Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa

Nađ, Karlo

Doctoral thesis / Disertacija

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:188:720551

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka Library - SVKRI Repository

UNIRI DIGITALNA KNJIŽNICA

Image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Karlo Nađ

RAZVOJ SUSTAVA ZA PRIPREMU PITKE VODE PRIMJENOM ELEKTROKEMIJSKIH METODA I NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Rijeka, 2015.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Karlo Nađ

RAZVOJ SUSTAVA ZA PRIPREMU PITKE VODE PRIMJENOM ELEKTROKEMIJSKIH METODA I NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori: Zn. savj. dr. sc. Višnja Oreščanin
Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec

Rijeka, 2015.

UNIVERSITY OF RIJEKA
FACULTY OF ENGINEERING

Karlo Nađ

DEVELOPMENT OF THE SYSTEM FOR THE PREPARATION OF DRINKING WATER BASED ON THE APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS AND ADVANCED OXIDATION PROCESSES

DOCTORAL THESIS

Rijeka, 2015.

Mentori: Zn. savj. dr. sc. Višnja Oreščanin
Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec

Doktorska disertacija obranjena je dana _____ na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. Prof. dr. sc. Julijan Dobrinić - predsjednik
2. Dr. sc. Višnja Oreščanin - članica, mentorica (Napredna Energija d.o.o., Zagreb)
3. Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec - član, mentor
4. Prof. dr. sc. Goran Kniewald - član (Institut Ruđer Bošković, Zagreb)
5. Dr. sc. Ivanka Lovrenčić Mikelić - članica (Institut Ruđer Bošković, Zagreb)

Sveučilište u Rijeci
TEHNIČKI FAKULTET
Fakultetsko vijeće

KLASA: 030-09/14-01/7
URBROJ: 2170-57-01-14-24
Rijeka, 24. srpnja 2014.

Fakultetsko vijeće Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, na svojoj 10. sjednici u ak. god. 2013./14., održanoj 24. srpnja 2014., donijelo je sljedeću

ODLUKU

Sukladno izvješću Stručnog povjerenstva za ocjenu teme doktorske disertacije u sastavu: znanstvena savjetnica dr. sc. Višnja Oreščanin (predsjednica, Napredna energija d.o.o., Zagreb), prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec (član) i prof. dr. sc. Julijan Dobrinić (član) utvrđuje se da pristupnik ***Karlo Nađ, dipl. ing.*** ispunjava Zakonom propisane uvjete za izradu doktorske disertacije pod naslovom

Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa.

Mentorima se imenuje znanstvenu savjetnicu dr. sc. Višnju Oreščanin i prof. dr. sc. Zmagoslava Preleca.

Dekan

Prof. dr. sc. Goran Turkalj

Dostaviti:

1.) Karlo Nađ, dipl. ing.
2.) Mentorica znanstvena savjetnica dr. sc. Višnja Oreščanin
3.) Mentor prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec
4.) Služba studentske evidencije
5.) Pismohrana Fv

SAŽETAK

Podzemne vode Panonskog bazena predstavljaju složen sustav s kompleksnom strukturom kontaminanata s visokim koncentracijama teških metala i arsena, visokom obojenošću i mutnoćom, visokim koncentracijama suspendiranih tvari, amonija i drugih hranjivih soli te visokim organskim opterećenjem. Uzroci smanjene kvalitete podzemne vode mogu se podijeliti na prirodne i antropogene. S obzirom na kompleksnost sastava podzemne vode, potrebno je primijeniti kombinirani pristup obrade voda da bi se udovoljilo nacionalnim propisima te smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije.

U ovoj doktorskoj disertaciji razvijena je nova metoda i sustav pročišćavanja podzemne vode koji jamči istodobno uklanjanje širokog spektra zagađivala i visoku kvalitetu pročišćene vode s obzirom na sve mjerene parametre, a neovisan je o temperaturnim promjenama i o ulaznom opterećenju. U tu svrhu korištena je kombinacija elektrokemijskih metoda (elektrokoagulacija, elektroredukcija, elektrooksidacija) i naprednih oksidacijskih procesa (UV+ozon), (UV+H_2O_2). Uzorci podzemnih voda uzeti su s područja istočne Slavonije u Osječko-baranjskoj županiji, na lokaciji Darde te u Vukovarsko-srijemskoj županiji na lokacijama Andrijaševaca, Antina, Komletinaca i Vrbanje (Hrvatska). Uzorci voda iz Vojvodine uzeti su s područja vodocrpilišta Zrenjanina i Temerina (Srbija). Uzorci voda iz Arizone uzeti su sa 6 lokacija na području grada Camerona/Tuba Cityja (SAD). Laboratorijskim ("jar") testovima optimizirani su parametri kao što su: materijal elektroda, broj elektroda, ukupna površina reaktorskih elektroda za svaku vrstu materijala, razmak elektroda, jakost struje, trajanje procesa. Cilj je bio postići optimalan odnos stupnja pročišćavanja, utrošene energije i vremena aplikacije, te istodobno generirati što manju količinu otpadnog mulja. Dokazane su prednosti elektrokemijske obrade u odnosu na postojeće metode fizičko-kemijske obrade. Na osnovu dobivenih parametara konstruirano je pilot-postrojenje kapaciteta 1 m^3/dan na kojemu je bila provjerena učinkovitost razvijene metode. Na osnovu dobivenih rezultata i provedene optimizacije radnih parametara procesa osigurana je tehnološka baza za konstrukciju i proizvodnju nove generacije industrijskih uređaja za pročišćavanje pitkih voda. Uz neznatne prilagodbe metodu je moguće primjeniti i za obradu različitih tipova industrijskih efluenata. Dobivena saznanja iskorištena su konkretno kod konstrukcije industrijskog uređaja za pročišćavanje procjednih voda kapaciteta 10 m^3/dan, instaliranog na odlagalištu „Viševac" kod Rijeke.

SUMMARY

Groundwater of Pannonian Basin presents a complex system with a complex mixture of contaminants with high concentrations of heavy metals and arsenic, highly staining and turbidity, high concentrations of suspended solids, ammonia and other nutrients, and high organic load. The causes of reduced quality of groundwater can be divided into natural and anthropogenic. Considering the complex structure of groundwater it is necessary to apply a combined approach of water treatment in order to satisfy both national regulations and guidelines of the World Health Organization.

In this doctoral thesis, a new method and system of purification of groundwater is developed that guarantees the simultaneous removal of wide range of contaminants and high quality of purified water considering all measured parameters, and is independent of temperature changes and input load. For this purpose a combination of electrochemical methods (electrocoagulation, electroreduction, electrooxidation) and advanced oxidation processes (UV+ozone), (UV+H_2O_2) was used. Groundwater samples were taken in the area of Eastern Slavonia in Osijek-Baranja County on location in Darda, and in Vukovar-Srijem County in locations Andrijaševci, Antin, Komletinci and Vrbanja (Croatia). Samples of water were taken in Vojvodina in the area of cities Zrenjanin and Temerin (Serbia). Samples of water were taken in Arizona on six locations in the city of Cameron/Tuba (USA). By the laboratory ("jar") tests the parameters were optimized such as the material of electrodes, number of electrodes, the overall surface of the reaction plates for each type of material, electrode distance, electric current, duration of the process. The aim was to achieve an optimal ratio of purification, energy and application time, and at the same time generate an even smaller amount of sludge. On the basis of these obtained parameters the pilot plant capacity of 1 m^3/day was constructed and the effictiveness of the developed method was proven. Based on the obtained results and performed process optimization of the working parameters, the technology base for the design and fabrication of a new generation of industrial units for purification of drinking water was provided. With some minor adjustments, the method can be applied for the treatment of various types of industrial effluents. The resulting findings are used specifically for the construction of the industrial leachate treatment plant capacity of 10 m^3 / day, installed at the landfill "Viševac" near Rijeka.

KLJUČNE RIJEČI

Ključne riječi:

- podzemne vode
- pitke vode
- teški metali
- uklanjanje arsena
- elektrokoagulacija
- amonijak
- radionuklidi
- ozonacija
- UV

Keywords:

- groundwater
- drinking water
- heavy metals
- arsenic removal
- electrocoagulation
- ammonia
- radionuclides
- ozonation
- UV

PREDGOVOR

Izrada ove disertacije provedena je pod mentorstvom dr. sc. Višnje Oreščanin i red. prof. dr. sc. Zmagoslava Preleca, kojima ovom prilikom zahvaljujem na konstruktivnim primjedbama, korisnim savjetima i podršci u svakom trenutku tijekom planiranja, izrade i pisanja ovog rada.

Također zahvaljujem svomu mentoru tijekom poslijediplomskoga doktorskog studija, red. prof. dr. sc. Julijanu Dobriniću, na podršci za studija, kao i korisnim savjetima pri planiranju ovog rada.

Posebno zahvaljujem ing. Robertu Kollaru na ustupanju resursa Laboratorija za ispitivanje voda pri tvrtki Napredna energija d. o. o. iz Zagreba, te osobito na njegovoj nesebičnoj pomoći u izradi pilot-postrojenja i u provođenju eksperimentalnog rada.

Zahvaljujem tvrtki Eko-invest d. o. o. iz Zagreba na osiguranim sredstvima za izradu pilot-postrojenja, te tvrtki DOK-ING d. o. o. iz Zagreba na pribavljenima uzorcima voda iz Arizone.

Najiskrenije hvala mojoj obitelji i svim dragim osobama na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom nastajanja ovog rada.

U Rijeci, lipanj 2015.

Autor

SADRŽAJ

SAŽETAK I

SUMMARY II

KLJUČNE RIJEČI III

PREDGOVOR IV

SADRŽAJ V

1 UVOD 1

1.1 Ciljevi istraživanja 2
1.2 Obrazloženje radne hipoteze 3
1.3 Struktura rada 4

2 LITERATURNI PREGLED 7

2.1 Važnost vode za život 7

2.2 Uzroci smanjene kvalitete voda koje se koriste u vodoopskrbi na globalnoj razini ... 10

2.2.1 Prirodni izvori 10
2.2.2 Antropogeni izvori 11

2.3 Karakteristike voda Panonskog bazena 12

2.4 Karakteristike voda Arizone 13

2.5 Toksični učinci arsena, teških metala i radionuklida 15

2.5.1 Toksični učinci arsena 15
2.5.2 Toksični učinci mangana 21
2.5.3 Toksični učinci nikla 23
2.5.4 Toksični učinci kroma (VI), bakra i željeza 25
2.5.5 Toksični učinci urana 26

2.6 Pregled najčešće korištenih standardnih metoda pročišćavanja voda koje se koriste u vodoopskrbi 30

2.7 Novi pristup pročišćavanju korištenjem elektrokemijskih procesa 31

2.7.1 Postojeće teorijske postavke elektrokoagulacije 31

2.8 Osnovne karakteristike sustava za analizu krutih i tekućih uzoraka metodom fluorescencije X-zraka 37

3 MATERIJALI I METODE 40

3. 1 Uzorkovanje 40

3.1.1 Istočna Slavonija (Osječko-baranjska županija) 40

3.1.2 Arizona 41

3.1.3 Vojvodina 42

3.1.4 Istočna Slavonija (Vukovarsko-srijemska županija) 43

3.2 Laboratorijski testovi pročišćavanja 44

3.2.1 Istočna Slavonija (Osječko-baranjska županija) 47

3.2.2 Arizona 49
3.2.3 Vojvodina 58
3.2.4 Istočna Slavonija (Vukovarsko-srijemska županija) 61
3.3 Testovi pročišćavanja voda na pilot-postrojenju 65
3.4 Priprema i analiza uzoraka 67
3.4.1 Priprema tekućih uzoraka za analizu teških metala 67
3.4.2 Priprema krutih uzoraka za analizu teških metala 67
3.4.3 Priprema eluata otpadnog mulja 68
3.4.4 Analiza teških metala u tekućim uzorcima 68
3.4.5 Analiza otpadnog mulja 69
3.4.6 Radiometrijska analiza 70
3.4.7 Analiza ostalih parametara 72
4 REZULTATI I RASPRAVA 75
4.1 Fizičko-kemijska karakterizacija uzoraka 75
4.1.1 Karakteristike voda Osječko-baranjske županije 75
4.1.2 Karakteristike voda Arizone 76
4.1.3 Karakteristike voda Vojvodine 82
4.1.4 Karakteristike voda Vukovarsko-srijemske županije 84
4.2 Rezultati laboratorijskih testova pročišćavanja voda 87
4.2.1 Rezultati testova pročišćavanja voda Osječko-baranjske županije 87
4.2.2 Rezultati testova pročišćavanja voda Arizone 93
4.2.3 Rezultati testova pročišćavanja voda Vojvodine 97
4.2.4 Rezultati testova pročišćavanja voda Vukovarsko-srijemske županije 99
4.3 Rezultati pročišćavanja voda na pilot-postrojenju 104
5 TEHNOLOŠKO EKONOMSKI POKAZATELJI 107
6 DISKUSIJA 116
7 ZNANSTVENI DOPRINOS 123
8 ZAKLJUČAK 125
LITERATURA 132
POPIS SIMBOLA 140
POPIS SLIKA 143
POPIS TABLICA 145
PRIVITAK 148
ŽIVOTOPIS 151

1. UVOD

Voda je nužna za održavanje života, stoga dovoljne količine ovoga prirodnog resursa moraju biti osigurane i lako dostupne svima. Istodobno, zdravstveno neispravna voda za piće i/ili za higijenske potrebe predstavlja značajan zdravstveni rizik za opću populaciju.

Vode istočne Slavonije, te općenito Panonskog bazena, primjer su geološki uvjetovana smanjenja kvalitete podzemne vode koja se koristi u vodoopskrbi. Karakterizirane su povišenim do visokim koncentracijama teških metala i arsena, većom obojenošću i mutnoćom, višim koncentracijama suspendiranih tvari, amonija i drugih hranjivih soli te većim organskim opterećenjem [1]-[10].

Uzroci smanjene kvalitete podzemne vode mogu se podijeliti na prirodne (prouzročene geološkom podlogom) i antropogene (prouzročene ljudskom aktivnošću).

Kao rezultat prirodnih procesa u podzemlju, povišene koncentracije teških metala i arsena najvjerojatnije su povezane s otapanjem oksi-hidroksida željeza, mangana i aluminija u reduktivnim uvjetima s desorpcijom arsena iz tih mineralnih faza i/ili su posljedica mikrobiološki posredovanog reduktivnog otapanja Fe-oksi-hidroksida.[4] Amonij nastaje kao posljedica mikrobiološke razgradnje prirodne organske tvari u reduktivnim uvjetima.

Antropogeni su izvori uzročnici anorganskog i mikrobiološkog te organskog onečišćenja podzemne vode, kao npr. poljoprivreda i šumarstvo (zbog ekstenzivne primjene pesticida i uzgoja životinja), različite industrijske grane (kemijska, metalna, industrija papira, prehrambena, kožna, mesna), ako svoje otpadne vode ispuštaju u okoliš bez odgovarajuće obrade. Tu spadaju i rudarske aktivnosti, neriješenost sustava javne odvodnje sanitarnih otpadnih voda, nedovoljan broj uređaja za obradu sanitarnih otpadnih voda te odlagališta sanitarnog otpada ako nemaju osiguranu primjerenu obradu procjednih voda. U Republici Hrvatskoj svega dvadesetak posto generiranih otpadnih

voda prolazi neku vrstu obrade prije ispuštanja u okoliš, dok ostalih 80 % značajno pridonosi zagađenju vodonosnika i smanjenju kvalitete pitke vode.

Prema Strategiji održivog razvoja Republike Hrvatske, 24 % njenih stanovnika nije uključeno u sustav javne vodoopskrbe pa time ni u sustav kontrole zdravstvene ispravnosti vode za piće. Najčešće se radi o seoskim domaćinstvima u unutrašnjosti Hrvatske i otocima koji se opskrbljuju putem individualne vodoopskrbe s različitim načinima zahvaćanja vode. Ovakav pristup vodoopskrbi predstavlja značajan zdravstveni rizik za lokalno stanovništvo u navedenim područjima.

S obzirom na kompleksnost sastava podzemne vode, potrebno je primijeniti kombinirani pristup obrade kako bi se udovoljilo nacionalnim propisima, kao i smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije.

Elektrokemijska obrada, zasebno ili u kombinaciji s ozoniranjem i drugim naprednim oksidacijskim procesima, može se uspješno primijeniti za pročišćavanje voda opterećenih teškim metalima, hranjivim solima i organskim tvarima [11]-[16]. Teorija i primjena elektrokoagulacije sažeta je u radovima Mollah i sur. [17] i Emamjomeh i Sivakumar [18]. Proces uključuje primjenu električne struje na žrtvene elektrode (anode) unutar reakcijske posude iz kojih se otpušta odgovarajući kation potreban za proces koagulacije/flokulacije nečistoća, dok redukcijom vode na katodi nastaju mjehurići plina koji miješaju suspenzije. Elektrokemijski generirani koagulanti koaguliraju onečišćujuće tvari prisutne u vodi, slično kao i u postupku kemijske koagulacije [17]. Kao žrtvene anode u elektrokemijskim reaktorima najčešće se koriste one od željeza i aluminija [11]-[21]. To je tako jer materijal mora biti lako dostupan, jeftin i s visokom efikasnošću uklanjati nečistoće.

1.1 Ciljevi istraživanja

Primarni cilj ove doktorske disertacije bio je ispitivanje mogućnosti primjene i efikasnosti novog sustava u pročišćavanju pitkih voda opterećenih anorganskim, organskim i mikrobiološkim onečišćenjem primjenom elektrokemijskih metoda i

naprednih oksidacijskih procesa, koji se koriste u vodoopskrbi. Cilj je bio razviti sustav za uklanjanje širokog spektra zagađivala s približno istom efikasnošću uklanjanja, a bez vanjskog dodavanja kemikalija, uz minimalne promjene pH-vrijednosti vode te uz minimalan utrošak energije i vremena. Sustav također ne smije biti osjetljiv na temperaturne promjene ulazne vode te je poželjna što manja generacija otpadnog mulja koji se brzo taloži i suši.

U tu je svrhu projektiran, izrađen, testiran i optimiziran laboratorijski šaržni elektrokemijski sustav sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama, a na temelju dobivenih rezultata konstruirano je i pilot-postrojenje te je ispitana efikasnost uklanjanja prethodno navedenih onečišćivala.

U svrhu optimizacije procesa ispitani su sljedeći parametri:

- odnos aktivne površine elektroda i volumena vode u reaktorskoj posudi;
- razmak između reaktorskih elektroda;
- jakost struje na reaktorskim elektrodama;
- napon na reaktorskim elektrodama;
- kontaktno vrijeme;
- potrebna koncentracija ozona;
- utjecaj UV zračenja;
- utjecaj ultrazvuka.

Krajnji je cilj istraživanja bio dobiti parametre za konstrukciju industrijskog uređaja kapaciteta 30 m^3/dan koji može zadovoljiti potrebe većine farmi te manjih industrijskih postrojenja, kako u RH tako i u svijetu.

1.2 Obrazloženje radne hipoteze

U razvojnoj fazi ove doktorske disertacije radna hipoteza temeljila se na pretpostavci da je moguće uspješno razviti efikasan sustav za pripremu pitke vode istodobnom primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa

kojima je moguće osigurati i jamčiti istodobno uklanjanje širokog spektra zagađivala prisutnih u tretiranoj vodi da bi se dobile koncentracije ispod propisanih graničnih vrijednosti. U odnosu na postojeće stanje tehnike, sustav mora biti tehnički jednostavniji, temeljiti se na „in situ“ stvaranju reagensa potrebnih za uklanjanje onečišćivala, mora prouzročiti neznatne promjene pH-vrijednosti vode, a sve uz minimalan utrošak energije i vremena. Sustav također ne smije biti osjetljiv na temperaturne promjene ulazne vode te mora stvarati što manje otpadnog mulja. Također, sustav pročišćavanja ne smije generirati toksične nusprodukte.

Ova hipoteza u potpunosti je potvrđena testiranjem na razvijenom sustavu u laboratorijskim uvjetima i na pilot-postrojenju.

1.3 Struktura rada

Ova doktorska disertacija izrađivana je od 2011. do 2015. godine, kao rezultat aktivnog rada autora na razvoju i usavršavanju nove elektrokemijske metode pročišćavanja voda te ujedno i na razvoju, konstrukciji i izradi primjenjiva pilot-postrojenja za provjeru i testiranje definirane metode u praksi. U sklopu realizacije teme poslijediplomskog studija provedene su dvije faze istraživanja efikasnosti sustava primjene elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa.

U sklopu prve faze istraživanja u laboratorijskim su uvjetima tretirani uzorci pitkih voda koji služe za vodoopskrbu s četiri grupe lokacija. U radu su prikazana ispitivanja po pojedinim lokacijama kronološki, kako su se obavljala uzorkovanja i laboratorijska ispitivanja tijekom navedena razdoblja.

U sklopu druge faze istraživanja predmet ispitivanja bilo je šaržno elektrokemijsko pilot-postrojenje sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama. Operativni parametri optimizirani su na temelju dobivenih rezultata iz prve faze istraživanja u laboratorijskim uvjetima. Uzorci pitkih voda tretirani su na pilot-postrojenju, a zatim je obavljena analiza i obrada dobivenih podataka.

Tijekom realizacije laboratorijskih istraživanja vezanih uz temu ove doktorske disertacije, kako su za pojedinu lokaciju uspješno provedeni laboratorijski testovi i obavljene analize obrađenih uzoraka (za lokacije istočne Slavonije, Osječko-baranjske županije [11], Vojvodine [13] te Arizone [12]), dobiveni rezultati djelomično su publicirani u člancima. Do sada nisu bili objavljeni rezultati ispitivanja grupe uzoraka podzemnih voda iz četiriju različitih bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije (Andrijaševci, Antin, Komletinci i Vrbanja).

Na 12. Međunarodnoj izložbi inovacija ARCA 2014. u Zagrebu uređaj za pročišćavanje voda primjenom elektrokemijskih metoda nagrađen je zlatnom plaketom (Privitak).

Doktorska disertacija je podijeljena na osam poglavlja od kojih je prvo poglavlje Uvod.

U uvodnom dijelu kao primarni cilj definirano je ispitivanje mogućnosti primjene i efikasnosti novog sustava u pročišćavanju pitkih voda primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa koji se koriste u vodoopskrbi. Pojašnjeni su i dodatni ciljevi istraživanja, kao i svrha rada. Obrazložena je radna hipoteza.

U drugom poglavlju dan je literaturni pregled vezan uz problematiku pročišćavanja pitkih voda, uz napomene o važnosti vode za život. Dan je pregled dosadašnjih znanstvenih istraživanja iz područja smanjene kvalitete voda koje se koriste u vodoopskrbi i opisane su karakteristike voda istraživanih područja. Ove su vode različito opterećene anorganskim i organskim onečišćenjem, od kojih su sa zdravstvenog stajališta najznačajniji arsen i mangan. Dan je pregled toksičnih učinaka arsena, teških metala i radionuklida na ljudsko zdravlje. U nastavku su opisane najčešće korištene standardne metode pročišćavanja voda koje se koriste u vodoopskrbi i pojašnjen je novi pristup u pročišćavanju, korištenjem elektrokemijskih procesa. Također su pojašnjene teoretske postavke elktrokemijske obrade.

Treće poglavlje obuhvaća opis uzorkovanja po pojedinim lokacijama, definira provođenje laboratorijskih testova pročišćavanja uzorkovanih voda te testove pročišćavanja na pilot-postrojenju. Slijedi opis pripreme i analize tekućih i krutih uzoraka.

U četvrtom je poglavlju prikazan slijed dobivenih rezultata ispitivanja, i to fizičko-kemijska karakterizacija uzoraka po ispitivanim lokacijama te rezultati laboratorijskih testova pročišćavanja ispitivanih voda. Slijede rezultati testova pročišćavanja dobivenih na pilot-postrojenju.

U petom poglavlju dan je opis industrijskog uređaja za pročišćavanje procjednih voda na saniranom odlagalištu komunalnog otpada "Viševac" koji je konstruiran i izrađen na osnovu dobivenih saznanja istraživanja provedenih tijekom realizacije ove doktorske disertacije. Prikazani su prvi preliminarni rezultati probnih ispitivanja kao i operativni troškovi rada uređaja.

U šestom je poglavlju prikazana kritička usporedba dobivenih rezultata s dosadašnjim objavljenim literaturnim podatcima te je utvrđeno da su rezultati uklanjanja onečišćivala postignuti u ovom radu slični ili bolji u usporedbi s raspoloživim literaturnim podatcima.

U sedmom poglavlju naglašen je znanstveni doprinos provedenih istraživanja.

U osmom poglavlju, iznesen je zaključak rada u kojem se na temelju dobivenih rezultata ukazuje na opravdanost korištenja i razvijena sustava elektrokemijskog pročišćavanja i naprednih oksidacijskih procesa u pripremi pitke vode s visokim koncentracijama prirodnih organskih, anorganskih i mikrobioloških onečišćenja, teških metala i arsena. Svi rezultati dobiveni tijekom istraživanja ukazuju na to da je šaržni elektrokemijski sustav sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama vrlo učinkovit sustav za pripremu vode za piće iz resursa s visokim koncentracijama prirodnih organskih, anorganskih i mikrobioloških onečišćenja, teških metala i arsena. Dobiveni rezultati ujedno ukazuju na to da je provedena optimizacija procesa rezultirala dobivanjem zdravstveno ispravne vode za piće. Ispitani elektrokemijski sustav, uz neznatne promjene radnih parametara, također je moguće primijeniti i u slučajevima pročišćavanja industrijskih i drugih otpadnih voda.

Slijedi popis literature, simbola, slika, tablica, prilog i životopis.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1 Važnost vode za život

Voda je osnovni preduvjet života na zemlji te najzastupljenija tvar u građi svih živih bića koje nalazimo na našem planetu.

Voda čini 60 % ljudskog tijela i ima bitnu ulogu u odvijanju fizioloških procesa u živim organizmima jer služi za izmjenu hranjivih tvari i nijedna tjelesna funkcija nije moguća bez nje. Voda je univerzalno otapalo pa hranjive tvari topive u njoj transportira do krajnjih stanica živih organizama. Uz to, voda uklanja štetne tvari iz stanica živih bića i ima funkciju pročišćavanja.

Vodu uglavnom smatramo nečim što nam je svakodnevno na raspolaganju, npr. za piće, kuhanje, čišćenje, kupanje, navodnjavanje, u industriji, kao i za proizvodnju električne energije. Za opstanak ljudske vrste bitno je shvatiti koliko je ona važna i kako općenito utječe na naše živote. Čovjek, kao svjesno biće, mora osvijestiti svoju ulogu u zaštiti naših zaliha vode. Voda je obnovljivi resurs, no vodne resurse možemo neplanski potrošiti ili ih kontaminirati. Zagađenje koje smo prouzročili u današnje vrijeme može generacijama ostati u podzemnim vodama koje želimo koristiti za pitku vodu. Glavni onečišćivači vodnih resursa uglavnom su industrija, promet i odlagališta otpada, a osnovna onečišćivala su otpadne vode i kemikalije koje koristimo u poljoprivredi.

Gotovo je tri četvrtine svijeta prekriveno vodom pa nam se može činiti da imamo dosta pitke vode. Od sveukupne količine, 97,5 % vode čini slana voda koja se nalazi u oceanima, morima i slanim jezerima [22]. Samo je 2,5 % slatke vode na Zemlji, a većina je ove slatke vode zamrznuta u polarnim kapama. Zapravo, samo oko 1 % vode od ukupne količine vode na planetu Zemlji na mjestu je i u obliku koji bismo mogli koristiti kao izvor vode za piće, no veći je dio toga nedostupan ili onečišćen.

Iznimno je važno da voda koju pijemo bude zdravstveno ispravna, bez mikroorganizama i kemikalija.

Koliko je bitna voda za zdravlje vidi se iz niza oboljenja koja nastaju kao posljedica zagađenja vode. Ove bolesti ubijaju godišnje oko 3,4 milijuna ljudi i vodeći su uzrok smrti i bolesti u svijetu. Prema UN-u (*United Nation*), svaki dan od bolesti povezanih sa zagađenom vodom umre otprilike 4000 djece [23].

Nekoliko je bitnih činjenica vezanih uz vodu i vodne resurse:

- 70 % vodnih resursa troši se u poljoprivredi te svega 10 % u kućanstvu [24];
- gotovo milijarda (884 milijuna) ljudi nema pristup čistoj i sigurnoj vodi, a 37 % tih ljudi živi u subsaharskoj Africi [25];
- 1 od 8 ljudi na svijetu nema pristup sigurnoj i čistoj vodi za piće [26];
- u zemljama u razvoju, gotovo oko 80 % bolesti povezano je sa sanitarnim uvjetima i nedostatkom zdravstveno ispravne vode za piće [27];
- polovina svjetskih bolničkih kreveta popunjena je ljudima koji boluju od bolesti prouzročenih konzumacijom zdravstveno neispravne vode [28];
- više od polovine osnovnih škola u zemljama u razvoju nema pristup čistoj vodi i sanitarnoj infrastrukturi [29];
- gotovo 1 od 5 smrtnih ishoda kod djece u dobi do 5 godina u cijelom svijetu prouzročen je korištenjem zdravstveno neispravne vode [30].

Prema planu Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) [31], do kraja 2030. godine trebalo bi:

- poboljšati sanitarne uvjete tako da se u potpunosti eliminira obavljanje nužde na otvorenome;
- osigurati sustav opskrbe zdravstveno ispravne vode za piće te odgovarajuće sanirtarne uvjete za kućanstva, škole i zdrastvene ustanove;
- dvostruko smanjiti populaciju koja trenutačno kod kuće nema osiguran pristup zdravstveno ispravnoj vodi za piće i osnovne sanitarne uvjete.

Neke od ključnih činjenica o europskom stanju voda [32]:

- 20 % svih površinskih voda u Europskoj uniji ozbiljno je ugroženo zagađenjem;
- podzemne vode podmiruju oko 65 % europskih potreba za pitkom vodom;
- 60 % europskih gradova pretjerano iskorištava svoje resurse podzemnih voda;
- 50 % močvarnih područja ima "ugrožen status" zbog prekomjerenog iskorištavanja podzemnih voda;
- od 1985. godine prostor navodnjavanih zemljišta u južnoj Europi povećao se za 20 %.

Kakvu ćemo vodu za piće imati u budućnosti ovisi uglavnom o tome koliko ćemo ozbiljno poštovati propise o zaštiti voda u skladu s ciljem očuvanja vodnih resursa. Ako u industriji primijenimo nove učinkovite tehnologije pročišćavanja otpadnih voda, minimaliziramo upotrebu kemikalija i pesticida u poljoprivredi te ako primijenimo tehnologije kontrolirana i neškodljiva odlaganja otpada, imamo mogućnost spasiti i očuvati sadašnje preostale resurse vode.

Hrvatska je jedna od rijetkih zemalja koja ima značajne rezerve čiste pitke vode. Prema izvješću o vodnim zalihama koje je izradio UNESCO (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization)* [33], od 188 zemalja svijeta, Hrvatska je na prostoru Europe na trećemu mjestu, iza Norveške i Islanda. U svjetskim okvirima Hrvatska je u prvih 30 zemalja.

Podzemne su vode značajno vodno bogatstvo Hrvatske. Oko 90 % vode koju koristimo za vodoopskrbu, podzemna je voda koja je kvalitetnija od podzemnih voda u visoko razvijenim zemljama. Tomu je tako jer uglavnom nemamo razvijenu industriju koja je veliki zagađivač.

U Hrvatskoj se vodom iz javne vodoopskrbe služi otprilike 80 % stanovnika, a predviđa se da će taj postotak u 2015. godini iznositi 94 %, što bi Hrvatsku približilo prosjecima zemalja Europske unije.

2.2 Uzroci smanjene kvalitete voda koje se koriste u vodoopskrbi na globalnoj razini

Vode neispravne za ljudsku upotrebu i/ili higijenske potrebe zdravstveno su rizične za izloženu populaciju. Novorođenčad i mala djeca, stariji i ljudi koji žive u nehigijenskim uvjetima izloženi su najvećem riziku od bolesti vezanih uz konzumaciju zdravstveno neispravne vode [34].

Smanjenje kvalitete podzemne vode može biti pripisano antropogenim, kao i prirodnim uzrocima. Vode istočne Hrvatske odličan su primjer prirodno (geološki) uvjetovane smanjene kvalitete voda zbog značajna obogaćenja arsenom, željezom i manganom u usporedbi s najvišim dozvoljenim vrijednostima propisanima nacionalnim zakonodavstvom i smjernicama WHO-a [35]-[38]. Gledano s javnozdravstvenog stanovišta, vode za piće s povišenim do visokim koncentracijama arsena u sebi zdravstveno su rizične za izloženu populaciju.

2.2.1 Prirodni izvori

Prirodno povišene do visoke koncentracije arsena u podzemnim vodama čine značajan problem u vodoopskrbi u mnogim zemljama svijeta, uključujući Argentinu, Bangladeš, Čile, Kinu, Indiju, Meksiko, Tajland i Sjedinjene Američke Države. Od navedenih zemalja, najveći problem evidentiran je u Bangladešu. Smith i sur. [35] utvrdili su da je 27 % uzoraka podzemne vode koja se koristi u vodoopskrbi u Bangladešu pokazivalo koncentraciju arsena višu od 50 μg/L, a koja predstavlja lokalni standard. Procijenjeno je da je 35 do 77 milijuna ljudi u Bangladešu izloženo koncentracijama arsena u vodi za piće višima od dopuštene. Istraživanje provedeno 1997. godine na 32651 uzoraka vode iz plitkih bunara pokazalo je da je 62 % uzoraka imalo koncentraciju arsena višu od 100 μg/L.

Mazumdera i sur. [36], ispitujući 7683 uzoraka vode koja se koristi za piće na području zapadnog Bengala u Indiji, utvrdili su maksimalne koncentracije arsena od

3400 μg/L. Od ispitivanih uzoraka, više od 80 % njih imalo je koncentraciju arsena višu od 500 μg/L.

Sun [37] je utvrdio da oko 11 % bunara u Kini koji se koriste u vodoopskrbi ne zadovoljava propisani standard za arsen od 50 μg/L. Najkritičnija je situacija na području provincije Shanxi, gdje je 52 % uzoraka prelazilo dozvoljene granične vrijednosti.

Prema Smithu i sur. [38] prosječna koncentracija arsena u vodama koje su se koristile u vodoopskrbi u sjevernom Čileu od 1955. do 1969. godine iznosila je 570 μg/L Primjenom različitih mjera ta je koncentracija do kraja 1980. godine spuštena ispod 100 μg/L.

Koncentracije arsena čak do 1097 μg/L nađene su u bunarima koji se koriste u vodoopskrbi područja Zimapán Valley u Meksiku prema Armienta i sur. [39]. Rosas i sur. [40] na temelju analize 73 uzorka vode za piće s područja Comarca Lagunera u Meksiku utvrdili su raspon koncentracija arsena od 7 do 740 μg/L.

2.2.2 Antropogeni izvori

Najznačajniji antropogeni izvori arsena u okolišu antifungalna su sredstava za zaštitu drveta, proizvodi na bazi arsena u farmaceutskoj industriji i industriji stakla. To su također sredstva koja se koriste u proizvodnji legura, sredstva protiv nametnika na ovcama, sredstva za obradu kože, pigmenti i protuobraštajne boje na bazi arsena, otrovi za nametnike na bazi arsena te, u manjoj mjeri, agrokemikalije na bazi arsena. Isto tako, spojevi arsena koriste se u manjoj mjeri u mikroelektronici i optičkoj industriji.

Visoke koncentracije arsena u zraku mogu se naći u radnoj sredini i okolišu u blizini talionica obojenih metala i elektrana na ugljen (pogotovo onih koje koriste nekvalitetan smeđi ugljen) te spalionica otpada.

2.3 Karakteristike voda Panonskog bazena

Prirodno povišene do visoke koncentracije arsena karakteristične su za podzemne vode Panonskog bazena koji pokriva dijelove Mađarske, Rumunjske, Hrvatske, Srbije i Slovačke. Tip i geokemijski sastav podzemnih voda iz ovog područja strogo je uvjetovan sedimentološkim i paleogeografskim čimbenicima prema Rowland i sur. [5]. Povišene koncentracije arsena najvjerojatnije su prouzročene otapanjem oksi-hidroksida željeza, mangana i aluminija uslijed reduktivnih uvjeta u vodonosniku (zbog visokog sadržaja organske tvari i/ili mikrobiološke aktivnosti) i desorpcije arsena s navedenih mineralnih faza [4].

Koncentracije arsena u 50 % testiranih uzoraka podzemne vode uzetih iz 56 proizvodnih bušotina s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije (Ujević i sur.) [4]. prelazile su granične vrijednosti od 10 μg/L. Koncentracije arsena kretale su se u rasponu od 1,3 do 491 μg/L.

Koncentracije arsena u rasponu od 16 do 358 μg/L (srednja vrijednost 240 μg/L) utvrđene su u podzemnim vodama uzetima iz 12 piezometara i 18 bunara, s dubine u rasponu od 21 do 200 m, s vodoopskrbnog područja "Vinogradi" kraj Osijeka (Romić i sur.) [3]. Koncentracije arsena (171,6 ± 2,93) μg/L utvrđene su u vodovodnoj vodi s područja Čepina, dok su koncentracije od (611,8 ± 10,06) μg/L izmjerene u vodi s područja Andrijaševaca na Vinkovačkom području (Cavar i sur.) [1].

Varsanyi i Kovacs [6] također su utvrdili povišene koncentracije arsena u podzemnoj vodi s područja mađarskog dijela Panonskog bazena u rasponu od 20 do 100 μg/L.

Jovanović i sur. [41], analizirajući 577 uzoraka vode iz javnih vodoopskrbnih sustava u deset općina u Vojvodini, utvrdili su da su koncentracije arsena u gotovo 63 % uzoraka prelazile graničnu vrijednost od 10 μg/L. Općine Srbobran i Subotica (sjeverozapadni dio Vojvodine) imale su najmanji postotak uzoraka (7,1 % i 9,6 %) koji prelaze granične vrijednosti, dok je najkritičnija situacija na području općine Sente i

Kanjiže (sjeveroistočni dio Vojvodine), gdje su koncentracije u svim uzorcima prelazile granične vrijednosti, te općine Zrenjanina (istočni dio Vojvodine) gdje je gotovo 94 % uzoraka imalo koncentracije arsena više od 10 μg/L. Maksimalna koncentracija od 420 μg/L izmjerena je u jednom bunaru s području Temerina.

2.4 Karakteristike voda Arizone

Prema informacijama Američke agencije za zaštitu okoliša (United Nation Environmental Protection Agency, USEPA) 70 % populacije indijanaca Navajo ovisno je o jednom od 197 javnih vodoopskrbnih sustava [42], [43]. 9 % ovih sustava ne zadovoljava propisane vrijednosti nekih parametara, a to su arsen, organska tvar i koliformne bakterije.

Prema izvještaju NNEPA-e (*Navajo Nation Environmental Protection Agency*) do 30 % populacije Navajo indijanaca (oko 54000 ljudi) nije spojeno na javni vodoopskrbni sustav te upotrebljava neuređene izvore, stočna pojila, privatne izvore ili uređene lagune za navodnjavanje.

Uporaba nereguliranih izvora predstavlja najveći javno-zdravstveni rizik vezan uz vodu za piće kod indijanaca Navajo. Ovi neregerulirani izvori općenito ne spadaju u područje upravljanja USEPA-e (*United States Environmental Protection Agency)* ili NNEPA-e i ne nadziru se rutinski da bi se odredila kvaliteta vode za ljudsku potrošnju.

Bivši rudnici urana smatraju se glavnim izvorom zagađenja podzemnih / površinskih voda u ovom području. Od 1944. do 1986. izvađeno je gotovo četiri milijuna tona uranove rude, što je rezultiralo s više od 500 napuštenih rudnika, četirima neaktivnim lokacijama za mljevenje uranove rudače, bivšim odlagalištem jalovine, kao i radiološki kontaminiranom podzemnom vodom. Osim toga, korištenje jalovine i agregata iz napuštenih rudnika urana ili skladišta kao građevnog materijala rezultiralo je kontaminiranim građevinama s povišenim razinama radijacije prouzročenima emanacijom radona.

Rudarska aktivnost može prouzročiti značajno pogoršanje kvalitete podzemnih i površinskih voda na nekoliko načina. Glavni je uzrok izloženosti emisija prašine i lebdećih čestica u zrak s napuštenih odlagališta jalovine, nakon čega slijedi mokro i suho taloženje na površini tla i vode. Ispiranje teških metala i radionuklida oborinskim vodama s odlagališta jalovine te otvorenih jama i njihovo procjeđivanje u podzemnu vodu, drugi su uzrok zagađenja. Do zagađenja može doći ako postoji hidraulička veza između površinske i podzemne vode. Osim urana, koji je najznačajnije zagađivalo u takvim regijama, As, Mo, Se i V također značajno pridonose smanjenju kvalitete [44]. Uz navedene, željezo, mangan, aluminij, cink, stroncij i fluor [45], [46] te koncentracije elemenata vezanih za sulfidne minerale (Co, Ni, Cu, Pb) također mogu biti značajno povišene u vodama iz navedenih područja.

Rezultati istraživanja nereguliranih izvora vode od USEPA-e i američke vojske u kasnim 1990-ima pokazali su da je 38 od 226 nereguliranih izvora (17 %) karakterizirano aktivnostima radionuklida višima od dopuštenih.

U 2006. i 2007. NNEPA i Centar za kontrolu i prevenciju bolesti CDC (*Centers for Disease Control and Prevention*), testirali su vode sa 199 nereguliranih izvora (stočna pojila i izvori) koju indijanci Navajo koriste za piće. U 9 od 199 testiranih uzoraka (5 %) koncentracija urana prešla je propisanu granicu od 30 μg/L za pitku vodu. Najviša koncentracija urana bila je 260 μg/L [43].

Analize uzoraka vode za piće iz 51 izvora [47] s južnog područja Camerona/Tube, u sklopu projekta USEPA-e "*Abandoned uranium mines project*" pokazale su da je koncentracija arsena (krećući se od 0 do 145 μg/L) prelazila graničnu vrijednost od 10 μg/L u 7 izvora, a koncentracija ukupnog urana (krećući se od 0 do 84,20 μg/L) u tri izvora. Od ostalih elemenata najviše koncentracije nađene su za željezo (0-139 mg/L), aluminij (0-463 mg/L), barij (1,7-7690 μg/L), cink (0-2110 μg/L), mangan (0-4140 μg/L) i vanadij (0-409 μg/L).

Rezultati kvalitete voda 7 podzemnih bunara uzorkovanih u ožujku 2007. blizu odlagališta otpada u gradu Tuba City [48] pokazali su povišenu koncentraciju arsena u jednom bunaru, dok je ukupna koncentracija urana prešla graničnu vrijednost u 4 od 7 testiranih bunara.

Takav kompleksni sastav koji uključuje teške metale i uran može rezultirati akutnom toksičnošću za različite vodene organizme [46].

2.5 Toksični učinci arsena, teških metala i radionuklida

2.5.1 Toksični učinci arsena

Arsen u okolišu

Arsen je prirodni element koji je široko rasprostranjen u Zemljinoj kori. Elementarni arsen je metalno sivi kruti materijal koji ima svojstva metala i nemetala, no često se spominje kao metal. Svrstan je među najopasnija zagađivala, a njegova pojava u okolišu može biti uzrokovana prirodnim faktorima i antropogenim utjecajem. Obično se nalazi u okruženju u kombinaciji s drugim elementima. Arsen u kombinaciji s elementima kao što su kisik, klor i sumpor naziva se anorganski arsen. Arsen u kombinaciji s ugljikom i vodikom naziva se organski arsen. Većina anorganskih i organskih spojeva arsena su bijeli ili bezbojni prah koji ne isparava. Oni nemaju miris, a većina nema ni poseban okus te je teško primjetiti njegovu prisutnost u hrani, vodi ili zraku [50].

Danas se uglavnom arsenovi spojevi koriste kao konzervans za povećanje otpornosti drva od truljenja i propadanja. Iako su se u prošlosti anorganski arsenovi spojevi uglavnom koristili kao pesticidi na poljima pamuka i voćnjacima, u današnje vrijeme anorganski spojevi arsena više nisu dozvoljeni za korištenje u poljoprivredi. Ipak, organski spojevi arsena kao dinatrijev metilarsenat ($CH_3AsNa_2O_3$) i mononatrijev

metilarsenat (CH_4AsNaO_3), se još uvijek koriste kao pesticidi uglavnom za pamuk, a neki organski arsenovi spojevi koriste se kao aditivi u hrani za životinje. Male količine elementarnog arsena se dodaju u obliku metalnih smjesa ili legura drugim metalima da bi im poboljšali svojstva. Najveća primjena arsena u legurama je kod olovnih akumulatora za automobile, a zatim slijedi primjena spojeva arsena u proizvodnji poluvodiča i svjetlećih dioda [50].

Arsen se prirodno javlja u tlu i mineralima te raznošenjem prašine može ući u zrak, a u vodu i zemlju otjecanjem i ispiranjem. Vulkanske erupcije su također još jedan prirodni izvor arsena. Anorganski arsen se prirodno javlja i u rudama koje sadrže bakar ili olovo. Kod taljenja ovih ruda u talionicama, većina arsena odlazi u zrak kao fina prašina iz koje se može izdvojiti arsen kao spoj arsen trioksid (As_2O_3). Male količine arsena mogu biti emitirane u atmosferu iz termoelektrana na ugljen i spalionica, jer ugljen i otpadni proizvodi često sadrže neke arsenove spojeve. Arsen prisutan u okolišu mijenja svoj oblik tijekom reakcije s kisikom ili drugim molekulama prisutnim u zraku, vodi ili tlu, ili djelovanjem bakterija koje žive u tlu i sedimentu. Arsen ispušten iz termoelektrana i drugih postrojenja tijekom procesa izgaranja uglavnom je vezan za vrlo male čestice. One mogu ostati u zraku i do nekoliko dana i putovati na velike udaljenosti. Mnogi uobičajeni spojevi arsena mogu se otopiti u vodi pa arsen može ući u jezera, rijeke ili podzemne vode otapanjem u kiši, snijegu ili putem ispuštanja industrijskog otpada. Arsenove spojeve odnosi voda i na kraju, većina arsena završi u sedimentu na dnu jezera ili rijeka. Arsen se može u anorganskim formama javiti u vodi u obliku arsenita As^{3+} i arsenata As^{5+}. Obje forme arsena su toksične, ali je As^{3+} znatno toksičniji. Organski spojevi arsena nisu česti u podzemnim vodama u prirodnom stanju, međutim mogu se pojaviti u područijima izloženim zagađenju [50].

Toksičnost arsena

Učinci arsena na zdravlje prikazani su u tehničkom izvješću (Oreščanin i sur.) [12]. U općoj populaciji najvažniji je način unosa arsena u organizam oralnim putem preko kontaminirane hrane i vode. Na ovaj način prosječni dnevni unos arsena za žene iznosi 50,6 μg, dok ta vrijednost za mušku populaciju iznosi 58,5 μg.

Iako se arsen javlja u više oksidacijskih stanja te u anorganskom i organskom obliku, njegov se toksični učinak najčešće javlja kao posljedica izlaganja anorganskim spojevima arsena, pri čemu su arseniti toksičniji u odnosu na arsenate. Najtoksičniji anorganski oblik svakako je plinoviti arsin. Izloženost organskim spojevima arsena javlja se kroz kontakt s pesticidima i drugim organskim kemikalijama na bazi arsena ili konzumacijom zagađene ribe i školjaka. Organski spojevi arsena imaju znatno niži toksični učinak u odnosu na anorganske.

Učinci na kožu

Najznačajniji se učinak kao posljedica kronične oralne izloženosti niskim koncentracijama anorganskih spojeva arsena očituje u razvoju kožnih lezija kao što je hiperkeratinizacija kože koja se najčešće javlja na dlanovima i stopalima, formiranju više ispupčenja i bradavica na dlanovima i stopalima te hiperpigmentaciji kože (Slika 2.1) [49].



Slika 2.1 Promjene na koži kao posljedica dugotrajne izloženosti arsenu preko vode za piće [49]

Mjestimično se mogu javiti i dijelovi s potpunim nedostatkom pigmenta. Pojava lezija povezuje se s kroničnim unosom arsena u koncentraciji većoj od 0,02 mg kg^{-1} dan^{-1}. Kronična izloženost arsenu u rasponu od 0,0004 do 0,01 mg kg^{-1} dan^{-1} nije prouzročila promjene na koži. Međutim u jednoj provedenoj studiji pokazano je da su svi ispitanici koji su konzumirali vodu s koncentracijom arsena većom od 100 μg/L razvili različite oblike kožnih lezija. Najniža potvrđena koncentracija arsena koja je uslijed kronične izloženosti izazvala kožne lezije iznosila je svega 0,115 μg/L, što je odgovaralo dnevnom unosu od 0,0043 mg kg^{-1} dan^{-1}. Također je utvrđena statistički značajna povezanost pojave lezija na koži i dugotrajne konzumacije vode za piće s koncentracijom arsena od 23 μg/L [50].

Učinci na kardiovaskularni sustav

Utvrđeni su brojni učinci arsena na kardiovaskularni sustav, a uključuju utjecaj na depolarizaciju miokarda, srčane aritmije i ishemijske bolesti srca. Ovi učinci utvrđeni su kako nakon akutne tako i nakon kronične izloženosti anorganskim spojevima arsena prisutnim u okolišu te kao nuspojava nakon intravenozne terapije akutne promijelocitne leukemije arsen-trioksidom. Dnevna doza u slučaju izloženosti arsenu iz okoliša nije nedvojbeno utvrđena, dok u slučaju intravenoznog unosa u terapijske svrhe doza arsen-trioksida najčešće iznosi 0,15 mg kg^{-1} dan^{-1} [50].

Kronična izloženost anorganskom arsenu također rezultira toksičnim učinkom na krvožilni sustav. Najznačajniji toksični učinak svakako je pojava bolesti crnih stopala (engl. "*Blackfoot desease*"). Ova bolest obilježena je progresivnim gubitkom cirkulacije u rukama i nogama, što u konačnici dovodi do nekroze i gangrene. Radi se o endemskoj bolesti koja se javlja isključivo na području Tajvana, gdje je opća populacija izložena visokim koncentracijama arsena preko vode za piće koje se najčešće kreću od 170 do 800 μg/L, što odgovara dnevnoj dozi od 0,014 do 0,065 mg kg^{-1} dan^{-1}. Osim ove bolesti, na Tajvanu se, kao posljedica izloženosti visokim koncentracijama arsena, javljaju cerebrovaskularne i hematološke bolesti i ishemijske bolesti srca. Dok se bolest crnih stopala javlja isključivo na Tajvanu, drugi učinci na krvožilni sustav česti su u područjima u kojima je populacija izložena visokim koncentracijama arsena, a uključuju

povećanu učestalost Raynaudova sindroma, cijanozu prstiju ruku i nogu, povišen krvni tlak, zadebljanje i vaskularnu okluziju krvnih žila [50].

Učinci na respiratorni sustav

Studije su u ljudi s ponovljenim oralnim unosom arsena od 0,03 do 0,05 mg kg^{-1} dan^{-1} pokazale pojavu manjih respiratornih simptoma kao što su kašalj, sputum, upale nosne sluznice i upale grla. Ozbiljnije respiratorne smetnje kao što su bronhitis, bronhiektazija i bronhopneumonija zabilježene su u bolesnika kronično izloženih arsenu kao i u slučaju kroničnog trovanja arsenom [50].

Učinci na gastrointestinalni sustav

Kronična, kao i akutna izloženost anorganskim spojevima arsena, rezultirat će nadražujućim učinkom na tkiva gastrointestinalnog sustava. Akutno izlaganje visokim dozama anorganskog arsena rezultira pojavom mučnine, povraćanja, proljeva i boli u trbuhu. Nije utvrđena najniža akutna doza koja bi izazivala navedene simptome. Kronična oralna doza od 0,01 mg kg^{-1} dan^{-1} rezultirala je pojavom sličnih simptoma. Nakon prestanka akutne ili kronične izloženosti arsenu, i simptomi postupno nestaju [50].

Učinci na živčani sustav

Pojava periferne neuropatije često je povezana s unosom anorganskog arsena ingestijom ili inhalacijom. Nakon profesionalne izloženosti anorganskom arsenu u pogonima za proizvodnju pesticida i talionicama obojenih metala, uočena je povećana incidencija različitih neuroloških promjena u izloženih radnika. Jedna od provedenih studija pokazala je da se navedeni učinci mogu pojaviti nakon 28 godina profesionalne izloženosti arsenu u radnoj atmosferi u koncentraciji od 0,31 mg m^{-3}. Studija na profesionalno izloženim radnicima u jednoj od termoelektrana u Slovačkoj povezala je izloženost arsenu s pojavom senzorne i motorne polineuropatije na rukama i nogama izloženih radnika. Prosječno vrijeme izloženosti arsenu iznosilo je 22,3 godine, dok se

koncentracija arsena u zraku kretala od 4,6 do 142,7 μg m^{-3}. U slučaju akutne izloženosti ljudi visokim oralnim dozama anorganskog arsena (> 2 mg kg^{-1} dan^{-1}), toksični učinci uključuju pojavu glavobolje, pospanosti, mentalnih konfuzija, halucinacije, konvulzivne napade i u konačnici završavaju komom. Nakon kronične izloženosti dozama anorganskog arsena u rasponu od 0,03-0,1 mg kg^{-1} dan^{-1}, uočena je pojava periferne neuropatije koja je karakterizirana utrnulošću ruku i nogu i smanjenom osjetljivošću, mišićnom disfunkcijom te smanjenom brzinom reakcije. Na histološkoj razini toksični se učinci očituju u pojavi aksonopatije i demijelinizacije. Prestankom izloženosti proces je samo djelomično reverzibilan, a oporavak je općenito vrlo spor [50].

Pojava raka

Iz studija provedenih na ljudima utvrđena je jasna povezanost pojave raka i unosa arsena inhalacijom ili ingestijom. Radnici koji su bili profesionalno izloženi arsenitima u rudnicima i talionicama bakra, imali su povećan rizik od pojave raka pluća. Povećana incidencija raka pluća također je utvrđena u radnika zaposlenih u kemijskoj industriji zbog izloženosti arsenatima. Neke od provedenih studija ukazuju na to da stanovnici koji žive u blizini talionica arsenskih ruda ili kemijskih postrojenja također mogu imati povećan rizik od raka pluća. Generalno gledano, kronična izloženost arsenu u zraku u koncentraciji od 0,07 mg m^{-3} i većoj od toga može se povezati s povećanom incidencijom raka pluća [50].

Iz rezultata brojnih epidemioloških studija i izvješća utvrđena je jasna povezanost pojave raka kože s izloženošću anorganskom arsenu. Najčešće se javljaju karcinomi pločastih stanica koji se razvijaju iz hiperkeratotičnih struktura. Brojna istraživanja također su potvrdila da kronična izloženost arsenu može dovesti do razvoja raka mokraćnoga mjehura [50].

2.5.2 Toksični učinci mangana

Mangan u biološkim sustavima i okolišu

Mangan je esencijalni element i ima ključnu ulogu u radu nekoliko enzima. Nužan je za nastanak zdrave hrskavice i kostiju te za metabolizam jetre. Sudjeluje u radu mitohondrija i proizvodnji glukoze. Također ima ključnu ulogu u zarastanju rana.

Mangan se javlja u anorganskom i organskom obliku. Anorganski oblik uključuje mangan-klorid ($MnCl_2$), mangan-sulfat ($MnSO_4$), mangan-acetat (MnOAc), mangan-fosfat ($MnPO_4$), mangan-dioksid (MnO_2), mangan-tetraoksid (Mn_3O_4) i mangan-karbonat ($MnCO_3$). U toksikološkim ispitivanjima naglasak je bio stavljen na zdravstvene efekte smjesa koje sadržavaju anorganski mangan u Mn^{2+}, Mn^{3+}, ili Mn^{4+} oksidacijskim stanjima jer ove oblike najčešće susrećemo u okolini i radnom mjestu [51].

Anorganski mangan, kao bitan sastojak u čeliku, također se upotrjebljava u proizvodnji suhih baterijskih članaka, stakla i vatrometa, u kemijskoj industriji, u kožnoj i tekstilnoj industriji te kao gnojivo. Anorganski pigment, poznat kao mangansko modrilo (mangan-amonijev pirofosfat kompleks), ima široko rasprostranjenu uporabu u kozmetici, a također ga nalazimo i u nekim bojama. Organski oblici mangana koriste se kao fungicidi, dodatci gorivu-ulju, sprečavatelji dima, dodatci u benzinu za sprečavanje lupanja u motoru te u medicinskoj dijagnostici.

Prirodni je izvor mangana u tlu erozija stijena bogatih manganom. On apsorpcijom ulazi u biljke te dalje u prehrambeni lanac. S obzirom na to da se radi o esencijalnom elementu, mangan se dodaje određenoj hrani i dodatcima prehrani. U odnosu na standardnu prehranu, vegetarijanci imaju prehranu koja je više obogaćena manganom.

Najvažniji je prirodni izvor mangana u atmosferi posljedica eolske erozije tla. Mangan dospijeva u vodene sustave uglavnom erozijom stijena i tla, rudarenjem,

odlaganjem industrijskog otpada, ispiranjem mangana iz različitih antropogenih materijala odloženih na odlagalištima otpada ili tlu, kao što su suhi članci baterija.

Toksičnost mangana

Opća je populacija izložena manganu preko konzumacije hrane i vode, udisanjem zraka i dermalnim kontaktom sa zrakom, vodom, tlom i proizvodima koji sadržavaju mangan, od čega je najznačajniji unos preko ishrane [52].

Iako je mangan esencijalni element, izloženost visokim koncentracijama može prouzročiti toksične efekte. Kada je u pitanju profesionalna izloženost, najčešće se radi o unosu preko pluća udisanjem kontaminirana zraka iz radne atmosfere onečišćene manganom. Udahnuti se mangan često transportira izravno u mozak prije nego što se metabolizirao u jetri. Simptomi izloženosti manganu mogu se pojaviti polako, tijekom mjeseci i godina.

Učinci na živčani sustav

Ovi učinci očituju se kroz trajni neurološki poremećaj zvan manganizam koji se izražava simptomima koji uključuju drhtavost, poteškoće kod hodanja i facijalne mišićne grčeve. Ovim simptomima često prethode drugi slabiji simptomi, uključujući razdražljivost, nasrtljivost i halucinacije. Subklinički neurološki efekti uključuju slabije rezultate na psihološkom testiranju, značajno poremećenu koordinaciju oko-ruka, nemirnost ruku, sporije vrijeme reakcije, lošije držanje tijela i nižu razinu spoznajne fleksibilnosti.

Učinci na respiratorni sustav

Udisanje visokih koncentracija manganske prašine (naročito mangan-dioksida (MnO_2) i mangan-tetraoksida (Mn_3O_4)) može prouzročiti upalu pluća, koja s vremenom može rezultirati oštećenjem plućne funkcije. Toksični učinak na pluća izražava se kroz

povećanu podložnost infekcijama, kao na primjer bronhitisu, te može rezultirati manganskom upalom pluća.

Učinci na reproduktivni sustav

Impotencija i gubitak libida česti su simptomi u muške populacije s dijagnosticiranim simptomima manganizma. Ovi simptomi mogu dovesti do smanjenih reproduktivnih učinaka u muškaraca.

Razvojni učinci

U djece izložene visokim razinama mangana u vodi za piće mogu se razviti različiti štetni razvojni efekti, a najčešće se izražavaju kroz promjene u ponašanju te u sposobnosti učenja i pamćenja. Neke studije sugeriraju da će se u djece izložene naročito visokim razinama mangana kroz dulje razdoblje (mjeseci ili godine) s vremenom razviti jedan ili više simptoma, uključujući poremećaj pamćenja, gubitak pažnje, nasrtljivost i/ili hiperaktivnost.

Visoke koncentracije mangana (do 8,31 mg/L) u vodi za piće mogu prouzročiti ozbiljan razvojni efekt s visokom smrtnosti djece. Mala djeca izložena koncentracijama mangana, jednakima ili većim od onih predloženih od WHO-a, pod najvišim su rizikom od smrtnosti prije navršene 1 godine [51].

2.5.3 Toksični učinci nikla

Nikal u okolišu

Nikal je vrlo tvrd metal koji se u prirodi javlja u tlima i vulkanskoj prašini. U kombinaciji s drugim metalima nikal se koristi za izradu legura koje se uporabljuju za

izradu metalnih kovanica, nakita i nehrđajućih čelika. Smjese nikla koriste se za površinsku zaštitu metala, bojanje keramike i u proizvodnji baterija [53].

Nikal se otpušta u atmosferu eolskom erozijom tla, vulkanskim erupcijama, izgaranjem loživog ulja, spaljivanjem gradskog otpada, u metalnoj industriji tijekom rafinacije nikla, pri proizvodnji čelika i pri proizvodnji niklenih legura. Kemijski oblik nikla koji je emitiran u atmosferu ovisi o izvoru. Kompleksni nikleni oksidi, nikleni sulfat i metalni nikal povezani su s izgaranjem, spaljivanjem, taljenjem i procesima rafiniranja.

Zdravstveni učinci nikla

Od 20 do 35 % udahnutog nikla koji se zadržao u plućnim krilima apsorbira se u krv. Pokazalo se da asorpcija nikla nakon oralne izloženosti varira od 3 do 40 %, ovisno o tome potječe li iz vode za piće ili hrane, a veća je ako potječe iz vode. Opća populacija može biti izložena niklu udisanjem, oralnim i dermalnim putem. Temeljem studija o profesionalnoj izloženosti, izvješćima o alergijskim kontaktnim dermatitisima i studijama na pokusnim životinjama, kritični su organi dišni putevi nakon udisanja, oralne ili dermalne izloženosti, a reproduktivni sustav i organizmi u razvoju zbog oralne izloženosti [53].

Kontaktni dermatitis

Kontaktni dermatitis rezultat je alergijske reakcije prouzročene niklom kod opće i profesionalno izlože populacije nakon dermalnoga kontakta s niklom iz zraka, otopinama nikla ili dugim kontaktom s metalnim predmetima, kao što su nakit i implantati koji sadržavaju nikal. Nakon što osoba postane osjetljiva na nikal, dermalni kontakt s malenom količinom nikla ili oralna izloženost vrlo niskim dozama može rezultirati dermatitisom. Približno 10 do 20 % opće populacije osjetljivo je na nikal [53].

Učinci na respiratorni sustav

Studijama na životinjama potvrđen je visok toksični potencijal nikla nakon izloženosti preko udisanja koji najčešće rezultira upalom pluća. Upala je pluća potvrđena nakon akutne, subkronične i kronične izloženosti štakora nikal-sulfatu, nikal-subsulfidu ili nikal-oksidu. Nikal-sulfat pokazao se najtoksičnijim, dok je nikal-oksid prouzročio najmanji učinak. Za sva tri spoja, prag za toksični učinak smanjuje se s porastom vremena izloženosti. Studije provedene na ljudima i životinjama potvrdile su da udisanje spojeva nikla može prouzročiti rak pluća [53].

Učinci na reproduktivni sustav

Nekoliko studija na životinjama potvrdilo je štetne učinke u muškom reproduktivnom sustavu nakon oralne izloženosti nikal-sulfatu, nikal-kloridu ili nikal-nitratu. Uočeni efekti uključili su histološke promjene u pasjemeniku i sjemenskim mjehurićima, smanjenu koncentraciju i pokretljivost sperme, abnormalnosti sperme i smanjenje plodnosti nakon izloženosti muškaraca, ali ne i kod žena.

Nekoliko studija dokazalo je smanjeno preživljavanje potomstva životinja izloženih prije parenja, tijekom razdoblja trudnoće i razdoblja laktacije [53].

2.5.4 Toksični učinci kroma (VI), bakra i željeza

Zdravstveni učinci kroma (VI), bakra i željeza sažeti su u tablici 2.1 u nastavku.

Tablica 2.1 Zdravstveni učinci kroma (VI), bakra i željeza [54], [55]

TEŠKI METAL	SIMPTOMI I BOLESTI
Krom (VI)	Kožni osip, uznemiren želudac i ulkus, respiratorni problemi, oštećenje bubrega i jetre, rak pluća, promjena genetičkog materijala, slabljenje imunološkog sustava, smrt.
Bakar	Akne, alergije, alopecija, nesanica, mučnina, karijes, srčani udar, PMS, gljivične infekcije, infekcije mokraćnog sustava, promjene raspoloženja, bubrežni poremećaji, depresija, cistična fibroza, artritis, anksioznost, anoreksija, multipla skleroza, različite upale gušterače, paranoja, migrene, smanjen libido, nervoza, osteoporoza, preosjetljivost, mucanje, fobije, dijabetes, autizam, poremećaj funkcije estrogena.
Željezo	Gnjev i drugi emocionalni poremećaji, urođene mane, zatvor, dijabetes, nesanica, visok krvni tlak, artritis, rak, ciroza jetre, shizofrenija, miastenija gravis, mučnina, oštećenje gušterače, glavobolja, Parkinsonova bolest, skorbut, otežano disanje, hepatitis, vrtoglavica, zatajenje srca.

2.5.5 Toksični učinci urana

Uran u okolišu

Uran je element koji se u tragovima pojavljuje prirodno u zemljinoj kori. Svi su izotopi urana nestabilni i radioaktivni. Najveći udio ima izotop ^{238}U (99,25 %) zatim ^{235}U (0,75 %). Uranova ruda ima vrlo nisko specifičnu aktivnost od 0,68 pCi/µg [56].

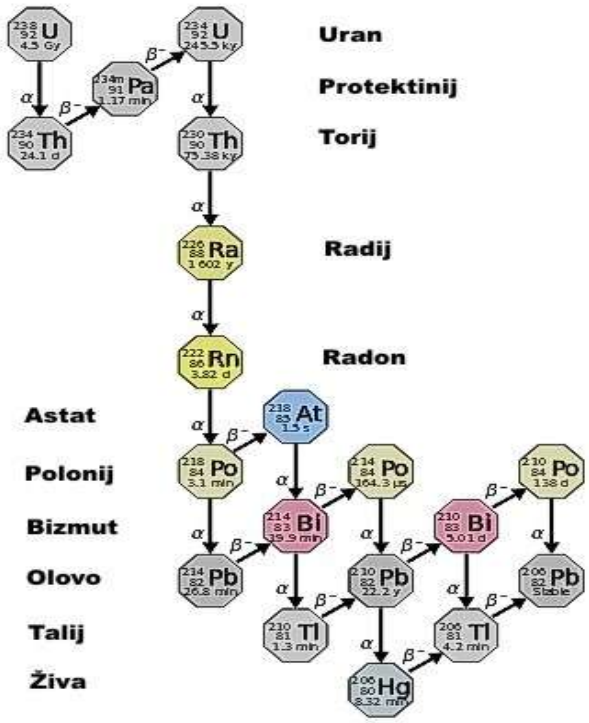
Slike 2.2 i 2.3 prikazuju radioaktivne nizove ^{238}U i ^{235}U, tip raspada i vrijeme poluraspada njihovih potomaka. Niz ^{238}U sastoji se od 13 radionuklida, a završava stabilnim izotopom ^{206}Pb (Slika 2.2). Kako se radionuklidi progresivno raspadaju,

emitiraju alfa ili beta te povremeno gama radijaciju. Neki od ovih radionuklida, uključujući radij i radon, vrlo su radioaktivni i zdravstveni su rizik za ljude. Rak je vrlo vjerojatan kod izloženosti radionuklidima i poznato je da unos radija oralnim putem može prouzročiti koštane tumore, tumore glave i nazalnih prolaza kod ljudi [55].

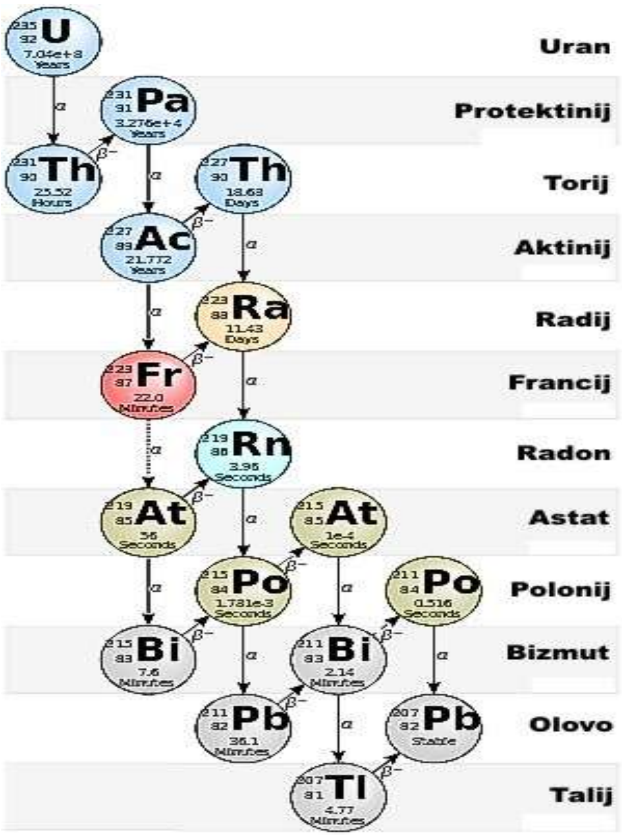
Uran može biti mobiliziran s pomoću kiselih ili alkalnih otopina te izlužen ili remobiliziran. Voda koja prodire u rudnike i bušotine može izluživati uran izravno iz ležišta, zatim iz ostataka stijena ostavljenih nakon rudarenja ili iz podzemnih odlagališta jalovine. Tako onečišćena voda miješa se s podzemnom vodom i dovodi do njezine kontaminacije uranom na većim ili manjim udaljenostima od izvora, ovisno o litologiji.

Oborine također mogu isprati uran s odlagališta jalovine u neposrednoj blizini rudnika ili postrojenja za ekstrakciju urana. Ovako kontaminirana voda procjeđuje se u podzemlje zagađujući podzemnu vodu ili otječe u obližnje površinske tokove. Uran je prisutan u mineralima u šesterovalentnom (U^{6+}) i četverovalentnom (U^{4+}) oksidacijskom stanju. Međutim četverovalentni uran stabilan je jedino u reduktivnim uvjetima. Šesterovalentni uran pojavljuje se u mineralima kao individualan ili u formi uranil $(UO_2)^{2+}$ kompleksa. Oba oksidacijska stanja urana, U^{4+} i $(UO_2)^{2+}$, značajno se adsorbiraju na mnoge anorganske i organske tvari. Kad pH poraste do približno 7,5, rastu sorpcijski kapaciteti, kako anorganskih tako i organskih tvari. Sorpcijski kapacitet za anorganske tvari doseže maksimum u pH-području od 4,5 do 7,5. U slučaju huminskih tvari, maksimalni sorpcijski kapaciteti postižu se u pH-području od 3,5 do 6,0 [55].

Uran je vrlo teško topljiv u reduktivnim uvjetima. Međutim, uslijed oksidacije u podzemnim vodama njegova topljivost može značajno porasti. Produkti nastali radioaktivnim raspadom urana obično ne čine topljive spojeve. Uran će u odnosu na radij biti znatno rasprostranjeniji jer je radij slabo mobilan u prirodnom okolišu, a njegov potomak radon ima prekratko vrijeme poluraspada da bi se mogao proširiti na udaljenija područja.



Slika 2.2 Radioaktivni niz ^{238}U [57]



Slika 2.3 Radioaktivni niz ^{235}U [57]

Dodatno, oba izotopa torija, potomci radioaktivnog raspada ^{238}U iznimno su slabo pokretni u okolišu. ^{210}Pb, također produkt uranovog raspada, obično formira netopljive sulfide i sulfate.

Toksičnost urana

Toksičnost urana varira ovisno o njegovu kemijskom obliku i putu izloženosti [58]. Na temelju ispitivanja toksičnosti različitih uranovih spojeva na životinjama, može se zaključiti da su topljiviji spojevi (uranil-nitrat heksahidrat, uran-heksafluorid, uranil-fluorid, uran-tetraklorid, uran-pentaklorid) pokazivali najizraženiji toksični učinak, a kritičan organ su bubrezi. Manje topljivi spojevi (natrij-diuranat, amonij-diuranat) bili su umjereno do nisko toksični za bubrege, dok su netopljivi spojevi (uran-tetrafluorid, uran-trioksid, uran-dioksid, uran-peroksid, triuran-oktaoksid) pokazivali neznatan toksičan učinak na bubrege, ali bi mogli prouzročiti toksičan učinak na pluća u slučaju njihova udisanja.

Općenito, šesterovalentni uran koji stvara topljive spojeve sistemski je toksikant, za razliku od četverovalentnog urana koji oblikuje netopljive spojeve. Uran unesen hranom manje je toksičan u odnosu na udahnuti uran, što bi se moglo objasniti razmjerno niskom gastrointestinalnom apsorpcijom uranovih spojeva koja iznosi svega < 0,1–6 %, pa on spada u element niske kemijske toksičnosti [58].

Studije na ljudima i životinjama pokazale su da dugotrajno zadržavanje velikih količina udahnutih netopivih uranovih čestica u plućima može dovesti do značajnih toksičnih učinaka na dišni sustav. Međutim u životinja izvrgnutih visokim dozama rafiniranog urana inhalacijom ili ingestijom, u slučaju akutne, subkronične ili kronične izloženosti, nisu prouzročile toksičan učinak na dišni sustav. U studijama na životinjama s netopljivim spojevima urana, odsutnost značajnih utjecaja na pluća pokazuje kako drugi čimbenici, kao na primjer abrazija različitim anorganskim česticama ili kemijske reakcije, mogu pridonijeti pojavi ovih efekata [58].

Visoko topljivi oblici urana imaju kratko vrijeme zadržavanja i manje je vjerojatno da će utjecati na normalnu fiziologiju plućnoga parenhimskog tkiva. U studijama na životinjama i u studijama nakon intenzivne akcidentalne izloženosti ljudi uranovom heksafluoridu, utvrđeno je da je plin vodikov fluorid odgovoran za toksičan učinak na pluća. Međutim, kronična izloženost uran heksafluoridu koji je iznad dopustivih razina inhalacijom u životinja prouzročila je toksičan učinak na bubrege [58].

S obzirom na nisku razinu radioaktivnosti prirodnog urana, moguće je zaključiti kako je njegov toksični učinak povezan s njegovim kemijskim svojstvima (slično ostalim teškim metalima). Međutim u slučaju izloženosti radioaktivnijim izotopima urana, kao što su ^{232}U i ^{233}U ^{234}U i ^{235}U, moguć je i aditivan (kemijski i radiološki) učinak te nije moguće razlučiti specifičan doprinos svakog od učinaka.

U testovima na pokusnim životinjama, pokazalo se da spojevi urana, osobito oni topljivi, od svih istraživanih organa imaju najznačajniji toksični efekt na bubrege, slično kao i većina toksičnih teških metala, što potvrđuje hipotezu o kemotoksičnosti urana. Toksičan učinak urana posljedica je akumulacije u tubularnom epitelu, što posljedično inducira staničnu nekrozu i atrofiju tubularnog zida, rezultirajući smanjenom reabsorpcijskom sposobnošću tubula u ljudi i životinja.

Spojevi urana također su učinkoviti u odgađanju ili blokiranju procesa stanične diobe, što posljedično dovodi do stanične nekroze.

2.6 Pregled najčešće korištenih metoda pročišćavanja voda koje se koriste u vodoopskrbi

Obzirom na važnost zdravstveno ispravne vode za ljudsku upotrebu, dosada su razvijene brojne metode pročišćavanja. Među njima su najčešće korištene koagulacija/flokulacija [59]-[63], ionska izmjena uz upotrebu klinoptilolita [64], [65] ili anionskih izmjenjivača [66]-[68], adsorpcija na granuliranom aktiviranom ugljenu ili adsorbensu pripremljenom taloženjem željezovog (III) hidroksida na aluminijev oksid

kao suportnom materijalu [65], kemijsko taloženje pomoću titanijevog dioksida [68] ili kombinacije gline i kalcijevog karbonata [69], filtracija na pješčanim filtrima [70], kao i filtracija kroz filtar sastavljen od željezovog (III) oksida [71] ili filtar na bazi mangan-oksid hidroksida [72], različite membranske tehnologije [73], [74], kao i napredni oksidacijski procesi [75]. Ove metode dale su prihvatljive rezultate u laboratorijskim uvjetima, pilot-postrojenjima i industrijskim uređajima.

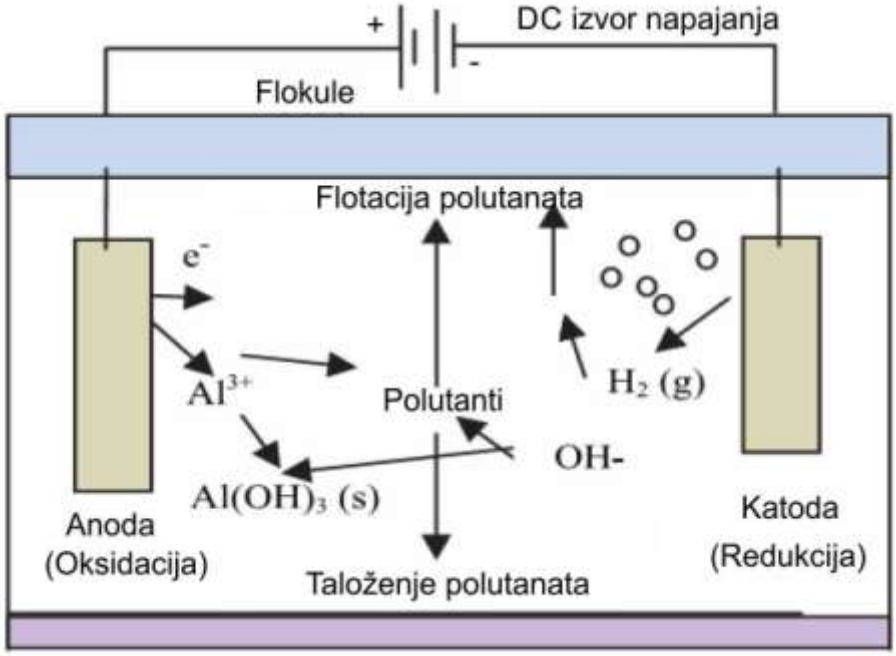
U posljednjih nekoliko godina primjena nano čestica srebra [76], zlata [77] i cerija [78] pokazala se vrlo učinkovitom u pročišćavanju vode za piće. Pregled literaturnih podataka iz ovog područja sažeto su prikazali Pradeep i Anshup [79].

2.7 Novi pristup pročišćavanju korištenjem elektrokemijskih procesa

2.7.1 Postojeće teorijske postavke elektrokoagulacije

U posljednjih desetak godina intenziviraju se istraživanja temeljena na primjeni elektrokemijskih metoda u pročišćavanju voda koje se koriste za piće te otpadnih voda. Elektrokemijski postupci podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Ovisno o koncepciji sustava, razlikujemo elektrokoagulaciju, elektroflotaciju, elektrooksidaciju te elektrodijalizu.

Elektrokemijski postupci: elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrooksidacija od klasične koagulacije, flotacije i oksidacije ne razlikuju se po mehanizmu pročišćavanja, nego po tome što se potrebne tvari za provođenje postupka generiraju *in situ*, u reakcijskoj posudi dizajniranoj kao elektrokemijska ćelija (Slika 2.4) [80].



Slika 2.4 Shema bipolarne ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije [80]

Prednosti i nedostatke postupka u usporedbi s klasičnom koagulacijom navode Mollah i sur. [17], Yousuf i sur. [81], Emamjomeh & Sivakumar [82], [83] te Sanjeev i Sudha [84]. Prednosti postupka su:

- postupak ne zahtijeva dodavanje kemikalija tijekom obrade čime se izbjegava moguće sekundarno zagađenje te ne zahtijeva posebne mjere rukovanja i skladištenja;
- postupak je kontrolabilan sa standardnom mjerno-regulacijskom opremom te je tako jednostavniji za upravljanje;
- elektrolitički procesi generirani tijekom obrade regulirani su električki te sustav, s obzirom na to da nema pokretnih dijelova, zahtijeva manje održavanja;
- na izlazu nakon obrade dobivamo čistu vodu bez boje, okusa i mirisa;
- jednostavnom i kraćom obradom u odnosu na standardnu kemijsku koagulaciju postiže se efikasno uklanjanje onečišćenja iz vode;
- prolaskom električne energije kroz elektrode i vodu, voda se ujedno i dezinficira;
- flokule nastale tijekom obrade veće su od onih dobivenih kemijskom flokulacijom, sadrže manje vode i stabilnije su;

- u odnosu na kemijsku koagulaciju, izlazna voda sadrži manje ukupnih otopljenih tvari;
- postupak omogućuje uklanjanje najmanjih koloidnih čestica jer električno polje djeluje na njihovu pokretljivost, čime se pospješuje koagulacija;
- tijekom postupka nastaje manje mulja u odnosu na kemijsku koagulaciju, a isti se brže taloži i suši zbog sadržaja metalnih oksida/hidroksida i manje vezane vode;
- mjehurići plina nastali u procesu nose onečišćujuće tvari na površinu (flotacijom i miješanjem), gdje su one koncentriranije te se lakše koaguliraju i uklanjaju;
- moguća je i primjena na području u kojem nije dostupna struja iz električne mreže jer solarni paneli daju dovoljno energije za proces.

Nepovoljni aspekti ovakvih postupaka su sljedeći:

- elektrode se moraju mijenjati jer oksidiraju i troše se rastvaranjem u vodi;
- moguća je pasivizacija površine elektroda reaktora zbog formiranja nepropusnog filma oksida u određenim uvjetima;
- potrebno je osigurati relativno visok stupanj elektrovodljivosti tretirana medija;
- cijena električne energije ili cijena instalacije solarnog sustava napajanja.

Od navedenih elektrokemijskih metoda u pročišćavanju voda koje se koriste u vodoopskrbi, najčešće se primjenjuje elektrokoagulacija. Bit elektrokoagulacije jest u tome što se u reakcijskoj posudi (elektrokemijskom reaktoru) pod utjecajem električnog polja iz žrtvujućih anoda oslobađaju kationi (npr. Fe^{2+}, Al^{3+}) potrebni za postupak koagulacije/flokulacije onečišćenja prisutnih u vodi uz istodobnu oksidaciju vode u kisik i H^+ ione. Istodobno na katodi dolazi do redukcije vode, pri čemu nastaje vodik i OH^- ioni. Reakcijom kationa i OH^- iona nastaju stabilni hidroksidi željeza i aluminija. Uklanjanje suspendiranih i otopljenih nečistoća obavlja se koagulacijom/flokulacijom s pomoću elektrokemijski stvorenih kationa željeza i aluminija, sutaloženjem s hidroksidima željeza i aluminija te taloženjem odgovarajućih hidroksida metala. Miješanje suspenzije obavlja se elektrokemijski generiranim plinovima (H_2, O_2). Eventualno prisutni toksični Cr^{6+} uklanja se elektroredukcijom s pomoću elektrokemijski generiranog Fe^{2+} u esencijalni, stabilni Cr^{3+}, koji se uklanja iz otopine taloženjem u obliku stabilna

hidroksida. Elektroredukcijom se također reduciraju eventualno prisutni nitrati i nitriti u dušik. Sve navedeno odvija se prema sljedećim reakcijama:

Anoda:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (2.1)$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \quad (2.2)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^{+} + 4e^{-} \quad (2.3)$$

Katoda:

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^{-} \quad (2.4)$$

Elektroredukcija:

$$Cr^{6+} + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} \quad (2.5)$$

Taloženje:

$$Cr^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow \quad (2.6)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow \quad (2.7)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow \quad (2.8)$$

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3\downarrow \quad (2.9)$$

U prisutnosti većih koncentracija klorida, u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama na anodi i katodi nastaju slobodni klor i hipoklorit koji su vrlo jaki oksidansi i uzrokuju neizravnu oksidaciju organske tvari te eventualno prisutnog amonija. U ovim oksidacijsko-redukcijskim reakcijama, također, nastaju u manjoj mjeri i vodikov peroksid, ozon i fentonov reagens koji sudjeluju u oksidaciji organske tvari i amonija te dezinfekciji vode. Nastanak slobodnoga klora i hipoklorita može se prikazati sljedećim nizom reakcija:

Anoda:

$$2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-} \quad (2.10)$$

$$6HOCl + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^{-} + 4Cl^{-} + 1.5O_2 + 6e^{-} \quad (2.11)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \quad (2.12)$$

Sumarna reakcija:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^{+} + Cl^{-} \quad (2.13)$$

$$HOCl \rightarrow H^{+} + OCl^{-} \quad (2.14)$$

Katoda:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad (2.15)$$

$$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^- \qquad (2.16)$$

U svrhu postizanja optimalnog odnosa između stupnja uklanjanja i utroška energije te vremena, potrebno je optimizirati minimalno pet operacijskih parametara, a to su: vrsta elektroda, ukupna površina žrtvujućih elektroda, razmak elektroda, jakost struje i trajanje procesa. Masa proizvedenoga koagulanta računa se iz Faradayeva zakona prema sljedećoj formuli:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \qquad (2.17)$$

gdje je:

m – masa metalnih iona stvorena u elektrolitskoj ćeliji (g)

I – jakost struje (A)

t – trajanje procesa (s)

M – molarna masa (g mol^{-1})

z – broj elektrona prešlih za vrijeme reakcije na elektrodi

F – Faradayeva konstanta (96500 C mol^{-1})

Uz procesne parametre elektrokoagulacijske ćelije (materijal elektroda, broj elektroda, razmak elektroda, jakost struje, istosmjerna ili izmjenična struja), za funkcionalno odvijanje procesa važna su i svojstva obrađivane vode, a to su: sadržaj klorida, pH otopine i, djelomično, temperatura. Preporučljivi je udio klorida 20 % od svih prisutnih aniona, a pogodan učinak pridonosi elektrovodljivosti otopine i stvaranju elementarnoga klora koji ima snažnu oksidacijsku i dezinfekcijsku aktivnost. U kontekstu kiselosti otopine, Al je učinkovitiji u kiselom i bazičnom području u odnosu na pH = 7. Porastom temperature učinkovitost raste do vrijednosti od 60 °C.

Gustoća struje glavni je operacijski parametar postupka, a preporučena optimalna vrijednost joj je 22 – 25 A/m^2. Kritični naboj vrijednost je preko koje daljnje povećanje struje ne daje proporcionalno povećanje stvaranja iona metala te dolazi do nepotrebna

rasipanja energije. Teoretska je produkcija metala 335,6 mg/Ah za aluminij i 1041 mg/Ah za ione željeza (Chen) [85].

Prethodne studije obrade pitkih voda primjenom elektrokemijskih metoda

Koparal i Ogutveren [86] istraživali su izvedivost uklanjanja nitrata iz vode primjenom elektrokemijskih metoda, kao što su elektroredukcija i elektrokoagulacija. Pri elektroredukciji, uklanjanje nitrata na dopuštene koncentracije ostvareno je u pH-rasponu od 5 do 7, s potrošnjom energije 1×10^{-3} kWh g^{-1}. Pri elektrokoagulaciji, dopuštena koncentracija nitrata postignuta je u pH-rasponu od 9 do 11 s potrošnjom energije od 0,5 $\times 10^{-4}$ kWh g^{-1}. Također je utvrđeno kako je objema metodama moguće potpuno uklanjanje nitrata, ali uz višu potrošnju energije.

Kobya i sur. [87], u kontinuiranom i šaržnom procesu elektrokoagulacije, proučavali su obradu vode pri ispiranju fosfatne prevlake cinka. U toj studiji istraživan je učinak Al i Fe elektroda. Rezultati su pokazali da se uklanjanje fosfata i cinka učinkovitije postiže Al elektrodama na pH = 5, a Fe elektrodama na pH = 3. Fe elektrodama je postignuta efikasnost uklanjanja fosfata i cinka od 97,8 %, te Al elektrodama od 99,8 %.

Sanjeev i Sudha [84], u eksperimentalnoj studiji koju su proveli, ocjenjivali su neke od faktora koji utječu na uklanjanje arsena i nitrata iz vode za piće u kontinuiranom procesu elektrokoagulacije. Simulacija obrade pitke vode provedena je dodavanjem filtracijske kolone nakon pravokutnoga elektrokoagulacijskog reaktora. Učinkovitost uklanjanja kontaminanata određena je za napone u rasponu od 10 do 25 V. Mjerili su uzorke destilirane te pitke vode iz slavine za dva zagađivala: nitrat i arsen (V). Maksimalna učinkovitost uklanjanja za nitrat na 25 V bila je 84 %, a za arsen (V) na 20 V bila je 75 %. U odnosu na destiliranu vodu, nije uočena značajnija razlika u uklanjanju onečišćenja u vodi iz slavine.

Emamjomeh i Sivakumar [82] ispitivali su utjecaj različitih parametara na učinkovitost uklanjanja nitrata, kao što su vrijeme elektrolize, pH elektrolita, početne i trenutne omjere koncentracije nitrata. Optimalno uklanjanje uočeno je kod raspona pH od 9 do 11. Pokazalo se da je, kada je početna koncentracija nitrata 100 mg-NO_3/L i vrijeme elektrolize 40 min, stupanj uklanjanja nitrata 93 %. Rezultati su pokazali linearnu vezu između vremena potrebnog za elektrolizu potpunog uklanjanja nitrata i početne koncentracije nitrata. Zaključeno je da, kada moramo ukloniti nusprodukte amonijaka, učinkovit preliminarni postupak može biti elektrokoagulacijska tehnologija za denitrifikaciju.

Malakootian i sur. [88] proučavali su učinkovitost uklanjanja nitrata elektrokoagulacijom iz vodene otopine. U eksperimentu su koncentracije nitrata bile u rasponu od 100 do 200 mg/L, a u eksperimentalnom postavu koristili su šaržni reaktor. Istraživali su sedam čimbenika za koje su pretpostavili da utječu na uklanjanje nitrata, a to su: pH, razlika električnog potencijala, početne koncentracije nitrata, ukupna otopljena tvar (UOT), vrsta elektrode, način povezivanja i broj elektroda. Rezultati eksperimenta pokazali su da se procesom elektrokoagulacije koncentracija nitrata može dovesti ispod dopuštene vrijednosti. Razlika električnog potencijala, pH, ukupna otopljena tvar i broj elektroda izravno utječu na uklanjanje nitrata, a početna koncentracija nitrata ima obrnuti učinak. Ova je studija pokazala da je uklanjanje nitrata iz vodoopskrbnog sustava Kerman u optimalnom stanju bilo 89,7 %. Elektrokoagulacija se, prema rezultatima, pokazala učinkovitom tehnikom za uklanjanje nitrata.

2.8 Osnovne karakteristike sustava za analizu krutih i tekućih uzoraka metodom fluorescencije X-zraka

Emisija karakterističnoga rendgenskog zračenja (X-zrake) posljedica je ionizacije atoma do koje dolazi pri izlaganju uzorka snopu nabijenih čestica ili fotonima (Valković, [89]-[91]; Jenkins i sur. [92]). Detekcijom i analizom karakterističnih rendgenskih zraka

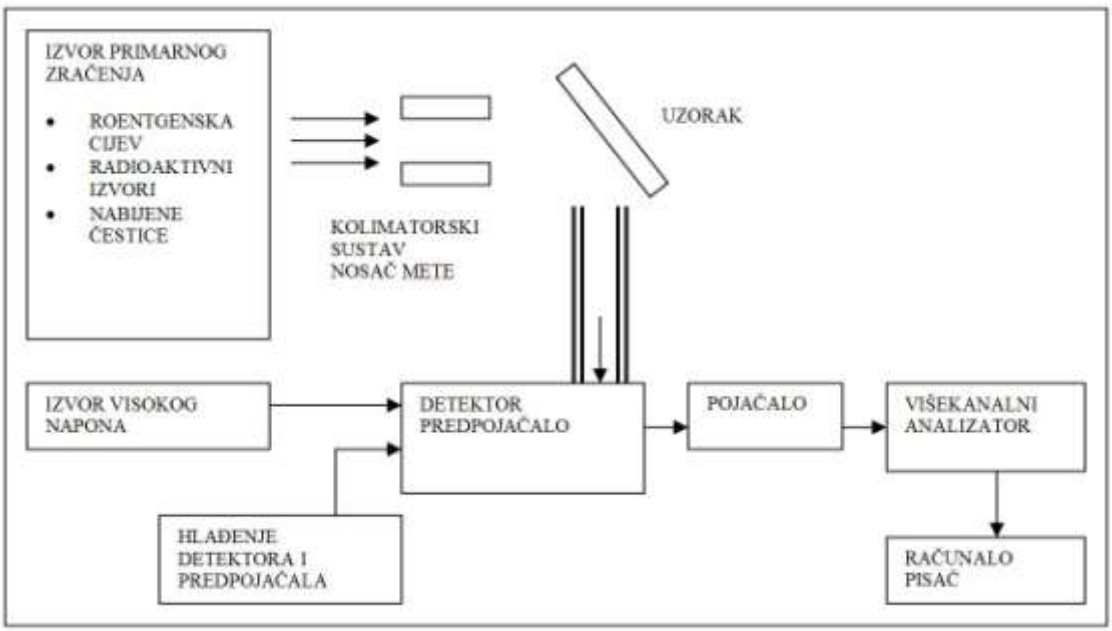
mogu se dobiti podaci o elementarnom sastavu uzorka. Energija rendgenskih zraka omogućuje identifikaciju elemenata, a intenzitet linija u spektru određivanje koncentracije elemenata u uzorku.

Emisija karakterističnoga rendgenskog zračenja posljedica je procesa koji rezultira izbacivanjem elektrona iz unutarnje ljuske atoma i stvaranjem šupljine koja će se gotovo istodobno popuniti elektronom iz višega kvantnog nivoa. Energija oslobođena u tom prijelazu emitirat će se u obliku fotona rendgenske zrake. Nastalo karakteristično rendgensko zračenje sastoji se od linija koje se svrstavaju u serije. Ovisno o tome radi li se o prijelazu u K, L, ili M ljusku, nastaje K, L, odnosno M serija, što odgovara linijama α_1, α_2, β_1, β_2, γ određenim početnim energetskim stanjem elektrona. Energija svake pojedine linije ovisi o atomu iz kojeg je emitirana i povećava se s porastom atomskog broja. Pobuda atoma na emisiju karakterističnoga rendgenskog zračenja može se izvoditi elektronima, protonima, teškim ionima te elektromagnetskim zračenjem (fotonima), dok se njegova detekcija može izvoditi s obzirom na energetsku disperziju rendgenskih zraka ili disperziju po valnim duljinama, odnosno korištenjem difrakcije rendgenskih zraka na kristalu. Kod energijske disperzije detekcija karakterističnih rendgenskih zraka obavlja se poluvodičkim (Si ili Ge) detektorom. U prolazu kroz detektor upadno zračenje uglavnom djeluje fotoelektrički s atomima (Si) aktivnog sloja detektora, a količina naboja koja se pri tome proizvede proporcionalna je energiji ulaznog fotona.

Djelovanjem konstantnoga visokog napona sakuplja se naboj na kontaktnim površinama, a dobiveni strujni impuls provodi se sustavom pretpojačala i pojačala u memoriju analizatora. Sustav za analizu karakterističnih rendgenskih zraka sastoji se od: izvora primarnog zračenja, kolimatorskog sustava, uređaja za detekciju koji sortira energije emitiranih karakterističnih rendgenskih zraka i mjeri njihove intenzitete, te elektroničkih sustava koji omogućuju očitavanje podataka i određivanje koncentracije elemenata prisutnih u uzorku (Slika 2.5) [89]. Osnovne karakteristike sustava su:

- istodobno određivanje koncentracije svih elemenata u uzorku od aluminija (Z=13) do plutonija (Z=94);
- mogućnost analize bez razaranja uzorka;
- minimalna priprema uzorka;

- istodobno određivanje makroelemenata i mikroelemenata s granicom detekcije do 1 *ppm*;
- mogućnost pobude uzoraka pomoću radioaktivnih izvora, rendgenske cijevi i snopa nabijenih čestica;
- mogućnost konstrukcije prijenosnih uređaja i uređaja za on-line analizu;
- kombinacija sustava s elektronskim mikroskopom (SEM) koji daje optičku informaciju o uzorku.



Slika 2.5 Skica uređaja za analizu karakterističnog rendgenskog zračenja (Valković, 1980.) [89]

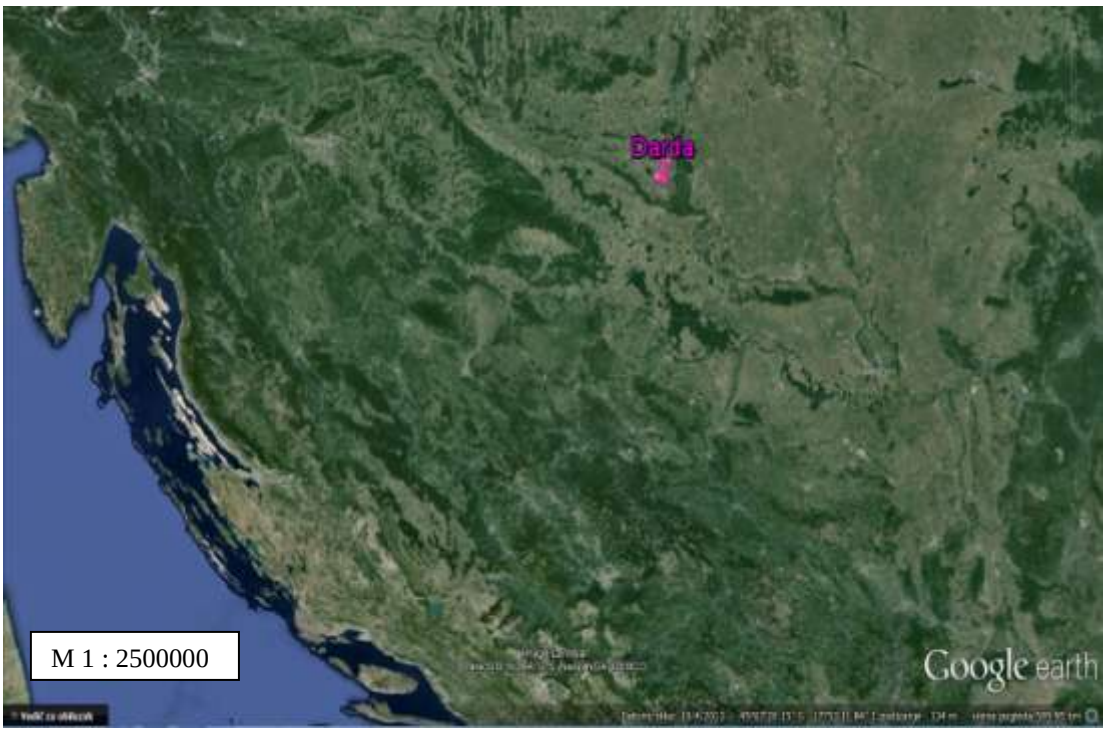
Kvalitativna analiza spektra obuhvaća identifikaciju vrhova, utvrđivanje razina šuma i računanje intenziteta karakterističnih linija, a kvantitativna analiza računanje koncentracija pojedinog elementa u uzorku na osnovu dobivenih podataka o intenzitetu karakterističnih linija dotičnog elementa, tipu matrice te karakteristikama mjernog sustava.

3. MATERIJALI I METODE

3.1 Uzorkovanje

3.1.1 Istočna Slavonija (Osječko-baranjska županija)

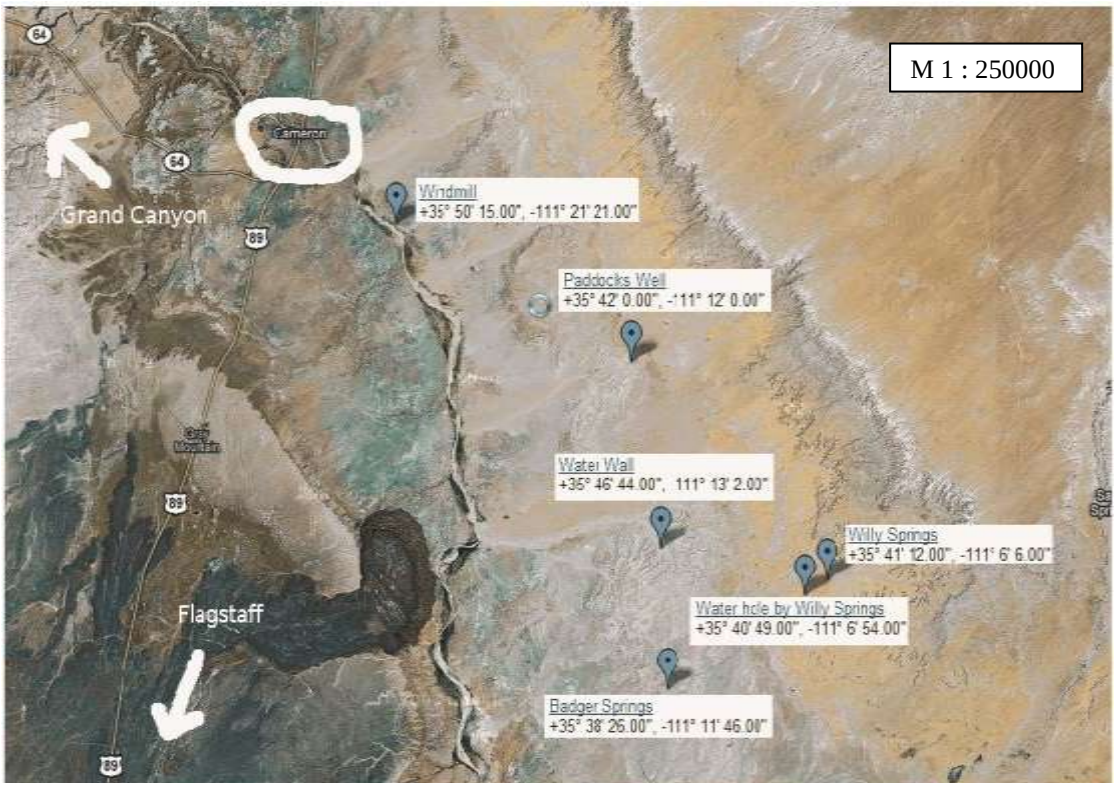
Lokacija uzorkovanja vode uzete iz bunara u Dardi (istočna Slavonija) prikazana je na slici 3.1. Volumen od 100 L vode bio je napunjen u četiri polietilenska spremnika oprana kiselinom. Uzorci su do početka analiza i eksperimenata pročišćavanja držani na +4^{o}C. Svi su uzorci vode bili homogenizirani na magnetskoj miješalici (10 min., 600 rpm.).



Slika 3.1 Lokacija uzorkovanja vode uzete iz bunara u Dardi

3.1.2 Arizona

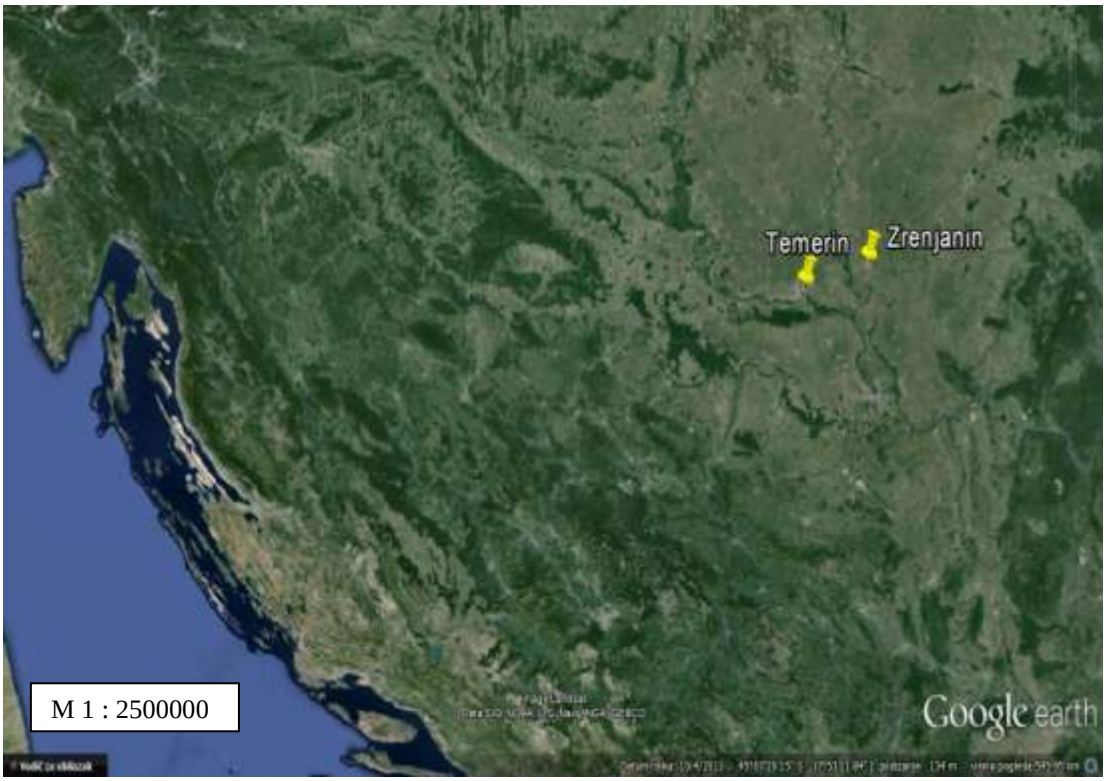
Lokacije uzimanja uzoraka vode s područja Camerona/Tube u Arizoni (SAD) prikazane su na slici 3.2. Na svakoj je lokaciji uzeto 10 L vode. Uzorci su do analiza i eksperimenata pročišćavanja držani na +4^{o}C. Svi su uzorci vode bili homogenizirani na magnetskoj miješalici (10 min., 600 rpm.).



Slika 3.2 Lokacije uzorkovanja s GPS koordinatama šest izvora s rudarskog područja grada Camerona/Tube

3.1.3 Vojvodina

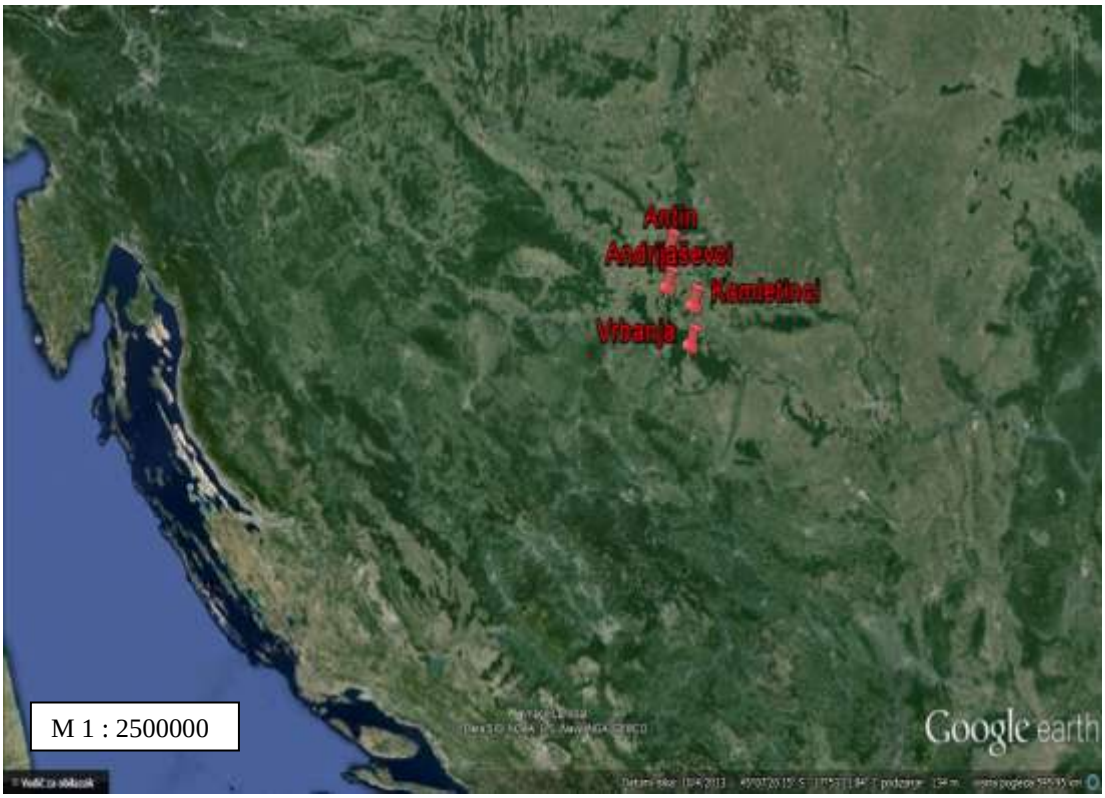
Lokacije uzimanja uzoraka podzemne vode iz vodocrpilišta koja opskrbljuju gradove Zrenjanin i Temerin u Vojvodini (Srbija) prikazane su na slici 3.3. Na svakom je bunaru uzeto 300 L vode. Uzorci su do analiza i eksperimenata pročišćavanja držani na +4^{o}C. Prije analize i eksperimenata pročišćavanja, uzorci su bili homogenizirani na magnetskoj miješalici (10 min., 600 rpm.).



Slika 3.3 Lokacije uzorkovanja vode uzete iz bunara u Zrenjaninu i Temerinu

3.1.4 Istočna Slavonija (Vukovarsko-srijemska županija)

Lokacije uzimanja uzoraka podzemne vode iz bunara u Andrijaševcima, Antinu, Komletincima i Vrbanji lociranih na području Vukovarsko-srijemske županije (istočna Slavonija) prikazane su na slici 3.4. Uzorci su do početka analiza i eksperimenata pročišćavanja bili držani na +4^{o}C. Na svakom je bunaru uzeto po 100 L vode. Prije analize i eksperimenata pročišćavanja, uzorci su bili homogenizirani na magnetskoj miješalici (10 min., 600 rpm.).

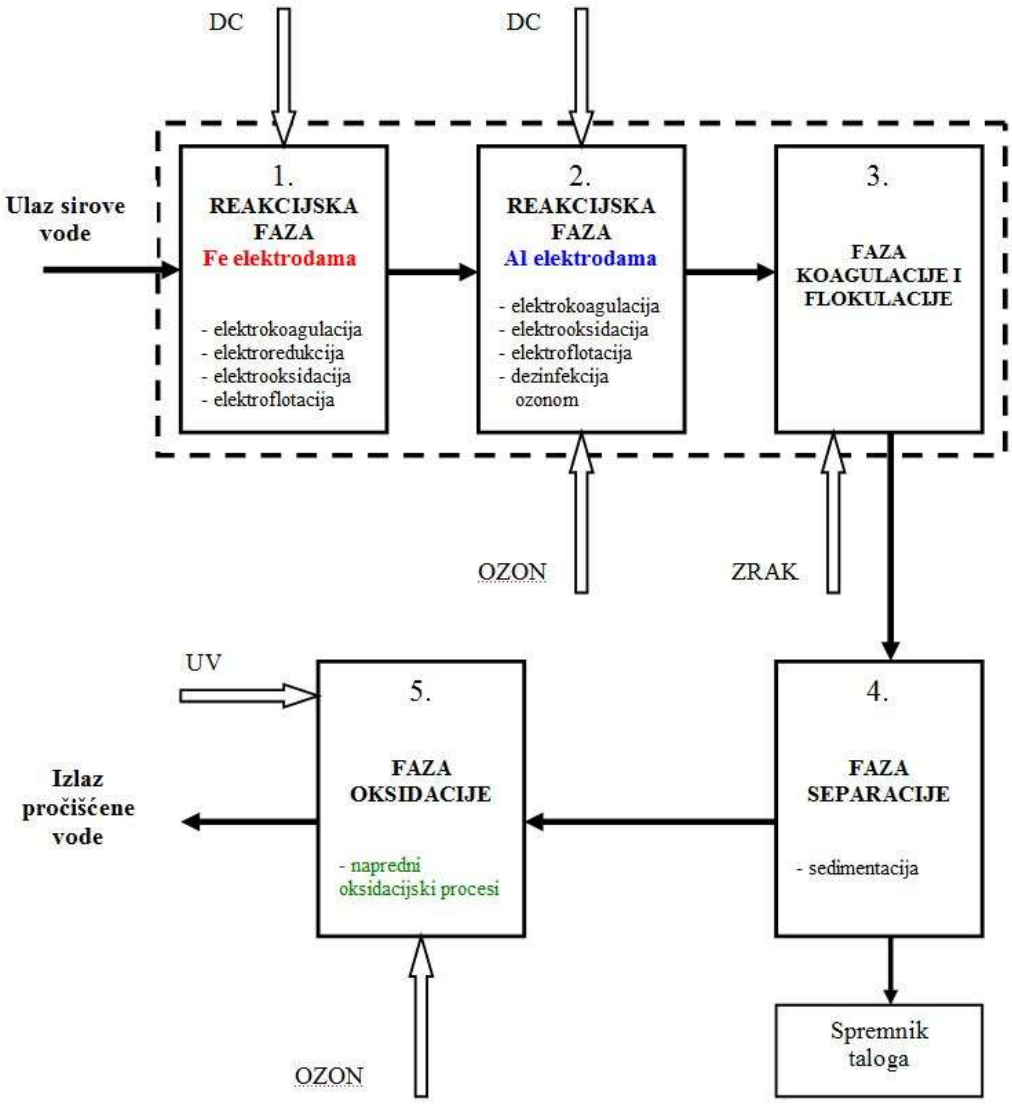


Slika 3.4 Lokacije uzorkovanja iz bunara u Andrijaševcima, Antinu, Komletincima i Vrbanji

3.2 Laboratorijski testovi pročišćavanja

Opis postupka

Za provođenje laboratorijskih testova pročišćavanja voda za piće korišten je postupak koji se sastoji od elektrokemijskih metoda (elektrokoagulacija, elektroredukcija/ elektrooksidacija) u kombinaciji s naprednim oksidacijskim procesima (UV+ozon) ili (UV+H_2O_2). Postupak je shematski prikazan na slici 3.5.



Slika 3.5 Shematski prikaz postupka elektrokemijskog pročišćavanja vode za piće

Postupak se sastoji se od sljedećih faza obrade:

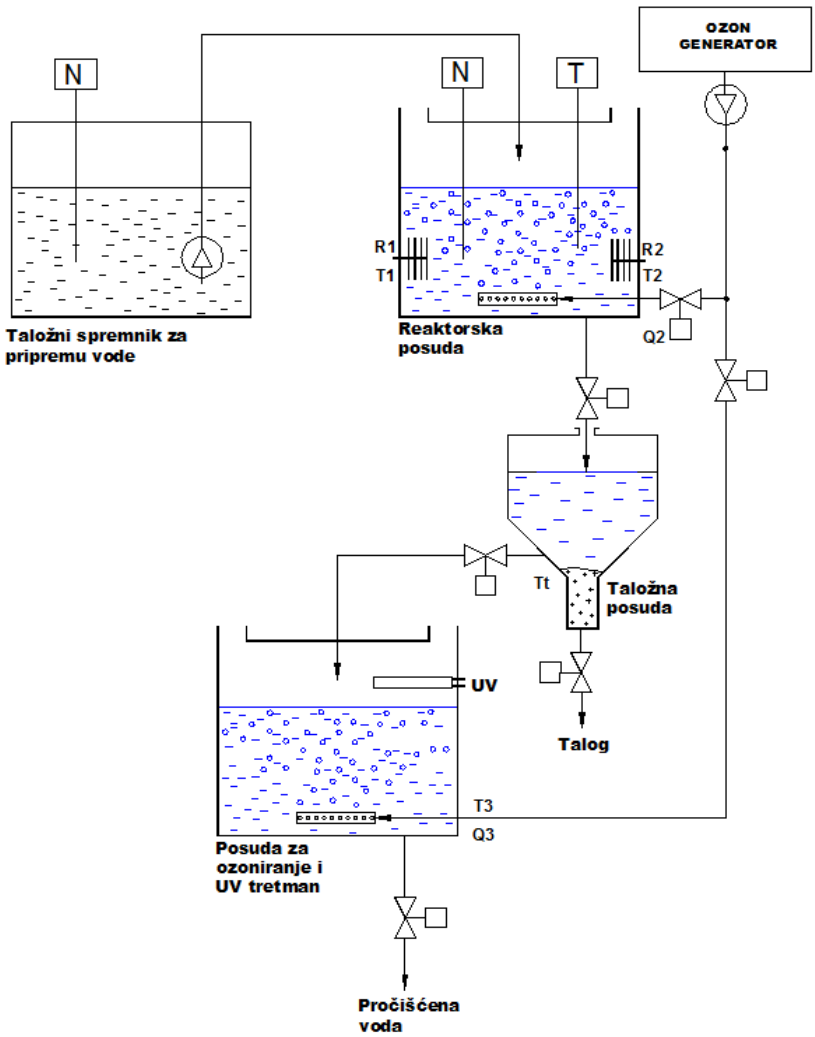
1) **Reakcijska faza Fe elektrodama** – vodu iz pripremne faze uvodimo u reaktorsku, posudu gdje započinje obrada dovođenjem istosmjerne struje na željezove reaktorske elektrode te se aktiviraju procesi elektrokoagulacije, elektroredukcije, elektrooksidacije i elektroflotacije.
2) **Reakcijska faza Al elektrodama** – nakon završene obrade Fe elektrodama, vodu nastavljamo tretirati dovođenjem istosmjerne struje na aluminijeve reaktorske elektrode te se aktiviraju procesi elektrokoagulacije, elektrooksidacije i elektroflotacije, uz istodobno uvođenje ozona radi dezinfekcije i miješanja.
3) **Faza koagulacije i flokulacije** – voda u reaktorskoj posudi miruje neko vrijeme uz lagano miješanje zrakom kako bi formirane flokule došle u kontakt s onečišćenjem u vodi.
4) **Faza separacije** – vodu iz reaktorske posude ispuštamo u taložnu posudu u kojoj se sedimentacijom odvija razdvajanje vode od nakupljenog taloga. Čistu vodu iz gornjeg dijela taložne posude odvodimo na sljedeću fazu obrade, a nakupljeni talog s dna posude ispuštamo u spremnik taloga.
5) **Faza oksidacije** – vodu nakon razdvajanja od taloga tretiramo u posudi za ozoniranje i UV obrada naprednim oksidacijskim procesima za završnu obradu. Obrađenu čistu vodu odvodimo na izlaz pročišćene vode.

Eksperimentalni postav

Laboratorijski se postav sastoji od polietilenskoga taložnog spremnika za pripremu ulazne vode, polietilenske reaktorske posude sa željezovim i aluminijevim reaktorskim setom elektroda, polietilenske taložne posude za odvajanje generiranog taloga te polietilenske posude za ozoniranje i UV obrada. Postupak obrade pročišćavanja vode odvijao se u 3 stupnja. Shematski prikaz laboratorijskog uređaja za elektrokemijsko pročišćavanje voda za piće dan je na slici 3.6.

Obrada sirove vode nakon taloženja suspendiranih nečistoća tijekom pripremne faze odvija se kako slijedi:

- **I. stupanj obrade** – elektrokoagulacija željezovim reaktorskim elektrodama R1.
- **II. stupanj obrade** – elektrokoagulacija aluminijevim reaktorskim elektrodama R2 uz dodavanje ozona, koagulacija i flokulacija uz miješanje zrakom, te separacija.
- **III. stupanj obrade** – napredni oksidacijski procesi obrade ozonom i UV zračenjem.



Slika 3.6 Shematski prikaz uređaja za elektrokemijsko pročišćavanje voda

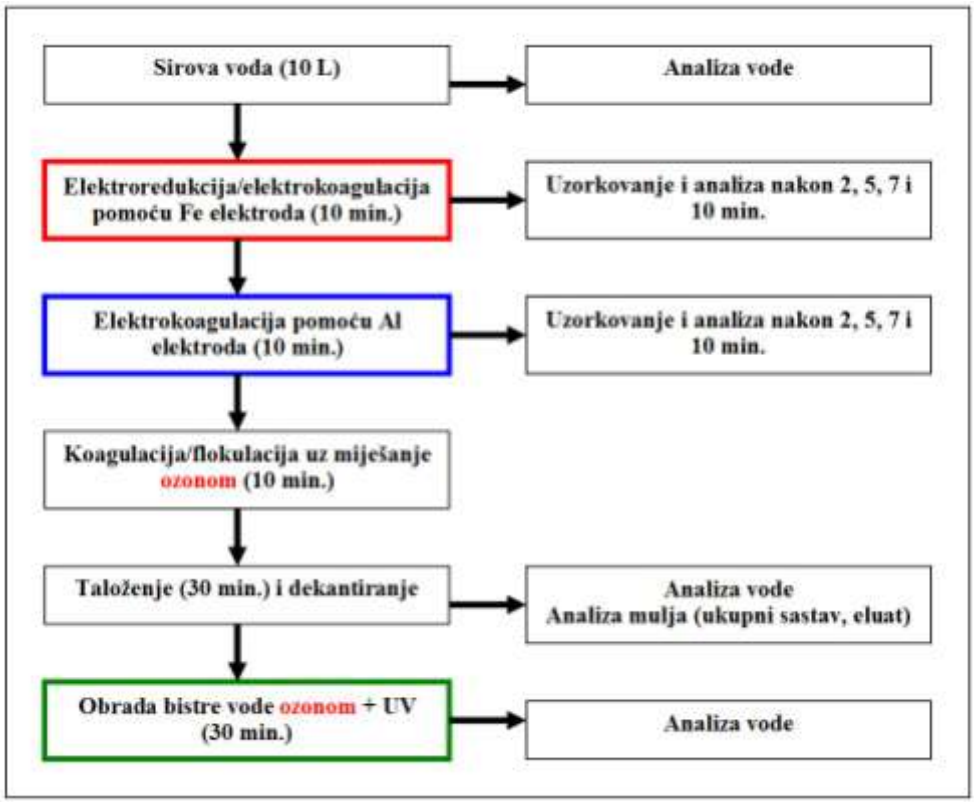
Primjer radnih parametara procesa pripreme pitke vode kombinacijom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa dan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1 Primjer radnih parametara procesa

FAZA OBRADE	Parametar	Brojčana vrijednost	Jedinica
Volumen ulazne vode u obradi	V = 0,010 m^3		
Volumen reaktorske posude	V = 0,015 m^3		
I. stupanj obrade **Reaktor R1**	Površina P1	0,1875	m^2
	Razmak d_1	10	mm
	Vrijeme T1	10	min
	Napon U1	15	V
	Struja I1	6	A
II. stupanj obrade **Reaktor R2 + Q2**	Površina P2	0,1875	m^2
	Razmak d_2	10	mm
	Vrijeme T2	10	min
	Napon U2	15	V
	Struja I2	6	A
	Protok ozona Q2	2,5	mL/min
Volumen taložne posude	V = 0,015 m^3		
	Vrijeme T_t	30	min
Volumen posude za ozoniranje i UV obradu	V = 0,015 m^3		
III. stupanj obrade **Q3 + UV**	Vrijeme T3	30	min
	Protok ozona Q3	2,5	mL/min
	UV	400	W

3.2.1 **Istočna Slavonija** (Osječko-baranjska županija)

Princip pročišćavanja vode iz bunara u Dardi shematski je prikazan na slici 3.7.



Slika 3.7 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode iz bunara u Dardi

Laboratorijski eksperimenti elektrokemijske obrade izvedeni su u kvadratnoj polietilenskoj posudi. Za svaki eksperiment uzeto je 10 L homogenizirane vode i podvrgnuto elektrokemijskoj obradi željezovim ili aluminijevim elektrodama. Svaki set elektroda sadržavao je šest pravokutnih jedan milimetar debelih ploča (75 x 250 mm) u paralelnom rasporedu, razdvojenih elektroizolatorom. Udaljenost između elektroda bila je d = 10 mm; I = 6 A; U = 15 V. Svaka je parna elektroda bila spojena na pozitivni pol istosmjernog napajanja i predstavljala je žrtvujuću anodu, dok je svaka neparna elektroda bila spojena na negativni pol istosmjernog izvora i služila je kao katoda. Set elektroda od Fe ili Al bio je stavljen na dno reakcijske posude okomito prema dnu. Zbog prisutnosti Cr^{6+} iona, u prvoj je fazi pročišćavanja izvedena elektroredukcija pomoću Fe elektroda. U svrhu optimizacije vremena pročišćavanja, uzorci su bili uzeti nakon 2, 5, 7 i 10 minuta.

Miješanje suspenzije izvršeno je pomoću elektrokemijski generiranog plinovitog vodika koji nastaje redukcijom vode na katodi ili kisika koji nastaje oksidacijom vode na anodi. Na kraju reakcije, Fe elektrode bile su zamijenjene sa setom Al elektroda i nastavljena je elektrokoagulacija u trajanju od 10 minuta (druga faza obrade). Uzorci su uzeti nakon 2, 5, 7 i 10 minuta. Na kraju reakcije, set Al elektroda bio je uklonjen iz posude, a suspenzija elektrokemijski generiranih flokula i vode lagano je miješana strujanjem ozona upumpavanim u reakcijsku posudu sa stalnim stupnjem protjecanja od 2,5 mL/min.

Doziranje ozona u vodi postignuto je kroz difuzor postavljen na dnu reakcijske posude. Suspenzija je ozonirana 10 minuta s ciljem oksidacije viška Fe^{2+} u stabilniji Fe^{3+}, potpunog uklanjanja teških metala i arsena te djelomičnog uklanjanja organske tvari postupkom flokulacije. Vrijeme taloženja iznosilo je 30 minuta.

Nakon taloženja flokula, pročišćena je voda dekantirana, analizirana i izložena istodobnom djelovanju ozona i UV zračenja (treća faza obrade) u trajanju od 30 minuta s ciljem potpunog uklanjanja organskog opterećenja i amonijaka.

Cijeli postupak pročišćavanja ponovljen je pet puta i rezultati (učinkovitost uklanjanja za svaki parametar) su izraženi kao srednja vrijednost dobivena od ovih pet eksperimenata.

3.2.2 Arizona

Uzorci vode za piće uzeti sa šest izvora u rudarskom području grada Camerona/Tube prikazani su na slici 3.8. Laboratorijski eksperimenti elektrokemijske obrade izvedeni su u kvadratnoj polietilenskoj posudi.

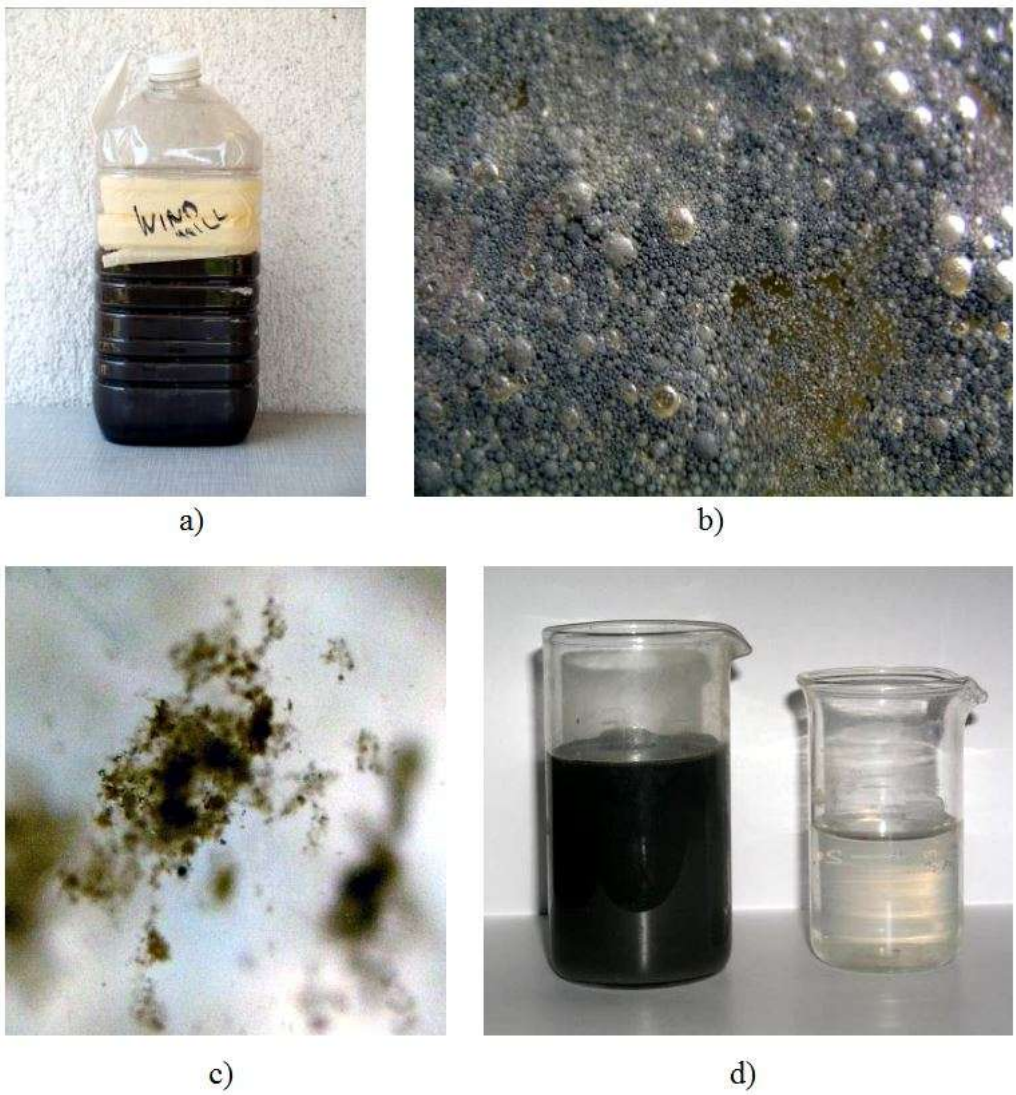
Različite faze pročišćavanja vode za piće prikazane su na slikama od 3.9 do 3.14. U svih šest uzoraka primjena elektrokemijske obrade rezultirala je značajnim

poboljšanjem kvalitete izlazne vode koja je karakterizirana niskim vrijednostima boje i mutnoće te koncentracija teških metala i arsena.

Princip pročišćavanja voda iz Arizone shematski je prikazan na slici 3.15. Za svaki eksperiment uzeta je 1 litra vode. Uzorci su tretirani željezovim elektrodama u trajanju od 5 minuta u slučaju uzoraka Water Hole, Water Wall i Wind Mill te 2 minute u slučaju uzoraka Paddock Well, Willy Spring i Badger Spring, nakon čega je slijedila elektrokoagulacija aluminijevim elektrodama koja je trajala 5 minuta (svi uzorci).

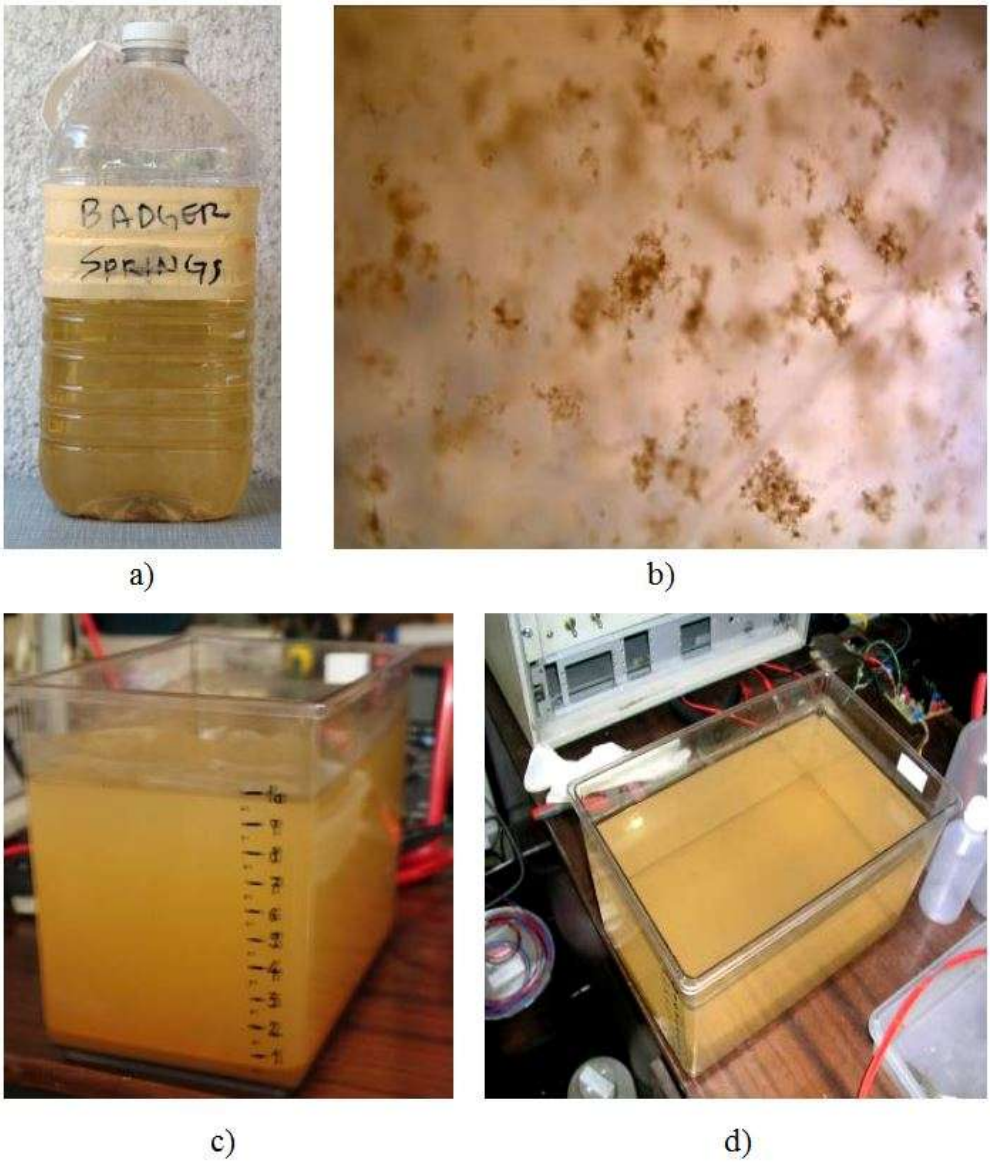


Slika 3.8 Uzorci vode za piće uzeti sa šest izvora u rudarskom području grada Camerona/Tube



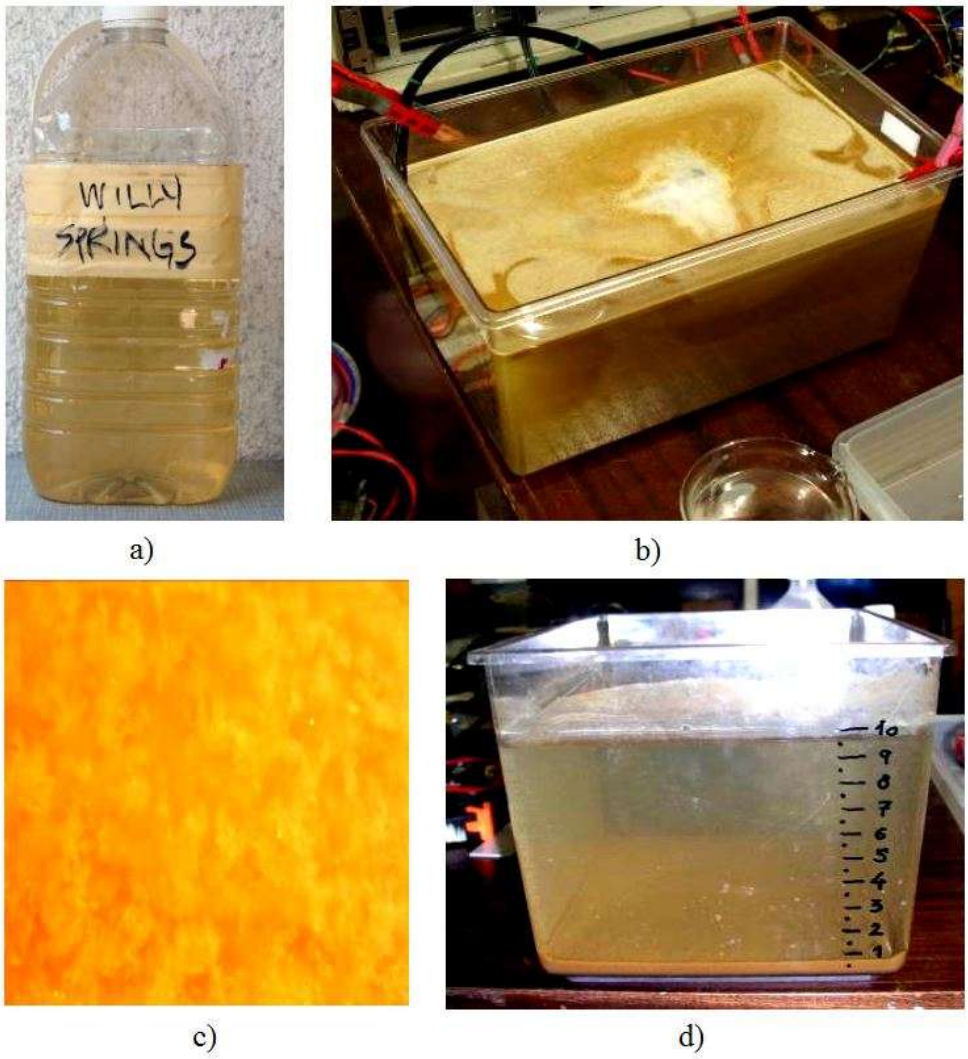
Slika 3.9 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Wind Mill (Tank 3T-538) s područja napuštenih rudnika urana Camerona/Tube (Arizona)

a) Polazni uzorak neobrađene vode.
b) Mjehurići plina (H_2, O_2) proizvedeni reakcijom oksidacije/redukcije na putu do površine miješaju suspenziju u kontaktu sa onečišćenjem i koagulantom oslobođenim iz žrtvujućih anodnih elektroda.
c) Sudari čestica mikroflokula uzrokuju povezivanje i formiranje većih vidljivih makroflokula. Povećanje flokula nastavlja se daljnjim sudaranjem kao i interakcijom sa onečišćenjem iz obrađivane vode.
d) Originalni polazni i pročišćeni uzorak vode.



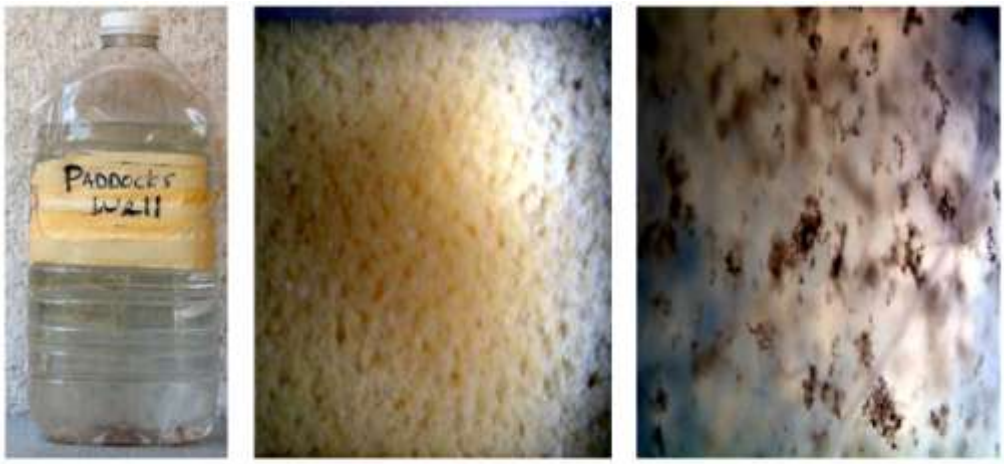
Slika 3.10 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Badger Spring s područja napuštenih rudnika urana kod grada Camerona/Tube (Arizona)

a) Polazni uzorak neobrađene vode.
b) Formiranje makroflokula tijekom obrade.
c) Faza flokulacije.
d) Pročišćena voda iznad istaloženog otpadnog mulja.



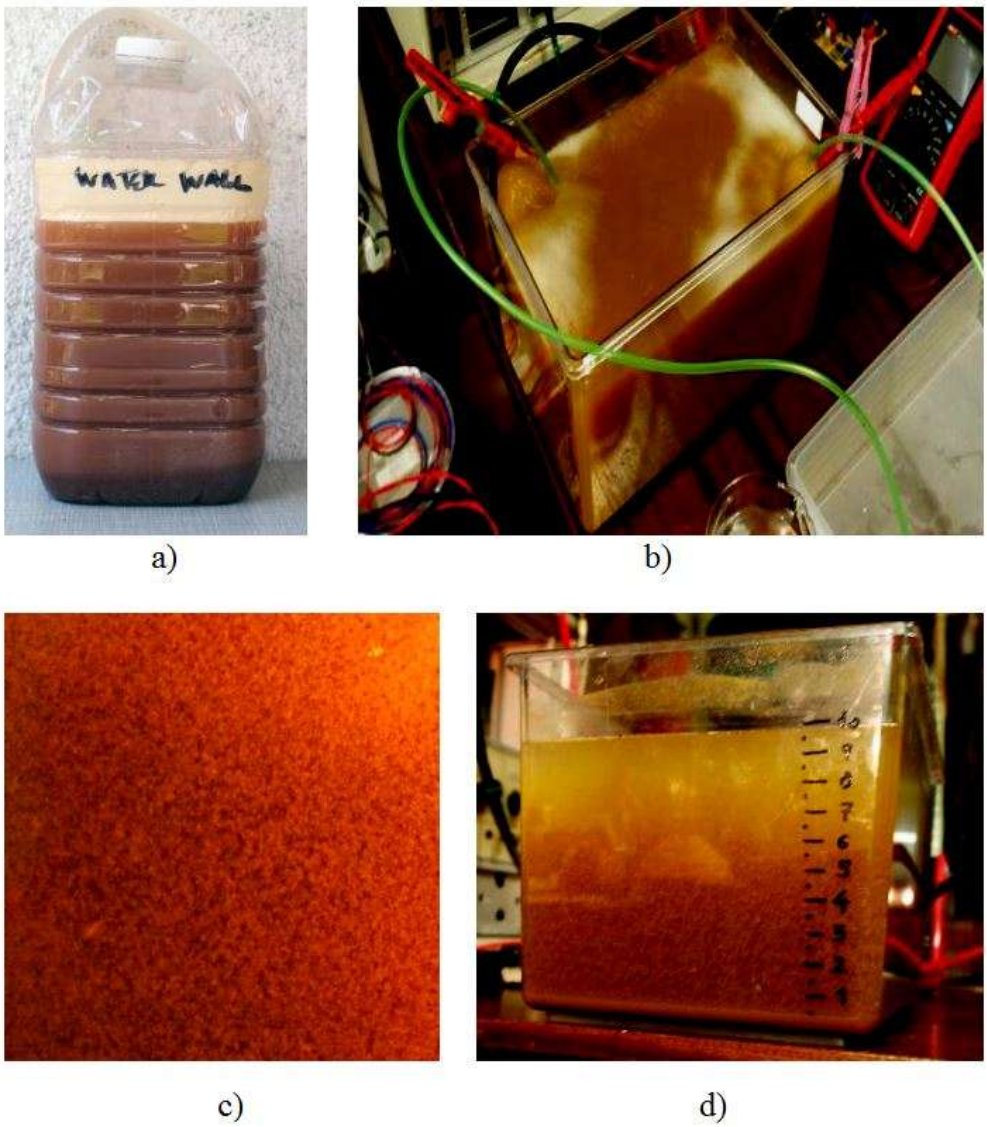
Slika 3.11 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Willy Spring s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona)

a) Polazni uzorak neobrađene vode.
b) Elektrokagulacija/elektrooksidacija u reaktorskoj posudi.
c) Formirane makroflokule tijekom faze flokulacije.
d) Taloženje makroflokula na dno posude.



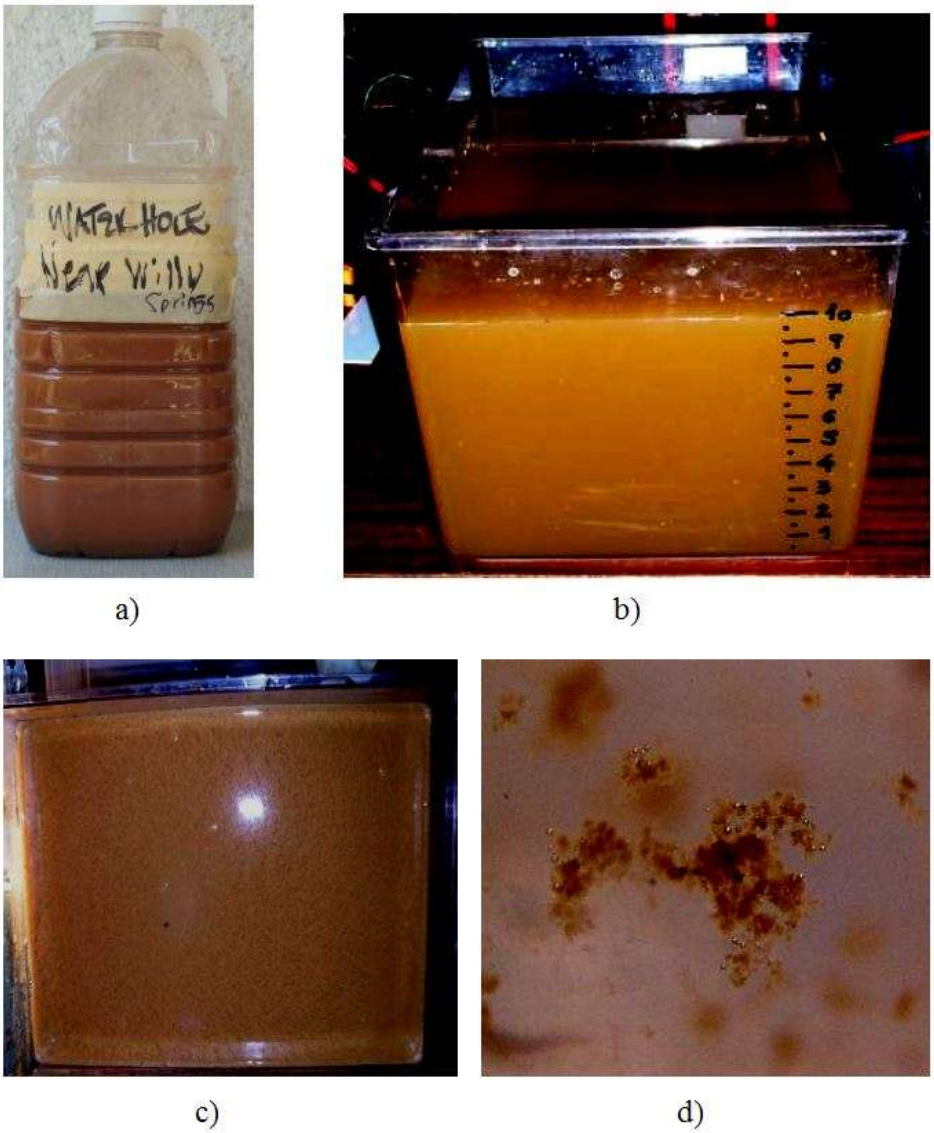
Slika 3.12 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Paddock Well s područja napuštenih rudnika urana grada Cameron/Tube (Arizona)

a) Polazni uzorak neobrađene vode.
b) Formirane flokule tijekom faze flokulacije.
c) Formirane makroflokule se talože na dno posude.



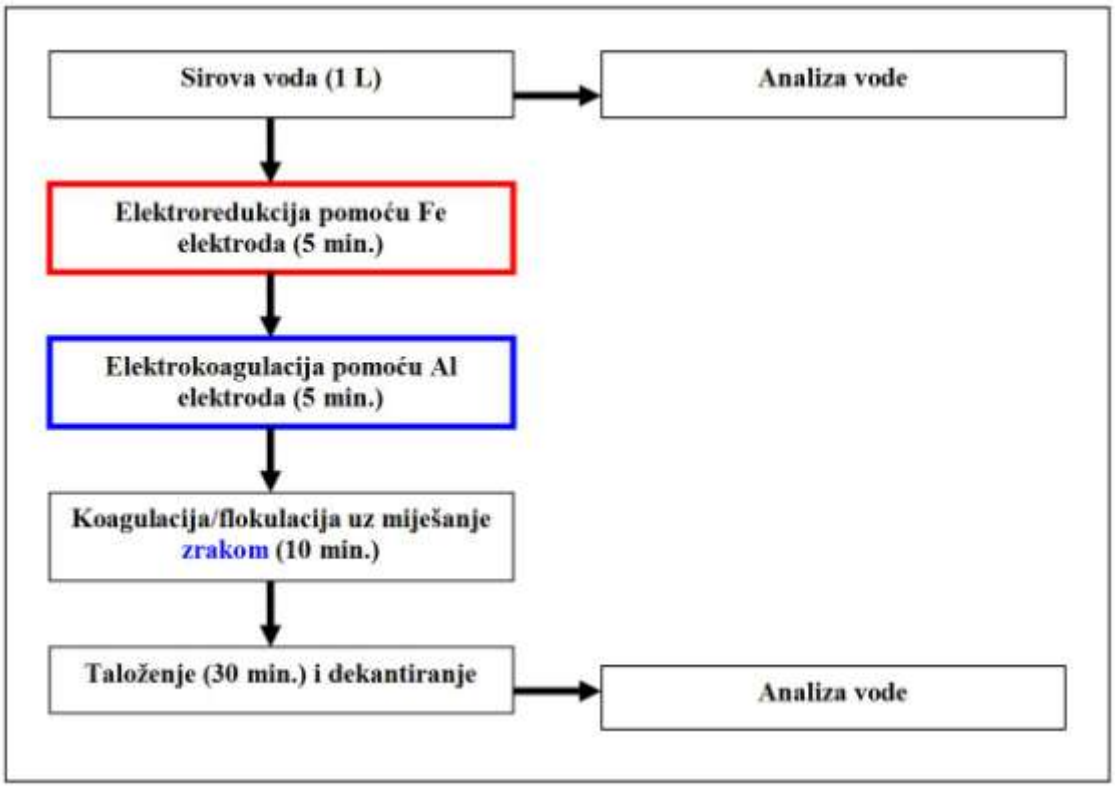
Slika 3.13 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Water Wall s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona)

a) Polazni uzorak neobrađene vode.
b) Elektrokagulacija/elektrooksidacija u reaktorskoj posudi.
c) Formirane flokule tijekom faze flokulacije.
d) Taloženje makroflokula na dno posude.



Slika 3.14 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Water Hole s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona)

a) Polazni uzorak neobrađene vode.
b) Elektrokoagulacija/elektrooksidacija unutar reaktorske posude.
c) Faza flokulacije.
d) Formirana nakupina makroflokula.



Slika 3.15 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemnih voda iz Arizone

Miješanje suspenzije izvedeno je elektrokemijski generiranim plinovima te komprimiranim zrakom. Nakon elektrokemijske obrade slijedi 10-minutno miješanje komprimiranim zrakom postupkom koagulacije/flokulacije pomoću elektrokemijski generiranog željeza i aluminija s ciljem završnog uklanjanja nečistoća. Radni parametri bili su: ukupna površina žrtvujućih anoda 160 mm^2; I = 6 A ; U = 15 V. Vrijeme taloženja iznosilo je 30 minuta.

Svaki eksperiment ponovljen je tri puta, a rezultati su izraženi kao srednja vrijednost navedena tri eksperimenta.

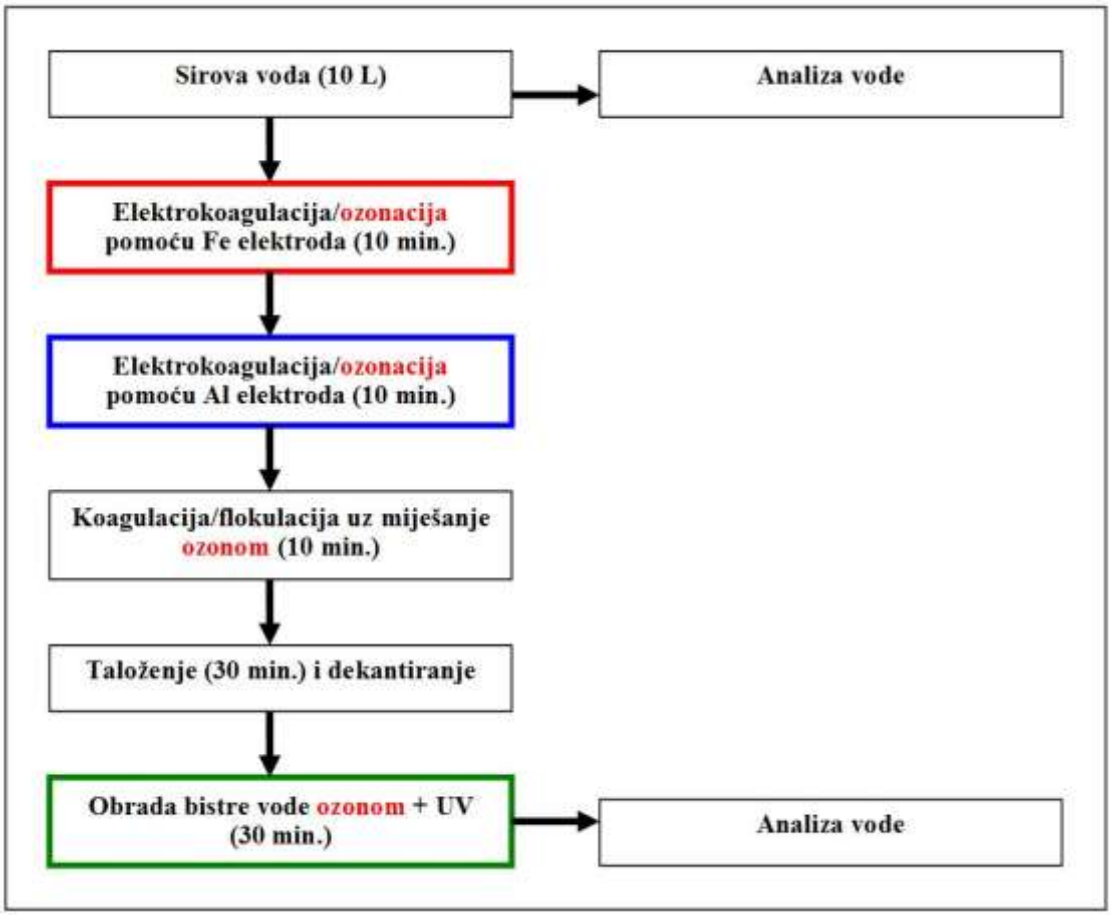
3.2.3 Vojvodina

Laboratorijski eksperimenti elektrokemijske obrade voda iz Zrenjanina i Temerina[113] izvedeni su u kvadratnoj polietilenskoj posudi. Za svaki je eksperiment uzeto 10 L homogenizirane vode i podvrgnuto elektrokemijskoj obradi željezovim ili aluminijevim elektrodama.

Princip pročišćavanja podzemne vode iz Zrenjanina shematski je prikazan na slici 3.16. Svaki set elektroda sadržavao je šest pravokutnih jedan milimetar debelih ploča (75 x 250 mm) u paralelnom rasporedu, razdvojenih elektroizolatorom. Udaljenost između elektroda bila je 10 mm; I = 15 A; U = 6 V. Svaka parna elektroda bila je spojena prema pozitivnom polu istosmjernog napajanja i predstavljala je žrtvujuću anodu, dok su neparne elektrode bile spojene na negativni pol istosmjernog napajanja i služile su kao katode.

Set elektroda od Fe i Al bio je stavljen na dno reakcijske posude okomito prema dnu. U slučaju vode iz Zrenjanina elektrokoagulacija sa Fe setom elektroda bila je kombinirana s obradom ozonom koji je upumpavan u reakcijsku posudu s konstantnim protokom od 2,5 mL/min. Doziranje ozona u vodu odvijalo se preko difuzora stavljenog na dno reakcijske posude. Ovaj korak trajao je 10 minuta.

Miješanje suspenzije izvedeno je ozonom, kao i vodikom te drugim elektrokemijski generiranim plinovima proizvedenima procesima redukcije/oksidacije sastojaka u vodi. Na kraju reakcije Fe elektrode zamijenjene su setom Al elektroda i nastavljena je elektrokoagulacija/ozonacija tijekom dodatnih 10 minuta (druga faza obrade).



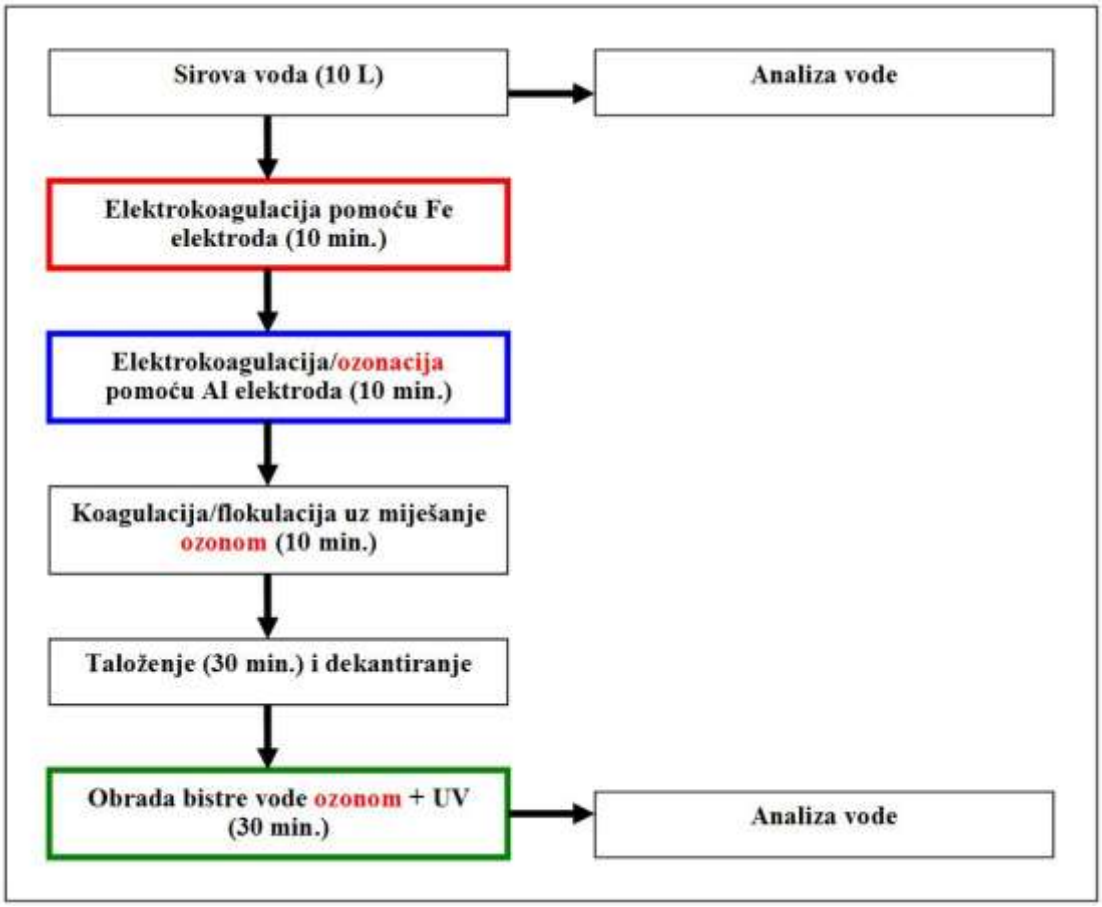
Slika 3.16 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode iz Zrenjanina

Po isteku reakcijskog vremena set Al elektroda bio je uklonjen iz posude, a suspenzija elektrokemijski generiranih flokula i vode lagano je miješana strujanjem ozona upumpavanim u reakcijsku posudu sa stalnim dotokom od 2,5 mL/min.

Suspenzija je ozonirana 10 minuta kako bi se oksidirao višak Fe^{2+} u stabilniji Fe^{3+} i kako bi se potpuno uklonili teški metali i arsen te djelomično organska tvar postupkom flokulacije. Vrijeme slijeganja iznosilo je 30 minuta.

Nakon slijeganja, pročišćena je voda dekantirana, analizirana i izložena istodobnom djelovanju ozona i UV zračenja (treća faza obrade) koja je trajala 30 minuta s ciljem potpunog uklanjanja organskog opterećenja i amonijaka.

Shematski prikaz pročišćavanja podzemne vode iz Temerina prikazan je na slici 3.17.



Slika 3.17 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode iz Temerina

U slučaju vode iz Temerina (Slika 3.17) koja je sadržavala nitrate, nitrite i Cr^{6+}, set elektroda od Fe i Al bio je stavljen na dno reakcijske posude okomito prema dnu. Za razliku od obrade vode iz Zrenjanina, nije bilo istodobne ozonacije tijekom obrade sa željezovim elektrodama. Distribucija mjehurića ozona kroz vodu postignuta je preko difuzora stavljenog na dno reakcijske posude. Ovaj korak trajao je 10 minuta. Daljnja procedura obrade bila je ista kao u slučaju vode iz Zrenjanina.

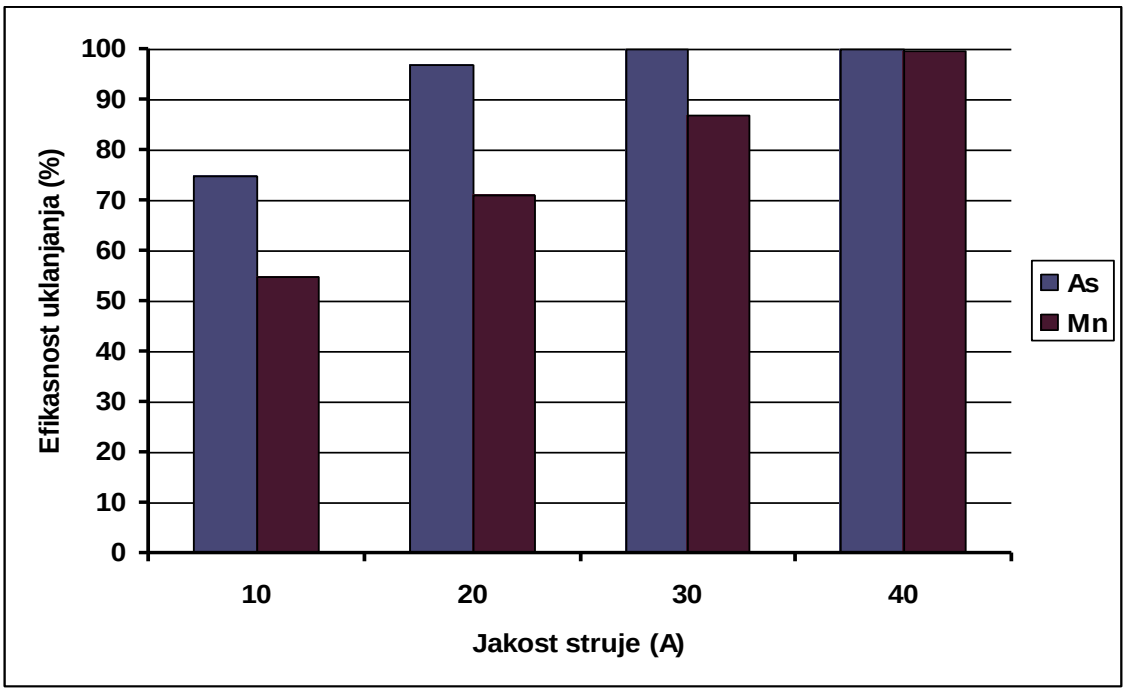
Cijeli postupak pročišćavanja za oba bunara ponovljen je pet puta i rezultati (učinkovitost uklanjanja za svaki parametar) su izraženi kao srednja vrijednost dobivena u ovih pet eksperimenata.

3.2.4 Istočna Slavonija (Vukovarsko-srijemska županija)

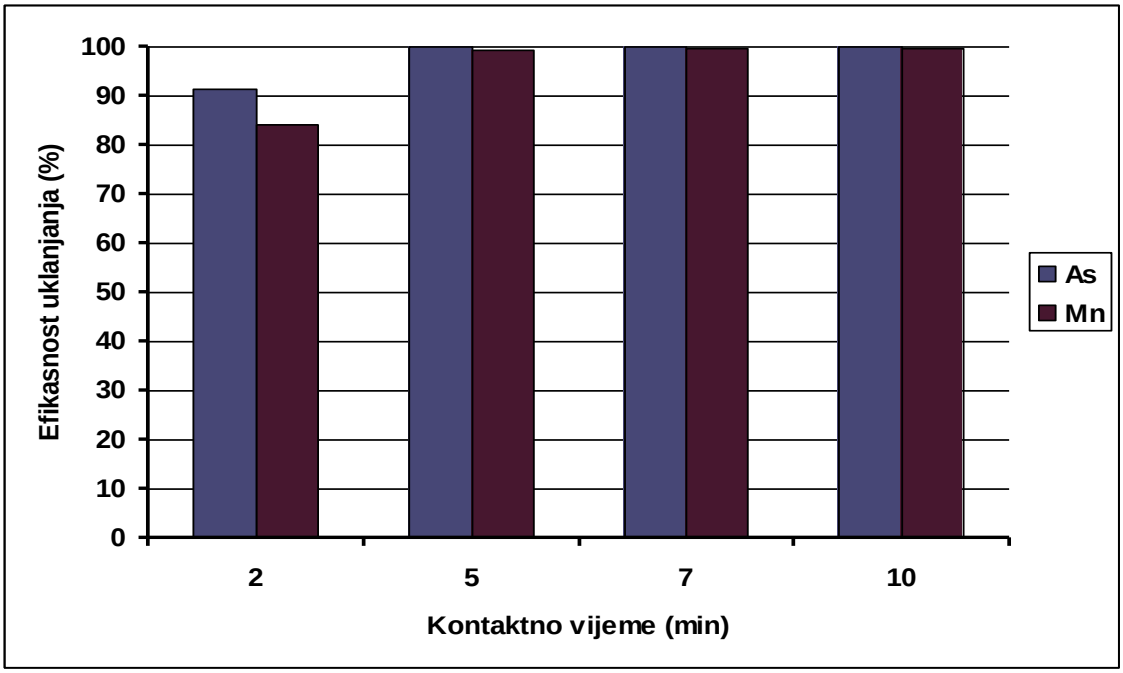
Optimizacija i kalibracija željezovih elektroda

Za optimizaciju uklanjanja arsena korištena je voda iz bunara Vrbanje koja je najopterećenija arsenom, dok je za optimizaciju uklanjanja mangana i organske tvari korištena voda iz bunara Andrijaševaca. Ispitano je kontaktno vrijeme (2, 5, 7 min.) za pojedini set elektroda, jakost struje (10 A, 20 A, 30 A) te razmak elektroda (5 mm, 7 mm i 10 mm).

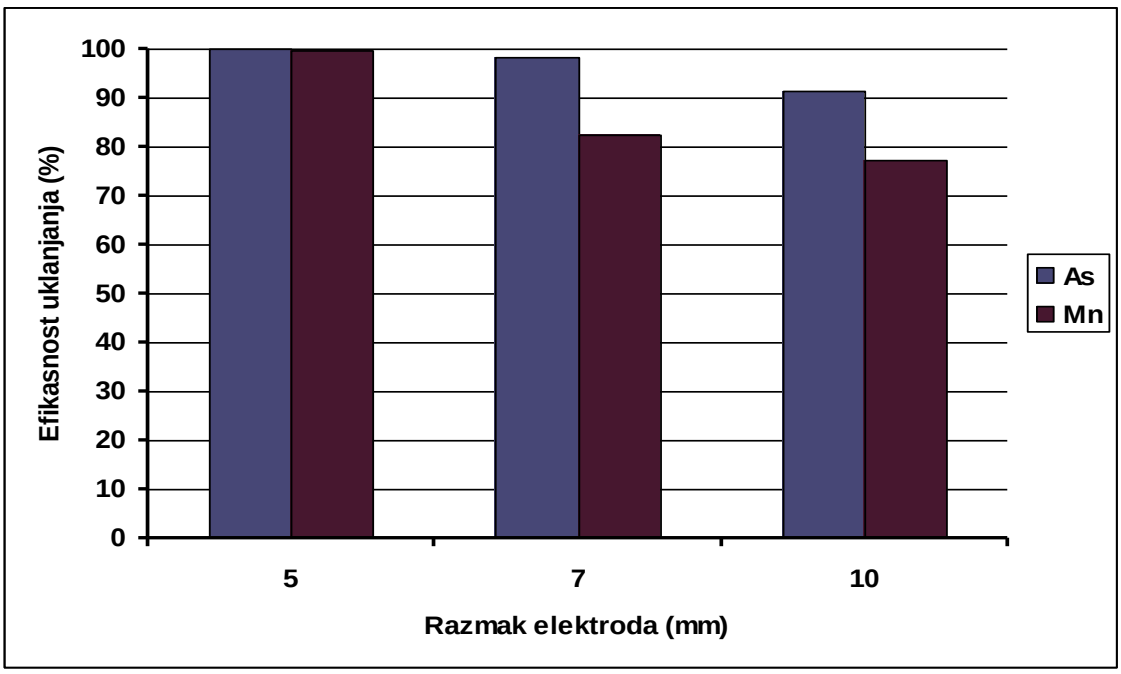
Kalibracija je obavljena za set željezovih elektroda jer imaju najveći utjecaj na uklanjanje arsena i mangana te, također, imaju veću efikasnost od aluminijevih. Rezultati kalibracije prikazani su na slikama od 3.18 do 3.20.



Slika 3.18 Efikasnost uklanjanja arsena i mangana ovisno o jakosti struje (za kontaktno vrijeme od 5 minuta; napon 12 V; 10 željezovih elektroda međusobnog razmaka 5 mm, svaka površine 75 mm^2)



Slika 3.19 Efikasnost uklanjanja arsena i mangana ovisno o kontaktnom vremenu (za jakost struje 40 A; napon 12 V; 10 željezovih elektroda međusobnog razmaka 5 mm, svaka površine 75 mm^2)



Slika 3.20 Efikasnost uklanjanja arsena i mangana u ovisnosti o razmaku elektroda (za jakost struje 40 A; napon 12 V; kontaktno vrijeme 10 minuta; 10 željezovih elektroda, svaka površine 75 mm^2)

Sukladno rezultatima kalibracije u daljnjim eksperimentima korišteno je kontaktno vrijeme od 5 minuta za željezovu elektrodu, jakost struje 40 A, napon 12 V, razmak između elektroda 5 mm. U slučaju aluminijeve elektrode kontaktno je vrijeme iznosilo 7 minuta zbog njene slabije efikasnosti u odnosu na željezovu elektrodu, a svi ostali parametri bili su isti.

Nakon elektroredukcije/elektrokoagulacije pomoću željezovog seta elektroda te elektrokoagulacije pomoću aluminijevog seta elektroda, uz istodobno ozoniranje, slijedila je faza laganog miješanja ozonom u trajanju od 15 minuta te taloženje u trajanju od 30 minuta.

Bistra je voda zatim dekantirana i podvrgnuta naprednim oksidacijskim procesima (10 minuta) pri kojima nastaju reaktivni oksidativni produkti djelovanjem UV zračenja, ozona i ultrazvuka.

Nastajanje slobodnih radikala u reakcijama ozona i UV zračenja može se prikazati sljedećim nizom reakcija:

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2\,,\ h\nu < 310\ nm \qquad (3.1)$$

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + {}^{\cdot}OH + O_2 \qquad (3.2)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,{}^{\cdot}OH \qquad (3.3)$$

U ravnoteži:

$$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO_2^{\cdot} \qquad (3.4)$$

$${}^{\cdot}OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2^{\cdot} \qquad (3.5)$$

$${}^{\cdot}OH + H_2O_2 \rightarrow O_2^{\cdot} + H_2O + H^+ \qquad (3.6)$$

$${}^{\cdot}OH + O_2^{\cdot} \rightarrow OH^- + O_2 \qquad (3.7)$$

$${}^{\cdot}OH + {}^{\cdot}OH \rightarrow H_2O + O^{\cdot} \qquad (3.8)$$

$$O_3 + O_2^{\cdot} \rightarrow O_3^{\cdot} + O_2 \qquad (3.9)$$

$$O_3^{\cdot} + H_2O \rightarrow {}^{\cdot}OH + OH^- + O_2 \qquad (3.10)$$

$$O_3 + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2^{\cdot} + {}^{\cdot}OH + O_2 \qquad (3.11)$$

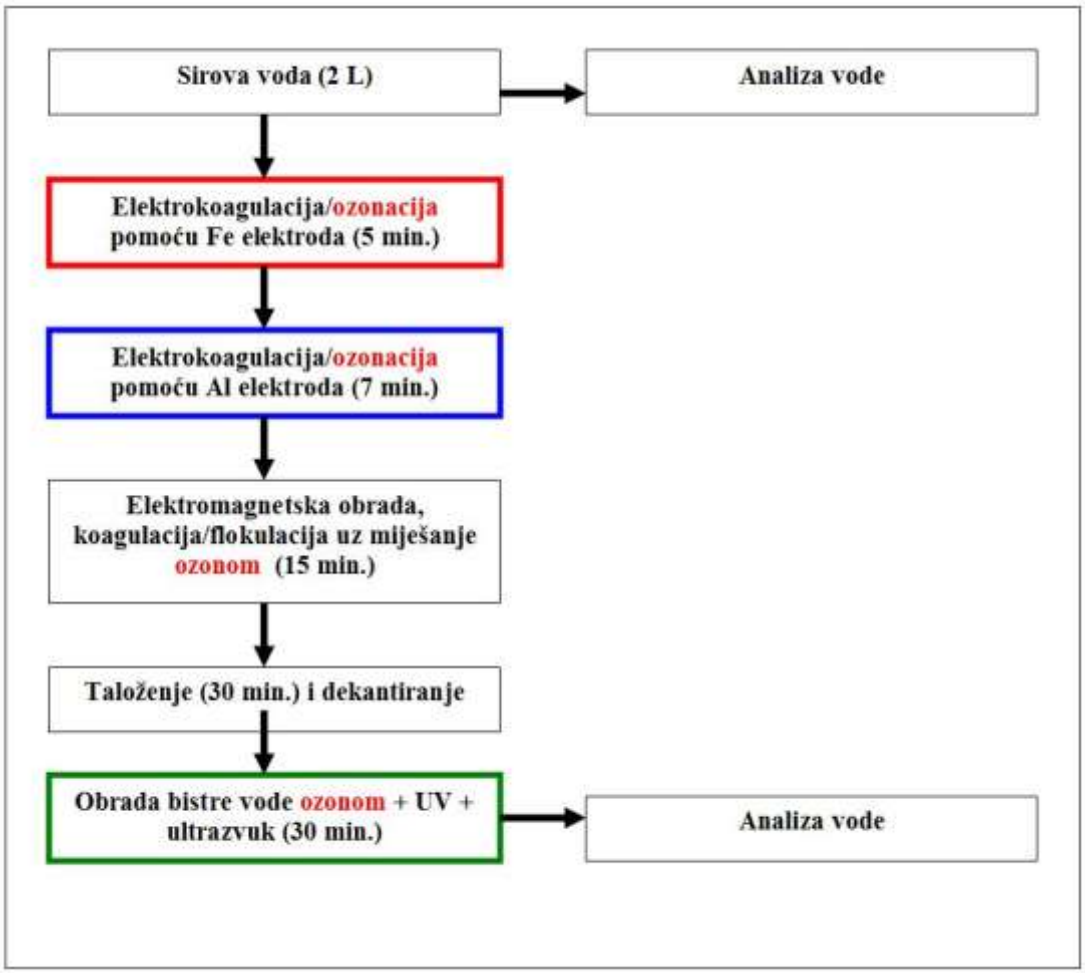
$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^- \qquad (3.12)$$

U suvišku H_2O_2:

$$\cdot OH + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (3.13)$$

Mehanizam razaranja polutanata posredstvom ultrazvuka temelji se na stvaranju slobodnih radikala u kavitacijskim mjehurićima koji reagiraju s polutantima prisutnim u vodi. Ultrazvučno djelovanje na tekućinu izaziva vrlo dinamične kompresije i relaksacije medija. Kavitacije se javljaju pri određenom intenzitetnom pragu kada nastaju mjehurići plina i kolabiraju u milisekundama, pri čemu se stvara jaka hidromehanička sila i visoka temperatura u mjehurićima te njihovoj neposrednoj okolini pri čemu dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih slobodnih radikala. Unutar kavitacijskih mjehurića nalaze se i piroliziraju hidrofobne i hlapive tvari, a u njihovoj vrućoj okolini odvija se termalna destrukcija hidrofilnih tvari.

Princip pročišćavanja voda iz Vukovarsko-srijemske županije shematski je prikazan na slici 3.21. Prije svakog ciklusa pročišćavanja uzorak vode prethodno je homogeniziran 10 minuta. Za svaki ciklus obrade uzeto je 2 L vode. Voda namijenjena obradi upumpava se u reakcijsku posudu gdje se obavlja istodobno ozoniranje i elektrokemijska obrada primjenom željezova, a zatim aluminijeva elektrokemijskog seta elektroda. Nakon završene elektrokemijske obrade u kombinaciji s ozoniranjem, slijedi faza elektromagnetske obrade te flokulacija i taloženje u svrhu razdvajanja tekuće (pročišćene vode) od krute faze (otpadnog mulja). Pročišćena se voda podvrgava naprednim oksidacijskim procesima istodobnim djelovanjem ozona, UV zračenja i ultrazvuka.



Slika 3.21 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode uzete iz bunara u Andrijaševcima, Antinu, Komletincima i Vrbanji

3.3 Testovi pročišćavanja voda na pilot-postrojenju

Kako bi se potvrdila primjenjivost metode u stvarnim realnim uvjetima, drugi je set eksperimenata proveden na pokusnom postrojenju (Slika 3.22) kapaciteta od 1 m^3/dan.

Volumen od 70 litara sirove vode iz Vojvodine upumpan je u reakcijsku posudu volumena 100 litara i tretiran elektrokoagulacijom 7 minuta setom željezovih elektroda (24 komada dva milimetara debelih elektroda dimenzija 20 x 50 cm, udaljenosti između elektroda od 5 mm; I = 65 A; U=12 V; pet minuta bez ozonacije i 2 minute s istodobnom

ozonacijom), nakon čega slijedi obrada aluminijevim elektrodama (24 komada dva milimetara debelih elektroda dimenzija 20 x 50 cm, udaljenosti između elektroda od 5 mm; *I*=65 A; *U*=12 V) tijekom dodatnih 10 minuta i istodobnom obradom ozonom proizvedenom u generatoru ozona modela *OzoneMax* 1668 (500 mg/h) te koagulacijom/flokulacijom/ozonacijom sljedećih 10 minuta i pumpanjem preko elektromagneta u taložnik. Vrijeme taloženja iznosilo je 30 minuta.

Elektromagnetska obrada primijenjena je u svrhu višestrukog ubrzanja taloženja mulja. Pročišćena voda prepumpana je u zasebni spremnik i podvrgnuta naprednim oksidacijskim procesima istodobnim djelovanjem ozona i UV zračenja tijekom 30 minuta.



Slika 3.22 Pilot-postrojenje za obradu pitke vode kombinacijom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa

3.4 Priprema i analiza uzoraka

3.4.1 Priprema tekućih uzoraka za analizu teških metala

Volumen od 1000 mL neobrađene vode podvrgnut je digestiji s ciljem razaranja organo-metalnih kompleksa, kao i oksi-hidroksida željeza i mangana. U tu svrhu korištena je koncentrirana dušična kiselina uz zagrijavanje na vrućoj ploči do 80 ^{0}C. Nakon ponovljene obrade, nastali bijeli talog podvrgnut je završnoj obradi koncentriranom solnom kiselinom. Nakon potpune digestije uzorak je razrijeđen redestiliranom vodom na početni volumen uzorka od 1000 mL.

Za analizu je uzeto od 0,1 do 10 mL neobrađene vode (ovisno o ulaznom opterećenju), dok je za analizu pročišćene vode i eluata uzeto 100 mL uzorka. Za analizu Cr^{6+}, Fe, Ni, Cu, Zn i Mo, pH otopine podešen je na 3, dok je za analizu arsena pH podešen na 0,1 dodatkom dušične kiseline i amonijaka. Uzorku je dodano 2 mL 1 % svježe pripremljene otopine amonij-pirolidin ditiokarbamata (APDC). Suspenzija je dobro promiješana i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi 20 minuta kako bi se dovršio proces kompleksiranja. Dobiveni je talog profiltriran kroz *Millipore* (0,45 mm) filtar. Tako priređeni uzorci (tanke mete) osušeni su na zraku, zaštićeni *Mylar* folijom te analizirani.

3.4.2 Priprema krutih uzoraka za analizu teških metala

Otpadni je mulj osušen do konstantne mase na 105 ^{0}C te zdrobljen u tarioniku. Uzeto je pet replika svakog osušenog uzorka koji je pripremljen za analizu na sljedeći način: 4 grama svakog usitnjenog uzorka (veličine čestica < 0,071 mm) sprešano je u pelete promjera 20 mm bez korištenja vezivnog materijala (15 tona pritiska tijekom 30 sekundi).

3.4.3 Priprema eluata otpadnog mulja

Vodeni eluat pripremljen je u skladu s DIN38414-S4 standardom razvijenim primarno za određivanje izluživanja metala iz otpadnih muljeva i sedimenata, a simulira kratkotrajno otpuštanje štetnih kemikalija iz tla. 100 grama praškastog uzorka mulja pomiješano je s 1000 mL redestilirane vode i inkubirano na tresilici (3 rpm) na 24 sata. Dobiveni eluat odijeljen je filtracijom od čvrste faze. Koncentracije elemenata u eluatu, nakon odgovarajuće prekoncentracije s APDC reagensom, određene su metodom fluorescencije X-zraka (*X-ray fluorescence*, XRF).

3.4.4 Analiza teških metala u tekućim uzorcima

Dobivene tanke mete (uzorci vode i eluata) analizirane su metodom fluorescencije X-zraka. Mete su pobuđene na emisiju karakterističnog X-zračenja pomoću rendgenske cijevi s Mo anodom (‘‘*Oxford instruments*’’). Uvjeti mjerenja bili su: napon od 40 kV; struja od 900 mA. Registracija X-zraka koje nastaju kao posljedica emisije karakterističnog X-zračenja iz uzorka vršena je Si “*drift*” detektorom modela SXD15C-150-500 proizvođača *Canberra* (Meriden, SAD). Aktivna površina detektora iznosila je 15 mm^2, debljina 0,5 mm s 13 μm debelim Be prozorom i rezolucijom od 145 eV na 5,9 keV (^{55}Fe). Hlađenje je bilo termoelektričko (peltier). Za skupljanje spektra korišten je softver *Genie* 2000 proizvođača Canberra. Vrijeme snimanja iznosilo je 20000 sekundi.

Za kalibraciju sustava te za kontrolu rezultata mjerenja tankih meta korištene su standardne monoelementalne otopine proizvođača Merck. Raspon koncentracija za pojedini element dobiven je razrjeđivanjem osnovnih certificiranih otopina koncentracije 1000 *ppm*. Uzorci certificiranih otopina u rasponu koncentracija od 10 do 200 mg/L priređeni su za analizu korištenjem istog prekoncentracijskog postupka primijenjenog za prekoncentraciju tekućih uzoraka te su mjereni pri istim uvjetima kao i ispitivani uzorci (Tablica 3.2).

Tablica 3.2 Certificirane i izmjerene koncentracije elemenata (srednja vrijednost od 10 uzastopnih mjerenja) pripremljene kao za tanke mete korištenjem standardne Merck otopine

Element (μg/L)	**Merck certificirana otopina**	
	Certificirano	**Izmjereno**
V	100	101 ± 1
Cr	100	102 ± 2
Fe	100	99 ± 1
Co	100	99 ± 2
Ni	100	101 ± 1
Cu	100	98 ± 2
Zn	100	99 ± 1
As	100	98 ± 2
Pb	100	99 ± 1

3.4.5 Analiza otpadnog mulja

Debele mete analizirane su metodom fluorescencije X-zraka korištenjem istoga instrumentalnog sustava i istoga programskog paketa kao i u slučaju analize tekućih uzoraka. Vrijeme snimanja iznosilo je 2000 sekundi. Za kontrolu kvalitete mjerenja korišten je certificirani referentni materijal NIST SRM 2782, *Industrial Sludge*. Certificirane i mjerene vrijednosti elemenata u navedenom SRM-u prikazane su u tablici 3.3.

Tablica 3.3 Certificirane i izmjerene vrijednosti elemenata u certificiranom referentnom materijalu NIST SRM 2782

Element	Certificirano	Izmjereno
Mg (%)	0,26 ± 0,02	0,292 ± 0,04
P (%)	0,50 ± 0,06	0,542 ± 0,03
S (%)	0,2	0,19 ± 0,02
K (%)	0,32 ± 0,01	0,30 ± 0,01
Ca (%)	0,67 ± 0,06	0,66 ± 0,003
Ti (*ppm*)	880 ± 90	830 ± 10
V (*ppm*)	80 ± 10	70 ± 10
Cr (*ppm*)	109 ± 6,0	99 ± 2
Mn (*ppm*)	300	293 ± 5
Fe (%)	26,9 ± 0,7	27,133 ± 0,006
Co (*ppm*)	66,3 ± 4,8	68,1 ± 0,3
Ni (*ppm*)	154,1 ± 3,1	140 ± 20
Cu (*ppm*)	2594 ± 52	2660 ± 10
Zn (*ppm*)	1254 ± 196	1292 ± 7
Hg (*ppm*)	1,10 ± 0,19	1,4 ± 0,3
Pb (*ppm*)	574 ± 11	598 ± 10

3.4.6 Radiometrijska analiza

Plastične boce volumena 250 cm^3 bile su napunjene sa 125 cm^3 uzorka. Bile su čvrsto zatvorene i uskladištene najmanje tri tjedna kako bi se omogućilo nakupljanje plina ^{222}Rn od radioaktivnog raspada urana. Nakon tog perioda, uzorci su podvrgnuti analizi gama spektrometrijom pomoću HPGe poluvodičkog detektora s 25,3 % relativne učinkovitosti uz višekanalni analizator s 8192 kanala (*Canberra Industries*). Rezolucija

detektora bila je 1,75 keV na 1332,5 keV (^{60}Co). Spektar se prikupljao 140000 sekundi i analiziran je programom *Genie* 2000 (*Canberra Industries*) [93]-[97].

Koncentracija aktivnosti/masena aktivnost ^{40}K određena je preko 1460,75 keV vrha i koncentracije aktivnosti/masena aktivnost ^{137}Cs preko 661,66 keV vrha. Koncentracija aktivnosti/masena aktivnost ^{226}Ra određena je neizravno preko koncentracija aktivnosti/masena aktivnost ^{214}Pb i ^{214}Bi pomoću 295,21 i 351,92 keV vrhova ^{214}Pb i 609,31, 1120,28 i 1764,49 keV vrhova ^{214}Bi. Koncentracija aktivnosti/masena aktivnost ^{226}Ra izračunata je kao srednja vrijednost pet koncentracija aktivnosti/masena aktivnost dobivenih od ^{214}Pb i ^{214}Bi vrhova. Koncentracija aktivnosti/masena aktivnost ^{232}Th određena je neizravno kao srednja vrijednost koncentracija aktivnosti/masena aktivnost dobivenih od 238,63 keV vrha ^{212}Pb i 338,32 te 911,2 i 968,97 keV vrhova ^{228}Ac. Koncentracija aktivnosti/masena aktivnost ^{238}U procijenjena je neizravno kroz koncentraciju aktivnosti/masena aktivnost ^{235}U pomoću omjera aktivnosti A(^{235}U)/A(^{238}U), koji je konstanta u gotovo svim prirodnim uzorcima i iznosi 0,04603 [93], [94] ili 0,04605 [95]. To daje omjer A(^{238}U)/A(^{235}U) od 21,7 [96] ili 21,5 [97]. Koncentracija aktivnosti/masena aktivnost ^{235}U izračunata je pomoću 185,71 keV vrha nakon oduzimanja doprinosa ^{226}Ra čiji se vrh na 186,1 keV preklapa s vrhom ^{235}U.

Energijske i rezolucijske kalibracije provedene su pomoću točkastih izvora ^{109}Cd, ^{137}Cs (*Canberra Industries*) i ^{60}Co (*Amcrsham Buchler GmbH & CoKG*). Kalibracija učinkovitosti provedena je standardnim referentnim materijalom tipa CBSS 2 (*Czech Metrological Institute*), koji ima gustoću od 0,98 ± 0,01 g/cm^3. Kontrola kvalitete provedena je mjerenjem referentnih uzoraka voda (*Environmental Resource Associates*, MRAD-11).

3.4.7 Analiza ostalih parametara

Vodljivost i pH određene su pomoću instrumenta Water quality multiparameter monitor PHT-027 (*Kelilong Electron*, Fuan Fujian, China).

Koncentracije natrija, kalija, kalcija i **magnezija** određene su metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije (*Spectrometar Perkin Elmer* 3110). Za kalibraciju sustava te za kontrolu rezultata mjerenja tankih meta korištene su certificirane monoelementne otopine proizvođača Merck.

Koncentracije bromida i klorida određene su titrimetrijski.

Koncentracije kadmija i žive određene su induktivno spregnutom plazmom-masenom spektrometrijom (ICP-MS). Za kalibraciju sustava te za kontrolu rezultata mjerenja tankih meta korištene su certificirane monoelementne otopine proizvođača Merck.

Boja je određena kolorimetrijski korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD) prema metodi 8025 "*APHA platinum-cobalt standard method*" prilagođenoj prema standardnim metodama za analizu vode i otpadne vode ("*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*"). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina za određivanje boje koncentracije 500 PtCo jedinica (Cole-Parmer, SAD).

Mutnoća je određena prema metodi 8237 "*absorptometric method*" korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina formazina od 4000 NTU jedinica (Cole-Parmer, SAD).

Koncentracija suspendirane tvari određena je gravimetrijski nakon filtracije 100 mL uzorka kroz *Millipore* (0,45 mm) filtar i sušenja do konstantne težine na 105^0C.

Koncentracija sulfata je određena korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD), a prema metodi "*SulfaVer 4*" koja je ekvivalentna USEPA metodi 3754 za otpadne vode. Donja granica detekcije iznosi 4,9 mg/L SO_4^{2-} , a standardna devijacija ± 0.5 mg/L SO_4^{2-}.

Koncentracija mangana je određena korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD), a prema metodi 8149 "*PAN method*". Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 1000 mg/L (Merck, Schuchardt, Germany). Donja granica detekcije iznosi 0,002 mg/L Mn, a standardna devijacija ± 0,013 mg/L Mn.

Koncentracija fluorida je određena prema metodi 10225 "*SPADNS 2 method*" korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina fluorida koncentracije 0,1 mg/L (Cole-Parmer, SAD). Donja granica detekcije iznosi 0,05 mg/L F^-, a standardna devijacija ± 0,035 mg/L.

Koncentracija amonija je određena korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA), a prema metodi 8155 "*Salicylate Method*". Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg/L (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD). Donja granica detekcije iznosi 0,02 mg/L NH_3-N, a standardna devijacija + 0,02 mg/L.

Koncentracija nitrata je određena korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD), a prema metodi 8171 "*Cadmium Reduction Method*". Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg/L (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD). Donja granica detekcije iznosi 0,2 mg/L NO_3 -N, a standardna devijacija + 0,2 mg/L.

Koncentracija nitriti je određena korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD), a prema metodi 8507 "*Diazotization Method*". Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg/L (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD). Donja granica detekcije iznosi 0,005 mg/L NO_2 -N, a standardna devijacija + 0,003 mg/L.

Kemijska potrošnja kisika i koncentracija ukupnog organskog ugljika određene su korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD), a prema metodi 8000 "*Reactor Digestion Method*". Za digestiju uzorka korišten je DRB 200 Reaktor (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD), a digestija je trajala 120 minuta na 150 ^{0}C. Donja granica detekcije iznosi 1 mg/L KPK, a standardna devijacija ± 1 mg/L KPK.

Koncentracija fosfata je određena korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD), a prema metodi 8190 "*Acid Persulfate Digestion Method*". Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg/L (Hach Company, Loveland, Colorado, SAD).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Fizičko-kemijska karakterizacija uzoraka

4.1.1 Karakteristike voda Osječko-baranjske županije

Vrijednosti fizkalno-kemijskih parametara određenih u podzemnoj vodi prije/nakon obrade i granične vrijednosti prema hrvatskim [98] i WHO-ovim [99] propisima prikazane su u tablici 4.1. U usporedbi s vrijednostima izabranih parametara mjerenih u originalnoj (netretiranoj) vodi s graničnim vrijednostima propisanim Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće [98], samo su koncentracije cinka, bakra, arsena, sulfata, fluorida te električna vodljivost bili niži od graničnih. Parametri: boja, mutnoća, koncentracije vanadija, Cr^{6+}, mangana, željeza, nikla, olova, amonijaka, te KPK, prelazili su maksimalno dozvoljene koncentracije za 37,7; 25,5; 4,0; 22,2; 5,4; 10,0; 8,3; 3,7 i 3,7 puta.

Prema smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) [99], mutnoća, koncentracije Cr^{6+}, Mn, Fe, Ni, Pb i amonijaka prešli su maksimalno dozvoljene koncentracije za 20,4; 1,9; 2,8; 5,4; 2,9; 8,3 i 1,2 puta.

Tablica 4.1 Fizikalno-kemijski pokazatelji određeni u podzemnoj vodi prije pročišćavanja zajedno s maksimalno dozvoljenim vrijednostima pokazatelja sukladno propisima RH (MDK_{HR}) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (MDK_{WHO})
EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika

Parametar	Nepročišćena voda	MDK_{HR}	MDK_{WHO}
Boja (mg/PtCo)	754	20	-
Mutnoća (NTU)	102	4	5
pH	7,08	6,5 - 9,5	-
EV (mS/cm)	0,99	2,5	-
UOT (mg/L)	690	-	600
V (µg/L)	20,1	5,0	-
Cr (µg/L)	93,2	50,0	50,0
Mn (µg/L)	1110,4	50,0	400,0
Fe (µg/L)	1621,1	300,0	300,0
Ni (µg/L)	200,7	20,0	70,0
Cu (µg/L)	1483,2	2000,0	2000,0
Zn (µg/L)	290,3	3000,0	3000,0
As (µg/L)	7,4	10,0	10
Pb (µg/L)	82,8	10,0	10
NH_4^+ (mg/L)	1,83	0,5	1,5
F^- (mg/L)	0,37	1,5	1,5
SO_4^{2-}(mg/L)	144	250	250
KPK (mg/L)	16	5	-

4.1.2 Karakteristike voda Arizone

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja određenih u šest izvora nepročišćene vode za piće s područja napuštenih rudnika urana u području Camerona/Tube prikazane su u tablici 4.2, a osnovni statistički parametri u tablici 4.3.

Utvrđena je značajna varijacija između mjesta uzorkovanja. Najniža relativna standardna devijacija (RSD) dobivena je za pH i koncentraciju željeza, dok su najviše

vrijednosti nađene za mutnoću, koncentraciju Cr^{6+}, Mn, Ni, Mo, V i boju. Uzorci uzeti s područja Wind Mill, Water Wall i Water Hole karakterizirani su visokom mutnoćom i bojom, kao i visokim koncentracijama mangana, željeza i nikla te povišenom koncentracijom molibdena.

Preostala tri izvora (Badger Spring, Willy Spring i Paddock Well) također su karakterizirana visokom koncentracijom željeza. Osim navedenoga, nađene su i povišene koncentracije fluorida i vanadija. Značajno viša koncentracija cinka, u odnosu na ostala 4 uzorka, nađena je u uzorcima s lokacija Water Wala i Water Hole. Uzorak s lokacije Water Wall također je karakteriziran visokom koncentracijom Cr^{6+}.

U usporedbi s primarnim i/ili sekundarnim NNEPA standardom kvalitete vode za piće (Tablica 4.4), najviše povećanje u odnosu na granične vrijednosti nađeno je za mutnoću (50000 puta), boju (i do 1796 puta) te koncentraciju mangana (71 put). Sva tri parametara izmjerena su u uzorku s područja Wind Mill. Koncentracija Cr^{6+} je prelazila granične vrijednosti samo u uzorku s područja Water Wall (17,5 puta). Povećanje koncentracije željeza kretalo se od 2 do 7,4 puta, a arsena od 2,1 do 5,2 puta.

U usporedbi s podatcima iz smjernica Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) [99], u uzorku iz izvora Wind Mill (Tablica 4.5), koncentracija mangana je 8,9 puta, a nikla 8 puta prelazila granične vrijednosti, dok je koncentracija molibdena graničnu vrijednost prelazila neznatno (1,1 put). Badger Spring, Willy Spring i Paddock Well karakterizirani su povećanim koncentracijama arsena za 5,2; 3,3 i 2,5 puta, a fluorida 1,4; 1,1 i 1,3 puta.

Najviše povećanje u uzorku s lokacije Water Wall nađeno je za koncentraciju Cr^{6+} (35 puta), nakon čega slijede koncentracija nikla (8 puta), molibdena (6,7 puta) i arsena (2,1 put). U uzorku s lokacije Water Hole najviše prekoračenje nađeno je za koncentraciju nikla (28,7 puta), nakon čega slijede koncentracije mangana (5,7 puta), molibdena (5,3 puta) i arsena (5,1 put).

Koncentracije bakra i molibdena također pozitivno koleriraju sa sulfatima. Jaka, negativna koleracija između koncentracije fluorida i kalcija potvrdila je hipotezu da je prisutnost i koncentracija fluorida u vodi uglavnom kontrolirana količinom otopljenoga kalcija u vodi. Visoka koncentracija kalcija uzrokuje uklanjanje fluorida iz otopine taloženjem u obliku netopljivih spojeva, kao što su fluorit i fluorapatit.

Tablica 4.2 Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja određenih u šest izvora neobrađene vode za piće s područja napuštenih rudnika Camerona/Tube (Arizona) i granične vrijednosti prema primarnom ili sekundarnom (*) NNEPA standardu kvalitete vode za piće i graničnim vrijednostima parametara prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije za vrijednosti u vodi za piće (WHO, 2006.)
EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar

Parametar	Izvor						Granične vrijednosti	
	Wind Mill	Badger Spring	Willy Spring	Paddock Well	Water Wall	Water Hole	NNEPA	WHO
pH	6,68	8,33	8,41	7,93	7,96	8,39	6,6 - 8,5*	-
EV (mS/cm)	1,67	1,32	1,31	0,77	3,94	0,68	-	-
UOT (mg/L)	1160	920	910	530	2750	470	500*	-
Boja (mg/PtCo)	26950	51	96	27	15200	14000	15*	-
Mutnoća (NTU)	50000	11	8	6	1900	2000	1*	-
V (mg/L)	0	0,414	0,217	0,184	0	0	-	-
Cr^{6+} (mg/L)	0	0,01	0,03	0,03	1,75	0	0,100	0,05
Mn (mg/L)	3,550	0,018	0,019	0,007	0,246	2,270	0,050*	0,4
Fe (mg/L)	2,21	1,53	2,21	0,60	1,71	1,56	0,300*	-
Ni (mg/L)	0,561	0,022	0,024	0,029	0,561	2,01	-	0,07
Cu (mg/L)	0,44	0,36	0,11	0,03	0,38	0	1,300 (1*)	2
Zn (mg/L)	0,228	1,16	0,59	0,07	5,48	3,19	5,000*	-
As (mg/L)	0	0,052	0,033	0,025	0,021	0,051	0,010	0,01
Mo (mg/L)	0,08	0,01	0,01	0,02	0,47	0,37	-	0,07
F^- (mg/L)	0	2,09	1,62	1,96	0	0	4 (2*)	1,5
Ca (mg/L)	140	20	40	20	100	40	-	-
SO_4^{2-} (mg/L)	80	230	120	30	530	20	-	-

* NNEPA – Navajo Nation Environmental Protection Agency.

Tablica 4.3 Osnovni statistički parametri za vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara određenih u šest izvora neobrađene vode za piće iz područja napuštenih rudnika Camerona/Tube (Arizona)

$\bar{X}$ – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija; SP – standardna pogreška; EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar

Parametar	**Statistički parametar**						
	$\bar{X}$	**SD**	**RSD**	**SP**	**Medijan**	**Minimum**	**Maksimum**
As (mg/L)	0,030	0,020	0,649	0,008	0,029	0,000	0,052
Boja (mg/PtCo)	9387,3	11176,9	1,191	4562,9	7048,0	27,0	26950,0
Cr^{6+} (mg/L)	0,303	0,709	2,337	0,289	0,020	0,000	1,750
Cu (mg/L)	0,220	0,195	0,887	0,080	0,235	0,000	0,440
EV (mS/cm)	1,615	1,198	0,742	0,489	1,315	0,680	3,940
F^- (mg/L)	0,945	1,047	1,107	0,427	0,810	0,000	2,090
Fe (mg/L)	1,637	0,592	0,362	0,242	1,635	0,600	2,210
Mn (mg/L)	1,018	1,523	1,495	0,622	0,133	0,007	3,550
Mo (mg/L)	0,160	0,206	1,285	0,084	0,050	0,010	0,470
Ni (mg/L)	0,534	0,769	1,439	0,314	0,295	0,022	2,010
pH	7,950	0,658	0,083	0,269	8,145	6,680	8,410
UOT (mg/L)	1123,3	838,2	0,746	342,2	915,0	470,0	2750,0
Mutnoća (NTU)	8987,5	20114,5	2,238	8211,7	955,5	6,0	50000,0
V (mg/L)	0,136	0,168	1,239	0,069	0,092	0,000	0,414
Zn (mg/L)	1,786	2,136	1,196	0,872	0,875	0,070	5,480
Ca (mg/L)	60,0	49,0	0,8	20,0	40	20	140
SO_4^{2-} (mg/L)	168,3	192,8	1,1	78,7	100	20	530

Tablica 4.4 Povećanje parametara u vodi u usporedbi s graničnim vrijednostima primarnog ili sekundarnog (*) NNEPA standarda kvalitete vode za piće

Parametar	Izvor					
	Wind Mill	**Badger Spring**	**Willy Spring**	**Paddock Well**	**Water Wall**	**Water Hole**
*Boja (mg/PtCo)	1796,7	3,4	6,4	0,0	1013,3	933,3
*Mutnoća (NTU)	50000,0	11,0	8,0	0,0	1900,0	2000,0
Cr^{6+} (mg/L)	0,0	0,1	0,3	0,3	17,5	0,0
*Mn (mg/L)	71,0	0,4	0,4	0,1	4,9	45,4
*Fe (mg/L)	7,4	5,1	7,4	2,0	5,7	5,2
*Cu (mg/L)	0,3	0,3	0,1	0,0	0,3	0,0
*Zn (mg/L)	0,0	0,2	0,1	0,0	1,1	0,6
As (mg/L)	0,0	5,2	3,3	2,5	2,1	5,1
F^- (mg/L)	0,0	0,5	0,4	0,5	0,0	0,0

* NNEPA standard kvalitete vode za piće

Tablica 4.5 Povećanje parametara u vodi u usporedbi s graničnim vrijednostima parametara propisanih od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2006.)

Parametar	Izvor					
	Wind Mill	**Badger Spring**	**Willy Spring**	**Paddock Well**	**Water Wall**	**Water Hole**
Cr^{6+} (mg/L)	0,0	0,2	0,6	0,6	35,0	0,0
Mn (mg/L)	8,9	0,0	0,0	0,0	0,6	5,7
Ni (mg/L)	8,0	0,3	0,3	0,4	8,0	28,7
Cu (mg/L)	0,2	0,2	0,1	0,0	0,2	0,0
As (mg/L)	0,0	5,2	3,3	2,5	2,1	5,1
Mo (mg/L)	1,1	0,1	0,1	0,3	6,7	5,3
F^- (mg/L)	0,0	1,4	1,1	1,3	0,0	0,0

Tablica 4.6 Pearsonovi koleracijski koeficijenti među izmjerenim parametrima neobrađene vode za piće s rudarskog područja grada Camerona/Tube (Arizona)
EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar

Parametar	pH	EV	UOT	Boja	Mutnoća	V	Cr^{6+}	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Mo	F^-	Ca
pH	1,00	-0,18	-0,17	-0,76	-0,95	0,46	0,01	-0,70	-0,27	0,08	-0,57	0,27	0,88	0,11	0,44	-0,83
EV	-0,18	1,00	1,00	0,35	0,04	-0,34	0,95	-0,15	0,28	-0,13	0,64	0,72	-0,38	0,59	-0,44	0,57
UOT	-0,17	1,00	1,00	0,35	0,04	-0,34	0,95	-0,15	0,28	-0,13	0,64	0,72	-0,38	0,59	-0,44	0,57
Boja	-0,76	0,35	0,35	1,00	0,80	-0,81	0,24	0,87	0,47	0,50	0,48	0,28	-0,61	0,48	-0,90	0,91
Mutnoća	-0,95	0,04	0,04	0,80	1,00	-0,43	-0,18	0,83	0,48	0,06	0,55	-0,32	-0,75	-0,14	-0,48	0,82
V	0,46	-0,34	-0,34	-0,81	-0,43	1,00	-0,39	-0,64	-0,22	-0,64	-0,01	-0,46	0,52	-0,70	0,92	-0,69
Cr^{6+}	0,01	0,95	0,95	0,24	-0,18	-0,39	1,00	-0,26	0,05	0,00	0,39	0,84	-0,23	0,73	-0,43	0,39
Mn	-0,70	-0,15	-0,15	0,87	0,83	-0,64	-0,26	1,00	0,42	0,59	0,22	-0,09	-0,42	0,17	-0,71	0,66
Fe	-0,27	0,28	0,28	0,47	0,48	-0,22	0,05	0,42	1,00	0,08	0,47	0,07	-0,26	0,06	-0,43	0,58
Ni	0,08	-0,13	-0,13	0,50	0,06	-0,64	0,00	0,59	0,08	1,00	-0,31	0,48	0,26	0,68	-0,72	0,13
Cu	-0,57	0,64	0,64	0,48	0,55	-0,01	0,39	0,22	0,47	-0,31	1,00	0,15	-0,47	0,04	-0,25	0,68
Zn	0,27	0,72	0,72	0,28	-0,32	-0,46	0,84	-0,09	0,07	0,48	0,15	1,00	0,16	0,95	-0,59	0,22
As	0,88	-0,38	-0,38	-0,61	-0,75	0,52	-0,23	-0,42	-0,26	0,26	-0,47	0,16	1,00	0,05	0,38	-0,81
Mo	0,11	0,59	0,59	0,48	-0,14	-0,70	0,73	0,17	0,06	0,68	0,04	0,95	0,05	1,00	-0,77	0,33
F^-	0,44	-0,44	-0,44	-0,90	-0,48	0,92	-0,43	-0,71	-0,43	-0,72	-0,25	-0,59	0,38	-0,77	1,00	-0,76
Ca	-0,83	0,57	0,57	0,91	0,82	-0,69	0,39	0,66	0,58	0,13	0,68	0,22	-0,81	0,33	-0,76	1,00
SO_4^{2-}	0,09	0,94	0,94	0,10	-0,21	-0,06	0,92	-0,38	0,17	-0,20	0,59	0,74	-0,10	0,53	-0,22	0,30

Koncentracije aktivnosti radioaktivnih tvari sa šest izvora vode s područja Camerona/Tube i maksimalne dopuštene koncentracije prikazane su u tablici 4.7. Vrijednosti ^{226}Ra i ^{238}U u skladu su s graničnim vrijednostima.

Tablica 4.7 Koncentracija aktivnosti radionuklida utvrđene u uzorcima neobrađene vode za piće iz grada Camerona/Tube i maksimalno dopuštena koncentracija aktivnosti (MDK)

Kocentracija aktivnosti radionuklida (pCi/L)	Izvor						MDK (pCi/L)
	Wind Mill	Badger Springs	Willy Springs	Paddock Well	Water Wall	Water Hole	
^{40}K	6,7	6	6,3	7,1	6,9	6,3	
^{137}Cs	0,4	0,6	0,5	0,5	0,7	0,6	
^{226}Ra	1,1	1,1	1,1	3,3	1,3	2	5
^{232}Th	3,2	1,2	2,9	0,6	1,5	1,5	
^{238}U	2,1	7,9	9,4	12,4	7,5	7,5	20

4.1.3 Karakteristike voda Vojvodine

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja nepročišćene vode s područja Zrenjanina i Temerina zajedno s graničnim vrijednostima prikazane su u tablici 4.8. Rezultati analiza pokazali su da je voda s područja Zrenjanina blago alkalna (pH = 8,79), s povišenim vrijednostima vodljivosti (1,79 mS/cm), koncentracija ukupne otopljene tvari (1240 mg/L), boje (142 PtCo), mutnoće (10 NTU), koncentracija ukupnog arsena (0,075 mg/L), ukupnog željeza (0,728 mg/L), amonijaka (0,85 mg/L) i KPK (13 mg/L). Uspoređujući vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja sirove vode s graničnim vrijednostima propisanima Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće [100], prekoračenje graničnih vrijednosti utvrđeno je za sljedeće parametre: boju (28,4 puta), mutnoću (10 puta), koncentracija amonijaka (8,5 puta), arsen (7,5 puta), vodljivost (1,79 puta), koncentracija željeza (2,43 puta) i pH (1,03 puta). S obzirom na preporuke Svjetske zdravstvene organizacije, samo je koncentracija ukupnog arsena prešla maksimalnu dopustivu koncentraciju, i to 7,5 puta [101].

Sirova voda s područja Temerina također je blago alkalna (pH = 8,27). Uspoređujući vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara sirove vode s graničnim vrijednostima propisanim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće [100], parametri boja, mutnoća, koncentracija arsena, KPK, koncentracija amonijaka i nitriti

prešli su granične vrijednosti za 1,8; 2,0; 8,8; 1,1; 15,4 i 18,8 puta. S obzirom na preporuke WHO-a, jedino je koncentracija ukupnog arsena prešla gornju dozvoljenu granicu za 8,8 puta.

Tablica 4.8 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara u neobrađenoj vodi s područja Zrenjanina i Temerina te granične vrijednosti parametara u usporedbi s nacionalnim (GV_{RS}) propisom i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (GV_{WHO})
ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika

Parametar	**Koncentracija**		**GV_{RS}**	**GV_{WHO}**
	Zrenjanin	**Temerin**		
Boja (PtCo)	142	26	5	-
Mutnoća (NTU)	10	2	1	-
ST (mg/L)	8	3	-	-
pH	8,79	8,27	6,8 - 8,5	-
EV (mS/cm)	1,79	0,83	1	-
UOT (mg/L)	1240	570	-	-
As (mg/L)	0,075	0,088	0,01	0,01
Cr^{6+} (mg/L)	0,01	0,04	0,05	0,05
Mn (mg/L)	0,049	0,027	0,05	0,4
Fe (mg/L)	0,728	0,273	0,3	-
Ni (mg/L)	0,011	0,003	0,02	0,07
Cu (mg/L)	0,007	0,009	2	2
Zn (mg/L)	0,321	0,316	3	-
SO_4^{2-} (mg/L)	1	12	250	-
F^- (mg/L)	n.d.	0,02	1,2	1,5
KPK_{Cr} (mg/L)	13	9	8	-
NH_4^+ (mg/L)	0,85	1,54	0,1	-
NO_3^- (mg/L)	n.d.	17,7	50	50
NO_2^- (mg/L)	0,011	0,564	0,03	3

4.1.4 Karakteristike voda Vukovarsko-srijemske županije

Vrijednosti parametara izmjerene u nepročišćenoj podzemnoj vodi uzetoj iz četiriju bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije prikazane su u tablici 4.9. Usporedbom mjerenih parametara s maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) vidljivo je da nijedan bunar ne zadovoljava uvjete propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (Narodne novine broj 125/2013). Osnovni statistički parametri za fizikalno-kemijske pokazatelje izmjerene u vodi iz četiriju bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije prikazani su u tablici 4.10.

Boja je bila povišena od 1,6 puta u Vrbanji do 3,8 puta u Andrijaševcima, dok su ostala dva bunara, s obzirom na navedeni parametar, bila u skladu s MDK-om. Mutnoća je bila triput veća od dopuštene jedino u vodi iz Andrijaševaca, dok su ostali bunari zadovoljavali propisane uvjete.

Koncentracija ukupne suspendirane tvari, pH, elektrovodljivost i koncentracije makroelemenata bili su u skladu s Pravilnikom na sve četiri mjerene lokacije. KPK je bio povišen u odnosu na MDK jedino u vodi iz Andirijaševaca, i to 1,7 puta. Od anionskih oblika, koncentracije bromida su prekoračivale granične vrijednosti u sva četiri bunara, i to od 1,1 do 4,1 put. Koncentracije amonija više od graničnih izmjerene su jedino u Komletincima (1,3 puta), dok su koncentracije ostalih aniona bili u skladu s graničnim vrijednostima.

Od teških metala jedino su koncentracije mangana odstupale od MDK-a u tri bunara, i to 1,1 puta u vodi iz Vrbanje, 2,8 puta u vodi iz Andrijaševaca te 3,1 put u vodi iz Antina.

Od svih mjerenih parametara najveće je odstupanje utvrđeno upravo za koncentracije toksičnog arsena čije su vrijednosti odstupale od graničnih 1,5 puta u Andrijaševcima, 13,8 puta u Komletincima te čak 17,9 puta u slučaju vode iz bunara Vrbanje.

Tablica 4.9 Vrijednosti parametara i granične vrijednosti (MDK) izmjerene u neobrađenoj podzemnoj vodi uzetoj iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije

ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost; TN – ukupni dušik; OrtoP – orto fosfati; TOC – ukupni organski ugljik; KPK – kemijska potrošnja kisika

Parametar	Jedinica	Andrijaševci	Antin	Komletinci	Vrbanja	MDK
Boja	PtCo	***76***	12	10	***31***	20
Mutnoća	NTU	***12***	0	0	0	4
ST	mg/L	5	0	0	0	10
pH		7,81	7,33	8,10	7,56	6,6 - 9,5
EV	mS/cm	0,61	0,66	0,49	0,78	2500
K	mg/L	0,622	1,448	0,688	1,043	12
Na	mg/L	140,794	72,135	62,593	134,421	200
Ca	mg/L	20,500	58,312	35,369	29,469	-
Mg	mg/L	11,974	28,285	32,762	33,939	-
F^-	mg/L	0,105	0,397	0,030	0,541	1,5
Cl^-	mg/L	11,019	3,258	1,882	2,805	250
SO_4^{2-}	mg/L	0,024	1,281	0,051	0,011	250
Br^-	mg/L	***0,041***	***0,040***	***0,011***	***0,041***	0,01
NO_2^-	mg/L	0,148	0,002	0,009	0,002	0,5
NO_3^-	mg/L	0,026	0,005	0,006	0,002	50
NH_4^+	mg/L	0,199	0,250	***0,673***	0,298	0,5
TN	mg/L	0,598	0,394	0,933	0,512	-
OrtoP	mg/L	0,103	0,090	0,199	0,147	0,3
TOC	mg/L	2,988	0,839	1,025	1,118	-
KPK	mg/L	***8,480***	2,940	2,940	3,910	5
Hg	ng/L	1,500	0,445	1,450	1,470	1000
V	µg/L	0,331	0,360	0,327	0,402	5
Cr	µg/L	6,040	22,300	5,265	6,225	50
Fe	µg/L	79,600	3,105	45,000	82,100	200
Mn	µg/L	***140,000***	***154,500***	10,055	***54,900***	50
Co	µg/L	0,175	0,113	0,057	0,194	-
Ni	µg/L	0,279	0,354	0,079	1,070	20
Cu	µg/L	1,526	2,895	0,712	1,385	2000
Zn	µg/L	2,040	0,773	2,040	2,635	3000
As	µg/L	***15,150***	8,500	***138,000***	***179,000***	10
Pb	µg/L	0,074	0,079	0,170	0,099	10
Cd	µg/L	0,030	0,044	0,021	0,048	5

Tablica 4.10 Osnovni statistički parametri za fizikalno-kemijske pokazatelje izmjerene u vodi iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije

$\bar{X}$ – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija; SP – standardna pogreška; EV – elektrovodljivost; KPK – kemijska potrošnja kisika; OrtoP – orto fosfati; ST – suspendirana tvar; TN – ukupni dušik; TOC – ukupni organski ugljik

Parametar	$\bar{X}$	SD	RSD	SP	Medijan	Minimum	Maksimum
Amonij	0,355	0,2158	0,6079	0,1079	0,274	0,199	0,673
As	85,162	86,3639	1,0141	43,1819	76,575	8,500	179,000
Boja	32,250	30,6635	0,9508	15,3317	21,500	10,000	76,000
Br^-	0,033	0,0148	0,4463	0,0074	0,041	0,011	0,041
Ca	35,912	16,1358	0,4493	8,0679	32,419	20,500	58,312
Cd	0,036	0,0125	0,3497	0,0062	0,037	0,021	0,048
Co	0,135	0,0623	0,4624	0,0312	0,144	0,057	0,194
Cr	9,958	8,2388	0,8274	4,1194	6,133	5,265	22,300
Cu	1,629	0,9154	0,5618	0,4577	1,455	0,712	2,895
EV	0,635	0,1201	0,1892	0,0601	0,635	0,490	0,780
Fe	52,451	36,9985	0,7054	18,4993	62,300	3,105	82,100
F^-	0,268	0,2411	0,8988	0,1205	0,251	0,030	0,541
Hg	1,216	0,5146	0,4231	0,2573	1,460	0,445	1,500
K	0,950	0,3799	0,3997	0,1899	0,865	0,622	1,448
Cl^-	4,741	4,2243	0,8910	2,1122	3,032	1,882	11,019
KPK	4,567	2,6481	0,5798	1,3241	3,425	2,940	8,480
Mg	26,740	10,1409	0,3792	5,0704	30,524	11,974	33,939
Mn	89,864	69,0009	0,7678	34,5005	97,450	10,055	154,500
Mutnoća	3,000	6,0000	2,0000	3,0000	0,000	0,000	12,000
Na	102,486	40,8248	0,3983	20,4124	103,278	62,593	140,794
Ni	0,445	0,4322	0,9702	0,2161	0,316	0,079	1,070
NO_3^-	0,010	0,0110	1,1247	0,0055	0,006	0,002	0,026
NO_2^-	0,040	0,0719	1,7866	0,0360	0,006	0,002	0,148
OrtoP	0,135	0,0493	0,3658	0,0246	0,125	0,090	0,199
Pb	0,106	0,0443	0,4202	0,0222	0,089	0,074	0,170
pH	7,700	0,3310	0,0430	0,1655	7,685	7,330	8,100
ST	1,250	2,5000	2,0000	1,2500	0,000	0,000	5,000
SO_4^{2-}	0,342	0,6264	1,8329	0,3132	0,038	0,011	1,281
TN	0,609	0,2315	0,3799	0,1157	0,555	0,394	0,933
TOC	1,493	1,0037	0,6725	0,5019	1,071	0,839	2,988
V	0,355	0,0346	0,0975	0,0173	0,345	0,327	0,402
Zn	1,872	0,7845	0,4191	0,3923	2,040	0,773	2,635

4.2 Rezultati laboratorijskih testova pročišćavanja voda

4.2.1 Rezultati testova pročišćavanja voda Osječko-baranjske županije

Zbog prisutnosti Cr^{6+} čije koncentracije prelaze vrijednosti hrvatskih i WHO-ovih propisa, u sklopu prve faze obrade primijenjena je elektroredukcijska/elektrokoagulacija pomoću seta željezovih elektroda. U ovoj se reakciji Cr^{6+} reducira pomoću elektrokemijski generiranog Fe^{2+} u esencijalni, stabilni Cr^{3+} koji se uklanja iz otopine taloženjem u obliku stabilnog hidroksida $Cr(OH)_3$. Istodobno, Fe^{2+} se oksidira u stabilno Fe^{3+}.

Dodatno, mjehurići vodika generirani redukcijom vode na katodi, na svom putu prema površini omogućuju stalan kontakt flokula sa zagađivalima u vodi. Cijeli proces moguće je objasniti sljedećim nizom reakcija:

Anoda:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (4.1)$$

$$Cr^{6+} + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} \qquad (4.2)$$

Katoda:

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-} \qquad (4.3)$$

Sutaloženje:

$$Cr^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Cr(OH)_3 \qquad (4.4)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad (4.5)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (4.6)$$

Dvije minute bile su dovoljne za redukciju Cr^{6+} do Cr^{3+} da se koncentracija kroma spusti na dopuštenu granicu. Učinkovitost uklanjanja teških metala, arsena, boje i mutnoće rasla je gotovo linearno s povećanjem trajanja procesa za oba seta elektroda (Slika 4.4a, b). Nakon 10 minuta obrade sa Fe setom elektroda, vrijednosti boje, mutnoće, koncentracije Cr^{6+}, Fe, Ni, Cu, Zn i As bile su u skladu s propisanim vrijednostima. Njihove pojedinačne učinkovitosti uklanjanja bile su slijedeće: 97,6 %, 96,1 %, 90,0 %, 97,7 %, 90,5 %, 98,2 %, 92,4 % i 100 %.

Iako je 73,6 % vanadija, 85,5 % mangana i 80,9 % olova uklonjeno nakon 10 minuta obrade s Fe setom elektroda, njihove koncentracije u otopini su još uvijek bile 1,1; 3,2 i 2,0 puta više u odnosu na granične vrijednosti.

Za razliku od kemijske koagulacije kod koje se zbog dodatka koagulanta u obliku topljivih soli u pročišćenoj vodi povisuju vrijednosti električne vodljivosti i koncentracije ukupne otopljene tvari, elektrokemijska obrada sa željezovim elektrodama smanjila je vrijednosti ovih dvaju parametara za oko 16 % (Slika 4.1c). Posljedično, koncentracije sulfata i fluorida također su smanjene za 11,8 % i 16,2 %, vjerojatno zbog stvaranja gipsa i fluorapatita. Oksidacija organske tvari pomoću *in situ* stvorenih reaktivnih oksidativnih produkata kisika, sumpora i klora rezultirala je s 31,3 % smanjenja KPK. Između svih mjerenih parametara, najniža učinkovitost uklanjanja (svega 7,1 %) utvrđena je za amonijak.

Nakon isteka kontaktnog vremena, željezove elektrode su zamijenjene s aluminijevim setom elektroda. Proces elektrokoagulacije pomoću aluminijevog seta elektroda mogao bi se objasniti sljedećim setom reakcija:

Anoda:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \qquad (4.7)$$

Katoda:

$$3H_2O + 3e^{-} \rightarrow 3/2H_2 + 3OH^{-} \qquad (4.8)$$

Al^{3+} generiran elektrokemijskom oksidacijom žrtvujuće anode i OH^{-} ioni generirani redukcijom vode na površini katode oblikuju aluminijev hidroksid prema sljedećoj reakciji:

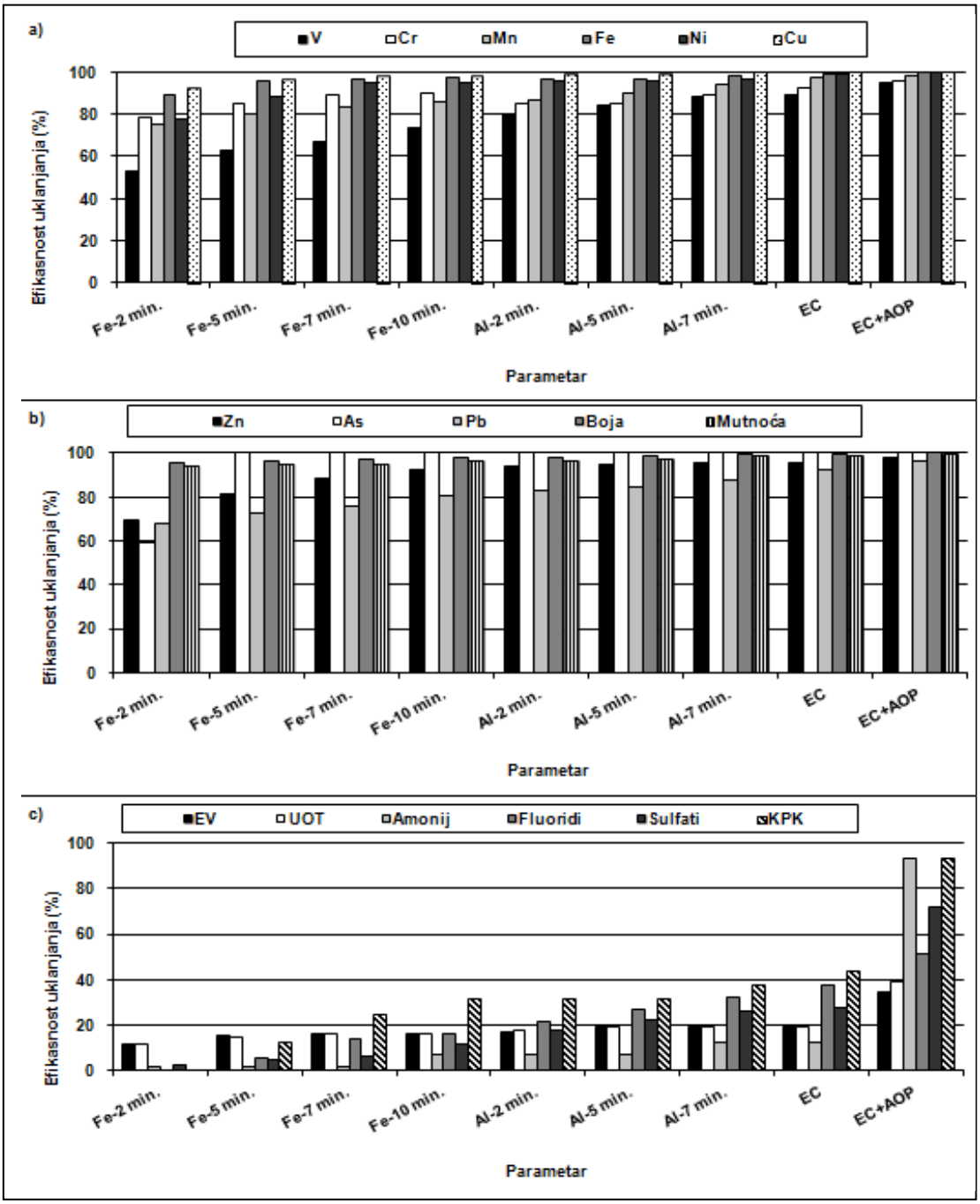
$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3 \qquad (4.9)$$

$Al(OH)_3$ služi kao adsorbent/koprecipitant za zagađivala prisutna u tretiranoj vodi. Nakon isteka vremena reakcije, elektrode su uklonjene iz posude, dok je suspenzija elektrokemijski generiranih flokula i vode miješana mjehurićima ozona dodatnih 10 minuta kako bi se oksidirao višak Fe^{2+} u stabilniji i manje topljiv Fe^{3+} i dovršio proces uklanjanja zagađivala procesom koagulacije/flokulacije/sutaloženja.

Suspenzija vode i flokula zatim je taložena sljedećih 10 minuta. Analizom uzorka nakon elektrokemijske obrade potvrđeno je da je kvaliteta izlazne vode značajno poboljšana (Tablica 4.11, drugi stupanj) u odnosu na neobrađeni uzorak. S iznimkom KPK i koncentracije amonijaka, primijenjena elektrokemijska obrada rezultirala je čistom vodom s vrijednostima parametara u skladu s Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće kao i smjernicama WHO. Kako bi se zadovoljile propisane granične vrijednosti za koncentracije organske tvari i amonijaka, pročišćena voda je dekantirana i izložena sljedećoj fazi obrade istodobnim djelovanjem ozona i UV zračenja. Ova obrada rezultirala je 100%-tnim uklanjanjem boje, mutnoće, nikla i arsena. Značajna poboljšanja u uklanjanju također su utvrđena za sulfate (s 27,8 % na 72,2 %), fluoride (s 37,8 % na 51,4 %), KPK (s 43,8 % na 93,8 %) i amonijak (s 12,6 % na 93,4 %). Smanjenje koncentracija amonijaka i KPK-a postignuto je kako izravnom ozonolizom tako i oksidacijom reaktivnim oksidativnim vrstama oblikovanim u reakciji ozona i UV zračenja.

Povećana temperatura vode tijekom UV ozračivanja rezultirala je formiranjem slabo topljivih spojeva te, posljedično, povećanim uklanjanjem fluorida i sulfata iz otopine, što je potvrđeno stvaranjem bijelog taloga. Nakon ove završne obrade, svi mjereni parametri bili su u skladu s hrvatskim i WHO-ovim propisanim vrijednostima.

Ukupni sastav otpadnog mulja prikazan je u tablici 4.12, a sastav eluata mulja pripremljenog prema DIN38414-S4 standardu dan je u tablici 4.13. Kao što se očekivalo, željezo i aluminij oslobođeni iz žrtvujućih anoda čine glavne komponente mulja. Prisutnost Mg, P, S, i Ca podržava hipotezu o uklanjanju sulfata, fluorida i UOT oblikovanjem slabo topljivih spojeva. Iako je koncentracija teških metala u mulju visoka, svi su mjereni parametri u njegovom eluatu značajno niži u usporedbi s graničnim vrijednostima za inertni otpad. Toksični elementi uklonjeni iz vode ugrađeni su u stabilne, slabo topive, mineralne strukture željezovih i aluminijevih oksi-hidroksida i fosfata. Drugim riječima, ne očekuje se značajno otpuštanje teških metala u okoliš pod normalnim okolišnim uvjetima.



Slika 4.1 Efikasnost uklanjanja tj. sniženja vrijednosti parametara iz podzemne vode obrađene elektroredukcijom/elektrokoagulacijom pomoću elektroda od željeza (Fe) ili aluminija (Al), nakon čega slijedi napredna oksidacija (Fe + Al + O_3 + UV)
EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika; EC – elektrokoagulacija; EC+AOP – elektrokoagulacija+napredni oksidacijski procesi
a) učinkovitosti uklanjanja V, Cr, Mn, Fe, Ni i Cu;

b) učinkovitosti uklanjanja Zn, As, Pb, boja i mutnoća;

c) učinkovitosti uklanjanja EV, UOT, amonijaka, fluorida, sulfata.

Tablica 4.11 Fizikalni i kemijski parametri određeni u neobrađenoj podzemnoj vodi te nakon svake faze obrade, zajedno s graničnim vrijednostima sukladno hrvatskoj regulativi (GV_{HR}) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (GV_{WHO})
EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika

Parametar	**Prije obrade**	**Nakon obrade**			**GV_{HR}**	**GV_{WHO}**
		1. stupanj	**2. stupanj**	**3. stupanj**		
Boja (mg/PtCo)	754	18	3	0	20	-
Mutnoća (NTU)	102	4	1	0	4	5
pH	7,08	7,43	7,81	8,06	6,5 - 9,5	-
EV (mS/cm)	0,99	0,83	0,80	0,65	2,5	-
UOT (mg/L)	690	580	560	423	-	600
V (µg/L)	20,1	5,3	2,1	1,1	5,0	-
Cr (µg/L)	93,2	9,3	7,4	3,7	50,0	50,0
Mn (µg/L)	1110,4	161	31	18,4	50,0	400,0
Fe (µg/L)	1621,1	37,9	9,2	7,2	300,0	300,0
Ni (µg/L)	200,7	9,6	1,1	0	20,0	70,0
Cu (µg/L)	1483,2	26,4	8,3	4,3	2000,0	2000,0
Zn (µg/L)	290,3	22,1	12,1	6,3	3000,0	3000,0
As (µg/L)	7,4	0	0	0	10,0	10
Pb (µg/L)	82,8	20,8	6,1	2,7	10,0	10
NH_4^+ (mg/L)	1,83	1,7	1,6	0,12	0,5	1,5
F^- (mg/L)	0,37	0,31	0,23	0,18	1,5	1,5
SO_4^{2-}(mg/L)	144	127	104	40	250	250
KPK (mg/L)	16	11	9	1	5	-

Tablica 4.12 Koncentracije elemenata (c) izmjerene u otpadnom mulju, ostatku kod pročišćavanja podzemne vode elektrokemijskim metodama i naprednim oksidacijskim procesima i standardne devijacije (SD)

Element	**c ± SD**
Mg (%)	0,12 ± 0,01
Al (%)	15,72 ± 0,91
P (%)	0,08 ± 0,01
S (%)	2,03 ± 0,07
Cl (%)	0,58 ± 0,05
K (%)	0,989 ± 0,006
Ca (%)	1,960 ± 0,008
V (*ppm*)	32 ± 5
Cr (*ppm*)	122 ± 3
Mn (*ppm*)	738 ± 9
Fe (%)	26,845 ± 0,008
Ni (*ppm*)	180 ± 30
Cu (*ppm*)	520 ± 10
Zn (*ppm*)	496 ± 8
As (*ppm*)	< 5,7
Pb (*ppm*)	360 ± 10

Tablica 4.13 Koncentracije parametara određenih u DIN38414-S4 eluatu i granične vrijednosti (MDK) za eluat otpada pogodnog za odlaganje na odlagalište inertnog otpada

Parametar (mg/L)	**DIN38414-S4 eluat**	**MDK***
V	< 0,001	-
Cr	< 0,001	0,5
Mn	< 0,001	-
Fe	0,171 ± 0,009	-
Ni	0,007 ± 0,0005	0,4
Cu	0,037 ± 0,001	2
Zn	0,018 ± 0,0005	4
As	< 0,001	0,5
Pb	< 0,001	0,5

* Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (Narodne novine br. 117/2007, 111/2011, 17/2013)

4.2.2 Rezultati testova pročišćavanja voda Arizone

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja određenih u obrađenim uzorcima vode prikazani su u tablici 4.14.

Najbolja učinkovitost uklanjanja (gotovo 100 %) postignuta je u uzorcima s najvišim inicijalnim koncentracijama arsena i nikla (Wind Mill, Water Wall i Water Hole). Koncentracije arsena i nikla u svim uzorcima pročišćene vode bile su ispod minimalne detekcijske granice (0,001 mg/L), što je rezultirao gotovo 100 %-tnom učinkovitošću uklanjanja ovih dvaju elemenata. Nakon obrade, koncentracija željeza se

smanjila, ovisno o ulaznoj vrijednosti, između 75 i 736 puta s učinkovitosti uklanjanja u rasponu od 98,67 do 99,86 % (Tablica 4.15).

Visoka učinkovitost uklanjanja u rasponu od 97,15 do 100% postignuta je također za mangan.

Uklanjanje ^{40}K bilo je zanemarivo. ^{137}Cs, ^{226}Ra i ^{232}Th pokazali su sličnu djelotvornost uklanjanja u rasponu od 57,1 % do 75 % u slučaju ^{137}Cs, dok je za ^{226}Ra uklanjanje bilo u rasponu od 63,6 % do 76,9 % te za ^{232}Th od 60 % do 75,9 %. Značajno veća učinkovitost uklanjanja dobivena je za ^{238}U u rasponu od 94,7 % do 99,2 %.

Rezultati prikazani u tablici 4.14 pokazuju da su svi mjereni parametri u obrađenoj vodi bili u skladu s propisanim vrijednostima (NNEPA primarnim/sekundarnim standardom kvalitete vode za piće).

Tablica 4.14 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametra određenih u šest izvora vode za piće s područja napuštenih rudnika Camerona/Tube (Arizona) nakon elektrokemijske obrade i granične vrijednosti prema primarnom ili sekundarnom (*) NNEPA standardu kvalitete vode za piće i graničnim vrijednostima parametara prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije za vrijednosti u vodi za piće (WHO, 2006.)

Parametar	**Izvor**						**Granične vrijednosti NNEPA**	**WHO**
	Wind Mill	**Badger Spring**	**Willy Spring**	**Paddock Well**	**Water Wall**	**Water Hole**		
Boja (mg/PtCo)	0	7	5	5	0	1	15*	-
Mutnoća (NTU)	1	1	1	1	1	1	1*	-
V (mg/L)	0,000	0,018	0,011	0,010	0,000	0,000	-	-
Cr^{6+} (mg/L)	0,000	0,000	0,001	0,001	0,007	0,000	0,100	0,05
Mn (mg/L)	0,006	0,000	0,000	0,000	0,007	0,001	0,050*	0,4
Fe (mg/L)	0,003	0,003	0,028	0,008	0,003	0,004	0,300*	-
Ni (mg/L)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,07
Cu (mg/L)	0,009	0,008	0,011	0,012	0,012	0,000	1,300 (1*)	2
Zn (mg/L)	0,035	0,035	0,033	0,038	0,034	0,035	5,000*	-
As (mg/L)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,01
Mo (mg/L)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	-	0,07
F^- (mg/L)	0,000	0,620	0,780	0,340	0,000	0,000	4 (2*)	1,5
^{40}K (pCi/L)	6,7	5,9	6,1	7	6,7	6,1		
^{137}Cs (pCi/L)	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2		
^{226}Ra (pCi/L)	0,3	0,4	0,3	1,1	0,3	0,5	5	
^{232}Th (pCi/L)	0,8	0,4	0,7	0,2	0,6	0,3		
^{238}U (pCi/L)	0,1	0,4	0,4	0,5	0,3	0,4	20	

* NNEPA – *Navajo Nation Environmental Protection Agency*

Tablica 4.15 Učinkovitost uklanjanja u postotcima svake komponente za primjenjeni kombinirani elektrokemijski postupak

Parametar	Izvor					
	Wind Mill	Badger Spring	Willy Spring	Paddock Well	Water Wall	Water Hole
Boja	100,00	86,27	94,79	81,48	100,00	99,99
Mutnoća	100,00	90,91	87,50	83,33	99,95	99,95
V	-	95,56	95,12	94,46	-	-
Cr^{6+}	-	100,00	96,67	96,67	99,61	-
Mn	99,83	100,00	100,00	100,00	97,15	99,95
Fe	99,86	99,80	98,71	98,67	99,82	99,74
Ni	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Cu	98,00	9789	89,82	60,00	96,95	-
Zn	84,74	96,97	94,37	46,29	99,39	98,91
As	-	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mo	100,00	100,00	100,00	100,00	99,79	99,73
F^-	-	70,33	51,85	82,65	-	-
^{40}K	0,00	1,70	3,20	1,40	2,90	3,20
^{137}Cs	75,00	66,70	60,00	60,00	57,10	66,70
^{226}Ra	72,70	63,60	72,70	66,70	76,90	75,00
^{232}Th	75,00	66,70	75,90	66,70	60,00	80,00
^{238}U	95,20	94,90	95,70	99,20	96,00	94,70

4.2.3 Rezultati testova pročišćavanja voda Vojvodine

Nakon kombinirane elektrokemijske obrade i naprednih oksidacijskih procesa korištenjem ozona i UV zračenja, obrađena je voda s oba testirana izvora bistra i bezbojna, s vrijednostima svih mjerenih parametara u skladu s graničnim vrijednostima Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće [100] i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije [101].

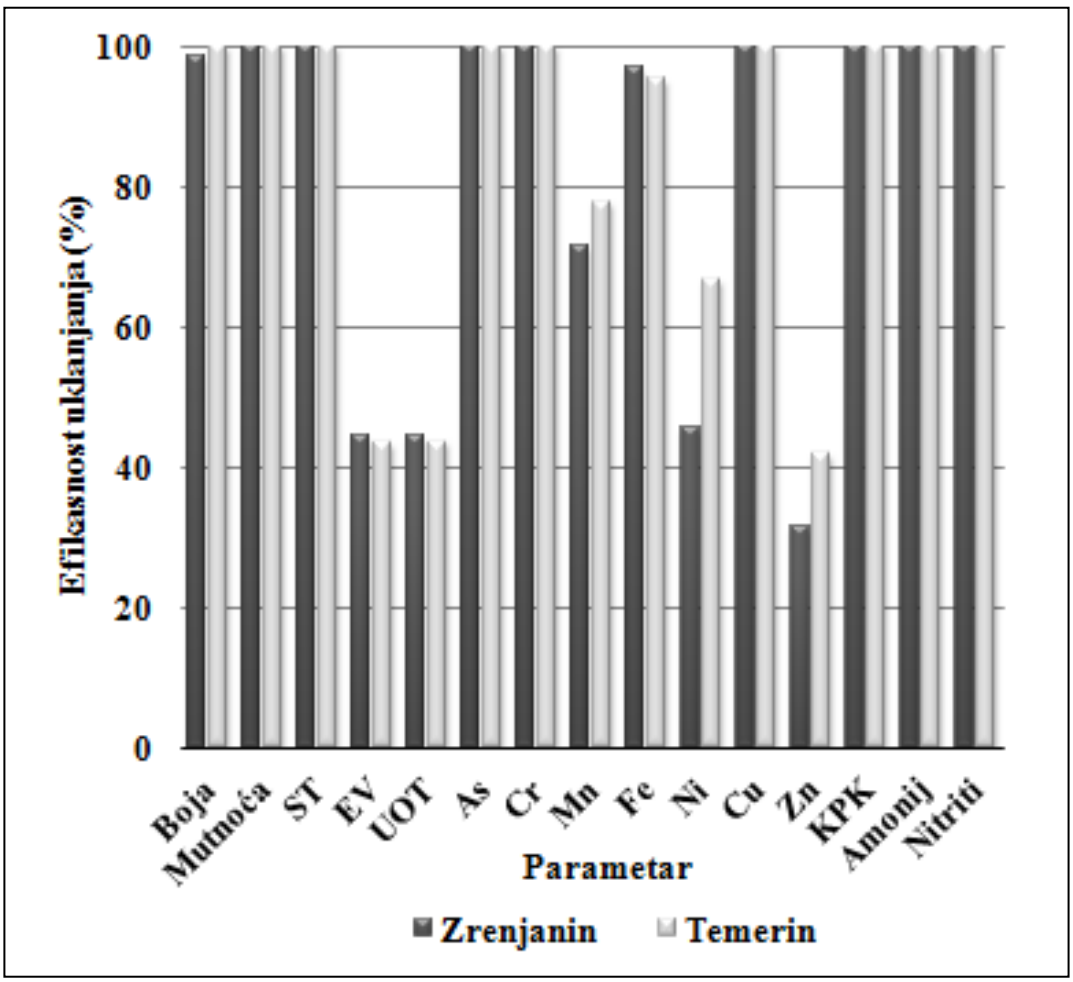
U slučaju vode iz Zrenjanina, kombinirana obrada rezultirala je sa 100 %-tnom učinkovitosti uklanjanja mutnoće, suspendirane tvari, arsena, kroma, bakra, KPK, amonijaka i nitrita (Tablica 4.16, Slika 4.2). Visok stupanj uklanjanja također je postignut za boju (98,59 %), željezo (96,84 %) i mangan (71,43 %).

Kombinirana obrada vode iz područja Temerina rezultirala je 100%-tnom učinkovitošću uklanjanja boje, mutnoće, suspendirane tvari, arsena, kroma, bakra, sulfata, fluorida, KPK, amonijaka, nitrata i nitrita (Tablica 4.16, Slika 4.5). Visok stupanj uklanjanja također je utvrđen za željezo (95,20 %).

Tablica 4.16 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametra u vodi s područja Zrenjanina i Temerina nakon pročišćavanja elektrokemijskim metodama i naprednim oksidacijskim procesima u laboratorijskim uvjetima te granične vrijednosti pokazatelja prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (RS) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO)

ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika

Parametar	**Izmjerene vrijednosti**		**Granične vrijednosti**	
	Zrenjanin	**Temerin**	**RS**	**WHO**
Boja (PtCo)	2	0	5	-
Mutnoća (NTU)	0	0	1	-
ST (mg/L)	0	0	-	-
pH	8,45	8,50	6,8 - 8,5	-
EV (mS/cm)	0,98	0,66	1	-
UOT (mg/L)	687	460	-	-
As (mg/L)	n.d.	n.d.	0,01	0,01
$Cr^{(VI)}$ (mg/L)	n.d.	n.d.	0,05	0,05
Mn (mg/L)	0,014	0,007	0,05	0,4
Fe (mg/L)	0,023	0,011	0,3	-
Ni (mg/L)	0,006	0,003	0,02	0,07
Cu (mg/L)	n.d.	n.d.	2	2
Zn (mg/L)	0,220	0,201	3	-
SO_4^{2-} (mg/L)	n.d.	n.d.	250	-
F^- (mg/L)	n.d.	n.d.	1,2	1,5
KPK_{Cr} (mg/L)	n.d.	n.d.	8	-
NH_4^+ (mg/L)	n.d.	n.d.	0,1	-
NO_3^- (mg/L)	n.d.	n.d.	50	50
NO_2^- (mg/L)	n.d.	n.d.	0,03	3



Slika 4.2 Efikasnost uklanjanja fizikalno-kemijskih pokazatelja vode s područja Zrenjanina i Temerina koja se koristi za piće, nakon kombinirane elektrokemijske obrade/naprednih oksidacijskih procesa

ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika.

4.2.4 Rezultati testova pročišćavanja voda Vukovarsko – srijemske županije

Vrijednosti parametara izmjerene u podzemnoj vodi uzetoj iz 4 bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske

obrade te naprednih oksidacijskih procesa (ozon, UV, UZV) prikazane su u tablici 4.17, a stupanj uklanjanja pojedinog parametra u tablici 4.18 te na slikama od 4.3 do 4.5.

Nakon kombiniranog postupka pročišćavanja, svi su mjereni parametri u vodi iz sva četiri bunara bili niži od MDK. Uklanjanje toksičnog mangana kretalo se u rasponu od 99,55 % do 99,99 %, dok je uklanjanje arsena u sva 4 bunara iznosilo 100 %. Kod teških metala 100 %-tno uklanjanje postignuto je u slučaju Hg, Co, Ni, Pb i Cd, dok se uklanjanje ostalih teških metala kretalo uglavnom iznad 99 %, uz iznimku vanadija i željeza kod kojih su te vrijednosti bile neznatno niže.

100 %-tno uklanjanje obaju organskih pokazatelja te boje, mutnoće i suspendirane tvari, postignuto je također u sva četiri bunara. Od anionskih oblika u potpunosti su uklonjeni bromidi, nitrati, nitriti i fluoridi, dok se uklanjanje amonija kretalo u rasponu od 99,5 do 99,7 %.

Iznenađujuće dobri rezultati postignuti su za makroelemente i vodljivost, i to kao posljedica simultanog izlaganja vode ozonu, UV zračenju i ultrazvuku u završnom stupnju obrade.

Uklanjanje oksidiranih oblika dušika (nitrati i nitriti), te eventualno prisutnih kromata, odvija se postupkom elektroredukcije pomoću elektrokemijski generiranih Fe^{2+} iona koji se oslobađaju iz tvz. žrtvujućih željezovih anoda. Nitrati i nitriti reduciraju se u plinoviti dušik koji odlazi iz sustava, dok se toksični, lako topljivi Cr^{6+} reducira u stabilni, esencijalni Cr^{3+}. Elektrokoagulacijom pomoću aluminijevog seta elektroda uz simultanu oksidaciju uklanjaju se teški metali i fosfati, a mehanizam uklanjanja uključuje elektrokoagulaciju pomoću elektrokemijski generiranih iona Fe^{3+} i Al^{3+}, sutaloženje s hidroksidima željeza i aluminija te taloženje hidroksida i fosfata.

Miješanje ozonom obavlja se s ciljem oksidacije As^{3+} u As^{5+} koji ima veći afinitet prema željezovim i aluminijevim ionima te s ciljem oksidacije Fe^{2+} u stabilniji Fe^{3+} kao i oksidacije ostataka organske tvari i amonijaka.

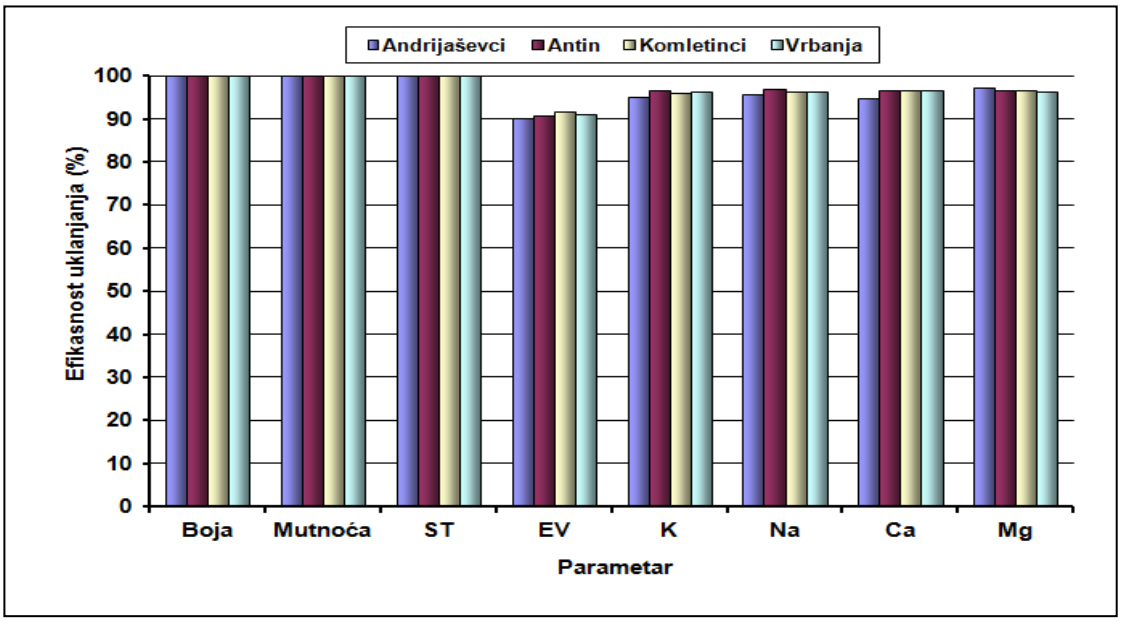
Tablica 4.17 Vrijednosti parametara i granične vrijednosti (MDK) izmjerene u podzemnoj vodi uzetoj iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa.

ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost; TN – ukupni dušik; OrtoP – orto fosfati; UOT – ukupni organski ugljik; KPK – kemijska potrošnja kisika.

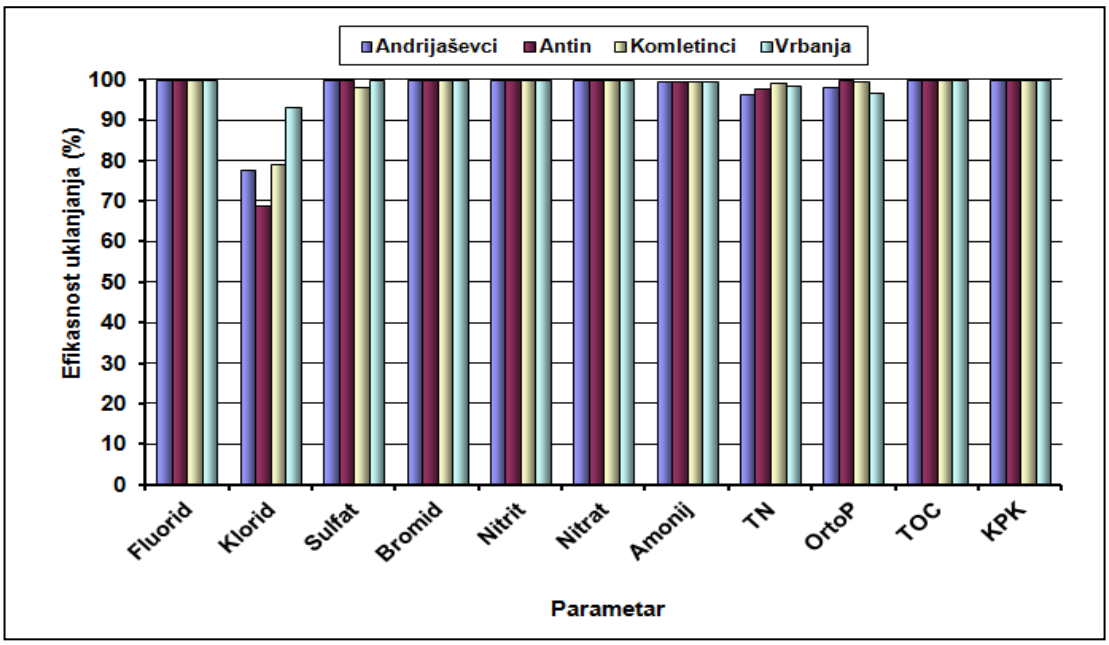
Parametar	**Mjerna jedinica**	**Andrijaševci**	**Antin**	**Komletinci**	**Vrbanja**	**MDK**
Boja	PtCo	0,000	0,000	0,000	0,000	20
Mutnoća	NTU	0,000	0,000	0,000	0,000	4
ST	mg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	10
pH		7,21	7,43	7,92	7,74	6,6 - 9,5
EV	mS/cm	0,06	0,06	0,04	0,07	2500
K	mg/L	0,031	0,050	0,027	0,039	12
Na	mg/L	6,136	2,170	2,310	4,780	200
Ca	mg/L	1,070	1,924	1,167	0,972	-
Mg	mg/L	0,340	0,990	1,120	1,250	-
F^-	mg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	1,5
Cl^-	mg/L	2,464	1,018	0,392	0,193	250
SO_4^{2-}	mg/L	0,000	0,001	0,001	0,000	250
Br^-	mg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	0,01
NO_2^-	mg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	0,5
NO_3^-	mg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	50
NH_4^+	mg/L	0,001	0,001	0,002	0,001	0,5
TN	mg/L	0,021	0,009	0,009	0,007	-
OrtoP	mg/L	0,002	0,000	0,001	0,005	300
UOT	mg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	-
KPK	mg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	5
Hg	µg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	1000
V	µg/L	0,010	0,010	0,010	0,012	5
Cr	µg/L	0,060	0,110	0,050	0,006	50
Fe	µg/L	0,627	0,712	0,485	0,709	200
Mn	µg/L	0,620	0,699	0,032	0,072	50
Co	µg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	-
Ni	µg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	20
Cu	µg/L	0,030	0,036	0,013	0,016	2000
Zn	µg/L	0,067	0,020	0,057	0,087	3000
As	µg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	10
Pb	µg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	10
Cd	µg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	5

Tablica 4.18 Efikasnost uklanjanja parametara u postotcima iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa.
ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost; TN – ukupni dušik; OrtoP – orto fosfati; UOT – ukupni organski ugljik; KPK – kemijska potrošnja kisika

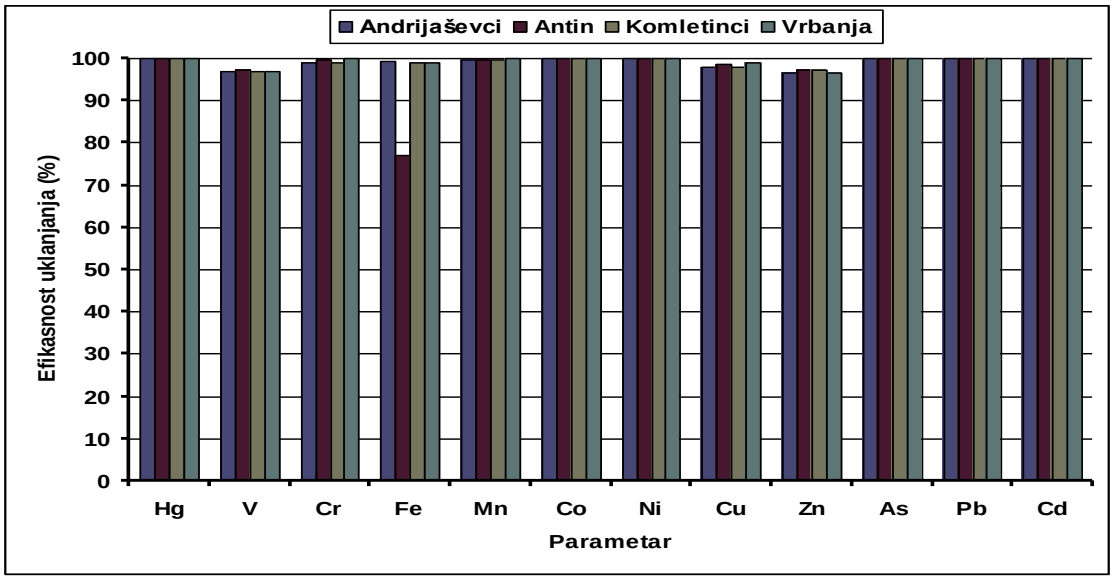
Parametar	**Mjerna jedinica**	**Andrijaševci**	**Antin**	**Komletinci**	**Vrbanja**
Boja	PtCo	100,000	100,000	100,000	100,000
Mutnoća	NTU	100,000	100,000	100,000	100,000
ST	mg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
EV	mS/cm	90,164	90,909	91,837	91,026
K	mg/L	95,093	96,551	96,119	96,260
Na	mg/L	95,642	96,992	96,309	96,444
Ca	mg/L	94,780	96,700	96,700	96,700
Mg	mg/L	97,161	96,500	96,581	96,317
F^-	mg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
Cl^-	mg/L	77,641	68,770	79,168	93,135
SO_4^{2-}	mg/L	100,000	99,922	98,053	100,000
Br^-	mg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
NO_2^-	mg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
NO_3^-	mg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
NH_4^+	mg/L	99,498	99,600	99,703	99,664
TN	mg/L	96,489	97,714	99,036	98,633
OrtoP	mg/L	98,058	100,000	99,497	96,700
UOT	mg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
KPK	mg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
Hg	µg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
V	µg/L	96,974	97,218	96,942	97,011
Cr	µg/L	99,007	99,507	99,050	99,912
Fe	µg/L	99,213	77,054	98,922	99,136
Mn	µg/L	99,557	99,548	99,684	99,869
Co	µg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
Ni	µg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
Cu	µg/L	98,011	98,773	98,105	98,866
Zn	µg/L	96,700	97,347	97,190	96,700
As	µg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
Pb	µg/L	100,000	100,000	100,000	100,000
Cd	µg/L	100,000	100,000	100,000	100,000



Slika 4.3 Efikasnost uklanjanja/smanjenja boje, mutnoće, suspendirane tvari, elektrovodljivosti te makroelemenata iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa.
ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost



Slika 4.4 Efikasnost uklanjanja/smanjenja aniona i organske tvari iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa.
TN – ukupni dušik; OrtoP – orto fosfati; TOC – ukupni organski ugljik; KPK – kemijska potrošnja kisika



Slika 4.5 Efikasnost uklanjanja arsena i teških metala iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa

4.3 Rezultati pročišćavanja voda na pilot-postrojenju

Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara u vodi s područja Zrenjanina i Temerina prije i nakon obrade u pilot-postrojenju nakon kombinirane elektrokemijske obrade/naprednih oksidacijskih procesa te učinkovitost uklanjanja za svaki parametar prikazani su u tablici 4.19.

Nitrati i nitriti reducirani su u dušik elektroredukcijom pomoću željezova seta elektroda u odsutnosti ozona. Potpuno uklanjanje ova dva parametra postignuto je nakon svega pet minuta obrade. Istodobno, Cr^{6+} je reduciran u Cr^{3+} i uklonjen taloženjem u obliku hidroksida i/ili koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski generiranih željezovih flokula.

Nakon uklanjanja nitrata, nitrita i Cr^{6+}, voda je istodobno tretirana željezovim elektrodama i ozonom s ciljem oksidacije As^{3+} u As^{5+} koji ima veći afinitet prema željezovim ionima. Nastali je As^{5+} zatim uklonjen koagulacijom/flokulacijom ili sutaloženjem sa Fe^{3+} ionima. Ozoniranje vode također dovodi do oksidacije Fe^{2+} u manje topljivi oblik Fe^{3+}. U ovoj fazi u potpunosti su uklonjeni suspendirana tvar, arsen, krom, nikal, nitrati i nitriti, dok je uklanjanje boje iznosilo 98,74 %, mutnoće 98,99 %, mangana 81,43 %, bakra 96,78 %, željeza 96,46 % i cinka 41,11 %. Obrada željezovim elektrodama nije rezultirala uklanjanjem amonijaka, sulfata, vodljivosti, UOT-a i KPK-a.

Tijekom obrade aluminijevim elektrodama/ozonacije, uklanjanje boje, mutnoće, teških metala i fluorida doseglo je svoje maksimalne vrijednosti, dok je uklanjanje KPK-a iznosilo 55,56 %. U ovom stupnju nije došlo do smanjenja ulaznih vrijednosti amonijaka, sulfata, vodljivosti i UOT-a.

Završna obrada ozonom i UV zračenjem rezultirala je potpunim uklanjanjem amonijaka, KPK-a i sulfata, dok je sniženje vodljivosti iznosilo 18,07 %, a UOT-a 17,34 %.

Nakon kombinirane trostupanjske obrade svi su parametri u izlaznoj vodi bili u skladu s propisanim vrijednostima. Postignuti su slični ili bolji rezultati u odnosu na one dobivene na laboratorijskoj razini, čime je potvrđena visoka učinkovitost postrojenja za uklanjanje svih parametara od interesa.

Tablica 4.19 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametra u vodi s područja Zrenjanina i Temerina nakon pročišćavanja elektrokemijskim metodama i naprednim oksidacijskim procesima u pilot-postrojenju te granične vrijednosti pokazatelja prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (RS) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO); ST – suspendirana tvar; EV – elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika

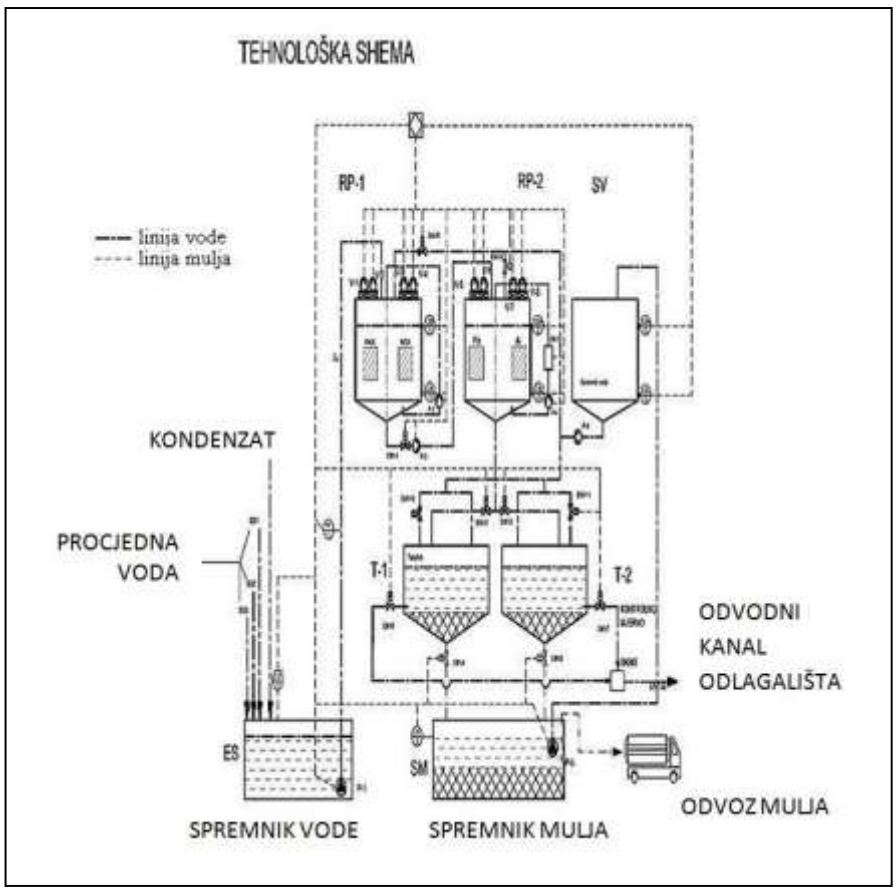
Parametar	**Izmjerene vrijednosti**		**Efikasnost uklanjanja (%)**	**Granične vrijednosti**	
	Prije obrade	**Nakon obrade**		**RS**	**WHO**
Boja (PtCo)	26	0	100,00	5	-
Mutnoća (NTU)	2	0	100,00	1	-
ST (mg/L)	3	0	100,00	-	-
pH	8,27	8,43	-	6,8 - 8,5	-
EV (mS/cm)	0,83	0,68	18,07	1	-
UOT (mg/L)	570	471	17,37	-	-
As (mg/L)	0,088	n.d.	100,00	0,01	0,01
Cr^{6+}(mg/L)	0,04	n.d.	100,00	0,05	0,05
Mn (mg/L)	0,027	0,004	85,19	0,05	0,4
Fe (mg/L)	0,273	0,007	97,44	0,3	-
Ni (mg/L)	0,003	n.d.	100,00	0,02	0,07
Cu (mg/L)	0,009	n.d.	100,00	2	2
Zn (mg/L)	0,316	0.164	48,10	3	-
SO_4^{2-} (mg/L)	12	n.d.	100,00	250	-
F^- (mg/L)	0,02	n.d.	100,00	1,2	1,5
KPK_{Cr} (mg/L)	9	n.d.	100,00	8	-
NH_4^+ (mg/L)	1,54	n.d.	100,00	0,1	-
NO_3^- (mg/L)	17,7	n.d.	100,00	50	50
NO_2^- (mg/L)	0,564	n.d.	100,00	0,03	3

5. TEHNOLOŠKO-EKONOMSKI POKAZATELJI

Tehnički opis uređaja i postupka obrade

Industrijski uređaj za pročišćavanje procjednih voda saniranog odlagališta „Viševac“, konstruiran je i izrađen na osnovi dobivenih saznanja istraživanja provedenih tijekom realizacije ovog doktorskog rada. Smješten je unutar odlagališta na betonskom platou, u hali čelične konstrukcije koja je obložena sendvič-panelima dimenzija 4 x 5 x 3,5 m.

Tehnološka shema uređaja prikazana je na slici 5.1.



Slika 5.1 Tehnološka shema uređaja za pročišćavanje procjednih voda

Sakupljena procjedna voda iz odlagališta i kondenzat koji nastaje prilikom obrade odlagališnog plina, pumpama i tlačnim cjevovodom dolaze do bazena za prihvat

procjednih voda i kondezata, odnosno do bazena koji ima ulogu egalizacije (ujednačavanja protoka i sastava otpadnih voda). Otpadnu vodu iz egalizacijskog bazena potopnom pumpom uvodimo u prvu reakcijsku posudu s reaktorom od elektroda od inoksa, gdje započinje postupak elektrokemijske obrade. Nakon obrade u prvoj reakcijskoj posudi, voda se crpkom dovodi na daljnju obradu u drugu reakcijsku posudu, u kojoj su smješteni reaktor od željezovih i aluminijevih elektroda. Tijekom obrade vode na dno ove reaktorske posude uvodi se ozon. Nakon dovršene elektrokemijske obrade u reaktorskim posudama, vodu ispuštamo u taložne spremnike iz kojih se pročišćena voda smještena iznad taloga ispušta u kontrolno mjerno okno, dok se talog s dna taložnog spremika ispušta u spremnik mulja.

Detalji izvedbe uređaja za pročišćavanje procjednih voda prikazani su na slici 5.2.

Analize i rezultati

Uređaj za pročišćavanje procjednih voda na odlagalištu otpada „Viševac“ relativno je kratko u funkciji. Zbog malog broja dosad prikupljenih i analiziranih uzoraka, prezentirani rezultati analiza informativnog su karaktera. Tijekom daljnjeg rada uređaja pratit će se ujednačenost kvalitete pročišćenih voda.

Prva probna ispitivanja pokazala su efikasnost i podudarnost s rezultatima dobivenim u laboratorijskim ispitivanjima. Iz tablice 5.1 vidljivo je da kvaliteta procjednih voda nakon obrade industrijskim uređajem zadovoljava zakonske propise te se može ispuštati i u okoliš. Stupanj uklanjanja pojedinih parametara iz procjednih voda pomiješanih s plinskim kondenzatom nakon kombinirane elektrokemijske obrade dan je na slici 5.3.

Mulj od predobrade i glavne ektrokemijske obrade predstavlja inertnu smjesu hidroksida, oksi-hidroksida, sulfata i fosfata. S obzirom na sastav procjednih voda, oba mulja mogu biti klasificirana kao inertni otpad koji se nakon sušenja može koristiti kao pokrovni materijal na deponiji.

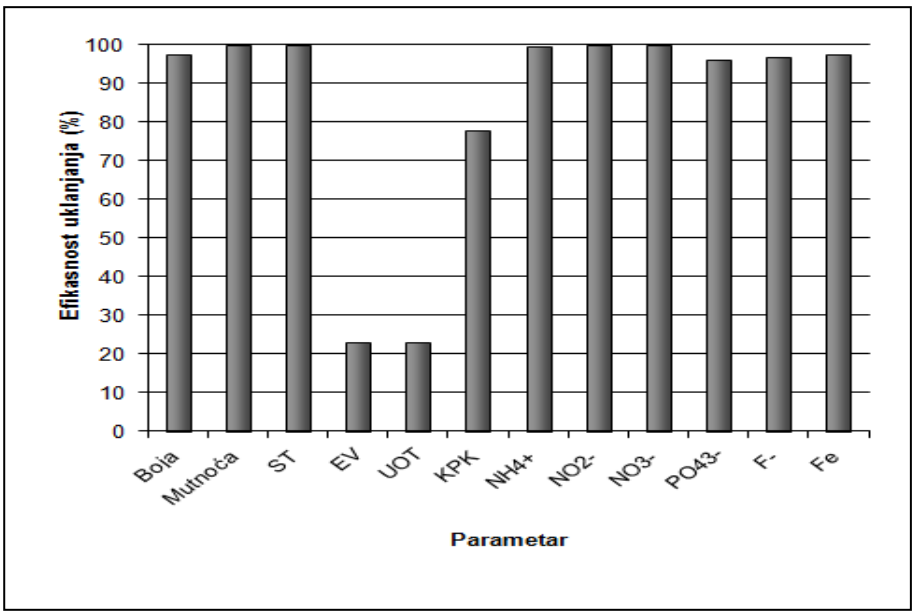


Slika 5.2 Detalji izvedbe uređaja za pročišćavanje procjednih voda.

Tablica 5.1 Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja u procjednoj vodi odlagališta „Viševac“ pomiješanoj s plinskim kondenzatom prije i poslije kombinirane elektrokemijske obrade te granične vrijednosti (GV) za vode prihvatljive za ispuštanje u okoliš

ST – suspendirana tvar; EV - elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika

Parametar	Neobrađena voda	Obrađena voda	GV
Boja (PtCo)	167	4	-
Mutnoća (NTU)	19	0	-
ST (mg/L)	15	0	25
pH	7,82	8,20	6 - 9
EC (mS/cm)	1,86	1,43	-
UOT (mg/L)	1300	999	-
KPK (mg/L)	153	34	100
NH_4^+ (mg/L)	357	1,2	5
NO_2^- (mg/L)	54	0	1
NO_3^- (mg/L)	218	0	2
PO_4^{3-} (mg/L)	0,51	0,02	2
F^- (mg/L)	0,67	0,02	-
Fe (mg/L)	0,974	0,023	2



Slika 5.3 Efikasnost uklanjanja parametara u postotcima iz procjednih voda pomiješanih s plinskim kondenzatom nakon kombinirane elektrokemijske obrade

ST – suspendirana tvar; EV - elektrovodljivost; UOT – ukupna otopljena tvar; KPK – kemijska potrošnja kisika

Operativni troškovi rada uređaja

Uređaj za pročišćavanje procjednih voda relativno je kratko u funkciji. Tijekom daljnjeg rada pratit će se točno svi pokazatelji operativnih troškova pročišćavanja voda. Električna energija osnovni je energent za pokretanje industrijskog elektrokemijskog uređaja za pročišćavanje deponijskih procjednih voda, što izravno definira operativni trošak procesa.

Pregled radnih parametara po radnom ciklusu, prikupljenih tijekom dosad izvršenih mjerenja dan je u tablici 5.2.

Uređaj u jednom radnom ciklusu obradi 0,4 m^3 procjedne vode za 8 sati. Na godišnjoj razini, uz pretpostavljeni odrađeni kapacitet uređaja od oko 3 m^3/dan, očekuje se ukupna prerađena količina otpadne vode od oko 1095 m^3/god. U operativne troškove obrade treba uzeti u obzir troškove utrošene električne energije po jedinici obrađene vode, masu potrošenih elektroda, cijenu redovnog održavanja uređaja te cijenu preuzimanja otpadnog mulja.

$$O = C_{el.\ energ.} + C_{elektroda} + C_{održavanja} + C_{preuz.otp.mulja}$$

Cijena utrošene električne energije ($C_{el.\ energ.}$)

Za pročišćavanje vode volumena V = 0,4 m^3 utrošeno je 13,7 kWh, što znači da za V = 1,0 m^3 uređaj potroši 34,25 kWh električne energije. Cijena kWh električne energije iznosi 0,93 kn/kWh [102].

$$C_{el.\ energ.} = 0{,}93 \times 34{,}25 = 31{,}85\ kn/m^3$$

Tablica 5.2 Radni parametri rada uređaja i izmjerena potrošnja električne energije po jednom radnom ciklusu

		Trajanje (sati)	Potrošnja struje (kWh)	Utrošena električna energija (kWh)
1. reaktorska posuda	INOKS elektrode	5	1,7	8,5
Ostala elektrooprema		5	0,2	1,0
2. reaktorska	Fe elektrode	1	0,8	0,8
posuda	Al elektrode	2	0,8	1,6
	Ozon	3	0,4	1,2
Ostala elektrooprema		3	0,2	0,6
			UKUPNO	13,7

Cijena elektroda ($C_{elektroda}$)

Obzirom na kratak rok praćenja rada uređaja, može se pretpostaviti da će izmjena Fe i Al elektroda biti dva puta godišnje. Izmjena elektroda od inoksa predviđena je jedanput na godinu.

$$C_{elektroda} = C_{Fe} + C_{Al} + C_{inoks}$$

Cijena Fe lima (a)

Fe lim debljine 3 mm dimenzija 1000 x 2000 ima 23,4 kg/m^2. Cijena Fe ploče debljine 3 mm dimenzija 1000 x 2000 je 316,80 kn ili 13,53 kn/kg [103]. Fe su elektrode dimenzija 8 x 500 x 300 mm i ima ih 8 komada. Zamjenjuju se dva puta u godini.

Fe = 7,85 kg/dm^3

Fe elektrode = (0,08 x 5 x 3) x 8 x 2 = 19,2 dm^3

a = 13,53 kn/kg

C_{Fe} elektrode = 7,85 x 19,2 x 13,53 = 2039,24 kn za godinu dana,

odnosno:

C_{Fe} elektrode = 1,86 kn/m^3

Cijena Al lima (b)

Al lim debljine 3 mm dimenzija 1000 x 2000 ima 8,4 kg/m^2. Cijena Al ploče debljine 3 mm dimenzija 1000 x 2000 je 91,42 GBP (valuta *British Pound*), a to je 942,91 kn ili 112,25 kn/kg [104]. Al su elektrode dimenzija 8 x 500 x 300 mm i ima ih 8 komada. Izmjenjuju se dva puta u godini.

Al = 2,7 kg/dm^3

Al elektrode = (0,08 x 5 x 3) x 8 x 2 = 19,2 dm^3

b = 112,25 kn/kg

C_{Al} elektrode = 2,7 x 19,2 x 112,25 = 5819,04 kn za godinu dana,

odnosno:

C_{Al} elektrode = 5,31 kn/m^3

Cijena inoks lima (c)

Inoks lim X15CrNiSi25-21 debljine 3 mm dimenzija 1000 x 2000 ima 23,4 kg/m^2. Cijena inoks ploče debljine 3 mm dimenzija 1000 x 2000 je 234,35 GBP (valuta British Pound), a to je 2417,09 kn ili 103,29 kn/kg [105]. Inoks elektrode dimenzija su 3 x 500 x 300 mm i ima ih 16 komada. Izmjenjuju se jedan puta u godini.

Inoks = 7,85 kg/dm^3

Inoks elektrode = (0,03 x 5 x 3) x 16 x 1= 7,2 dm^3

c = 103,29 kn/kg

C_{inoks} elektrode = 7,85 x 7,2 x 103,29 = 5837,95 kn za godinu dana,

odnosno:

C_{inoks} elektrode = 5,33 kn/m^3

$C_{elektroda} = C_{Fe} + C_{Al} + C_{inoks} = 1,86 + 5,31 + 5,33 = 12,5$ kn/m^3

$C_{elektroda} = 12,5$ kn/m^3

Cijena redovnog održavanja ($C_{održavanja}$)

Uređaj radi u automatskom načinu, no na godišnjoj razini predviđeno je redovno održavanje od strane jednog operatera 8 sati/dan i to 4 puta u godini. Cijena radnog sata servisera iznosi 142,00 kn/h [106].

$C_{održavanja} = 142,00 \times 8 \times 4 = 4544,00$ kn za godinu dana,
odnosno:
$C_{održavanja} = 4,15$ kn/m^3

Cijena preuzimanja otpadnog mulja ($C_{preuz.otp.mulja}$)

Uređaj tijekom rada generira oko 0,03 m^3 otpadnog mulja koji se odvaja u spremnik za mulj volumena oko 10 m^3. Na godišnjoj razini, uz pretpostavljeni odrađeni kapacitet uređaja od otprilike 3 m^3/dan, očekuje se prikupljena količina otpadnog mulja od otprilike 32 m^3/god. Tijekom redovnog održavanja serviser će iz spremnika mulja 4 puta u godini dekantirati vodu nakupljenu iznad nataloženog mulja. Ovim će se osigurati ugušćivanje mulja u spremniku, a predviđa se da će biti potrebno prazniti spremnik dva puta u godini.

Uslugu pražnjenja i odvoza otpadnih voda iz septičkih i sabirnih jama pruža Komunalno društvo Vodovod i kanalizacija**.** Cijena usluge pražnjenja i odvoza s PDV-om iznosi 95 kuna po m^3 [107].

Jedno odvoženje cisternom od 5 m^3 (uz cijenu od 95 kn/m^3) je 475 kn.

$C_{preuz.otp.mulja} = 2 \times 475 = 950$ kn za godinu dana,
odnosno:

$C_{preuz.otp.mulja}$ = 0,87 kn/m^3

Ukupni operativni troškovi (O)

$O = C_{el.\ energ.} + C_{elektroda} + C_{održavanja} + C_{preuz.otp.mulja}$

$C_{el.\ energ.}$ = 31,85 kn/m^3

$C_{elektroda}$ = 12,5 kn/m^3

$C_{održavanja}$ = 4,15 kn/m^3

$C_{preuz.otp.mulja}$ = 0,87 kn/m^3

$O = 31,85 + 12,5 + 4,15 + 0,87 = 49,37$ kn/m^3

O = 49,37 kn/m^3

Operativni troškovi rada uređaja za obradu procjednih voda su oko 49,37 kn/m^3. Tijekom daljnjeg rada pratit će se točno svi pokazatelji operativnih troškova. Za određivanje cijene Al i limova od inoksa korištene su cijene iz kataloga izražene u GBP-u (valuta British Pound). Preračunavanje u kune provedeno je na temelju tečajne liste Hrvatske narodne banke na dan 27. 3. 2015. [108] kada je vrijednost 1 GBP-a iznosila 10,31 kuna.

Na godišnjoj razini ukupna količina prerađene otpadne vode je oko 1095 m^3/god pa su ukupni operativni troškovi rada uređaja 54060 kn za godinu dana.

6. DISKUSIJA

Obzirom na parametre koji mogu biti najveći rizik za ljudsko zdravlje, rezultati dobiveni ovim radom pokazali su da je sirova voda, kako s područja Panonskog bazena tako i s područja Arizone, karakterizirana visokim koncentracijama ukupnog arsena. U uzorcima iz Panonskog bazena koncentracije arsena kretale su se od 7,4 μg/L do 179 μg/L, dok su te vrijednosti u slučaju uzoraka s područja Arizone varirale u rasponu od 21 μg/L do 52 μg/L. Izmjerene koncentracije nalaze se unutar vrijednosti koje propisuje dostupna svjetska literatura.

Panonski dio na području dijelova Mađarske, Rumunjske, Hrvatske, Srbije i Slovačke karakterističan je po prirodno povišenim vrijednostima arsena u podzemnim vodama. One su uglavnom uvjetovane sedimentološkim i paleogeografskim čimbenicima (Rowland i sur.) [5], a prouzročene su otapanjem oksi-hidroksida željeza, mangana i aluminija uslijed reduktivnih uvjeta u vodonosniku i desorpciji arsena (Ujević i sur.) [4].

Na području Vojvodine Jovanović i sur. [41], utvrdili su da velik broj ispitivanih uzoraka prelazi dozvoljene vrijednosti arsena. Isto je utvrđeno za područje Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije (Ujević i sur.) [4], na području kraj Osijeka (Romić i sur.) [3], kao i na Vinkovačkom području (Ćavar i sur.) [1]. Za područje mađarskog dijela Panonskog bazena Varsanyi i Kovacs [6] također su utvrdili povišene vrijednosti arsena u podzemnoj vodi.

Visoke koncentracije arsena u podzemnim vodama značajan su problem u mnogim zemljama svijeta. Tu spadaju Bangladeš, Indija, Kina, Čile, Meksiko, Tajland, Argentina i Sjedinjene Američke Države. Najveći problem je evidentiran od strane Smith i sur. [35] koji su u svom radu procijenili da je 35 do 77 milijuna ljudi u Bangladešu izloženo višim koncentracijama arsena u vodi za piće od dopuštene. Na području zapadnog Bengala u Indiji Mazumdera i sur. [36] utvrdili su vrlo visoke maksimalne koncentracije arsena u ispitivanim uzorcima, a više od 80% njih imalo je znatno povišenu koncentraciju arsena. Na području Kine, Sun [37] je utvrdio da 11 %

bunara ne zadovoljava propisani standard. Smit i sur. [38] su utvrdili znatno povišene koncentracije arsena u vodama sjevernog Čilea, a radovi Armienta i sur. [39] i Rosas i sur. [40], potvrđuju to i za područja u Meksiku.

U posljednjih desetak godina intenzivirana su istraživanja o primjeni elektrokemijskih metoda za obradu vode za piće i otpadnih voda. Korištenjem elektrokoagulacije/ozonacije postignuto je 100 %-tno uklanjanje arsena iz podzemne vode koja se koristi za navodnjavanje staklenika za hidroponski uzgoj rajčica u Županji (Istočna Slavonija) s početnom koncentracijom arsena od 74 mg/L [109].

Mehanizam uklanjanja je u svim slučajevima baziran na oksidaciji As^{3+} u As^{5+} pomoću ozona i njegovog uklanjanja koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminija i/ili sutaloženjem sa željezovim i aluminijevim hidroksidima. Viši stupanj uklanjanja postignut je primjenom željezovih elektroda zbog visokog afiniteta arsena prema željezovim ionima.

Za uklanjanje As^{3+} i As^{5+} iz sintetske vode početne koncentracije 200 mg/L, Kumar i sur. [110] koristili su željezove, aluminijeve i titanove elektrode. Najbolje rezultate postigli su korištenjem željezovih elektroda uz učinkovitost uklanjanja > 99 %.

Koby i sur. [111], korištenjem željezovih elektroda pri optimalnim eksperimentalnim uvjetima, postigli su učinkovitost uklanjanja arsena u 94,1 %, dok je korištenjem aluminijevih elektroda uklonjeno 93,5 % arsena iz vode za piće ulazne koncentracije 150 mg/L.

Parga i sur. [112], korištenjem elektroda od ugljičnog čelika, postigli su zadovoljavajuće uklanjanje arsena kako iz sintetskih tako i prirodnih voda za piće. Uklanjanje 99 % arsena postignuto je u oba pokusa nakon 90 sekundi elektrokoagulacije/miješanja zrakom.

Obećavajući rezultati također su dobiveni u slučaju uklanjanja prirodne organske tvari. Elektrokoagulacija pomoću seta aluminijevih elektroda rezultirala je uklanjanjem 97,8 % huminske kiseline iz podzemne vode [113]. Sličnu učinkovitost uklanjanja postigli su i Yildiz i sur., također pomoću aluminijevih elektroda [114]. U prisutnosti Na_2SO_4 i NaCl elektrolita uklonjeno je 96,84 % i 99,64 % huminske kiseline.

Primjena seta aluminijevih elektroda u monopolarnom ili bipolaranom rasporedu rezultirala je do 67,5 %-tnim uklanjanjem otopljene organske tvari i do 89 %-tnim uklanjanjem boje iz riječne vode [115]. Elektrokoagulacija pomoću aluminijevih elektroda rezultirala je 99 %-tnim uklanjanjem fosfata iz riječne i vode iz ribnjaka [116]. Predloženi sustav također je pogodan za dezinfekciju, uklanjajući 91 % – 96 % i 89 % – 98 % bakterija iz rijeke i vode iz ribnjaka.

Elektrokemijska obrada pomoću željezovih cilindričnih bipolarnih elektroda rezultirala je 89 %-tnim uklanjanjem pesticida metribuzina, a stupanj uklanjanja povećao se na 95 % pri kombinaciji elektrokemijske obrade i UV oksidacije [117].

Više od 90 % fluorida uklonjeno je iz podzemne vode elektrokoagulacijom pomoću aluminijeve anode [118]. Primjenom elektrokoagulacije s bipolarnim aluminijevim elektrodama uklonjeno je 80 % fluorida iz visoko mineraliziranih voda iz Sahare [119].

Nakon 60 minuta elektrokoagulacija (pH = 10,0), pomoću željezove elektrode uklonjeno je 98,2 % kalcija i 97,4 % smanjena je ukupna tvrdoća [120]. Izvrsni rezultati također su postignuti u slučaju uklanjanja organske tvari koja je bila djelomično uklonjena koagulacijom/flokulacijom elektrokemijski generiranim flokulama željeza i aluminija te oksidacijom pomoću ozona, dok je glavni mehanizam uklanjanja bila oksidacija reaktivnim oksidativnim produktima oblikovanim u reakciji ozona i UV zračenja. Uklanjanje amonijaka tijekom elektrokoagulacije/ozonacije bilo je zanemarivo zbog selektivnosti ozona prema organskim molekulama u usporedbi s amonijakom. Stoga se potpuno uklanjanje amonijaka postiže oksidacijom pomoću reaktivnih

oksidativnih produkata nastalih u reakciji ozona i UV zračenja ($HO_2°$, °OH, $O_2°$, O °, $O_3°$).

Shaima i Muftah [121] ispitivali su utjecaj elektrokoagulacije na smanjenje koncentracije Cr^{6+} i drugih iona pri pročišćavanju podzemne pitke vode. Elektrokoagulacijska komora bila je izrađena od pleksiglasa sa željezovom šipkom kao anodom i željezovom spiralnom katodom. Testirani su parametri: brzina protoka, gustoća struje, početna koncentracija onečišćenja, pH i ubacivanje zraka pri temperaturi od 25 °C. Rezultati su pokazali da je učinak uklanjanja Cr^{6+} bio obrnuto proporcionalan brzini protoka ulaznog medija i izravno proporcionalan primjenjenoj gustoći struje. Postignuto je 100 %-tno uklanjanje kroma za početne koncentracije od 5 mg/L, kod ulaznog protoka od 30 ml/min s najnižom potrošnjom energije 0,75 kWh/m^3 i koncentracijom otopljenog željeza 0,185 mg/L, uz potrošnju električne energije po cijeni od 0,03 USD/m^3 pročišćene podzemne vode. Elektrokoagulacijska komora mogla je također smanjiti i koncentracije drugih štetnih tvari i metalnih iona kao što su Mg, Zn i Sr. Istraživanje je potvrdilo da je elektrokoagulacija pouzdana i ekološki kompatibilna tehnika za pročišćavanje podzemne vode.

Shunxi Zhang i sur. [122] ispitivali su uklanjanje fosfata iz vode pomoću procesa elektrokoagulacije s aluminijevim elektrodama pokretanima izravno fotonaponskim solarnim modulima. Rezultati su pokazali da je koncentracija ukupnih fosfata u vodi opadala s povećanjem vremena elektrolize. Utvrđeno je da je 25 mm optimalni razmak elektroda. Vodljivost vode je podešena dodavanjem NaCl te je dobivena optimalna početna vodljivost u rasponu od 765 do 1135 μS/cm. Viša učinkovitost uklanjanja ukupnih fosfata može se dobiti produljenjem trajanja obrade. Učinkovitost uklanjanja također se povećava s povećanjem broja serijski spojenih fotonaponskih modula. Optimalni uvjeti i važnost faktora za uklanjanje ukupnih fosfata određeni su ortogonalnim testom s četiri faktora i tri razine te su prediktivne vrijednosti za učinkovitost uklanjanja ukupnih fosfata (97,77 ± 2,13) %. Utvrđeno je da je fotoelektrična učinkovitost pretvorbe za oblačnog dana 12,2 %. Energija za uklanjanje po

jedinici mase ukupnih fosfata bila je 15,75 kWh/kg, a energija za uklanjanje ukupnih fosfata po jedinici volumena 0,71 kWh/m^3.

Drondina i Drako [123] ispitivali su metodu za uklanjanje fluora iz podzemnih voda te istodobno fluora i kroma iz industrijskih otpadnih voda. Postupak se sastojao od dvije faze. Prva je obrada željezom (II), uz dodatak otopine kalcijeva hidroksida kako bi se odvojio talog. U drugoj fazi, nakon zakiseljavanja, primjenjuje se elektrokoagulacija aluminijevim anodama, a zatim, nakon daljnjeg sniženja pH-vrijednosti s kiselinom, nastaje aluminijev hidroksid s koncentriranim fluorom koji se uklanja dekantiranjem i filtracijom.

Da je elektrokoagulacija učinkovita tehnika za čišćenje voda koje sadrže teške metale, pokazali su u svojoj studiji Ferreira i sur. [124]. Studije o elektrokoagulaciji obično se provode uz dodavanje dodatnog elektrolita istraživanom mediju kako bi se povećala njegova vodljivost i poboljšalo otapanje žrtvujućih anodnih elektroda. Ova studija provedena je s vodom iz slavine u Grenoblu koja je prirodno niske vodljivosti, umjetno zagađena bakrom, cinkom i niklom. Pokazalo se da naknadno dodavanje soli nije nužno da bi se dobila visoka efikasnost u uklanjanju teških metala. Za ove metale stupanj uklanjanja iznad 95 % dobije se nakon 60 minuta obrade, osobito u slučaju korištenja aluminijevih elektroda, uz nisku potrošnju energije. Ova visoka učinkovitost uklanjanja može se objasniti djelomičnim taloženjem bakra i cinka prije same obrade zahvaljujući povišenoj pH-vrijednosti prirodne vode (u usporedbi s destiliranom vodom), zatim povećanjem pH-vrijednosti tijekom elektrokoagulacije prouzročene redukcijom vode na katodi, i mogućom koprecipitacijom kalcij-karbonata (formiranog od kalcijevih i bikarbonatnih iona prisutnih u vodi iz vodovoda) i metalnih hidroksidnih vrsta proizvedenih anodnim otapanjem elektroda.

Pulkka i sur. [125] u svom radu ispitivali su različite elektrokemijske metode za eliminaciju anionskoh onečišćivača iz voda. Elektrokemijske metode poput elektrokoagulacije, elektrooksidacije i elektroreducije pokazale su se učinkovitima za

uklanjanje raznih anionskih onečišćenja iz voda. Elektrokemijski proces može transformirati štetne tvari izravno ili manipulirati redoks-stanjem matrice okoliša kako bi se postigli adaptivni uvjeti. Studijom se fokusiralo na uklanjanje različitih aniona, uključujući cijanide, fluoride, nitrate, nitrite, fosfate i sulfate iz vode elektrokoagulacijom, elektrooksidacijom te metodom elektroredukcije. Ispitivani su i utvrđeni optimalni uvjeti za izdvajanje pojedinih aniona za svaku elektrokemijsku metodu. Iz literature je vidljivo da su ove metode pokazale značajan potencijal za uklanjanje anionskih onečišćenja iz vode. Najveći je izazov u ovom području istraživanja otkriti praktičnu primjenu ovih metoda na komercijalnoj razini.

U ovom doktorskom radu ispitivana je efikasnost rada šaržnog elektrokemijskog sustava sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama. U laboratorijskim uvjetima izvršena je optimizacija parametara rada sustava kao i ispitivanje razine efikasnosti pri uklanjanju onečišćenja iz podzemne pitke vode. Na pilot-postrojenju obrađivani su uzorci podzemne pitke vode iz Vojvodine. Rezultati analiza pokazali su da su vode s tog područja blago alkalne, s povišenim vrijednostima vodljivosti, ukupne otopljene tvari, boje, mutnoće, ukupnog arsena, ukupnog željeza, amonijaka i KPK-a.

U početnoj fazi istraživanja postignuta je efikasnost uklanjanja koncentracija onečišćenja u rasponu od 30 % do 100 % te je utvrđeno da je nužno provesti optimizaciju parametara rada sustava. Analizirani su i utvrđeni glavni operativni parametri rada. Provedenim ispitivanjima konstatirano je da željezove elektrode imaju najveći uticaj na uklanjanje arsena i mangana i da su općenito efikasnosnije od aluminijevih. Utvrđeno je i da su značajni uticajni faktori na efikasnost sustava razmak između reaktorskih elektroda, kontaktno vrijeme i jakost električne struje na elektrodama. Obradom vode na pilot-postrojenju u prvoj fazi željezovim elektrodama u potpunosti su uklonjeni suspendirana tvar, arsen, krom, nikal, nitrati i nitriti. Uklanjanje boje je iznosilo 98,74 %, mutnoće 98,99 %, mangana 81,43 %, bakra 96,78 %, željeza 96,46 % i cinka 41,11 %. Obradom vode u ovoj fazi nije postignuto uklanjanje amonijaka, sulfata, vodljivosti, UOT-a i KPK-a. Tijekom drugog stupnja obrade aluminijevim elektrodama i ozonacije, uklanjanje boje, mutnoće, teških metala i fluorida postiglo je svoje maksimalne

vrijednosti, dok je uklanjanje KPK-a iznosilo 55,56 %. Ni u drugom stupnju obrade nije došlo do smanjenja ulaznih vrijednosti amonijaka, sulfata, vodljivosti i UOT-a. Tijekom trećeg stupnja obrade vode naprednim oksidacijskim procesima uz završnu obradu ozonom i UV zračenjem postignuto je potpuno uklanjanje amonijaka, KPK-a i sulfata, dok je uklanjanje vodljivosti iznosilo 18,07 %, a UOT 17,34 %. Nakon provedene obrade, svi parametri u izlaznoj vodi bili su u skladu s propisanim vrijednostima.

Iz svega navedenoga može se zaključiti kako su rezultati uklanjanja fizikalno-kemijskih parametara postignuti u ovom radu slični ili bolji u usporedbi s raspoloživim literaturnim podatcima.

7. ZNANSTVENI DOPRINOS

Razvijena je potpuno nova metoda i sustav pročišćavanja voda za korištenje u vodoopskrbi. Sposobna je ukloniti anorgansko, organsko, mikrobiološko i radioaktivno onečišćenje s približno istom efikasnošću. Istodobno ne generira nikakve štetne nusprodukte, što nije moguće postići nijednom od danas poznatih metoda.

Korištena i istražena kombinacija elektrokemijskih metoda (elektrokoagulacija, elektroredukcija/elektrooksidacija) i naprednih oksidacijskih procesa ((UV+ozon), (UV+H_2O_2)) te njihova odabrana kombinacija, predstavlja originalan znanstveni doprinos u području pripreme pitke vode. Očituje se u redukciji kromata, nitrata i nitrita elektrokemijskim putem, oksidaciji amonija/amonijaka i organskih zagađivala elektrokemijski stvorenim reaktivnim oksidativnim produktima, elektrodezinfekciji vode elektrokemijski generiranim reaktivnim oksidativnim produktima, smanjenjem vodljivosti, smanjenjem ukupne otopljene tvari, znatno bržem taloženju mulja primjenom elektromagnetskog polja te u znatno manjoj produkciji mulja.

Utvrđeno je da većinu mjerenih parametara ova metoda uspješno smanjuje već na samom početku obrade. Ipak, tijekom koagulacije/flokulacije ektrokemijski generiranim željezovim i aluminijevim flokulama te oksidacijom pomoću ozona, neki od parametara su tek djelomično uklonjeni. Kritični su parametri amonijak, sulfati, vodljivost i UOT. Glavni mehanizam za njihovo uklanjanje bila je oksidacija reaktivno oksidativnim produktima formiranim u reakciji ozona i UV zračenja.

Ova metoda predstavlja originalan znanstveni doprinos u području pročišćavanja voda općenito, kako pitkih tako i industrijskih otpadnih voda, a očituje se u univerzalnosti primjene. Ona je u mogućnosti tijekom obrade istodobno pročistiti širok spektar različitih vrsta onečišćenja u ulaznoj vodi, za razliku od postojećih poznatih metoda koje uglavnom ciljano otklanjaju jedan tip ili vrstu onečišćenja u tretiranoj vodi.

U odnosu na postojeće stanje tehnike, predloženi sustav je konkurentan u smislu kvalitete pročišćene vode, mogućnosti simultanog uklanjanja anorganskog, organskog, radioaktivnog i mikrobiološkog onečišćenja bez uporabe kemikalija u postupku pročišćavanja, ukupnog vremena i cijene po ciklusu obrade te mogućnosti korištenja obnovljivih izvora energije. Tijekom ovog procesa nastaje znatno manja količina otpadnog mulja, a generirani je mulj kvalitetniji zbog bolje vezanosti nečistoća u samoj strukturi flokula. Ova karakteristika znatno pojednostavljuje njegov daljnji način obrade i u završnici omogućuje deponiranje kao inertni otpad.

Dobiveni rezultati laboratorijskih istraživanja poslužili su kao polazni model za konstrukciju i optimizaciju pilot-postrojenja za pročišćavanje pitkih voda kapaciteta 2 m^3/dan. Na osnovi dobivenih rezultata laboratorijskih istraživanja i ostvarene optimizacije radnih parametara procesa na pilot–postrojenju, ostvarena je baza za proizvodnju nove generacije uređaja za pročišćavanje pitkih voda.

Sustav za pročišćavanje pitkih voda razvijen u ovom doktorskom radu, uz neznatne prilagodbe, također je moguće primijeniti za obradu različitih tipova industrijskih efluenata. Dobivena saznanja iskorištena su konkretno pri konstrukciji industrijskog uređaja za pročišćavanje deponijskih procjednih voda radnog kapaciteta 10 m^3/dan, instaliranog na saniranome komunalnom odlagalištu „Viševac“ kod Rijeke.

8. ZAKLJUČAK

U ovom doktorskom radu predstavljeni su rezultati laboratorijskih ispitivanja, kao i ispitivanja na pilot-postrojenju, mogućnosti primjene i efikasnost elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa u pripremi podzemne pitke vode s visokim sadržajem prirodnih organskih, anorganskih i mikrobioloških onečišćenja, teških metala i arsena, u vodu prikladnu za ljudsku potrošnju.

Predmet ispitivanja bio je šaržni elektrokemijski sustav sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama. Elektrokemijski sustav projektiran je te napravljen, a operativni su parametri rada sustava optimizirani. Mogućnost primjene, funkcionalnost i razina efikasnosti uklanjanja onečišćenja iz podzemne vode ispitana je u okviru dviju faza eksperimenata.

U okviru prve faze istraživanja u laboratorijskim uvjetima izvršena je optimizacija parametara rada i ispitivanje razine efikasnosti šaržnog elektrokemijskog sustava sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama pri uklanjanju onečišćenja iz podzemne pitke vode s četri grupe lokacija.

U okviru druge faze istraživanja mogućnost primjene i razina efikasnosti elektrokemijskog sustava sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama ispitani su na šaržnom elektrokemijskom pilot-postrojenju pri obradi podzemne pitke vode uzorkovane u Vojvodini s vodoopskrbnog područja gradova Zrenjanina i Temerina. Rezultati analiza pokazali su da je voda s područja Zrenjanina blago alkalna (pH = 8,79), s povišenim vrijednostima vodljivosti (1.79 mS/cm), ukupne otopljene tvari (1240 mg/L), boje (142 PtCo), mutnoće (10 NTU), ukupnog arsena (0.075 mg/L), ukupnog željeza (0,728 mg/L), amonijaka (0,85 mg/L) i KPK-a (13 mg/L). Uspoređujući vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara sirove vode s graničnim vrijednostima propisanim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, prekoračenje graničnih vrijednosti utvrđeno je za sljedeće parametre: boju (28,4 puta), mutnoću (10 puta), amonijak (8,5 puta), arsen (7,5 puta), vodljivost (1,79 puta), željezo (2,43 puta) i pH (1,03 puta). S

obzirom na preporuke Svjetske zdravstvene organizacije, samo je koncentracija ukupnog arsena prešla maksimalnu dopustivu koncentraciju, i to 7,5 puta. Sirova voda s područja Temerina također je blago alkalna (pH = 8.27). Uspoređujući vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara sirove vode s graničnim vrijednostima propisanim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, parametri boje, mutnoće, arsena, KPK-a, amonijaka i nitrita prešli su granične vrijednosti za 1,8; 2,0; 8,8; 1,1; 15,4 i 18,8 puta. S obzirom na preporuke Svjetske zdravstvene organizacije, jedino je koncentracija ukupnog arsena prešla gornju dozvoljenu granicu za 8,8 puta.

Efikasnost elektrokemijskog sustava pri uklanjanju različitih vrsta onečišćenja iz tretiranih uzoraka pitkih podzemnih voda, praćena je tijekom početnih istraživanja na osnovu promjene izmjerenih konkretnih vrijednosti onečišćenja prije obrade i nakon svakog stupnja provedene obrade, kao što su npr. 1. stupanj – elektrokoagulacija željezovim reaktorskim elektrodama; 2. stupanj – elektrokoagulacija aluminijevim reaktorskim elektrodama uz dodavanje ozona, koagulacija i flokulacija uz miješanje zrakom, te separacija elektrokoagulacija s elektromagnetskom obradom; 3. stupanj – napredni oksidacijski procesi obrade ozonom i UV zračenjem. Uzorci za analizu uzimani su u vremenskim razmacima tijekom trajanja svakog od spomenutih stupnjeva. Dobivenim rezultatima utvrđeno je da je vrlo visok stupanj efikasnosti uklanjanja za gotovo sve vrste onečišćenja postignut već u 1. stupnju obrade, nakon relativno kratkog vremena rada reaktorskih elektroda. Nadalje, potreban je znatno veći protok vremena u 2. ili 3. stupnju obrade da bi se s trenutačno postignutog smanjenja početne vrijednosti onečišćenja nakon 1. stupnja obrade doseglo krajnju dopuštenu vrijednost onečišćenja u ispitivanom uzorku.

Tijekom početnih istraživanja, na osnovi promjene izmjerenih konkretnih vrijednosti onečišćenja, postignuta je efikasnost uklanjanja od 30 % do 100 %, ovisno o vrsti onečišćenja koja se ispitivala. Utvrđeno je da je nužno provesti optimizaciju parametara rada sustava. U nastavku istraživanja analizirani su i utvrđeni glavni operativni parametri rada sustava.

Operativni parametri rada elektrokemijskog sustava sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama, čiji je uticaj na razinu efikasnosti uklanjanja različitih onečišćenja iz realnih uzoraka pitkih podzemnih voda ispitan u okviru ovog istraživanja jesu: napon na reaktorskim elektrodama, jakost struje na reaktorskim elektrodama, odnos aktivne površine elektroda i volumena vode u reaktorskoj posudi, razmak između reaktorskih elektroda, kontaktno trajanje rada reaktorskih elektroda, protok ozona, trajanje obrade UV zračenjem te trajanje obrade ultrazvukom.

Na osnovi rezultata I. faze laboratorijskih istraživanja, može se zaključiti da se upotrebom šaržnog elektrokemijskog sustava sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama i uz uporabu naprednih oksidacijskih procesa može vrlo učinkovito smanjiti sadržaj onečišćenja prisutnih u podzemnim pitkim vodama. Izvršeno ispitivanje i optimizacija operativnih parametara rada ispitivana sustava ukazuje na sljedeće zaključke:

- željezove elektrode imaju najveći uticaj na uklanjanje arsena i mangana;
- željezove elektrode imaju veću efikasnost od aluminijevih;
- povećanje razmaka između reaktorskih elektroda pri stalnom naponu na elektrodama reaktora, uz konstantnu jakost struje, konstantno kontaktno vrijeme i konstantnu aktivnu površinu elektroda, rezultiralo je smanjenjem razine efikasnosti sustava;
- razmak između reaktorskih elektroda značajno utječe na postignutu razinu efikasnosti sustava;
- jakost električne struje na elektrodama reaktora značajno utječe na postignutu razinu efikasnosti sustava;
- napon na elektrodama reaktora ne utječe značajno na postignutu razinu efikasnosti sustava;
- kontaktno vrijeme značajno utječe na postignutu razinu efikasnosti sustava.

Općenito govoreći o istraživanom sustavu, utvrđeno je da:

- ne zahtijeva primjenu koagulanata/flokulanata, kao ni drugih kemikalija (kiseline, lužine) koje zahtijevaju posebne uvjete rukovanja i skladištenja, čime se izbjegavaju moguće sekundarno zagađenje, manipulacija te mjere opreza pri skladištenju i uporabi;
- ne zahtijeva praćenje i prilagodbu pH-vrijednosti tijekom procesa s obzirom na neznatne promjene pH-vrijednosti kroz sve faze obrade;
- nastaje znatno manje otpadnog mulja koji se brzo taloži i suši jer se sastoji najvećim dijelom od metalnih oksi-hidroksida;
- nastale flokule veće su od onih dobivenih kemijskom flokulacijom, sadrže manje vode te su stabilnije, otporne su na kiseline i stabilnije su od kemijskih pa ih je lakše odvojiti filtracijom;
- u odnosu na kemijsku koagulaciju moguće je ukloniti znatno sitnije čestice jer električno polje izaziva brže gibanje i sudaranje čestica, čime se povećava mogućnost za njihovu agregaciju;
- u odnosu na kemijsku koagulaciju, izlazna voda sadrži manje ukupne otopljene tvari;
- mjehurići nastali u procesu nose prisutne tvari na površinu (miješanje) gdje su one koncentriranije i lakše se koaguliraju i uklanjaju;
- u reaktorskoj posudi elektrokemijskim putem ciljano se stvara samo komponenta neophodna za oksidaciju/redukciju/koagulaciju/flokulaciju onečišćenja pa se u pročišćenoj vodi ne povećava sadržaj ukupne otopljene tvari. U izlaznoj se vodi ne povećava ni vodljivost, već se njena vrijednost znatno smanjuje, ovisno o vrsti obrade i ulaznom opterećenju;
- proces je kontrolabilan sa standardnom mjerno-regulacijskom opremom i tako je upravljanje jednostavnije;
- ovakav kombinirani pristup omogućuje istodobno uklanjanje teških metala i arsena, hranjivih soli te organskog opterećenja;
- moguća je i uporaba na područjima bez dostupne električne energije jer solarni paneli daju dovoljno energije za proces.

Na osnovu dobivenih rezultata II. faze istraživanja, u okviru koje je ispitana funkcionalnost pilot-postrojenja pri obadi podzemne vode iz vodoopskrbnog područja

gradova Zrenjanina i Temerina, može se zaključiti da se primjenom ovoga šaržnog elektrokemijskog sustava sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama može voda efikasno pročistiti do dopuštenih koncentracija prirodnih organskih i anorganskih onečišćenja i arsena.

Izvršeno ispitivanje i oprimizacija operativnih parametara rada pilot-postrojenja pri obradi podzemne vode iz vodoopskrbnog područja gradova Zrenjanina i Temerina ukazuju na sljedeće zaključke:

- sustav je efikasan u uklanjanju, kako teških metala tako i amonija te organskih komponenata, te na izlazu daje čistu vodu bez mirisa i boje;
- svi mjereni parametri u izlaznoj vodi u skladu su s preporukama Svjetske zdravstvene organizacije i s Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (Narodne novine broj 125/2013).

Konkretni radni parametri na pilot-postrojenju bili su: volumen od 70 litara sirove vode, reakcijska posuda volumena 100 litara, kontaktno vrijeme elektrokoagulacije 7 minuta sa setom željezovih elektroda (24 elektrode debljine dva milimetara, dimenzija 20 x 50 cm), udaljenost između elektroda 5 mm, jakost struje I = 65 A te napon U = 12 V. Voda je u prvom stupnju obrade tretirana 5 minuta bez ozonacije te posljednje 2 minute s istodobnom ozonacijom. U drugom stupnju obrade slijedila je obrada aluminijevim elektrodama istih dimenzija, razmakom između elektroda od 5 mm, jakosti struje I = 65 A te naponom U = 12 V. Tijekom narednih 10 minuta obavljena je istovremena obrada ozonom uz protok 2,5 mL/min. Slijedila je koagulacija/flokulacija/ozonacija sljedećih 10 minuta te pumpanje preko elektromagneta u taložni spremnik. Vrijeme taloženja iznosilo je 30 minuta. Elektromagnetska obrada primijenjena je s ciljem višestrukog ubrzanja taloženja mulja. Pročišćena je voda zatim prepumpana u zasebni spremnik i podvrgnuta naprednim oksidacijskim procesima uz istodobno djelovanje ozona i UV zračenja tijekom 30 minuta.

Tijekom prvog stupnja obrade vode na pilot-postrojenju u potpunosti su uklonjeni suspendirana tvar, arsen, krom, nikal, nitrati i nitriti, dok je uklanjanje boje iznosilo

98,74 %, mutnoće 98,99 %, mangana 81,43 %, bakra 96,78 %, željeza 96,46 % i cinka 41,11 %. Obrada željezovim elektrodama nije rezultirala uklanjanjem amonijaka, sulfata, vodljivosti, UOT-a i KPK-a. Tijekom drugog stupnja obrade aluminijevim elektrodama i ozonacije, uklanjanje boje, mutnoće, teških metala i fluorida doseglo je svoje maksimalne vrijednosti, dok je uklanjanje KPK-a iznosilo 55,56 %. U ovom stupnju obrade nije došlo do smanjenja ulaznih vrijednosti amonijaka, sulfata, vodljivosti i UOT-a. Tek je tijekom trećeg stupnja obrade vode naprednim oksidacijskim procesima uz završnu obradu ozonom i UV zračenjem rezultiralo potpunim uklanjanjem amonijaka, KPK-a i sulfata, dok je uklanjanje vodljivosti iznosilo 18,07 %, a UOT 17,34 %.

Nakon kombinirane trostupanjske obrade, svi parametri u izlaznoj vodi bili su u skladu s propisanim vrijednostima. Postignuti su slični ili bolji rezultati u odnosu na one dobivene na laboratorijskoj razini, čime je potvrđena visoka učinkovitost postrojenja za uklanjanje svih parametara od interesa.

Sukladno dobivenim rezultatima laboratorijskih ispitivanja, kao i ispitivanjima na pilot-postrojenju, moguće je zaključiti da je odabrana kombinacija elektrokemijske obrade i naprednih oksidacijskih procesa prikladna metoda za pripremu pitke vode za sve istraživane lokacije.

Svi rezultati dobiveni tijekom istraživanja ukazuju da šaržni elektrokemijski sustav sa željezovim i aluminijevim reaktorskim elektrodama predstavlja vrlo učinkovit i efikasan sustav za pripremu vode za piće iz resursa s visokim sadržajem prirodnih organskih, anorganskih i mikrobioloških onečišćenja, teških metala i arsena. Dobiveni rezultati ujedno ukazuju da je provedena optimizacija procesa rezultirala dobivanjem zdravstveno potpuno ispravne vode za piće.

Ispitani elektrokemijski sustav razvijen u ovom doktorskom radu, uz neznatne promjene radnih parametara, također je moguće primijeniti i u slučajevima pročišćavanja industrijskih i drugih otpadnih voda kao što su:

- otpadne vode iz prališta brodova u marinama;

- otpadne vode površinske zaštite metala i općenito metalne industrije;
- procjedne vode s odlagališta otpada;
- otpadne vode iz vinarija i općenito prehrambene industrije;
- otpadne vode iz klaonica;
- završne obrade komunalnih otpadnih voda.

Dobivena saznanja konkretno su iskorištena pri konstrukciji i izgradnji industrijskog uređaja za pročišćavanje deponijskih procjednih voda radnog kapaciteta 10 m^3/dan, instaliranog na saniranom komunalnom odlagalištu „Viševac“ kod Rijeke.

LITERATURA

[1] Cavar, S., Klapec, T., Jurisic Grubesic, R., Valeka, M.: *High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia*, Sci. Total Environ 339, 277–282, 2005.

[2] Habuda-Stanic, M., Kules, M., Kalajdzic, B., Romic, Z.: *Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution*, Desalination 210, 157–162, 2007.

[3] Romic, Z., Habuda-Stanic, M., Kalajdzic, B., Kules, M.: *Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia*, App. Geochem. 26 (1), 37 – 44, 2011.

[4] Ujevic, M., Duic, Z., Casiot, C., Sipos, L., Santo, V., Dadic, Z., Halamic, J.: *Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia*, Appl. Geochem. 25, 1017–1029, 2010.

[5] Rowland, H.A.L., Omoregie, E.O., Millot, R., Jimenez, C., Mertens, J., Baciu, C., Hug, S. J., Berg, M.: *Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania),* Appl. Geochem. 26 (1), 1 – 17, 2011.

[6] Varsányi, I., Kovács, L.Ó.: *Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary*, Appl. Geochem. 21 (6), 949 – 963, 2006.

[7] Mrazovac, S., Vojinovic-Miloradov, M.: *Correlation of main physicochemical parameters of some groundwater in northern Serbia*, J. Geochem. Explor. 108 (3), 176 – 182, 2011.

[8] Perišić, M.: *NOM and Arsenic Removal from Natural Water by Enhanced Coagulation*, E-Water, 1 – 10, 2006.

[9] Kristoforović-Ilić, J. M., Bjelanović, J.M., Ilić, M. P., Vidović, M.M.: *Arsenic contamination in environment in the region of Vojvodina,* Cent. Eur. J. Public. Health, 17 (3), 152 – 157, 2009.

[10] Dimkic, M., Djuric, D., Josipovic, J., Jevtic, G.: *Solutions for groundwater management in areas affected by high arsenic content: Vojvodina case study*, International Conference "Transboundary Aquifers: Challenges and New Directions" (ISARM2010), 6 – 8, 1 – 6, December 2010.

[11] Orescanin, V., Kollar, R., Nad, K.: *The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used for human consumption*, J. Environ. Sci. Health, Part A. 46 (14), 1611 – 1618, 2011.

[12] Orescanin, V., Kollar, R., Nad, K., Lovrencic Mikelic, I., Kollar, I.: *Characterization and treatment of water used for human consumption from six sources located in the Cameron/Tuba city abandoned uranium mining area*, J. Environ. Sci. Health, Part A. 46 (6), 627 – 635, 2011.

[13] Orescanin, V., Kollar, R., Nad, K., Mikulić, N.: *Preparation of drinking water used in water supply systems of the towns Zrenjanin and Temerin by electrochemical methods*, J. Environ. Sci. Health, Part A. 48 (13), 437 – 445, 2013.

[14] Orescanin, V., Kollar, R., Nad, K., Halkijević, I., Kuspilić, M., Findri Guštek, Š.: *Removal of arsenic, posphates and amonia from well water using*

electrochemical/chemical methods and advanced oxidation: A pilot plant approach, J. Environ. Sci. Health, Part A. 48 (13), 437 – 445, 2014.

[15] Orescanin, V., Kollar, R., Vratarić, D., Nađ, K., Medunić, G., Lončar, G., Halkijević, I., Kuspilić, M.: *The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the well water from Županja*. Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske 1, 37 – 41, 2013.

[16] Orescanin, V.: *Arsen u vodama – porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja*, Hrvatske vode 21 (83), 279 – 28, 2013.

[17] Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L.: *Electrocoagulation (EC)-science and application*, J. Hazard. Mat. B84, 29 – 41, 2001.

[18] Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M.: *Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes*, J. Environ. Manage. 90 (5), 1663 – 1679, 2009.

[19] Adhoum, N., Monser, L., Bellakha, N., Belgaied, J.E.: *Treatment of electroplating wastewater containing* Cu^{2+}, Zn^{2+} *and* Cr^{6+} *by electrocoagulation.* J. Hazard. Mat. B 112, 207 – 213, 2004.

[20] Gao, P., Chen, X., Shen, F., Chen, G.: *Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter*, Sep. Purif. Technol. 43, 117 – 123, 2005.

[21] Heidmann, I., Calmano, W.: *Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation*, J. Hazard. Mat. 152, 934 – 941, 2008.

[22] Tom Garrison: *Essentials of Oceanography*, Sixth Edition 2012, 2009. Brooks/Cole, Cengage Learning CHAPTER 1, page 2.

[23] Voice of America, Dostupno na *http://www.voanews.com/content/a-13-2005-03-17-voa34-67381152/274768.html*, od 21.5.2014.

[24] AQUASTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. "Water Use." Dostupno na *http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm*, od 21.05.2014.

[25] WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation. "Progress on Sanitation and Drinking Water 2010." Dostupno na *www.wssinfo.org/* od 1.6.2014.

[26] WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation. "Progress on Sanitation and Drinking Water 2010." Dostupno na *www.wssinfo.org/* od 1.6.2014.

[27] United Nations. Statement by Secretary General Koffi Annan. June 2003. Dostupno na *http://www.un.org/News/Press/docs/2003/sgsm8707.doc.htm*, od 1.6.2014.

[28] United Nations Development Programme. "Human Development Report 2006: Beyond Scarcity: Power, Poverty and the Global Water Crisis." 2006. Dostupno na *http://hdr.undp.org/en/reports/global/hdr2006/* od 1.6.2014.

[29] UNICEF. "Water, Sanitation and Hygiene" Updated May 2010. Dostupno na *http://www.unicef.org/media/media_45481.html*, od 1.6.2014.

[30] WHO/UNICEF. "Diarrhoea: Why children are still dying and what can be done." 2009. Dostupno na *http://www.unicef.org/health/index_51412.html*, od 22.7.2014.

[31] WASH TARGETS AND INDICATORS POST-2015: RECOMMENDATIONS FROM INTERNATIONAL CONSULTATIONS COMPREHENSIVE RECOMMENDATIONS - UPDATED APRIL 2014. WHO/UNICEF, Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation.

[32] Water is for life: How the Water Framework Directive helps safeguard Europe's resources © European Union, 2010. Dostupno na *http://www.europa.eu.int/ comm/environment/water/* od 25.7.2014.

[33] Dostupno na *http://www. poslovni.hr/vijesti/hrvatska-treca-u-europi-po-bogatstv u-vode-5123 4.aspx,* od 21.5.2013.

[34] World health organization. Guidelines for drinking water quality; incorporating first addendum, 3rd ed., Recommendation, vol. 1. WHO, Geneva; 1 – 668, 2006.

[35] Smith AH., Lingas EO., Rahman, M.: *Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency*, Bulletin of the World Health Organization, volume 78(9), 1093 – 1103, 2000.

[36] Mazumdera D.N.G., Haqueb R., Ghosha N., Dea B.K., Santraa A., Chakrabortyc D., Smithb, A.H.: *Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India*, International Journal of Epidemiology, 27(5), 871 – 877, 1998.

[37] Sun, G.: *Arsenic contamination and arsenicosis in China*, Toxicology and Applied Pharmacology 198, 268 – 271, 2004.

[38] Smith AH., Goycolea M., Haque R., Biggs, ML.: *Marked Increase in Bladder and Lung Cancer Mortality in a Region of Northern Chile Due to Arsenic in Drinking Water,* American Journal of Epidemiology 147 (7), 660 – 669, 1998.

[39] Armienta MA., Rodriguez R., Aguayo A., Ceniceros N., Villaseñor G., Cruz, O.: *Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, Mexiko,* Hydrogeology Journal 5 (2), 39 – 46, 1997.

[40] Rosas, I., Belmont, R., Armienta, A., Baez, A.: *Arsenic Concentrations in Water, Soil, Milk and Forage in Comarca Lagunera, Mexico*, Water, Air, & Soil Pollut. 112 (1-2), 133 – 149, 1999.

[41] Jovanović D., Jakovljević B., Rašić-Milutinović Z., Paunović K., Peković G., Knezević. T.: *Arsenic occurrence in drinking water supply systems in ten municipalities in Vojvodina Region, Serbia*, Environmental Research, 111, 315 – 318, 2011.

[42] U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Impacts of Uranium Contamination in the Navajo Nation Five-Year Plan. USEPA, 1 – 46, 2008.

[43] U.S. Environmental Protection Agency & U.S. Army Corps of Engineers. Abandoned uranium mines (AUM) and the Navajo Nation Western AUM Region screening assessment report. USEPA, 1 – 44, 2006.

[44] Dreesen, D.R., Williams, J.M., Marple M.L., Gladney, E.S., Perrin, D.R.: *Mobility and bioavailability of uranium mill tailing contaminants,* Environ. Sci. Technol. 16, 702 – 709, 1982.

[45] Lene H. S., Veiga, L. H. S., Amaral, E. C. S., Fernandes. H. M.: *Human health risk screening of radioactive and nonradioactive contaminants due to uranium industry operation,* J. Environ. Radioact. 39 (1), 69 – 85, 1998.

[46] Antunes, S.C., de Figueiredo, D.R., Marques, S.M., Castro, B.B., Pereira, R., Gonçalves F.: *Evaluation of water column and sediment toxicity from an*

abandoned uranium mine using a battery of bioassays, Sci. Total Environ. 374 (2-3), 252 – 259, 2007.

[47] Abandoned Uranium Mines Project Arizona, New Mexico, Utah - Navajo Lands – 1994. – 2000. - Section 3- Cameron/Tuba City Area. USEPA, 1 – 32, 1998.

[48] Walker W.J., Christensen, L.P.: *Summary of groundwater data collected from Navajo wells on March 16, 2007, vicinity of Tuba City, Arizona*, Final report. Walker & Associates, Inc, 1 – 64, 2008.

[49] Dostupno na *http://arsenic.tamu.edu/about/course/mod2/notes/intro.htm,* od 20.07.2014.

[50] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2.pdf,* od 10.1.2014.

[51] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp151.pdf,* od 10.1.2014.

[52] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp151-c2.pdf,* od 10.1.2014.

[53] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp15-c2.pdf,* od 10.1.2014.

[54] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp7.pdf,* od 10.1.2014.

[55] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxPrfiles/tp132.pdf,* od 10.1.2014.

[56] Groundwater Pathway Assessment Report: *Uranium Migration in the Navajo Nation and Shallow Water Sources (Eastern and North Central Region Mines)*, TDD No.: TO1-09-08-02-0001, Engineering/Remediation Resources Group, Inc., Martinez, California, p.422, April 2010.

[57] Dostupno na *http://en.wikipedia.org/wiki/Decay_chain#Uranium_series* od 10.1.2014.

[58] ATSDR: Uranium and Compounds - Toxicological Profile for Uranium. Agency for Toxic Substances & Deseise Regisry. Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ ToxProfiles/tp150-c2.pdf* od 10.1.2014.

[59] Edzwald, J.K.: *Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulant*, Water Sci. Technol. 27 (11), 21 – 35, 1993.

[60] Julien, F., Gueroux, B., Mazet, M.: *Comparison of organic compounds removal by coagulation-flocculation and by adsorption onto preformed hydroxide flocs*, Water Res. 28 (12), 2567 – 2574, 1994.

[61] Hering, J.G., Chen, P-Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M.: *Arsenic removal from drinking water during coagulation*, J. Environ. Engin. 123 (8), 800 – 807, 1997.

[62] Gregor, J.: *Arsenic removal during conventional aluminium - based drinking - water treatment*. Water Research, 35 (7), 1659 – 1664, 2001.

[63] Guigui, C., Rouch, J.C., Durand-Bourlier, L., Bonnelye V., Aptel, P.: *Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water productio*, Desalination, 147 (1-3), 95 – 100, 2002.

[64] Hodi, M., Polyak, K., Hlavay, J.: *Removal of pollutants from drinking water by combined ion exchange and adsorption methods*, Environ. Int. 21 (3), 325 – 331, 1995.

[65] Doula, M.K.: *Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form*, Water Res. 43 (15), 3659 – 3672, 2009.

[66] Hongve, D., Baann, J., Becher, G., Beckmann, O.A.: *Experiences from operation and regeneration of an anionic exchanger for natural organic matter (NOM) remova*, Water Sci. Technol. 40 (9), 215 – 221, 1999.

[67] Pintar, A., Batista, J., Levec, J.: *Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water*, Chem. Engin. Sci. 56 (4), 1551 – 1559, 2001.

[68] Pintar, A., Batista, J.: *Improvement of an integrated ion-exchange/catalytic process for nitrate removal by introducing a two-stage denitrification step,* Appl. Cat. B-Environ. 63 (1-2), 150 – 159, 2006.

[69] Pirila, M., Martikainen, M., Ainassaari, K., Kuokkanen, T., Keiski, R.L.: *Removal of aqueous $As^{(III)}$ and $As^{(V)}$ by hydrous titanium dioxide,* J. Colloid Interface Sci. 353 (1), 257 – 262, 2011.

[70] Lee, M., Paik, I.S., Kim, I., Kang, H., Lee, S.: *Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate,* J. Hazard. Mater. 144 (1-2), 208 – 14, 2007.

[71] Dryden, H.T.: *Drinking water: Improving sand filter performance,* Filtr. Separat. 44 (5), 22 – 25, 2007.

[72] Van Den Bergh, K., Du Laing, G., Montoya, J.C., De Deckere, E., Tack, F.M.G.: *Arsenic in drinking water wells on the Bolivian high plain: Field monitoring and effect of salinity on removal efficiency of iron-oxides-containing filters,* J. Environ. Sci. Health, Part A. 45 (13), 1741 – 1749, 2010.

[73] Tiede, K., Neumann, T., Stueben, D.: *Suitability of Mn-oxyhydroxides from karst caves as filter material for drinking water treatment in Gunung Sewu, Indonesia,* J. Soils Sediments, 7 (1), 53 – 58, 2007.

[74] Xia, S.J., Li, X., Zhang. Q.L., Xu, B., Li, G.B.: *Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current contro,* Desalination, 204 (1-3), 351 – 358, 2007.

[75] Xia, S.J., Li, X., Liu, R.P., Li, G.B.: *Pilot study of drinking water production with ultrafiltration of water from the Songhuajiang River (China),* Desalination. 179 (1-3), 369 – 374, 2005.

[76] Shashikala, V., Kumar, V.S., Padmasri, A.H., Raju, B.D., Mohan, S.V., Sarma, P.N., Rao, K.S.R.: *Advantages of nano-silver-carbon covered alumina catalyst prepared by electro-chemical method for drinking water purification,* J. Mol. Catal. A-Chem. 268 (1-2), 95 – 100, 2007.

[77] Lisha, K.P., Anshup, P.T.: *Towards a practical solution for removing inorganic mercury from drinking water using gold nanoparticles,* Gold Bull. 42 (2), 144 – 152, 2009.

[78] Peng, X.J., Luan, Z.K., Ding, J., Di, Z.H., Li, Y.H., Tian, B.H.: *Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water,* Mater. Lett. 59 (4), 399 – 403, 2005.

[79] T. Pradeep and Anshup.: *Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review,* T. Thin Solid Films, vol. 517, pp. 6441 – 6478, 2009.

[80] Essadki, A. H.: *Electrochemical Probe for Frictional Force and Bubble Measurements in Gas – Liquid - Solid Contactors and Innovative Electrochemical Reactors for Electrocoagulation / Electroflotation*, In: Y. Shao, ed. Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia: InTech, pp. 45 – 70, 2012.

[81] Yousuf, M., Mollah, A., Schennach, R., Parga, JR., Cocke, DL.: *Electrocoagulation (EC) — science and applications,* J. Hazard. Mater. B84: 29 – 41, 2004.

[82] Emmjomeh, M. M. & Sivakumar, M.: *Denitrification using a monopolar electrocoagulation / flotation (ECF) process*. Journal of Environmental Management 91, p. 516 – 522, 2009.
[83] Emamjomeh, M. M. & Sivakumar, M.: *Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation / flotation processes,* Journal of Environmental Management 90, p. 1663 – 1679, 2009.
[84] Sanjeev, K. N. & Sudha , G.: *Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process,* Journal of Hazardous Materials 173, p. 528 – 533 , 2010.
[85] Chen G.: *Electrochemical technologies in wastewater treatment,* Sep. Purif. Technol. 38: 11 – 41, 2004.
[86] Koparal, A. S. & Ogutveren, U. B.: *Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulatio,*. Journal of Hazardous Materials B 89, p. 83 – 94, 2002.
[87] Kobya, M., Demirbas, E., Dedeli, A. & Sensoy, M. T.: *Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation Process,* Journal of Hazardous Materials 173, p. 326 – 334, 2010.
[88] Malakootian, M., Yousefi, N. & Fatehizadeh, A.: *Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous.* Int. J. Environ. Sci. Tech., 8 (1), Winter, 2011.
[89] Valković, V.: *Spektroskopija karakterističnih X-zraka*, Školska knjiga, 175 str., 1980.
[90] Valković, V.: *Sample preparation techniques in trace element analysis by X-ray emission spectroscopy,* IAEA-TECDOC-300, Vienna, 188 str., 1983.
[91] Valković, V.: X-ray spectroscopy in environmental science. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 352 str., 1989.
[92] Jenkins, R., Gould, R.W., Gedcke, D.: *Quantitative X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker Inc., New York, 462 – 464, 1981.
[93] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp145-c2.pdf*, od 15.1.2015.
[94] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2-c6.pdf,* od 15.1.2015.
[95] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2-c2.pdf*, od 15.1.2015.
[96] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp151-c2.pdf,* od 15.1.2015.
[97] Dostupno na *http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp15-c2.pdf,* od 15.1.2015.
[98] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/2008), Hrvatska.
[99] World health organization. Guideline values for chemicals that are of health significance in drinking water, Annex 4, Chemical summary tables. WHO, Geneva, 488 – 493, 2006.
[100] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 42/98, 144/99), Srbija.
[101] WHO, Guidelines for drinking water quality, 3rd ed., incorporating the first and second addenda. Volume 1, Recommendations, World Health Organization, Geneva, 2008.
[102] Dostupno na *http://www.hep.hr/ods/kupci/tarifni.aspx*, od 25.2.2015.
[103] Dostupno na *http://www.matrex.hr/crna-i-obojena-metalurgija/konstrukcijski-celici/celicni-limovi.html,* od 25.2.2015.
[104] Dostupno na *http://www.buymetalonline.co.uk/buy-steel-sheet/aluminium-checker-plate/4.5mm-aluminium-checker-plate-clone.html,* od 25.2.2015.
[105] Dostupno na http://www.buymetalonline.co.uk/buy-steel-sheet/stainless-steel-sh

eet/3.0mm-316-grade-stainless-steel.html, od 25.2.2015.
[106] Dostupno na *http://www.grijanje.danfoss.com/PCMFiles/19/Service_and_Support/Cjenik_servisnih_usluga.pdf*, od 25.2.2015.
[107] Dostupno na *http://www.kastav.hr/clanak/2014/09/03/novi-koncesionar-za-usluge-pra-njenja-i-odvoza-otpadnih-voda-iz-septi-kih-i,* od 25.2.2015.
[108] Dostupno na *http://www.zaba.hr/home/wps/wcm/connect/zaba_hr/zabapublic/tecajna,* od 27.3.2015.
[109] Orescanin, V., Kollar, R., Nad, K.: *Electrochemical treatment of well water used for irrigation in the greenhouse for hydroponics cultivation of tomatoes,* Technical report, Advanced energy, Zagreb, 2010.
[110] Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P.: *Removal of arsenic from water by electrocoagulation,* Chemosphere, 55 (9), 1245 – 1252, 2004.
[111] Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., Oncel, M.S.: *Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes,* Sep. Purif. Technol. 77 (3), 283 – 293, 2011.
[112] Parga, J.R., Cocke, D.L., Valenzuela, J.L., Gomes, J.A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, M., Weir, H.: *Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México*, J. Hazard. Mat. 124 (1-3), 247 – 254, 2005.
[113] Feng, Q., Li X., Cheng, Y., Meng, L., Meng, Q.: *Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation*, J. China Univers. Mining Technol. 17 (4), 513 – 515, 2007.
[114] Yıldız, Y.Ş., Koparal, A.S., Keskinler, B.: *Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation,* Chem. Engin. J. 138 (1-3), 63 – 72, 2008.
[115] Jiang, J.-Q., Graham, N., André, C., Kelsall, H. G., Brandon, N.: *Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment*, Water Res. 36 (16), 4064 – 4078, 2002.
[116] Ricordel, C., Darchen, A., Hadjiev, D.: *Electrocoagulation–electroflotation as a surface water treatment for industrial uses*, Sep. Pur. Technol. 74 (3), 342 – 347, 2010.
[117] Yahiaoui, O., Aizel, L., Lounici, H., Drouiche, N., Goosen, M.F.A., Pauss, A., Mameri, N.: *Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation*, Desalination, 270 (1-3), 84 – 89, 2011.
[118] Zhao, H.-Z., Yang, W., Zhu, J., Ni, J.-R.: *Defluoridation of drinking water by combined electrocoagulation: Effects of the molar ratio of alkalinity and fluoride to* $Al^{(III)}$, Chemosphere, 74 (10), 1391 – 1395, 2009.
[119] Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Bariou, B.: *Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes,* Water Res., 32 (5), 1604 – 1612, 1998.
[120] Malakootian, M., Mansoorian, H.J., Moosazadeh, M.: *Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water,* Desalination, 255 (1-3), 67 – 71, 2010.

[121] Shaima S. Hamdan, Muftah H. El-Naas: *An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification,* Journal of Water Process Engineering, Volume 4, December, Pages 25 – 30, 2014.

[122] Shunxi Zhang, Jian Zhang, Wenqing Wang, Furong Li, Xianzhong Cheng: *Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules,* Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 117, Pages 73 – 80, October 2013.

[123] R.V. Drondina, I.V. Drako: *Electrochemical technology of fluorine removal from underground and waste waters,* Journal of Hazardous Materials, Volume 37, Issue 1, Pages 91 – 100, April 1994.

[124] A. de Mello Ferreira, M. Marchesiello, P.-X. Thivel: *Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing* Ca^{2+} *and* HCO_3^- *ions by electrocoagulation,* Separation and Purification Technology, Volume 107, Pages 109 – 117, 2 April 2013.

[125] Susanna Pulkka, Mika Martikainen, Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää: *Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water– A review,* Separation and Purification Technology, Volume 132, Pages 252–271, 20 August 2014.

POPIS SIMBOLA

Kratica	Puni naziv
APDC	amonij-pirolidin ditiokarbamat
BPK_5	petodnevna biološka potrošnja kisika
BPK_5/KPK	omjer biološke i kemijske potrošnje kisika
C	koncentracije elemenata
CDC	Centar za kontrolu i prevenciju bolesti (engl. *Centers for Disease Control and Prevention*)
COD	eng. *Chemical oxygen demand*
DC	istosmjerna struja (engl. *Direct current*)
EC	elektrokoagulacija
EC+AOP	elektrokoagulacija+napredni oksidacijski procesi
EDXRF	engl. *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*
EU	Europska unija
EV	elektrovodljivost
FET	finalni elektrokemijski tretman
GBP	engl. *British Pound*
GPS	globalni pozicijski sustav
GV	granična vrijednost
KPK	kemijska potrošnja kisika
MDK	maksimalna dozvoljena koncentracija
mg/L	miligrama po litri
NIST	engl. *National Institute of Standards & Technology*
NN	Narodne novine

NNEPA	engl. *Navajo Nation environmental protection agency*
OrtoP	orto fosfati
ppm	engl. *parts per milion*
RSD	relativna standardna devijacija
PT	predtretman
SAD	Sjedinjene Američke Države
SD	standardna devijacija
SEM	sustav s elektronskim mikroskopom
SP	standardna pogreška
SRM	standardni referentni materijal
ST	suspendirana tvar
TN	ukupni dušik
TOC	ukupni organski ugljik
U	mjerna nesigurnost
UN	Ujedinjeni Narodi (engl. *United Nation*)
UNESCO	Organizacija Ujedinjenih naroda za obrazovanje, znanost i kulturu (engl. *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*)
UOT	ukupna otopljena tvar
UPL	gornja dopuštena granica
USEPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine (engl. *United States Environmental Protection Agency*)
UV	ultraviolet
UZV	ultrazvuk

WHO	Svjetska zdrastvena organizacija (engl. *World Health Organization*)
$\bar{X}$	srednja vrijednost
XRF	engl. *X-ray Fluorescence*
µg	mikrogram
µg L^{-1}	mikrograma po litri
µR/hr	engl. *microRoentgens per hour*
pCi/L	pikokirija po litri
pCi/µg	pikokirija po mikrogramu

Simbol	**Naziv**	**Jedinica**
C	cijena	kn, kn/m^3, kn/kWh
m	*m*asa	kg
T	trošak	kn
t	temperatura	°C
m	masa metalnih iona stvorena u elektrolitskoj ćeliji	g
I	jakost struje	A
t	trajanje procesa	s
M	molarna masa	g mol^{-1}
V	volumen	L
P	površina	m^2
d	razmak	mm
U	napon	V
Q	protok	mL/min
O	ukupni operativni troškovi	kn

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Promjene na koži kao posljedica dugotrajne izloženosti arsenu preko vode za piće..... 17

Slika 2.2 Radioaktivni niz ^{238}U ..……..... 27

Slika 2.3 Radioaktivni niz ^{235}U ..……..... 27

Slika 2.4 Shema bipolarne ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije..... 32

Slika 2.5 Skica uređaja za analizu karakterističnog rendgenskog zračenja 39

Slika 3.1 Lokacija uzorkovanja vode uzete iz bunara u Dardi 40

Slika 3.2 Lokacije uzorkovanja s GPS koordinatama šest izvora s rudarskog područja grada Camerona/Tube .....……..... 41

Slika 3.3 Lokacije uzorkovanja vode uzete iz bunara u Zrenjaninu i Temerinu 42

Slika 3.4 Lokacije uzorkovanja iz bunara u Andrijaševcima, Antinu, Komletincima i Vrbanji …...……..... 43

Slika 3.5 Shematski prikaz postupka elektrokemijskog pročišćavanja vode za piće 44

Slika 3.6 Shematski prikaz uređaja za elektrokemijsko pročišćavanje voda ……..... 46

Slika 3.7 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode iz bunara u Dardi 48

Slika 3.8 Uzorci vode za piće uzeti sa šest izvora u rudarskom području grada Camerona/Tube ……..... 50

Slika 3.9 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Wind Mill (Tank 3T-538) s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona) 51

Slika 3.10 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Badger Spring s područja napuštenih rudnika urana kod grada Camerona/Tube (Arizona) 52

Slika 3.11 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Willy Spring s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona) 53

Slika 3.12 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Paddock Well s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona) 54

Slika 3.13 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Water Wall s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona) 55

Slika 3.14 Faze pročišćavanja vode za piće uzete na lokaciji Water Hole s područja napuštenih rudnika urana grada Camerona/Tube (Arizona) 56

Slika 3.15 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemnih voda iz Arizone 57

Slika 3.16 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode iz Zrenjanina 59

Slika 3.17 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode iz Temerina 60

Slika 3.18 Efikasnost uklanjanja arsena i mangana ovisno o jakosti struje (za kontaktno vrijeme od 5 minuta; napon 12 V; 10 željezovih elektroda međusobnog razmaka 5 mm, svaka površine 75 mm^2) ……..... 61
Slika 3.19 Efikasnost uklanjanja arsena i mangana ovisno o kontaktnom vremenu (za jakost struje 40 A; napon 12 V; 10 željezovih elektroda međusobnog razmaka 5 mm, svaka površine 75 mm^2 ……..... 62
Slika 3.20 Efikasnost uklanjanja arsena i mangana ovisno o razmaku elektroda (za jakost struje 40 A; napon 12 V; kontaktno vrijeme 10 minuta; 10 željezovih elektroda, svaka površine 75 mm^2) 62
Slika 3.21 Shematski prikaz tijeka pročišćavanja podzemne vode uzete iz bunara u Andrijaševcima, Antinu, Komletincima i Vrbanji 65
Slika 3.22 Pilot-postrojenje za obradu pitke vode kombinacijom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa 66
Slika 4.1 Efikasnost uklanjanja tj. sniženja vrijednosti parametara iz podzemne vode obrađene elektroredukcijom/elektrokoagulacijom pomoću elektroda od željeza (Fe) ili aluminija (Al) nakon čega slijedi napredna oksidacija ($Fe+Al+O_3+UV$)…….. 90
Slika 4.2 Efikasnost uklanjanja fizikalno-kemijskih pokazatelja vode s područja Zrenjanina i Temerina koja se koristi za piće, nakon kombinirane elektrokemijske obrade/naprednih oksidacijskih procesa..... 99
Slika 4.3 Efikasnost uklanjanja/smanjenja boje, mutnoće, suspendirane tvari, elektrovodljivosti te makroelemenata iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa ...……..... 103
Slika 4.4 Efikasnost uklanjanja/smanjenja aniona i organske tvari iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa ……..... 103
Slika 4.5 Efikasnost uklanjanja arsena i teških metala iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa ……..... 104
Slika 5.1 Tehnološka shema uređaja za pročišćavanje procjednih voda 107
Slika 5.2 Detalji izvedbe uređaja za pročišćavanje procjednih voda 109
Slika 5.3 Efikasnost uklanjanja parametara u postotcima iz procjednih voda pomiješanih s plinskim kondenzatom nakon kombinirane elektrokemijske obrade 110

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Zdravstveni učinci kroma (VI), bakra i željeza 26

Tablica 3.1 Primjer radnih parametara procesa ……..... 47

Tablica 3.2 Certificirane i izmjerene koncentracije elemenata (srednja vrijednost od 10 uzastopnih mjerenja) pripremljene kao za tanke meta korištenjem standardne Merck otopine ...……..... 69

Tablica 3.3 Certificirane i izmjerene vrijednosti elemenata u certificiranom referentnom materijalu NIST SRM 2782 70

Tablica 4.1 Fizikalno-kemijski pokazatelji određeni u podzemnoj vodi prije pročišćavanja zajedno s maksimalno dopuštenim vrijednostima pokazatelja sukladno propisima RH (MDK_{HR}) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (MDK_{WHO}) ....……..... 76

Tablica 4.2 Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja određenih u šest izvora neobrađene vode za piće s područja napuštenih rudnika Camerona/Tube (Arizona) i granične vrijednosti prema primarnom ili sekundarnom (*) NNEPA standardu kvalitete vode za piće i graničnim vrijednostima parametara prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije za vrijednosti u vodi za piće (WHO, 2006) 78

Tablica 4.3 Osnovni statistički parametri za vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara određenih u šest izvora neobrađene vode za piće iz područja napuštenih rudnika Camerona/Tube (Arizona) 79

Tablica 4.4 Povećanje parametara u vodi u usporedbi s graničnim vrijednostima primarnog ili sekundarnog (*) NNEPA standarda kvalitete vode za piće ..……..... 80

Tablica 4.5 Povećanje parametara u vodi u usporedbi s graničnim vrijednostima parametara propisanih od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2006) ……..... 80

Tablica 4.6 Pearsonovi koleracijski koeficijenti među izmjerenim parametrima neobrađene vode za piće s rudarskog područja grada Camerona/Tube (Arizona) ……..... 81

Tablica 4.7 Koncentracija aktivnosti radionuklida utvrđene u uzorcima neobrađene vode za piće iz grada Camerona/Tube i maksimalno dopuštena koncentracija aktivnosti (MDK) ..…….....82

Tablica 4.8 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara u neobrađenoj vodi s područja Zrenjanina i Temerina te granične vrijednosti parametara u usporedbi s nacionalnim (GV_{RS}) propisom i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (GV_{WHO}) …..……..... 83

Tablica 4.9 Vrijednosti parametara i granične vrijednosti (MDK) izmjerene u neobrađenoj podzemnoj vodi uzetoj iz četiti bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije……..... 85

Tablica 4.10 Osnovni statistički parametri za fizikalno-kemijske pokazatelje izmjerene u vodi iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije …..……..... 86

Tablica 4.11 Fizikalni i kemijski parametri određeni u neobrađenoj podzemnoj vodi te nakon svake faze obrade, zajedno s graničnim vrijednostima sukladno hrvatskoj regulativi (GV_{HR}) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (GV_{WHO})…..... 91

Tablica 4.12 Koncentracije elemenata (c) izmjerene u otpadnom mulju, ostatku kod pročišćavanja podzemne vode elektrokemijskim metodama i naprednim oksidacijskim procesi i standardne devijacije (SD) ……..... 92

Tablica 4.13 Koncentracije parametara određenih u DIN38414-S4 eluatu i granične vrijednosti (MDK) za eluat otpada pogodnog za odlaganje na odlagalište inertnog otpada…..……..... 93

Tablica 4.14 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametra određenih u šest izvora vode za piće s područja napuštenih rudnika Camerona/Tube (Arizona) nakon elektrokemijske obrade i granične vrijednosti prema primarnom ili sekundarnom (*) NNEPA standardu kvalitete vode za piće i graničnim vrijednostima parametara prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije za vrijednosti u vodi za piće (WHO, 2006.) …..... 95

Tablica 4.15 Učinkovitost uklanjanja u postotcima svake komponente za primijenjeni kombinirani elektrokemijski postupak ……..... 96

Tablica 4.16 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametra u vodi s područja Zrenjanina i Temerina nakon pročišćavanja elektrokemijskim metodama i naprednim oksidacijskim procesima u laboratorijskim uvjetima te granične vrijednosti pokazatelja prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (RS) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO).. 98

Tablica 4.17 Vrijednosti parametara i granične vrijednosti (MDK) izmjerene u podzemnoj vodi uzetoj iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa 101

Tablica 4.18 Efikasnost uklanjanja parametara u postotcima iz podzemne vode uzete iz četiri bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa ……..... 102

Tablica 4.19 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametra u vodi s područja Zrenjanina i Temerina nakon pročišćavanja elektrokemijskim metodama i naprednim oksidacijskim procesima u pilot-postrojenju te granične vrijednosti pokazatelja prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (RS) i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO)..... 106
Tablica 5.1 Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja u procjednoj vodi odlagališta „Viševac“ pomiješanoj s plinskim kondenzatom prije i poslije kombinirane elektrokemijske obrade te granične vrijednosti (GV) za vode prihvatljive za ispuštanje u okoliš …..... 110
Tablica 5.2 Radni parametri rada uređaja i izmjerena potrošnja električne energije po jednom radnom ciklusu ……..... 112

PRIVITAK



ELEKTRONSKO GLASILO UDRUGE INOVATORA HRVATSKE

29.10.2014

ODRŽANA 12. MEĐUNARODNA IZLOŽBA INOVACIJA ARCA

U organizaciji Udruge inovatora Hrvatske od 15. do 18. listopada 2014. godine u Boćarskom domu u Zagrebu održana je 12. Međunarodna izložba inovacija ARCA 2014. Na ovoj izložbi predstavljeno je više od 250 inovacija. Strani izlagači ove godine dolaze iz 17 zemalja svijeta, od partnerske Islamske Republike Irana, Iraka, Kine, Egipta, Kuvajta, Ujedinjenih Arapskih Emirata, preko Rusije, Rumunjske, Ukrajine, Mađarske, Poljske, Malezije, Kirgistana do susjednih zemalja Slovenije i Bosne i Hercegovine.

Izložbu je otvorio ministar poduzetništva i obrta Gordan Maras. Pored ministra, na otvorenju ARCE nazočnima su se prigodnim govorima obratili i predsjednik Udruge inovatora Hrvatske Marko Bubaš, ravnatelj Instituta Ruđer Bošković dr.sc. Tome Antičić, prorektor za inovacije, transfer tehnologije i komunikacije Sveučilišta u Zagrebu prof.dr.sc. Miljenko Šimpraga, predsjednik Hrvatske zajednice tehničke kulture prof.dr.sc. Ante Markotić te predstavnici ovogodišnje države partnera Islamske Republike Irana, predsjednik Prvog iranskog instituta istraživača i inovatora IR Irana dr.sc. Alireza Rastegar, predsjednik gospodarske komore Alborza Hossein Tousi, gradonačelnik Tabriza Sadegh Najafi Khezerlou te veleposlanik IR Irana u Republici Hrvatskoj Mohammad Taherian Fard.

Predstavljene inovacije iz svih područja djelovanja

Na ovogodišnjoj ARCI su se s najnovijim proizvodima i inovacijama predstavile hrvatske tvrtke poput Končar Elektroindustrije, Tehnixa, HS produkta, Šestan-Buscha, DOK-ING-a i Altproa te udruženja inovatora i samostalni inovatori sa zanimljivim rješenjima za gotovo sva područja od energetike, strojogradnje i zaštite okoliša do praktičnih rješenja za svakodnevnu uporabu. Među inozemnim izlagačima ove su se godine predstavili inovatori iz Islamske Republike Irana, Iraka, Kine, Egipta, Kuvajta,

Ujedinjenih Arapskih Emirata, preko Rusije, Rumunjske, Ukrajine, Mađarske, Poljske, Malezije, Kirgistana do susjednih zemalja Slovenije i Bosne i Hercegovine.

Nagrađene najperspektivnije inovacije – Grand prix Končaru

Ovogodišnja 12. ARCA zatvorena je dodjelom nagrada najboljim inovacijama izložbe. Grand prix, najznačajnija nagrada izložbe, pripala je Končarevom niskopodnom dizelelektričnom vlaku, a dodijeljene su i zlatne, srebrne i brončane medalje u kategorijama domaćih izlagača, inozemnih izlagača i mladih izlagača. U kategoriji domaćih izlagača dodijeljeno je ukupno 10 zlatnih, 15 srebrnih i 11 brončanih medalja. Među zlatom nagrađenim inovacijama su naprava za vezanje plovila u marini Marka Vukovića, Končar BIM-monitoring provodnog izolatora Končar - instituta za elektrotehniku, uređaj za višerednu proizvodnju, oblikovanje, transport i rezanje ćevapčića, keksa i pljeskavica Klaudia Šturmana, edukativni nautički peljari Sanje Vale Čupić, MBO-T (mehaničko biološka obrada miješanog otpada) tvrtke Tehnix, zaštitni balistički prsluk i oklop za tijelo za suzbijanje nereda tvrtke Šestan-Busch, stroj za pročišćavanje otpadnih voda grupe autora među kojima su Rober Kollar, Višnja Oreščanin, Karlo Nađ, Nenad Mikulić i Vjekoslav Majetić. Zlatom je nagrađen i bipolarni tranzistor s horizontalnim tokom struje (HCBT) za 180 nm BICMOS tehnologiju grupe autora s Fakulteta elektrotehnike i računarstva u Zagrebu te dvije inovacije Instituta Ruđer Bošković - metode za slijepo razdvajanje signala s primjenom u NMR spektroskopiji i spektrometriji mase i geliranje nafte, naftnih derivata i ulja.

MINPO pokrovitelj 12. ARCE

Podršku održavanju ove 12. Međunarodne izložbe inovacija ARCA u Zagrebu dale su brojne institucije i pojedinci. Suorganizatori su ove godine bili Institut Ruđer Bošković, Hrvatska zajednica tehničke kulture i Prvi institut inovatora i istraživača Islamske Republike Irana. Izložba se održavala pod visokim pokroviteljstvom predsjednika Republike Hrvatske dr.sc. Ive Josipovića i pod pokroviteljstvom Ministarstva gospodarstva, Ministarstva poduzetništva i obrta te Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta.

Osvojene nagrade na ARCA 2014



World's Best Invention

Hereby,
'World's best invention' certificate
is awarded to
Robert Kollar, Višnja Orešćanin, Karlo Nađ,
Nenad Mikulić, Vjekoslav Majetić
DOK-ING
in recognition of

WASTE WATER PURIFICATION DEVICE

in
Zagreb
On
October, 2014

By
Tabriz Metropolitan Municipality
I.R. IRAN

Dr. Sadegh [illegible]
Mayor of Tabriz Municipality

ZLATNA PLAKETA

UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE VODA PRIMJENOM ELEKTROKEMIJSKIH METODA





ŽIVOTOPIS

Karlo Nađ rođen je 26. prosinca 1958. godine u Novskoj. Nakon završetka zagrebačke III. gimnazije, upisao je studij strojarstva u Zagrebu. 1983. Godine završio je VI. stupanj Strojarstva i brodogradnje, Strojarski smjer. Završni rad pod naslovom Automatizacija postupka zavarivanja u proizvodnji posuda pod pritiskom izradio je pod vodstvom prof. dr.sc. Lj. Beare. Na Fakultetu prometnih znanosti diplomirao je 2003. godine na dodiplomskom studiju prometa, Željeznički smjer s diplomskim radom pod naslovom Biogoriva za motorna vozila, pod vodstvom prof. dr. sc. N. Štrumberger.

Od 1983. do 1985. godine radio je kao tehnolog za zavarivanje u proizvodnji procesne opreme u HLAĐENJU iz Zagreba.
Od 1985. do 1990. godine u RADE KONČARu iz Zagreba kao konstruktor i na projektiranju specijalnih uređaja u CAD-CAM grupi, u odjelu Specijalnih strojeva.
Od 1990. do 1993. godine bio je na specijalizaciji u organizaciji tvrtke SWS AG iz Zurich-a kao voditelj grupe razvoja tehnologije prerade otpadnog mineralnog ulja u Španjolskoj, Švicarskoj i Njemačkoj. Suvlasnik je i autor tehnologije "A PROCESS FOR OBTAINING A HYDROCARBON COMPOUND FROM USED OIL" EP00413786A1, 02/27/1991 te "Process and apparatus for the conversion of used oil by cracking and refining into petrol, diesel oil and petrochemicals" ZA09107569A, 12/30/1992.
Od 1994. do 1998. godine radio je kao tehnički suradnik na Institutu Ruđera Boškovića u Laboratoriju za nuklearnu mikroanalizu. Od 1998. do 2005. godine kao viši tehnički suradnik radi u Zavodu za eksperimentalnu fiziku na projektu "Međudjelovanja iona MeV-skih energija i materije". Od 2005. godine kao stručni suradnik radi na temama "Razvoj i primjena nuklearnih analitičkih metoda" i "Metoda detekcije eksploziva, kemijskog i nuklearnog materijala". Radio je na projektu "Provjera specijalne relativnosti pomoću eksperimenta Ives-Stilwellovog tipa", te na Europskim projektima EURITRACK (EU FP6-IST-2003-2) i ERITRAC "European Risposte against Illicit trafficking" (JLS/2007/ISEC/550), UNCOSS "Underwater Costal Sea Surveyor" (FP7-SEC-2007-1). Trenutno radi na projektu "Razvoj metoda kontrole prometa opasnog materijala".

Bavi se razvojem sustava za pročišćavanje pitkih i industrijskih otpadnih voda. Na 12. Međunarodnoj izložbi inovacija ARCA 2014. u Zagrebu nagrađen je kao jedan od koautora zlatnom plaketom za uređaj za pročišćavanje voda primjenom elektrokemijskih metoda.

Sudjelovao je kao koautor na izradi 8 studija o utjecaju na okoliš. U koautorstvu je izradio nekoliko patentnih prijava te oko 80 znanstvenih radova u časopisima i zbornicima domaćih i međunarodnih skupova. Aktivno se služi engleskim jezikom.

PREGLED OBJAVLJENIH RADOVA

Poglavlja u knjizi

1. Viesti, G., Nebbia, G., Lunardon, M., Pesente, S., Barbui, M., Cinausero, M., Fioretto, E., Prete, G., Pantaleo, A., D'Erasmo, G., Palomba, M., Abbrescia, M., Iaselli, G., Loddo, F., Paticchio, V., Ranieri, T., Trentadue, R., Colla, A., Musso, A., Piccotti, A., Poggio, F., Dellacasa, G., Filippini, V., Obhođaš, J., Sudac, D., Nađ, K., Valković, V.: *Bulk explosive detection by neutron interrogation: results from the explodet collaboration,* Detection of Bulk Explosives / Schubert, H., Kuznetsov, A. (ur.). Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, str. 59-82, 2004.

Znanstveni radovi u CC, SCI ili SCIEx bazama

1. Oreščanin, V., Kollar, R., Nađ, K., Halkijević, I., Kuspilić, M., Findri Guštek, S.: *Removal of arsenic, posphates and ammonia from well water using electrchemical / chemical methods and advanced oxidation: A pilot plant approach,* Journal of Enviromental Science and Health, Part A 49, 1007-1014, 2014.

2. Oreščanin, V., Kollar, R., Lovrenčić Mikelić, I., Nađ, K.: *Electroplating wastewater by the combined electrochemical and ozonation methods,* Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic / Hazardous Substances & Environmental Engineering 01, 48 (11), 1450-1455, 2013.

3. Oreščanin, V., Kollar, R., Nađ, K., Mikulić, N.: *Preparation of drinking water used in water supply systems of the towns Zrenjanin and Temerin by electrochemical methods,* Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic / Hazardous Substances & Environmental Engineering 48 (4):437-45, 2013.

4. Oreščanin, V., Kollar, R., Nađ, K., Lovrenčić Mikelić, I., Findri Gustek, S.: *Treatment of winery wastewater by electrochemical methods and advanced oxidation processes,* Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic / Hazardous Substances & Environmental Engineering 48(12):1543-1547, 2013.

5. Sudac, D., Nađ, K., Obhođaš, J., Valković, V.: *Monitoring of concrete structures by using the 14 MeV tagged neutron beams,* Radiation Measurements. 59, 193-200, 2013.

6. Sudac, D., Majetic, S., Kollar, R., Nađ, K., Obhođaš, J., Valkovic, V.: *Inspecting Minefields and Residual Explosives by Fast Neutron Activation Method, IEEE* Transactions on Nuclear Science, Volume 59, Issue 4, Pages 1421-1425, Aug.

2012.

7. Obhođaš, J., Valković, V., Matjačić, L., Nađ, K., Sudac, D.: *Evaluation of elemental composition of sediments from the Adriatic Sea by using EDXRF technique,*Applied Radiation and Isotopes, Volume 70, Issue 7, Pages 1392-1395, 2012.

8. Sudac, D., Matika, D., Nađ, K., Obhođaš, J., Valkovic, V.: *Barrel inspection utilizing a 14 MeV neutron beam and associate alpha particle method*, Applied Radiation and Isotopes, Volume 70, Issue 7, Pages 1070-1074, July 2012.

9. Orescanin, V., Kollar, R., Ruk, D., Nađ, K**.**, Mikulic, N.: *A combined CaO / electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia,* Journal of Environmental Science and Health, Part A, 47 (12), 1749 –1758, 2012.

10. Orescanin, V., Kollar, R., Ruk, D., Nađ, K**.:** *Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate.* Journal of Environmental Science and Health. Part A, *47 (3),* 462-469, 2012.

11. Sudac, D., Nad, K., Obhodas, J., Valkovic, V.: *Corrosion monitoring of reinforced concrete structures by using 14 MeV tagged neutron beams,* Proc SPIE, 59:10, 05/2012.

12. Valković, V., Sudac, D., Obhođaš, J., Matika, D., Kollar, R., Nađ, K., Orlić, Ž.: Inspection of Objects on the Sea Floor Utilizing 14 MeV Tagged Neutrons, IEEE Transaction on Nuclear Science, 59, 4 (Part 2), 1237-1244, 2012.

13. Orescanin, V.; Kollar, R.; Nađ, K**.:** *The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used for human consumption,* Journal of Environmental Science and Health, Part A, 46, 14, 1611-1618, 2011.

14. Orescanin, V.; Kollar, R.; Nađ, K**.:** *The application of the ozonation / electrocoagulation process for the treatment of wastewater from boat pressure washing,* Journal of Environmental Science and Health, Part A, 46, 12, 1338-1345, 2011.

15. Orescanin, V., Ruk, D., Kollar, R., Lovrencic-Mikelic, I., Nađ, K**.**, Mikulic, N.: *A Combined Treatment of Landfill Leachate using Calcium Oxide, Ferric Chloride and Clinoptilolite,* Journal of Environmental Science and Health. Part A, 46, 3, 323-328, 2011.

16. Orescanin, V., Kollar, R., Nađ, K., Lovrencic Mikelic, I., Kollar, I.: *Characterization and treatment of water used for human consumption from six sources located in the Cameron / Tuba City abandoned uranium mining area,* Journal of Environmental Science and Health, Part A, 46, 6, 627-635, 2011.

17. Sudac, D., Valković, V., Nađ, K., Obhođaš, J.: *The underwater Detection of TNT Explosive,* IEEE Transactions on Nuclear Science. 58, 2; 547-551, 2011.

18. Oreščanin, V., Nađ K., Bartolinčić, A., Valković V.: *Chemical profile of Plomin Bay sediments,* Arh Hig Rada Toksikol. 60 (3), 281-287, 2009.

19. Pesente, S., Nebbia, G., Viesti, G., Daniele, F., Fabris, D., Lunardon, M., Moretto, S., Nađ, K., Sudac, D., Valkovic, V.: *Progress in Tagged Neutron Beams for Cargo Inspections,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Volume 261, Issue 1-2 SPEC. ISS, p. 268-271, August 2007.

20. Valković, V., Sudac, D., Blagus, S., Nađ, K., Obhođaš, J., Vekić, B.: *Fast neutron inspection of sea containers for the presence of 'dirty bomb'*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials and Atoms. 263, 1; 119-122, 2007.

21. Oreščanin, V., Nađ, K., Mikelić, L., Mikulić, N., Lulić, S.: *Utilization of Bauxite Slag for the Purification of Industrial Waste Waters***,** Process Safety and Environmental Protection - Part B. 84, B4; 265-269, 2006.

22. Nebbia, G., Pesente, S., Lunardon, M., Moretto, S., Viesti, G., Cinausero, M., Barbui, M., Fioretto, E., Filippini, V., Sudac, D., Nađ, K., Blagus, S., Valković, V.: *Detection of hidden explosives in different scenarios with the use of nuclear probes***,** Nuclear Physics A. 752, 649-658, 2005.

23. Pesente, S., Nebbia, G., Lunardon, M., Viesti, G., Blagus, S., Nađ, K., Sudac, D., Valković, V.: *Tagged neutron inspection system (TNIS) based on portable sealed generators,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 241, 743-747, 2005.

24. Viesti, G., Pesente, S., Nebbia, G., Lunardon, M., Sudac, D., Nađ, K., Blagus, S., Valković, V.: *Detection of hidden explosives by using tagged neutron beams: status and perspectives,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 241, 748-752, 2005.

25. Kutle, A., Nađ, K., Obhođaš, J., Oreščanin, V., Valković, V.: *Assessment of environmental condition in the waste disposal site of ex-aluminum plant near Obrovac in Croatia***,** X-Ray Spectrometry, 33, 39-45, 2004.

26. Obhođaš, J., Sudac, D., Nađ, K., Valković, V., Nebbia, G., Viesti,G.: *The soil moisture and its relevance to the landmine detection by neutron backscattering technique,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 213, 445-451, 2004.

27. Oreščanin, V., Kopjar, N., Durgo, K., Garaj Vrhovac, V., Franekić Čolić, J., Ramić, S., Nađ, K., Valković, V.: *Toxicological characterization of the new water cleaning product and its waste by-product***,** Journal of Environmental

Science and Health, Part A. A39, 5, 1277-1290, 2004.

28. Oreščanin, V., Mikelić, L., Lulić, S., Nađ, K., Mikulić, N., Rubčić, M., Pavlović, G.: *Purification of electroplating waste waters utilizing waste by-product ferrous sulfate and wood fly ash,* Journal of Environmental Science and Health-Part A. 39, 9, 2437-2446, 2004.

29. Pesente, S., Nebbia, G., Lunardon, M., Viesti, G., Sudac, D., Nađ, K., Blagus, S., Valković, V.: *Detection of hidden explosives by using tagged neutron beams with sub - nanosecond time resolution,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: Section A. 531, 657-667, 2004.

30. Valković, V., Blagus, S., Sudac, D., Nađ, K.: *Inspection of shipping containers for threat materials,* Radiation Physisics and Chemistry. 71, 897-898, 2004.

31. Oreščanin, V., Durgo, K., Franekić Čolić, J., Nađ, K., Valković, V.: *Physical, chemical, and genotoxic properties of waste mud by-product of waste water treatment,* Journal of Trace and Microprobe Techniques. 21, 1, 123-132, 2003.

32. Oreščanin, V., Nađ, K., Kukec, L., Gajski, A., Sudac, D., Valković, V.: *Trace element analysis of water and sediment before / after passing a waste water treatment plant,* Journal of Trace and Microprobe Techniques. 21, 2, 327-336, 2003.

33. Oreščanin, V., Mikulić, N., Obhođaš, J., Nađ, K., Valković, V.: *Distribution of trece elements in the costal sea sediments: Punat bay in the Northern Adriatic,* Jouranl of Trace and Microprobe Techniques. 20, 2, 247-260, 2002.

34. Oreščanin, V., Nađ, K., Valković, V., Mikulić, N., Meštrović, O.: *Red mud and waste base: Row materials for Coagulant Production,* Journal of Trace and Microprobe Techniques. 19 (2001.), 3; 419-428.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Oreščanin, V., Kollar, R., Lovrenčić M., Ivanka, Nađ, K., Medunić, G.: *Electrochemical treatment of electroplating wastewaters,* Proceedings Zbornik radova 3rd International congress 'Engineering, Environment and Materials in Processing Industry' III Međunarodni kongres 'Inženjerstvo, Ekologija i Materijali u Procesnoj Industriji' // Gligorić, M., Došić, A., Kešelj, D., Vujadinović, D. (ur.). Zvornik: Eurografika Zvornik, 358-364, 2013.

2. Sudac, D., Majetić, S., Nađ, K., Obhođaš, J., Valković, V.: *Improved System for Inspecting Minefields and Residual Explosives,* IEEE Transactions on Nuclear Science. 61, 4, 2195-2203, 2014.

3. Valković, V., Sudac, D., Nađ, K., Obhođaš, J.: *Small scale variations in carbon oxygen ratio,* Proceedings of ANIMMA 2013, 2013.

4. Valković, V., Sudac, D., Kollar, R., Domitran, Z., Nađ, K., Obhođaš, J.: *Inspection of the objects on the sea floor for the presence of explosives.* Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XVII : Proceedings of The International Society for Optical Engineering (SPIE) // Thomas Broach J. ; Holloway, John H. (ur.). Baltimore : SPIE, 2012.

5. Oreščanin, V., Kollar, R., Ruk, D., Nađ, K., Mikulić, N.: *Electrochemical treatment of landfill leachate* . Proceedings of 3rd International symposium on Environmental Management Toward Sustainable Technologies-SEM2011 // Koprivanec, N.; Kušić, H. and Lončarić, A. Božić (ur.). Zagreb: Faculty of Chemical Engineering and Technology, 232-238, 2011.

6. Valkovic, V., Obhođaš, J., Kollar, R., Nađ, K.: *Inspection of the objects lying on the sea floor for the presence of threat materials* // Proc. of 4th conference on marine technology, Croatian Academy of Sciences and Art – the scientific Council for Maritime Affairs and Faculty of Engeneering, University of Rijeka, Rožanić, I. (Ed.), 322-329, November 25-26. 2011.

7. Sudac, D.; Majetic, S.; Kollar, R.; Nađ, K.; Obhodas, J., Valkovic, V.: *Inspecting the minefield and residual explosives by fast neutron activation method,* Adancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), 2nd International Conference, Page(s) 1-5, 6-9 June 2011.

8. Valkovic, V., Kollar, R., Sudac, D., Nađ, K., Obhođaš, J.: *Inspecting the inside of the objects lying on the seafloor,* Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering Volume 7664, 2010, Article number 76640U / /Russell S. Harmon, John H. Holloway, Jr., J. Thomas Broach (ur.). SPIE Digital Library, 2010.

9. Sudac, D., Matika, D., Nad, K., Valkovic, V.: *Identification of Materials Hidden Behind or in Front of Dense Organic Goods* // Book of abstracts. Bec, 137-137, 2009.

10. Valkovic, V., Kollar, R., Sudac, D., Nad, K., Obhodas, J.: *Universal transportable threat material inspector,* 11th International Symposium on Radiation Physics, Melbourne, 20-25 September, 2009.

11. Sudac, D., Valkovic, V., Nad, K., Kollar, R., Jasmina, J.: *Laboratory tests of the UNCOSS fast neutron sensor,* 11th International Symposium on Radiation Physics, Melbourne, 20-25 September, 2009.

12. Valković, V., Sudac, D., Nađ; K., Obhođaš, J., Matika, D., Kollar, R.: *«Surveyor»: An Underwater System for Threat Material Detection*, Use of

Nuclear and Non-nuclear Techniques for Humanitarian Demining and Explosives Detection // Proceedings of an IAEA Technical Meeting/Vienna, 5-(b), 26 –30 November 2007.

13. Viesti, G., Botosso, C., Fabris, D., Lunardon, M., Moretto, S., Nebbia, G., Pesente, S., Zenoni, A., Donzella, A., Perot, B., Carasco, C., Bernard, S., Mariani, A., Szabo, J. - L., Sannie, G., Valkovic, V., Sudac, D., Nađ, K., Peerani, P., Sequeira, V., Salvato, M., Moszynski, M., Gierlik, M., Klamra, W., LeTourneur, P., Lhuissier, M., Colonna, A., Tintori, C.: *Scanning Cargo Containers with Tagged Neutrons* // 7th Latin American Symposium on Nuclear Physics and Applications, Cusco, Peru, pp.57-62 // *AIP Conf. Proc.* 947 (2007) pp. 57-62, 11 - 16 Jun 2007.

14. Oreščanin, Višnja, Nađ, Karlo, Mikulić, Nenad, Mikelić, Luka, Lulić, Stipe: *Treatment of Electroplating Wastewaters using Waste Ferrous Sulfate and Wood Fly Ash // Chemical industry and environment V* / W. Hoflinger (ur.). Vienna: Vienna University of Technology, 290-297, 2006.

15. Nebbia, G., Lunardon, M., Moretto, S., Pesente, S., Viesti, G., Fontana, A., Zenon, A., Cinausero, M., Nađ, K., Obhođaš, J., Sudac, D., Valković, V., Matika, D.: *The use of tagged 14 MeV neutron beams for the detection of illicit materials in land and sea transportation,* IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record; Volume 1, Article number 1596223, Pages 134-137, 2005.

16. Pesente, S., Nebbia, G., Lunardon, M., Viesti, G., Blagus, S., Nađ, K., Sudac, D., Valković, V., Lefesvre, I., Lopez-Jimenez, M.J.: *Tagged neutron inspection system (TNIS) based on portable sealed generators,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**,** Volume 241, Issue 1-4, Pages 743-747, December 2005.

17. Obhođaš, J., Sudac, D., Nađ, K., Valković, V., Nebbia, G., Viesti, G.: *The Role of Soil in NBT Applications to Landmine Detection Problem CP680,* AIP Conference Proceedings // Duggan J.L.; .Morgan, I.L. (ur.). New York: American Institute of Physics, 895-899, 2003.

18. Viesti, G., Palomba, M., Abbrescia, M., Iaselli, G., Loddo, F., Paticchio, V., Ranieri, T., Trentadue, R., Colla, A., Musso, A., Piccotti, A., Poggio, F., Dellacasa, G., Lazzizzera, I., Lecca, P., Obhođaš, J., Sudac, D., Nađ, K., Valković, V., Brusegan, A., Lobo, G., Jurković, M., Hlavac, S., Catarsi, F., Franchi, G., Chianella, M.A., Galimberti, D., Pavesi, L., Zorat, A., Koester, A., Plein, M., Merz, A., Schneider, H., Vallon, G. et al.: *The DIAMINE Landmine Detection System,* AIP Conference Proceedings // Duggan, J.L. ; Morgan, I.L. (ur.). New York : American Institute of Physics, 924-927, 2003.

19. Viesti, G., Lunardon, M., Nebbia, G., Barbui, M., Cinausero, M., Fioretto, E., Prete, G., Pantaleo, A., D'Erasmo, G., Palomba, M., Abbrescia, M., Iaselli, G., Loddo, F., Paticchio, V., Ranieri, A., Trentadue, R., Colla, A., Musso, A.,

Piccotti,A., Poggio, F., Dellacasa, G., Lazzizzera, I., Lecca, P., Obhođaš, J, Sudac, D., Nađ, K., Valković, V., Brusegan, A., Lobo, G., Jurkovic, M., Hlavac, S., Catarsi, F., Franchi, G., Chianella, M. A., Galimberti, D., Pavesi, L., Zorat, A. Koester, A., Plein, M., Merz, A., Schneider, H., Vallon, G.: *Detecting landmines by neutron induced reactions: the DIAMINE* sensor, Detecting Environmental, Industrial and Biomedical Signals ,1, 129-142, 11/2003.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Oreščanin, V., Kollar, R., Vratarić, D., Nađ, K., Medunić, G., Lončar, G., Halkijević, I., Kuspilić, M.: *The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the well water from Županja***,** Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, 1, 37-41, 2013.

2. Oreščanin, V., Kollar, R., Nađ, K.**,** Lovrenčić Mikelić, I., Mikulić, N.: *Boat pressure washing wastewater treatment with calcium oxide and/or ferric chloride***,** Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 63, 21-26, 2012.

3. Oreščanin, V., Nađ, K., Bartolinčić, A.; Valkovič, V.: *Kemijski profil sedimenata Plominskog zaljeva,* Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 60 (3), 21-26, 2009.

4. Sekulić, B., Martinis, M., Nađ, K.: *Estimate of Sea Loading by Pollutants Originating from the Littoral Counties in the Republic of Croatia*, Chemistry and Ecology. 20, 6, 1-11, 2004.

5. Oreščanin, V., Nađ, K., Obhođaš, J., Valković, V.: *Testiranje uređaja i koagulant za pročišćavanje otpadnih voda iz prališta marina*, Hrvatska vodoprivreda, 10 102, 28-30, 2001.

Kongresno priopćenje (sažeci) u ostalim časopisima

1. Franekić, J., Garaj-Vrhovac, V., Gerić, M., Gajski, G., Oreščanin, V., Nađ, K., Kollar, R.: *Cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity testing of wastewater produced by high pressure boat washing*, World Academy of Science, Engineering and Technology, 1926-1926, 2013.

Objavljena pozvana predavanja na skupovima

1. Sudac, D., Matika, D., Nađ, K.**,** Valković, V.: *Identification of Materials Hidden behind or in front of a Dense Organic Goods*, International Topical Meeting on Nuclear Research Applications and Utilization of Accelerators, Vienna : IAEA, Austria, 2010.

2. Sudac, D., Valković, V., Nađ, K.**,** Obhođaš, J.: *Underwater detection of a TNT explosive*, Highlights of AccApp 09-I, 34-35, 2009.

3. Oreščanin, V., Mikelić, L., Lulić, S., Mikulić, N., Nađ, K.: *Utilization of Bauxite Slag for the Purification of Industrial Waste Waters*, Proceedings of the 1st International Conference on Engineering for Waste Treatment - Beneficial use of waste and by - products // Ange Nzihou (ur.). Albi : Ecole des Mines d'Albi - Carmaux, 2005.

4. Viesti, G., Botosso, C., Fabris, D., Lunardon, M., Moretto, S., Nebbia, G., Pesente, S., Zenoni, A., Donzella, A., Perot, B., Carasco, C., Bernard, S., Mariani, A., Szabo, J.-L., Sannie, G., Valkovic, V., Sudac, D., Nađ, K., Peerani, P., Sequeira, V., Salvato, M., Moszynski, M., Gierlik, M., Klamra, W., Tourneur, P. Le., Lhuissier, M., Colonna, A., Tintori, C.: *Scanning Cargo Containers with Tagged Neutrons*, //AIP Conference Proceedings, 947(1), 57-62, 10/2007.

5. Viesti, G., Lunardon, M., Nebbia, G., Barbui, M., Cinausero, M., Fioretto, E., Prete, G., Pantaleo, A., D'Erasmo, G., Palomba, M., Abbrescia, M., Iaselli, G., Loddo, F., Paticchio, V., Ranieri, T., Trentadue, R., Colla, A., Musso, A., Piccotti, A., Poggio, F., Dellacasa, G., Lazzizzera, I., Lecca, P., Obhođaš, Jasmina, Sudac, Davorin, Nađ, Karlo, Valković, Vladivoj, Brusegan, A., Lobo, G., Jurković, M., Hlavac, S., Catarsi, F., Franchi, G., Chianella, M.A., Galimberti, D., Pavesi, L., Zorat, A., Koester, A., Plein, M., Merz, A., Schneider, H., Vallon, G.: *Performance and limitations of neutron backscattering sensors*, Proc. EUDEM2-SCOT 2003, Int.Conf. on Requirements and Technologies for the Detection, Removal and Neutralization of Landmines and UXO // Sahli, H. ; Bottoms, A.M. ; Cornelis, J. (ur.), 749-754, Brisel, 2003.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s recenzijom

1. Sudac, D., Nađ, K., Obhođaš, J., Valković, V.: *Corrosion monitoring of einforced concrete structures by using the 14 MeV tagged neutron beams*, Book of Abstracts – International Scientific and Technical Conference on Portable Neutron Generators and Technologies on Their Basis. Moscow, 2012. 31.

2. Oreščanin, V., Kollar, R., Nađ, K.: *APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS FOR THE PREPARATION OF DRINKING WATER-AN EXAMPLE OF EASTERN SLAVONIA WATERS,* Proceedings of the 5th Croatian water conference Croatian waters facing the challenge of climate changes // D. Bjondić, D. Holjević, Lj. Tropan (ur.). Zagreb: Hrvatske vode, 1039-1047, 2011.

3. Nađ, K., Golubić, J., Mlinarić, K.: *Suvremena ekološka rješenja energetskih postrojenja za pogon sustava, gradskog, prigradskog i međugradskog tračničkog prometa* **,** Znanstveni skup Prometna problematika grada Zagreba, Zbornik // Božičević, Josip (ur.). Zagreb: Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Znanstveno vijeće za promet, 203-208, 2006.

Sažeci u zbornicima skupova

1. Oreščanin, V., Kollar, R., Lovrenčić Mikelić, I., Nađ, K., Medunić, G.: *Electrochemical treatment of electroplating wastewaters,* Book of abstracts Izvodi radova 3rd International congress 'Engineering, Environment and Materials in Processing Industry' III Međunarodni kongres 'Inženjerstvo, Ekologija i Materijali u Procesnoj Industriji' // Gligorić, M.; Došić, A.; Kešelj, D.; Vujadinović, D. (ur.). Zvornik: Eurografika Zvornik, 148-149, 2013.

2. Oreščanin, V., Kollar, R., Nađ, K., Halkijević, I., Kuspilić, M.: *Removal of arsenic, phosphates and ammonia from the well water using electrochemical methods - a pilot plant approach,* Book of abstracts - International conference on environmental research and technology - ECOIMPULS 2013 // Vlaicu, I (ur.). Timisoara: Faculty of politechnics, 42-43, 2013.

3. Oreščanin, V., Kollar, R., Vratarić, D., Nađ, K., Medunić, G., Lončar, G., Vuković, Ž.: *The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used in irrigation system for the hydroponic cultivation of tomatoes* // Međunarodni naučni skup X savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske // Sorak, Miloš (ur.). Banja Luka: Grafomark, 148-148, 2013.

4. Oreščanin, V., Kollar, R., Mikulić, N., Nađ, K.: *PURIFICATION OF THE WASTEWATER FROM BOAT PRESSURE WASHING BY ELECTROCOAGULATION / OZONATION,* Book of Abstracts of 3rd International symposium on Environmental Management Toward Sustainable Technologies - SEM2011 // Natalija Koprivanec, Hrvoje Kusic, Ana Loncaric Bozic (ur.). Zagreb: Faculty of Chemical Engineering and Technology, 98-98, 2011.

5. Blagus, S., Basrak, Z., Ivezić, T., Koncul, M., Korolija, M., Milošević, S., Miljanić, Đ., Nađ, K., Picler, G.: *Eksperiment Ives-Stilwellovog tipa i relativisticka aberacija,* Knjiga sažetaka 7. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva // Gajović, Andreja ; Tokić, Vedrana ; Zorić, Maja ; Maruščak, Tomislav (ur.). Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, Zagreb, 176-176, 2011.

6. Sudac, D., Matika, D., Nađ, K.**,** Valkovic, V.: *Identification of Materials Hidden Behind or in Front of Dense Organic Goods,* Book of abstracts. Bec, 137-137, 2009.

7. Oreščanin, V., Mikelić, L., Lulić, S., Nađ, K.**:** *Treatment of electroplating wastewaters using industrial/domestic by-products,* 9th FECS Conference on Chemistry and the Environment ; 2nd SFC Meeting on Environmental Chemistry, 357, Bordeaux, 2004.

Znanstvene konferencije (objavljeni apstrakti)

1. Valković, V., Blagus, S., Sudac, D., Nađ, K**.**, Matika, D.: *Inspection of shipping containers for threat materials,* Radiation Physics and Chemistry Volume 71, Issue 3-4, Pages 897-898, October 2004.

2. Viesti, G., Pesente, S., Lunardon, M., Nebbia, G., Sudac, D., Nađ, K., Blagus, S., Valković, V.: *Detection of hidden explosives by using tagged neutron beams: status and perspectives,* 18th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, CAARI 2004.

3. Oreščanin, V., Nađ, K., Obhođaš, J., Bartolinčić, A., Valković, V.: *Genesis of Plomin bay sediments* // EDXRS 2002, Berlin, Germany, June, 16-21, Eurpean Conference on Energy Dispersive X-ray Spectrometry, 2002.

4. Kutle, A., Nađ, K., Obhođaš, J., Oreščanin, V., and Valković, V.: *Assessment of environmental condition in the waste disposal site of ex-aluminum plant near Obrovac in Croatia,* EDXRS 2002, Berlin, Germany, June, 16-21, Eurpean Conference on Energy Dispersive X-ray Spectrometry, 2002.

5. Valković, V., Obhođaš, J., Sudac, D., Nađ, K., Nebbia, G. Viesti, G.: *Small scale variations of soil moisture content: relevance to landmine detection problem,* IRRMA-V, Bologna, Italy, 5th International Topical Meeting on Industrial Radiation and Radioisotope Measurement Applications, 9-14 June 2002.

6. Obhođaš, J., Sudac, D., Nađ, K., Valkovic, V., Nebbia, G., Viesti, G.: *The role of soil in NBT applications to landmine detection problem* // CAARI 2002, Denton, Texas, USA, 17th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, November 12-16, 2002.

7. Viesti, G., Lunardon, M., Nebbia, G., Barbui, M., Cinausero, M., Fioretto, E., Prete, G., Panteleo, A., D'Erasmo, G., Palomba, M., Abbresica, M., Iaselli, G., Loddo, F., Paticchio, V., Ranieri, T., Colla, A., Musso, A., Piccotti, A., Poggio, F., Dellacasa, G., Lazzizzera, I., Lecca, P., Obhođaš, J., Sudac, D., Nađ, K., Valkovic, V., Brusegan, A., Lobo, G., Jurkovic, M., Hlavac, S., Catarsi, F., Franchi, G., Chianella, M.A., Galimberti, D., Pavesi, L., Zorat, A., Koester, A., Plein, M., Merz, A., Schneider, H., Vallon, G. : *The DIAMINE Landmine Detection System*, CAARI 2002, Denton, Texas, USA, 17th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, November 12-16, 2002.

Patentne prijave

1. SWS AG, Karlo Nad: *"Verfaren zur Gewinnung einer Kohlenwasserstoff - zusammensetzung aus Altol durch Cracking zwecks anschliessender Gewinnung von Kohlenwasserstoff-produkten durch Rafination"*, Švicarska patentna prijava br. 487/89-1 od 10. Februara 1989.
   Švicarska patentna prijava br. PCT/CH 90/00033, od 12. Februara 1990.

2. SWS AG, Karlo Nad: *"A PROCESS FOR OBTAINING A HYDROCARBON COMPOUND FROM USED OIL"*, Patentna prijava za Evropski patent, EP00413786A1, 02/27/1991.

3. SWS AG, Karlo Nad: *"Process and apparatus for the conversion of used oil by cracking and refining into petrol, diesel oil and petrochemicals"*, Patentna prijava br. 91/7569, REPUBLIC OF SOUTH AFRICA, 1991.
   Patent br ZA09107569A, 12/30/1992.

4. Oreščanin, V.; Valković, V.; Nađ, K.: *"Postupak proizvodnje želatinoznog flokulanta za kemijsku i fizikalnu obradu voda"*, Hrvatski patent PK20010752, 2004.

5. Kukec, L.; Gajski, A.; Oreščanin, V.; Nađ, K.**:** *"Uređaj za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda koagulacijom/flokulacijom"*, Hrvatski patent PK20010753, 2004.

PODACI O AUTORU I DOKTORSKOJ DISERTACIJI

1. AUTOR

Ime i prezime:	Karlo Nađ
Datum i mjesto rođenja:	26. 12. 1958., Novska
Naziv fakulteta, studija i godina završetka diplomskog studija:	Fakultet prometnih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Dodiplomski studij prometa, 2003.
Naziv fakulteta, smjera i godina završetka poslijediplomskog studija:	Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Poslijediplomski doktorski studij – Modul 7, 2015.
Sadašnje zaposlenje:	Stručni suradnik na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu

2. DOKTORSKA DISERTACIJA

Naslov:	Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa
Broj stranica, slika, tablica i bibliografskih podataka:	162 stranice, 35 slika, 25 tablica i 125 bibliografskih jedinica
Znanstveno polje i grana:	Tehničke znanosti / Interdisciplinarne tehničke znanosti
Voditelj disertacije:	Mentor: Zn. savj. dr. sc. Višnja Oreščanin Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec

Fakultet na kojem je disertacija obranjena: Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci

3. OBRANA I OCJENA

Datum prijave teme:	28. 4 2014.
Datum predaje disertacije:	9. 4. 2015.
Datum prihvaćanja ocjene disertacije:	28. 5. 2015.
Sastav povjerenstva za ocjenu:	Prof. dr. sc. Julijan Dobrinić Dr. sc. Višnja Oreščanin Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec Prof. dr. sc. Goran Kniewald Dr. sc. Ivanka Lovrenčić Mikelić
Datum obrane:	10. 7. 2015.
Sastav povjerenstva za ocjenu:	Prof. dr. sc. Julijan Dobrinić Dr. sc. Višnja Oreščanin Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec Prof. dr. sc. Goran Kniewald Dr. sc. Ivanka Lovrenčić Mikelić
Datum promocije:	

Oznaka: DD Tek. broj: UDK: 628.1.033:628.16.087:546.19:539.16(43)

RAZVOJ SUSTAVA ZA PRIPREMU PITKE VODE PRIMJENOM ELEKTROKEMIJSKIH METODA I NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA

Karlo Nađ

Sveučilište u Rijeci
Tehnički fakultet
Hrvatska

Ključne riječi: podzemne vode, pitke vode, teški metali, uklanjanje arsena, elektrokoagulacija, amonijak, radionuklidi, ozonacija, UV

Sažetak: Podzemne vode predstavljaju složen sustav s kompleksnom strukturom kontaminanata. S obzirom na kompleksnost sastava podzemne vode, potrebno je primijeniti kombinirani pristup obrade voda da bi se udovoljilo nacionalnim propisima te WHO smjernicama. Razvijena je nova metoda i sustav pročišćavanja podzemne vode na bazi kombinacije elektrokemijskih metoda. Laboratorijskim ("jar") testovima optimizirani su parametri. Cilj je bio postići optimalan odnos stupnja pročišćavanja, utrošene energije i vremena aplikacije, te istodobno generirati što manju količinu otpadnog mulja. Na osnovu dobivenih parametara konstruirano je pilot-postrojenje kapaciteta 1 m^3/dan na kojemu je bila provjerena učinkovitost razvijene metode.

Rad nije objavljen.

Mentor: Dr. sc. Višnja Oreščanin
Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec

Povjerenstvo za ocjenu: Prof. dr. sc. Julijan Dobrinić
Dr. sc. Višnja Oreščanin
Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec
Prof. dr. sc. Goran Kniewald
Dr. sc. Ivanka Lovrenčić Mikelić

Povjerenstvo za obranu: Prof. dr. sc. Julijan Dobrinić
Dr. sc. Višnja Oreščanin
Prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec
Prof. dr. sc. Goran Kniewald
Dr. sc. Ivanka Lovrenčić Mikelić

Datum obrane: 10. 7. 2015. Datum promocije:

Rad je pohranjen na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci.
(162, 35, 25, 125, hrvatski jezik)

DD UDK: 628.1.033:628.16.087:546.19:539.16(43)

1. Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa

I Nađ K.

II Sveučilište u Rijeci
Tehnički fakultet
Hrvatska

Ključne riječi:

podzemne vode, pitke vode, teški metali, uklanjanje arsena, elektrokoagulacija, amonijak, radionuklidi, ozonacija, UV

Code: DD No: UDC: 628.1.033:628.16.087:546.19:539.16(43)

DEVELOPMENT OF THE SYSTEM FOR THE PREPARATION OF DRINKING WATER BASED ON THE APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS AND ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Karlo Nađ

University of Rijeka
Faculty of Engineering
Croatia

Key words: groundwater, drinking water, heavy metals, arsenic removal, electrocoagulation, amonia, radionuclides, ozonation, UV

Abstract: Groundwater presents a complex system with a complex mixture of contaminants Considering the complex structure of groundwater it is necessary to apply a combined approach of water treatment in order to satisfy national regulations and WHO guidelines. A new method and system for groundwater purification is developed on the basis of the combination of electrochemical methods. By the laboratory ("jar") tests the parameters were optimized. The aim was to achieve an optimal ratio of purification, energy and application time, and at the same time generate an even smaller amount of sludge. On the basis of these obtained parameters the pilot plant capacity of 1 m^3/day was constructed and the effictiveness of the developed method was proven.

This thesis has not been published.

Mentor: D. Sc. Višnja Oreščanin
Prof. D. Sc. Zmagoslav Prelec

Advisors: Prof. D. Sc. Julijan Dobrinić
D. Sc. Višnja Oreščanin
Prof. D. Sc. Zmagoslav Prelec
Prof. D. Sc. Goran Kniewald
D. Sc. Ivanka Lovrenčić Mikelić

Reviewers: Prof. D. Sc. Julijan Dobrinić
D. Sc. Višnja Oreščanin
Prof. D. Sc. Zmagoslav Prelec
Prof. D. Sc. Goran Kniewald
D. Sc. Ivanka Lovrenčić Mikelić

Presentation: 10. 7. 2015. Degree conferred:

This thesis in deposited in the library of the University of Rijeka, Faculty of Engineering. (162, 35, 25, 125, croatian language)

DD UDC: 628.1.033:628.16.087:546.19:539.16(43)

1. Development of the system for the preparation of drinking water based on the application of electrochemical methods and advanced oxidation processes

I Nađ K.

II University of Rijeka
Faculty of Engineering
Croatia

Key words:

groundwater, drinking water, heavy metals, arsenic removal, electrocoagulation, amonia, radionuclides, ozonation, UV