



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**RASKMETALLIDE EEMALDAMISE
TEHNOLOOGIAD VEEST JA REOVEEST**

**HEAVY METAL REMOVAL TECHNOLOGIES FROM WATER
AND WASTEWATER**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Aleksandra Kuznetsova

Üliõpilaskood 178802KAKM

Juhendaja: Eneliis Kattel, teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“17” jaanuar 2020

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“17” jaanuar 2020

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”2020

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Aleksandra Kuznetsova, 178802KAKM

Õppekava, peaariala: KAKM02/09 Keema ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendaja: teadur Eneliis Kattel, 620 2854

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Raskmetallide eemaldamise tehnoloogiad veest ja reoveest*

(inglise keeles) Heavy metal removal technologies from water and wastewater

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade raskmetallide peamistest omadustest ning toksilisuse mehhanismidest
2. Kirjeldada raskmetallide käitumist veekeskkonnas
3. Esitada võimalikud raskmetallide eemaldamise tehnoloogiad veest ja reoveest

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine ja magistritöö esimese peatüki (raskmetallide omadused, mõju elusorganismidele, toksilisuse mehhanismid) kirjutamine	09.2019
2.	Viimaste peatükkide (raskmetallid veekeskkonnas ja võimalikud eemaldamise tehnoloogiad) kirjutamine	11.2019
3.	Lõputöö viimistlemine (eesti ja inglise keelsed kokkuvõtted, vormistus)	12.2019

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: "17" jaanuar 2020

Üliõpilane: Aleksandra Kuznetsova "2" september 2019
/allkiri/

Juhendaja: Eneliis Kattel "2" september 2019
/allkiri/

SISUKORD

SISSEJUHATUS	6
1. RASKMETALLIDE OMADUSED, MÕJU ELUSORGANISMIDELE NING TOKSILISUSE MEHCHANISMID	7
1.1 Plii	7
1.1.1 Plii toksilisuse mehhanism	8
1.2 Kaadmium.....	8
1.2.1 Kaadmiumi toksilisuse mehhanism.....	8
1.3 Arseen.....	9
1.3.1 Arseni toksilisuse mehhanism	9
1.4 Kroom	10
1.4.1 Kroomi toksilisuse mehhanism	10
1.5 Elavhõbe.....	11
1.5.1 Elavhõbeda toksilisuse mehhanism	11
1.6 Tsink	11
1.6.1 Tsingi toksilisuse mehhanism	12
2. RASKMETALLID VEEKESKKONNAS	13
3. RASKMETALLIDE VEEKESKKONNAST EEMALDAMISE TEHNOLOOGIAD	17
3.1 Keemiline sadestamine	21
3.2 Ioonvahetus	23
3.2.1 Ioonvahetuse tasakaal ja kineetika	23
3.2.2 Reoveepuhastus ioonvahetustehnoloogiaga	24
3.3 Adsorptsioon	25
3.3.1 Adsorbente raskmetallide eemaldamiseks	26
3.4 Koagulatsioon ja flokulatsioon.....	28
3.5 Flotatsioon	30
3.6 Elektrokeemiline puhastamine	31
3.6.1 Elektrokoagulatsioon.....	32
3.6.2 Kombineeritud elektrokoagulatsiooni/flotatsiooni tehnoloogia	35
3.7 Uued suunad raskmetallide eemaldamiseks reoveest	36
3.7.1 Adsorptsioon modifitseeritud biopolümeeridel ja hüdrogeelidel	36

3.7.2 Membraanfiltratsioon	38
3.7.3 Elektrodialüüs	40
3.7.4 Fotokatalüüs	42
KOKKUVÕTE	44
SUMMARY	45
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	46

SISSEJUHATUS

Tänapäeval on suureks probleemiks vee reostamine ja pinnase saastamine. Kiire industrialiseerimise, elanikkonna ülekasvu ning inimtegevuse tõttu on veekvaliteedi näitajad viimasel ajal märgatavalt langenud. Magevee saastumise peamiseks allikaks võib pidada töötlemata jäätmete viimist keskkonda, tööstusreovett ja põllumajanduse väljavoolu. Paraku on 70–80% kõigist arengumaade probleemidest seotud veereostusega. Mürgised saasteained, mis eralduvad reovette, võivad olla kahjulikud veeorganismidele, mis võib põhjustada tavalise vee muutumist tarbimiskõlbmatuks. Üks levinud saasteallikast on raskmetallid. Raskmetallid levivad keskkonda tööstusest ja põllumajandusest. Need ühendid on väga toksilised ning võivad põhjustada mitmesuguseid tervisekahjustusi.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on kirjanduse põhjal anda ülevaade raskmetallide omadustest, nende toksilisusest ja selle mehhanismidest. Lisaks vaadeldakse nende üldist käitumist veekeskkonnas ning esitatakse erinevad tehnoloogiad raskmetallide efektiivsemaks eemaldamiseks koos eeliste ja puudustega. Muuhulgas tuuakse välja ka uuemad puhastustehnoloogiad.

1. RASKMETALLIDE OMADUSED, MÕJU ELUSORGANISMIDELE NING TOKSILISUSE MEHCHANISMID

Mõiste „raskmetallid“ viitab metallist elemendile, millel on suhteliselt kõrge tihedus ja mürgistustase isegi madala kontsentratsiooniga. „Raskmetallid“ on üldine termin metallide ja metalloidide rühma jaoks, mille aatomtihedus on suurem kui 4 g/cm^3 või 5 korda suurem kui vee tihedus. Näiteks, raskmetallid nagu plii, kaadmium, tsink, elavhõbe, kroom ja arseen on väga ohtlikud isegi väikestes kogustes ning väliskeskkonda sattumise korral mõjutavad elusorganisme. Need metallid eksisteerivad veekogudes kas loodusliku või inimtekkelise päritoluga (Vardhan jt., 2019).

Väliskeskkonnas leidub raskmetalle väikestes kogustes ning need on vajalikud elusorganismide ja taimede jaoks. Viimasel ajal on raskmetallide kogused keskkonnas suurenenud ning nii inimeste heaolu kui ka taimede ja loomade jaoks väga ohtlikuks muutunud. Suurtes kogustes on need väga toksilised ning mõned metallid võivad tekitada organismides mutatsioone (Vardhan jt., 2019).

1.1 Plii

Plii on sinakasvalge läikiv metall. See on väga pehme ning sepistatav metall, mis on halb elektrijuht. Plii on korrosioonikindel, kuigi väliskeskkonda sattudes tuhmub. Plii sulamispunkt on 327°C ning keemispunkt on 1755°C . Pliid ning selle ühendeid kasutatakse patareide ja autoakude tootmisel ning kasutatakse värvimaterjalides keraamika värvimiseks. Üks levinumatest plii kasutamisest on arvuti- ja teleriekraanide klaas, mis kaitseb silmi sealt tuleva kiirguse eest. Plii ühendeid leidub ka looduslikult, näiteks pliiineraal PbS , kuid kõige rohkem plii saastet tuleb inimtegevusest. Plii on biolagunematu metall, mistõttu selle kontsentratsioon on keskkonnas aja jooksul suurenenud. Metallitööstuse jäätmed, kütuste põletamine ning tahkete jäätmete põletamine on olulisemad keskkonna saastajad. Plii akumuleerub vee- ja mullaorganismides, tekitades plii mürgistust. Plii on väga mürgine metall, mis mõjutab kõiki keha organeid. Orgaaniline plii, näiteks tetraetüülpilii $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, lahustub lipiidides ning on kordades toksilisem, kui anorgaaniline plii, näiteks pliiibroomkloriid PbBrCl . Pliisisaldus organismis üle $3 \mu\text{mol/l}$ põhjustab häireid närvisüsteemi töös. Pikaajaline kokkupuude pliiiga põhjustab aneemiat koos vererõhu tõusuga (Tchounwou jt., 2014; Lenntech, 2019).

1.1.1 Plii toksilisuse mehhanism

Üks peamistest mehhanismidest, mille abil plii toksiline toime avaldub, on biokeemilised protsessid, mis hõlmavad plii võimet pärssida või jäljendada kaltsiumi toimet ja mõjustada valkudega. Plii põhjustab mürgistust elusrakkudesioonmehhanismi ja oksüdatiivse stressi kaudu. Elusrakkudes on oksüdatiivne stress tingitud tasakaalust vabade radikaalide ja antioksidantide tekke vahel. Vabade radikaalide ületootmine põhjustab rakustruktuuride ja kudede kahjustusi, põletikulist reaktsiooni ja apoptoosi. Plii ei ole redoks-aktiivne metall ning ei saa otseselt osaleda reaktsioonides, mis põhjustavad reaktiivsete hapniku osakeste moodustumist. Oksüdatiivse stressi tekkimise ajal mõjutab plii ensüümide ja muude kaitsesüsteemi rakukomponentide tööd takistades antioksidantide tekkimist. Plii võib mõjutada valke, häirides nende ensümaatilisi funktsioone või võimet siduda teisi rakulisi komponente (Jaishankar jt., 2014; Tchounwou jt., 2014).

1.2 Kaadmium

Kaadmium on läikiv hõbevalge metall, mis on sepiatav ning piisavalt pehme, et võib noaga lõigata. Kaadmiumi sulamispunkt on 321°C ning keemispunkt on 767°C. Kaadmiumi saab lahustada hapetes, kuid leelistes mitte. Seda metalli kasutatakse enamasti Ni-Cd patareides, samuti plastide stabiliseerimiseks ning katete ja plaatide valmistamiseks. Kaadmiumil on võime absorbeerida neutrone, seega kasutatakse seda tihti takistusena tuumaenergeetikas tuuma lõhustumise kontrollimiseks. Keskkonnas leidub kaadmiumit peamiselt maakoos, kus see moodustab erinevaid ühendeid tsingiga. Iga aasta vabaneb keskkonda umbes 25 tuhat tonni kaadmiumi vulkaanide ja metsatulekahjude kaudu. Ülejäänud kaadmium eraldub inimtegevuste kaudu (Lenntech, 2019; Vardhan 2019).

1.2.1 Kaadmiumi toksilisuse mehhanism

Kaadmiumi toksilisuse mehhanismi ei mõisteta selgelt, kuid selle mõju rakkudele on teada. Kui metall seondub tsüsteiinirikka valguga nagu metallotioneiniin, siis selle kontsentratsioon suureneb 3000-kordselt. Sattudes maksa, moodustab kaadmium tsüsteiin-metallotioneiniin kompleksi, mis põhjustab hepatotoksilisust, seejärel ringleb neerude kaudu ning akumulereb neerukoos, põhjustades nefrotoksilisust. Kaadmium on võimeline seonduma tsüsteiini, glutamaadi, histidiini ja aspartaadi ligandidega ning võib põhjustada rauapuudust (Jaishankar jt., 2014; Tchounwou jt., 2014).

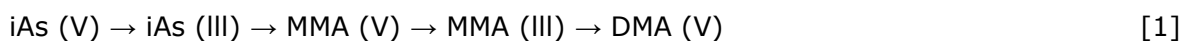
1.3 Arseen

Arseen esineb kolmes allotroopses vormis: kollane, must ja hall, kuigi kõige stabiilsem on hõbehall vorm, mis on rabe kristalne tahke aine. Arseen tuhmutab kiiresti õhus ning kõrgetel temperatuuridel põletamisel moodustab arseentrioksiidi pilve, millel on küüslaugu lõhn. Mittemetalne vorm, nt arsiin (AsH_3), on stabiilsem ning reageerib vähem, kuid lahustub tugevate oksüdeerivate omadustega hapetes ja leelistes kuumutamisel (Tchounwou jt., 2014; Lenntech, 2019). Arseeni kasutatakse teatud klaasitüüpide valmistamiseks ja viimasel ajal on hakatud kasutama ka elektroonikatööstuses. Keskkonnas leidub arseeni väikestes kogustes pinnase mineraalides. Vette satub arseen tööstuslike vete äravoolust.

Arseen on kõige mürgisem metall ning selle metalli sisaldus toidus on väga madal. Kuid arseeni sisaldus kalades ja mereandides võib olla kõrge, kuna nad absorbeerivad arseeni veest. Selleks on arseeni üsna kahjutu orgaaniline vorm ehk arseen(V). Siiski sisaldavad mõned kalad märkimisväärses koguses anorgaanilist arseeni (As_2O_3 , Na_3AsO_4 ja AsCl_3), mis on inimeste tervisele väga ohtlik. Kokkupuude anorgaanilise arseeniga võib põhjustada mitmesuguseid tervisekahjustusi, näiteks mao ja soolte ärritust, punaste ja valgete vereliblede tootmise vähenemist, naha ja kopsude ärritust. Väikestes kogustes võib anorgaaniline arseen põhjustada ja suurendada vähktõve tekkevõimalusi, eriti naha-, kopsu-, maksa- ja lümfivähi (Tchounwou jt., 2014; Lenntech, 2019).

1.3.1 Arseeni toksilisuse mehhanism

Arseeni biotransformatsiooni käigus metüleeritakse kahjulikud anorgaanilised arseeniühendid bakterite, vetikate, seente ja inimeste poolt selle jaoks, et saada monometüülarsoonhape (MMA) ja dimetüülarsinhape (DMA). Selles biotransformatsiooni protsessis muundatakse ensümaatilisel need anorgaanilised arseeniliigid (iA-d) metüleeritud arseenideni, mis on lõplikud metaboliidid ja kroonilise arseeni kokkupuute biomarker.



Biometüleerimine, nagu näidatud reaktsioonis [1], on toksilisuse kõrvaldamine, mille lõpptulemuseks on metüleeritud anorgaaniline arseen, näiteks MMA(V) ja DMA(V), mis väljuvad organismist uriini kaudu. MMA (III) ei eraldu ja jääb vaheproduktina raku sisse. Monometüülarsoonhape (MMA III) on vaheprodukt, mis on väga mürgine võrreldes teiste arseeni ühenditega (Jaishankar jt., 2014).

1.4 Kroom

Kroom on läikiv ja rabe, aga kõva metall, hõbehalli värvi. See ei tuhmu õhus ning kuumutamisel moodustab rohelise kroomoksiidi. Kokkupuutes hapnikuga tekib kroomi pinnale õhukene oksiidikiht, mis kaitseb metalli. Kroom esineb keskkonnas mitmesugustes oksüdatsiooniastetes: Cr^{2+} kuni Cr^{6+} . Kõige levinumad vormid on kolmevalentne kroom - Cr^{3+} ja kuuevalentne kroom - Cr^{6+} . Mõlemad metalli olekud on väga mürgised loomadele, inimestele ja taimedele. Kroomi sisaldus õhus ja vees on üsna madal, kuid kaevuvesi võib sisaldada kuuevalentset kroomi inimtegevuse tõttu. Kroom(III) on inimestele oluline toitaine ning selle puudus võib põhjustada südamehaigusi, metabolismihäireid ja diabeeti. Liiga suur kroom(III) kontsentratsioon võib tervisele ka kahjulikult mõjuda. Kroomi kasutatakse peamiselt sulamites nagu roostevaba teras ning metallkeraamikas. Metallid kasutatakse metallurgias korrosioonikindluse ja läikiva efekti saamiseks. Samuti kasutatakse kroomisoolasid värvi- ja klaasitööstuses, et saada rohelist värvi klaase, ning samuti sünteetiliste rubiinide tootmiseks. Kroom(IV) oksidi (CrO_2) kasutatakse näiteks magnetite valmistamiseks (Dayan ja Paine, 2001; Tchounwou jt., 2014; Lenntech, 2019).

1.4.1 Kroomi toksilisuse mehhanism

Looduskeskkonnas on kolmevalentne kroom Cr(III) ohutu ning oluline toitaine, mis mängib rolli glükoosi, rasvade ja valkude ainevahetuses. Kuuevalentne kroom Cr(VI) seevastu tungib aktiivsemalt läbi rakumembraani isoelektriliste ja isostruktuuriliste anioonide kaudu, näiteks SO_4^{2-} ja HPO_4^{2-} vormis, need kromaadid imenduvad fagotsütoosi protsessi kaudu. Cr(VI) on tugev oksüdeerija ja seda saab redutseerida, saades pentavalentse ja tetravalentse kroomi efemeersed tüübid, mis erinevad Cr(III) omast. Kuuevalentne kroom on toksilisem kui kolmevalentne kroom. Cr(VI) ühendite lahustuvus vees on erinev, kuid erinevates uuringutes kuuevalentne kroom on olnud järjepidevalt aktiivne. Cr(VI) ja bioloogiliste redutseerijate, nagu tiolide ja askorbaadi, vahelised reaktsioonid toodavad reaktiivseid hapniku osakesi nagu superoksiidion, vesinikperoksiid ja hüdroksüülradikaal, põhjustades lõpuks rakus oksüdatiivset stressi, DNA ja valkude kahjustusi. Samuti põhjustavad kaalium-, naatrium- ja ammoniumdikromaadid ja -kromaadid, kroomtrioksiid ja kaltsiumkroom geenimutatsioone, DNA kahjustusi, rakkude transformatsiooni ning ödekromatiidivahetust (Dayan ja Paine, 2001; Jaishankar jt., 2014).

1.5 Elavhõbe

Elavhõbe on raskmetall, mis hõbe-valge värvusega ja väga mürgine. Üks tuntumaid elavhõbeda omadusi on see, et tavatingimustel on vedel ning läheb üle tahkeks $-38,8^{\circ}\text{C}$ juures. Elavhõbe on kehv soojusjuht, kuid suhteliselt hea elektrijuht. Metall ei reageeri enamuste hapetega, kuid lahustub lämmastikhappes ja lämmastikhappe ning soolhappe segus ja lahustab metalle nagu kuld ja hõbe. Toksilisuse tõttu on elavhõbeda kasutamine rangelt piiratud. Seda võib endiselt leida vanemates elavhõbedatermomeetrites, sest kuumutamisel paisub see ühtlaselt ja laias temperatuurivahemikus ning kuna see laieneb ja tõuseb klaaskapillaaris üles, siis temperatuuri muutust on lihtne näha.

Tööstuses kasutatakse elavhõbedat ja selle ühendeid katalüsaatorina ning aktiivsete metallide, kloori ja leeliste elektrolüütilises tootmises. Vanasti kasutati elavhõbedat kulla ja hõbeda mineraalide puhastamiseks, moodustades amalgaame Brasiilia, Laose ja Venezuela kaevandustes. Samas kasutati vähestes kogustes orgaanilisi elavhõbedaühendeid ravimite, vaktsiinide ja kosmeetikatoodete jaoks säilitusainetena, näiteks etüülelavhõbetiosalitsülaati (timerosaali). Meditsiinis kasutati seda ka diureetikumi, antiseptiku, nahasalvi ja lahtistina ning süüfilise ravimiseks. Elavhõbedat on kasutatud ka mürgina (Tchounwou jt., 2014, Lenntech, 2019).

1.5.1 Elavhõbeda toksilisuse mehhanism

Elavhõbeda toksilisus ja selle võime reageerida tiolrühmaga ning neid taandada on hästi teada. Elavhõbeda elementaarsetel, anorgaanilistel ja orgaanilistel vormidel on toksikoloogilised omadused, sealhulgas neurotoksilisus, nefrotoksilisus ja toksilisus seedetraktile koos haavandite ja hemorroididega. Vabade tiolrühmade vähenemine võib põhjustada oksüdatiivse stressi tekkimist, mis kahjustab kudesid (Jaishankar jt., 2014).

1.6 Tsink

Tsink on läikiv sinikasvalge raskmetall, mis on märkimisväärselt vähem ohtlik kui teised raskmetallid. Toatemperatuuril on tsink habras ja kristalne ning kuumutades $110-150^{\circ}\text{C}$ -ni muutub see elastseks ja sepistatavaks. Kuumutamisel kuni 200°C -ni kaotab tsink oma elastsuse ja muutub halliks pulbriks. Tsink on madala sulamistemperatuuriga metall, mis hakkab sulama 420°C juures. Metallide keemistemperatuur on 906°C ning selle tihedus on $7,13 \text{ g/cm}^3$. Tsingil on kõrge soojusmahtuvus ja –juhtivus (Lenntech, 2019).

Tsink on üsna aktiivne metall, mis tavatingimustes reageerib kiiresti hapnikuga moodustades tsinkoksiidi. Tsink reageerib ka teiste ainetega: halogeenide, kalkogeenide, leeliste, hapete, ammooniumi ja ammoniaagi sooladega ning ka nõrgemate metallidega. Tsink on amorfne metall ning see ei reageeri lämmastikuga (Lenntech, 2019).

Tsink on väga levinud aine ja esineb keskkonnas looduslikult. Paljud toiduained sisaldavad tsinki teatud kontsentratsioonides ning see on vajalik organismide elutegevuse jaoks. Tsingi sisaldus joogivees ei tohi ületada 10 µg/l ja pinnases varieerub ning tööstuse reovees on tsingi sisaldus kordades suurem. Viimasel ajal on tsingi kontsentratsioon keskkonnas inimtegevuse tõttu märgatavalt suurenenud. Kõige rohkem tsingi saastet tuleb tööstustegevustest nagu kaevandamine, söe ja jäätmete põletamine ning terase töötlemine (Lenntech, 2019).

1.6.1 Tsingi toksilisuse mehhanism

Tsink on eluorganismide jaoks väga oluline. Tsink osaleb paljudes elu toetavates biokeemilistes protsessides ja on vajalik paljude füsioloogiliste funktsioonide ning normaalse immuunfunktsiooni töötamise jaoks (Nriagu, 2011).

Tsink imendub naha kaudu, kuid uuringute järgi võib järeldada, et naha kokkupuude tsingiga ei tekita toksikoloogilist riski. Tsinkloriid on nahka söövitav, kuid ärritus ei tähenda tingimata tsingi toksilist toimet. Tsink on hästi tuntud toidulisand, mida lisatakse kreemidele, haavade ja mitmete dermatoloogiliste seisundite lokaalseks raviks (Nriagu, 2011).

Allaneelatud tsink mõjutab seedetrakti juba enne seda, kui see jaotub kehas. Sümptomid nagu epigastriline valu, kõhukrambid ja kõhulahtisus võivad tekitada peale tsingi neelamist (Nriagu, 2011).

Tsingi akuutne toime tuleneb tavaliselt lühiajalisest kokkupuutest suurte kontsentratsioonidega ja sõltub kokkupuutepunktist. Kroonilisi somaatilisi toimeid seostatakse pikaajalisel kokkupuutel väikeste kontsentratsioonidega.

2. RASKMETALLID VEEKESKKONNAS

Raskmetallide eraldumine pinnasesse, vesikeskkonda ja õhku on tõeline oht ning põhjustab mitmesuguseid füüsikalisi, keemilisi ja bioloogilisi protsesse. Raskmetallid satuvad veekogudesse, setetesse ja mulda kas inimtegevuse tõttu või looduslikult. Erinevad füüsikalised-keemilised ja kliimaatilised tegurid mõjutavad raskmetallide üldist dünaamikat ja biogeokeemilist tsüklit. Neid protsesse võib jagada kaheks: raskmetallide mõju keskkonnale ja keskkonna mõju raskmetallidele. Esimene klassifikatsioon sõltub looduslikest tingimustest, võib muutuda mitmekesisus, tihedus, populatsiooni liigiline koosseis ja elukoosluse struktuur. Muutuste laad ja ulatus sõltuvad enamasti raskmetallide kontsentratsioonist vees ja sademetes. Teine klassifikatsioon kirjeldab raskmetallide sattumist vette ja veekogumitesse, võib põhjustada nende eraldumist ning paratamatult mõjutada loodust. See toimub inimtegevuse, geokeemiliste ainete, tööstusheitmete ja hõljuvate ainete sisalduse tõttu. Metallide kogused vees sõltuvad sellistest faktoritest, nagu kolloidsed osakesed, suspendeeritud tahked ained, looduslikud või sünteetilised ligandid, erinevad redoksreaktsioonid, segunemisastmed ja elavate eluvormide tihedused. Näiteks metüülimise muutused põhjustavad keskkonna mõju metallidele. Orgaanilisi ligande ja kloriide sisaldavad metallide kompleksid vähendavad sorptsiooni ja pikendavad viibimise aega vees (Budnikov, 1998).

Vesi on universaalne lahusti ning lahustab erinevaid orgaanilisi ja anorgaanilisi kemikaale ja saasteaineid. Nii magevee- kui ka mereveeökosüsteemid on reostuse suhtes haavatavad. Veevarude saastumine raskmetallidega on kriitiline keskkonnaprobleem, mis kahjustab taimi, loomi ning inimeste tervist. Raskmetallid on veeorganismidele äärmiselt mürgised isegi väga madala kontsentratsiooni korral. Raskmetallid võivad põhjustada olulisi histopatoloogilisi. Üks kõige levinumatest raskmetallide allikatest on heitveed, mis on seotud kaevandamise, põllumajanduse ja tööstusega. Raskmetallide sattumise korral vette jaotuvad need selle ökosüsteemi komponentide vahel. Siiski tuleb märkida, et mitte iga metallikogus, mis sattub vette, põhjustab veesüsteemi häireid (Budnikov, 1998).

Hüdrobiondid (näiteks molluskid) mõjutavad vees olevaid metallide vorme. Näiteks vase kontsentratsioon pinnavees muutub hooajaliselt: talvel on kontsentratsioon maksimaalne ja suvel väheneb biomassi aktiivse kasvu tõttu. Suspendeeritud orgaanilised osakesed, mis adsorbeerivad vaseioone, sadenevad põhjasetetesse. Samuti tuleb märkida, et selle protsessi intensiivsus sõltub suspensioonide settekiirusest ning kaudselt sellistest teguritest nagu vase ioone adsorbeerivate osakeste suurus ja laeng (Budnikov, 1998).

Lisaks metallide akumulatsioonile, mis on tingitud adsorptsioonist ja nende sattumisest pinnavette, toimuvad ka muud protsessid, mis kajastavad ökosüsteemi vastupidavust saasteainete toksilistele mõjudele. Olulisem neist on veekeskkonnas olevate metalliioonide sidumine lahustunud orgaaniliste ainetega. Sel juhul ei muutu toksikandi üldkontsentratsioon vees. Sellegipoolest on üldiselt aktsepteeritud, et hüdraatunud metalliioonidel on kõige suurem toksilisus ja kompleksmetalliioonid on vähem ohtlikud või isegi peaaegu kahjutud. Pinnavee puhvermahu mürgiste metallide suhtes määravad mitte ainult lahustunud orgaaniliste ainete ja suspensioonide olemasolu, vaid ka hüdrobiontide akumulatsioonivõime, samuti metalliioonide absorbeerimise kineetika ökosüsteemi kõigi komponentide suhtes, sealhulgas lahustunud orgaaniliste ainete kompleksi moodustumine. Kõik see näitab, millised keerukad protsessid toimuvad, kui pinnavette sattuvad saasteained (Budnikov, 1998).

Veekogu põhjasesetesse sadestuvad raskmetallid erinevatel viisidel, näiteks hüdrofüüsi, sorptsiooni, desorptsiooni, komplekseerumise ning bioadsorptsiooni teel. Setted on peamised metallide kogumid veekeskkonnas ning nende omadused võivad näidata veereostuse seisundit. Setetes olevad raskmetallid kanduvad jälle lahusesse ning pidev raskmetallide sadestumine võib põhjustada põhjavee saastumist. Raskmetallide jaotumine settes mõjutab selle keemilist koostist, osakeste suurust ja orgaaniliste ainete üldsisaldust. Oluline tegur, mis näitab metalli biosaadavust settes, on pH. pH alandamise tõttu suureneb metalli- ja vesinikioonide vaheline takistus setete sidumise osas ja see võib põhjustada metallikomplekside lahustumist, vabastades vabu metalliioone vette. Mürgiste raskmetallide kõrgemad kontsentratsioonid jõgedes setetes võivad põhjustada ökoloogilist ohtu põhjas elavatele organismidele (Budnikov, 1998).

Keskkonna happelisus ja selle oksüdeerumise võime mõjutavad elavhõbeda vormi veekeskkonnas. Hästi aereeritud veekogudes on ülekaalus Hg(II) ühendid. Elavhõbedaioonid seostuvad kergesti orgaaniliste ainetega moodustades erinevaid tugevaid komplekse, mida nimetatakse ligandideks. Elavhõbe moodustab eriti tugevad kompleksid väävlit sisaldavate ühenditega. Elavhõbe adsorbeerub kergesti heljumi pinnal ning elavhõbeda kontsentratsioon on sada tuhat korda suurem kui veekeskkonnas; sellest järeldub, et metalli osa määratakse suspendeerunud osakeste sorptsiooni teel koos järgneva settimisega. Tuleb märkida, et elavhõbeda desorptsioon põhjasetest toimub aeglaselt ning on aeganõudev (Budnikov, 1998).

Veekeskkonnas moodustab elavhõbe metallorgaanilisi ühendeid nagu R-Hg-X ja R-Hg-R, kus R on metüül- või etüülradiikal. Antropogeensetest allikatest satub elavhõbe vette peamiselt metallilises elavhõbeda vormis, Hg(II) ionide ja fenüülelavhõbeataadi kujul. Metüülelavhõbe on levinud elavhõbe vorm, mida leitakse kalades, mis toodetakse biomikroorganismide ensüümide osalusel. Saastamata pinnavees on elavhõbeda

sisaldus vahemikus 0,2–0,1 µg/l, meres - kolm korda vähem. Veetaimed absorbeerivad elavhõbedat ning magevee planktonis on orgaaniliste ühendite sisaldus suurem kui meres. Orgaaniliste elavhõbedaühendite vabastamine organismist toimub aeglasemalt kui anorgaaniliste ühendite puhul (Budnikov, 1998).

Pliid sisaldava bensiini põletamisel eraldub keskkonda palju pliid sisaldavaid toksine. Vees on plii adsorbeerunud suspendeeritud osakestele või moodustunud lahustuvaid komplekse humiinhapetega. Plii moodustab biometüleerimise teel tetrametüülplii nagu elavhõbeda puhul. Saastamata pinnavees ei ületa pliisisaldus tavaliselt 3 µg/l. Tööstuspiirkondade jõgede ääres on tavaliselt pliisisaldus suurem. Lumi suudab seda mürgist ainet märkimisväärselt akumuloida: suurte linnade puhul võib plii sisaldus ulatuda peaaegu 1 mln µg/l ja teatud kaugusel linnast ~ 1-100 µg/l (Budnikov, 1998).

Veetaimed akumuloidavad pliidi hästi, kuid erineval viisil. Fütoplankton võib koguda väga palju toksine ning selle kontsentratsioon võib olla suur. Plii ei kogune kalades märkimisväärselt, seetõttu on see inimestele suhteliselt vähe ohtlik. Metüülitud ühendeid leidub tiigikalades suhteliselt harva. Tetrametüülplii akumuloidumine kalade kudesse toimub kiiresti ning akuutne ja krooniline kokkupuude pliiga toimub saastumisel 0,1–0,5 µg/l. Inimese kehas plii võib koguneda luudes, asendades kaltsiumi (Budnikov, 1998).

Keemiliste omaduste poolest on kaadmium sarnane tsingiga. See võib asendada ensüümide viimast metalli sisaldavat sidet, põhjustades häireid ensümaatilistes protsessides. Maagimaardlates leidub kaadmium tavaliselt koos tsingiga. Vees seondub kaadmium lahustunud orgaaniliste ainetega, eriti kui nende struktuuris on tioolrühmi. Kaadmium moodustab komplekse ka aminohapete, polüsahhariidide ja humiinhapetega. Siiski pole ligandide kõrged kontsentratsioonid, mis on võimelised siduma kaadmiumi, piisavad, et alandada vabade kaadmiumi ionide kontsentratsioone elusorganismide jaoks ohutule tasemele. Kaadmiumi ionide adsorptsioon põhjasetetes sõltub rohkem keskkonna happesusest. Neutraalses vesikeskkonnas absorbeerivad põhjasette osakesed vabad kaadmiumi ionid peaaegu täielikult (Budnikov, 1998).

Kaadmium on tavaliselt taimedele vähem mürgine kui metüülelavhõbe ning selle toksilisust saab võrrelda pliiga. Kui kaadmiumi sisaldus on ~ 0,2–1 mg/l, aeglustub fotosüntees ja taimede kasv. Kaadmiumi mürgisus väheneb tunduvalt teatud tsingi koguse korral, mis tähendab, et kaadmiumi ja tsingi vahel toimub konkurents ensümaatilistes protsessides osalemisel. Vee kareduse suurenemine kõrgendab organismi kaitset kaadmiumimürgituse eest (Budnikov, 1998).

Looduslikus vees lahustunud tsingi osakesed eralduvad, moodustades toksilisi hüdraatioone $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, teisi lahustunud keemilisi ühendeid ning mitmesuguseid anorgaanilisi ja orgaanilisi komplekse, mis on kergesti liikuvad. Hüdraatioonid on veeorganismidele kõige ohtlikumad madala pH, madala leeliselisuse ja madala lahustunud hapniku korral ning kõrgendatud temperatuuride tingimustes. Suurem osa tsinki, mis on sattunud veekeskkonda, sadestub setetena (Eisler, 1993).

3. RASKMETALLIDE VEEKESKKONNAST EEMALDAMISE TEHNOLOOGIAD

Raskmetallid esinevad reovees mitmel kujul, näiteks lahustunud, lahustumatud, anorgaanilised, orgaanilised, redutseeritud, oksüdeerunud, vabad, sadestunud, adsorbeeritud ja komplekseerunud. Tööstustegevusest väljuv reovesi on sageli saastatud mitmesuguste raskmetallidega, mis mõjutavad keskkonda negatiivselt (Hasar jt., 2002). Ohtlike metallide sattumist vette saab vältida reoveepuhastamisega enne väljalaskmist keskkonda. Reoveepuhastamise jaoks kasutatakse erinevaid meetodeid (Tabel 1) nagu keemiline sadestamine, ionvahetus, pöördosmoos, elektrodialüüs ja aktiivsöe adsorptsioon. Nendest meetoditest on kõige rohkem kasutatavam keemiline sadestamine, mida peetakse kõige ökonoomsemaks. Selle meetodiga saadakse suures koguses muda, mis vajab edasist töötlemist. Lisaks sellele on sadestatud metall majanduslikust aspektist taastumatu. Pöördosmoos, elektrodialüüs ja ionvahetus võivad metalliioonide kontsentratsiooni tõhusalt vähendada, kuid nende kasutamine on piiratud materjalide ja rakendamise hinna tõttu (Hasar jt., 2002).

Viimase 30 aasta jooksul on adsorptsioonitehnoloogia saanud suurt tähelepanu oma eeliste tõttu. Adsorptsioonitehnoloogiat rakendati juba sajandeid tagasi. Mõiste „adsorptsioon“ tähendab aine akumulereerumist kahe faasi vahel, näiteks vedela ja tahke aine vahel või siis gaasi ja tahke aine vahel. Samuti kasutatakse adsorptsioonitehnoloogiat laialt lahustunud ainete eemaldamiseks lahustitest ja gaasidest. Adsorptsiooni tagab tõmbejõud, mis on tahke aine pinnal tasakaalust väljas. Kui adsorptsioon toimub nõrkade van der Waalsi jõudude tõttu, nimetatakse seda füüsiliseks adsorptsiooniks. Lisaks võib adsorbendi ja adsorbeeriva molekuli vahel olla keemiline side ja sellist tüüpi adsorptsiooni nimetatakse keemiliseks adsorptsiooniks. Näiteks on aktiivsöe adsorptsiooni edukalt kasutatud olme- ja tööstusreovee ning joogivee puhastamiseks. Raskmetallide ning biolagunematute ja toksiliste orgaaniliste ühendite edukas eemaldamine vesilahustest aktiivsöe abil peetakse efektiivseks. Aktiivsüsi on universaalne ning mitmekülgne adsorbent oma füüsikaliste omaduste tõttu: suur ja ulatuslik reaktiivne pind, poorne struktuur ja suur adsorptsioonivõime. Aktiivsöe protsesside kulud on aga üsna kõrged (Hasar jt., 2002; Zwain jt., 2014).

Tabel 1. Raskmetallide eemaldamise tehnoloogiad, nende eelised ja puudused (Fu ja Wang, 2010; Abdullah jt., 2018)

Meetod	Kirjeldus	Eelised	Puudused
Keemiline sadestamine	Selles protsessis kasutatakse keemilisi aineid metalliioonide muundamiseks lahustumatuteks sadeteks. Tahke sade eraldatakse hiljem filtrimisega.	<ul style="list-style-type: none"> • Lihtsus • Odavamad kapitalikulud • Võimalik rakendada kõrgetele raskmetallide kontsentratsioonidel 	<ul style="list-style-type: none"> • Ebaefektiivne, kui metalliioonide kontsentratsioon on madal • Pole ökonoomne • Tekitab suurtes kogustes sadet • Aeglane metalli sadestumine ja settimine • Vajalik keemiline stabiliseerimine ja sademete kõrvaldamine
Ioonvahetus	Selles protsessis kasutatakse enamasti tahket ioonvahetusvaiku, millel on tugev sulfoonhapperühm ($-SO_3H$) või karboksüülhapperühm ($-COOH$). Ioonide pöörduv vahetus tahke ja vedela faasi vahel toimub seal, kus H^+ vabaneb funktsionaalrühmast, et võimaldada metalli komplekseerimist vaba funktsionaalrühmaga.	<ul style="list-style-type: none"> • Mugav protsess • Kiire kineetika • Laialt kasutatakse raskmetallide eemaldamiseks • Ökonoomne protsess, sest ioonvahetusvaike saab regenereerida 	<ul style="list-style-type: none"> • Sobib ainult madalate metalli kontsentratsioonide jaoks • Väga tundlik pH suhtes • Saastumine keemiliste reaktiivide regenereerimisega • Suurte reovee mahtude puhastamise jaoks on kallis

Tabel 1. Raskmetallide eemaldamise tehnoloogiad, nende eelised ja puudused (Fu ja Wang, 2010; Abdullah jt., 2018) (jätk)

Meetod	Kirjeldus	Eelised	Puudused
Adsorptsioon	Selles protsessis kasutatakse metalliioonide sidumiseks füüsikaliste või keemiliste vastasmõjude abil adsorptiivsete omadustega materjale (st väga poorset, suure pindalaga, aktiivseid funktsionaalseid rühmi). Hiljem eraldatakse adsorbendid lahusest filtreerimise teel ja toimub regenereerimine.	<ul style="list-style-type: none"> • Lai valik adsorbente • Lihtne kasutamine • Suhteliselt odav 	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorptsiooni tõhusus sõltub adsorbentide tüübist • Maksimaalse sidumisvõime saavutamiseks tuleb teatud adsorbente kombineerida • Mahukas järgnev puhastamisprotsess • Nanosuuruses adsorbendid ei suuda efektiivselt tulemusi anda väga tugevate Van der Waalsi jõudude tõttu
Koagulatsioon-flokulatsioon	Selle protsessi käigus viiakse vette positiivselt laetud koagulant, et vähendada osakeste pinna negatiivset laengut ja võimaldada neil koonduda. Seejärel lisatakse flokulant-anioone, mis reageerivad positiivselt laetud osakestega, mis sidudes moodustavad suurema rühma. Neid saab eraldada filtreerimise teel.	<ul style="list-style-type: none"> • Suhteliselt ökonoomne • Head omadused muda setitamisel • Lihtne kasutamine 	<ul style="list-style-type: none"> • Suurtes kogustes sademe tekkimine • Mittetäielik raskmetallide eemaldamine • Tõhusa eemaldamise tagamiseks tuleb kombineerida teiste meetoditega

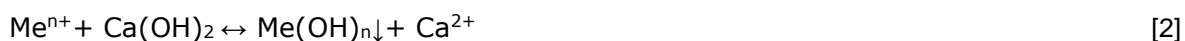
Tabel 1. Raskmetallide eemaldamise tehnoloogiad, nende eelised ja puudused (Fu ja Wang, 2010; Abdullah jt., 2018) (jätk)

Meetod	Kirjeldus	Eelised	Puudused
Flotatsioon	Flotatsioon on veetöötlusprotsess, mis puhastab reovett hõljuvate ainete eemaldamise teel. Vabanenud õhk moodustab pisikesed mullid, mis kleepuvad hõljuvaine külge, põhjustades hõljuvaine hõljumise vee pinnale, kust see eemaldatakse koorimisseadme abil.	<ul style="list-style-type: none"> • Kõrge metalli selektiivsus • Kõrged ülevoolukiirused • Kõrge eemaldamise efektiivsus 	<ul style="list-style-type: none"> • Suured hooldus- ja käitamiskulud • Kõrge algkapitali hind • Energiakulud • Selektiivsus sõltub pH-st
Elektro-keemiline puhastamine	Saasteainete elektrokeemilist töötlemist vees saab läbi viia mitmel erineval viisil, näiteks otsese oksüdeerimise ja redutseerimise reaktsioonide abil, reaktiivsete keemiliste ühendite tootmisega või kemikaalide vabastamisega, mis võimaldavad füüsikalist eemaldamist.	<ul style="list-style-type: none"> • Peetakse kiireks ja hästi kontrollitavaks • Hea puhastusefektiivsus ja vähema sette teke • Nõuab vähem kemikaale 	<ul style="list-style-type: none"> • Suured algkapitali investeeringud • Anoodi passiveerimine • Hoolduskulud
Membraan-filtratsioon	Membraantehnoloogia on protsess, mis töötab membraani abil. Membraan on poorse või mittepoorse struktuuriga kiht, mida kasutatakse kahe homogeenise faasi vahel erineva suurusega saasteainete eemaldamiseks.	<ul style="list-style-type: none"> • Suur raskmetallioonide eemaldamise efektiivsus 	<ul style="list-style-type: none"> • Kõrge hind ja keeruline protsess • Membraani saastumine raskmetallidega

3.1 Keemiline sadestamine

Keemiline sadestamine on veepuhastusprotsess, mida kasutatakse raskmetallide eemaldamiseks reoveest. See protsess on lihtne ja kergesti automatiseeritav ning laialt kasutatav. Puhastusprotsessi käigus reguleeritakse pH kemikaalide abil aluselistele tingimustele (pH=11) (Tabel 2). Edaspidi kasutatakse kemikaale, mille abil muundatakse raskmetallide ioonid lahustamatuteks osakesteks. Peale sadestamisprotsessi järgneb sette eraldamisprotsess: koagulatsioon või filtreerimine (Kurniawan, jt., 2006).

Kaltsiumhüdroksiid ehk kustutatud lubi on kõige levinum reagent keemilise sadestamise protsessi jaoks. Heitvee töötlemiseks kasutatakse pidevas režiimis segunemisreaktorit ning lisatakse lupja, et saada lahustamata sademed. Lahuses sadestunud metall on hüdroksiidi kujul. Raskmetallide sadestamise mehhanism on esitatud reaktsioonivõrrandis [2]:



kus Me^{n+} ja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on vastavalt lahustunud metalliioon ja kaltsiumhüdroksiid ning $\text{Me}(\text{OH})_n$ on lahustumatu metalli hüdroksiid. Iga lahustunud metalli jaoks on täpne pH väärtus, mille juures toimub optimaalne hüdroksiidi sadestamine. Tabelis 2 on välja toodud mõnede metallide algkontsentratsioon, pH ja eemaldamise efektiivsus (Kurniawan, jt., 2006; Fu ja Wang, 2010).

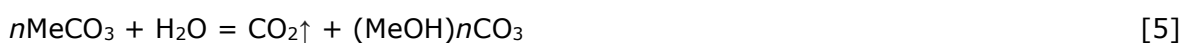
Tabel 2. Raskmetallide eemaldamise efektiivsus keemilise sadestamise abil (Kurniawan, jt., 2006; Fu ja Wang, 2010)

Raskmetallid	Reaktiivid	Metalli algkontsentratsioon	pH	Eemaldamise efektiivsus (%)
Zn(II)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	450 mg/l	11	99,77
Cd(II)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	150 mg/l	11	99,67
Cd(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	37 mg/l	11	96
Pb(II)	CaO	100 mg/l	7-11	99,37-99,6
Cr(III)	CaO, MgO	5363 mg/l	8	>99
Hg(II)	BDET ²⁻	65,6 µg/l; 188 µg/l	4,7; 6,4	>99

Peale hüdroksiidprotsessi on väävliga sadestamine veel üks võimalus raskmetallide eemaldamiseks (reaktsioonivõrrand [3]). Sulfiidiga sadestamise protsess on tõhusam, sest reaktsiooni käigus ei teki palju sadet. See aspekt muudab protsessi heaks alternatiiviks hüdroksiidprotsessi jaoks. Sulfiidmeetodi puuduseks on optimaalse annuse kontroll. Hüdroksiididena sadestamise puhul piisab pH väärtuse kontrollimisest, kuid sulfiidiprotsessi jaoks on vaja täpsemalt optimiseerida kontsentratsiooni pideva režiimi korral. Juhul, kui sulfiidi kontsentratsioon on ebapiisav, võib see põhjustada kõrge tsingi sisalduse heitvees; samas üleliigne sulfiidi kontsentratsioon võib põhjustada sulfiidi jääki ja halba lõhna. Väävli sadestamist on vaja läbi viia neutraalse pH juures, et vältida H₂S gaasi moodustumist (US EPA, 2000).



Hüdroksiidsadestamise alternatiiviks on karbonaadi sadestamine. Karbonaadi sadestamiseks võib kasutada naatriumkarbonaati (sooda tuhka) või kaltsiumkarbonaati. Sooda tuhaga moodustatakse reaktsiooni käigus reovees karbonaadid (reaktsioonivõrrandid [4], [5]):



Protsessi käigus vabanenud süsinikdioksiid tekitab õhumulle, mis aitavad setteid üles liigutada (US EPA, 2000).

Keemilise sadestamise jaoks on peamiseks tingimuseks siiski aluseline pH ehk pH on 11, mis parandab raskmetallide eemaldamist. Kustutatud lupja või kaltsiumhüdroksiidi kasutatakse protsessi käigus, kuna need on suhteliselt odavad ning kergesti kättesaadavad kemikaalid. Anorgaanilise heitvee tõhusaks töötlemiseks tsingi kontsentratsiooniga üle 1000 mg/l saab kasutada lupja. Eeliseks on protsessi selektiivsus, mis tähendab, et keemilise sadestamise abil saab eemaldada väga spetsiifilisi ühendeid. Elavhõbeda eemaldamine toimub sünteetilise kelaativa ligandi abil. Näiteks väikeses kontsentratsioonis elavhõbedat saab tõhusalt eemaldada 1,3-benseendiamidoetüleendiolaadi (BDET²⁻) abil (Tabel 2). Samuti kasutatakse keemilist sadestamist sageli koos teiste puhastusmeetoditega suurema puhastusefektiivsuse jaoks. Täielikult suletud süsteemid on mugavad ning ei vaja palju hooldust ja töötavad automaatselt ilma operaatorita (US EPA, 2000; Fu, 2010).

Vaatamata sellele, et keemiline sadestamine on lihtne ja odav protsess, siiski nõuab see suurtes kogustes kemikaale, et vältida metallide lahustamist reovees ja tagada nende

sadestamist. Paraku moodustavad protsessi käigus sadestatud metallid setteid, mis vajavad järgnevat töötlemist ning selle kõrvaldamine mõjub kahjulikult keskkonnale. Samuti on lisakulu setete kõrvaldamine ja järgnev puhastamine, mis teeb protsessi kallimaks. Kasutades sadestamise jaoks polümeere, tuleb arvestada kõrgemate kuludega (US EPA, 2000).

3.2 Ioonvahetus

Ioonvahetusprotsess on tõhus ja efektiivne meetod raskmetallide eemaldamiseks ning ioonvahetusvaiku saab regenerereerimise käigus taastada ja uuesti kasutada. Ioonvahetus on protsess, mille käigus lahuses olevad ioonid viiakse tahke maatriksi pinnale, mis omakorda vabastab erinevaid, kuid sama laenguga ioone. Ioonvahetusmeetod on füüsikaline ja keemiline protsess, mille käigus eraldatud ioone keemiliselt ei muudeta. Ioonvahetuse peamised eelised on metalli omaduste taastamine, selektiivsus ja tekkinud sette väike maht. Ioonvahetusprotsess toimub vaakude abil, mida võib jagada looduslikeks või sünteetilisteks. Lisaks võib neid kategoriseerida funktsionaalsete rühmade alusel nagu katioonvahetusvaigud, anioonvahetusvaigud ja kelaatvahetusvaigud. Katioonvaigud sisaldavad fikseeritud anioone ja liikuvaid katioone (H^+ või Na^+) ning vahetavad neid metallikatioonide vastu. Katioonvaike iseloomustavad happelised omadused - vesiniku või metalli liikuv ioon. Anioonid sisaldavad fikseeritud katioone ja liikuvaid anioone (OH^- või Cl^-) ning vahetavad neid puhastatava lahuse anioonidega. Anioonvaike iseloomustavad aluselised omadused - liikuv hüdroksiidi- või happeioon. Sõltuvalt funktsionaalrühmadest saab ioonvahetusvaikude abil eemaldada raskmetalle nagu vask, nikkel, koobalt, kaadmium, tsink ja alumiinium (Fu jt., 2010).

3.2.1 Ioonvahetuse tasakaal ja kineetika

Ioonvahetuse tasakaalu enim kasutatavaks mudeliks peetakse Donnani efekti ja massi seadust. Kõiki mudeleid seostatakse ionide toimimisega vaigufaasis (Klei ja Sundstrom, 1981). Vedeliku ja tahke faasi tasakaal ioonvahetuse ajal on piiratud väärtusega. Eksperimentaalseid tasakaalunäitajaid kasutatakse kas otse või seostatakse adsorptsiooni isotermidega. Ioonvahetusvaike kasutatakse tavaliselt kolonnides, mis töötavad tasakaalustamata tingimuste juures. Peamised etapid on: ionide massiülekanne läbi kihi osakese välispinnale, ionide difusioon läbi poorse sisestruktuuri ja ionide vahetus funktsionaalrühmade asukohas. Nagu adsorptsiooni puhul, toimub vahetusreaktsioon tavaliselt kiiresti, nii et kogu protsessi kiirus määratakse välise difusiooniga (Lee, 2007; Klei ja Sundstrom, 1981).

Suhtelised massiülekanne takistused sõltuvad töötingimustest ja vaigu struktuurist. Väline difusioonitakistus omab piiravat rolli väikeste vaigu osakeste suuruse jaoks, madala kontsentratsiooni ja suhteliselt väikese vedeliku kiiruse korral. Sisemine difusioonitakistus piirab massiulekannet madala ionide liikuvuse ja väikese vaigumahu korral. Samuti arvatakse, et protsess kulgeb aeglaselt lahustes, kus on madal ionide kontsentratsioon ($<0,003$ mol/l). Ionide kõrge kontsentratsiooni ($>0,1$ mol/l) korral loetakse ionide difusiooniprotsessis kogukiirust reguleerivaks protsessiks (Kokotov 1986; Maung, 2018).

3.2.2 Reoveepuhastusioonvahetustehnoloogiaga

Ioonvahetustehnoloogiat kasutatakse raskmetallide eemaldamiseks reoveest järgmiste eeliste tõttu: suur puhastustõhusus, suur vahetusvõime ja kiire kineetika. Töötati väljaioonvahetustehnoloogia vee puhastamiseks, mis sisaldab kroomi ja happe-aluse jäätmeid. See tehnoloogia võimaldab toota taaskasutatavat vett ja kõrvaldada metalliühendeid (Zn, Cr, Cu). Ioonvahetustehnoloogia vaikude sekka kuulub tseoliit, mida efektiivselt kasutatakse raskmetallide ionide eraldamiseks reoveest (Maung, 2018).

USA teadlaste uuringute tulemuste põhjal pakuti välja meetod metallide (Zn kontsentratsioon oli 4 mg/l) eemaldamiseks reoveevoogudest, sealhulgas etapid, kus põhiprotsessis saadakse püsiv voolukiirus ja metalli kontsentratsioon, mis läbib aktiivsöefiltrit (vesinikperoksiidi lagundamiseks) jaioonivahetid. NaOH lisamisel toimub sisalduva vaba happe neutraliseerimine ja raskmetallide sadestamine. Saadud suspensioon jagatakse ning eraldatakse nikli- ja tsinkhüdroksiidid filterpressi abil (Hughes, 1993).

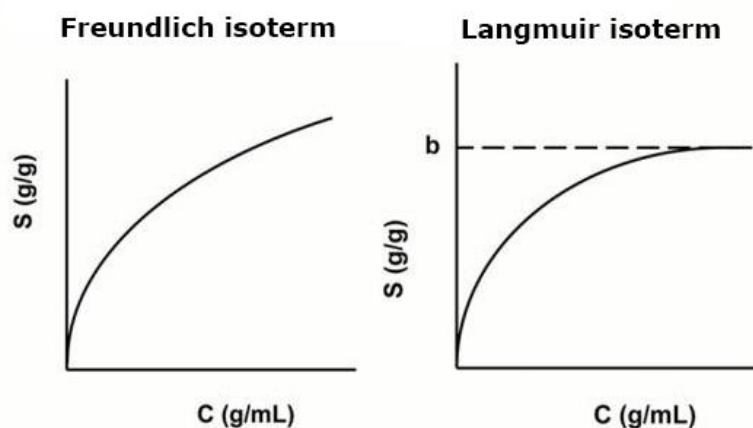
Jaapani teadlased pakkusid välja meetodi kroomhappeioonide eraldamiseks. Happeline vesilahus, mis sisaldab kroomhappe ioone, juhitakse läbi tugevalt aluselise anioonvahetusvaigu kivi. Järgnevioonvahetuskihtide töötlemine (regeneerimine) viiakse läbi vastupidises suunas: vesilahus leelistatakse, et desorbeerida adsorbeeritud kroomhappe ionid vaikudest. Saadud lahus, mis sisaldab kroomhappe ioone, lastakse läbi tugevalt happeliste omadustega kationvahetusvaigu. Tulemuseks saadakse veelahus vaba kroomhappega (Maung, 2018).

Kroomi eemaldamiseks pakkusid Jaapani teadlased välja ka teise tehnoloogia reovett juhitakse läbi H-vormis happelise kationvahetusvaiguga täidetud kolonni ja läbi OH-vormis aluselise anioonvahetusvaiguga täidetud kolonni. Töödeldud heitvesi retsirkuleeritakse protsessi käigus. Saadud kolmevalentse kroomi ionid pestakse

anorgaanilise happega ning töödeldakse leelisega kroomhüdrosiidi moodustamise jaoks. Reovees sisalduv kromaat eraldatakse hüdrosiidina (Maung, 2018).

3.3 Adsorptsioon

Adsorptsioon on üks tõhusamatest meetoditest raskmetallide eemaldamiseks heitveest. Adsorptsioon on protsess, mille käigus lahustunud ioonid, molekulid või aatomid eralduvad tahke aine pinnale ehk toimub massiülekanne protsess, kus lahustunud tahke aine neeldub adsorbendi pinna peale füüsikaliste või keemiliste reaktsioonide käigus. Selle meetodi peamised tegurid on tehniline rakendatavus ja kulutasuvus, millega tuleb arvestada adsorbendi valimisel reovee puhastamiseks. Teised parameetrid nagu temperatuur, pH, saasteaine ja adsorbendi kontsentratsioonid ning osakeste suurus reguleeritakse eksperimendi käigus. Tasakaal saavutatakse siis, kui heitvees sisalduva ja adsorbendi pinnale neeldunud ja saasteainete kontsentratsioonid muutuvad konstantseks. Tasakaalus olevat adsorbeerunud saasteainete koguse ja vees sisalduvat saasteainete suhet nimetatakse adsorptsiooni isotermiks (Joonis 1) (Burakov, jt. 2018).



Joonis 1. Freundlichi ja Langmuiri isotermid adsorptsiooni kirjeldamiseks (Chung jt., 2015)

Raskmetallide adsorptsiooni saab kirjeldada levinumate Langmuiri või Freundlichi isotermimudelite abil. Freundlichi võrrandit kasutatakse sageli metallide sorptsiooni modelleerimiseks tahkete ainete heterogeensetele pindadele kuigi sageli peetakse Langmuiri võrrandit paremaks raskmetallide kationide adsorptsiooni arvutamise jaoks. Olulised mudelid on Langmuir, Freundlich, Halsey, Henderson, Smith, Elovich vedelkile difusioon, osakeste sisemine difusioon ja Lagergren. Need on erinevad tuntud mudelid, mida kasutatakse adsorptsiooniuringute tulemuste selgitamiseks. Mudelite põhimõtte on üsna sarnane ning lähendamisel on vähe erinevusi. Kineetiliste uuringute tulemused arvutatakse entalpia, vaba energia, entroopia ja aktiveerimise energia abil. Adsorptsiooni viiakse läbi perioodilises kolonnis (Burakov, jt. 2018).

Adsorptsiooni on kahte tüüpi - füüsikaline, mille korral adsorbaadi kontsentratsiooni suurenemine on tingitud mittespetsiifilistest (st ei sõltu aine olemusest) van der Waalsi jõududest ja keemiline (kemosorptsioon), mis on põhjustatud adsorbaadi ja adsorbendi vahelistest keemilistest reaktsioonidest, mis loovad kovalentsed või ioonilised sidemed. Füüsikaline adsorptsioon on nõrgalt spetsiifiline, pöörduv ja selle termiline efekt on väike (ühik kJ/mol), samas kui keemiline adsorptsioon on selektiivne, tavaliselt pöördumatu ning selle soojusefekt ulatub kümnetest kuni sadade kJ/mol (Gupta jt., 2015; Burakov, jt. 2018).

Adsorptsiooniga kaasneb sageli pöördprotsess - desorptsioon, mis on adsorbaadi ionide ülekandmine adsorbeerivalt pinnalt lahusesse. Sõltuvalt adsorbendist saab hinnata adsorptsiooni pöörduvust: mida rohkem adsorbaati desorbeerub, seda pöördumam on adsorptsiooniprotsess.

Materjalid, mida kasutatakse adsorbenditena, peavad reoainete suhtes olema kõrge adsorptsiooni võimega. Adsorbendid võivad olla mineraalse, orgaanilise või bioloogilise päritoluga - näiteks aktiivsüsi, tseoliidid, savimineraalid, tööstuslikud kõrvalsaadused, põllumajandusjätmed, biomass ja polümeermaterjalid (Burakov, jt. 2018).

3.3.1 Adsorbente raskmetallide eemaldamiseks

Aktiivsüsi

Aktiivsöel põhinevaid adsorbente kasutatakse laialdaselt raskmetallide eemaldamiseks, kuna nendel on hästi poorne struktuur (suured mesopoorid ja mikropooride ruumalad) ning suur eripind, samuti erinevad pinna funktsionaalsed rühmad (sealhulgas karboksüül, karbonüül, fenool, kinoon, laktoon ja teised), mis on seotud grafiiditaoliste kihtidega. Aktiivsöe tööstuslikus tootmises kõige laiemalt kasutatavad süsinikmaterjalid on kiviisüsi, puit ja kookospähklid. Tänapäeval uuritakse odavamaid ja kättesaadavamaid allikaid raskmetallide eemaldamiseks (Anirudhan ja Sreekumari, 2011).

Tseoliidid

Tseoliidid on kristalsed alumiinium-silikaadid, mis võivad esineda looduslikult või mida saab tööstuslikult suures mahus toota. Need on tõhusaimate adsorbentide hulgas, mis sobivad väga hästi raskmetallide eemaldamiseks. Tseoliidid koosnevad hüdraatunud alumosilikaatmineraalidest, mis on valmistatud omavahel ühendatud tetraeedrist alumiiniumoksiidist (AlO_4) ja ränidioksiidist (SiO_4). Tseoliitidel on head ionvahetusomadused, suur pindala ja hüdrofiilsed omadused, mis muudavad need sobivateks raskmetallide eraldamiseks heitveest (Choi jt., 2016).

Kliinoptiloliit on kõige levinum looduslik tseoliit, mille ioonvahetuse võime on suur ning mis eemaldab tõhusalt raskmetalle. Naatriumvormis kliinoptiloliidi selektiivsus erinevate raskmetallide ionide jaoks on määratud järgmiselt (Zamzow jt., 1990):

$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{6+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$.

Modifitseeritud tseoliidid pakuvad suuremat adsorptsioonivõimet võrreldes looduslikega. Tseoliidi modifitseerimiseks on olemas mitmeid meetodeid. Näiteks nanosuuruses tseoliidil on suuremad poorid, mis võimaldab raskmetallide ligipääsetavust ning muudab raskmetallide eemaldamise tõhusamaks. Nanosuuruses tseoliidist adsorbentide hulgas on NaX-tseoliiti laialdaselt kasutatud raskmetallide (eriti Cd^{2+}) eemaldamiseks reoveest. Nende komposiitnanokiudude potentsiaali uuriti Cd^{2+} osas kunstlikult saastatud vees. Maksimaalne adsorptsioonivõime leiti 838,7 mg/g juures ning pH 5,0 juures oli optimaalne eemaldamine umbes 80% esialgest kaadmiumi kontsentratsioonist 50 mg/l (Rad jt., 2014).

Savimineraalid

On olemas kolm peamist savitüüp: kaoliniit, smektiidid (bentoniidid) ja vilgukivi. Bentoniidid (eriti montmorilloniit) omavad nendest kõige suuremat katioonivahetuvõimet, samuti on need väga selektiivsed ja hästi regeneeritavad ning 20 korda odavamad võrreldes aktiivsöe materjalidega (Tripathi ja Ranjan, 2015).

Savimineraalide raskmetallide eemaldamisvõime on väiksem võrreldes tseoliitidega. Savimineraale kasutatakse erinevate raskmetallide liikide eemaldamiseks reoveest, sest nendel on suur pindala, suurepärased füüsikalised (plastilisus, sideme tugevus, kokkutõmbamine), keemilised (suur zeta potentsiaal, katioonvahetuse omadused) ja pinnastruktuuri (kandevõime, kulumiskindlus, vastupidavus keemilistele mõjudele) vahelised omadused (Singh jt., 2001).

Uuringutes kasutati bentoniitsavi peale kaltsineerimist temperatuuril 400–500°C ning leiti, et savi keemiline morfoloogia ja koostis ei muutunud. Kaltsineeritud savi struktuurimuutused mõjutavad selle käitumist vee suhtes ja võimaldavad kasutada paisutamata aluskihiga kolonne (Bertagnolli jt., 2011).

Teises uuringus modifitseeriti savi, kasutades HCl, millele järgnes saadud lahuse neutraliseerimine NaOH-ga, et eemaldada reoveest Zn^{2+} algkontsentratsiooniga 25,6 mg/l. Selle protseduuri tulemuseks oli modifitseeritud savi suurenenud adsorptsioonivõime metalli eemaldamiseks võrreldes modifitseerimata saviga. Happeline töötlemine viis montmorilloniidi struktuuri lagunemiseni (Vengris, 2001).

Süsiniknanotorud

Süsiniknanotorud (CNT) on pikad, õhukesed süsiniku silindrid, mis avastati 1991.aastal (Iijima, 1991). Nendel suurtel makromolekulidel on kordumatu suurus, kuju ja märkimisväärsed füüsikalised omadused. Nende struktuuri võib kirjeldada kui silindriks keeratud grafiidilehte. Süsiniknanotorud võivad olla läbimõõduga üks kuni mitukümmend nanomeetrit ja pikkusega kuni mitu sentimeetrit. CNT-d on unikaalse struktuuriga adsorbendid, millel on elektroonilised, optoelektronilised, pooljuhtide, mehaanilised, keemilised ja füüsikalised omadused. Need omadused koos keemilise stabiilsuse, suure eripinna (150–1500 m²/g) ja tõhustatud mesopooride kättesaadavusega muudavad CNT-d tõhusateks adsorbentideks raskmetallide eemaldamisel. Arvatakse, et adsorptsiooniprotsessis võivad CNT-d lõpuks asendada aktiivsütt ja muid adsorbente raskmetallide eemaldamisel heitveest (Haddon, 2002).

CNT-de adsorptsiooni omadusi võivad mõjutada pH ja metalliioonide kontsentratsioonid vesikeskkonnas. Leiti, et sorptsiooni mehhanisme reguleerivad pinna omadused, ionivahetusprotsess ja elektrokeemiline potentsiaal. Viimane mängib olulist rolli mitmekomponendilises sorptsioonis, kus tõenäoliselt toimuvad redoksreaktsioonid, mitte ainult adsorbendi pinnal, vaid ka erinevate adsorbaatide seas. Arvatakse, et peamine sorptsiooni mehhanism on raskmetalliioonide ja CNT pinna funktsionaalrühmade vaheline keemiline interaktsioon. Oksüdeeritud CNT-l on kõrge sorptsioonivõime ja efektiivsus metalliioonide vastu nagu Pb²⁺, Cd²⁺ ja Cr⁶⁺. Maksimaalne As³⁺ eemaldamise võime oli 84,8%, kui pH oli vahemikus 7 kuni 8 ning adsorptsiooni mudeliks oli Langmuiri isotherm (Tawabini jt., 2011).

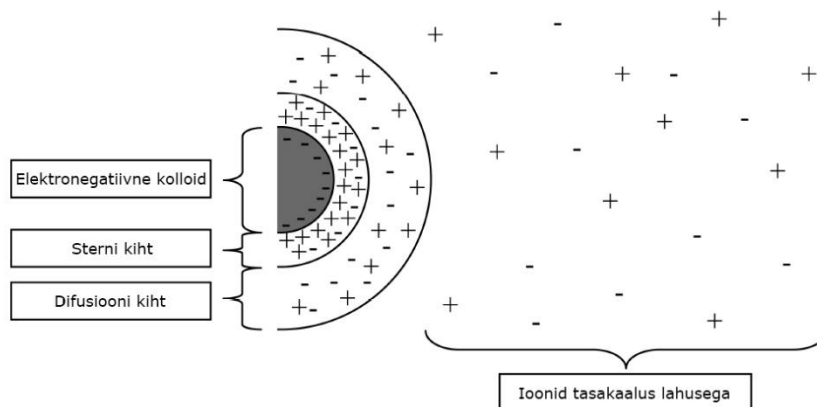
3.4 Koagulatsioon ja flokulatsioon

Lahustunud ja suspendeeritud kuivaineid on võimalik tõhusalt veest ja reoveest eemaldada koagulatsiooni ja flokulatsiooniga, kus protsessi käigus lisatakse kemikaale, et muuta ainete füüsikalist olekut ning lihtsustada settimisprotsessi. Koagulatsioon ja flokulatsioon on erinevad protsessid, mida tihti kasutatakse paralleelselt. Koagulatsiooni määratletakse üldiselt kui suspensiooni destabiliseerumine, mis põhjustab osakeste agregatsiooni. Flokulatsioon on protsess, milles destabiliseeritud osakesed moodustavad kokkupuutudes suuremaid osakeste kogumeid (Teh jt., 2016).

Elektrokineetiline laeng mõjutab tugevalt kolloidsete osakeste käitumist vees. Igal osakesel on sarnane laeng ja peaaegu kõik vees olevad kolloidsed lisandid on negatiivselt laetud. Hüdrofiilsete kolloidide jaoks on primaarlaengud peamiselt tingitud polaarsetest rühmadest nagu karboksüül- ja amiinrühmad. Kolloidsete osakeste suuruse tõttu (umbes 0,01 kuni 1 µm) on osakeste vahelised jõud väiksemad kui elektrilaengud.

Kolloidosakeste eemaldamine settimise teel on otstarbekas ainult siis, kui need settivad kiiresti, suurusjärgus mitusada millimeetrit tunnis (Sincero ja Sincero, 2000).

Lahuses kolloidide peamine laeng tõmbab vastupidiste laengutega ioone. Need ioonid, mis on seotud elektrostaatiliste ja van der Waalsi jõududega, moodustavad primaarlaengu ümber kaksikkihi (Sterni kiht), nagu on näidatud Joonisel 2.



Joonis 2. Kaksikkiht negatiivselt laetud kolloidi ümber (modifitseeritud, Teh jt., 2016)

Ioonid, mis on kinnitunud pinnale, tõmbavad omakorda enda vastasioone, moodustades hajuskihi. Erinevalt kaksikkihi (Sterni kiht) laengutest, hakkab ainult üks osa liikuma koos kolloidiga nihketasapinnal. Nihkepinna potentsiaali nimetatakse sageli zeta potentsiaaliks, mida hinnatakse reoveepuhastusprotsessides. Mõõdetud zeta potentsiaal annab kolloidosakese pinnalaengule ligikaudse hinnangu. Vees olevate kolloidide korral saavutatakse zeta potentsiaal vahemikus -5 kuni -40 mV laetud rühmade olemasolu tõttu (Sincero ja Sincero, 2000).

Makromolekulaarsed raskmetallide flokulandid on uus tüüp flokulantidest, mis on võimelised eemaldama nii hägusust kui ka lahustunud metallioone. Raskmetallide tugev ligand, nimelt merkapto-grupp, lisati seostumiseks kitosaaniga, moodustades flokulandi. Aktiveeriva aine juuresolekul reageeris kitosaan merkaptoäädikhappega ning saadi merkaptoatsetüülkitosaan (MAC). Kasutades ainult kitosaani või merkaptoäädikhapet saadi peeneid osakesi, mis settisid aeglaselt ja mida oli raske veest eraldada. MAC-i kasutamine võimaldas moodustada suuremaid flokke ning tänu sellele suurenes raskmetallide eemaldamise tõhusus (Chang, jt., 2009).

Teises uuringus leiti, et kitosaani karboksüalküülimine võimaldas parandada flokulandi lahustuvust laiemas pH vahemikus, suurendada kelaatimisvõimet ja võimalus kontrollida makromolekulide netolaengut asendusastme ja pH muutuste abil.

Polüamfolüüdi omadustega kitosaanile lisati β -alaniini fragment, mis aitas vähendada raskmetallide ionide kontsentratsiooni reovees (Duan jt., 2010).

Humiinaine, mis on loodusliku orgaanilise aine peamine komponent, võib vesilahuses seostuda teiste saasteainetega, kergendades nende eemaldamist. Selleks, et eemaldada Pb^{2+} ja Zn^{2+} ioone, seoti need humiinhappega, millele järgnes koagulatsioon ja flokulatsioon katioonse polüelektrolüüdiga - polyDADMAC-ga (polüelektrolüüt polüdialüüldimetüülammooniumkloriid). Metallioonide kontsentratsiooni suurendamine põhjustas PolyDADMAC-i koguse languse, mis on vajalik flokulatsiooni jaoks. Humiinhappe negatiivse laengu osaline neutraliseerimine metalliioonide abil, pärast kompleksi moodustumist, vajab väikest PolyDADMAC-i kogust laengu neutraliseerimiseks. Kui süsteem sisaldaks metalliioone (Cu^{2+} ja Cu^{3+}), siis humiinhapet ja termotundlikku polümeeri saab kuumutada kõrgema temperatuurini, hüdrofoobsete flokkidena moodustub polümeer ja metalliioonid adsorbeeritakse seejärel edukalt flokuleeritud polümeerile (Hankins jt., 2006; Teh jt., 2016).

Koagulatsiooni-flokulatsiooni kasutatakse ka täiendava töötlemisfaasina uutes kombineeritud protsessides, mis koosnevad eeloksüdeerimisest, sadestamisest ja adsorptsioonist tööstusliku reovee puhastamiseks, mis sisaldavad suurt arseeni kontsentratsiooni. Binaarne oksiidi adsorbent suutis arseen kiiresti reoveest adsorbeeruda, kolloidse iseloomu tõttu oli raud(III) ja mangaani binaarse oksiidi settimiskiirus väga aeglane. Polüalumiiniumkloriidi lisamisega (150 mg/l) vähenes arseni jääkkontsentratsioon tugevalt umbes 0,13 mg/l juurest vähem kui 0,05 mg/l-ni ainult pärast 30-minutilist töötlust. Järgnevas koagulatsiooni-flokulatsiooni tehnoloogia kombinatsioonis eemaldati edukalt 99,998% arseni reoveest; tulemusena oli keskmise arseni kontsentratsioon heitvees 0,008 mg/l, mis oli madalam kui väljalaskepiir 0,05 mg/l (Wang jt., 2011).

3.5 Flotatsioon

Flotatsioon on eraldusprotsess, mis põhineb gaasimullide lisamisel transpordivahendiks. Suspendeerunud tahked osakesed, mis on hüdrofoobsed, kinnituvad seejärel mullide külge ja liigutatakse veelahuse pinna poole ehk vastupidiselt raskusjõu suunale. Mullide tekitamiseks on olemas erinevad meetodid: õhu floteerimine või elektroflotsatsioon (Kyzas jt., 2018).

Ioonflotatsiooni abil eemaldatakse mitteaktiivseid ioone veest pindaktiivsete ainete või siduvate kemikaalide lisamisel; iooni laeng on vastupidine eemaldatavale metalliioonidele. Siduvad kemikaalid pindaktiivsete ainete tüüp, mis suurendavad pinna looduslikku hüdrofoobsust ning hüdrofoobsete ja hüdrofiilsete osakeste eralduvust.

Ionflotatsiooni meetodit kasutatakse metallioonide eemaldamiseks lahustest, mis sisaldavad madalates kontsentratsioonides raskmetalle.

Uuriti Zn(II) ionide eraldamise efektiivseid tegureid ja kineetikat heitveest. Optimaalsed tingimused määrati katsetega, mis viidi läbi Hallimondi torus. Nikli ionide eemaldamist hinnati mitmesuguste parameetrite järgi, näiteks keemiline koostoime, vee sissevool vahufaas, eraldusmehhanism ja Ni(II) eemaldamise kiirus (Kyzas jt., 2018).

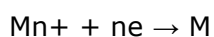
Uuriti ionflotatsiooni potentsiaali Pb²⁺ ja Cd²⁺ eemaldamiseks lahjendatud taimse päritoluga vesilahusest. Kui pindaktiivse aine ja metalli suhe oli 3:1, oli maksimaalne Pb²⁺, Cu²⁺ ja Cd²⁺ eemaldamine vastavalt 89,95%, 81,13% ja 71,17% (algkontsentratsioonid olid vastavalt 1×10⁻⁵ mol/l, 2×10⁻⁵ mol/l, 8×10⁻⁵ mol/l) (Yuan jt., 2008).

Ionflotatsiooni kasutati reoveest Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ ja Ag⁺ eemaldamiseks, mille üldkontsentratsioon lahuses oli alati võrdne 10 mg/l-iga metalli kohta (Polat ja Erdogan, 2007). Kollektorina kasutati naatriumdodetsüülsulfaati ja heksadetsüültrimetüülammooniumbromiidi. Vahustajatena kasutati etanooli ja metüülisobutüülkarbinooli. Metallide eemaldamine saavutati madala pH juures optimaalsete tingimuste juures umbes 74%. Aluselise pH juures tõusis see 90% -ni, tõenäoliselt metallisademetete mõju tõttu flotatsioonile.

Cr(III) eemaldati lahjendatud vesilahustest flotatsiooni abil, kasutades naatriumdodetsüülsulfaati anioonse kollektorina ja etanooli vahustajana ning tulemuseks saadi, et pH umbes 8,0 juures saavutati maksimaalne eemaldamine 96,2% algkontsentratsioonist 0,5×10⁻⁴ mol/l (Medina jt., 2005).

3.6 Elektrokeemiline puhastamine

Viimase kahe sajandi jooksul on elektrokeemilised tehnoloogiad kasvanud sellisteks valdkondadeks nagu energia salvestamine, keemiline süntees, metalli tootmine, pinnatöötlus jne. Elektrokeemiliste puhastusprotsesside hulka kuuluvad elektrokoagulatsioon, elektroflotatsioon ja elektrooksüdatsioon. Metallide taandamise elektrokeemiline mehhanism on üsna lihtne. Põhimõtteliselt on see katoodne sadestumine (reaktsioonivõrrand [6]):



[6]

Metallide eemaldamiseks on kasutusel üsna erinevaid reaktoritüüpe, alates väga lihtsatest reaktoritest, nagu näiteks tsisternid, plaat- ja raamelemendid, pöörlevad elemendid, kuni keerukate kolmemöötmeliste reaktorisüsteemideni, näiteks keevkiht, pakitud kiht või poorsed süsiniktäidisega kambrid.

3.6.1 Elektrokoagulatsioon

Raskmetalli ionide eemaldamiseks pakutavate mitmesuguste meetodikate hulgas on elektrokoagulatsioon, mis on arenev tehnoloogia vee ja reovee puhastamiseks. Seda tehnoloogiat kasutatakse sageli selle efektiivsuse, lihtsa rakendamise ning põhjustatud mööduka energiavajaduse ja kulude tõttu ning see ühendab koagulatsiooni, flotatsiooni ja elektrokeemia eelised. Elektrokoagulatsioon hõlmab koagulantide genereerimist elektriliselt, lahustades alumiiniumi- või rauaelektroodidest kas alumiiniumi- või rauaioone. Metallioonide teke toimub anoodil, katoodist eraldub vesinikgaas. Vesinikgaas aitab flokke vees üles liigutada. Seda protsessi nimetatakse mõnikord elektroflokulatsiooniks. Koagulatsiooni/flokulatsiooni ja elektrokoagulatsiooni teooria on põhimõtteliselt sama. Mõlema meetodi abil saab eemaldada suspendeeritud osakesi reoveest tõukuvate destabiliseerimise/neutraliseerimise kaudu. Elektroode saab paigutada mono- või bipolaarsesse režiimi. Põhiline elektrokoagulatsiooniseade koosneb tavaliselt elektrolüütilistest elementidest, mille anood- ja katoodmetallelektroodid on väliselt ühendatud vooluallikaga ja sukeldatud töödeldavasse lahusesse. Raua- ja alumiiniumelektroodid on elektrokoagulatsioonielementide puhul kõige laiemalt kasutatavad metallid, kuna need metallid on kergesti saadaval, mittetoksilised ja osutunud tõhusateks. Anoodil toimuvad keemilised reaktsioonid on esitatud järgmiselt [reaktsioonid [7-14] (Moussa jt., 2016):

Alumiiniumanoodi jaoks:



aluselistes tingimustes



happelistes tingimustes



Rauaanoodi jaoks:



aluselistes tingimustes



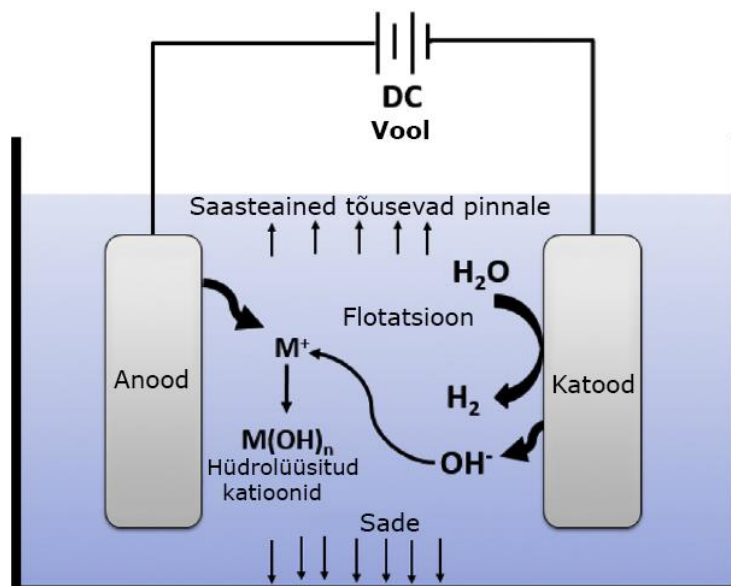
happelistes tingimustes



Lisaks toimub hapniku evolutsioonireaktsioon



Reaktsioon katoodil on



Joonis 3. Elektrokoagulatsiooni skeem (modifitseeritud, Moussa jt., 2016)

Elektrokoagulatsioonil tekivad Al^{3+} või Fe^{2+} ioonid, mis on väga tõhusad koagulandid osakeste sadestamiseks. Hüdrolüüsitud alumiiniumioonid võivad moodustada suuri Al-O-Al-OH võrke, mis võivad keemiliselt adsorbeerida selliseid saasteaineid nagu F^- . Elektrokoagulatsiooni eeliste hulka kuulub suur osakeste eemaldamise tõhusus, kompaktne disain, suhteliselt madalad kulud ja täielik automatiseerimise võimalus. Puhastamisprotsessi käigus ei lisata ühtegi kemikaali ning selle tõttu pole sekundaarset reostust ning protsessis moodustunud muda on stabiilsem ja pole toksiline. Saasteaineid on lihtne koguda, sest protsessi käigus tekivad gaasimullid, mis hoiavad neid hõljuvas olekus lahuse pinnal. Lisaks sellele on protsessi käigus moodustunud flokid suuremad ja stabiilsemad, kui keemilise koagulatsiooni ja keemilise flotatsiooni käigus tekkinud, ning flokkide filtrimine on lihtne. Paraku, elektrokoagulatsiooni käigus kasutatud anood lahustub ning on vajalik regulaarne anoodi asendamine. Samas katoodil võib toimuda passiveerimine, mis takistab ning vähendab elektrokoagulatsiooni efektiivsust (Moussa jt., 2016).

Tabel 3. Optimaalne raskmetallide eemaldamise efektiivsus reoveest elektrokoagulatsiooni jaoks (Moussa jt., 2016)

Eemaldatud saasteained	Elektroodimaterjal	Elektroodi konfiguratsioon	Optimaalne eemaldamise efektiivsus
Kaadmium	Tsink (anood ja katood)	Monopolaarne paralleel	97,80%
Kroom	Alumiinium ja/või raud (anood ja katood)	Monopolaarne paralleel	100% (Fe-Fe)
Kaadmium	Alumiinium (anood ja katood)	Monopolaarne paralleel, bipolaarne	100% (monopolaarne)
Kroom	Raud (anood ja katood)	Bipolaarne	≈100%
Kroom	Raud (anood ja katood)	Bipolaarne, monopolaarne	99,9% (bipolaarne), 81,5% (monopolaarne)
Arseen	Alumiinium ja/või raud	Polaarsus muutub iga 15 tagant	99,6% (Fe-Fe), 97,8% (Al-Al) 78,9-99,6% (Al-Fe)
Vask, nikkel ja kroom	Alumiinium ja/või raud	Bipolaarne	95% (Ni), 100% (Cu) 95% (Cr)
Kroom ja arseen	Raud- ja süsinikterasest paralleelsed plaadid	-	Üle 99%
Arseen	Alumiinium (anood ja katood)	Bipolaarne	93%
Arseen	Anood (raudkuul/plaatelektrood), katood (titaan)	Monopolaarne paralleel	99,3% (raudkuul), 96,9% (plaatelektrood)
Kroom	Alumiinium (anood ja katood), raud (anood ja katood)	Bipolaarne	> 88% (Al)*, > 90% (Fe)* *20 min jooksul 50 mg/l konts. juures
Kaadmium	Raud (anood ja katood)	Bipolaarne	> 94% (Fe) 20 min jooksul 50 mg/l konts. juures
Tsink ja vask	Alumiinium (anood ja katood)	Bipolaarne	> 92% (Zn), > 92% (Cu) 15 min jooksul 50 mg/l konts.juures

3.6.2 Kombineeritud elektrokoagulatsiooni/flotatsiooni tehnoloogia

Serbia teadlased uurisid kombineeritud elektrokoagulatsioon/flotatsioon (ECF) protsessi. ECF on olemuselt mitmekülgne protsess, mis hõlmab mitmeid projekteerimis- ja tööparameetreid, nagu voolutihedus, elektroodimaterjal, elektroodide vahekaugus, elektrolüütide kontsentratsioon, pH väärtus, substraadi kontsentratsioon. Neid kõiki tuleb optimeerida huvipakkuvate saasteainete tõhusaks eemaldamiseks. ECF-meetodil on aga palju eeliseid võrreldes teiste meetoditega: lihtsam töö, lihtsamad seadmed, madalam retensiooniaeg, parem ohutus, selektiivsus, paindlikkus, kulutõhusus ja madalam muda tootmine. ECF-protsessi rakendusala on üsna lai. Tekstiili- ja naftatööstus, õli, erinevad hõljuvad osakesed, orgaanilised kemikaalid, konkreetset orgaanilised ühendid, fluoriid, nitraat, raskmetallid ja arseen on vaid mõned võimalikud näited (Prica jt., 2014).

Serbia teadlased uurisid raskmetallide eemaldamist jäätmeladestu lahusest ECF-protsessi abil. ECF töötlemise optimeerimiseks uuriti mitmeid parameetreid (elektroodi materjal ja kombinatsioonid, voolutihedus, tööaeg ja elektroodide vaheline kaugus). Kõige tõhusamad elektroodikombinatsioonid vase ja tsingi eemaldamiseks reoveest ECF töötlemise abil on järgmises järjekorras: $Fe(-)/Fe(+)$ > $Fe(-)/Al(+)$ > $Al(-)/Fe(+)$ > $Al(-)/Al(+)$, ning nikli eemaldamiseks on optimaalne elektroodikombinatsioon $Al(-)/Fe(+)$. Uuringu tulemuste põhjal on teada, et teatud aja jooksul suureneb vase, tsingi ja nikli eemaldamise efektiivsus voolu tiheduse suurenemisega. Vase kõrgeim eemaldamiseefektiivsus saavutati elektroodide vahelisel kaugusel 1,0 cm kõikide elektroodikombinatsioonide puhul. Tsingi ja nikli suurim eemaldamiseefektiivsus saavutati kõikide elektroodikombinatsioonide puhul 1,5 cm elektroodide vahelisel kaugusel. Leiti, et elektrolüüsiaja pikenemisega suureneb raskmetallide eemaldamise efektiivsus EFC meetodiga. Sobivimate elektroodikombinatsioonide jaoks analüüsiti tõhusamat ECF-i tööaega. Tsingi algkontsentratsioon oli 11,3 mg/l ning eemaldamise efektiivsus > 80% saadi 60 minuti pärast, kasutades $Fe(-)/Fe(+)$ elektroodikombinatsiooni, elektroodide vahelise vahekaugusega 1,5 cm ja voolutihedusega 8 mA/cm (Prica jt., 2014).

ECF-protsessi efektiivsust tsingi ja nikli eemaldamiseks kraavivee lahusest analüüsiti ka elektroodidevahelise kauguse funktsioonina. Soovitav on lühem elektroodidevaheline kaugus, kuna elektriline takistus (IR langus) suureneb koos elektroodidevahelise kauguse suurenemisega. Elektroodidevahelise kauguse suurendamisel on vähem raskmetallide koostoimet alumiiniumi või raua hüdroksiidpolümeeridega. Eemaldamise efektiivsus väheneb, kui voolutihedust ja

elektroodidevahelist kaugust suurendatakse 1 kuni 3 cm. Samuti, kui elektroodide vaheline kaugus suureneb 0,5-3 cm, väheneb eemaldamise efektiivsus umbes 26,64% võrra. Seetõttu eeldati, et raskmetallide suurim eemaldamistõhusus kraavivee lahuse jaoks on 0,5 cm juures. Vase kõrgeim eemaldamise efektiivsus saavutati kõigi elektroodikombinatsioonide jaoks elektroodidevahelisel kaugusel 1,0 cm, samas tsingi ja nikli suurim eemaldamiseefektiivsus saavutati elektroodidevahelisel kaugusel 1,5 cm kõigi elektroodikombinatsioonide jaoks. Tulemusi saab seletada katoodil tekkivate vesinikumullide hõljumisega, mis tekitavad stabiilsemaid flokke, kui elektroodidevaheline kaugus on 1,0 cm. Elektroodidevahelised kaugused 0,5 cm ja 1,5 cm takistavad piisavat massitransporti, vähendades sellega vase eemaldamise efektiivsust (Prica jt., 2014).

3.7 Uued suunad raskmetallide eemaldamiseks reoveest

Uuenduslikud protsessid raskmetalle sisaldava tööstusreovee puhastamiseks hõlmavad sageli tehnoloogiaid toksilisuse vähendamiseks, et täita tehnoloogiapõhiseid puhastusnorme. Erilist tähelepanu pööratakse sellistele uuenduslikele füüsikaliskemilistele eemaldamisprotsessidele nagu adsorptsioon uutele adsorbentidele, membraanfiltratsioon, elektrodialüüs ja fotokatalüüs. Hinnatakse nende eeliseid ja rakenduspiiranguid. Esitatakse peamised töötingimused, nagu pH ja töötlemise tulemuslikkus. Metallidega saastatud reovee puhastamiseks uuritakse ja rakendatakse laialdaselt uusi adsorbente ja membraanfiltratsiooni. Tulevikus kasutatakse keerukate süsteemide töötlemiseks selliseid meetodeid nagu fotokatalüüs, mis kasutavad „odavaid footoneid“ UV-lähedal nähtavas piirkonnas. Need indutseerivad nii orgaaniliste saasteainete lagunemist kui ka metallide taaskasutamist ühes süsteemides. Kuid tavapäraste meetodite abil saab tõhusamalt töödelda heitvett metallisisaldusega üle 1000 mg/l. Oluline on märkida, et metallidega saastunud vee üldine töötlemiskulu varieerub sõltuvalt kasutatavast protsessist ja kohalikest tingimustest (Barakat, 2011).

3.7.1 Adsorptsioon modifitseeritud biopolümeeridel ja hüdrogeelidel

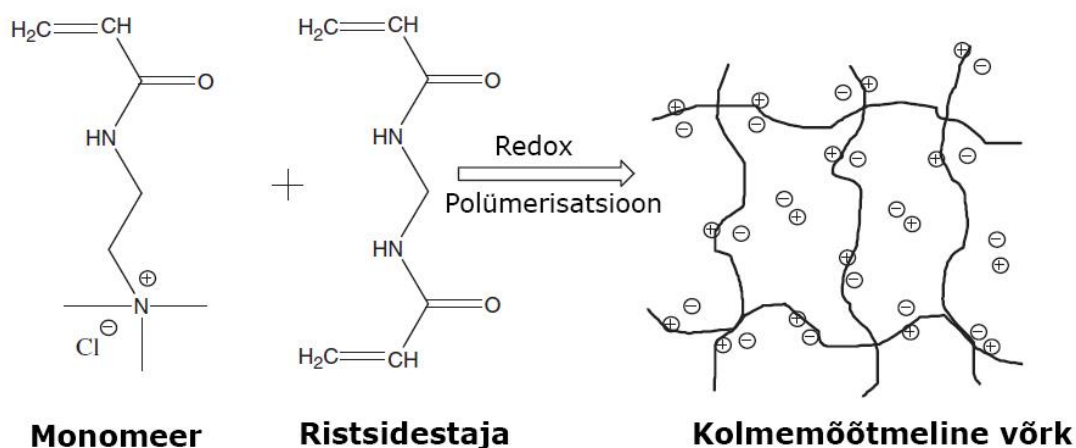
Biopolümeerid on tööstuslikult kasulikud, laialdaselt kättesaadavad ja keskkonnaohutud ning võimelised alandama siirdemetalli ionide kontsentratsiooni miljardi kontsentratsioonini. Biopolümeeride üheks omaduseks on see, et neil on palju erinevaid funktsionaalseid rühmi, näiteks hüdroksüülid ja amiinid, mis suurendavad metalliioonide

omastamise tõhusust ja maksimaalset keemilise mahtuvuse võimalust. Uued materjalid, mis põhinevad polüsahhariididel, kirjeldatakse nagu modifitseeritud biopolümeersed adsorbente (mis on saadud kitiinist, kitosaanist jaitärklisest) raskmetallide eemaldamiseks reoveest. Polüsahhariide sisaldavate sorbentide valmistamiseks on kaks peamist viisi: (a) ristsidumisreaktsioonid, ahelate hüdroksüül- või aminorühmade vaheline reaktsioon sidestusvahendiga, et moodustada vees lahustumatud ristsidestatud võrgud (geelid); (b) polüsahhariidide immobiliseerimine lahustumatutele alustele sidumis- või pookimisreaktsioonide abil hübriid- või komposiitmaterjalide saamiseks (Crini, 2005). Kitiin on looduslikult rikkalik mukopolüsahhariid, mida ekstraheeritakse koorikloomadest. Kitosaan, mida saab moodustada kitiini deatsetüülimisel, on kitiini kõige olulisem derivaat. Suurepärase Cu(II) sorptsioonivõime ristseotud kitosaani graanulitega saavutati pH 5 juures. Uuriti uusi hübriidmaterjale, mis adsorbeerivad siirdemetallide ioone, kinnituvad kitosaani mittepoorsete klaashelme pinnale. Materjalidel oli kõrge Pb(II), Cr(III), Cd(II) ja Hg(II) adsorptsioonivõime (Barakat, 2011). Polüsahhariididel põhinevate materjalide sorptsioonimehhanism erineb teiste tavapäraste adsorbentide omast. Need mehhanismid on keerulised, kuna need viitavad erinevate vastumõjude olemasolule. Metallide komplekseerumine kitosaaniga võib sõltuvalt pH-st hõlmata kahte erinevat mehhanismi, kelaatimine ja ionivahetus, sest pH mõjutab makromolekulide protoneerimist. Kitosaani iseloomustab kõrge lämmastiku protsent, mis sisaldub amiinirühmades, mis vastutab metalliioonide sidumise eest kelaativate mehhanismide kaudu. Kitosaan on ka katioonne polümeer ja selle pKa on vahemikus 6,2 kuni 7. Seega on see happelistes lahustes protoneeritud ja omab elektrostaatilisi omadusi ning metalli ioone võimalik sorbida ka anioonivahetuse mehhanismide kaudu (Crini, 2005).

Hüdrokeelid, mis on ristseotud hüdrofiilsed polümeerid, on võimelised oma mahtu laiendama tänu suurele paisumisele vees. Seetõttu kasutatakse neid laialdaselt reovee puhastamiseks. Sünteetiliselt erinevaid hüdrokeele ja uuriti nende raskmetallide adsorptsioonikäitumist. Valmistati polü(etüleenglükool-dimetakrülaatköörülamiidi)hüdrokeeli graanuleid järgmiste metallidega järjekorras Pb(II) > Cd(II) > Hg(II), polü(vinüülpürrolidoon-köörülakrülaatköörülamiidi)hüdrokeele koos Cu(II) > Ni(II) > Cd(II) ja As(V) eemaldamiseks polü(3-akrülamidopropüül)trimetüülammooniumkloriidi hüdrokeele (Barakat, 2011).

Raskmetallide eemaldamist reguleerib vee difusioon hüdrokeeli, kandes raskmetalle enda sisse. Eriti hästi toimub difusioon kohtades, kus puuduvad tugevad sidemed. Maksimaalne sidumisvõime suureneb, kui pH tõuseb üle 6. Joonisel 4 on näidatud polümeerimise/ristsidumise reaktsiooni skemaatiline esitus, mille tulemuseks on

katioonse hüdrogeeli moodustamine kolmemõõtmelises võrgus (Barakat ja Sahiner, 2008).



Joonis 4. Katioonse hüdrogeeli moodustamine kolmemõõtmelises võrgus (modifitseeritud, Barakat ja Sahiner, 2008)

3.7.2 Membraanfiltratsioon

Membraanfiltratsioonile on pööratud tähelepanu heitvee töötlemisel, kuna selle tehnoloogia abil on võimalik eemaldada mitte ainult suspendeeritud tahkeid ja orgaanilisi ühendeid, vaid ka anorgaanilisi saasteaineid, näiteks raskmetalle. Sõltuvalt osakeste suurusest, võib raskmetallide eemaldamiseks reoveest kasutada mitmesuguseid tehnoloogiaid nagu ultrafiltratsioon, nanofiltratsioon ja pöördosmoos (Barakat, 2011).

Ultrafiltratsioonil (UF) kasutatakse läbilaskvat membraani raskmetallide, makromolekulide ja suspendeeritud tahkete ainete eraldamiseks anorgaanilisest lahusest pooride suuruse (5–20 nm) ja lahutavate ühendite molekulmassi (1000–100 000 Da) alusel. Need ainulaadsed eripärad lubavad UF-il võimaldada vee ja madala molekulmassiga lahustite läbimist, säilitades samal ajal makromolekulid, mille suurus on suurem kui membraani pooride suurus (Vigneswaran jt., 2004). Hiina teadlaste uuringutes on vaadeldud Cu(II) ja Zn(II) ionide eemaldamist sünteetilisest reoveest kitosaaniga täiustatud membraanfiltrimise abil. Ultrafiltrina kasutati amiooniga loodud tselluloosi YM10. pH-väärtuste vahemikus 8,5 kuni 9,5 saavutati Zn(II) ionide ligikaudu 95% eemaldamist algkontsentratsioonist 25 mg/l. Tulemused näitasid, et kitosaan suurendas metallide eemaldamist 6–10 korda, võrreldes ainult membraani kasutamisega. Selle võib omistada kitosaani ahela aminorühmade peamisele rollile, mis toimisid metalli sidumise koordineerimiskohas (Barakat, 2011).

Sõltuvalt membraani omadustest võib UF kasutamisel saavutada enam kui 90% eemaldamise efektiivsust, kui metalli kontsentratsioon on vahemikus 10 kuni 112 mg/l, pH on vahemikus 5 kuni 9,5 ja rõhul 2–5 bar. UF-l on oma eelised nagu väiksem liikumapanev jõud ja väiksem ruumivajadus tänu kompaktsusele. Kuid membraani saastumine ning selle jõudluse vähenemine takistab UF-i laiemalt kasutada reoveepuhastamiseks. Saastumised tekitavad membraanisüsteemile palju kahjulikke mõjusid, näiteks voolavuse langus, membraanirõhu suurenemine ja membraanimaterjalide biolagunevus (Kurniawan jt., 2006). Need mõjud põhjustavad membraanisüsteemi kõrgeid kasutuskulusid.

Uuriti nii pöördosmoosi (RO) kui ka nanofiltratsiooni (NF) tehnoloogia kasutamist vase ja kaadmiumi ioone puhastamiseks reoveest (Abu Qdais ja Moussa, 2004). Tulemused näitasid, et raskmetallide kõrget eemaldamistõhusust on võimalik saavutada RO-protsessiga (vastavalt 98% ja 99% vase ja kaadmiumi puhul). NF abil oli eemaldatud enam kui 90% toitevees leiduvatest vaseioonidest.

Kulude vähendamiseks ja suureneva raskmetallide saastamise eemaldamiseks töötati välja mitme membraaniga protsessi. Protsess jaotati kolmeks etapiks: esiteks kasutati mikrofiltratsiooni (MF) ja UF-i orgaaniliste ja suspendeeritud ainete eraldamiseks, teiseks viidi efektiivseks magestamiseks läbi elektrodialüüs (ED) ja viimasena töödeldi ED-st saadud kontsentraati eraldi NF ja RO abil. Tulemuste järgi on teada, et UF-membraani filtreerimisomadused ei olnud nii head kui tavaliselt, isegi kui võrrelda MF-membraaniga. RO tehnoloogia abil toimus eraldamine paremini kui NF, eriti membraani tihenemisvõime osas (Zuo jt., 2008).

Polümeeridega toetatud ultrafiltratsiooni (PSU) tehnoloogia on hiljuti osutunud paljutöotavaks alternatiiviks raskmetallide ionide eemaldamiseks tööstuslikest heitvetest (Rether ja Schuster, 2003). Selle meetodi puhul kasutatakse lahustuvaid patenteeritud polümeerseid ligande metallioonide sidumiseks vees ja ultrafiltratsiooni tehnoloogia abil kontsentreeritakse moodustatud makromolekulaarseid komplekse. PSU tehnoloogia eelised on järgmised: ultrafiltrimisega seotud madal energiatarve, väga kiire reaktsiooni kineetika, veepõhine töötlemine ja kõrge selektiivsus (Barakat, 2011).

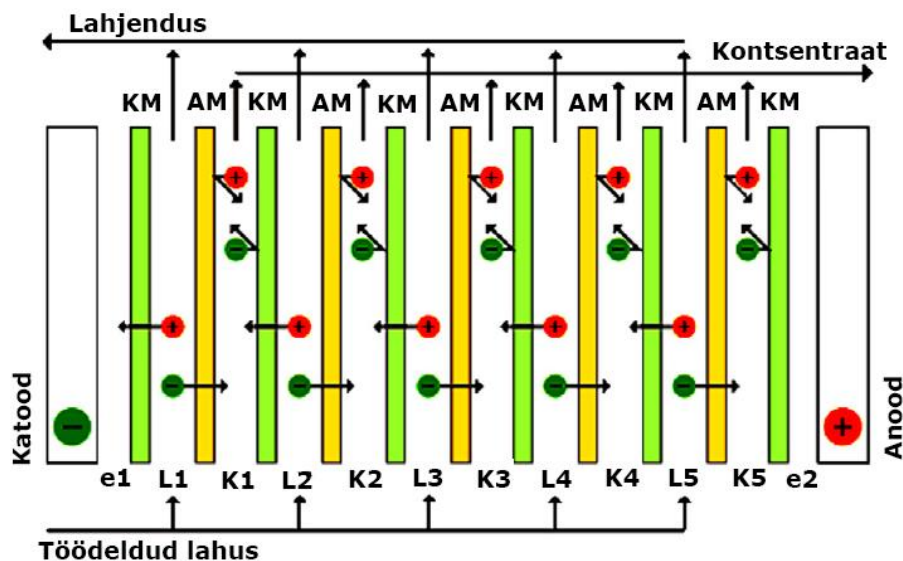
Teine sarnane tehnika, komplekseerimine - ultrafiltratsioon, osutub paljutöotavaks alternatiiviks sadestamisel jaioonvahetusel põhinevatele tehnoloogiatele. Lahustuvaite metallesiduvate polümeeride kasutamine vees koos ultrafiltrimisega (UF) on uus lähenemisviis, mille abil selektiivselt kontsentreeritakse ja taastatakse väärtuslikke elemente. Selles protsessis komplekseeritakse raskmetallide katioonid kõigepealt makroligandiga, et suurendada nende molekulaarmassi nii, et need oleksid suuremad membraani pooridest (Petrov ja Nenov, 2004; Trivunac ja Stevanovic, 2006; Barakat ja

Sahiner, 2008). Kompleksimis-filtreerimisprotsessi eelisteks on kõrge eraldatavuse selektiivsus, mis tuleneb selektiivsest sidumisest ja nende protsessidega seotud väiksemast energiavajadusest. Karboksüülmetüülselluloosi, dietüülamiinmetüülselluloosi ja polüetüleenimiini kasutati polümeeridena, et siduda lahustunud metalle vees, koos ultrafiltratsiooniga raskmetallide selektiivseks eemaldamiseks veest (Trivunac ja Stevanovic, 2006). Uuriti ultrafiltratsiooni toimivust täiustatud katioonsete (dodetsüülamiin) ja anioonsete (dodetsüülbenseenisulfoonhappe) pindaktiivsete ainetega plii ja arseeni eemaldamiseks. Plii ionide eemaldamine oli >99%, kuid arseeni ionide puhul oli see mõlemas süsteemis 19%, kui mõlema algkontsentratsioon olid 25 mg/l (Barakat, 2011).

Töötati välja uus hübriidne flotatsiooni ja membraanlahutuse protsess, integreerides sukeldatud mikrofiltratsiooni moodulid otse flotatsioonireaktorisse. See võimaldas ühendada nii flotatsiooni kui ka membraanlahutuse eelised. Selle hübriidprotsessi teostatavust tõestati sünteetiliste tseoliitide pulbrilise kasutamisega sideainetena. Mürgiseid metalle, nagu vaske, niklit ja tsinki vähendati alla 0,05 mg/l nende algkontsentratsioonidelt vastavalt 474, 3,3 ja 167 mg/l, saavutades ühtlaselt heitvee piirväärtused (Blooher jt., 2003, Nenov jt., 2008).

3.7.3 Elektrodialüüs

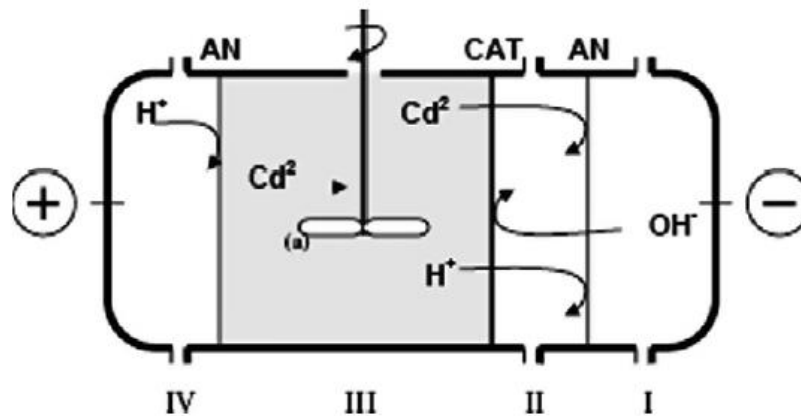
Elektrodialüüs (ED) on eraldamine membraanide abil, kus ioniseeritud osakesed juhitakse lahuses läbi ionivahetusmembraani, rakendades elektripotentsiaali. Membraanid on õhukesed plastmaterjalist lehed, millel on kas anioonsed või katioonsed omadused. Kui ioone sisaldav lahus läbib raku sektsioone, eralduvad anioonid anoodi ja katioonid katoodi poole, ületades anioonide ja kationivahetuse membraane (Chen, 2004). Elektrodialüüsi põhimõte on esitatud Joonisel 5.



Joonis 5. Elektrodialüüsi põhimõte. KM – kationivahetusmembraan, AM – anioonivahetusmembraan, e1 ja e2 – elektrood kambri, L – lahjendus kambri, K – kontsentraadi kambri (modifitseeritud, Chen, 2004)

Tzanetakis jt (2003) hindasid ionivahetusmembraanide jõudlust sünteetilise lahuse Ni(II) ja C(II) ionide elektrodialüüsil. Kahte kationivahetusmembraani, perfluorosulfoonide Nafion 117 ja sulfoonitud polüvinüüldifluoriidmembraan (SPVDF), võrreldi sarnastes töötingimustes. Kasutades perfluorosulfoonilist Nafion 117, olid Co(II) ja Ni(II) eemaldamise efektiivsused vastavalt 90% ja 69%, metalli algkontsentratsiooniga vastavalt 0,84 ja 11,72 mg/l. Uuriti voolukiiruse, temperatuuri ja pinge mõju erinevatel kontsentratsioonidel, kasutades kahte tüüpi membraane ning laboratoorset ED-kambrit, plii eemalduseks (Mohammadi jt., 2004). Tulemused näitavad, et pinge ja temperatuuri tõus parandasid kambri jõudlust ning eraldusprotsent vähenes suureneva voolukiirusega. Kontsentratsioonide korral üle 500 ppm vähenes eraldusprotsendi sõltuvus kontsentratsioonist. Suurema ionivahetusvõimega membraanide kasutamine parandas rakkude jõudlust.

Uuriti Cd(II) elektrodialüütilist eemaldamist reoveesetest (Jakobsen jt, 2004). Vedeliku/tahke aine (ml/g värske muda) suhe oli vahemikus 1,4 kuni 2. Viidi läbi kolm katset, kus muda suspendeeriti destilleeritud vees, sidrunhappes või HNO₃-s (Joonis 6). Cd(II) eemaldamine kolmes katses oli vastavalt 69%, 70% ja 67% esialgsest kontsentratsioonist 2,37 mg/kg kuiva reoveesette kohta.

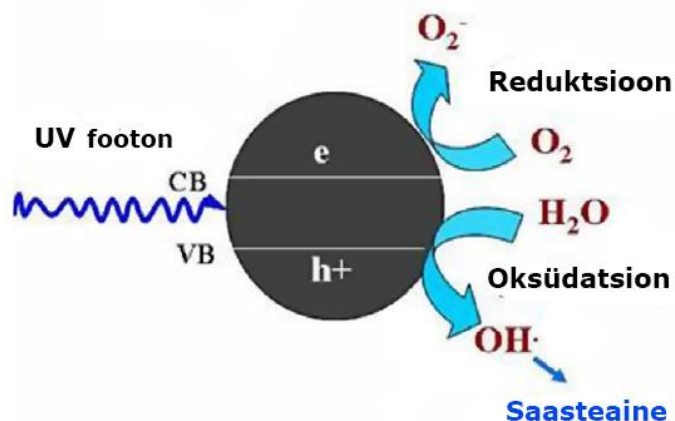


Joonis 6. Kaadmiumi elektrodialüütiline puhastamine reoveesetest, AN: anioonvahetusmembran, CAT: kationivahetusmembran, (a) segaja (Jakobsen jt, 2004)

Vaatamata mõningatele piirangutele, on ED protsessil ka eeliseid raskmetallidega saastatud reovee puhastamiseks, näiteks võime toota taaskasutamiseks väga kontsentreeritud veevoogu ning ebasoovitavate lisandite eemaldamine veest. Lisaks saab taastada selliseid väärtuslikke metalle nagu Cr ja Cu. Kuna ED on membraanprotsess, vajab see perioodilist hooldust ja hoolikat kasutamist, et vältida membraani kahjustust.

3.7.4 Fotokatalüüs

Viimastel aastatel on fotokatalüütiline protsess pooljuhi vesisuspensioonis saanud tähelepanu päikeseenergia muundamise tõttu. Fotokatalüütilist protsessi peetakse keskkonnanõuetega eemaldamisel kiireks ja tõhusaks. Pooljuhtide ja elektrolüütide valgustamisel, mille valgusenergia on suurem kui pooljuhtide vahe, moodustuvad vastavalt pooljuhi elektronide ja aukude paarid (e^-/h^+) (Herrmann, 1999). Laengukandjad, mis liiguvad pooljuhtpinnale, on võimelised redutseerima või oksüdeerima lahuseid sobivas redokspotentsiaalis. Kasutatud on mitmesuguseid pooljuhte: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS . Üldiselt on täheldatud, et parimad fotokatalüütilised omadused saadakse maksimaalse kvantsaagi korral alati titaandioksiidiga. Joonisel 7 on fotokatalüüsi skemaatiline reaktsioonitee titaandioksiidi osakestel.



Joonis 7. Fotokatalüüsi skemaatiline reaktsioonitee TiO₂ (modifitseeritud, Herrmann, 1999)

Fotokatalüütilist protsessi uuriti kasutades UV-kiiritatud TiO₂ suspensiooni tsüaniidi lagundamiseks koos vase eemaldamisega voolu abil. Tulemused näitasid, et vaba vask (10⁻² mol/l) eemaldati täielikult 3 tunniga. Cu(II) ja CN⁻ kooslus suurendas nii CN⁻ kui ka vase eemaldamise tõhusust; eemaldamine (%) suurenes Cu:CN⁻ molaarsuhte suurenemisega, saavutades nii vase kui ka tsüaniidi täieliku eemaldamise suhtega 10:1 (Barakat, 2011).

Fotokatalüütilist Cr(VI) taandamist TiO₂ katalüsaatori abil uuriti nii orgaaniliste ühendite juuresolekul kui ka puudumisel (Papadama jt., 2007; Wang jt., 2008). Märkimisväärne sünergeetiline efekt saavutati Cr(IV) fotokatalüütilise redutseerimise ja orgaaniliste ühendite fotokatalüütilise oksüdeerimise vahel. Need tulemused näitasid, et Cr(VI) fotokatalüütiline redutseerimine sõltus fotokatalüsaatori spetsiifilisest pindalast ja kristalsest struktuurist ning orgaaniliste ühendite puudumisest (Barakat, 2011).

KOKKUVÕTE

Reovee saastamine ohtlike raskmetallidega on üks olulisemaid keskkonnaprobleeme kogu maailmas. Raskmetallid on väga toksilised ning võivad põhjustada mitmesuguseid tervisekahjustusi, näiteks mao ja soolte ärritust, punaste ja valgete verelibledede tootmise vähenemist, naha ja kopsude ärritust. Väikestes kogustes võivad põhjustada ja suurendada vähktõve tekkevõimalusi, eriti naha-, kopsu-, maksa- ja lümfivähi. Raskmetallid satuvad veekogudesse, setetesse ja pinnasesse kas inimtegevuse tõttu või looduslikult.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli kirjanduse põhjal anda ülevaade raskmetallide eemaldamise tehnoloogiatest veest ja reoveest. Töös toodi välja antud ühendite omadused, toksilisus ja selle mehhanismid ning vaadeldi nende üldist käitumist veekeskkonnas. Esitati erinevad tehnoloogiad raskmetallide efektiivsemaks eemaldamiseks koos eeliste ja puudustega. Muuhulgas toodi välja ka uuemad puhastustehnoloogiad.

Kõrgendatud rangemate keskkonnaeeskirjade täitmiseks on välja töötatud lai valik puhastustehnoloogiaid raskmetallide eemaldamiseks veest ja reoveest, näiteks keemiline sadestamine, koagulatsioon-flokulatsioon, flotatsioon,ioonvahetus ja membraanfiltratsioon ning uued tehnoloogiad nagu elektrodialüüs, fotokatalüüs ja adsorptsioon hüdrogeelidel. Kirjanduse uuringust nähtub, etioonvahetust, adsorptsiooni ja membraanfiltrimist uuritakse raskmetallide eemaldamisel reoveest kõige sagedamini. Ioonvahetusprotsesse kasutatakse laialdaselt metallide eemaldamiseks reoveest. Adsorptsiooni odavate adsorbentide ja biosorbentidega peetakse tõhusaks ja ökonoomseks meetodiks reovee puhastamiseks nii madala kui ka kõrge kontsentratsiooniga raskmetallidest. Membraanfiltratsiooni tehnoloogia abil saab suure tõhususega eemaldada raskmetallide ioone.

Kõiki ülaltoodud tehnoloogiaid saab kasutada reovee puhastamiseks raskmetallidest, kuid on oluline mainida, et kõige sobivamate puhastustehnoloogiate valik sõltub metalli esialgsest kontsentratsioonist, reovete koostisosadest, seadmete investeeringutest ja hoolduskuludest, tehase paindlikkusest ja keskkonnamõjust.

SUMMARY

Pollution of wastewater with hazardous heavy metals is one of the most important environmental problems worldwide. Heavy metals are highly toxic and can cause a variety of health problems such as stomach and intestinal irritation, reduction of red and white blood cell production, skin and lung irritation. Small amounts can cause and increase the chances of cancer, especially skin, lung, liver and lymph. Heavy metals enter into water, sediment and soil, either through human activity or naturally.

The aim of this thesis was to present a literature review of heavy metal removal technologies from water and wastewater. The main properties and toxicity mechanisms were given as well as their behaviour in aqueous environment. Main purification technologies with specific aspects were concluded in this work. In addition, some novel removal solutions for heavy metal removal from water and wastewater were pointed out.

A high range of environmental protection companies must apply purification technologies for the removal and recycling of heavy metals. The technologies that have been used for heavy metal removal are chemical precipitation, coagulation-flocculation, flotation, ion-exchange and membrane filtration, and some of the new technologies such as electrodialysis, photocatalysis and hydrogel adsorption.

A literature review conducted in this thesis shows that ion exchange, adsorption, and membrane filtration are the most often studied in the treatment of heavy metals from wastewater. Ion exchange processes are widely applied to remove metals from wastewater. Adsorption with low cost adsorbents and biosorbents are used to purify low and high concentrations of heavy metals from wastewater as pointed out to be more efficient and cost-effective. Membrane filtration technology can be used with high efficiency for heavy metal ions removal.

All technologies that have been researched in this Master's thesis can be used in wastewater treatment from heavy metal ions. For evaluation of the most efficient wastewater treatment technology, some of the aspects such as the initial metal concentration, wastewater components, capital investment and cost, plant flexibility and environmental impact, have to be considered.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

Ali, H., Khan, E., Ilahi, I., 2019. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, Article ID 6730305, 14 lk.

Anirudhan T.S., Sreekumari S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), lk 1989-1998.

Abu Qdais, H., Moussa, H., 2004. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination*, 164, lk 105-110.

Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W.J., Jaafar, J., Ismail, A.F., 2018. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, lk 17-38.

Budnikov, H.C., 1998. Heavy metals in ecological monitoring of water systems. *Sorosovsky Educational Journal*, 5, lk 23-29.

Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G, Gupta, V.K, 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, lk 702-712.

Bertagnolli, C., Kleinübing, S.J., Da Silva, M.G.C., 2011. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Applied Clay Science*, 53, lk 73-79.

Barakat M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), lk 361-377.

Barakat, M.A., Sahiner, N., 2008. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. *Journal of Environmental Management*, 88(4),lk 955-961.

Bloocher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N.K., Matis, K.A., 2003. Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water Research*, 37, lk 4018-4026.

Chen, G.H., 2004. Electrochemicals technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, lk 11-41.

Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), lk 38-70.

Choi, H.J., Yu, S.W., Kim, K.H., 2016. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 4, lk 387-419.

Chou, W.-L., 2010. Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), lk 842-850.

Chang, Q., Zhang, M., Wang, J., 2009. Removal of Cu²⁺ and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), lk 621-625.

Chung, H.-K., Kim, W.-H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.-Y., Park, P.-K., 2015. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, lk 241-246.

Dayan, A. D., Paine, A. J., 2001. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Human and Experimental Toxicology*, 20(9), lk 439-451.

Duan, J., Lu, Q., Chen, R., Duan, Y., Wang, L., Gao, L., Pan, S., 2010. Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu²⁺ ion. *Carbohydrate Polymers*, 80(2), lk 436-441.

Eisler, R. 1993. Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *Contaminant Hazard Reviews Report, 26, Biological Report, 10*, 126 lk.

Fu, F., Wang, Q., 2010. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, lk 407-418.

Gupta, V.K., Tyagi I., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi R., Makhlof A.S.H., Maazinejad B., 2015. Nanoparticles as adsorbent; A positive approach for removal of noxious metal ions: a review. *Science, Technology and Development*, 34(3), lk 195-214.

Hasar, H., Cuci, Y., Obek, E., Dilekoglu, M. F., 2003. Removal of Zinc(II) by activated carbon prepared from almond husks under different conditions. *Adsorption Science and Technology*, 21(9), lk 799-808.

Hughes, C.R., Herman, S.T., Steinbicker, R.N., 1993. Metal recovery method and system for electroplating wastes. *Bethlehem Steel Corporation*, United States Patent 5192418.

Haddon, R.C., 2002. Carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35(12), lk 997.

Hankins, N. P.; Lu, N.; Hilal, N., 2006. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology*, 51, lk 48-56.

Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, lk 115-129.

Iijima, S., 1991. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 354, lk 56-58.

Jakobsen, M.R., Rasmussen, J.F., Nielsen, S., Ottosen, L.M., 2004. Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 106, lk 127-132.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S, Lo, W.-H., Sandhya Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118, lk 83-98.

Klei, H.E.; Sundstrom, D.W., 1981., Chapter 13 – Ion exchange. Wastewater treatment. *Journal of Chemical Education*, lk 58.

Kokotov, J.A., Zolotarev, P.P., Yelkin, G.E, 1986. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. *Издательство Химия (Москва)*, 280 lk.

Kyzas, G.Z. and Matis, K.A., 2018. Flotation in water and wastewater treatment. *Processes*, 6(8), 116.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2006. Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118, lk 83-98.

Lenntech, 2019. Chemical properties of lead. [WWW] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm> (14.09.2019).

Lenntech, 2019. Chemical properties of cadmium. [WWW] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm> (14.09.2019).

Lenntech, 2019. Chemical properties of arsenic. [WWW] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/as.htm> (15.09.2019).

Lenntech, 2019. Chemical properties of chromium. [WWW] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm> (15.09.2019).

Lenntech, 2019. Chemical properties of mercury. [WWW] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/hg.htm> (14.09.2019).

Lenntech, 2019. Chemical properties of zinc. [WWW] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm> (14.09.2019).

Lee, I-H. & Kuan, Y.-C., Chern, J.-M., 2007. Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38, lk 71-84.

Maung, L.M., 2018. Разработка технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов методами наночистки и ионного обмена. Диссертация. Москва, 117 lk.

Medina, B.Y., Torem, M.L., de Mesquita, L.M.S., 2005. On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol. *Minerals Engineering*, 18(2), lk 225-231.

Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M., Al-Marr, M.J., 2016. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, lk 24-41.

Mohammadi, T., Razmi, A., Sadrzadeh, M., 2004. Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electro dialysis. *Desalination*, 167, lk 379-385.

Nriagu, J., 2011. Zinc toxicity in humans. *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, 5016 lk, lk 801-807.

Polat, H., Erdogan, D., 2007. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2),lk 267-273.

Papadama, T., Xekoukoulotakis, N.P., Poullos, I., Mantzavinos, D., 2007. Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(2), lk 308-315.

Petrov, S., Nenov, V., 2004. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process. *Desalination*, 162, lk 201-209.

Prica, M., Adamovic, S., Dalmacija, B., Rajic, L., Trickovic, J., Rapajic, S., Becelic-Tomin, M., 2014. The electrocoagulation/flotation study: the removal of heavy metals from the waste fountain solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, lk 262-273.

Rad, L.R., Momeni, A., Ghazani, B.F., Irani, M., Mahmoudi, M., Noghreh, B., 2014. Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 256, lk 119-127.

Rether, A., Schuster, M., 2003. Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble N-benzoylthiourea modified PAMAM polymers. *Reactive and Functional Polymers*, 57, lk 13-21.

Singh, S.P., Ma, L.Q., Harris, W.G., 2001. Heavy metal interactions with phosphatic clay: Sorption and Desorption Behavior. *Journal of Environmental Quality*, 30(6), 1961-1968.

Sincero, A. P., Sincero, G. A., 2000. Physical-chemical treatment of water and wastewater. *IWA Publishing*, 784 lk.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J., 2012. Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia Supplementum*, 101, lk 133-164.

Tripathi, A., Ranjan, M.R., 2015. Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 6(6), 5 lk.

Tzanetakis, N., Taama, W.M., Scott, K., Jachuck, R.J.J., Slade, R.S., Varcoe, J., 2003. Comparative performance of ion exchange membrane for electrodialysis of nickel and cobalt. *Separation and Purification Technology*, 30, lk 113-127.

Trivunac, K., Stevanovic, S., 2006. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration. *Chemosphere*, 64, lk 486-491.

Tawabini, B.S., Al-Khalidi, S.F., Khaled, M.M., Atieh, M.A., 2011. Removal of arsenic from water by iron oxide nanoparticles impregnated on carbon nanotubes. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances And Environmental Engineering*, 43, lk 215-223.

Teh, C.Y., Budiman, P.M, Shak, K.P.Y., Wu, T.Y., 2016. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55, lk 4363-4399.

US EPA, 2000. Wastewater technology fact sheet chemical precipitation. *National Service Center for Environmental Publications*, EPA 832-F-00-018.

Vardhan, K.H., Kumar, P.S., Panda,R.C., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, lk 1-22 .

Vengris, T., Binkien, R., Sveikauskait, A., 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, 18(3-4), lk 183-190.

Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Chaudhary, D.S., Hung, Y.T., 2004. Physico-chemical treatment processes for water reuse. *Handbook of Environmental Engineering*, Humana Press, lk 635-676.

Wang, H.-J., Gong, W.-X., Liu, R.-P., Liu, H.-J., Qu, J.-H., 2011. Treatment of high arsenic content wastewater by a combined physical–chemical process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 379(1-3), lk 116-120.

Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H., Tang, H., 2008. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic species. *Journal of Hazardous Materials*, 152, lk 93-99.

Yuan, X.Z., Meng, Y.T., Zeng, G.M., Fang, Y.Y., Shi, J.G., 2008. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, lk 256-261.

Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., Shanks, D.E., 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Journal of Separation Science and Technology*, 25, lk 1555-1569.

Zuo, W., Zhang, G., Meng, Q., Zhang, H., 2008. Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization. *Desalination*, 222, lk 187-196.

Zwain, H.M., Vakili, M., and Dahlan, I., 2014. Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: a comprehensive review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2014, Article ID 347912, 13 lk.