima, perforiranog lima ili mreže radi povećanja efektivne površine elektrode, a primenjena je anoda od lima.

Katoda može da bude od bilo kog čeličnog materijala otpornog na koroziju u jako alkalnom rastvoru ili legure nikla i kobalta, u obliku lima, perforiranog lima ili mreže.



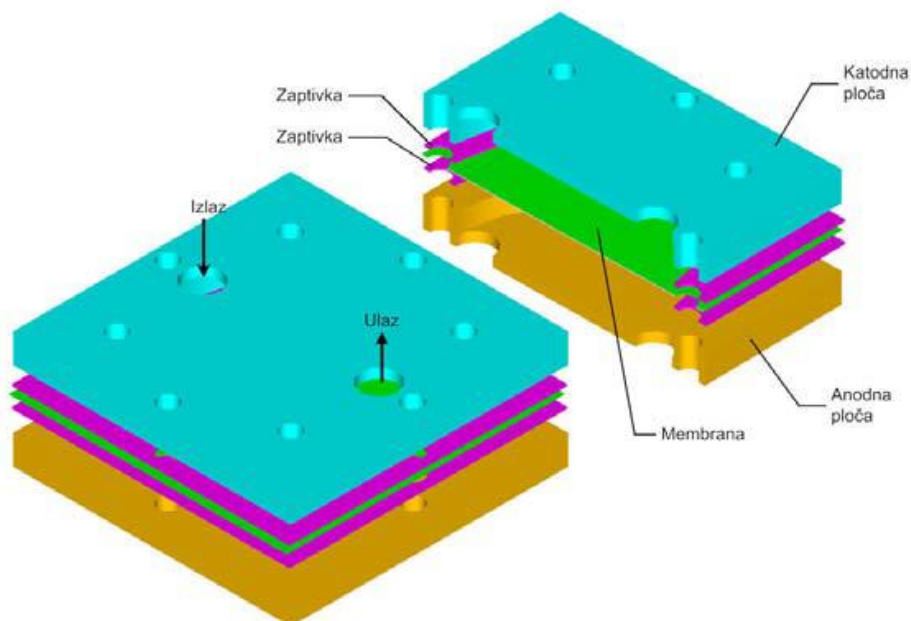
Slika 2 Šema prenosnog uređaja za elektrohemijsku sintezu ferata(VI)

Separacija katodnog i anodnog dela, koja je neophodna da bi se sprečila difuzija ferata(VI) ka katodi i njegova redukcija, izvedena je polupropustljivom ili jonselektivnom membranom CELLGARD tip 3400. Razdvajanje anolita od katolita propustljivom dijafragmom je u ovoj konstrukciji ćelije isto tako moguće s obzirom da se u ćeliji može ostvariti razlika pritisaka elektrolita između dva dela ćelije promenom brzine strujanja u katodnom i anodnom delu i tako sprečiti difuzija ferata(VI) ka katodi.



Slika 3 Izgled prenosnog uređaja za elektrohemijsku sintezu ferata(VI)

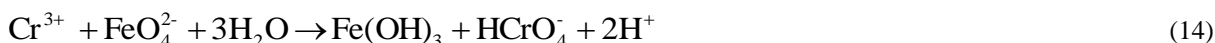
Elektrohemijska ćelija slika 4 (Čekerevac M. I dr., 2011 TR) je protočnog tipa sa odvojenim katodnim i anodnim delom. Svaki deo ima zaseban ulaz i izlaz elektrolita. Jednostavnim rešenjem kontrole brzine strujanja elektrolita u slobodnom padu, putem sistema ventila, moguće je ostvariti brzinu protoka do $2 \text{ dm}^3/\text{min}$.



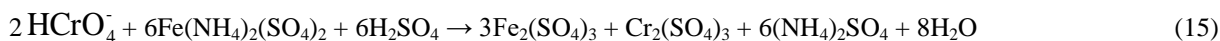
Slika 4 Šematski prikaz konstrukcije protočne elektrohemijske ćelije

3.1.2 Titrimetrijska (hromitna) metoda analize Fe(VI)

Hromitna metoda (*Schreyer J.M. i dr., 1950*) se zasniva na dodavanju u višku rastvora trovalentnog hroma poznate koncentracije, alkalnom rastvoru ferata(VI) pri $\text{pH} > 10$. Rastvor se zakiseli, dodavanjem 150 cm^3 vode, $65 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i 15 cm^3 smeše H_2SO_4 i H_3PO_4 , do $\text{pH} \approx 1$, pri čemu se hromit oksidiše feratom(VI) do hromata, a ferat(VI) se redukuje do ferihidroksida, prema reakciji (14),



Nastali hromat se titriše standardnim rastvorom gvožđe(II)amonijum sulfata u jako kiseloj sredini uz dodatak indikatora, natrijum difenilamin sulfonata, prema jednačini (15).



Titracijom rastvorom $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ koncentracije $0,0283 \text{ M}$ standardizuje se $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Završna tačka titracije određuje se po prelazu boje titrisanog rastvora iz svetlo žute do tamno purpurne i na kraju do svetlo zelene boje.

Koncentracija rastvora ferata(VI) u poznatoj zapremini V_{uzorka} uzorka određuje se prema jednačini (16).

$$\text{FeO}_4^{2-} (\text{mol}/\text{dm}^3) = \frac{V(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, \text{cm}^3 \times M(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 1000}{3000 \times V_{\text{uzorka}} \text{cm}^3} \quad (16)$$

gde su:

V_{uzorka} – zapremina uzorka rastvora ferata(VI) uzetog posle sinteze, cm^3

V – zapremina utrošenog titranta $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ do završne tačke titracije, cm^3

M – standardizovani molaritet titranta $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

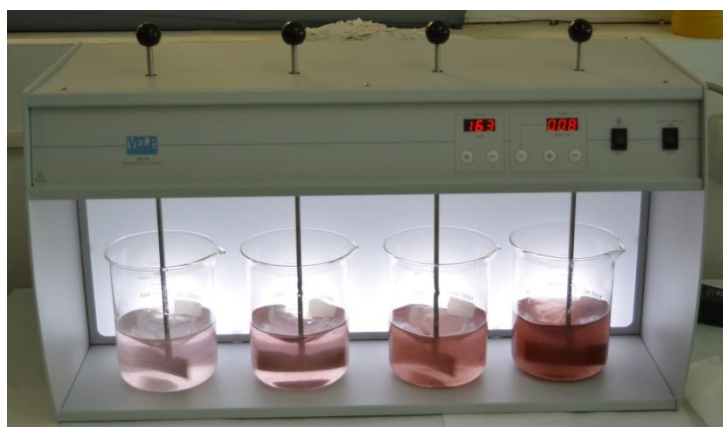
Korišćeni reaktanti su *pro analysi* kvaliteta:

- Rastvor hrom(III)hlorida priprema se dodavanjem $25 \text{ g CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ u 150 cm^3 destilovane vode.
- Zasićeni rastvor NaOH koncentracije 18 M .
- Rastvor sumporne kiseline u destilovanoj vodi u odnosu $1:5$.

- Rastvor sumporne i fosforne kiseline. U 240 cm³ destilovane vode doda se 60 cm³ koncentrovane sumporne kiseline i 150 cm³ 85% fosforne kiseline.
- Standardni rastvor 0,0283 M K₂Cr₂O₇.
- Standardni rastvor 0,085 M (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.
- Rastvor natrijum difenilamin sulfonata – indikatora – pravi se rastvaranjem 0,32 g u 100 cm³ destilovane vode.

3.1.3 Određivanje brzine koagulacije i flokulacije

Za brza određivanja potrebne količine doziranja alkalnog vodenog rastvora ferata(VI) u uzorke voda različitog porekla radi koagulacije i flokulacije primesa primenjen je instrument džar (eng. jar) test, slika 5. Pomoću Jar testa odabranom brzinom i vremena mešanja moguće je testirati iste zapreminske uzorake vode koji se tretiraju različitim dozama koagulantata.



Slika 5. Izgled uređaja za ispitivanje brzine koagulacije i flokulacije pri različitim koncentracijama ferata(VI)

3.2 POSTUPCI TRETMANA OTPADNIH I PIJAĆIH VODA OPTEREĆENIH TEŠKIM METALIMA FERATOM(VI)

Tretman otpadne vode pogona za rafinaciju bakra Bor

Efikasnost uklanjanja jona bakra, gvožđa i nikla iz otpadne vode pogona za rafinaciju bakra Bor je određena upoređivanjem koncentracije bakra, gvožđa i nikla u otpadnoj vodi pre i posle tretmana sa NaOH i Na₂FeO₄. Uzorak otpadne vode od 200 ml tretiran je sa 6 ml 10 M NaOH uz različite koncentracije Na₂FeO₄ (uzorak 1 (2 mg) uzorak 2, (5 mg), uzorak 3 (15 mg) i uzorak 4 (20 mg)) pri temperaturi 25±1°C.

Tretman efluenta industrijske otpadne vode feratom(VI)

Uzorci industrijske otpadne vode (IOV) korišćeni u eksperimentu uzorkovani su iz rezervoara smeše efluenata više vrsta IOV koji potiču iz različitih industrija: gumarske, prehrambene, proizvodnje toplotne energije, farmi. Korišćena IOV prethodno je tretirana nekom od osnovnih metoda tretmana kao što su taloženje prisutnog čvrstog materijala, filtracija i neutralizacija.

Korišćena su dva uzorka zapremine od po V=1 l, fizičko-hemijskih karakteristika datih u tabeli 4. Oba ispitivana uzorka, najpre su tretirana sa 10 ml 10 M NaOH i posle taloženja od 24 h dekantovana. Posle tretmana NaOH izmerena je vrednost pH=12 kod oba uzorka i 1 M sumpornom kiselinom podešena na vrednost pH=9. U dekantovane uzorke rastvora od 250 ml dodato je po 2, 5, 8, i 10 ml Na₂FeO₄ koncentracije 8 g/l. Posle taloženja od 24 h uzorci su dekantovani i 1 M sumpornom kiselinom pH vrednost oba dekantovana rastvora je podešena do pH=7.

Tretman sirove vode za piće iz vodozahvata opterećene niklom

Uzorci sirove vode za piće od 1 do 4 uzeti iz vodozahvata Kopaoničkih sela, od 250 ml, tretirani su sa 0,06 (uzorak 1); 0,14 (uzorak 2); 0,2 (uzorak 3); 0,24 (uzorak 4) ml/l Fe(VI) koncentracije 13 g/l. Brzina mešanja je bila najpre 300 o/min 10 minuta i 160 o/min 20 minuta. Posle taloženja i filtracije vrednost pH doterana je pomoću 5M HCl na vrednost 7.

Tretman sirove vode za piće opterećene arsenom

Primena postupka uklanjanja As(III) i prisutnih organskih materija iz uzorkovanih sirovih voda sa realnih izvorišta putem oksidacije, koagulacije i flokulacije primenom alkalnog vodenog rastvora ferata(VI) rađena je na uzorcima sa četiri lokacije. Postupak tretmana rađen pomoću pilot postrojenja za tretman voda, IHIS Techno experts-a, konstruisanog i usvojenog kao Tehničko rešenje u okviru projekta TR 34025 (Lj. Nikolić Bujanović, 2015) Ministarstva za prosvetu nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Uzorci sirovih voda sa svih lokacija tretirani su sa dve različite koncentracije ferata 71 μM i 142 μM u odnosu (As:Fe(VI)) 1:5 i 1:10. Posle tretmana feratom u svaki uzorak dodat je koagulant AlCl_3 u molarnom odnosu 1:1 prema feratu. Posle filtracije i korigovanja pH vrednosti na 6-7 izvršena je analiza na As i prisustvo organskih materija (utrošak permanganata).

Pre i posle tretmana ispitivane su fizičko hemijske karakteristike uzoraka. Koncentracija metala određivana je atomskom apsorpcijom spektrometrijom. Korišćen je atomski apsorpcijoni spektrometar Varian AA-1275. Za ispitivanje brzine koagulacije i flokulacije uz različite uslove tretmana, brzinu i vreme mešanja, korišćen je JAR test (Velp JLT4).

3.3 STATISTIČKE METODE PRIMENJENE U OBRADI PODATAKA

Aritmetička srednja vrednost skupa rezultata merenja teži da se izjednači sa pravom vrednošću merene veličine koja je nepoznata. Kako raste broj merenja, tako i aritmetička srednja vrednost postaje sve bliža pravoj vrednosti. Aritmetička srednja vrednost (aritmetička sredina) se izražava kao prosečna vrednost svih pojedinačnih merenja od x_1 do x_n , gde se n odnosi na broj izvršenih merenja, odnosno broj rezultata merenja, jednačina 17:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (17)$$

Disperzija ili varijansa (s^2) skupa od n rezultata merenja se izračunava preko zbira kvadrata odstupanja svakog pojedinačnog merenja od aritmetičke sredine uzorka, jednačina 18

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (18)$$

Standardna devijacija (s) skupa od n rezultata merenja se izražava kao kvadratni koren disperzije.

Standardna devijacija srednje vrednosti skupa rezultata merenja se računa kao količnik standardne devijacije i kvadratnog korena ukupnog broja merenja.

Za testiranje hipoteze o pravoj ili stvarnoj vrednosti jednog skupa rezultata merenja koristi se jednogzorački **t-test** kojim se proverava odnos prave ili stvarne vrednosti merene veličine (μ) i hipotetičke vrednosti (C).

Za sprovođenje jednogzoračkog t-testa neophodno je izračunati aritmetičku srednju vrednost skupa rezultata merenja kojom se aproksimira prava ili stvarna vrednost merene veličine, i standardnu devijaciju skupa rezultata merenja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 REZULTATI TRETMANA OTPADNE VODE POGONA ZA RAFINACIJU BAKRA BOR

Na osnovu hemijske analize tretirani uzorak otpadne vode, iz pogona za rafinaciju bakra, sadrži jone teških metala i druge polutante u koncentracijama višestruko većim od dozvoljenih (Tabela 2).

Tabela 2. Hemijski sastav uzorka otpadne vode iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra

Datum uzorkovanja: 22.12.2017.		Oznaka uzorka
Parametar:	Jedinica:	Efluent iz procesa elektrolize-rafinacije
Al	mg/dm ³	7
Sb	mg/dm ³	<1
As	mg/dm ³	4
Cd	mg/dm ³	<1
Ca	mg/dm ³	64
Cr	mg/dm ³	<1
Co	mg/dm ³	<1
Cu	mg/dm ³	698
Fe	mg/dm ³	25,8
Pb	mg/dm ³	<1
Mg	mg/dm ³	18
Mn	mg/dm ³	<1
Ni	mg/dm ³	12,2
Se	mg/dm ³	<1
Na	mg/dm ³	11
V	mg/dm ³	<1
Zn	mg/dm ³	1,6

Ag	mg/dm ³	<1
Bi	mg/dm ³	<1
Hg	mg/dm ³	0,001
Cl ⁻	mg/dm ³	10,21
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	18563,3
SiO ₂	%	-
Fe ₂ O ₃	%	-
CaO	%	-

Otpadna voda iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra RTB-a Bor se karakteriše kao jako kisela voda (pH = 0-1) svetlo plave boje, slika 6. Hemijski sastav je određen odgovarajućim analitičkim metodama i prikazan u tabeli 2. Na osnovu hemijske analize tretirani uzorak otpadne vode, iz pogona za rafinaciju bakra, sadrži jone teških metala i druge polutante u koncentracijama višestruko većim od dozvoljenih. Uočava se da uzorak otpadne vode sadrži visoku koncentraciju bakra, gvožđa i drugih elementa (kadmijuma, magnezijuma, hlora, sulfata). S obzirom na visoku koncentraciju bakra i gvožđa u uzorku otpadne vode (698 i 25,8 mg/dm³, respektivno), hemijska analiza tretiranog uzorka otpadne vode vršena je na ova dva elementa



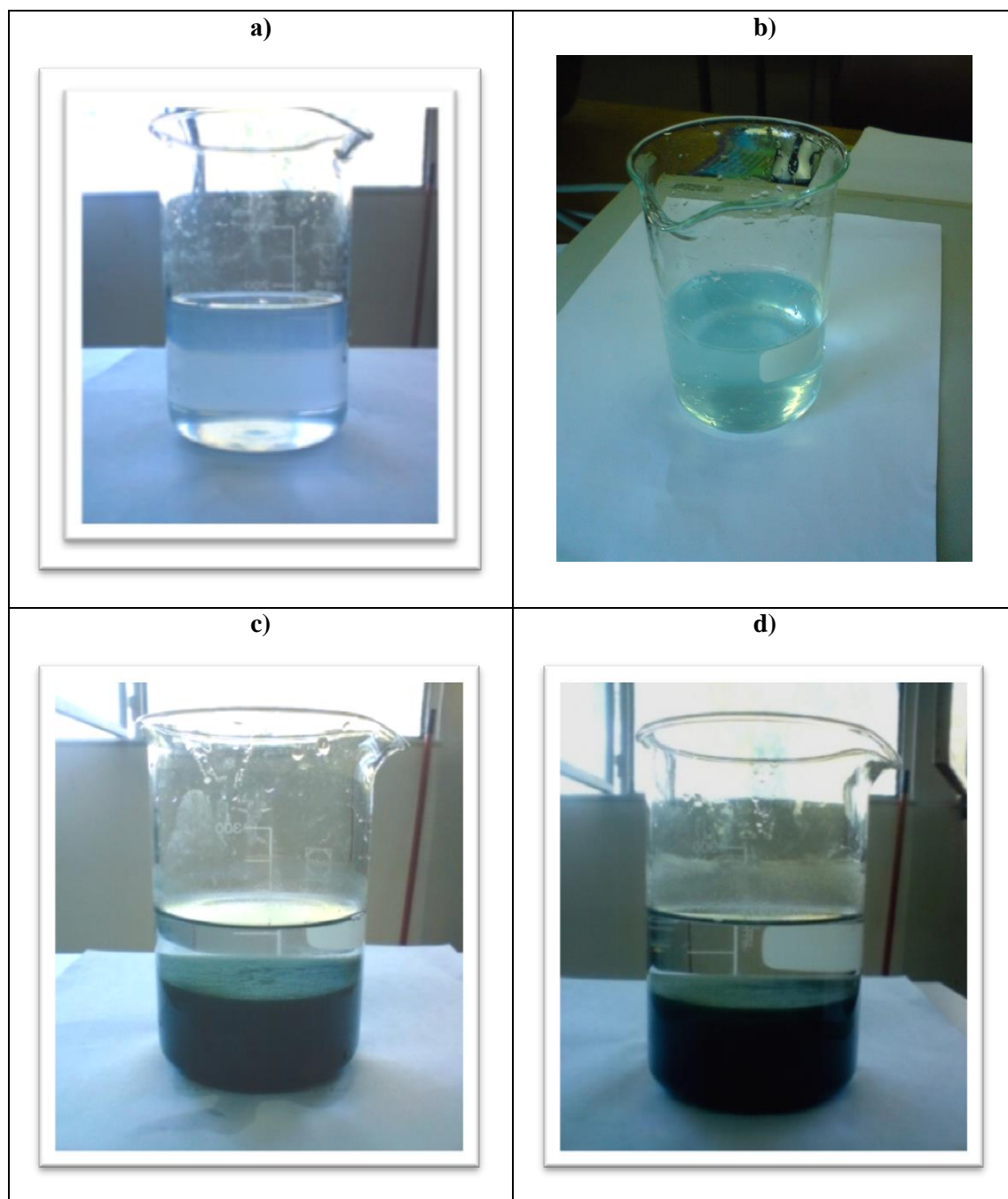
Slika 6. Uzorak otpadne vode iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra pre tretmana rastvorom NaOH i Na₂FeO₄



Slika 7. Izgled uzorka otpadne vode iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra posle dodatka 6 ml 10 M NaOH

Uzorak otpadne vode tretiran je najpre sa 6 ml 10 M NaOH, pri čemu se usled rasta pH rastvora (pH=6) formirao svetlo plavi talog, slika 7.

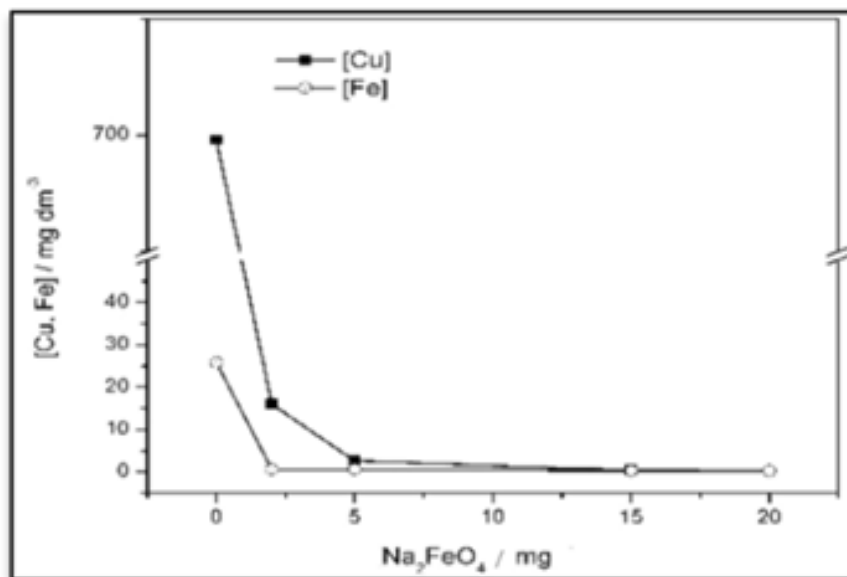
Tretman otpadne vode dodavanjem različitih koncentracija rastvora Na_2FeO_4 izvođen je sa 6 ml 10 M NaOH koji je sadržao 2 mg, 5 mg, 15 mg i 20 mg Na_2FeO_4 , slika 8.



Slika 8. Izgled uzorka tretirane otpadne vode: a) voda tretirana sa 2 mg Na_2FeO_4 i profiltrirana; b) voda tretirana sa 5 mg Na_2FeO_4 i profiltrirana; c) voda tretirana sa 15 mg Na_2FeO_4 i d) voda tretirana sa 20 mg Na_2FeO_4

Dodavanjem 6 ml 10 M NaOH sa 2 mg Na_2FeO_4 pH vrednost tretiranog rastvora raste do 13 i dolazi do formiranja teško rastvornog taloga svetlo plave boje. Izgled profiltriranog rastvora prikazan je na slici 8a, a rezultat hemijske analize sadržaja bakra i gvožđa prikazan je u tabeli 2. Usled prisustva Na_2FeO_4 formirana je veća količina $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ali nedovoljno da ukloni svu količinu bakra iz rastvora. Dodavanjem 5 mg, Na_2FeO_4 rastvor se obojio zelenom bojom i formirane su veoma krupne teško rastvorne čestice. Profiltrirani uzorak prikazan je na slici 8b. Prema izgledu profiltriranog rastvora uočava se i dalje prisustvo bakra. Dodavanjem 15 mg i 20 mg Na_2FeO_4 u rastvor otpadne vode, dolazi do izdvajanja tamno zelenog talog sa krupnim teško rastvornim česticama što ukazuje na veću količinu formiranog $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i apsorpciju većine sadržaja bakra iz rastvora (slika 8c i 8d).

Rezultati analize hemijskog sastava uzorka otpadne vode iz elektrolitičke rafinacije bakra nakon tretmana NaOH i Na_2FeO_4 prikazani su na slici 9. Uočava se da je koncentracija bakra i gvožđa posle tretmana otpadne vode sa NaOH značajno smanjena, ali da je sa dodatkom 20 mg Na_2FeO_4 rezultat neuporedivo bolji usled prisustva veće količine $\text{Fe}(\text{OH})_3$, snažnog koagulanta koji sa sobom taloži i jone bakra.



Slika 9. Grafički prikaz promena koncentracije Cu i Fe_{tot} nakon tretmana sa NaOH i Na_2FeO_4

Tabela 3. Koncentracija teških metala u uzorcima otpadne vode iz pogona za rafinaciju bakra, pre i posle tretmana Na_2FeO_4

Parametar	Jedinica	Pre tretmana	Posle tretmana			
			Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4
Nikal	mg/l	12,2	0,6	0,1	0,04	0,01
Gvožđe	mg/l	25,8	0,6	0,6	0,3	0,3
Arsen	mg/l	4	0,4	0,1	0,06	0,04
Bakar	mg/l	698	16	2,6	0,4	0,2
pH		1	7,5	7,2	7,8	7,6

Tabela 4 Efikasnost uklanjanja teških metala iz uzoraka otpadne vode iz pogona za rafinaciju bakra

Parametar	Jedinica	Pre tretmana	Posle tretmana				% uklanjanja
			Min	Max	Aver	Var	
Nikal	mg/l	12,2	0.01	0.6	0.19	0.08	98
Gvožđe	mg/l	25,8	0.3	0.6	0.45	0.03	98
Arsen	mg/l	4	0.04	0.4	0.215	0.026	95
Bakar	mg/l	698	0.2	16	4.8	57	99
pH		1	7.2	7.8	7.52	0.06	

t-test

Studentov test se sproveo u cilju potvrđivanja značajnog smanjenja sadržaja teških metala u tretiranoj vodi. Kritična vrednost za psmatrani slučaj iznosi $t_{kr} = 2.353$ za $1-\alpha = 95\%$

Test se izvodi upotrebom sledeće formule:

$$t_0 = (\bar{x}_{sr} - C) / (s / \sqrt{n})$$

Vrednosti dobijene za različite metale su sledeće:

Nikl

$$x_{sr} = 0.19$$

$$s = 0.28$$

$$t_0 = -85.79$$

$t_0 < -t_{kr}$ srednja vrednost koncentracije nikla u vodi nakon tretmana je značajno manja u odnosu na vrednost pre tretmana.

Gvožđe

$$x_{sr} = 0.45$$

$$s = 0.17$$

$$t_0 = -298.24$$

$t_0 < -t_{kr}$ srednja vrednost koncentracije gvožđa u vodi nakon tretmana je značajno manja u odnosu na vrednost pre tretmana.

Arsen

$$x_{sr} = 0.215$$

$$s = 0.17$$

$$t_0 = -44.53$$

$t_0 < -t_{kr}$ srednja vrednost koncentracije arsena u vodi nakon tretmana je značajno manja u odnosu na vrednost pre tretmana.

Bakar

$$x_{sr} = 4.8$$

$$s = 7.55$$

$$t_0 = -183.63$$

$t_0 < -t_{kr}$ srednja vrednost koncentracije bakra u vodi nakon tretmana je značajno manja u odnosu na vrednost pre tretmana.

Upoređivanjem rezultata hemijske analize otpadne vode posle tretmana NaOH i Na₂FeO₄ uočena je značajno veća efikasnost Na₂FeO₄ u procesu uklanjanja teških metala iz ispitivanog uzorka otpadne vode u odnosu na čist NaOH.

Primenom ferat(VI), snažnog oksidacionog, koagulacionog i flokulacionog sredstva i podešavanjem uslova tretmana, koncentracija jona teških metala u tretiranoj otpadnoj vodi značajno je smanjena i u granicama je propisanim Uredbom o graničnim vrednostima emisija zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo postizanje (*"Službeni glasnik Republike Srbije"*, broj 67/2011).

4.2 REZULTATI TRETMANA EFLUENTA INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE FERATOM(VI)

Analiza fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih uzoraka efluenta industrijske otpadne vode (IOV) posle tretmana Na₂FO₄, pokazala je izuzetnu efikasnost ferata(VI) u uklanjanju organskih i neorganskih zagađujućih materija. U ispitivanim uzorcima, HPK je bio 833,28 mg/l (uzorak 1) odnosno 26331 mg/l (uzorak 2) što predstavlja 18 odnosno 580 puta veću vrednost od dozvoljene (dozvoljeno 45-150 mg/l) u zavisnosti od vrste tehnološke otpadne vode (*Uredba o graničnim vrednostima emisija zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo postizanje, Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012*), dok su koncentracije pojedinih metala bile nekoliko puta veće od dozvoljenih (Cu dozvoljeno 0,1 mg/l, Zn dozvoljeno 0,2 mg/l) (*Uredba o graničnim vrednostima emisija zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo postizanje, Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012*).

U tabeli 5 prikazani su rezultati fizičko-hemijske analize uzoraka od 250 ml IOV, pre i posle tretmana sa 5 ml Na₂FeO₄ koncentracije 8 g/l. Analiza uzoraka koji su tretirani sa 2, 8 i 10 ml Na₂FeO₄ i uporedni rezultati su prikazani na histogramima, slike 12 i 13 i u tabeli 6.

Tabela 5. Fizičko-hemijske karakteristike efluenta IOV- **uzorak 1 i 2**, pre i posle tretmana Na₂FO₄

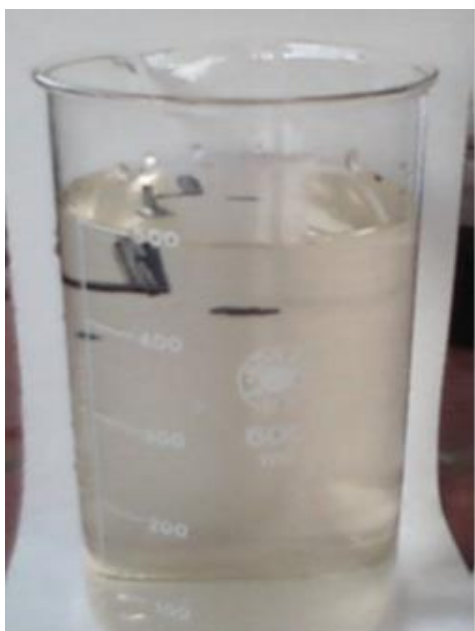
Parametar	Jed. mere	Rezultati analize OV uzorak 1		Rezultati analize OV uzorak 2	
		Pre tretmana	Posle tretmana	Pre tretmana	Posle tretmana
Suspendovane m.		0,074	290	0,194	878
Taložne materije	mg/l	< 0,3	< 0,1	< 1	< 0,1
HPK	mg/l	833,28	333	26331	2 916
Amonijak	mg/l	7,9615	8,70	1,0839	44,75
Nitriti	mg/l	0,2902	3,12	0,2829	0,560
Nitrati	mg/l	44,64	100	42,66	128,4
Ukupan fosfor	mg/l	5,06	0,025	4,16	0,92
Fluoridi	mg/l	49	2,22	51,6	2,61
Sulfati	mg/l	2197	13 917	9578	13 898
Olovo	mg/l	< 0,030	< 0,03	0,072	< 0,03
Cink	mg/l	0,116	0,02	0,498	0,021
Bakar	mg/l	2,945	0,174	9,205	0,0848
Kadmijum	mg/l	< 0,005	0,005	< 0,005	< 0,005
Nikl	mg/l	0,016	0,002	0,048	0,002
pH		< 1	6,61	< 1	7,43

Tabela 6 Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija u IOV tretmanom feratom(VI)

Parametar	% uzorak 1	% uzorak 2
Suspendovane m.	-	-
Taložne materije	66.67	90.00
HPK	60.04	88.93
Amonijak	-	-
Nitriti	-	-

Nitrati	-	-
Ukupan fosfor	99.51	77.88
Fluoridi	95.47	94.94
Sulfati	-	-
Olovo	-	58.33
Cink	82.76	95.78
Bakar	94.09	99.08
Kadmijum	-	-
Nikl	87.50	95.83
pH	-	-

Na slikama 10 i 11 jasno se uočava promena u rastvoru nakon dodatka ferata(VI), koagulacija i flokulacija prisutnih zagađujućih materija fero(III)hidroksidom koji nastaje kao produkt redukcije ferata(VI). Fero(III)hidroksid ima veoma razvijenu površinu što mu omogućava adsorpciju nastalih produkata u reakciji oksidacije prisutnih polutanata feratom(VI), njihovu koagulaciju, flokulaciju i uklanjanje u obliku mulja.

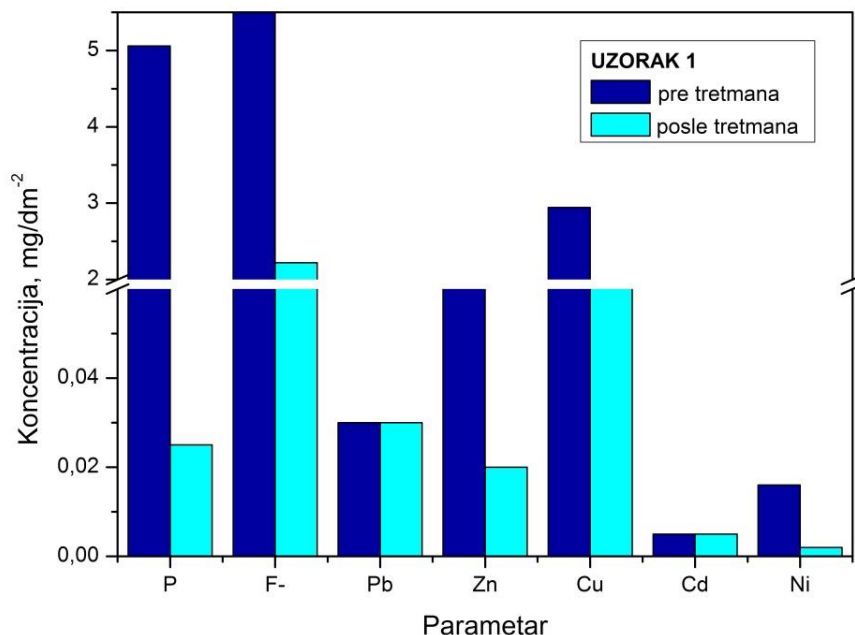


Slika 10. Izgled uzorka otpadne vode pre tretmana feratom(VI)

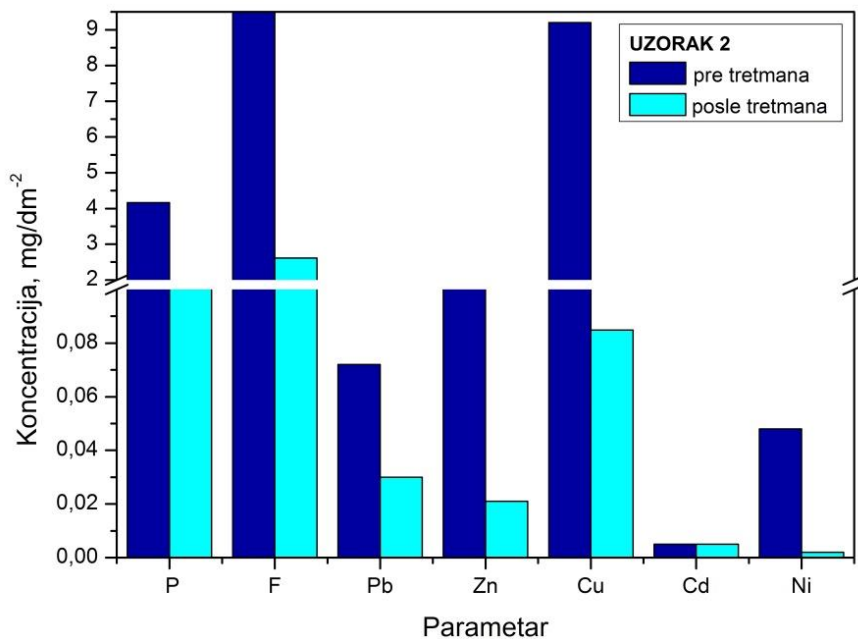


Slika 11. Izgled uzorka otpadne vode po dodatku ferata(VI), koagulacija i obrazovanje flokula

Smanjenje koncentracije polutanata u IOV posle tretmana feratom(VI) prikazani su histogramima, slikame 12 i 13, za uzorak 1 i uzorak 2 IOV. Uočava se da je pad koncentracije polutanata posle tretmana značajan od 60-99%, posebno se to odnosi na metale prisutne u uzorcima IOV.



Slika 12. Uporedni rezultati hemijske analize odabranih metala i nemetala **uzoraka 1** otpadne vode pre i posle tretmana feratom(VI)



Slika 13. Uporedni rezultati hemijske analize odabranih metala i nemetala **uzoraka 2** IOV pre i posle tretmana feratom(VI)

Primerom tretmana IOV u laboratorijskim uslovima pokazano je da se elektrohemijski sintetisan ferat(VI) može uspešno koristiti u procesu obrade IOV kao snažno oksidaciono, koagulaciono i flokulaciono sredstvo uz ekološki povoljne produkte, svođenjem količine zagađujućih materija na maksimalno dozvoljene vrednosti. Utvrđena je visoka efikasnost ferata(VI) pri uklanjanju ukupnog P i F^- kao i teških metala, ali u zavisnosti od visine HPK odnosno prisustva ukupnih organskih materija. Pri visokim vrednostima HPK veći deo ferata(VI) se troši na oksidaciju organskog materijala što doprinosi manjoj efikasnosti pri uklanjanju P i F^- a naročito teških metala koji sa prisutnim organskim materijalom formira stabilne komplekse. Prednost ferata(VI) je u snažnoj oksidacionoj sposobnosti tih kompleksnih jedinjenja i taloženjem teških metala u obliku hidroksida pri čemu se sam ferat redukuje do $Fe(OH)_3$ i pada kao talog.

4.3 REZULTATI TRETMANA SIROVE VODE ZA PIĆE IZ VODOZAHVATA OPTEREĆENE NIKLOM

Konvencionalne metode tretmana površinskih voda, koje obuhvataju hemijsku koagulaciju, sedimentaciju i filtraciju, mogu postići efikasnost od 35-80% uklanjanja nikla (Zemansky, 1974; Hunter et al., 1987; Duguet & Rizet, 1996). Soli gvožđa i aluminijuma koji se u konvencionalnim postupcima koriste za uklanjanje Ni i ostalih teških metala se moraju u posebnom postupku prevesti u hidrokside tih metala i tek tada dodavati u vode za prečišćavanje. U procesu prečišćavanja otpadnih voda od teških metala pre koagulacije i flokulacije potrebno je metale prevesti u više valentno stanje jer ih je u tom obliku lakše koagulisati i taložiti usled manje pokretljivosti. Takođe kao snažno oksidaciono sredstvo ferat(VI) razgrađuje komplekse organskih jedinjenja sa teškim metalima koja sprečavaju efikasnu koagulaciju i uklanjanje teških metala iz rastvora kao i izbegavanje formiranja toksičnih nusproizvoda što je često prateća pojava konvencionalnih sredstava. Rezultati analize uzoraka sirove pijaće vode iz Kopaoničkih izvorišta, tretirane feratom(VI) pokazale su daleko veću efikasnost od konvencionalnih metoda tretmana, tabela 7 i 8.

Tabela 7 Rezultati analize izabranih sadržaja uzoraka sirove vode za piće pre i posle tretmana feratom(VI)

Parametar	Jed. mere	Pre tretmana	Posle tretmana			
			Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4
Nikl	mg/l	0,042	0,003	0,001	0,001	0,002
Gvožđe	mg/l	0,421	0,04-0,06 (0.05)	0,01-0,06 (0.035)	0,03-0,04 (0.035)	0,02
Mangan	mg/l	0,006	0,007	0,004	0,003	0,002
KMnO ₄	mg/l	22,2	39,7	14,7	22,4	18,8
pH		8	7,61	7,28	7,68	7,75

Tabela 8 Efikasnost uklanjanja izabranih sadržaja uzoraka sirove vode za piće tretmanom feratom(VI)

Parametar	Jedinica	Pre tretmana	Posle tretmana				% uklanjanja
			Min	Max	Aver	Var	
Nikal	mg/l	0,042	0.001	0.003	0.00175	9.2E(-7)	95.83
Gvožđe	mg/l	0,421	0.02	0.05	0.035	0.00015	91.69
Mangan	mg/l	0,006	0.002	0.007	0.004	4.7E(-6)	33.33
KMnO4	mg/l	22,2	14.7	39.7	23.9	120.85	
pH		8	7.28	7.75	7.58	0.043	

t-test

Nikl

$$x_{st} = 0.00175$$

$$s = 0.00096$$

$$t_0 = -83.85$$

$t_0 < -t_{kr}$ srednja vrednost koncentracije nikla u vodi nakon tretmana je značajno manja u odnosu na vrednost pre tretmana.

Gvožđe

$$x_{st} = 0.035$$

$$s = 0.012$$

$$t_0 = -64.33$$

$t_0 < -t_{kr}$ srednja vrednost koncentracije gvožđa u vodi nakon tretmana je značajno manja u odnosu na vrednost pre tretmana.

Mangan

$$x_{sr} = 0.004$$

$$s = 0.0022$$

$$t_0 = -1.82$$

$t_0 > -t_{kr}$ srednja vrednost koncentracije mangana u vodi nakon tretmana nije značajno manja u odnosu na vrednost pre tretmana.

Na osnovu dobijenih rezultata, uočava se izuzetna efikasnost ferata(VI) u uklanjanju nikla iz sirove vode za piće. Procenat uklonjenosti nikla iznosi 97% što se konvencionalnim sredstvima kao ni metodama adsorpcije ne može postići.

4.4 REZULTATI TRETMANA SIROVE VODE ZA PIĆE OPTEREĆENE ARSENUM

Novi laboratorijski uređaj (*Lj. Nikolić Bujanović, 2015 TR*) je primenjen za tretman sirove vode za piće sa 4 različite lokacije sa područija Banata (lokacije poznate autorima) početnih karakteristika datih u tabeli 9.

Tabela 9 Početni sadržaj As i permanganatni indeks za sirovu vodu za piće sa različitim lokacija

Lokacija 1		Lokacija 2		Lokacija 3		Lokacija 4	
As, mg/l	KMnO ₄ , mg/l	As, mg/l	KMnO ₄ , mg/l	As, mg/l	KMnO ₄ , mg/l	As, mg/l	KMnO ₄ , mg/l
38,66	94,82	1,62	13,91	1,1	38,56	3,57	16,44

Postupak se sastojao iz: procesa tretmana sirove vode u prvoj reakcionoj koloni feratom(VI), dodavanjem iz dozatora, uz aeraciju pomoću vazdušnog kompresora, slika 14, pri čemu se vrši oksidacija As(III) u As(V) i delimična koagulacija.

Usled visokog oksidacionog potencijala Fe(VI), As(III) koji je inače teško pokretan i uobičajenim koagulantima se ne može ukloniti iz vode, oksidiše se do As(V), jednačina 20. Ferro(III)hidroksid, nastao redukcijom ferata(VI) kao snažan koagulant uklanja As(V) iz rastvora.



Slika 14 Tretman sirove vode opterećene As(V), feratom(VI) uz aeraciju

Posle doterivanja pH na vrednost 6 pomoću H_2SO_4 , tretirana voda transportuje se, pomoću pumpe i sistema cevovoda i ventila, u reakcionu kolonu za koagulaciju slika 15.



Slika 15 Proces koagulacije posle tretmana feratom(VI)

U drugoj reakcionoj koloni vrši se proces koagulacije pomoću nekih od uobičajenih koagulanata (AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) pri $\text{pH}=8$ doterivanjem pH pomoću NaOH . Iz druge reakcione kolone tretirana voda se ispušta u taložnik, slika 16 i iz taložnika bistri rastvor se pomoću pumpe transportuje u kolonu za filtraciju, slika 17 uz doterivanje pH na neutralnu vrednost $\text{pH}=6-7$ pomoću H_2SO_4 .



Slika 16 Taložnik

Kolona za filtraciju sadrži peščane filtre različite granulacije posle kojih se u rezervoaru prečišćene vode dobija voda sa zadovoljavajućim karakteristikama neophodnim za vodu za piće.



Slika 17 Filtracija tretirane sirove vode sa filtracionim peskom različitog granulata

Rezultati tretmana i analize As i permanganatnog indeksa prikazani su u tabelama 10 i 11, u procentima uklonjenosti u odnosu na početne vrednosti.

Tabela 10 Sadržaj As u sirovoj vodi za piće sa područja Banata posle tretmana feratom(VI)

Lokacija 1		Lokacija 2		Lokacija 3		Lokacija 4	
Umanjenje As, %		Umanjenje As, %		Umanjenje As, %		Umanjenje As, %	
71 µM, Fe(VI)	142 µM Fe(VI)	71 µM Fe(VI)	142 µM Fe(VI)	71 µM Fe(VI)	142 µM Fe(VI)	71 µM Fe(VI)	142 µM Fe(VI)
		93	97	84,5	96,4	90	95

Tabela 11 Procenat umanjenja permanganatnog indeksa u sirovoj vodi za piće sa područja Banata posle tretmana feratom(VI)

Lokacija 1		Lokacija 2		Lokacija 3		Lokacija 4	
Umanjenje permanganatnog indeksa, %		Umanjenje permanganatnog indeksa, %		Umanjenje permanganatnog indeksa, %		Umanjenje permanganatnog indeksa, %	
71 µM Fe(VI)	142 µM Fe(VI)	71 µM Fe(VI)	142 µM Fe(VI)	71 µM Fe(VI)	142 µM Fe(VI)	71 µM Fe(VI)	142 µM Fe(VI)
		30,4	47	41	50,5	39	51

Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je razvoj postupka za uklanjanje As i prisutnih organskih materija iz sirove vode za piće jednokratnom primenom feratom(VI), korišćenjem novog laboratorijskog pilot uređaja uspešno ostvaren. Naime, uspešno je uklonjeno 97% As iz tretirane sirove vode za piće dok je istovremeno permanganatni indeks smanjen sa 16,44 mg/l na 8 mg/l što je ispod zakonske granične vrednosti (12 mg/l) (Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće "Sl. list SRJ", бр. 42/98 i 44/99). Dodatnim tretmanom, koncentracija ukupnog As smanjena je na vrednost ispod 10 µg/l što je prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije, granična dozvoljena vrednost koncentracije arsena u vodi za piće.

Pokazano je da je primena ferata(VI), kao ekonomičnog i ekološki pogodnog oksidansa u tretmanu sirove pijaće vode moguća i poželjna zbog visoke efikasnosti ferata(VI) u odnosu na oksidante na bazi hlora i hlornih jedinjenja, kiseonika, ozona, i vodonik peroksida i nastalog $\text{Fe}(\text{OH})_3$ proizvoda redukcije ferata(VI), kao efikasnog koagulacionog i flokulacionog reagensa.

5. ZAKLJUČAK

U doktorskoj disertaciji su analizirani rezultati razvoja metode tretmana industrijskih otpadnih voda i pijaćih voda opterećenih različitim vrstama teških metala, iznad zakonom dozvoljenih vrednosti, primenom laboratorijski elektrohemijski sintetisanog ferata(VI) ekološki bezbednog oksidacionog, flokulacionog i koagulacionog sredstva.

- ❖ Upoređivanjem rezultata hemijske analize otpadne vode pogona za rafinaciju bakra Bor posle tretmana NaOH i Na₂FeO₄ uočena je značajno veća efikasnost Na₂FeO₄ u procesu uklanjanja teških metala iz ispitivanog uzorka otpadne vode u odnosu na čist NaOH. Efikasnost uklanjanja teških metala iz ove otpadne vode feratom(VI) iznosi 95-99%.
- ❖ Primerom tretmana IOV u laboratorijskim uslovima pokazano je da se elektrohemijski sintetisan ferat(VI) može uspešno koristiti u procesu obrade IOV kao snažno oksidaciono, koagulaciono i flokulaciono sredstvo uz ekološki provoljne produkte, svođenjem prisutnih količina zagađujućih materija na maksimalno dozvoljene vrednosti. Uočava se da je pad koncentracije polutanata posle tretmana značajan od 60-99%, posebno se to odnosi na metale prisutne u uzorcima IOV.
- ❖ Rezultati analize uzoraka sirove pijaće vode iz Kopaoničkih izvorišta, tretirane feratom(VI) pokazale su daleko veću efikasnost od konvencionalnih metoda tretmana. Rezultat uklanjanja Ni potkrepljuje ovu tvrdnju jer je efikasnost uklonjenosti feratom(VI) 97,6% što je za skoro 20 % bolji rezultat od konvencionalnih metoda uklanjanja.
- ❖ Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je razvoj postupka za uklanjanje As i prisutnih organskih materija iz sirove vode za piće jednokratnom primenom

feratom(VI), uspešno ostvaren. Naime, uspešno je uklonjeno 97% As iz tretirane sirove vode za piće. Dodatnim tretmanom, koncentracija ukupnog As smanjena je na vrednost ispod 10 µg/l što je prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije, granična dozvoljena vrednost koncentracije arsena u vodi.

Kao rezultat ukupnog istraživanja može se istaći veoma visok procenat uspešnosti primenjene metode na različite vrste voda opterećene različitim vrstama teških metala.

Kroz analizu dobijenih rezultata u okviru ove doktorske teze dat je značajan doprinos u istraživanjima i primeni ferata(VI) kao multifunkcionalnog, efikasnog, ekološki povoljnog i ekonomski benefitnog sredstva u tretmanu voda različitog porekla, koji se u Srbiji još uvek ne primenjuje.

PRILOG

PRILOG 1

Optimizacija radnih parametara elektrolizera

Kontrola električnih parametara procesa sinteze ostvarena je primenom izvora snage PSH2018, Instek, 20V, 18A, kojim se softverski upravlja pomoću računara. Takođe, preko odgovarajućeg softvera, LabView SignalExpress, vrši se praćenje električnih parametara koji se koriste za procenu efikasnosti sinteze.

U tabelama 1 do 3 prikazani su tipični primeri rezultata ispitivanja efikasnosti sinteze ferata(VI) u uređaju, elektrolizom pri konstantnom naponu ćelije. Teorijski prinos izračunat je pomoću Faradejevog zakona elektrolize. Stvarni prinos sinteze izračunat je na osnovu volumetrijske analize hromitnim postupkom.

Tabela 1 Iskorišćenje struje pri dobijanju ferata(VI) anodnim rastvaranjem u 10 M NaOH ($V = 750 \text{ cm}^3$, $U = 3,65 \text{ V}$, $E = +1150 \text{ mV}$ vs. Hg|HgO, $T = 55^\circ\text{C}$)

Materijal	I_{sr} , A	Vreme, h	Teorijski prinos, g	Prinos analiza, g	Iskorišćenje struje, %
WCI	1,61	2,00	3,32	2,75	82,97

Tabela 2 Iskorišćenje struje pri dobijanju ferata(VI) anodnim rastvaranjem u 10 M NaOH + 5 M KOH ($V = 750 \text{ cm}^3$, $U = 3,60 \text{ V}$, $E = +1050 \text{ mV}$ vs. Hg|HgO, $T = 55^\circ\text{C}$)

Materijal	I_{sr} , A	Vreme, h	Teorijski prinos, g	Prinos analiza, g	Iskorišćenje struje, %
WCI	2,89	2,00	5,96	5,08	85,19

Tabela 3 Iskorišćenje struje pri dobijanju ferata(VI) anodnim rastvaranjem u 14 M NaOH ($V = 750 \text{ cm}^3$, $U = 3,50 \text{ V}$, $E = +1100 \text{ mV}$ vs. Hg|HgO, $T = 55^\circ\text{C}$)

Materijal	I_{sr} , A	Vreme, h	Teorijski prinos, g	Prinos analiza, g	Iskorišćenje struje, %
WCI	2,56	2,00	5,28	4,55	86,74

Iz rezultata se može zaključiti da se u relativno kratkom vremenu mogu postići koncentracije ferata(VI) dovoljne za tretiranje zagađenih voda.

Teorijski prinos ferata(VI) izračunat je pomoću Faradejevog zakona elektrolize. Stvarni prinos ferata(VI) određen je pomoću volumetrijske analize hromitnim postupkom.

PRILOG 2

Optimizacija vrste i koncentracije elektrolita i temperaturnih uslova u procesu sinteze ferata(VI)

Prema ranijim istraživanjima (*Lj. N. Bujanović., 2012*) pri anodnom rastvaranju WCI, GCI i Fe u 10 M NaOH i 10 M KOH uočava se zavisnost procesa na anodnoj površini od komponenata materijala, vrste i koncentracije elektrolita i temperature. Prema dobijenim rezultatima, elektroda od WCI pokazala je najvišu elektrohemijsku aktivnost u procesu anodnog rastvaranja u 10 M NaOH i 10 M KOH.

Gustina struje transpasivne oblasti za anodu WCI je u KOH viša 25% nego u NaOH usled intermedijarnih jedinjenja koja se u KOH zadržavaju na površini anode usled slabe rastvorljivosti, smanjujući poroznost anode i ukupnu aktivnost anodne površine (*Lapicque F. i dr. 2002*). Prisustvo K^+ jona omogućavaju taloženje prelaznih jedinjenja na površini elektrode (*Bailie G.A. i dr., 1996, Bouzek K., i Rousar I., 1997*), ali takođe i jača fizičko-hemijske osobine oksid-hidroksidnog sloja i otežava pucanje oksid-hidroksidnog sloja u transpasivnoj oblasti (*Zou J-Y, i Chin D-T, 1988*). Sa porastom temperature aktivnost OH^- jona raste što pospešuje depasivacione procese na anodi (*Bouzek K. i dr. 1999*). Na povišenim temperaturama postoji jača hemijska interakcija Fe(III)oksi-hidroksida iz anodnog sloja sa OH^- anjonima uz nastajanje bolje rastvornih jedinjenja gvožđa.

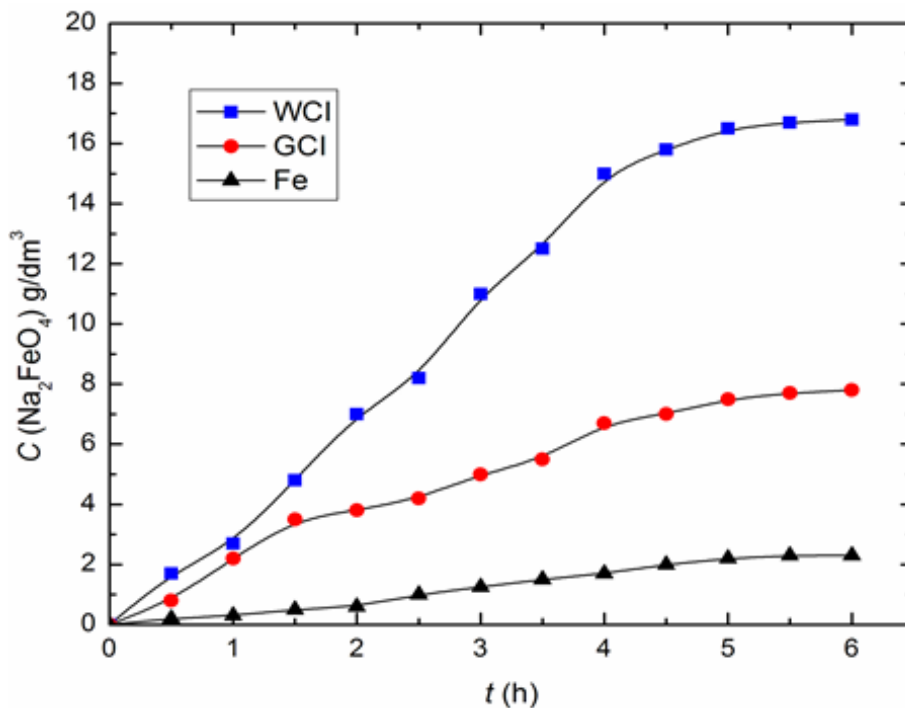
U poređenju sa anodom od WCI, elektrohemijska aktivnost anode od GCI je mnogo manja posebno na temperaturi od 20 °C u oba elektrolita, NaOH i KOH. Anodna aktivnost GCI pri temperature od 20 °C što je očigledno na osnovi elektrohemijskih ispitivanja bliža Fe nego anodi od WCI. U prisustvu K^+ jona, čak i na povišenim temperaturama, aktivnost GCI anode je nešto veća nego na temperaturi od 20 °C, usled slabe rastvorljivosti kako K_2FeO_4 tako i K_2SiO_3 koji se u slučaju GCI talože na anodi (*Lapicque F. i Valentin G., 2002, Shein A.B. i dr., 2007, Macova Z. i Bouzek K., 2011*). Sa porastom temperature, u NaOH, gustina struje u transpasivnoj oblasti takođe raste i čak dostiže vrednost gustine struje u KOH pri 20°C. Uzrok rasta gustine struje u NaOH na povišenim temperaturama je povećana aktivnost anodne površine, kao i bolja rastvorljivost proizvoda reakcije. Usled velike količine, proizvodi anodne reakcije sporo

napuštaju difuzijonu oblast i time blokiraju anodnu površinu (*Macova Z. i Bouzek K., 2011*). Ova pojačana aktivnost anodne površine na povišenoj temperature u NaOH ukazuje da bi i GCI pored WCI moglo biti efikasan materijal u sintezi ferata(VI).

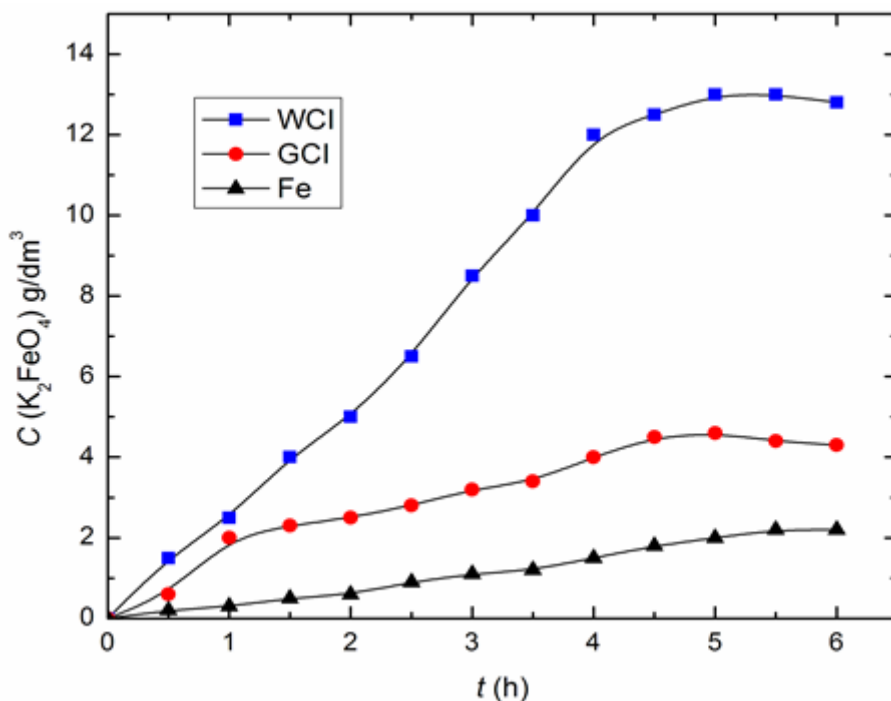
Poređenje efikanosti sinteze ferata(VI) u 10 M NaOH i KOH

Prinosi sintetisanog ferata(VI), određivanog hromitnom analitičkom metodom, pri procesu anodnog rastvaranja WCI, GCI i Fe u 10 M NaOH i KOH na temperaturi 35 °C pri struji od 1,5 A prikazani su na slikama 27 i 28 (*Lj.N.Bujanović 2012*).

S obzirom na to da su se anode pokazale aktivnije na povišenim temperaturama, za radnu temperaturu odabrano je 35 °C. Na višim temperaturama dobijeni prinosi ferata(VI) bi bili umanjani. Na slici 1 i 2 prikazana je promena koncentracije Na_2FeO_4 i K_2FeO_4 sa vremenom za sva tri ispitivana materijala tokom vremena sinteze od 6 h. Uočava se da koncentracija Na_2FeO_4 raste sve vreme sinteze i dostiže koncentraciju od 17 g/dm³ za WCI, oko 8 g/dm³ za GCI i 2,3 g/dm³ za Fe posle 5 sati sinteze, a zatim koncentracija stagnira ili čak počinje da opada, što se objašnjava prisustvom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u rastvoru, koji nastaje raspadanjem sintetisanog ferata(VI), a koji katalitički deluje na proces raspadanja. Koncentracija K_2FeO_4 takođe raste sa vremenom sinteze i dostiže koncentracije od 13 g/dm³ za WCI, 4,5 g/dm³ za GCI i 2 g/dm³ za Fe posle 5 sati sinteze, a zatim koncentracija sintetisanog ferata(VI) opada. Pri sintezi K_2FeO_4 , otežavajuće uslove čini i taloženje međuproizvoda i proizvoda anodnog rastvaranja na anodnoj površini što otežava dalje rastvaranje anode (*Lapicque i Valentin, 2002*). Dužim vremenom sinteze ferata(VI) u KOH usled slabe rastvorljivosti K_2FeO_4 taloži se i čvrsti K_2FeO_4 u ćeliji. S obzirom na to da je konstanta rastvorljivosti K_2FeO_4 0,044 mol²/dm⁶ na 20 °C, 0,093 mol²/dm⁶ na 40 °C i 0,15 mol²/dm⁶ na 60 °C (*Bailie A.G. i dr., 1996*) bolji prinosi mogu se dobiti na višim temperaturama, ali je usled nestabilnosti K_2FeO_4 na višim temperaturama teško naći optimalne uslove za anodnu sintezu rastvora ferata(VI) u KOH.

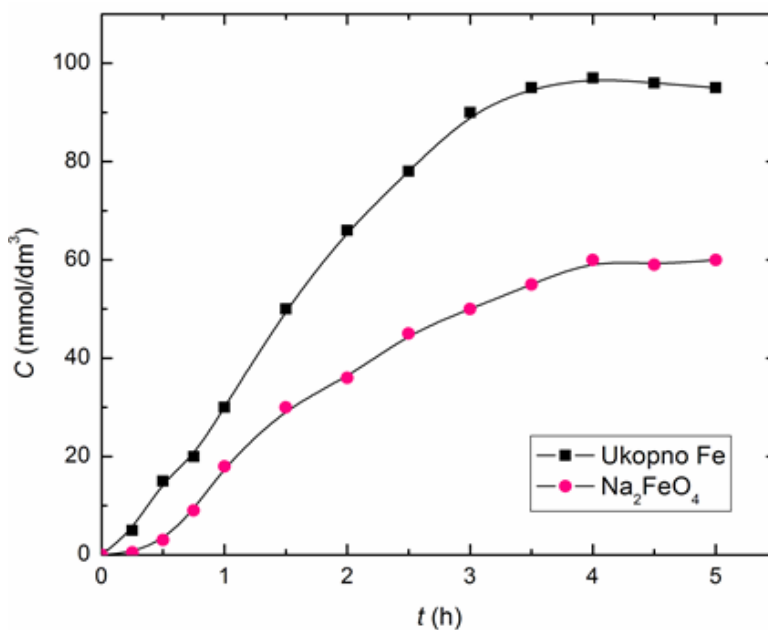


Slika 1 Koncentracija ferata(VI) praćena tokom elektrohemijske sinteze primenom anoda od WCI (—■—), GCI (—●—) i Fe (—▲—), u 10 M NaOH, pri T=35 °C

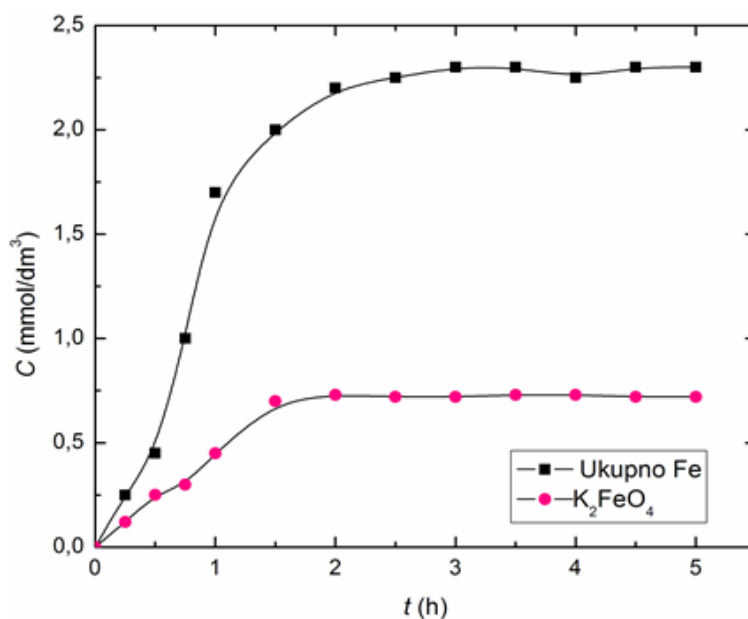


Slika 2 Koncentracija ferata(VI) praćena tokom elektrohemijske sinteze primenom anoda od WCI (—■—), GCI (—●—) i Fe (—▲—), u 10 M KOH, pri T=35 °C

Određivanjem ukupnog gvožđa fenantrolin metodom u rastvoru 10 M NaOH i 10 M KOH pri sintezi ferata(VI), na primeru najaktivnije anode, anode od WCl, na temperaturi od 35 °C, strujom od 1,5 A pokazano je da je koncentracija ferata(VI) u odnosu na ukupno Fe u KOH 33 % , dok je koncentracija ferata(VI) u odnosu na ukupno Fe u NaOH 62 % posle 2 sata anodnog rastvaranja, slike 3 i 4.



Slika 3 Promena koncentracije ferata(VI) i ukupnog gvožđa tokom elektrohemijske sinteze primenom anode od WCl, u 10 M NaOH, pri T=35 °C



Slika 4 Promena koncentracije ferata(VI) i ukupnog gvožđa tokom elektrohemijske sinteze primenom anode od WCl, u 10 M KOH, pri T=35 °C

Prema dobijenim rezultatima koncentracije u funkciji vremena, na slikama 29 i 30, potvrđena je nestabilnost i raspadanje K_2FeO_4 u rastvoru KOH kao i veća efikasnost sinteze rastvora ferata(VI) u NaOH.

Fenantrolin metoda za određivanje ukupnog gvožđa u rastvoru

Princip fenantrolin metode (Ryan J.A. i Botham G.H., 1949) zasniva se na redukciji gvožđa u rastvoru do gvožđe(II)katjona, postupkom kuvanja sa kiselinom i hidrosiaminom i tretiranjem sa 1,10-fenantrolinom pri pH 3,2-3,3. Tri molekula fenantrolin helata sa svakim atomom fero jona obrazuje narandžasto-crveni kompleks. Pri pH između 2,9 i 3,5 prisutno je izuzetno jako obojenje u prisustvu viška fenantrolina što omogućuje da se gvožđe(II) određuje spektrofotometrijski ili u ovom slučaju kolorimetrijski, kolorimetrom WPA CO 7500, na talasnoj dužini 510 nm.

Korišćeni reaktanti su pro analizi kvaliteta:

- hlorovodonična kiselina, konc.
- hidrosiamin rastvor: rastvoriti 10 g $NH_2OH \cdot HCl$ u 100 cm^3 vode
- amonijumacetat pufer rastvor: rastvoriti 250 g $NH_4C_2H_3O_2$ u 150 cm^3 vode.

Dodati 700 cm^3 koncentrovane sirćetne kiseline.

- natrijum acetat : rastvoriti 200 g $NaC_2H_3O_2$ u 800 cm^3 vode
- fenantrolin rastvor: rastvoriti 100 mg 1,1-fenantrolin monohidrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot xH_2O$ u 100 cm^3 vode uz mešanje i grejanje do 80 $^{\circ}C$.
- kalijum permanganat 0,1 M: rastvoriti 0.316 g $KMnO_4$ u vodi i dopuniti do 100 cm^3 .

Za kolorimetrijsko određivanje ukupnog gvožđa potrebno je pripremiti standardne rastvore gvožđa na sledeći način:

- Rastvoriti 20 cm^3 H_2SO_4 u 50 cm^3 vode i dodati, 1.404 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ i 0.1 M $KMnO_4$ u kapima do ljubičaste boje. Dopuniti vodom do 1000 cm^3 , izmućkati; 1.00 cm^3 = 200 μg Fe.
- otpipetirati 50.00 cm^3 spremljenog rastvora gvožđa u volumetrijski sud od 1000 cm^3 i dopuniti do marke; 1.00 cm^3 = 10.0 μg Fe.
- otpipetirati 5.00 cm^3 rastvora gvožđa u volumetrijski sud od 1000 cm^3 i dopuniti do marke; 1.00 cm^3 = 1.0 μg Fe.

Koristeći standardne rastvore pomoću filtra od 510 nm na kolorimetru izmeriti optičke gustine (apsorbansa) i formirati kalibracionu krivu, apsorbanza u zavisnosti od koncentracije Fe. U 50.0 cm³ uzorka za određivanje gvožđa dodati 2 cm³ koncentrovane HCl i 1 cm³ rastvora NH₂OH x HCl. Dodati nekoliko staklenih kuglica i grejati do ključanja. Radi sigurnosti da će se rastvoriti svo gvožđe, nastaviti ključanje dok se zapremina ne smanji na 15-20 cm³. Ohladiti na sobnu temperaturu. Dodati 10 cm³ NH₄C₂H₃O₂, puferski rastvor, i 4 cm³ rastvora fenantrolina, doliti vodom do marke. Dobro izmućkati i ostaviti najmanje 10 min da postigne maksimalno obojenje a zatim očitavati apsorbanzu na kolorimetru. Na osnovu očitane vrednosti pomoću kalibracione krive određuje se koncentracija gvožđa u ispitivanom uzorku.

LITERATURA

Ahmaruzzaman, M., Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 36–59.

Atari L., Esmaili S., Zahedi A., Mohammadi M. J., Zahedi A., & Babaei A. A., Removal of heavy metals by conventional water treatment plants using poly aluminum chloride, *Toxin Reviews*, 2018

ATSDR, A.f.T.S.a.D.R. (2003). Toxicological Profile for Cadmium. U.S. Department of Health and Humans Services, Public Health Service, Centres for Diseases Control, Atlanta, GA.

Barakat, M.A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry* 4 (2001) 361-377.

Bartzatt R., Cano M., Johnson L. and Nagel D., (1992) Removal of metals and nonmetals from contaminated water. *J. Toxic. Environ. Health.* 35: 205-210.

Bartzatt R, Carr J., (1986) The kinetics of oxidation of simple aliphatic sulphur compounds by potassium ferrate. *Transition Met Chem.* 11:116–117.

Bartzatt R. and Nagel D., (1991) Removal of nitrosamines from waste water by potassium ferrate oxidation. *Archives Environ. Health* 46(5): 313-315

Bartzatt R, Tabatabai A, Carr J., (1985) Kinetics of oxidation of low molecular weight alcohols by potassium ferrate. *Synth React Inorg Met Org Chem*;15:1171 –1187

Becquer T., Quantin, C., Sicot M., Boudot J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of Total Environment*, 301: 251-61.

Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Food, Drink and Milk Industries, European IPPC Bureau, First Draft (January 2017)

Bielski BHJ, Sharma VK, Czapski G. (1994) Reactivity of ferrate(V) with carboxylic acids: a pre-mix pulse radiolysis study. *Radiat Phys Chem*;44(5):479–484.

Bogner M., Stanojević M. (2006) O vodama, ETA, Beograd.

Ljiljana Nikolić-Bujanović, Milan Čekerevac, Milena Tomić, Mladen Zdravković, Ibuprofen Removal from Aqueous Solution by In Situ Electrochemically-generated Ferrate(VI): Proof-of-Principle, *Water Science and Technology*, 2015, 73.2, 389-395.

Lj. N. Bujanović, M. Čekerevac, M. Tomić, M. Zdravković, "Laboratorijski pilot uređaj i postupak za uklanjanje arsena i organskih materija iz sirove vode za piće primenom ferata(VI)" IHIS Tehno-eksperts, d.o.o., Beograd, Odluka Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, 21.12.2015. godine broj 4/135-VIII, prihvaćeno kao novo laboratorijsko postrojenje i novi tehnološki postupak (M83=4).

Ljiljana Nikolić-Bujanović, Milan Čekerevac, Mirjana Vojinović-Miloradov, Anja Jokić, Miloš Simičić, A comparative study of iron-containing anodes and their influence on electrochemical synthesis of ferrate(VI), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 1931–1936

Canet L., Ilpide M., Seta P. (2002) Efficient facilitated transport of lead, cadmium, zinc and silver across a flat sheet-supported liquid membrane mediated by lasalocid A, *Separation Science and Technology*, 37(8), 1851-1860.

Carrasco L., Barata C., Garcia-Berthou E., Tobias A., Bayona J.M., Diez S. (2011). Patterns of mercury and methylmercury bioaccumulation in fish species downstream of a long term mercury-contaminated site in the lower Ebro River (NE Spain). *Chemosphere*, 84: 1642-1649.

Carr JD, Erickson JE., (1988) Oxidation of simple nitrogen compounds by ferrate(VI). *Abstr Pap Am Chem Soc*;196:29

Carr James D., Kelter Paul B., Erickson A.T., (1981) Ferrate(VI) oxidation of nitrilotriacetic acid. *Environ. Sci. Technol.* 15: 184-187.

Carr JD, Mclaughlin CW., (1988) Oxidation of chlorine oxyanions by ferrate(VI). *Abstr Pap AmChem Soc.* 196:346.

Cimino G., Passerini A., Toscano G. (2000) Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research*, 34, 2955-2962.

Clarkson T. W. (1990). Human health risks from methylmercury in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 957-961.

- Cohen M.D., Kargacin B., Klein C.B., Costa M. (1993). Mechanisms of cadmium cancerogenicity and toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 23: 255-268.
- Costarramone N, Kneip A; Castetbon A., (2004) Ferrate(VI) Oxidation of Cyanide in Water. *Environmental Technology* 25(8), 945-956.
- Čelechovská O., Svobodová Z., Tlábek V., Macháračková B. (2007). Distribution of metals in tissues of the common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Acta Veterinaria Brno*, 76: 93-100.
- Čekerevac M.I., Nikolić-Bujanović Lj.N., Jokić A., Simičić M.V., (2010) Investigation of electrochemical synthesis of ferrate Part II: Optimization of the process parameters, *Hem. ind.*, 64 (2) 111-119: doi:10.2298/HEMIND100114006C
- Čekerevac M., Nikolić Bujanović Lj., Zdravković M., Tomić M., Treatment of simulated sugar refinery wastewater by ferrate(VI), XXI International Scientific and Professional Meeting "ECOLOGICAL TRUTH" EcoIst' 13, 2013 od str. 96, do str. 102
- Čekerevac M., Nikolić-Bujanović Lj., Mirković M., Jokić A., (2011) Tehničko rešenje: "Protočni elektrolizer za proizvodnju vodenog rastvora ferata(VI) pogodnog za preradu voda različitog porekla", reš. Br. 22/1 od 01.03.2011., PMF Kosovska Mitrovica
- Čekerevac M.I., Nikolić-Bujanović Lj.N., Simičić M.V., (2009) Investigation of electrochemical synthesis of ferrate Part I: Electrochemical behavior of iron and its several alloys in concentrated alkaline solutions, *Hem. ind.* 63 387-395: doi:10.2298/HEMIND0905387C
- Dalmacija B. (1998) Kvalitet vode za piće, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Dalmacija B., Agbaba J. (2006) Kontrola kvaliteta vode za piće, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Dalmacija B. & Agbaba J. Ed. (2008). Zagađujuće materije u vodenim ekosistemima i remedijacioni procesi. PMF, Departman za hemiju.

Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A. (2009) Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresource Technology*, 100(1), 211–219.

Degremont G. (1987) Tehnika prečišćavanja voda, Građevinska knjiga, Beograd.

Denton G.R.W., Wood H.R., Concepcion L.P., Siegrist H.G., Eflin V.S., Narcis D. K., Pangelinan G.T. (1997). Analysis of In-Place Contaminants in Marine Sediments from Four Harbor Locations on Guam: A Pilot Study, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific, Technical Report No. 87, University of Guam, Mangilao, Guam.

Devesa V., Vélez D., Montoro R. (2008). Effect of thermal treatments on arsenic species contents in food. *Food and Chemical Toxicology*, 46: 1-8.

Dormedy DF, Shepherd TR, Carr JD., (1999) Kinetics and mechanism of the ferrate oxidation of dimethyl sulfide in aqueous media. *Abstr Pap Am Chem Soc* 217(1):284.

Dorđević Đ.S., Dražić J.V. (1987) Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd. UBACITI

Đukić A.D., Ristanović M.V. (2005) Hemija i mikrobiologija voda, Stylos, Novi Sad.

Esalah O.J., Weber M.E., Vera J.H. (2000) Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 948–954.

Falco G., Llobet J.M., Bocio A., Domingo J.L. (2006). Daily intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by consumption of edible marine species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 6106-6112.

Francis A. & Forsyth C. (2005). Toxicity profile of manganese. [<http://rais.ornl.gov/tox/profiles/mn.shtml>], (accessed February 2011).

Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.

Gaćeša S., Klašnja M. (1994) Tehnologija vode i otpadnih voda, Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd.

- Gál J., Hursthouse A., Tatner P., Stewart F., Welton R. (2008). Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: data review and research gaps to support risk assessment. *Environmental International*, 34: 821-838.
- Goff, H. and Murmann, R.K. (1971) Studies on the mechanism of isotopic oxygen exchange and reduction of ferrate(VI) ion (FeO_4^{2-}). *J. Amer. Chem. Soc.* 93(23): 6058-6065.
- Goyer R.A. & Clarksom W.T. (2001). Toxic effects of metals. In: C.D. Klaassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons*, McGraw-Hill, NY, pp. 811-867.
- Gulyas H., (1997) Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. *Water Sci Technol*;36:9–16.
- Has-Schön E., Bogut I., Kralik G., Bogut S., Horvatić J., Cacić I. (2008). Heavy metal concentration in fish tissues inhabiting waters of "Buško Blato" reservoir (Bosna and Herzegovina). *Environmental Monitoring and Assessment*, 144(1-3): 15-22.
- Hentze M. W., Muckenthaler M. U., Andrews N. C. (2004). Balancing acts: molecular control of mammalian iron metabolism. *Cell*, 117: 285-297.
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P. (2003) Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(1), 49-54.
- Jacimirskij B.K. (1980) Uvod u bioneorgansku hemiju, Privredni pregled, Beograd.
- Järup L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68: 167-182.
- Jiang, J.-Q., Zhou, Z., Patibandla, S. & Shu, X. (2013), Pharmaceutical removal from wastewater by ferrate(VI) and preliminary effluent toxicity assessments by the zebrafish embryo model. *Microchemical Journal* 10, 239–245.
- Jiang J.Q., Wang S., Panagouloupoulos A (2006) The exploration of potassium ferrate (VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere* 63(2): 212-219

- Johnson MD, Hornstein BJ., (1994) Kinetic and mechanism of the ferrate oxidation of hydrazine and mono-methylhydrazine. *Inorg ChimActa* 225:145–150.
- Johnson MD, Hornstein BJ, Houston K. (1998) Mechanistic studies of the oxidation of nitrogen compounds by ferrate. *Abstr Pap AmChemSoc*, 215 (Part 1). p. 325
- Johnson MD, Read JF. (1996) Kinetics and mechanism of the ferrate oxidation of thiosulfate and other sulphur-containing species. *Inorg Chem*;35:6795 –6799.
- Johnson P.D., Watson M.A., Brown J., Jefcoat I.A. (2002) Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste Management*, 22, 471–480.
- Kastori R., (ed) (1997) *Teški metali u životnoj sredini*, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
- Kotton F., Uilkinson Dž. (1979) *Osnovi neorganske hemije*, Mir, Moskva.
- Krewski D., Yokel R.A., Nieboer E., Borchelt D., Cohen J., Harry J., Kacew S., Lindsay J., Amal M., Mahfouz A.M., Rondeau V. (2007). Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews*, 10(1): 1-269.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S., *Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83–98.
- Lee Y., Yoon J., and Urs Von Gunten, (2005) Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe (VI)), *Environ. Sci. Technol.* (39), 8978-8984.
- Licht S., Naschitz V., Wang B. (2002) Rapid chemical synthesis of the barium ferrate super-iron Fe(VI) compound, BaFeO₄. *Journal of Power Sources*, 109 (1), 67-70.
- Licht S., Yang L., Wang B., (2005) Synthesis and analysis of Ag₂FeO₄ Fe(VI) ferrate super-iron cathodes, *Electrochem. Commun.* 7 931-936.

- Licht S., Yu X., (2008) Recent advances in Fe(VI) synthesis, in V.K. Sharma Ed., Ferrates, ACS Symposium Series 985, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 2–51.
- Markert B., Friese K. (2000), Trace Elements-Their Distribution and Effects in the Environment, Elsevier Science, Amsterdam, 4, 187-213.
- Miretzky, P., Fernandez Cirelli, A., Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review, Journal of Hazardous Materials 180 (2010) 1–19.
- Monzyk, B.F., Rose J.K., Burckle E.C., Clark T.O., Smeltz A.D., Rider D.G., Patent WO 2005/069892 A2, Methods and apparatus for producing ferrates, Battelle Memorial Institute, 505 King Avenue, Columbus, OH.
- Mudhoo, A., Garg, V.K., Wang, S., Removal of heavy metals by biosorption, Environmental Chemistry Letters 10 (2) (2012) 109-117.
- Murmann RK, Robinson PR., (1974) Experiments utilizing for purifying water. Water Res 8:543–547.
- Norcross BE, Lewis WC, Gai H, Noureldin NA, Lee DG., (1997) The oxidation of secondary alcohols by potassiumtetraoxoferrate(VI). Can J Chem; 75:1 29–39.
- Nriagu J.O. (1988). Production and uses of chromium. Chromium in natural and human environment. New York, USA7 John Wiley and Sons, p. 81-105.
- Potts ME, Churchwell DR.,1(994) Removal of radionuclides in wastewaters utilizing potassiumferrate(V I). Water Environ Res 66:107–109
- Rao KLV, Rao MP, Sethuramb, Rao TN. (1991) Oxidation of 1,2-Diols by Fe(VI)_a kinetic-study. Abstr Pap Am ChemSoc; 202:401.
- Read JF, Boucher KD, (1998) Mehlman SA, Watson KJ. The kinetics and mechanism of the oxidation of 1,4 thioxane by potassiumferrate. Inorg ChimActa;267:159–63.
- Rush JD, Bielski BHJ. (1993) Reactivity of ferrate(VI) with amino-acids. Abstr Pap Am Chem Soc;205:615.

Rush JD, Cyr JE, Zhao ZW, Bielski BHJ. (1995) The oxidation of phenol by ferrate(VI) and ferrate(V)-a pulse-radiolysis and stopped-flow study. *Free Radical Res*;22:349–360.

Sharma V.K. Bielski B.H.J. (1991) Reactivity of Ferrate(VI) and Ferrate(V) with amino acids. *Inorg. Chem.* 30: 4306-4310.

Sharma V.K., Bloom J.T., Joshi V. N. (1998) Oxidation of ammonia by ferrate(VI). *J. Environ. Sci. Health.* A33(4): 635-650.

Sharma VK, Czapski G, (1992) Bielski BHJ. Reactivity of ferrate(VI) and ferrate(V) with carboxylic-acids. *Abstr Pap AmChem Soc*;203:765.

Sharma V. K., Macova Z., Bouzek K., and Millero F. J., (2010) Solubility of Ferrate(VI) in NaOH–KOH Mixtures at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 55 (12), pp 5594–5597

Sharma VK, Rendon RA, Millero FJ., (1999) Oxidation of sulphur-containing compounds by ferrate(VI) in the aquatic environment. *Abstr Pap Am Chem Soc* 217:110.

Sharma VK, Rivera W, Joshi VN, Millero FJ, (1999) Oconnor D. Ferrate(VI) oxidation of thiourea. *Environ Sci Technol* 33:2645–2650.

Schreyer J.M., Thompson, G.W., Ockerman L.T., (1951) Potassium ferrate(VI). *Inorg. Synth.* IV: 164-168.

Scott W.S. (1980) Occurance of Salt and Lead in Snow Dump Sites, *Water, Air and Soil Pollution*, 13, 187-195.

Shih M. C. (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172, 85-97.

Shimshack J.P., Ward M.B., Beatty T.K.M. (2007). Mercury advisories: Information, education, and fish consumption. *Journal of Environmental Economics and Management*, 53: 158-179.

Squadrone S., Prearo M., Brizio P., Gavinelli S., Pellegrino M., Scanzio T., Guarise S., Benedetto A., Abete M.C. (2013). Heavy metals distribution in muscle, liver, kidney

and gill of European catfish (*Silurus glanis*) from Italian Rivers. *Chemosphere*, 90(2): 358-365.

Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review, *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.

Suffet H.I., MacCarthy P.(Ed.) (1989) *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Advance in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington D.C.

Šćiban, M., *Biosorpcija teških metala iz vode*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2013.

Milena Tomić, Lj. Nikolić Bujanović, M. Čekerevac, M. Zdravković, M. Stamenković Đoković, Application of electrochemically synthesized ferrate(VI) in the treatment of phenol contaminated wastewater from wood industry, *Acta Technica Corviniensis - Bulletin of Engineering*, 1, 10, pp. 39 - 42, 2017.

Milena Tomić; Mladen Zdravković; Ljiljana Nikolić-Bujanović; Milan Čekerevac; , Application of tetra-oxy Fe(VI) salts in solid state in the oxidative degradation of pesticide Clomazone in water, *Ecological Truth*, 2016, Tehnički fakultet u Boru, 978-86-6305-043-3, Srbija, 430-436,

US EPA (United State Environmental Protection Agency), (1986). Health assessment document for nickel and nickel compounds. EPA Report 600/8-83/012FF. 460 pp.

US EPA (1997). Mercury study report to Congress, vol. VI. An ecological assessment for anthropogenic mercury emissions in the United States. EPA-452/R-97-008, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

UREDBA o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, "Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012, 50/2012.

Veselinović S.D., Gržetić A.I., Čarmati A.Š., Marković A.D. (1995) *Fizičko-hemijski osnovi zaštite životne knjiga I, Stanja i procesi u životnoj sredini*, Beograd.

Višnjić-Jeftić T., Jarić I., Jovanović Lj., Skorić S., Smederevac-Lalić M., Nikčević M., Lenhardt M. (2010). Heavy metal and trace element accumulation in muscle, liver and gills of the Pontic shad (*Alosa immaculata* Bennet 1835) from the Danube River (Serbia). *Microchemical Journal*, 95: 341-344.

Volesky B. (2000) *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, FL.

Volesky B., Holan Z. R. (1995) Biosorption of heavy metals, *Biotechnology progress*, 11, 235-250.

Vukašinović-Pešić V., Okanović M., Blagojević N., Rajković L.J. (2005). The source, characteristics and distribution of arsenic in the environment. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 11(1): 44-48.

Wagner A. & Boman J. (2003). Biomonitoring of trace elements in muscle and liver tissue of freshwater fish. *Spectrochimica Acta Part B*, 58: 2215-2226.

Weiner E. R. (2008). *Application of Environmental Aquatic Chemistry*. Taylor and Francis, LLC. USA. pp 109.

WHO (1993) *Guidelines for drinking-water quality (Second ed.)*, WHO, Geneva.

WHO (1990). Methylmercury. In *Environmental health criteria* (101, pp. 1-145). Geneva: World Health Organisation.

Wilson M.W., Edyvean R.G.J. (1993) Biosorption for the removal of heavy metals from industrial wastewater, *ICHEME Symposium Series* 132, 185-196.

Zajícček P., Kolář M., Pruček R., Ranc V., Bednár P., Varma S.R., Sharma K.V., Zbořil R., Oxidative degradation of triazine- and sulfonyleurea-based herbicides using Fe(VI): The case study of atrazine and iodosulfuron with kinetics and degradation products, *Separation and Purification Technology*, 156 (2015) 1041-1046

Zalups R.K, Koropatnick J. (Eds.) (2000) *Molecular Biology and Toxicology of Metals*, Taylor and Francis, London.

Zemansky G.M. 1974 Removal of trace metals during conventional water treatment. *Journal of the American Water Works Association*, vol.66(11), pp. 606–609.

Zouboulis A.I., Matis K.A., Lanara B.G., Loos-Neskovic C. (1997) Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. II. Flootation studies, Separation Science and Technology 32(10), 1755-1767.

Yu X., Licht S., (2008) Advances in electrochemical Fe(VI) synthesis and analysis, J. Appl. Electrochem 38: 731-742.

Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.-T., Shammass, N.K., Heavy Metals in the Environment, CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton/London/New York, 2009. (<https://books.google.rs>)

Waite T.D. and Gray K.A. (1984) Oxidation and Coagulation of wastewater effluent utilizing ferrate(VI) ion. Studies Environ. Sci. 23: 407-420

WHO, Guidelines for Drinking Water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information, Vol. 1, 2nd Edition, World Health Organization, Geneva, 1997.

BIOGRAFIJA



KRISTINA VOJVODIĆ

Datum rođenja: 15.03.1989. godine

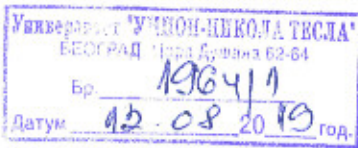
Mesto rođenja: Beograd, Srbija

OBRAZOVANJE:

- **2014./2015.-i dalje Doktorske studije na Univerzitetu „Union – Nikola Tesla“** u Beogradu na Fakultetu za ekologiju i zaštitu životne sredine u Beogradu.
- **2012.-2013.- Master akademske studije DRUGOG STEPENA** na Univerzitetu „Union – Nikola Tesla“ u Beogradu na Fakultetu za ekologiju i zaštitu životne sredine u Beogradu, na studijskom programu **Zaštita životne sredine**, i 7.10.2014. godine odbranila master rad i stekla stručni naziv **Master Analitičar zaštite životne sredine**.
- **2009./2012. – Osnovne akademske studije PRVOG STEPENA** na Univerzitetu „Union – Nikola Tesla“ u Beogradu na Fakultetu za ekologiju i zaštitu životne sredine u Beogradu, i 26.12. 2012. godine odbranila je diplomski rad i stekla stručni naziv **Analitičar zaštite životne sredine**.
- **2004.-2008.-Srednja medicinska skola “Nadežda Petrović”,** Beograd.
- **1999.-2004. -Muzička škola “Vatroslav Lisinski”** ,Beograd,

RADNO ISKUSTVO:

- **Visoka zdravstveno – sanitarna škola strukovnih studija „Visan“,** Tošin bunar 7a, Beograd,



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а: КРИСТИНА ВОЈВОДИЋ

број уговора о студирању са датумом потписивања: 10. 10. 2014. год., дел. број: 2278/1

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

**“Анализа еколошки повољне методе уклањања тешких метала
из контаминираних вода”**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 10. 08. 2019. год.

Потпис докторанда

Кристина (Горан) Војводић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: КРИСТИНА ВОЈВОДИЋ

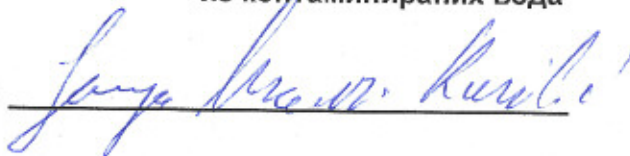
Број уговора о студирању са датумом потписивања: 10. 10. 2014. год., дел. број: 2278/1

Студијски програм: заштита животне средине са екологијом

Наслов рада:

“Анализа еколошки повољне методе уклањања тешких метала
из контаминираних вода”

Потписани ментор:



изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла Универзитетској библиотеци Универзитета „Унион-Никола Тесла“ у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета „Унион- Никола Тесла“ у Београду.

У Београду, 10. 08. 2019. год.

Потпис докторанда



Кристина (Горан) Војводић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку Универзитет „Унион-Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**“Анализа еколошки повољне методе уклањања тешких метала
из контаминираних вода”**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета „Унион-Никола Тесла“ могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 10. 08. 2019. год.

Потпис докторанта



Кристина (Горан) Војводић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.