

PREGLED METODA ZA UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODA

Katarina Licht, mag. ing. oecoing.

Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
Kačićeva 26, Zagreb, Hrvatska
klicht@grad.hr

izv. prof. dr. sc. Ivan Halkijević

Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
Kačićeva 26, Zagreb, Hrvatska

Hana Posavčić, mag. ing. aedif.

Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
Kačićeva 26, Zagreb, Hrvatska

Jedan od problema vezanih za pitku vodu jest i onečišćenje teškim metalima. Uslijed svoje toksične, biološki nerazgradive i postojane prirode, predstavljaju ozbiljan rizik za vodene ekosustave, ali i zdravlje čovjeka. U svrhu njihovog uklanjanja iz voda, moguće je koristiti niz različitih metoda čiji je pregled dan u ovom radu. Konvencionalni postupci uključuju kemijsku precipitaciju, koagulaciju, flotaciju, adsorpciju, ionsku izmjenu te membranske postupke. Napredni oksidacijski procesi, elektrokemijske te biološke metode, također su primjenjive za kondicioniranje voda opterećenih teškim metalima. Odabir odgovarajuće metode ovisi o više čimbenika kao što su sastav i količina vode, tražena učinkovitost, kapitalni i operativni troškovi te ekološka prihvatljivost.

Ključne riječi: teški metali, kondicioniranje voda, pitka voda

1. UVOD

Pojam „teški metali“ odnosi se na sve metale i polimetale relativno velike gustoće, a od najčešćeg interesa za vode su željezo (Fe), mangan (Mn), aluminij (Al), živa (Hg), cink (Zn), kadmij (Cd), arsen (As), antimон (Sb), bor (B), talij (Tl), krom (Cr), bakar (Cu), olovo (Pb) te nikal (Ni) (Gautam i dr., 2014.). U prirodi su široko rasprostranjeni kao sastavni elementi Zemljine kore te kao elementi u tragovima u živim organizmima. Iako su prirodno prisutni u tlu i sedimentu, značajni izvori teških metala u okolišu su i ljudske aktivnosti (poljoprivredni, farmaceutski, komunalni, rudarsko i metaloprerađivački otpad i otpadne vode, prometna sredstva na fosilna goriva kao i različite druge gospodarstvene djelatnosti) te atmosferski izvori (vulkanske emisije, atmosferska prašina) (He i dr., 2005.). Unatoč tome što su u niskim koncentracijama neophodni za metabolizam i normalan rast i razvoj organizma, veće koncentracije teških metala mogu imati toksične i štetne učinke, pa se javlja zabrinutost zbog kontinuiranog otpuštanja teških metala u vodni okoliš te povećane ljudske izloženosti (Tchobanoglou i dr., 2004.; Yu i dr., 2021.). Veliki je problem uočena bioakumulacija u živim organizmima. Naime, teški metali ulaze u vodni okoliš prirodnim ili antropogenim putem te dospijevaju u hranidbene lance (Gautam i dr., 2014.). Kako nisu biorazgradivi, akumuliraju se u živim tkivima pa postoji i opasnost

vezana za kroničnu izloženost. Primjerice, arsen, kadmij, krom, olovo i živa se smatraju sustavnim otrovima jer mogu dovesti do oštećenja više različitih organa, čak i pri niskim razinama izloženosti. Također su klasificirani i kao kancerogene tvari prema Američkoj agenciji za zaštitu okoliša. Njihova toksičnost ovisi o dozi, načinu unošenja, kemijskom obliku, ali i o spolu, dobi, težini i genetički izloženih ljudi (Tchounwou i dr., 2012.).

Kako bi se osiguralo zdravlje ljudi, donesena je Direktiva 2020/2184 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2020. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju. U Hrvatskoj su maksimalne dopuštene koncentracije pojedinih kemijskih parametara, pa tako i teških metala u vodi za piće definirane Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/17). Povišene koncentracije arsena, željeza, i mangana prirodno su prisutne u vodonosnicima Panonske Hrvatske i nisu rezultat antropogenih aktivnosti te je 2019. godine, primjerice, za 8 zona opskrbe izdano Rješenje o dozvoljenom odstupanju od MDK za arsen, a za željezo i mangan u 5 zona opskrbe (Izvještaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u RH za 2019.). U tablici 1 nalazi se pregled odgovarajućih maksimalnih

Tablica 1: Pregled teških metala, njihovih MDK, izvora te štetnih učinaka (NN 125/17; Sud i dr., 2008; Tchounwou i dr., 2012.; Chowdhury i dr., 2014.; Carolin i dr., 2017.; Sharma i Bhattacharya, 2017.; Joseph i dr., 2019.; Shrestha i dr., 2021.)

Teški metal	MDK ($\mu\text{g/l}$)	Antropogeni izvori /upotreba	Potencijalni štetni učinci
Arsen	10	Proizvodnja elektronike, dodatak metalnim legurama i poluvodičima, biocid	Dermatitis, problemi s cirkulacijom i umorom, kancerogen, mutagen, imunotoksičan, akutno trovanje
Bakar	2	Proizvodnja kablova, žica, mjedi i bronce	Bolesti jetre, rak dišnog sustava, iritacije probavnog sustava
Kadmij	5	Kemijska industrija, premazi, pigmenti, Ni-Cd baterije, insekticidi, cigarete, polimerizacijski procesi	„itai-itai“ bolest, respiratorne bolesti, oštećenje bubrega, jetre, anemija, bolesti probavnog sustava, inhibicija kontrole kalcija u organizmu, karcinogen
Krom	50	Proizvodnja čelika, zaštitni premazi, pigmenti, kožna i papirna industrija	Alergijski dermatitis, mučnina, povraćanje, dijareja, alopecija, genotoksičan i karcinogen
Nikal	20	Galvanizacija, automobilski i dijelovi aviona, baterije, kovanice, industrija boja i premaza, cigarete	Fitotoksičnost, anafilaksija, rak pluća i sinSAD, oštećenja crvenih krvnih stanica, kronični bronhitis, oštećenje jetre i bubrega
Olovo	10	Proizvodi koji sadrže olovo, proces galvanizacije, vodovodne instalacije	Oštećenje bubrega, usporen neurološki razvoj djece, utjecaj na osjetilne organe i cirkulaciju, gubitak voljnih mišićnih pokreta
Živa	1	Proizvodnja elektronike, sagorijevanje fosilnih goriva, amalgam, živine lampe i elektrode	Minamata bolest, oštećenje bubrega, oštećenja centralnog živčanog sustava, bol u ekstremitetima i zglobovima, poteškoće s kretanjem, upala zubnog mesa, kongenitalni defekti, smrt

dopuštenih koncentracija (MDK), najvažniji antropogeni izvori te mogući štetni učinci pojedinih teških metala.

Kao odgovor na izazov smanjenja koncentracije teških metala u vodama, razvile su se različite tehnologije. Konvencionalne metode uključuju fizikalno-kemijske procese kao što su kemijska precipitacija, ionska izmjena, adsorpcija na raznim materijalima, elektrokemijske metode kao što su elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrodepozicija te membransko-filtracijske procese. Sve se više istražuje primjena naprednih oksidacijskih procesa, primjerice heterogenog fotokataliza, ali i bioloških procesa kao što su bioremedijacija i fitoremedijacija (Gautam i dr., 2014.; Azimi i dr., 2017.). U nastavku rada dat će se kratak osvrt na najčešće korištene metode uklanjanja teških metala iz voda.

2. PREGLED RASPOLOŽIVIH METODA

Zbog sve strožih, zakonom propisanih graničnih vrijednosti, konvencionalne metode kondicioniranja i pročišćavanja voda, u nekim slučajevima, ne mogu postići traženu učinkovitost uklanjanja teških metala. Stoga se neprestano istražuju i razvijaju nove tehnologije.

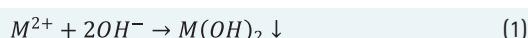
2.1. Fizikalno kemijske metode

Kemijska precipitacija

Kemijska precipitacija široko je rasprostranjena metoda za uklanjanje teških metala iz voda (Ku i Jung,

2001.). Razlog tome leži u njenoj jednostavnosti, lakoj automatizaciji te niskim operativnim troškovima. Temelji se na dodavanju određenih kemikalija koje s ionima teških metala tvore netopljive spojeve koji se onda mogu ukloniti taloženjem ili filtracijom (Wang i dr., 2005.). Kao precipitirajući agensi se, uobičajeno, koriste hidroksidi ili sulfidi (Fu i Wang, 2011.). Dodatak koagulanata kao što su organski polimeri ili željezne soli, može poboljšati učinkovitost uklanjanja teških metala iz voda u procesu precipitacije hidroksidima (Charerntanyarak, 1999; Malik i dr., 2019.).

Usljed jednostavnosti, niske cijene i lakoće kontroliranja pH vrijednosti, najčešća metoda kemijske precipitacije jest dodatak hidroksida (Huisman i dr., 2006.). Topljivost metalnih hidroksida se uglavnom smanjuje pri pH vrijednostima 8,0 – 11,0 (Kurniawan i dr., 2006.). Mehanizam uklanjanja teških metala kemijskom precipitacijom prikazan je jednadžbom (1), u kojem M^{2+} i OH^- predstavljaju otopljeni metalni ion i hidroksidni ion dok je M(OH)_2 netopljni metalni hidroksid (Wang i dr., 2005.).



Često se kao povoljan i jednostavan izbor nameće vapno (kalcijev hidroksid). Njegova efikasnost dokazana je još u studiji iz 1999. gdje su Zn, Cs, Mn i Mg u

koncentracijama od 450, 150, 1,085 i 3,154 mg L⁻¹, uklonjeni s učinkovitosti većom od 99 % pri pH 11. Dodatak koagulanata, primjerice organskih polimera ili željeznih i aluminijskih soli, može doprinijeti povećanju učinkovitosti procesa (Charerntanyarak, 1999.). Lako je ova metoda efikasna, ima i određena ograničenja. Taloženje hidroksida dovodi do stvaranja velikih količina mulja (taloga), često relativno niske gustoće. To sa sobom nosi problem odvodnjavanja te zbrinjavanja nastalog mulja. Još jedan od problema može biti i amfoternost hidroksida koja može dovesti do problema ponovnog otapanja pojedinih metalnih hidroksida uslijed promjene pH vrijednosti. Također, prisutnost kompleksirajućih agenasa u vodi, smanjuje precipitaciju hidroksida (Fu i Wang, 2011.).

S obzirom da je topljivost metalnih sulfida niža od topljivosti metalnih hidroksida te da sulfidi nisu amfoterni, precipitacija sulfidima može postići veću učinkovitost uklanjanja iona teških metala u širem pH području od precipitacije hidroksidima. Tako je olovo iz umjetne otpadne vode s početnom koncentracijom od 100 mg L⁻¹ uklonjeno s učinkovitošću od 99,75 % u slučaju precipitacije s natrijevim sulfidom, dok je s kalcijevim hidroksidom postignuta znatno manja učinkovitost od 76,14 % (Chen i dr., 2018.). U starijoj studiji su precipitacijom s Na₂S uklonjeni Cd, Zn i Cu iz otpadnih voda s učinkovitošću od 99 %, a As i Se 98 %, odnosno 92 % (Bhattacharyya i dr., 1979.). No, nužno je da se ovaj proces odvija u neutralnom ili bazičnom mediju kako bi se spriječilo potencijalno nastajanje toksičnih H₂S para (Fu i Wang, 2011.).

Koagulacija i flokulacija

Koagulacija podrazumijeva dodatak koagulantu koji uzrokuje destabilizaciju koloidnih čestica u otopini što dovodi do njihove aglomeracije i, posljedično, taloženja (Shammas, 2005.). Kako bi se nastale nestabilne čestice povećale te stvorile nakupine, odnosno flokule, koagulaciju slijedi flokulacija (Semerjian i Ayoub, 2003.). Koagulacija teških metala rezultira precipitacijom njihovih slabo topljivih spojeva – karbonata, sulfata i hidroksida (Visa, 2016.). Najčešće se kao koagulanti koriste aluminijeve i željezne soli kao što su Al₂(SO₄)₃, Fe₂(SO₄)₃ i FeCl₃ i njihovi derivati (Renault i dr., 2009.). Princip njihova djelovanja leži u neutralizaciji naboja čestica, odnosno u nadvladavanju odbojnih sila između čestica (Licskó, 1997.). Učinkovitost ovog procesa ovisi o tipu koagulanta, koncentraciji koagulanta, temperaturi, uvjetima miješanja te pH vrijednosti (Sakhi i dr., 2019.). Kao i kod kemijske precipitacije, optimalna vrijednost pH se pokazala u rasponu od 11 do 11,5 (Kurniawan i dr., 2006.). Efikasnim flokulantima pokazali su se merkaptoacetil, polialuminijev klorid, poliakrilamid, polimeri sulfonske i karboksilne kiseline i sl. (Chang i dr., 2009.; Yu i dr., 2017.). Kao glavna prednost ove metode prepoznato je poboljšano taloženje mulja, njegovo lakše odvodnjavanje i stabilnost, te sposobnost inaktivacije bakterija (Cheng i dr., 1994.). Glavni je nedostatak

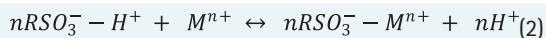
upotreba kemikalija što može znatno povećati operativne troškove. Također, iako nastaje manje mulja nego kod kemijske precipitacije, i dalje ga treba zbrinuti kako bi se izbjeglo otpuštanje teških metala u okoliš (Ayoub i dr., 2001.; Gunatilake, 2015.).

Flotacija

Flotacija je korisna tehnika za izdvajanje suspendiranih tvari iz tekuće faze podizanjem na površinu uz pomoć finih mjeđurića (Upton i Hale, 1979.), odnosno, izdizanjem mjeđurića zraka vezane čestice se odvajaju iz suspenzije. Procesi flotacije se mogu podijeliti na flotaciju raspršenim zrakom, flotaciju otopljenim zrakom, vakuum flotaciju, elektroflotaciju te biološku flotaciju. Za uklanjanje teških metala, najčešće se koristi flotacija otopljenim zrakom (Zabel, 1984.). Mehanizam djelovanja se temelji na stvaranju pjene kojom se nečistoće izdvajaju iz vode, odnosno aglomerati suspendiranih čestica se mjeđurićima izdižu na površinu vode od koje se onda lako mogu odvojiti. U cilju poboljšanja učinkovitosti, dodaju se surfaktanti koji povećavaju aglomeraciju između pozitivno nabijenih mjeđurića i negativno nabijenih flokula ili „skupljači“ koji osnažuju vezu između čestica i mjeđurića jer ih mogu fizikalno ili kemijski adsorbirati na svojoj površini (Karhu i dr., 2014.). U flotaciji otopljenim zrakom, u tu se svrhu, uglavnom, koriste organski polimeri, primjerice polivinil alkohol, polietilen glikol i kitozan (Yan i dr., 2010.). U zadnje se vrijeme, uglavnom, više istražuju kombinacije flotacije s drugim procesima poput filtracije (Offringa, 1995.; Lainé i dr., 1998.). Uklanjanje teških metala flotacijom ima potencijal za primjenu u industriji (Jokela i Keskitalo, 1999.), jer osim mogućnosti korištenja povoljnijih „skupljačkih“ materijala, kao što je primjerice zeolit, flotacija se pokazala boljom opcijom za uklanjanje malih čestica te ima kraće vrijeme zadržavanja (Matis i dr., 2003., 2004.).

Ionska izmjena

Ionska izmjena, separacijski proces temeljen na reverzibilnoj izmjeni iona između tekuće i čvrste faze, pokazala se učinkovitom za uklanjanje iona teških metala iz voda. Korištenje ionsko izmjenjivačkih smola, ovisno o njihovim svojstvima, omogućuje odvajanje specifičnih iona (Hubicki i Koodynck, 2012.). Smole se sastoje od matriksa umreženog polimera na kojima se nalaze kovalentno vezane funkcionalne skupine na koje se vežu metalni ioni, dok se odgovarajući protionii ispuštaju u otopinu. Smole mogu biti prirodne i umjetne, a za uklanjanje teških metala se uglavnom koriste sintetičke (Bilal i dr., 2013.; Malik i dr., 2019.). Proses ionske izmjene na smoli koja sadrži sulfonsku kiselinu, odnosno ima kisele funkcionalne skupine, opisan je jednadžbom (2) u kojem je *n* koeficijent ovisan o oksidacijskom stanju metalnog iona, M je metalni kation, H vodikov ion dok -RSO₃⁻ predstavlja anionsku grupu vezanu na ionsko-izmjenjivačku smolu (Dabrowski i dr., 2004.; Azimi i dr., 2017.).



Jedan od primjera primjene ove metode je uklanjanje arsena iz pitke vode (An i dr., 2011.; Ayoub i dr., 2001.). Kationsko izmjenjivačke sposobnosti prirodnog zeolita uspješno su primijenjene za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda u više studija, ali potrebno je istražiti učinkovitost na industrijskoj skali (Motsi i dr., 2009.; Alyüz i Veli, 2009.; Ibrahim i dr., 2010.; Figueiredo i Quintelas, 2014.). Ograničavajući faktor za primjenu ovih tehnologija u velikom mjerilu u obradi otpadne vode jesu visoki operativni troškovi i problem sekundarnog otpada vezan za upotrebu kemikalija za regeneraciju smola (Bilal i dr., 2013.). Velika prednost ove metode je to što omogućava oporavak vrijednih metala – opterećena smola se izdvaja i ispiranjem s pogodnim reagensom dobije se koncentriranija otopina metala (Dabrowski i dr., 2004.). Nadalje, smole mogu imati specifične ligande koji omogućuju selektivno vezanje određenih metalnih kationa. Primjenom ionske izmjene ne nastaje mulj pa nema problema s njegovim zbrinjavanjem. Također, proces je pouzdan i relativno brz, a potrebna oprema je prijenosna što omogućuje i terenski rad (Korngold i dr., 2003.). U [tablici 2](#) dana je usporedba odabralih procesa za uklanjanje bakrenih iona iz vode temeljenih na fizikalno-kemijskim metodama.

Adsorpcija

Adsorpcija je fizikalno-kemijski fenomen u kojem otopljene tvari prianjavaju na površinu krutih čestica (Qu, 2008.). To je jednostavan i fleksibilan proces neosjetljiv na potencijalne toksične spojeve u vodi. Ne rezultira nastankom sekundarnog onečišćenja te je moguća regeneracija uklonjenih metala procesom desorpcije. Adsorpcija je proces prijenosa tvari u kojem adsorbat prelazi iz tekuće faze na čvrstu površinu za koju ga vežu fizikalne i/ili kemijske sile. Tehnička primjenjivost i isplativost ključni su čimbenici koji igraju glavnu ulogu u odabiru najprikladnijih adsorbensa za tretiranje anorganskih otpadnih voda. Najistraženiji adsorbens je zasigurno aktivni ugljen (Anfar i dr. 2020.). Aktivni ugljen je sličan običnom ugljenu, ali je puno porozniji zbog tretiranja parom i visokom temperaturom uz prisutnost

anorganskih soli. Pri temperaturi od 1300 °C, dijelovi ugljena se oksidiraju u CO₂ i paru, što rezultira nastankom pora, odnosno, većom aktivnom površinom ugljena. Druga, kemijska metoda priprave aktivnog ugljena, temelji se na dodatku aktivirajućih agenasa kao što je cinkov klorid ili fosforna kiselina (Sharma i Bhattacharya, 2017.). Proces adsorpcije na aktivnom ugljenu je proces fizikalne prirode, odnosno onečišćivala iz vode se vežu na površinu čestice adsorbensa pod utjecajem Van der Waalsovih sila. Uglavnom se koristi u obliku granula (GAC) ili praha (PAC). Sto postotno uklanjanje iona nikla s početnom koncentracijom od 10 mg L⁻¹ i početnim pH od 5 postignuto je kroz jedan sat adsorpcijom na 0,7g L⁻¹ aktivnog ugljena (Erdogan i dr., 2005.).

Zbog visoke cijene aktivnog ugljena, traže se alternativni jeftiniji materijali pa su tako u novijim studijama za uklanjanje teških metala iz voda korišteni razni adsorbensi, poput zeolita, poljoprivrednog otpada, nusproizvoda iz industrije, prirodnog materijala ili modificiranih biopolimera, metalnih oksida i sl. (Barakat i Kumar, 2014.). Zeoliti su aluminosilikati koji, zbog svoje kristalinične strukture, posjeduju adsorpcijska svojstva. Imaju veliku specifičnu površinu te mogu biti prirodni ili sintetički. Jedan od ispitivanih adsorbensa je i piljevina pa je tako adsorpcijom na 40 g L⁻¹ piljevine uklonjeno je 94,8 % bakrovih iona kroz 24 sata pri početnom pH 5 i početne koncentracije bakra od 5 mg L⁻¹ (Yu i dr., 2001.).

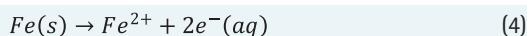
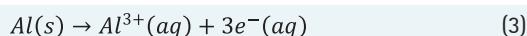
2.2. Elektrokemijske metode

Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija (EK) je slična kemijskoj koagulaciji, no karakterizira ju stvaranje koagulanta *in situ* oksidacijom metalne anode uslijed primjene električne struje. Najčešće korišteni metali za izradu elektroda su željezo i aluminij (Qasem i dr., 2021.). Uslijed djelovanja električne struje dolazi do otapanja anoda, otpuštanja kisika i stvaranja metalnih (Al³⁺, Fe²⁺) kationa (Mollah i dr., 2001.; Chen, 2004.). Istovremeno se na katodi oslobađaju vodik i hidroksidni ioni. Hidroksidni ioni putuju prema anodi gdje s metalnim kationima stvaraju polimerne željezove i aluminijeve hidrokside koji su zapravo koagulirajući agensi. Reakcija na aluminijskoj anodi dana je jednadžbom (3), odnosno jednadžbom (4) na željeznoj anodi (Pulkka i dr., 2014.; Tran i dr., 2017.).

Tablica 2: Pregled odabralih procesa za uklanjanje bakra iz vodenih otopina

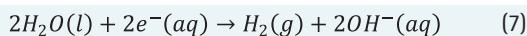
Metoda	Početna konc. Cu ²⁺	Precipitant/kolektor/ ionsko izmjenjivačka smola	pH	% uklanjanja	Referenca
Precipitacija	100 mg/L	CaO	7-11	99,37%	Chen i dr. (2009.)
Precipitacija	0,018 mM	H ₂ S	3	100%	Alvarez i dr. (2007.)
Koagulacija	15 mg/L	Aluminijeve soli	6,5-7	88,67%	Nilsson (1971.)
Flotacija	3,5 mg/L	Fe(OH) ₃ , habazit	5,5	98,26%	Rubio i Tessele (1997.)
Ionska izmjena	84 mg/L	Zeolit	5	64%	Keane (1998.)



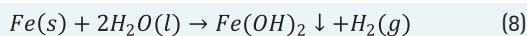
U alkalnom mediju dolazi do taloženja hidroksida prema jednadžbama (5) i (6):



Reakcija na katodi se odvija prema jednadžbi (7):



Ukupna reakcija za željezo je opisana jednadžbom (8),



dok jednadžba (9) opisuje proces polimerizacije aluminijske hidroksida (Pulkka i dr., 2014.):



Onečišćenja iz voda se uklanjuju kemijskim reakcijama i taloženjem ili fizikalnim i kemijskim vezanjem na koloidne metalne hidrokside (Liu i dr., 2010.). Proces se, dakle, sastoji od otapanja žrtvene anode, stvaranja hidroksidnih iona i vodika na katodi, elektrolitskih reakcija na površini elektroda, adsorpcija koagulanata na koloidna onečišćenja te uklanjanja nastalih flokula taloženjem ili flotacijom (Khandegar i Saroha, 2013.). Flokule nastale ovim procesom znatno su veće, stabilnije i sadrže manje vezane vode što znatno olakšava separaciju nastalog mulja, primjerice filtracijom (Khandegar i Saroha, 2013.; Gupta i Ali, 2013.). Ova je metoda pokazala visoku učinkovitost. Primjerice, u studiji sanodom od aluminijske legure pri gustoći struje od $0,2\text{ A dm}^{-2}$ i pH od 7, postignuto je uklanjanje od 98,2 % kroma (Vasudevan i dr., 2011.). U drugoj je studiji korišteno 30 željeznih i čeličnih šipki dimenzija $50 \times 5\text{ mm}$, serijski povezanih, uz gustoću struje od 6 i 8 mA cm^{-2} . Olovo je uklonjeno 96,7, odnosno 95,2 %, a cink 93,8 i 93,3 %. Pokazalo se da učinkovitost raste s porastom gustoće

struje zbog veće brzine stvaranja hidroksida i željeznih flokula (Mansoorian i dr., 2014.). Elektokoagulacija se smatra ekološki prihvatljivom tehnologijom jer izbjegava dodatak kemijskih reagensa i aditiva, čime se izbjegava nastajanje sekundarnog onečišćenja (Khandegar i Saroha, 2013.; Azimi i dr., 2017.).

Elektroflotacija

Elektroflotacija (EF) je proces u kojem se onečišćivala odvajaju od tekuće faze „ispливавањем“ na površinu. Proces separacije se odvija u tri koraka u celiji ili reaktoru s dvije elektrode i izvorom napajanja (Hosny, 1996.). U celiji dolazi do elektrolize vode koja rezultira oslobađanjem plinova kisika i vodika u otopinu. Teški metali prianjavaju ili adsorbiraju na novonastale molekule plina što destabilizira koloidne čestice i dolazi do stvaranja flokula (Hosny, 1996.; de Oliveira Da Mota i dr., 2015.). Sljedeći je korak slijeganje/flotacija nastale pjene i flokula. Završni stupanj je njihovo uklanjanje, najčešće filtracijom (Zodi i dr., 2009). Učinkovitost uklanjanja metala ovisi o mjehurićima formiranim tijekom elektrolize, a potrošnja energije ovisi o dizajnu celije, materijalu elektroda te operacijskim uvjetima (gustoća struje, pH, tip elektrode) (Chen, 2004.). Belkacem i dr. (2008.) su postigli učinak od 99 % za uklanjanja željeza, nikla, olova i kadmija koristeći aluminijske elektrode.

Kako bi se nadвладала ograničenja zasebnih tehnologija, provedena su ispitivanja s kombinacijom elektroflotacije i elektrokoagulacije koja su se pokazala učinkovitija od pojedinačnih primjena. U jednom od istraživanja s kombiniranom tehnologijom uspješno je uklonjeno do 97 % olova i cinka s potrošnjom energije od 14 kWh m^{-3} uz pH 10 i gustoću struje 3501 A m^{-2} (de Oliveira Da Mota i dr., 2015). Usporedba odabranih procesa elektrokoagulacije i elektroflotacije za uklanjanje nikla iz vodenih otopina dana je u tablici 3.

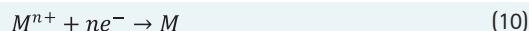
Elektrodepozicija

Elektrodepozicija je praktičan i učinkovit elektrokemijski proces za oporavak teških metala iz otopina (Kraft, 2008.; Scott i Paton, 1993.). Selektivan je i povoljan proces te ne zahtijeva dodatne reagense niti rezultira nastankom mulja (Paul Chen i Lim, 2005.; Agarwal i dr., 1984.). Bazira se na tome da otopljeni metale pretvara u čvrsti oblik depozicijom na

Tablica 3: Usporedba odabranih elektrokemijskih procesa za uklanjanje nikla

Metoda	Početna konc. Ni (mg/L)	Tip elektroda	pH	Kontaktno vrijeme (min)	Gustoća/jakost struje	% uklanjanja	Ref
EK	57,6	Fe-Fe	9,56	45	4 mA cm ⁻²	98	Al-Shannag i dr. (2015.)
EK	39,4	Fe-Al	3	20	10 mA cm ⁻²	100	Akbal i Camidotless (2011.)
EF	100	SS – Ti(RuO ₂)	6	300	0,2 A	37	Khelifa i dr. (2005.)
EF	100	SS – Ti (RuO ₂) uz Na ₂ SO ₄	6	300	0,2 A	81	Khelifa i dr. (2005.)

elektrodama, odnosno dolazi do redukcije i oksidacije iona teških metala u ćeliji koja se sastoji od anode, katode, elektrolitske ćelije te izvora struje (Paul Chen i Lim, 2005.). Na katodi dolazi do redukcije i taloženja teških metala po jednadžbi (10):



Učinkovitost procesa ovisi o brojnim faktorima kao što su koncentracija metalnih iona, pH i temperatura otopine, standardni potencijal elektroda, prijenosu tvari, prisutnosti kompleksirajućih i kelatirajućih tvari (Scott i Paton, 1993.).

Ostale elektrokemijske metode

Membranska elektroliza je kemijski proces vođen elektrolitskim potencijalom koji se također može primijeniti za uklanjanje metala iz voda. Koriste se dvije vrste elektroda: konvencionalna metalna elektroda te elektroda velike površine (Janssen i Koene, 2002.). Upotreboom ugljikovih elektroda pri pH 2, uklonjeno je 98 % Cr⁴⁺ početne koncentracije 8 mg L⁻¹ (Rana i dr., 2004.). Martinez i dr. (2004.) su gotovo u potpunosti uklonili Cr početne koncentracije 130 mg L⁻¹ uz utrošak energije od 7,9 kWh m⁻³. Ova metoda se može koristiti i za vode s koncentracijom metala većom od 2000 mg L⁻¹ te manjom od 10 mg L⁻¹, no veliki je nedostatak velika potrošnja energije (Kurniawan i dr., 2006.).

Elektrodijaliza je membranski elektrokemijski separacijski proces u kojem ionske specije u otopini prolaze kroz ionsko izmjenjivačku membranu uslijed primjene električnog potencijala (van der Bruggen i Vandecasteele, 2002.). Tzantekis i dr. (2003.) su ispitivali učinkovitost ovog procesa za uklanjanje iona kobalta i nikla iz sintetičke otopine. Primjenom perfluorirane membrane komercijalnog naziva Nafion 117, za početne koncentracije kobalta od 0,84 mg L⁻¹ te 11,72 mg L⁻¹ nikla, ostvarena je učinkovitost uklanjanja od 90 % odnosno 69 %. U studiji na laboratorijskoj skali s početnom koncentracijom od 2 g L⁻¹ kadmija, postignuta je učinkovitost uklanjanja od 13 % (Marder i dr., 2004.). Pregledom literature može se zaključiti da je ova metoda pogodnija za koncentracije manje od 20 mg L⁻¹ (Kurniawan i dr., 2006.). S obzirom da se radi o membranskom procesu, potreban je čisti ulazni tok, oprezno vođenje te periodično održavanje. Glavna je prednost mogućnost oporavka vrijednih metala iz koncentrata.

2.3. Membranske operacije

Membranskim se operacijama ulazna struja (npr. onečišćena voda) pomoći membrane dijeli na dvije struje: permeat (dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu, npr. čista voda), i retenat (koncentrat, dio ulazne struje koji je membrana zadržala). Razlikuju se procesi pogonjeni razlikom u tlakovima ili razlikom u električnom potencijalu (Sharma i Bhattacharya, 2017.). Za uklanjanje teških metala iz voda koriste se ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza te elektrodijaliza (Fu i Wang, 2011.). Čimbenici koji utječu na učinkovitost membranskih procesa su veličina i distribucija pora, površinski naboј, stupanj hidrofilnosti, protok otopine te prisutnost funkcionalnih skupina koje bi mogle pomoći u separaciji teških metala (Abdullah i dr., 2019.). Elektrodijaliza je pobliže opisana u prethodnom odlomku, a pregled odabralih membranskih procesa je dan u tablici 4.

Ultrafiltracija je membranski proces koji može ukloniti otopljene i koloidne tvari pri niskom transmembranskom tlaku (1 – 5 bar). Međutim, hidratizirani metalni ioni su manji od pora UF membrane (1-100 nm) pa lako prolaze kroz membranu. Kao rješenje tog problema, istraživane su micelima poboljšana ultrafiltracija (MEUF) te polimerima poboljšana ultrafiltracija (PEUF). MEUF karakterizira dodatak tenzida koji stvaraju micerle koje mogu vezati metalne ione i formirati metal-tenzid strukture koje ne mogu proći kroz membranu. Analogno tome, PEUF koristi polimere topive u vodi koji s metalnim ionima tvore komplekse (Fu i Wang, 2011.; El Batouti i dr., 2021.). Aroua i dr. (2007.) istraživali su uklanjanje kroma iz razrijedene vodene otopine koristeći PEUF proces s tri polimera topiva u vodi (kitosan, PEI i pektin), te su za sva tri polimera postigli visoko uklanjanje od približno 100 % za Cr(II) na pH većem od 7. Primjer uspješne primjene MEUF procesa je studija Landaburu-Aguirre i dr. (2010.), u kojoj je korištenjem surfaktanta SDS postignuta učinkovitost od preko 98 % uklanjanja kadmija i cinka iz uzorka vode.

Za nanofiltraciju i reverznu osmozu koriste se gušće membrane koje pružaju veći hidrodinamički otpor prolasku fluida pa su stoga potrebni i viši radni tlakovi. U NF se koriste tlakovi u području od 5 do 20 bar, a za RO od 10 do 100 bar jer je potrebno savladati i osmotski tlak. Zbog kemijske strukture NF i RO membrane, u ovim se procesima selektivno odvajanje odvija, osim po veličini čestica, i po naboju (Sharma and i Bhattacharya,

Tablica 4: Usporedba učinkovitosti membranskih procesa

Membranska operacija	Metal	Početna konc./ mg L ⁻¹	Tlak/ bar	pH	% uklanjanja	Referenca
NF	Pb	50	25	5,8	>99	Gherasim i Mikulášek (2014.)
NF	Pb	100	50	8,8	>99	Gherasim i Mikulášek, (2014.)
RO	Cu	50	3,5	9	>99,9	Ozaki i dr. (2002.)
RO	Cu	50	3,5	3	98,83	Ozaki i dr. (2002.)

2017.). Oba su se procesa pokazala učinkovita za obradu voda opterećenih teškim metalima. Tian i dr. (2020.) su svojom tankoslojnom kompozitnom NF membranom postigli učinkovitost uklanjanja nikla, cinka i bakra od 98 %, dok su Mohsen-Nia i dr. (2007.) dodatkom Na₂EDTA u procesu RO postigli uklanjanje bakra i nikla za 99,5 %. Glavni nedostaci ovih procesa vezani su za čepljenje membrana te potrebne visoke tlakove (Nazaripour i dr., 2021.). Ali s druge strane, ovi su procesi visoko učinkoviti, omogućuju kontinuirani rad te se mogu lako kombinirati s drugim postupcima.

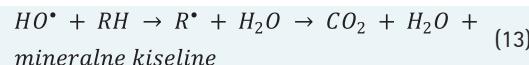
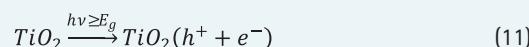
2.4. Napredni oksidacijski procesi

Kako bi se zadovoljile stroge zakonske regulative, sve se više istražuju napredni oksidacijski procesi kao nadopuna ili alternativa konvencionalnim postupcima kondicioniranja i pročišćavanja voda (An i dr., 2011.). Neki od najčešće korištenih naprednih oksidacijskih procesa u obradi voda su H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, TiO₂/UV i Fenton procesi (Legrini i dr., 1993.). Ove procese karakterizira stvaranje visoko reaktivnih hidroksilnih radikalova koji oksidiraju inače stabilna organska onečišćenja i dovode do njihove potpune mineralizacije (Andreozzi i dr., 1999.). No, uklanjanje iona teških metala (osim arsena) zahtijeva njihovu redukciju kako bi prešli u niže oksidacijsko stanje. Heterogena fotokataliza, odnosno TiO₂/UV proces, jedini je napredni oksidacijski proces koji se pokazao primjenjiv za uklanjanje svih teških metala jer podržava i reakcije redukcije (Chowdhury i dr., 2014.; Kumar i Joshiba, 2021.).

Heterogena fotokataliza

Fotokatalizatori, kao što su GaP, ZnO, ZnS i sl., pokazali su se učinkovitim za uklanjanje onečišćivila iz voda, ali se TiO₂ pokazao kao najaktivniji pri zračenju u rasponu valnih duljina 300-390 nm, najstabilniji te finansijski najpovoljniji (Malato i dr., 2009.). Prednost heterogene fotokatalize su odvijanje pri sobnim uvjetima temperature i tlaka, snažna i neselektivna oksidacija, nema potrebe za dodavanjem kemijskih oksidansa, fotokatalizatori su relativno povoljni, stabilni, neopasni i ponovno uporabljivi (Chowdhury i dr., 2014.; Chong i dr., 2010.; Peng i Guo, 2020.). Osnovni princip ovog procesa temelji se na činjenici da elektroni iz valentne vrpcе poluvodičkog materijala mogu, uslijed pobude fotonom odgovarajuće energije, prijeći u pobuđeno stanje u vodljivu vrpcu pri čemu dolazi do generiranja parova elektron-šupljina. Nastali parovi elektrona i pozitivnih šupljina mogu dalje sudjelovati u reakcijama oksidacije i redukcije, ali može doći i do nepoželjne pojave rekombinacije. Ovisno o fotokatalizatoru, odnosno poluvodiču koji se koristi, izvori zračenja mogu biti u UV (300-388 nm) ili u vidljivom dijelu spektra (288-520 nm). Iako postoje brojne modifikacije kojima se pokušava smanjiti energije zabranjene zone TiO₂, i time poboljšati njegovo djelovanje pod izvorima vidljive svjetlosti, najčešće korištena kombinacija i dalje su UV lampe i TiO₂ (Hoffmann i dr., 1995.; Chen i dr., 2000.). Chen i

Ray (2001.) detaljno su opisali fotoredukciju metala, prikazanu jednadžbama (11 – 15), gdje M⁺ predstavlja metalni ion, a RH organsku tvar. Reakcijska shema se sastoji od 3 koraka, od čega je prvi inicijalna reakcija (jednadžba (11)) u kojoj se stvaraju parovi elektrona i šupljina, zatim slijede reakcije oksidacije organske tvari prisutne u vodi (jednadžbe (12-14)) te na kraju redukcije metala (jednadžba (15)).



Na učinkovitost procesa utječu brojni parametri kao što su početna koncentracija metalnih iona, količina fotokatalizatora, intenzitet zračenja, drugih tvari, tzv. „scavangera“ te pH vrijednost (Chowdhury i dr., 2014.). Scavangeri su organske ili anorganske tvari koje brzo i specifično reagiraju s određenim radikalom tvoreći stabilne spojeve koji ne ometaju samu fotokatalitičku reakciju, ali dolazi do eliminacije učinka tog radikala u razgradnji onečišćivila.

2.5. Biološke metode

Biološki procesi se nameću kao veoma ekološki prihvatljiva alternativa konvencionalnim metodama uklanjanja teških metala iz voda (Jacob i dr., 2018.; Yin i dr., 2019.). Oni obuhvaćaju bioremedijaciju, fitoremedijaciju i bioadsorpciju. Bioremedijacija se temelji na upotrebi mikroorganizama koji su pokazali sposobnost uklanjanja metala u koncentracijama od 1 do 20 mg L⁻¹ (Brierley, 1990.). Mehanizmi bioremedijacije se temelje na sposobnosti mikroorganizma transporta kroz staničnu membranu, biosorpcije na staničnu stijenk, zarobljavanje u ekstracelularnoj kapsuli te sposobnosti oksidacije/redukcije. Provedena su istraživanja na raznim mikroorganizmima: algama, bakterijama, gljivama i kvascima (Volesky i Holan, 1995.; Luef i dr., 1991.; Kambe-Honjoh i dr., 1997.; Bakran, i dr., 2019.; Hamdan i dr., 2021.). Iako je za biosorpciju moguće koristiti i odumrlu biomasu (El Motaleb i dr., 2020.), u obradi stvarnih uzoraka znatno bolje su se pokazale žive stanice. Bioremedijacija živim mikrobima jest efikasna te će genetičko inženjerstvo zasigurno doprinijeti razvoju visoko učinkovitih okolišno otpornih sojeva (Mawang i dr., 2021.), ali daljnja istraživanja, posebno u velikom mjerilu, su potrebna.

Fitoremedijacija se temelji na upotrebi biljaka koje imaju sposobnost vezanja i akumuliranja teških metala. Iako su biljke generalno osjetljive na teške metale, određene prirodne ili genetički modificirane biljke

mogu upiti teške metale kroz procese fitostabilizacije, fitoekstrakcije, fitofiltracije i rizoremedijacije (Jeevanantham i dr., 2019.). No, za razliku od organskih onečišćenja, teški se metali ne mogu razgraditi nego se nakupljaju u biljnog tkivu. Iako su teški metali toksični za većinu biljaka, postoje vrste koje su razvile unutarnje mehanizme koji im omogućuju upijanje, toleranciju i akumulaciju visokih koncentracija metala koji bi bili otrovni za druge organizme. Među istraživanim vrstama su močvarni makrofiti roda *Typha*, *Phragmites*, *Eichhornia*, *Azolla* i *Lemna* (Rai, 2008.; Dipu i dr., 2012.). Konstrukcija umjetnih močvarnih ekosustava je efikasna te iznimno ekološki prihvatljiva, no ima svoja ograničenja. Kao i s muljem koji nastaje u nekim drugim procesima, tako i ovdje postoji problem što učiniti s biomatom koja sadrži teške metale.

Bioadsorpcija je proces adsorpcije u kojem se kao adsorbensi koriste neživa biomasa (kora drveta, piljevina, ljušture, ljuštura rakova i sl.), biomasa algi, mikrobnja biomasa (Qin i dr., 2020.). Bioadsorbensi potječu iz raznih izvora te su finansijski povoljni i pružaju brzu adsorpciju, ali većinom se radi o eksperimentalnim fazama. Također, velik problem je izdvajanje bioadsorbensa nakon procesa (Fu i Wang, 2011.).

2.6. Nanotehnologije

Zadnja dva desetljeća, nanotehnologija prima sve više pažnje kako akademske zajednice tako i industrije. Razne studije (Diallo i dr., 2009.; Theron i dr., 2008.; Qu i dr., 2013.; Lu i Astruc, 2018.) su pokazale moguću primjenu nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda. Nanočestice karakterizira visoka specifična površina, kemijska reaktivnost, super magnetizam. Nanomagnetski oksidi (NMOs) su adsorpcijski nanomaterijali visoke specifične površine, poroznosti i mezoporozne strukture

(Azimi i dr., 2017.). Učinkovitost uklanjanja teških metala iz vode ovisi o efikasnosti adsorpcije na nanočestice. Nano nula valentno željezo (NZVI) se također može koristiti za obradu vode opterećene teškim metalima. Nanočestice povećavaju pH otopine, smanjuju redoks potencijal otopine te one same prolaze kroz kemijsku transformaciju prekrivajući se prirodnom organskom tvari iz otpadne vode (Grieger i dr., 2010.). Hibridne magnetske nanočestice se sastoje od barem dvije nanokomponente od kojih jedna ima magnetska svojstva. Imaju veliki omjer površine i volumena što uzrokuje visoki adsorpcijski kapacitet i veliku brzinu uklanjanja onečišćivila (Zeng i Sun, 2008.; Girginova i dr., 2010.). Međutim, unatoč izvrsnim svojstvima, upotreba nanočestica predstavlja opasnost od nanoonečišćenja okoliša.

3. USPOREDBA I ZAKLJUČAK

Svaka od opisanih metoda se pokazala kao moguće rješenje za uklanjanje teških metala iz voda, no svaka od njih ima i određena ograničenja. U tablici 5 su navedene glavne prednosti i nedostaci pojedine metode, a u tablici 6 je prikaz nekih od procesa koji su postigli visoku učinkovitost uklanjanja metalnih iona. Iako se sve metode mogu koristiti za tretman voda opterećenih teškim metalima, odabir ovisi o početnoj koncentraciji metala, sastavu voda, količini vode, kapitalnim ulaganjima, operativnim troškovima, troškovima zbrinjavanja potencijalno nastalog krutog otpada, fleksibilnosti postrojenja, traženoj učinkovosti, ekološkom utjecaju itd. Pregledom literature može se zaključiti kako su ionska izmjena, adsorpcija te membranske operacije najčešće istraživane metode pročišćavanja otpadnih voda koje sadrže teške metale. Zbog sve strožih okolišnih regulativa, elektrokemijske metode se nameću kao obećavajuća alternativa konvencionalnoj obradi

Tablica 5: Usporedba najčešćih metoda uklanjanja teških metala iz voda(Fu i Wang, 2011.; Carolin i dr., 2017.; Gautam i dr., 2014.)

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Adsorpcija	Jednostavnost, stvaranje manjih količina mulja, mogućnost korištenja jeftinih adsorbensa, mogućnost regeneracije metala	Aktivni ugljen je skup, potreba za jeftinijim adsorpcijskim materijalima, pojava desorpcije
Biološke metode	Pokazale su se učinkovite, ekološki i cjenovno prihvatljive	Potreban daljnji razvoj metoda, zbrinjavanje iskorištene biomase
Elektrokemijske metode	Učinkovitost, mala upotreba kemikalija, brz proces, dobra kontrola, nastaje manje mulja	Visoki inicijalni troškovi, potrebno puno električne energije, zbrinjavanje mulja
Flotacija	Visoka selektivnost, visoka učinkovitost, kraće vrijeme zadržavanje, koncentriraniji mulj	Visoki inicijalni troškovi, visoki troškovi održavanja, zbrinjavanje mulja
Fotokataliza	Istovremeno uklanjanje metalnih iona i organskih onečišćenja	Potrebno dulje vrijeme rada za uklanjanje metala
Ionska izmjena	Visoka transformacija komponenti, brz proces	Nije učinkovita za sve metalne ione, visoki operativni troškovi, potrebna regeneracija ionsko-izmjenjivačkih iona
Koagulacija/flokulacija	Niski kapitalni troškovi, jednostavnost, nastaje mulj boljih taloživih svojstava	Stvaranje mulja, upotreba kemikalija, manje učinkovita pri jako niskim koncentracijama metalnih iona
Membranska filtracija	Visoka učinkovitost uklanjanja teških metala, manji zahtjevi za prostorom	Visoki troškovi, stvaranje naslaga na membranama, kompleksan proces, nizak tok permeata

Tablica 6: Pregled nekih od procesa s visokom učinkovitošću uklanjanja

Metoda obrade	Teški metal	Vrsta precipitanta/koagulanta/ionskog izmjenjivača/membrane/kolektora/elektrode	Uvjeti: doza/tlak/pH/kontaktno vrijeme/gustoča struje	Početna koncentracija metala mg L ⁻¹	Učin (%)	Referenca
Kemijska precipitacija	Mn Zn Cd	Ca(OH) ₂	10 g L ⁻¹ , pH 11	1085 450 150	99,3, 99,77, 99,67	Charerntanyarak (1999.)
Koagulacija/flokulacija	Cu	Poli željezov sulfat	25 g L ⁻¹ , pH 10-11,5	20	99,6	Li i dr. (2000.)
Flotacija	Zn	Sufraktin-105	0,04 g L ⁻¹ , pH 6	50	100	Zouboulis i dr. (2003.)
Ionska izmjena	Ni Zn Cu Cd	NAP1 - sintetički zeolit	2,5 g L ⁻¹	100	100	Alvarez-Ayuso i dr. (2003.)
Ultrafiltracija	Cu	YM1	Tlak 2 bar, pH 8,5-9,5	79	100	Juang i Shiao (2000.)
Nanofiltracija	Cd	Poliamidna membrana	Tlak 7 bar, pH 4-11	200	99	Qdais i Moussa (2004.)
Reverzna osmoza	Cu Ni	ES20	Tlak 5 bar, pH 7-9	50	100	Ozaki dr. (2002.)
Elektro-koagulacija	Cr	Fe-Fe	pH 9,56, 45 min, 4 mA cm ⁻² (DC)	93,2	100	Al-Shannag i dr. (2015.)
Elektroflotacija	Cu	SS – Ti (RuO ₂)	pH 5, 1h, bez elektrolita	50	99	Khelifa i dr. (2005.)
Adsorpcija	Ni	Aktivni ugljen pripremljen na 900°C,	0,7 g L ⁻¹ , pH 5, 1h	10	100	Erdogan i dr. (2005.)

otpadnih voda i kondicioniranja vode za piće. Međutim, iako su temeljni procesi elektrokemijskih metoda razjašnjeni i dugo poznati, ograničenje njihove primjene na većoj, industrijskoj skali, u uvjetima obrade većih količina vode, vezano je primarno za problem postizanja protočnog rada elektrokemijskih reaktora, s vrijednostima protoka koji odražavaju realne potrebe potrošnje vode stanovništva ili nekog tehnološkog procesa (npr. 10 - 100 L s⁻¹). Objavljena relevantna istraživanja provedena su primarno u laboratorijskim uvjetima na malim ili vrlo malim reaktorima šaržnog načina rada, pri čemu procesni parametri i dobiveni rezultati, uslijed različitih metodoloških pristupa (različite vrijednosti i konfiguracije brojnih operativnih parametara u kombinaciji s različitim onečišćenjima), nisu direktno usporedivi, pa time i teško primjenjivi u realnim uvjetima (npr. upitna praktičnost

postizanja visokih gustoća električne energije). Također, nerijetko nedostaju pokazatelji operativnih troškova, terenska istraživanja na pilot-uredajima i studije slučaja s optimizacijom procesa, a temeljem toga i smjernice za projektiranje u realnoj primjeni, pri uvjetima rada u kojima se minimalizira broj ciklusa obrade vode u šaržnom režimu rada ili postiže protočnost u kojoj voda samo jednom prolazi kroz elektrokemijski reaktor. Stoga, daljnja istraživanja šire praktične primjene elektrokemijskih metoda trebaju definirati jasne projektantske smjernice, kao i kriterije primjene.

ZAHVALA

Ovaj rad je sufincirala Hrvatska zaklada za znanost projektom PRIMEUS (UIP2020-02-1160).

LITERATURA

- Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W.J., Jaafar, J., Ismail, A.F. (2019.): Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17–38.
- Agarwal, I.C., Rochon, A.M., Gesser, H.D., Sparling, A.B. (1984.): Electrodeposition of six heavy metals on reticulated vitreous carbon electrode. *Water Research*, 18(2), 227–232.
- Akbal, F., Camciotless, S. (2011.): Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269(1–3), 214–222.
- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M.R. (2015.): Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, 749–756.
- Alvarez, M.T., Crespo, C., Mattiasson, B. (2007.): Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acid. *Chemosphere*, 66(9), 1677–1683.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia, S., Anchez, A., Querol, X. (2003.): Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37, 4855–4862.

- Alyüz, B., Veli, S. (2009.): Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 482–488.
- An, B., Liang, Q., Zhao, D. (2011.): Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. *Water Research*, 45(5), 1961–1972.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999.): Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51–59.
- Anfar, Z., Ait Ahsaine, H., Zbair, M., Amedlous, A., Ait, A., Fakir, E., Jada, A., Alem, N. El (2020.): Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(10), 1043–1084.
- Aroua, M.K., Zuki, F.M., Sulaiman, N.M. (2007.): Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 752–758.
- Ayoub, G.M., Semerjian, L., Acra, A., Fadel, M. (2001.): Heavy Metal Removal by Coagulation with Seawater Liquid Bittern. *Journal of Environmental Engineering*, 127(3), 196–207.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M. (2017.): Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 4(1), 37–59.
- Bakran, F.M., Aly, M., Zabermawi, N. (2019.): Removal of Some Heavy Metals from Industrial Wastewater by Actinomycetes Isolated From Contaminated Soil. *Journal Of Pharmacy And Biological Sciences*, 14(5), 58–69.
- Barakat, M.A., Kumar, R. (2014.): Modified and New Adsorbents for Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Heavy Metals In Water* (ur. S.K.Sharma), 193–212, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Velika Britanija.
- Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S. (2008.): Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*, 228(1–3), 245–254.
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A.B., Grieves, R.B. (1979.): Separation of Toxic Heavy Metals by Sulfide Precipitation. *Separation Science and Technology*, 14(5), 441–452.
- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., (2013.): Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322–333.
- Brierley, C.L. (1990.): Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, 8(3–4), 201–223.
- van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. (2002.): Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalination. *Desalination*, 143(3), 207–218.
- Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Josiba, G.J., Naushad M. (2017.): Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799.
- Chang, Q., Zhang, M., Wang, J. (2009.): Removal of Cu²⁺ and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 621–625.
- Charerntanyarak, L. (1999.): Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 39(10–11), 135–138.
- Chen, D., Ray, A.K. (2001.): Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1561–1570.
- Chen, D., Sivakumar, M., Ray, A.K. (2000.): Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 8(5–6), 505–550.
- Chen, G. (2004.): Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 11–41.
- Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer M. (2009.): Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research*, 43(10), 2605–2614.
- Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., Huang, Z. (2018.): Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 289–300.
- Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H.-C., Beuhler, M.D. (1994.): Enhanced coagulation for arsenic removal. *Journal - American Water Works Association*, 86(9), 79–90.
- Cheremisinoff, N.P. (2002.): *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, SAD.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. (2010.): Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027.
- Chopra, A.K., Sharma, A.K. (2014.): Disinfection of Biologically Treated Municipal Wastewater using Electrochemical Process. *Separation Science and Technology*, 49, 2613–2619.
- Chowdhury, P., Elkamel, A., Ray, A.K. (2014.): Photocatalytic Processes for the Removal of Toxic Metal Ions. *Heavy Metals In Water*, (ur. S.K. Sharma), 25–43, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Velika Britanija.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkosciełny, P., Robens, E. (2004.): Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91–106.

- Diallo, M.S., Duncan, J.S., Savage, N., Street, A., Sustich R.C. (2009.): Nanotechnology Solutions for Improving Water Quality. *Nanotechnology Applications for Clean Water* (ur. N. Savage, J. Duncan, R. Sustich, M. Diallo, A. Street), 585–587, Elsevier Inc., Amsterdam, Nizozemska.
- Dipu, S., Kumar, A.A., Thanga, S.G. (2012.): Effect of chelating agents in phytoremediation of heavy metals. *Remediation Journal*, 22(2), 133–146.
- El Batouti, M., Al-Harby, N.F., Elewa, M.M. (2021.): A review on promising membrane technology approaches for heavy metal removal from water and wastewater to solve water crisis. *Water*, 13(22), 32–41.
- El Motaleb, M.M.A., El Sabbagh, S.M., El din Mohamed, W.S., Wafy, K. (2020.): Biosorption of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ from Wastewater by Dead Biomass of Streptomyces cyanus Kw42. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 9, 422–435.
- Erdogan, S., Önal, Y., Akmil-Basar, C., Bilmez-Erdemoglu, S., (2005.): Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, 252(5), 1324–1331.
- Figueiredo, H., Quintelas, C. (2014.): Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 287–299.
- Fu, F., Wang, Q. (2011.): Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- Gautam, R.K., Sharma, S.K., Mahiya, S., Chattopadhyaya, M.C. (2014.): Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. *Heavy Metals In Water* (ur. S.K.Sharma), 1–24, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Velika Britanija.
- Gherasim, C.V., Mikulášek, P. (2014.): Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination*, 343, 67–74.
- Girginova, P.I., Daniel-da-Silva, A.L., Lopes, C.B., Figueira, P., (2010.): Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg²⁺ from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2), 234–240.
- Grieger, K.D., Fjordbøge, A., Hartmann, N.B., Eriksson, E., Bjerg P.L., Baun A. (2010.): Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off?. *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3–4), 165–183.
- Gunatilake, S. K. (2015): Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1(1), 12–18.
- Gupta, V.K., Ali, I. (2013.): *Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska.
- Hamdan, A.M., Abd-El-Mageed, H., Ghanem, N. (2021.): Biological treatment of hazardous heavy metals by Streptomyces rochei ANH for sustainable water management in agriculture. *Scientific Reports*, 11, 9314.
- He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005.): Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2–3), 125–140.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. (1995.): Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.
- Hosny, A.Y. (1996.): Separating oil from oil-water emulsions by electroflootation technique. *Separations Technology*, 6(1), 9–17.
- Hubicki, Z., Koodynisk, D. (2012.): Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. *Ion Exchange Technologies* (ur. A. Kilislioglu), 193–240, InTech Open, London, Velika Britanija.
- Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C. (2006) Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1–4), 106–113.
- Ibrahim, H.S., Jamil, T.S., Hegazy, E.Z. (2010.): Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1–3), 842–847.
- Izvještaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u RH za 2019.
- Jacob, J.M., Karthik, C., Saratale, R.G., Kumar, S.S., Prabakar, D., Kadirvelu, K., Pugazhendhi, A. (2018.): Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature. *Journal of Environmental Management*, 217, 56–70.
- Janssen, L.J.J., Koene, L. (2002.): The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal*, 85(2–3), 137–146.
- Jeevanantham, S., Saravanan, A., Hemavathy, R. V., Kumar, P.S., Yaashikaa, P.R., Yuvaraj, D. (2019.): Removal of toxic pollutants from water environment by phytoremediation: A survey on application and future prospects. *Environmental Technology and Innovation* 13, 264–276.
- Jokela, P., Keskitalo, P. (1999.): Plywood mill water system closure by dissolved air flotation treatment. *Water Science and Technology*, 40(11–12), 33–41.
- Joseph, L., Jun, B.M., Flora, J.R.V., Park, C.M., Yoon Y. (2019.): Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142–159.
- Juang, R.S., Shiao, R.C. (2000.): Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, 165(2), 159–167.
- Kambe-Honjoh, H., Sugawara, A., Yoda, K., Kitamoto, K., Yamasaki M. (1997.): Isolation and characterization of

- nickel-accumulating yeasts. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(3), 373–378.
- Karhu, M., Leiviskä, T., Tanskanen, J. (2014.): Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, 122, 231–241.
- Keane, M.A. (1998.): The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138(1), 11–20.
- Khandegar, V., Saroha, A.K. (2013.): Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, 128, 949–963.
- Khelifa, A., Moulay, S. , Naceur, A.W. (2005.): Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination*, 181(1-3), 27–33.
- Korngold, E., Belayev, N., Aronov, L. (2003.): Removal of chromates from drinking water by anion exchangers. *Separation and Purification Technology*, 33(2), 179–187.
- Kraft, A. (2008.): Electrochemical Water Disinfection: A Short Review. *Platinum Metals Review*, 52(3), 177–185.
- Ku, Y., Jung, I.L. (2001.): Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35(1), 135–142.
- Kumar, P.S., Joshiba, G.J. (2021.): Photocatalytic Heavy Metal Detoxification from Water Systems. *Photocatalysis: Advanced Materials and Reaction Engineering*, 100, 57–76.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S. (2006.): Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83–98.
- Lainé, S., Poujol, T., Dufay, S., Baron, J., Robert P. (1998.): Treatment of stormwater to bathing water quality by dissolved air flotation, filtration and ultraviolet disinfection. *Water Science and Technology*, 38, 99–105.
- Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäki, P., Keiski, R.L. (2010.): Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *Journal of hazardous materials*, 180, 524–534.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. (1993.): Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698.
- Li, Y., Zeng, X., Liu, Y., Yan, S., Hu Z., Ni Y. (2000.): Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. *Sustainable Energy and Environmental Technologies*, 326–330.
- Licskó, I. (1997.): Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts. *Water Science and Technology*, 36, 103–110.
- Liu, H., Zhao, X., Qu, J. (2010.): Electrocoagulation in water treatment. *Electrochemistry for the Environment* (ur. C. Comninellis, G. Chen), 245–262, Springer, New York, SAD.
- Lu, F., Astruc, D. (2018.): Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 356, 147–164.
- Luef, E., Prey, T., Kubicek, C.P. (1991.): Biosorption of zinc by fungal mycelial wastes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 34(5), 688–692.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak W. (2009.): Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
- Malik, L.A., Bashir, A., Qureashi, A., Pandith, A.H. (2019.): Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1495–1521.
- Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H. , Jafari, A.J. (2014.): Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. *Separation and Purification Technology*, 135, 165–175.
- Marder, L., Bernardes, A.M. , Zoppas Ferreira, J. (2004.): Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system. *Separation and Purification Technology*, 37(3), 247–255.
- Martínez, S. A., Rodriguez, M. G., Aguilar, R., Soto, G. (2004.): Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating waters electrochemical reduction in a laboratory pilot plant. *Water Science and Technology*, 49(1), 115–122.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Gallios, G.P., Erwe, T., Blöcher C. (2004.): Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites. *Chemosphere*, 55(1), 65–72.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Lazaridis, N.K., Hancock, I.C. (2003.): Sorptive flotation for metal ions recovery. *International Journal of Mineral Processing*, 70(1-4), 99–108.
- Mawang, C.I., Azman, A.S., Fuad, A.S.M., Ahamad, M. (2021.): Actinobacteria: An eco-friendly and promising technology for the bioaugmentation of contaminants. *Biotechnology Reports*, 32, 1–10.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H. (2007.): Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217, 276–281.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. , Cocke, D.L. (2001.): Electrocoagulation (EC)- Science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29–41.
- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H. (2009.): Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 42–48.
- Nazaripour, Morteza, Reshadi, M.A.M., Mirbagheri, S.A., Nazaripour, Mehdi, Bazargan, A. (2021.): Research trends of heavy metal removal from aqueous environments. *Journal of Environmental Management*, 287, 112322.

- Nilsson, R. (1971.): Removal of metals by chemical treatment of municipal waste water. *Water Research*, 5, 51–60.
- Offringa, G. (1995.): Dissolved air flotation in Southern Africa. *Water Science and Technology*, 31(3–4), 159–172.
- de Oliveira Da Mota, I., de Castro, J.A., de Góes Casqueira, R., de Oliveira Junior, A.G. (2015.): Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(2), 109–113.
- Ozaki, H., Sharma, K., Saktaywin, W. (2002.): Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: Effects of interference parameters. *Desalination*, 144(1–3), 287–294.
- Paul Chen, J., Lim, L.L. (2005.): Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. *Chemosphere*, 60(10), 1384–1392.
- Peng, H., Guo, J. (2020.): Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 2055–2068.
- Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (»Narodne novine«, broj 125/17).*
- Pulkka, S., Martikainen, M., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2014.): Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A review. *Separation and Purification Technology*, 132, 252–271.
- Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U. (2021.): Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Clean Water*, 36, 1–14.
- Qdais, H.A., Moussa, H. (2004.): Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: A comparative study. *Desalination*, 164(2), 105–110.
- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., Aliyeva, J. (2020.): The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258, 113777.
- Qu, J. (2008.): Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 1–13.
- Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q. (2013.): Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12), 3931–3946.
- Rai, P.K. (2008.): Heavy metal pollution in aquatic ecosystems and its phytoremediation using wetland plants: An ecosustainable approach. *International Journal of Phytoremediation*, 10(2), 133–160.
- Rana, P., Mohan, N., Rajagopal, C. (2004.): Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes. *Water Research*, 38(12), 2811–2820.
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P.M., Crini, G. (2009.): Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337–1348.
- Rubio, J., Tessele, F. (1997.): Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. *Minerals Engineering*, 10(7), 671–679.
- Sakhi, D., Rakhiha, Y., Elmchaouri, A., Abouri, M., Souabi, S., Jada, A. (2019.): Optimization of coagulation flocculation process for the removal of heavy metals from real textile wastewater. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 913, 257–266.
- Scott, K., Paton, E.M. (1993.): An analysis of metal recovery by electrodeposition from mixed metal ion solutions-part I. Theoretical behaviour of batch recycle operation. *Electrochimica Acta*, 38(15), 2181–2189.
- Semerjian, L., Ayoub, G.M. (2003.): High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 389–403.
- Shammas, N.K. (2005.): Coagulation and Flocculation. *Physicochemical Treatment Processes* (ur. L.K. Wang, Y. Hung, N.K. Shammas), 103–139, Humana Press, Totowa, SAD.
- Sharma, S., Bhattacharya, A. (2017.): Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied Water Science*, 7(3), 1043–1067.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Kim, H.Y., Joshi, M.K. (2021.): Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 1–18.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. (2008.): Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 6017–6027.
- Tchobanoglou, G., Burton, F.L., Stensel, D.H. (2004.): *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw Hill, New York, SAD.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J. (2012.): *Molecular, clinical and environmental toxicology: Environmental Toxicology*, Springer, Basel, Švicarska.
- Theron, J., Walker, J.A., Cloete, T.E. (2008.): Nanotechnology and water treatment: Applications and emerging opportunities. *Critical Reviews in Microbiology*, 34(1), 43–69.
- Tian, J., Chang, H., Gao, S., Zhang, R. (2020.): How to fabricate a negatively charged NF membrane for heavy metal removal via the interfacial polymerization between PIP and TMC?. *Desalination* 491, 1–10.
- Tran, T.K., Leu, H.J., Chiu, K.F., Lin, C.Y. (2017.): Electrochemical Treatment of Heavy Metal-containing Wastewater with the Removal of COD and Heavy

- Metal Ions. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64, 493–502.
- Tzanetakis, N., Taama, W.M., Scott, K., Jachuck, R.J.J., Slade R.S., Varcoe J. (2003.): Comparative performance of ion exchange membranes for electrodialysis of nickel and cobalt. *Separation and Purification Technology*, 30(2), 113–127.
- Upton, J., Hale, P.E. (1979.): Dissolved air flotation. *Water services*, 43(4), 58–59.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G. (2011.): Studies on the Al-Zn-In-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process. *Desalination*, 275(1–3), 260–268.
- Visa, M. (2016.): Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*, 294, 338–347.
- Volesky, B., Holan, Z.R. (1995.): Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*, 11(3), 235–250.
- Wang, L.K., Vaccari, D.A., Li, Y., Shamma, N.K. (2005.): Chemical Precipitation. *Physicochemical Treatment Processes*, (ur. L.K. Wang, Y. Hung, N.K. Shamma), 141–197, Humana Press, Totowa, SAD.
- Yan, L., Yin, H., Zhang, S., Leng, F., Li H. (2010.): Biosorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solution by Acidithiobacillus ferrooxidans BY-3. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 209–217.
- Yin, K., Wang, Q., Lv, M., Chen, L. (2019.): Microorganism remediation strategies towards heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 360, 1553–1563.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S. (2001.): The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – Removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of Hazardous Materials*, 84 (1), 83–94.
- Yu, L., Han, M., He, F. (2017.): A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1913–1922.
- Zabel, T. (1984.): Flotation in water treatment. *The scientific basis of flotation* (ur. K.J. Ives), 349–377, Martinus Nijhoff Publishers, Hag, Nizozemska.
- Zeng, H., Sun, S. (2008.): Syntheses, properties, and potential applications of multicomponent magnetic nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 18(3), 391–400.
- Zodi, S., Potier, O., Lapicque, F., Leclerc, J.P. (2009.): Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. *Separation and Purification Technology*, 69(1), 29–36.
- Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Lazaridis, N.K., Golyshin, P.N. (2003.): The use of biosurfactants in flotation: Application for the removal of metal ions. *Minerals Engineering*, 16(11), 1231–1236.

OVERVIEW OF HEAVY METAL REMOVAL METHODS FROM WATER

Abstract. One of the problems associated with drinking water is heavy metal pollution. Being toxic, non-biodegradable and persistent, they pose a serious threat to aquatic ecosystems, including human health as well. A number of different methods that can be used for heavy metal removal from water are reviewed in this paper. Conventional processes include chemical precipitation, coagulation and flotation, adsorption, ion exchange, and membrane processes. Advanced oxidation processes as well as electrochemical and biological methods are also applicable to treating water contaminated with heavy metals. The choice of appropriate method depends on several factors, such as water composition and quantity, required efficiency, capital and operating costs, and environmental friendliness.

Key words: heavy metals, water treatment, potable water

ÜBERSICHT ÜBER DIE METHODEN ZUR ENTFERNUNG VON SCHWERMETALLEN AUS DEM WASSER

Zusammenfassung. Die Trinkwasserverschmutzung durch Schwermetalle ist eines von Problemen, die mit Trinkwasser verbunden sind. Wegen ihrer giftigen Eigenschaften, Persistenz und Stabilität stellen die Schwermetalle ein ernstes Risiko für aquatische Ökosysteme und menschliche Gesundheit dar. In diesem Beitrag werden verschiedene Methoden zur Entfernung von Schwermetallen aus Gewässern dargestellt. Die konventionellen Verfahren sind Fällung, Koagulation, Elektroflotation, Adsorption, Ionenaustausch und Membranverfahren. Fortschrittliche Oxidationsverfahren sowie elektrochemische und biologische Verfahren können auch für die Behandlung des mit Schwermetallen belasteten Wassers verwendet werden. Die Wahl einer geeigneten Methode hängt von mehreren Faktoren ab, z.B. von Wasserzusammensetzung und -menge, erforderlicher Effizienz, Investitionskosten, Betriebskosten und der Umweltfreundlichkeit der Methode.

Schlüsselwörter: Schwermetalle, Wasseraufbereitung, Trinkwasser