

Energiatehnoloogia instituut

**GALVAANIKATÖÖSTUSEST PÄRINEV TSINK
SADEMEVEES NING SELLE EEMALDAMINE
IOONVAHETUSE JA ADSORPTSIOONIGA**

**ZINC FROM GALVANIC INDUSTRY IN PRECIPITATION
WATER AND ITS REMOVAL BY ION EXCHANGE AND
ADSORPTION**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Annemari Tatra

Üliõpilaskood 179133EACB

Juhendaja: Eneliis Kattel, teadur

Tallinn 2020

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.

“5” juuni 2020

Autor: Annemari Tatra
 / allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

“5” juuni 2020

Juhendaja: Eneliis Kattel
 / allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

“.....” juuni 2020

Kaitsmiskomisjoni esimees: Oliver Järvik
 / nimi ja allkiri /

TalTech Energiatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Annemari Tatra, 179133EACB
Õppekava, peeriala: EACB17/17, Keskkonnakaitse tehnoloogia
Juhendaja: teadur Eneliis Kattel, 6202854

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Galvaanikatööstusest pärinev tsink sademevees ja selle eemaldamine ionvahetuse ja adsorptsiooniga
(inglise keeles) Zinc from galvanic industry in precipitation water and its removal by ion exchange and adsorption

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Kirjeldada galvaanikatööstuse rolli tsingi sattumisel sademevette
2. Anda ülevaade ionvahetuse ja adsorptsiooni protsessidest ning nende kasutamisest tsingi eemaldamisel
3. Uurida valitud protsesside rakendamise võimalust tsingi eemaldamiseks reaalsest veeproovist

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine (galvaanikatööstuse mõju tsingi sisaldusele sademevees, ionvahetuse ja adsorptsiooni teooria ning näited) ning tsingi eemaldamise katsed reaalsest sademeveest ionvahetuse ja adsorptsiooniga	01.2020
2.	Töö kirjutamine: teoreetiline osa ning katsete lühiülevaade	04.2020
3.	Lõputöö viimistlemine (eesti ja inglise keelsed kokkuvõtted, vormistus)	05.2020

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "6" juuni 2020

Üliõpilane: Annemari Tatra "28" oktoober 2019
/allkiri/
Juhendaja: Eneliis Kattel "28" oktoober 2019
/allkiri/
Programmijuht: Oliver Järvik "..." 2019
/allkiri/

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Annemari Tatra (sünnikuupäev: 12.08.1997)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Galvaanikatööstusest pärinev tsink sademevees ning selle eemaldamine ionvahetuse ja adsorptsiooniga“,

mille juhendaja on Eneliis Kattel,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

Annemari Tatra (*allkirjastatud digitaalselt*)

05.06.2020

SISUKORD

SISSEJUHATUS	6
1. TSINK SADEMEVEES	7
1.1 Sademevee seire	9
2. TSINGI EEMALDAMINE ADSORPTSIOONI JA IOONVAHETUSEGA	15
2.1 Ioonvahetus.....	16
2.1.1 Põhimõte	16
2.1.2 Erinevad vaigud ja nende kasutamine tsingi eemaldamisel	18
2.1.3 Kineetika.....	23
2.1.4 Piirangud protsessi rakendamisel	27
2.2 Adsorptsioon	29
2.2.1 Põhimõte	29
2.2.2 Adsorbentide tüübid ja nende kasutamine tsingi eemaldamisel	31
2.2.3 Kineetika.....	36
2.2.4 Piirangud protsessi rakendamisel	40
3. TSINGI EEMALDAMISE VÕIMALIKKUSE UURIMINE REAALSE VEEPROOVIGA	43
3.1 Algvee parameetrid ja analüütilised meetodid.....	43
3.2 Katsete teostamine ja tulemuste ülevaade	44
KOKKUVÕTE	48
SUMMARY.....	49
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	50
LISAD	55
Lisa 1. Rocca al Mare väljalasu sadevee keskmine koostis erinevatel ajaperioodidel	
55	
Lisa 2. Seirepunktide asukohtade kaart.....	56
Lisa 3a. Pseudo-esimest järku mudel XSBLAC andmete korral.....	57
Lisa 3b. Pseudo-teist järku mudel XSBLAC andmete korral	57
Lisa 4a. Osakestevahelise difusiooni mudel XSBLAC andmete korral	58
Lisa 4b. Elovich'i kineetika mudel XSBLAC andmete korral.....	58
Lisa 5. Bangham'i kineetika mudel XSBLAC andmete korral	59
Lisa 6a. Freundlich'i isoterm tsingi eemaldamisel suhkruoorabaga	60
Lisa 6b. Langmuir'i isoterm tsingi eemaldamisel suhkruoorabaga	60

SISSEJUHATUS

Vesikeskkonna kvaliteet üle kogu maailma on pidevas halvenemises, mille peamisteks põhjustajateks on nii rahvastiku pidev kasv kui ka tööstustegevus ja linnastumine. Et puhast vett kasutamiseks pidevalt juurde ei teki, tuleb juba kasutatud vett töödelda ning seejärel ringlusesse lasta. Peamist muret tekitab vee saastumine just raskmetallidega, nagu tsink (Zn), mida põhjustavad põhiliselt suured tööstusharud (Almmani *et al.*, 2019). Kuigi tsink on olulisel kohal organismide elutegevuses, osaledes biokeemilistes protsessides, kuulub see raskmetallide hulka, mille ületarbimine toob endaga kaasa kahjuliku mõju organismidele. Nende kahjulikkus süveneb seda rohkem, mida pikaajalisem on organismi kokkupuude mingi raskmetalliga (Abdullah *et al.*, 2019).

Galvaanikatööstused on olulised mõjutajad tsingi sattumisel sademevette ning sealt edasi ka ülejäänud vesikeskkonda. Oma akumulatsioonivõime tõttu elusorganismides, on tsink ja selle ühendid eriti ohtlikud, mistõttu tuleb nende eemaldamisele vesikeskkonnast pöörata kõrgendatud tähelepanu. Puhastusprotsesse on palju uuritud, kuid tsingi eemaldamisel veest on neist enim esile tõusnud adsorptsioon, kus adsorbentidena on võimalik ära kasutada erinevaid jääkprodukte, mis on ühtlasi majanduslikult jätkusuutlik variant ning laiendab ka adsorbentidena kasutatavate materjalide valikut (Barakat, 2010).

Lisaks adsorptsioonile on üheks rohkem kasutatud leidvaks veepuhastusmeetodiksioonvahetus, mille kasutusel on saastunud veest võimalik eemaldada väga väikestes kogustes raskmetalle. Käsitleva meetodiga eemaldatakse puhastatavast proovist soovimatu elemendi ioonid ning asendatakse need teisteioonvahetist pärinevateioonidega. Kuigi tsingi eemaldamiseks veest on kõige selektiivsemaks meetodiks peetud ekstraktsiooni, on see üldiselt liiga kulukas, mistõttu sobib selleks hästi kaioonvahetus-protsess (Dąbrowski *et al.*, 2004).

Käesoleva töö eesmärgiks on kirjandusallikate ja praktiliste võrdluskatsete abil välja selgitada tsingi eemaldamise võimalikkus sademeveest adsorptsiooni jaioonvahetuse abil. Töö raames antakse ülevaade viisidest, kuidas tsink galvaanikatööstustest sademevette satub ning üritatakse välja selgitada kõrgeima efektiivsusega adsorbente jaioonvahetiteid selle äraastamiseks. Teooria baseerub tugevalt kineetikal, mis on ühtlasi ka töös välja toodud. Nimetatud meetmete uurimisel selgitatakse välja nende peamised piiravad parameetrid ning võimalused, kuidas neid minimeerides saavutada maksimaalselt kõrge efektiivsusega tsingi eemaldamine sademeveest.

1. TSINK SADEMEVEES

Raskmetallide oht elusorganismidele seisneb nende akumulatsioonides juba väikeste kontsentratsioonide juures, põhjustades mitmesuguseid raskeloomulisi haigusi ja tüsistusi, näiteks vähkkasvajad, neerupuudulikkus ja närvisüsteemi kahjustused. Antud metallidel on omadus end siduda organismis olevate nukleiinhapete ja valkude külge, häirides seeläbi nende bioloogilisi funktsioone. Tihtipeale on raskmetallid patogeensete omadustega ning võivad endaga kaasa tuua drastilisi muutusi närvisüsteemis. (Almmani *et al.*, 2019). Tsingi liigsel sattumisel elusorganismi, kaasnevad sellega tagajärjed, nagu tugev janu, krampid, tuju langus ja depressioon, letargia, ataksia ja mitmesugused teised neuroloogilised sümptomid, mistõttu tuleb pidevalt jälgida, et raskmetallide kontsentratsioonid veekogudes jääksid alla lubatud piirmäära (Kurniawan *et al.*, 2006).

Maksimaalsed heitvee standardid tsingi keskkonda juhtimiseks erinevad riigiti, näiteks on Ameerika Ühendriikide Keskkonnakaitseagentuuri (*United States Environmental Protection Agency*) kohaselt määratud koguseks 0,05 mg/l, Hong Kongis 0,05-2,0 mg/l ning Tais 0,25 mg/l (Kurniawan *et al.*, 2006). Eestis on tsingi maksimaalseks piirväärtuseks, mida tohib veekogusse või pinnasesse heit- või sademeveega juhtida, 50 µg/l ehk 0,05 mg/l. Kusjuures piirväärtus on väljendatud uuritava veeproovi üldmahus kogukontsentratsioonina (Vabariigi Valitsuse ..., 2016). Vesikeskkonna spetsiifilise saasteainena on tsingi ja selle ühendite piirväärtuseks määratud pinnavees 10 µg/l (Prioriteetsete ainete ..., 2015).

Tsingi kõrge kontsentratsioon vesikeskkonnas on sageli tulenev just galvaanikatööstustest pärinevast sademe- ja reoveest. Peamisteks organisme ohustavateks metallideks, mis antud tööstusest keskkonda jõuavad, peetakse tsinki (Zn), niklit (Ni), kroomi (Cr), vaske (Cu) ja kaadmiumi (Cd), millest enim fütotoksilisemateks loetakse kaadmiumi ja niklit (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2003).

Galvaanika- ja metalli pinnatööstustega tegelevate ettevõtete peamised raskmetalle vette ja pinnasesse suunavad tegevused on elektro-sadestamine, anodeerimine, galvaniseerimine, trükkplaatide tootmine ja metallplaatide söövitamine. Suur kogus tsinki satub vette ka galvaanikatööstuses kasutatavate suurte mahutite pesemisel (Parmar ja Thakur, 2013).

Eelpool nimetatud võimalustele tsingi vette sattumiseks lisanduvad veel tselluloospaberi valmistamise jäätmepõletused ning viskooskiudude tootmine. Täiendavalt veel mitmesuguste terasdetailide töötlemine ja tootmine. Tsink hakkab vähesel kogusel

hüdrolüüsuma pH väärtustel alla 7 ning erinevaid ühendeid moodustama pH väärtustel üle 7. Tsink esineb looduses väga mitmetes ühendites, nagu silikaadid, sulfiidid, karbonaadid ja oksiidid (Mohan ja Singh, 2002). Tsinki sisaldavaid vedelaid ja tahkeid jäätmeid klassifitseeritakse üliohtlikeks jäätmeteks selle biolagunematuse ja ägeda toksilisuse tõttu ning ühtlasi loetakse seda ka oluliseks põhja- ja pinnavee saasteaineks (Alyüz ja Veli, 2009). Tsink on väga kergelt reageeriv metall, mistõttu reageerib see kiirelt lahjendatud hapetega, mille tulemusena vabaneb vesinik. Tsink on tavatemperatuuridel kristalne ja habras sinakasvalge metall ning kuumutamisel üle 110 °C muutub see elastseks (Parmar ja Thakur, 2013).

Kuigi kokkupuude tsingiga suurtes kogustes on kahjulik, on see väiksemates kontsentratsioonides inimorganismi elutegevuseks vajalik ning esineb tavapäraselt ka looduslikus vees, kus see veemolekulidega aga ei reageeri. Ohtlikuks muutub nimetatud element siis, kui see hakkab moodustama mitmesuguseid ühendeid. Looduslikus vees moodustab tsingi ioon hüdroksiidioonidega tsinkhüdroksiidi $Zn(OH)_2$ (võrrand 1) (Lenntech 2020):



Kuigi tsink veega otseselt ei reageeri, on selle lahustuvus siiski sõltuvuses vee omadustest. Vee happesuse kasvuga tõuseb ka tsingi lahustuvus, neutraalsusega vastupidiselt langeb. Lahustuvus sõltub moodustunud tsingiühenditest, näiteks on ZnO lahustuvusega 580 g/l ning $ZnCl_2$ lahustuvusega 4320 g/l (Lenntech, 2020).

Tsingi pinnavette jõudmine toimub suures osas tööstuste kaudu, mis kasutavad ära selle omadust hoida ära metalli korrodeerumist. Samaaegselt metalli roostetamist ära hoides kandub see aga veega kokkupuutel pinnasesse. Põhilised galvaniseerimist vajavad tooted, läbi mille suurtes kogustes (vahemikus 1000 kuni 15 000 $\mu\text{g/l}$) tsinki keskkonda satub, on sademeveetorud, katused ja traataiad. Näiteks eraldub galvaniseeritud katusekattest keskkonda tsinki vahemikus 400-500 $\mu\text{g/l}$ ning galvaniseerimata katusekattest vaid 50 $\mu\text{g/l}$. Oluline tegur tsingi edasisel liikumisel veekogudesse ja põhjavette on pinnas. Galvaniseeritud toote paiknemine taimestikuga pinnasel vähendab oluliselt tsingi edasist levimist keskkonda, sest enamus tsingist akumulereub taimestikus. Sillutatud pinnas aga soodustab selle laialdasemat levikut. Vihmaveega kokkupuutel lahustub tsink vette ning kinnitub ka pinnaseosakeste külge, kust on seda hiljem juba palju keerulisem eemaldada. Niisamuti satub galvaanikatööstustest tsinki õhku, kust see lume ja vihmaveega uuesti pinnavette

juhatakse. Siinkohal mõjutabki pinnas seda, kas tsink jõuab ka põhjavette või seotakse see pinnaseosakestega, kuhu see pidama jääb (Golding, 2008).

Nii sademe- kui ka loodusliku vee koostis üldiselt sõltub tugevalt seda ümbritsevast keskkonnast. Pinnavesi puutub kokku erinevate gaasidega, mis vees lahustuvad. Gaaside lahustumist omakorda mõjutavad temperatuur, vees olevad soolad ja rõhk. Sademevees lahustuvad hapnik, lämmastik- ja süsinikoksiid, ammoniumsoolad. Tööstuslikus piirkonnas lisanduvad sellele veel tolm, väävel, bakterid, mitmesugused põlemisproduktid (Divnayaroz, 2020).

1.1 Sademevee seire

Tööstusrajatistel on kohustus viia läbi nende territooriumil analüüse, mis mõõdaksid pH-d, tsingi, õlide ja muude määrete koguseid. Tööstuste territooriumitelt ärajuhitava sademevee tsingi kontsentratsioon on praktiliselt alati märgatavalt suurem kui linnade sademete äravooludes. Näiteks, tsingi kontsentratsiooni mediaaniks kogu Ameerika Ühendriikide sademevee äravoolus saadi 129 µg/l, mis on oluliselt madalam kui tööstuspiirkondades mõõdetavad kontsentratsioonid. Sellele võrdluseks tuues ulatuvad metallimaakide töötlemisega tegelevate tööstuste tsingi kontsentratsioonid sademevees väärtuseni kuni 830 µg/l. Eelnevalt nimetatud traataedadele, katustele ja sademeveetorudele tõstavad tööstuspiirkonna territooriumite tsingi sisaldust sillutatud platsid, parklad, kaubalaadimise kohad. Loetletud kohtade kõrge tsingi kontsentratsioon tuleneb sõidukitest eralduvast mootoriõlist, rehviosakestest ja hüdraulilistest vedelikest. Mingil määral avaldavad mõju ka ilmastikuolud, sest kuiva ilmaga satub rohkem tsingiosakesi õhku, mis hiljem uuesti sademetega pinnasesse kogunevad (Golding, 2006).

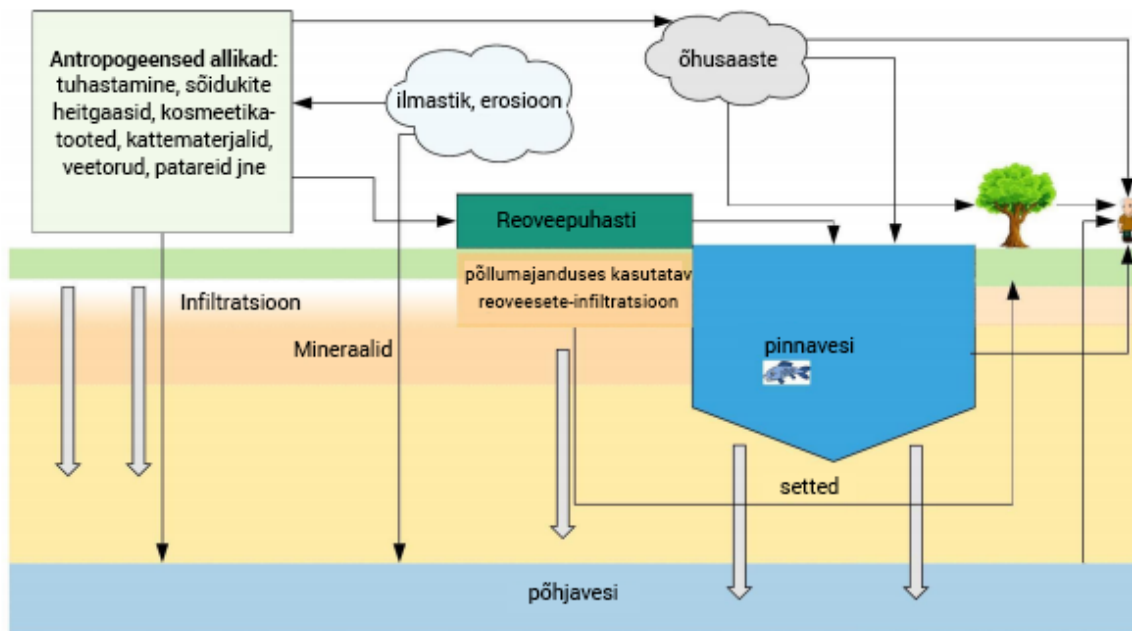
Tööstusliku sademe- ja pinnaveses sisalduvate metallide kontsentratsioonide testimisele tuleb suurt tähelepanu pöörata seetõttu, et sageli ladustatakse taolistes kohtades väliplatsidele galvaniseeritud materjale ja tooteid. Saju korral kanduvad metalliosakesed materjalidelt aga tööstuse pinnasesse. Eriti ohtlikuks muudab taolise nähtuse näiteks ehitusplatsidel olev lahtine pinnas, millele metalliosakesed kinnituvad ja mida edasi veekogudesse kantakse (USEPA, 2020).

Sademevee proovi võtmiseks galvaanikatööstuse territooriumilt on teatud piirangud, mida järgida. Sademevee proovi võtmine tuleb teostada ajal, mil sademeid on sellises koguses, et väljalaskeavasse jõuaks piisavalt vett. Veeproovi analüüsi tulemused sõltuvad nii sademete kogusest kui ka saju pikkusest ja intensiivsusest. Samuti

mängib rolli territooriumi pinnase läbilaskvus ehk kui palju sademevett territooriumi pinnasest kaugemale liigub. Lisaks mõjutab proovi parameetreid intervall, kui tihti sajuhood tekivad. Äravoolu territooriumi pinnaselt soodustab kas väga kuiv või väga küllastunud pinnas. Üldiselt järgitakse põhimõtet, et proov võetakse mitte vähem kui 72 tundi pärast eelmist sademetehoogu, kui just tegemist pole piirkonnaga, kus mitu sademetehoogu 72 tunni jooksul on tavaline nähtus. Kuna testitavatel ainetel on erinevad säilitamisajad ja -tingimused, siis tsinki, mille kogus proovis jääb 0,04-0,26 mg/l vahele, on võimalik säilitada kuni kuus kuud pH väärtusel <2 lämmastikhape lahuses (USEPA, 2009).

Kui tegu on sademeveega, mida juhitakse suublasse, peavad vähemalt biokeemilisele hapnikutarbele, nafta- ja heljumisaadustele olema loaga määratud piirmäärad. Ülejäänud eelnevalt välja toodud saastavatele parameetritele kehtestatakse piirmäärad sõltuvalt sellest, milliseks kujuneb riskihinnang ning kust on vaadeldav sademevesi pärit. Kusjuures heljumisisaldus peaks siinkohal olema 40 mg/l ja naftasaaduste kogus 5 mg/l (Nõuded reovee ..., 2019).

Galvaanikatööstus Eestis otseselt raskmetallireostust ei tekita, kuid sellest valdkonnast tulenevad raskmetallide kõrgemad kontsentratsioonid keskkonnas on seotud just sademetega. Kuigi tänapäeval loodud tehnoloogiad on vee puhastamisel efektiivsed, on nende piiranguteks vee kogused. Väga suurtes mahtudes sademevee korral võib osade veepuhastusprotsesside rakendamine osutada majanduslikult kulukaks. Seetõttu tuleks keskenduda pigem vihmavette sattuvate metallide koguste vähendamisele. Raskmetallide sattumise teekond keskkonda on esitatud Joonisel 1, kust selgub, et raskmetallid, sealhulgas tsink, levivad osaliselt atmosfääri põlemisprotsessidega, nagu seda on mootorsõidukite heitgaasid. Atmosfääris need aga levivad kiirelt ja drastiliselt. Sademetega liiguvad need uuesti hüdroloogilisse tsüklisse, kus ligikaudu 5% pinnavees olevast metalli kogusest pärineb atmosfäärist tulenevast saastest. Samuti soodustavad tsiingi jõudmist pinnavette mulla pH alanemine ja happevihmad, mis intensiivistavad leostumist kividest (Lember *et al.*, 2018).



Joonis 1. Raskmetallide keskkonda sattumise viisid (modifitseeritud, Lember *et al.*, 2018)

On täheldatud, et tsingi leostumine terasplekilt on seda suurem, mida uuem on galvaniseeritud toode. Galvaniseeritud toodete esmakordsel kokkupuutel vihmaveega eraldub neilt kõige enam tsinki. Aastaga võib tsingi eritatavus tootelt väheneda ligikaudu 50%. Nagu eelpool mainitud, avaldab elemendi keskkonda sattumisele mõju ka vihmavee happelisus. Suurenenud niiskuse tõttu atmosfääris, kiireneb lämmastik- ja väävelhapete moodustumine atmosfääris toimuva lämmastik- ja vääveloksiidide oksüdeerumise tõttu. Lisaks happelisusele mängivad rolli ka sademete intensiivsus ja sagedus. Lisaks hakkavad sooja kuiva ilmaga moodustuma tsinksoolad. Need on suure lahustuvusega ning taoliste ühendite hulka kuuluvad näiteks $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ (Veleva *et al.*, 2010).

Sademevee hindamisel kasutatakse mitut meetodit, millest esimeseks visuaalne hindamine ja alles seejärel proovide laboratoorne analüüs. Visuaalse hindamise tulemusel omandatakse kvalitatiivne ja laboratoorse analüüsiga kvantitatiivne informatsioon. Visuaalse hindamisega analüüsitakse proovi lõhna, värvust, läbipaistvust, vahutavust, tahkete osakeste kogust ja õli kihti. Laboratoorsel analüüsil võrreldakse vees olevate ainete kontsentratsioone kehtestatud piirmääradega. Kusjuures sademevee proovi võtmine tuleb teostada piirkonnast, kuhu suubub otsene sademevesi ettevõtte tööstuslikust osast, kus hoitakse materjale ja viiakse läbi tööstuslikke protsesse. Kui ettevõttel esineb mitu sademevee ära juhtimise kohta, tuleks neist kõigist eraldi proove koguda (USEPA, 2009). Peamise eesmärgina tuleb raskmetallide looduskeskkonda sattumise vältimiseks eelistada varianti, millega on võimalik sademeveest vabaneda juba selle tekkekohas. Eelkõige proovitakse sellest

vabaneda mitmesuguste maastikukujunduste kaudu ning üritatakse vältida edasist reostumist. Sademevee koostis, mis suublasse juhatakse, peab kooskõlastuma kompleks- või veeloaga kehtestatud heitkogustele (Veeseadus, 2019).

Kakum (2005) poolt läbiviidud sademevee seire teostati sademevee kvaliteedi uurimiseks viies Tallinnas paiknevas punktis: Russalka, Rocca al Mare, Ülemiste polder, Saare tee ja Lauluväljaku kollektorite suudmed. Käsitletava uurimustöö käigus keskenduti Rocca al Mare sademevee väljalasule, sest antud kohta juhatakse ka tehaste sademevesi. Järgnevalt on esitatud peamised parameetrid, mida sademevee seirel mõõdetakse ning kuidas välistingimused neid mõjutavad.

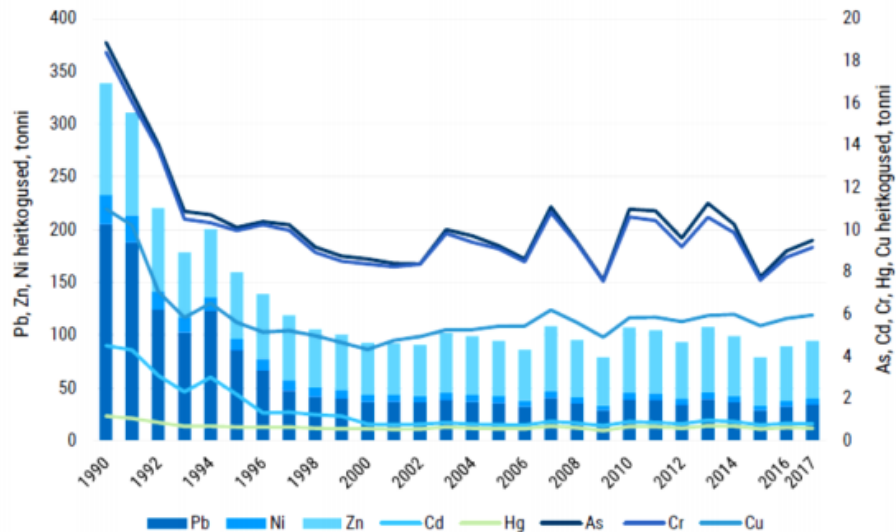
Sademevee proovid võeti punktproovidena ning analüüsi rahvusvaheliselt tunnustatud meetoditega. Ebpüsivad näitajad (vee temperatuur, pH, lahustunud hapnik, elektrijuhtivus) määrati koheselt proovivõtu koha peal kaasaskantavate mõõteriistade abil. Seirest selgus, et 2004. aastal Rocca al Mare sademeveest võetud proovis on elektrijuhtivus üsna kõrge (156 mS/m), mis tuleneb libeduse vastu kasutatud soolade kandumisest sademevette. Kõigil aastatel võetud proovides oli käsitletav vesi ka hall ja hägune. Samuti oli seal võrreldes teiste proovivõtu kohtadega konstantselt üsna palju hõljumit (Kakum, 2005).

Vabariigi Valitsus on kehtestanud piirväärtused kahele peamisele üldnäitajale, milleks on hõljum (40 mg/l) ja naftasaadused (5 mg/l). Võttes arvesse antud piiranguid, olid Rocca al Mare seirepunktis väärtused lubatud määrast suuremad 81-l korral (236 teostatud 236 testist). Lisas 1 on esitatud mitmete Rocca al Mare väljalasu parameetrite väärtused aastatel 1986-2005. Tulemused on esitatud viie aasta perioodide kaupa vähendamaks juhuslikkuse mõju keskmistele väärtustele. Reovee sissejuhtimisest väljalaskesse on aastate vältel tõusnud aga 7-päevase biokeemilise hapnikutarve (BHT₇) väärtus, mis on omakorda tõstnud hõljumi koguseid. Tsingi sisaldust pole suudetud sadevees aga täielikult vähendada ning võrreldes teiste proovivõtukohtadega on seal ka kõrgem tsingi sisaldus - 30 µg/l perioodil 2001-2005 (Kakum, 2005).

Kokkuvõtvalt selgus Kakum (2005) poolt teostatud sademevee seires, et merevee üheks suurimaks reostajaks Tallinnas on Rocca al Mare sadevee väljalask, kuhu juhatakse mitmetest tehastest ja katlamajadest suubuv sademevesi. Aastatel 2000-2005 sattus Rocca al Mare väljalasust merre ühtlasi ka kõige rohkem tsinki (34,9 kg/a). Võrdluseks mõnedes teistes punktides olid tsingi aastased kontsentratsioonid sadevees: Saare tee - 3,7 kg/a, Russalka - 0 kg/a.

Aastatel 2015-2017 läbiviidud seirel olid mõõtepaikadeks: Saare kollektor, Lauluväljaku kollektor, Russalka kollektor, Ülemiste poldri väljavool pumpla juures, Mustjõe oja lävend, Rocca al Mare kollektor ja Kauge-Kraavi kollektor. Nimetatud mõõtepaikade asukohtade kaart on toodud Lisas 2. Seireandmed näitasid, et metallisisaldus Rocca al Mare sademevees oli endiselt üks kõrgemaid. Nii tsingi (25 µg/l), nikli (4,8 µg/l) kui ka vase sisaldused (2,3 µg/l) olid kõrgemad kui teistes nimetatud mõõtepunktides. Antud seire käigus seati vastavusse kvantitatiivsete ja kvalitatiivsete andmete statistiliseks analüüsiks sademevee mõõdetud parameetrid ning kasutati nende võrdluseks Pearsoni korrelatsioonikoefitsienti. Taolise meetodi kasutusel saadi parameetrite sõltuvused, mille abil sai sademevett hinnata. Rocca al Mare sademevee kohta esitati järgnevad järeldused: vee lämmastiku ja BHT väärtus suureneb sademevee aluselise suurenedes, naftasaaduste hulk vees suureneb vooluhulga suurenedes, nii hõljumi kui ka lahustunud hapniku kogus sademevees väheneb kui elektrijuhtivus suureneb, fosfori, lämmastiku ja hõljumi sisalduse suurenemisel kasvab ka BHT väärtus, ammoniumi sisalduse suurenemine vees viitab ka *E.coli* bakteri kasvule, mis omakorda suurendab fosfori ja lämmastiku kogust sademevees. Seega on Rocca al Mare sademevee kollektor endiselt kõige reostunum ning ajaga on selle vee kvaliteedi näitajad veel halvenenud (ELLE OÜ, 2017).

Eesti kehtestatud tsingi piirmäär pinnavees on 10 µg/l. Tsingi kontsentratsioon Eesti sademevetes on aga tihti peale kõrgem. Soodsates tingimustes jäävad need suurel määral pinnasesse ning kanduvad ka sügavamatesse kihtidesse. Eestis jõuab suur kogus raskmetalle keskkonda, sh sademe- ja pinnavette, just läbi energeetikasektori, millest keskse osa moodustavad põlevkivil töötavad soojuselektrijaamad. Üldiselt on tsingi kogus küll alates 1990. aastast alanenud, nagu on näidatud Joonisel 2, kuid alates 2000. aastast enamjaolt samal tasemel püsinud (Maves OÜ, 2019).



Joonis 2. Raskmetallide heitkogused Eestis aastatel 1990-2017 (Maves OÜ, 2019)

Peamine tsingi kogus jõuab pinnavette Kirde-Eesti tööstuspiirkondadest, kus ületatakse kehtestatud piirväärtust suurtes kogustes. Tavaliselt jääb antud piirkonnas tsingi kontsentratsioon pinnase huumuskihis 36-99 mg/kg piiridesse, kuid suurima väärtusena on mõõdetud ka 745 mg/kg (Maves OÜ, 2019).

2. TSINGI EEMALDAMINE ADSORPTSIOONI JA IOONVAHETUSEGA

Raskmetallide eemaldamisel veest kasutatakse mitmesuguseid füüsikalisi-keemilisi meetodeid, millest peamisteks on kujunenud ekstraheerimine, keemiline sadestamine, membraanfiltratsioon ning ionvahetusmeetodid. Välja toodud protsessid vajavad aga pidevat arendamist, sest antud meetodite puuduste hulka kuuluvad näiteks kõrge maksumus, mittetäielik töötlemisprotsess, tahkete kõrvalproduktide ja jäätmete teke ning nende rakendatavuse sobilikkus vaid väikeste veehulkade jaoks (Almmani *et al.*, 2019). Galvaanikatööstusest pärinevaid raskmetalle sisaldavate vete puhastamiseks on palju erinevaid võimalusi. Nendeks on näiteks ekstraheerimine, keemiline sadestamine, redutseerimine, oksüdeerimine, elektrolüütiline ekstraheerimine, elektrodialüüs, aurustumine, pöördosmoos, sadestamine, erinevad filtratsioonid, flokulatsioon (Mohan ja Singh, 2002).

Üks võimalus raskmetallide, sealhulgas ka tsingi, eemaldamisel veest, on adsorptsioon, kus puhastatav vesi viiakse kontakti tahke aine ehk adsorbendiga, millel on omadus mingit teatud ainet enda pinnale koondada. Kirjeldatud tahkete ainete juures on eriti tähtis nende eripind, saavutamaks maksimaalset efektiivsust soovimatu komponendi eraldamisel. Antud adsorbentide ehitust iseloomustab suur poorsus, mis saavutatakse lenduvate ainete eemaldamisel. Sinna hulka kuuluvad aktiivsüsi, silikageel, aktiveeritud alumiiniumoksiid ning molekulaarsõelad. Viimased valmistatakse veeauru väljutamisel tahkest aineest, aktiivsüsi aga süsiniku osalisel aurutamisel või põletamisel. Silikageeli tehakse koaguleeritud ränihapest, molekulaarsõelad aga hüdraatunud alumiinium silikaatkristallidest, millest omakorda tekivad poorsed kristallstruktuurid. Adsorptsiooni ja ionvahetusmeetodeid vaadeldakse tihtipeale koos, kuna neil esineb palju sarnaseid jooni nii seadmete ehituse kui ka töötüklite poolest (Couper *et al.*, 2005).

Ionvahetus on üks tähtsamaid ja enim kasutatust leidev protsess veepuhastusel. Selle abil teostatakse nii keemilist taastamist, deionisatsiooni kui ka demineralisatsiooni. Nii rakendatakse seda mitmes valdkonnas nagu keemia, biokeemia, meditsiin, tootmine ja veepuhastus. Käsitletava protsessi põhimõtte kohaselt vahetatakse soovimatud ioonid töödeldavast veest ionvahetis paiknevate ionide vastu. Antud protsessil kasutatakse nii sünteetilisest kui ka looduslikust materjalist valmistatud ionvaheteid. Kuna aga ionvahetusprotsessist tekkiva vee taaskäitlemine on tekitanud palju probleeme, utiliseeritakse looduslikke ionvaheteid kui ühekordselt kasutatavaid (Wachinski ja Etzel, 1997).

2.1 Ioonvahetus

2.1.1 Põhimõte

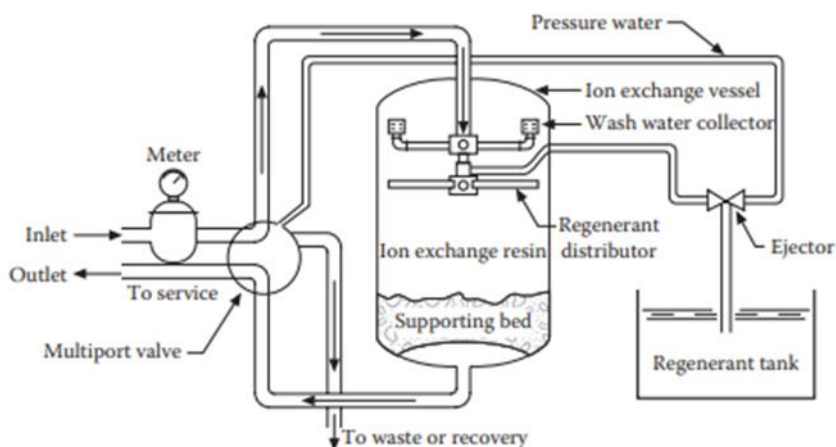
Ioonvahetus on veepuhastuses üks laialdasemalt kasutatud meetodeid, mille põhimõtteks on vedelfaasis lahustunud ioonid enda külge siduda ja need seeläbi tahkesse faasi viia. Eriti tõhusaks on see osutunud just väikeste vee koguste puhul. Seda peetakse ka majanduslikult soodsaks variandiks, kuna rakendatakse üsna odavaid materjale ning ka tööprotsessid on lihtsad (IWA Publishing, 2020). Lisaks on metalli jääkide kõrvaldamise kulud madalad ning seadmete ja tööprotsesside lihtsus võimaldab neid kasutada ka mobiilselt/vajadusel teisaldada vms. Tihti kasutatakse seda anorgaanilisest heitveest väärtuslike raskmetallide kättesaamiseks küllastunud ioonvahetusvaigu kontakti viimisel reagentidega (Kurniawan *et al.*, 2006).

Ioonvahetuse põhimõte on eemaldada sihtmetailioonide rühm, mis võib olla nii toksiline kui ka väärtuslik, vahetades antud rühm teiste ioonvahetusvaigus olevate ioonide vastu. Eemaldatav ioonide rühm seotakse ioonvahetusvaiguga. Seega viiakse töödeldavas vees olev sihtioonide rühm vedelfaasist tahkesse faasi. Töödeldavasse vette juhitakse aga sama laenguga ja koguses ioone, nagu sellest ioonvahetusvaigu abil eemaldati (IWA Publishing, 2020). Ioonvahetuse läbiviimiseks peab töödeldav lahus olema elektrolüütiline. Vaik vahetab keemiliselt ekvivalentses koguses ioone võrreldes töödeldava veega, kuid ühtegi struktuurimuutust antud protsessi käigus ioonvahetusvaigus ei toimu (Kurniawan *et al.*, 2006). Deioniseerimine võib olla täielik või selektiivne teatud aine suhtes, mis tähendab, et saab eemaldada kas kõik ioonid või separeerida ühe aine ioonid teise aine omadest. Valik antud võimaluste vahel sooritatakse vastavalt eesmärgile, kui suures ulatuses soovitakse puhastust teostada ning mis on lahuse koostis (Dağbrowski *et al.*, 2004).

Ioonvahetus on majanduslikult kasulik ka vaikude regenereritavuse tõttu. See eeldab ioonvahetuse käigus kasutatava materjali taaskasutust pärast ioonvahetuse läbiviimist. Taolise protseduuri käigus eemaldatakse regenererimislahuse abil ioonvahetusvaiku kogunenud sihtioonid need uuesti vedelfaasi viies ja uue lahusega eemaldades - nii taastatakse vaigu ioonvahetusvõime (IWA Publishing, 2020). Vaiku regenereritakse, kuni kõik ioonvahetusvaigus olevad ioonid on asendunud sihtioonidega, mille järel viiakse see kontakti võimalikult kõrge soovitud ioonide kontsentratsiooniga. Näiteks asendatakse eelnevalt kaotatud vesinikioonid mingi tugeva happe ioonidega, nagu SO_3H , SO_4^{2-} , Cl^- Tugeva kationvaheti alla kuuluvad näiteks polüstüreen sulfonaadist või sulfoonitud fenoolvaigud. Vastupidiselt nõrkadeks kationvahetiteks kvalifitseeruvad polüstüreen aminodiatsetaat, polüstüreen fosfaat,

mitmesugused tseoliidid ja tselluloosist valmistatud ionvahetusvaigud. Tugeva anioonvaheti hulka kuuluvad tugevaid aktiivseid rühmi sisaldavad vaigud, nagu polüstüreeni baasil toodetud trimetüül-bensüül-ammoonium vaigud, trimetüül-hüdroksüetüül, tselluloosi baasil valminud etüül-trimetüül-ammoonium ja trietüül-hüdroksüpropüül ammoonium vaigud. Nõrkadeks anioonvahetiteks kvalifitseeruvad nõrku aktiivseid gruppe omavad vaigud, nagu aminopolüstüreenist, tselluloosil põhinevad aminoetüülist ja dietüül-aminoetüülist valmistatud ionvahetusvaigud. Regeneereerida ei tule mitte ainult vaiku, vaid ka regeneereerimislahust. Harilikult viiakse ionvahetusprotsessi läbi küllastumise ja regeneereerimise vaheldumisega, samas on võimalus meetodit läbi viia ka pideval voogude vastuvoolu liikumisel, millest vaid üksikud katsed on osutunud majanduslikult soodsateks (Couper *et al.*, 2005).

Ionvahetusvaigu regeneereerimine koosneb mitmest astmest. Antud protsessi kirjeldav skeem on toodud Joonisel 3. Esmalt toimub pesemine, mille käigus eemaldatakse lahustumatuid jäägid, mis ionvahetusega kogunenud on. Sinna alla kuuluvad näiteks muda ja raud (Wachinski ja Etzel, 1997). Ionvahetusvaigu pesemine on kriitilise tähtsusega vaigu edaspidisele ühtlasele toimivusele. Vesi juhitakse läbi ionvahetusvaigu kolonni põhjast pinna poole. Taoline protseduur aitab kergemini jääke eemaldada ning paigutab samas ümber ka ionvahetusvaigu osakesi, läbi mille eemaldatakse õhutasid (Purolite, 2020).



Joonis 3. Ionvahetusseadme põhimõtteline skeem (Wachinski ja Etzel, 1997)

Regeneereerimist on võimalik läbi viia nii üles- kui ka allavoolu. Tugevalt happelise vaigu korral vahetatakse vaigus olevad ioonid vesinikioonide vastu, samas kui tugevalt aluselise vaigu korral regeneereeritakse seda naatriumhüdroksiidiga. Tulemuseks on hüdroksüülionide viimine vaiku. Pärast regeneereerimist toimub ionvahetusvaigu

loputus, mis on harilikult allavoolu. Protsessi eesmärgiks on eemaldada kogu eelnevast sammust üle jäänud regenererimiskemikaal (Wachinski ja Etzel, 1997).

2.1.2 Erinevad vaigud ja nende kasutamine tsingi eemaldamisel

Ioonvahetusvaigud peavad olema vees lahustumatud tahked materjalid. Vastavalt vaigule võivad need adsorbeerida kas positiivselt (katioone) või negatiivselt laetud ioone (anioone). Selle järgi jaotatakse vaigud ka anioon- või kationvahetiteks (IWA Publishing, 2020). Ioonvahetuseks kasutatavad materjalid on kõige tihedamini sünteetilised orgaanilised ioonvahetusvaigud (Barakat, 2010). Kõige tõhusam on ioonvahetus, kui seda kasutatakse puhastatava vee puhul, mille eemaldatava metalli kontsentratsioon ei ületa 10 mg/l. Efektivseima tulemuse saamiseks viiakse protsessi läbi happelises keskkonnas; see tähendab, et pH väärtus peaks jääma 2 kuni 6 vahele (Kurniawan *et al.*, 2006).

Ioonvahetuses on võimalik kasutada nii looduslikke kui ka sünteetilisi ioonvahetusvaikusid. Sünteetiliste materjalide kasutamine ioonvahetusvaiguna on aga efektiivsem (Tabel 1). Ioonvahetusvaikude võrdlusel selgub, et Zn-i eemaldamisel sünteetilise tseoliidiga on vaigu sorptsioonivõime ligikaudu 10 korda tugevam. Taolise tulemuse põhjuseks võib pidada vesinikiooni vahetusvõimet ja hüdratsioonikihi kationide tugevust. Üks põhilisi sünteetilisi ioonvahetusvaike on Amberlite IR-120 - antud vaiguga (H⁺ vahetusvõimega) eemaldati tsink algkontsentratsiooniga 5,43 mg/l galvaanilise pindamise reoveest täielikult. Käsitletav ioonvahetusvaik on oma omadustelt sarnane sulfoonhappele ning on tugevalt happeline (Kurniawan *et al.*, 2006).

Tabel 1. Tsingi eemaldamine sünteetiliste ja looduslike ioonvahetitega (Kurniawan *et al.*, 2006)

	Sünteetiline ioonvaheti	Sünteetiline ioonvaheti	Looduslik ioonvaheti
Ühend	Zn (II)	Zn (II)	Zn (II)
Ioonvaheti	Amberlite IR-120	NaP1	Klinoptiloliit
Ioonvaheti olemus	Tugevalt happeline vaik sulfoonhappe funktsionaalsusega	Nõrgalt happeline ioonvaheti	Nõrgalt happeline ioonvaheti
Kogus (g/l)	-	2,5	10

Tabel 1. Tsingi eemaldamine sünteetiliste ja looduslike ionvahetitega (Kurniawan *et al.*, 2006)
(jätk)

Metalli alkkontsentratsioon (mg/l)	5,43	100	100
Adsorptsioonivõime (mg/g)	-	32,63	3,47
Efektiivsus (%)	100	100	90

- andmed puuduvad

Enamus looduslike ionvahetusvaikusid on kristalsed alumiiniumsilikaadid, nagu hüdroksüülapatiit ja apatiit. Nimetatud materjalid on anioonsed vaigud. Katioonvahetusega kristalsete alumiiniumsilikaatide hulka kuuluvad tseoliidid, natroliit ja heulandiit. Looduslike ionvahetite alla kuuluvad ka söed, mida kasutatakse katioonvahetusvaikudena nende nõrgalt happeliste rühmade tõttu. Nende negatiivseteks omadusteks on aga lagunemine leelistega kokkupuutel ja tugev paisumine, mistõttu on neid vajalik enne kasutamist stabiliseerida. Paljusid looduslike materjale saab keemiliselt töödeldes ionvahetusvaikudeks muuta. Taolist protsessi on võimalik teostada materjali puhul, mis omab ionogeenset rühma, selle ristsildamisel ainetega, nagu formaldehüüd. Tsingi eemaldamiseks vetest on efektiivseks materjaliks näiteks savimineraal vermikuliit, mis ehituslikult koosneb kahest alumiiniumsilikaatidest tetraeedri kihist ning tsentraalsest trioktaeedri kihist (Wachinski ja Etzel, 1997).

Looduslike adsorbentidena kasutatavad tseoliidid on ehituselt kolmemõõtmelised tetraeedrid. Taolise struktuuri moodustavad (Si, Al)O₄ rühmad, mis on seotud hapniku molekulidega. Seeläbi moodustatakse kanalid, kus katioonid ja veemolekulid on tasakaaluks isomorfsel asendamisel tekkinud negatiivsele laengule. Tseoliitidel on mitmeid kasutusalasid nende suure eripinna, sorbendiomaduste ja pooride tõttu. Nende eelis ionvahetusvaikude ees on efektiivsem ioonselektiivsus ja soodsam maksumus. Üldiselt osutuvad veepuhastusel efektiivsemaks sünteetilised tseoliidid (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2003).

Álvarez-Ayuso *et al.* (2003) poolt läbiviidud katsetest, kus Zn alkkontsentratsioon lahuses oli 100 mg/l, selgus, et võttes sama koguse (10 mg/l) looduslikku tseoliiti (klinoptiloliit) ja sünteetilist tseoliiti (NaP1), läks esimesega oluliselt kauem aega tasakaalu saavutamiseks. Loodusliku tseoliidiga saavutati tasakaal 1 tunniga, kuid sünteetilisega sisuliselt koheselt tseoliidi ja lahuse kokkupuutel. Sorptsiooni käigus saavutatav tasakaal on sõltuv töödeldava proovi metalli kontsentratsioonist, mitte

metalli olemusest. Sorptsiooni isotermi uurimisel oli kasutatava loodusliku tseoliidi kogus neli korda suurem kui sünteetilisel ning pH tšingi jaoks oli 6. Kuna tseoliidi happelisus mängib olulist rolli sadestumisel, toimub metallhüdrosiidide sadestumine palju suurema tõenäosusega just sünteetilise tseoliidi kasutamisel. pH mõju uurimisel kasutati Zn puhul 2,5 g/l sünteetilist tseoliiti ning pH väärtuste vahemikku 3-6. Katses järeldus, et sorptsioon on sõltuvuses pH-st, sest pH langemisel vähenes ka sorptsioon (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2003).

Tseoliidid neutraliseerivad lahuseid katioonide vahetamisega vesinikioonide vastu. Konkureerivad vesinikioonide vahetust seostatakse ka metallide madalama sadestumisega happelises keskkonnas. Ioontugevuse mõju hindamisel kasutati elektrolüüdina $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kuna katses oli lahuses ka konkureeriv kahevalentne kation $\text{Ca}(\text{II})$, vähenes sorptsioon, samal ajal kui elektrolüüdi kontsentratsiooni suurendati. Suurima ioontugevuse juures ($[\text{Ca}(\text{II})]=0,10 \text{ M}$) vähenes sorptsioonivõime 60%. Zn sorptsioonivõime väheneb oluliselt, sest tegemist on küllaltki madala hüdratsioonienergiate ($\Delta G_{\text{h Zn}}=1955 \text{ kJ/mol}$), konkureerivate katioonide olemasolu ja kõrgete laengutega (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2003).

Sünteetilise ja loodusliku tseoliidi efektiivsust raskmetallide eemaldamisel käsitles ka Pitcher *et al.* (2004) poolt läbiviidud uurimus kiirtee sademevee koostist jälgendades (antud vees sisalduv tšingi kontsentratsioon sarnaneb galvaanikatööstusest tulenevale Zn kontsentratsioonile). Proovidena kasutati nii sünteetilist kui ka reaalselt kiirteelt kogutud sademeveet. Sünteetilise sademeveeproovi algkontsentratsioonid olid järgnevad: Cd – 25 µg/l, Pb – 50 µg/l, Cu – 250 µg/l, Zn – 500 µg/l. Tagamaks võimalikult identseid tingimusi veepuhastusjaamaga, oli tseoliidi (0,5±0,02 g) ja vihmavee proovi (50 ml) kontaktajaks vaid 10 minutit. Katsete tulemusel selgus proovis olevate raskmetallide selektiivsusjärjestus (esitatud langevas suunas): Pb > Cu > Zn ~ Cd. Selektiivsusjärjestus oli nii loodusliku kui ka sünteetilise tseoliidi korral sama, kuid viimase efektiivsus oli oluliselt kõrgem. Sünteetilise tseoliidi efektiivsus tšingi eemaldamisel sünteetilisest sademeveeproovist oli 96,8% ning looduslikust proovist 96,5%. Loodusliku tseoliidi korral oli efektiivsus sünteetilise sademevee puhul 41,8% ja loodusliku proovi puhul 10,1%. Samuti selgus katsetel, et ionvahetuse käigus eraldab sünteetiline tseoliit oluliselt rohkem naatriumioone, mis tuleneb nii suuremast metallivahetusvõimest kui ka vesinikioonide vahetuse võimest. Töödeldava lahuse pH mõjutab samuti tseoliitide raskmetallide eemaldusefektiivsust ning seetõttu on see üks parameetritest, mis võis põhjustada kõrgema eemaldusprotsendi sünteetilisest sademeveeproovist (pH 3,2) võrreldes loodusliku prooviga (pH 7,1).

Antud uurimustöö käigus keskendutakse tsingi eemaldamisele sademeveest adsorptsiooni ja ionvahetusega. Sellest lähtudes on järgnevalt esitatud ka Reddy *et al.* (2013) poolt teostatud uuring, mille käigus imiteeriti sademevee koostist ning uuriti erinevate filtrimismaterjalide efektiivsust. Käsitleva töö puhul keskendutakse läbiviidud uuringu tulemustest just tsingi eemaldamisele tseoliidiga. Katsete teostamisele eelnes materjali kuivatamine, pesemine deioniseeritud veega ning uuesti 105 °C juures kuivatamine, et vältida soovimatute osakeste sattumist sünteetilisse vihmavette. Antud uurimuse käigus üritati saavutada metallide kontsentratsioonid, mis tavapäraselt sademevee väljavooludes võivad esineda. Katseid teostati tsingi algkontsentratsiooniga 25 mg/l kuni 500 mg/l. Kõigi kontsentratsioonide puhul loeti tasakaalu saavutamiseks piisavaks kontaktajaks 24 tundi. Katsete teostamiseks kasutati 10 g tseoliiti, mis viidi kontakti 100 ml imiteeritud vihmaveega. Tabelis 2 on toodud tseoliiti iseloomustavate parameetrite väärtused, kust selgub, et antud materjal on suhteliselt aluseline (pH väärtus 7,8). Elektrijuhtivus väärtusega 0,10 mS/cm on üsna madal, mis tuleneb eelnevalt pesu käigus sõelaga eemaldatud väikestest osakestest. Kõrge veejuhtivuse väärtus tuleneb tseoliidi kõrge poorsusega struktuurist. Taoline omadus tuleb kasuks just intensiivsete sademehoogude korral.

Tabel 2. Tseoliidi parameetrite väärtused (Reddy *et al.*, 2013)

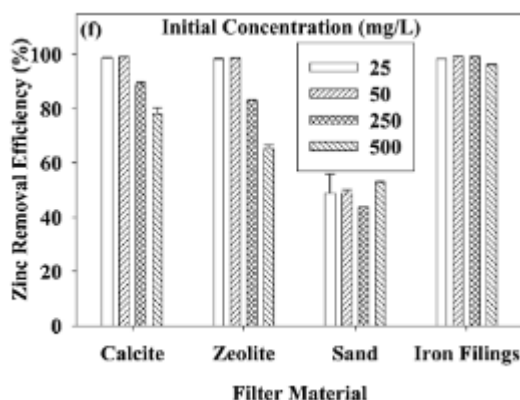
Filtrimismaterjal	Tseoliit
Osakeste efektiivne suurus, D10 (mm)	0,6
Osakeste keskmine suurus, D50 (mm)	1,2
Kuiv tihedus (g/cm ³)	1,0
Orgaaniline osa (%)	6,8
pH	7,8
Oksüdatsiooni-reduktsiooni potentsiaal (mV)	-58,0
Elektrijuhtivus (mS/cm)	0,10
Veejuhtivus (cm/s)	0,4

Tabelis 3 on näidatud, kuidas muutuvad tseoliidi parameetrid tsingi kontsentratsiooni suurendamisel väärtuselt 25 mg/l kuni väärtuseni 500 mg/l – pH alaneb (väärtuselt 7,4 kuni 6,5), kui samas elektrijuhtivus ja oksüdatsiooni-reduktsiooni potentsiaali (ORP) väärtused tõusevad. pH langusel väheneb ka raskmetalli adsorptsioon tseoliidi pinnale, sest adsorptsiooni pind väheneb (Reddy *et al.*, 2013).

Tabel 3. Tseoliidi parameetrite väärtused tsingi kontsentratsiooni muutustel (Reddy *et al.*, 2013)

Zn, mg/l	25	50	250	500
pH	7,4	7,3	6,7	6,5
ORP (mV)	-32,8	-25,1	6,8	19,3
Elektrijuhtivus (mS/cm)	0,1	0,4	1,3	2,1

Tseoliidi kasutamisel toimuvad raskmetallide eemaldamisel ionvahetuse, elektrostaatilise adsorptsiooni ning sadestamise protsessid. Tseoliidi efektiivsus tsingi eemaldamisel on tugevas sõltuvuses raskmetalli algkontsentratsioonist vees. Joonisel 4 on kujutatud erinevate filtrimaterjalide efektiivsused sõltuvalt tsingi algkontsentratsioonist. Joonisel on näha, et algkontsentratsiooni tõusuga väheneb tseoliidi efektiivsus tsingi eemaldamisel. Kasutatavast filtermaterjalist ning sademete kogustest ja voolukiirusest sõltub ka võimalik puhastatav sademevesi. Samuti sõltub tseoliidi efektiivsus ionide sidumisvõimest, mis leitakse liites kokku tseoliidi ionide sidumisvõimed kõigi uuritavas vees olevate metallide puhul (Reddy *et al.*, 2013).



Joonis 4. Tsingi eemaldamise efektiivsus erinevate materjalidega sõltuvalt selle algkontsentratsioonist (Reddy *et al.*, 2013)

Sünteesilised ionvahetusvaigud on üldiselt valmistatud stüreeni ja di-vinüül-benseenikopolümeerisatsioonil, kus viimast kasutatakse materjalide ristsildamiseks ning stüreen moodustab keskse osa ionvahetusvaigust. Ristsildamine annab vaigule vajamineva jäikuse, mittelahustatuse ning määrab ka pooride struktuuri. Sünteesilised vaigud jagatakse mitmesse alagruppi: kationvahetusvaigud, mis omakorda jagunevad tugevalt ja nõrgalt happelisteks kationvahetusvaikudeks, ning anioonvahetusvaigud, mis jagunevad tugevalt ja nõrgalt aluseliseks anioonvahetusvaikudeks. Nõrgalt happelistel ionvahetusvaikudel on ehituses fosfoonhappe või karboksüülhappe rühm ning tugevalt happelistel vaikudel sulfoonrühm. Neid kahte vaiku võrreldes selgub, et tugevalt happeline kationvaheti on pH suhtes vähem nõudlik, olles kasutatav mistahes pH väärtuse juures, samas kui nõrgalt happelise kationvaheti töötamiseks on vaja kindlat pH väärtuse piirkonda. Samas vajavad tugevalt happelised vaigud kordades tihedamat regenereerimist. Anioonvahetusvaikude puhul on samuti tugevalt aluselised vaigud pH suhtes vähem tundlikud kui nõrgalt aluselised vaigud (Wachinski ja Etzel, 1997).

Üheks ionvahetuses kasutatavate vaikude tüübiks on ka kelaatioonvahetid ehk metalliioon-spetsiifilised ionvahetid, mis arendati efektiivsemaks metalliioonide sorbeerimiseks. Võrreldes neid tavapärase ionvahetusvaikudega, on viimastel oluliselt nõrgem selektiivsus ja halvem läbilaskevõime metalliioonide suhtes. Käsitletavad vaigud koosnevad kelaativatest liganditest ning polümeersest vormist. Nimetatud vaikude sünteesimiseks saab kasutada nii anorgaanilisi (ränioksiid) kui ka orgaanilisi polümetakrülaate ja polüstüreenidiviniülbenseeni materjale. Kelaatioonvahetite puhul on esmatähtsaks õigete kelaativate funktsionaalrühmade olemasolu, neil puudub selektiivsus vaid ühe metalli suhtes ja lai kelaativa mõju spekter (Luqman, 2012). Kui vaadelda kelaatioonvahetiteid, on neil eelis nõrga ja tugeva happelise vaigu ees nende väga madala metalli läbilöögipunkti tõttu. Metalliläbilöögipunkt võib kelaatioonvahetitel langeda kuni väärtuseni 2 µg/l. Antud ionvahetid on väga selektiivsed siirdemetallide suhtes, kuid kuna galvaanikatööstuse vesi sisaldab tavaliselt ka muid ühendeid, siis võivad need kelaatioonvahetite tööd häirida. Sellisteks aineteks on näiteks booraks, tsüaniid ja sulfamaat, mis häirivad protsessi toimimist, sest ionvahetuse mehhanism peab konkureerima soovimatute ainetega. Sademevee korral võib antud puhul segavam efekt osutada väiksemaks kui reovee korral. Võrreldes kelaatioonvahetitega, on nõrgalt happelistel vaikudel aeglane ionvahetusvõime ning need tuleks eelnevalt viia lahusega vastavale pH väärtusele. Samas on neil siirdemetallide korral suurem ionvahetusvõime ja selektiivsus kui tugevalt happelistel vaikudel (Koivula *et al.*, 2000).

2.1.3 Kineetika

Ionvahetuse põhimõtte lihtsaimaks selgituseks saab tuua järgneva stöhhiomeetrilise võrrandi (2) (Couper *et al.*, 2005):



kus A esindab vedelfaasis olevaid ioone ning B tahkes faasis olevaid ioone. A asendatakse ionvahetuse käigus B-ga. Kui aga vahetatav ioon (tähistega D) on divalentne, toimub reaktsioon järgnevalt (võrrand 3) (Couper *et al.*, 2005):



Ionvahetuses mängib olulist rolli selektiivsus, mis on ühtlasi ka tasakaalukonstant (tähistatud kui K_{AB}). Järgnevas võrrandis (4) on toodud tahke ja vedela faasi

(vastavalt $x_{\bar{A}}$ ja x_A) iooni moolfraktsioonide seosed. Võrrand on toodud tasakaaluolekus (Couper *et al.*, 2005):

$$K_{AB} = \frac{C_A C_B}{C_A C_B} = \frac{x_A x_B}{x_A x_B} = \frac{\left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]}{\left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]} \quad (4)$$

Jääkfraktsiooni leidmiseks vedelfaasis vastava tahke faasi olemasoleva küllastusastme või moolfraktsiooni korral kasutatakse võrrandit (5) (Couper *et al.*, 2005):

$$x_A = \frac{1}{1 + \frac{K_{AB} \cdot (1-x_{\bar{A}})}{x_A}} \quad (5)$$

Kui vahetatav ioon on divalentne ning vedelas ja tahkes faasis olevate ainete kontsentratsioonid on vastavalt tähistatud kui C ja \hat{C} , saadakse tasakaalukonstant (võrrand (6)) (Couper *et al.*, 2005):

$$\left(\frac{\hat{C}}{C} \right) \cdot K_{AB} = \frac{x_B^2 x_D}{x_B^2 x_D} = \left(\frac{x_D}{x_D} \right) \cdot \left[\frac{1-x_D}{1-x_D} \right]^2 \quad (6)$$

Ioonvahetuse läbiviimiseks peab olema teada tasakaal ioonvahetusvaigu ja ionide vahel. Ioonvahetuse analüüsimiseks kasutatakse Freundlich'i (7) ja Langmuir'i (8) võrrandeid, kus C_e on metalli kontsentratsioon lahuses, q_e on metalli kontsentratsioon tahkes faasis ning n , K , N ja k_f on Freundlich'i ja Langmuir'i isotermi konstandid (Lee *et al.*, 2007):

$$q_e = \frac{K \cdot N \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (7)$$

$$q_e = k_f \cdot C_e^n \quad (8)$$

Väljatoodud võrrandis vajaminevad koefitsiendid leitakse lineaarsest suhtest, kas C_e/q_e ja C_e vahel või $\log(C_e)$ ja $\log(q_e)$ vahel, ning määratakse suhte tõusude ja vabaliikmete järgi. Lee *et al.* (2007) poolt läbiviidud uurimusest selgus, et tsingi andmete analüüsiks sobib Langmuir'i isoterm paremini kui Freundlich'i oma. Võrrandite erinevus tuleb sisse mitmevalentsete ionide korral, sest sel juhul on täpsem kirjeldada ioonvahetuse tasakaalu selektiivsuskoeffitsiendi abil, mis põhineb vesiniku ja metalli kontsentratsioonil kui samas ühevalentsete ionide korral kirjeldatakse mõlemas võrrandis tasakaalu konstantse eraldusfaktori abil. Nimetatud selektiivsuskoeffitsient leitakse võrrandist (9) (Lee *et al.*, 2007):

$$K_{MH} = \left(\frac{q_M}{C_M} \right) \cdot \left(\frac{C_H}{q_H} \right)^2 \quad (9)$$

Ioonvahetuse efektiivseks hindamiseks saab kasutada võrrandit (10), kus X on adsorbeerunud aine kogus, C_e on vedelfaasi tasakaalne kontsentratsioon, K_b on sidumiskonstant, X_m on suurim võimalik ioonvahetusvõime. Antud võrrandi puhul on tegemist lineaarse Langmuiri isotermiga (Ahmad *et al.*, 2014):

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{K_b * X_m} + \frac{C_e}{X_m} \quad (10)$$

Ioonvahetusprotsessi kirjeldamiseks on loodud mitmeid mudeleid, millest esmalt saab välja tuua pseudo-esimest järku võrrandi (11) (Ahmad *et al.*, 2014):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_L * t \quad (11)$$

kus q_t väljendab adsorbeerunud ainet mingi aja t jooksul, q_e on adsorbeerunud aine kogus protsessi tasakaalul, K_L on Lagergreni konstant. Järgmiseks pseudo-teist järku kineetika mudel (12), kus k_2 on pseudo-teist järku konstant, (g/mg*h) (Alyüz ja Veli, 2009):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

Järgnevalt on esitatud osakestevahelise difusiooni võrrand (13), kus k_i on osakeste sisemise difusiooni kiirus (mg/g·min^{0,5}) ning C vabaliige (Yakout ja Elsherif, 2010):

$$q_t = k_i * t^{0,5} + C \quad (13)$$

Antud võrrand kirjeldab olukorda, kus $t^{0,5}$ ja q_t sõltuvus on lineaarne sel juhul, kui ioonvahetuse adsorptsioonis toimub osakeste difusioon. Kui need jooned läbivad algpunkti, on tegu adsorptsioonikiirust mõjutava teguriga. Samas kui jooned algpunkti ei läbi, viitab see sellele, et see ei pruugi olla ainus kiirust mõjutav tegur. See tähendab, et kiirust kontrollivad ka teised kineetika mudelid (Yakout ja Elsherif, 2010). Ioonvahetuse termodünaamiliste parameetrite uurimiseks sobivad Van't Hoff'i ja Gibbsi vabaenergia muudu võrrandid. Gibbs'i vabaenergia muudu võrrandis (14): ΔH - ioonvahetuse entalpia, ΔG - Gibbs'i vabaenergia, ΔS - ioonvahetuse entroopia muutus. Käsitletavas võrrandis viitab negatiivne Gibbs'i vabaenergia ioonvahetusprotsessi iseeneslikkusele, positiivne entroopia näitab suurendatud ebakorrapärasust. Viimase põhjus tuleneb ioonvahetusprotsessi käigus vabanevatest veemolekulidest. Entalpia muut on samuti positiivne ning iseloomustab protsessi endotermilisust, mis väljendub temperatuuri ja reaktsiooni tasakaalu korrelatsioonis - temperatuuri tõusul suureneb protsessi tasakaalulisuse ulatus. Samuti põhjustab positiivset entalpia väärtust ioonvahetuse käigus neelduv energia (Lee *et al.*, 2007).

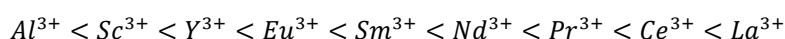
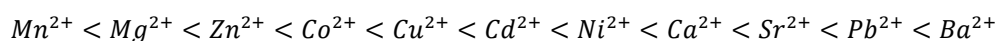
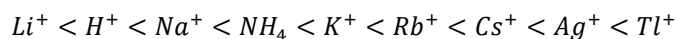
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (14)$$

Temperatuuri ja selektiivsuse vahelist seost iseloomustab Van't Hoff'i võrrand (15) (Lee *et al.*, 2007):

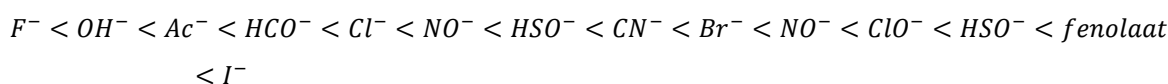
$$\ln K_{MH} = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

Entalpia ja entroopia muutude väärtused saab kätte parameetrite $\ln(K_{MH})$ ja $1/T$ seosest (Lee *et al.*, 2007).

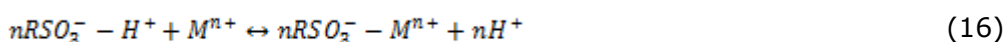
Ioonvahetuse käigus vahetatakse positiivselt laetud ioone positiivsete ionide vastu ning negatiivseid negatiivsete vastu. Seeläbi eemaldatakse töödeldavast veest näiteks vase-, nikli- või tsingiioonid ning asendatakse need vesiniku- või naatriumioonidega. Samuti toimitakse ka anioonsete vaikude korral, kus vahetatakse näiteks kloriid- või hüdroksüülionid nitraat-, sulfaat-, tsüaniid-, kromaat- või lahustunud orgaanilise süsiniku ionide vastu (IWA Publishing, 2020). Olenevaltioonvahetusvaigust, on igal vaigul oma selektiivsus, millist iooni vahetatakse, kuid üldiselt kehtib põhimõte, et mida kõrgem on valentsus, seda eelistatumalt seda vahetatakse. Näiteks olukorras, kus konkureerivad di- ja monovalentne katioon, vahetatakse eelistatult divalentne ioon (Wachinski ja Etzel, 1997). Sellekohaselt on toodud vastavaltioonvahetusvaigu klassifikatsioonile ka järjestused; kationvahetusvaigu puhul on see järgmine (IWA Publishing, 2020):



Anioonvahetusvaigu ionide selektiivsuse järjestus on järgnev (IWA Publishing, 2020):



Ioonvahetuse käigus kasutatavaioonvahetusvaigu happelise funktsionaalrühmana kasutatakse tavaliselt sulfoonhapet, mistõttu saab meetodil tekkivaid füüsikaliskemilisi vastasmõjusid kirjeldada järgneva võrrandiga (16) (Kurniawan *et al.*, 2006):



Väljatoodud võrrandis olevad M ja RSO_3^- rühmad kujutavad anioonset rühma, mis on seotud metalli katiooni jaioonvahetusvaigu külge. Seejuures onoleb reaktsiooniosaleva komponendi koefitsient metalliooni oksüdatsiooniastmest (Kurniawan *et al.*, 2006).

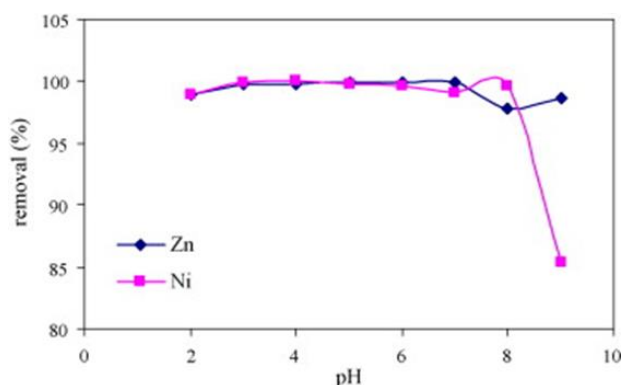
Ionvahetusprotsessi selektiivsus oleneb neljast peamisest parameetrist. Esmalt juba eelnevalt väljatoodud valentsus - madala kontsentratsiooniga lahuste korral vahetatakse eelistatult kõrgema valentsusega ion. Kõrge kontsentratsiooniga lahuste kohta see aga paika ei pea, mistõttu on madalama valentsusega ionidel kohati suurem potentsiaal vaigu selektiivuse suhtes. Teiseks suureneb selektiivsus aine suhtes, mille aatomnumber on suurem. Samuti on selektiivsus soodsam iooni suhtes, mille aktiivsuskoefitsient on kõrgem. Viimaks mängib rolli ka funktsionaalrühma ja hüdroksüül- või vesinikiooni vahel moodustunud sidemete tugevus. Kõrgem selektiivsus on madala happelisuse ja aluselise suhtes ning madalam selektiivsus tugevalt happelise ja aluselise funktsionaalrühma suhtes (Wachinski ja Etzel, 1997).

2.1.4 Piirangud protsessi rakendamisel

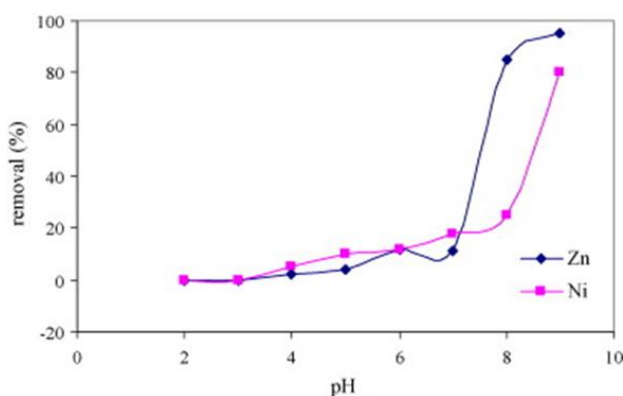
Ionvahetusprotsessidele on omased mitmed piirangud ja negatiivsed mõjud. Esmalt saastavad need ionvahetusvaid eralduvate metallioonidega, mistõttu vajavad need pidevat regenererimist või väljavahetamist. Samuti on käsitletav protsess tugevalt mõjutatav pH poolt ning võimalus selle kasutamiseks on vaid madalate metallide kontsentratsioonide juures. Lisaks võivad vabad happed vähendada ionide sidumisvõimet (Abdullah *et al.*, 2019). Kui tegemist on sekundaarse heitveega, tuleb see töötlemisel ionvahetusega eelnevalt puhastada, näiteks eemaldada suspendeeritud kuivained. Niisamuti ka sademevee korral – suure mehaanilise saaste olemasolu korral võib see vajada eeltötlust (Kurniawan *et al.*, 2006).

pH on üks olulisemaid nimetatud parameetritest, mis mõjutab ionvahetusprotsessi toimivust ning otseselt funktsionaalrühmade ionisatsiooni. Kuna vesinikioonid konkureerivad adsorbaadiga, on ionvahetusprotsessi toimivusele olulise tähtsusega ka vesinikioonide kontsentratsioon. Joonisel 5 on näidatud pH olulisus ionvahetuse efektiivsusele tsingi algkontsentratsiooni 100 mg/l juures. Graafikul on näha, et kõige optimaalsem on protsessi läbi viia pH väärtuste vahemikus 4-6, pärast mida kaasneb tsingi eemaldusel umbes viieprotsendiline langus. Suuremal pH väärtusel kui 6, hakkab toimuma hüdroolüüs, mis põhjustab omakorda tsingi sadenemist ning seega olulise efektiivsuse languse. Hüdroolüüs toimub Zn^{2+} reaktsioonil OH^- -ga, mille käigus moodustub $Zn(OH)_2$. Joonis 6 iseloomustab pH mõju sadestumisel ning sellelt nähtub, et sadestumise efektiivsus tõusis ligikaudu 90%-ni, kui pH ületas väärtuse 6. Samuti oluline parameeter, mis ionvahetust mõjutab, on protsessis kasutatav ionvahetusvaigu kogus. Ionvahetuse protsessi kasutegur tõuseb ionvahetusvaigu

koguse suurendamise arvelt. Ionvahetust mõjutav parameeter on ka kontaktaeg – selle pikenedes suureneb samuti ionvahetuse kasutegur (Alyüz ja Veli, 2009).



Joonis 5. pH mõju ionvahetuse efektiivsusele tsingi algkontsentratsiooniga 100 mg/l (Alyüz ja Veli, 2009)



Joonis 6. pH mõju metallhüdroksiidide sadestumisele tsingi algkontsentratsiooniga 100 mg/l (Alyüz ja Veli, 2009)

Peamised neli piirangut ionvahetusseadmete ehitusliku poole pealt on protsessi jäätmevoogude täielik eraldus, et saavutada maksimaalne puhtus, ionvahetusvaigu korrektne seadmesse paigaldus, viivise lisamine kolonnidele, regeneratsioonil vastuvoolu võimaluse olemasolu maksimaalse tulemuse saavutamiseks, regeneratsiooni jaoks kasutatavate metalliioonide detektorsüsteemide paigaldus. Maksimaalse puhtuse saavutamine on väga tähtis, sest soovitud metalli hind sõltub selle puhtusastmest ning metallide taaskasutuselevõtul on puhtus kriitilise tähtsusega. Seega peaksid seadmes olema eraldatud vood soovitud metalli kõrvalsaaduste ja töödeldava vee jaoks. Metalliooni detektorsüsteemide paigalduse eesmärgiks on teha kindlaks, millal saavutatakse metalli kontsentratsiooni kriitiline piir, pärast mida tuleks alustada ionvahetusvaigu regeneratsiooniga. Viivise lisamise all protsessile on mõeldud, et tavaliselt on seadmes kaks kolonni, mis samaaegselt ei tööta. Kui üks

kolonn adsorbeerib lahusest metallioone, võib teises kolonnis samaaegselt toimuda regenererimine või siis mitte töötada. Praktiliselt mitte kunagi ei toimu mõlemas kolonnis samaaegselt metallioonide sidumist ionivahetusvaiku (Hosea *et al.*, 1988).

2.2 Adsorptsioon

2.2.1 Põhimõte

Adsorptsioon kujutab endast protsessi, mille käigus teatud aine gaasilises või vedelfaasis olev molekul kinnitub adsorbendi pinnale, kus viimane on üldiselt tahkes faasis. Selle pöördprotsessiks loetakse desorptsiooni, mida kasutatakse tahke faasi pinnale kinnitunud molekuli viimist uuesti gaasilisse või vedelfaasi. Adsorptsioon võib olla aluseks muude protsesside toimumisele, seal hulgas ka ionivahetusprotsessile. Adsorptsioon jagatakse füüsikaliseks ja keemiliseks protsessiks, millest viimase puhul aine adsorbeerumisel selle molekulid ühilduvad keemiliselt adsorbendiga. Keemilise adsorptsiooni korral seovad adsorbaati adsorbendiga palju tugevamad jõud kui füüsikalise adsorptsiooni puhul. Tavaliselt tekivad füüsikalise adsorptsiooni korral kovalentsed sidemed, kõrgem entalpiamuut ning samuti on see alati negatiivne, millest viimane tuleneb protsessi spontaansusest (Jørgensen ja Fath, 2008).

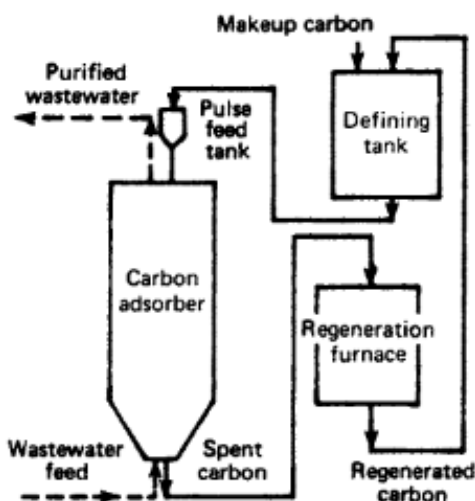
Pärast adsorptsiooni läbiviidaval desorptsioonil võivad olla erinevad eesmärgid. Seda võidakse teostada vajaliku aine kättesaamiseks veest, mis on pärast lahusest eemaldamist kontsentreeritud puhtal kujul, või on eesmärgiks puhastada lahus soovimatust komponendist, pärast mida võib komponenti käidelda jäägina. Desorptsiooni teostamiseks on mitu võimalust: temperatuuri tõstmine, adsorbendi pesemine mingi sobiva reagentiga või rõhu alandamine (Couper *et al.*, 2005).

Adsorptsiooni protsessi mõjutavad tugevalt mitmed parameetrid, sealhulgas temperatuur. Temperatuur hoitakse protsessi ajal üsna madalal, kuni 40 °C, kahel põhjusel. Esmalt tõstab kõrge temperatuur protsessi kulutusi ning teiseks toimub adsorptsioon madalamatel temperatuuridel efektiivsemalt. Seda seetõttu, et kõrgetel temperatuuridel hakkab adsorbendi mahtuvus vähenema.

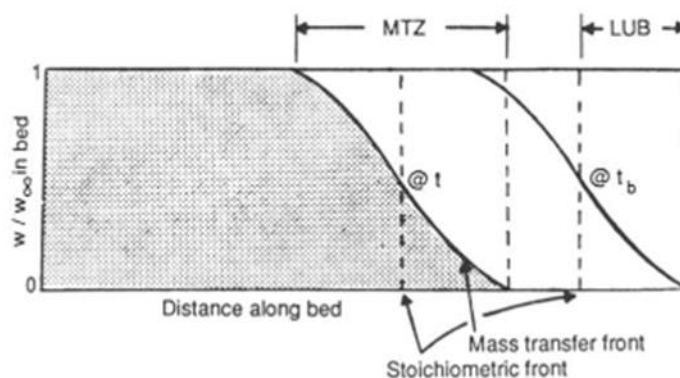
Tsingi eemaldamisel suureneb efektiivsus kontaktaja pikendamisega ning protsessi alguses on adsorptsioon kõige kiirem. Efektiivsus kasvab aga seni, kuni saavutatakse läbilöögipunkt. Parmar ja Thakur (2013) kasutasid oma töös adsorbendina teeistanduse jääkidest valmistatud adsorbenti, millega uurisid nii kontaktaja kui ka

tsingi algkontsentratsiooni mõju protsessi efektiivsusele. Kusjuures algkontsentratsioon on ühtlasi ka protsessi liikumapanev jõud. Teostatud katsetel saavutati tasakaal umbes 30 minuti juures. Ligikaudu 72 tundi kulus selleks, et adsorptsioon oleks maksimaalne, saavutamaks 100%-lise tsingi eemaldamist veest. Algkontsentratsiooni suurendamine, 25 kuni 200 mg/l, töödeldavas lahuses vähendas adsorptsiooni efektiivsust, mis viitab protsessi jaoks sobivate parameetrite leidmise vajalikkusele (Parmar ja Thakur, 2013).

Adsorptsiooni on võimalik teostada pideva või perioodilise protsessina, millest esimest kasutatakse tihedamini. Poolpideva adsorptsiooniseadme skeem on toodud Joonisel 7. Antud seadmes kasutatakse adsorbendina aktiivsütt, mis on ühtlasi ka üks efektiivsemaid ja tihedamini rakendatavaid adsorbente. Ehitusliku poole pealt on enim kasutatavaks vertikaalse asetusega kolonnid. Nii nagu ka ionvahetuse puhul, liigub ka adsorptsioonil üldiselt puhastatav lahus allavoolu ning regeneratsioonil kasutatav reagent suunatakse ülesvoolu. Taolistes vertikaalse asetusega seadmetes on adsorptsioonil kaks seda iseloomustavat piirkonda: massiülekanne tsoon (*mass transfer zone, MTZ*) ja mittekasulikult kasutatava adsorbendi hulk (*length of unused bed, LUB*). Nende abil on võimalik hinnata adsorptsiooni efektiivsust. Massiülekanne tsooni eesmärgiks on kirjeldada eemaldatava ühendi langevat kontsentratsiooni lahuses. Läbilöögipunkt loetakse saavutatuks umbes 1-5% juures ehk kui vastav gradient jõuab sisselaskeavani. Mittekasutatava adsorbendi hulgaks loetakse piirkonda adsorbendi algpunktist kuni massiülekanne tsooni alguseni. Toodud olukordasid kirjeldab Joonis 8 (Couper *et al.*, 2005).



Joonis 7. Adsorptsiooniseadme põhimõtteline skeem (Couper *et al.*, 2005)



Joonis 8. Massiülekande (MTZ) ja mittekasutatava tsooni pikkus (LUB) adsorbendikihis (Couper *et al.*, 2005)

Kui on tegemist aktiveeritud keemilise adsorptsiooniga, mõjutab protsessi toimivust energeetiline barjäär keemilise ja füüsikalise sorptsiooni oleku vahel. Et adsorbaat aktiveeritud keemilise adsorptsiooni käigus adsorbeeruks, on vaja, et adsorbaadi energeetiline tase oleks minimaalne. Adsorbaat moodustab keemilised sidemed adsorbendiga vaid sel juhul, kui vabade molekulide energiatase on madalam kui nimetatud barjääril ning ühtlasi peab adsorbendi energiatase ületama barjääri oma. Vastasel juhul toimub aga desorptsioon (Jørgensen ja Fath, 2008).

Nii nagu ionvahetuse puhul, on ka adsorptsiooni puhul vajalik adsorbendi regenereerimine nii majanduslikel kui keskkonnasäästlikel põhjustel. Adsorbendi regenereerimine toimub desorptsiooniga. Seda protsessi soodustavateks faktoriteks on vastava reagentiga pesemine, temperatuuri tõus ja rõhu alandamine. Olenevalt sellest, kas regeneratsiooni käigus saadav materjal on väärtuslik või mitte, on seda võimalik edasi kasutada soovitud produkti või kergesti käideldava jäätmena. Kui adsorbendi kogus on liiga väike ja selle regenereerimine poleks majanduslikult soodne, utiliseeritakse see tavaliselt jäätmena. Regeneratsiooniaeg on ligikaudu pool adsorptsiooniajast. Regenereerimisel kasutatav temperatuur peab olema piisavalt kõrge, et vajalik soojus soojuskadude, adsorbaadi desorptsiooni ja entalpia absorptsiooni jaoks oleks olemas (Couper *et al.*, 2005).

2.2.2 Adsorbentide tüübid ja nende kasutamine tsingi eemaldamisel

Adsorptsiooni peetakse üheks oluliseks veepuhastuse meetodiks ning sealjuures on adsorbendina võimalus kasutada mitmeid erinevaid, nii looduslikke kui ka tehiskikke,

materjale. Materjali valikusse kuuluvad mitmesugused mineraaloksiidid, aktiivsöed, polümeervaigud ja bioloogilised materjalid. Järgnevalt on esitatud vaid mõned adsorbendimaterjali näited: ligniin, vetikad, savi, pähklikoored, lendtuhk, punane muda, tseoliidid, põllumajandusest tekkivad jäätmed. Vaadeldes näiteks aktiivsütt, ei jää selle kasutusala vaid raskmetallide eemaldamise juurde. Seda on kasutatud nii saastunud õhu puhastamiseks, lõhnade eemaldamiseks, kulla taastamiseks, kütusegaaside puhastamiseks, joogivee puhastamiseks kui ka kloori eemaldamiseks. Materjali valikul tuleb aga lähtuda põhimõttest, et see peaks olema majanduslikult otstarbekas, efektiivne ning oleks võimalus selle regenereerimiseks. Viimane on ka põhjus, miks osad ka eelnevalt nimetatud materjalid alati adsorbendiks ei sobi (Mohan ja Singh, 2002).

Üks põhilisi adsorbendi liike, mida tsingi eemaldusel kasutatakse, on aktiivsüsi. Nimetatud adsorbendi olulisim omadus on poorsus, mis tagab võimalikult suure adsorbeeriva pinna. Aktiivsöe poorid on ligikaudu molekulide suurused ning suletud süsinikuaatomitega. Nende poorsus on omapärane just seetõttu, et selles on tugevad van der Waalsi jõud, kuid samal ajal puudub elektrontihedus. Aktiivsütt on võimalik toota väga paljudest orgaanilistest materjalidest, sinna hulka kuuluvad kookospähklid, puit, ja pähklikoored. Teisalt on neid võimalik valmistada ka sünteetilisest orgaanilisest polümeeridest. Samuti oleks võimalik kasutada puuviljakoori ja kohviube, kuid taoliste materjalide kasutamisega kaasnevad aga omad probleemid, sest hooajaliselt ei pruugi tulla alati sama kvaliteediga saak (Marsh ja Rodríguez-Reinoso, 2006). Aktiivsöe valmistamisel orgaaniline materjal kuumutatakse, pärast mida jääb alles ruumiline ehitus, mille vahel paikneb amorfne aine, kuid viimane eemaldatakse suures osas aktiveerimise käigus (Bergmann, 2009). Aktiivsütt peetakse üheks efektiivseimaks adsorbendiks toksiliste ja mittebiolagunevate ainete eemaldusel. Selle efektiivsus põhineb headel füüsikalistel omadustel, nagu suur eripind, poorne struktuur, suur reageeriv pind ja adsorptsioonivõime. Olenevalt aktiivsöe materjalist, millest see tehtud on, erinevad ka nende omadused. Näiteks mõjutab temperatuuri tõus põllumajandusjääkidest toodetud aktiivsöe isothermi vähenemise poole. Vaadeldes mõnda teist materjali, tõuseb nende puhul temperatuuriga ka isotherm (Ramos *et al.*, 2000).

Materjalide karboniseerimine viiakse läbi kõrgetel temperatuuridel (kuni 1000 °C). Põhilised materjalid, mida aktiivsöe valmistamiseks kasutatakse, on polükristallilised grafiit, ühekristalne grafiit ja pürolüütiline süsinik (Marsh ja Rodríguez-Reinoso, 2006). Ehituslikult on aktiivsüsi moodustunud erinevatest grafiiditasanditest. Saamaks aktiivsütt, teostatakse karboniseerimine süsihappegaasi ja veeauru keskkonnas.

Eelnevalt nimetatud pürolüütilist süsinikku, mis on ühtlasi üks tihedamini kasutatavaid materjale aktiivsöe puhul, saadakse pürolüüsil - gaasiliste süsivesinike termilisel lagundamisel. Hiljem sadestatakse tekkinud süsinik materjalile (Kikas, 2020). Ehitusliku poole pealt saab süsinikud jagada grafiitseteks e anisotroopseteks või mittegrafiitseteks e isotroopseteks. Grafiitsetel e anisotroopsetel süsinikel on suur korrapärasus ning grafiidilehed on tihedalt kihiti jaotatud. Grafiitseteks saab need muuta kas kuumutamisega kõrgel temperatuuril (2000 °C) või omavad need juba eelnevalt kolmemõõtmelise grafiidi röntgendifraktsiooni jooni. Kõiki materjale grafiitseteks aga muuta ei saa, neid nimetatakse mittegrafiitseteks e isotroopseteks. Taolise süsinike korral ei aitaks neid muuta ka kuumutamine üle 2000 °C (Marsh ja Rodríguez-Reinoso, 2006).

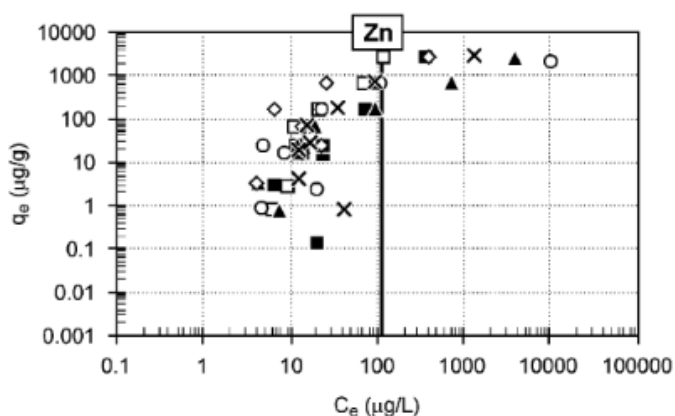
Järgnevalt on analüüsitud Genç-Fuhrman *et al.* (2006) poolt teostatud uurimust, mille eesmärgiks oli välja selgitada efektiivselt sorbent raskmetallide eemaldamiseks sademeveest. Käsitleva töö raames keskendutakse peamiselt andmetele, mis kajastavad granuleeritud aktiivsöe efektiivsust tsingi eemaldamisel.

Genç-Fuhrman *et al.* (2006) poolt tehtud uurimuses kasutati sünteetilist sademeveet. Kuna sademevee koostis ja raskmetallide kontsentratsioonid erinevad asukoha põhiselt tugevasti, üritati saavutada kõige realistlikum sademevesi, mille koostis on esitatud Tabelis 4, kus on ühtlasi toodud ka tavapärased raskmetallide kontsentratsioonid sademevees ning Taani heite piirväärtused pinnavette suunatava vee kontsentratsioonidele. Kuna uurimus on teostatud Taanis, on piirväärtustena kasutatud just antud riigis kehtestatud heite määrasid. Uurimuse eesmärgiks oli saavutada äärmuslikke tingimusi ehk võimalikult madalaid või kõrgeid raskmetallide kontsentratsioone, millest viimased imiteeriksid näiteks esimest sademete voogu pärast pikka kuiva perioodi. pH kontrollimiseks kasutati 0,003 M NaHCO₃ segu ning ioontugevust kontrolliti kasutades 0,01 M NaCl segu. Imiteerimaks sademevee madalaimat realistlikku pH väärtust, viidi proovi pH väärtus 6,5-ni, millele lisati raskmetalle sisaldavat lahust, mille pH oli samuti 6,5. Tsingi algkontsentratsioonid varieerusid vahemikus 110 µg/l kuni 52300 µg/l. Sorbenti lisati 1 g, saavutamaks vahemiku 20 g sorbenti ühe liitri lahuse kohta. Lahuse segamisel suurenesid peaaegu kõigi sorbentide pH väärtused, mis tuleneb sorbentide mineraalide lahustumisest proovis. Granuleeritud aktiivsöe pH tõusis väärtuselt 6,5 väärtuseni 8,6, mis tähendab, et sekundaarses veepuhastussüsteemis mõjutab lahuse pH-d enim mitte siseneva vee koostis, vaid sorbent.

Tabel 4. Tsingi ja teiste raskmetallide kontsentratsioonid sademevees (Genç-Fuhrman *et al.*, 2006)

Raskmetallid ja kontsentratsioonid ($\mu\text{g/l}$)						
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
Tavapärased raskmetallide kontsentratsioonid sademevees	1-210	0,3-11	10-230	6,5-150	6-150	16,6-580
Taani heite piirväärtused	4	5	7	12	160	110

Kui võtta arvesse kõigi nimetatud raskmetallide eemaldamist sademeveest korruga, on sorbentide järjekord järgnev (esitatud alates efektiivseimast): alumiiniumoksiid (*alumina*) > Bauxsol'iga kaetud liiv (*BCS*) > granuleeritud raud(III)hüdroksiid (*GFH*) > lendtuhk (*FA*) > granuleeritud aktiivsüsi (*GAC*) > magneesium-alumiinaat spinell (*spinel*) > aktiveeritud Bauxsol'iga kaetud liiv (*ABCS*) > raudoksiidiga kaetud liiv (*IOCS*) > naturaalne tseoliit (*NZ*) > puukoor (*bark*) > liiv. Antud uurimuses hinnati sorbentide raskmetalli eemaldamise efektiivsust konstandiga K_d (l/g), millest selgus, et granuleeritud aktiivsöe K_d väärtus tsingi eemaldamisel oli 1,37 l/g – antud tulemusest saavutati nii kõrgemaid kui ka madalamaid väärtusi viie adsorbendiga (mõlemal juhul). Seega saab öelda, et ühendispetsiifiliselt oli granuleeritud aktiivsüsi võrdlemisi keskmise efektiivsusega sorbent Zn eemaldamisel, kuid seevastu kõige efektiivsem Cr eemaldamisel. Joonisel 9 on esitatud sorbendid, mis eemaldasid sademevee proovist kõige efektiivsemalt tsinki ning mille hulka kuulub ühtlasi ka granuleeritud aktiivsüsi (Genç-Fuhrman *et al.*, 2006).



Joonis 9. Efektiivsemad tsinki eemaldavad adsorbendid (Genç-Fuhrman *et al.*, 2006)

Adsorbentide valmistamisel on üha enam hakatud kasutama taaskasutatavaid materjale, nagu seda on põllumajandustegevuse jäägid. Aasia riikides on üks sellistest materjalidest üha enam kasutust leidev suhkrurooraba, mida saadakse suhkruroo

tootmise tulemusel. Ühtlasi on taoliste jääkide taaskasutus väga odav. Suhkrurooraba kooslusesse kuuluvad ligniin, tselluloos ja pentosaan. Aktiivsöeks muudetakse see väävelhappega töödeldes ning hiljem kõrgel temperatuuril kuumutades. Pärast karboniseerimist pestakse seda mitmekordselt destilleeritud veega, kuivatatakse kõrgel temperatuuril ning teostatakse termiline aktiveerimine. Lõpetuseks purustatakse see soovitud suurusega osakesteks (Mohan ja Singh, 2002). Kuna aktiivsöe tootmine on majanduslikult üsna kulukas, püütakse leida üha enam mooduseid kasutada ära mitmesuguseid jäätmeid. Nagu suhkrurooraba puhul, on aktiivsöeks kasutatud põllumajanduslikke ülejääke, nii ka *Xanthoceras Sorbifolia Bunge* kestast (XSBL) valmistatud aktiivsöe puhul. Nimetatud liik on ida ja põhjapool paiknevates riikides olev puu, mille rohke kasvu ja koguse tõttu on seda nimetatud piirkondades võimalik saada soodsalt. Aktiivsöeks muudetakse see fosforhappega termilisel aktiveerimisel. Käsitleva aktiivsöe omadused tehti kindlaks järgnevate protseduuridega: röntgendifraktsioon, energia hajuvuse spektomeetria, N₂ adsorptsioon ja desorptsioon, Fourier' infrapunane spektroskoopia ning skaneeriv elektronmikroskoopia. Fourier' infrapunasel spektroskoopial, röntgendifraktsioonil ja skaneerival elektronmikroskoopial põhineb tsiingi adsorptsiooni mehhanismi uurimine XSBL aktiivsöe abil. Kuna adsorbentide üks tähtsamaid omadusi on nende taaskasutatavus, teostati vajaminevad uuringud ka antud aktiivsöe puhul ning nende käigus tõestati, et XSBL aktiivsütt on võimalik korduvalt regenerereida (Zhang *et al.*, 2017).

Kasvav vajadus biojäätmete taaskasutamise järele on toonud aktiivsöe materjalina kasutusse ligniini. See on keemiliselt ja füüsikaliselt heterogeenne polüfenoolmaterjal, mis on ühtlasi ka loodusest leitav suuruselt teine makromolekul. Ühtlasi täidab see ka aktiivsöe peamised omadused - odavus, kättesaadavus, regenerereeritavus. Seda leidub suurtes kogustes, sest tehniline ligniin tekib paberi tootmisel ning biomassi eeltötlusprotsessides. Omadused tulenevad neil aga sellest, millisest puuliigist need pärinevad ja milliste tootmisprotsesside kaudu tekivad. Aktiivsöe materjaliks sobib see oma suure süsinikusisalduse tõttu (üle 60%). Kuigi ligniini saab aktiivsöe valmistamiseks aktiveerida nii keemiliselt kui ka füüsikaliselt, on eelistatud pigem keemiline variant selle suurema tootlikkuse ja madalama temperatuuride tõttu. Aktivatsiooni teostatakse fosforhappega, mida saab hiljem ka taastada. Taoline aktivatsioon fosforhappega annab ligniinist saadud süsinikele happelise iseloomu ning happega katalüütilistes reaktsioonides katalüütilise aktiivsuse. Aktiivsöe valmistamiseks immutatakse lignosulfoonaati fosforhappega, millele järgneb kuivatus õhuga ja karboniseerimine argooniga. Pärast nimetatud protseduure, pestakse seda ekstraktoris ja kuivatatakse uuesti. Kõrgematel temperatuuridel hakkavad aga

toimuma protsessid, mille tulemusena väheneb saagis. Nii hakkavad moodustuma lenduvad fosforühendid ja toimub fosfosüsivesinike termiline lagunemine. Nimetatud protsessid leiavad aset temperatuuridel, mis jäävad üle 800 °C (Myglovets *et al.*, 2014).

2.2.3 Kineetika

Adsorbeeritava aine kogus on sõltuvuses mitmetest teguritest: temperatuur, osakeste rõhk, eripind, vedeliku omadused, adsorbendi regenerereerimine. Adsorbeeritava aine koguse sõltuvust rõhust iseloomustab Freundlich'i võrrand (17), kus n - parandustegur, a - konstant, P - rõhk (Couper *et al.*, 2005):

$$w = a * P^n \quad (17)$$

Adsorbeeritava aine sõltuvust rõhust ja temperatuurist kirjeldab järgnev võrrand (18), kus T tähistab temperatuuri (Couper *et al.*, 2005):

$$w = a * P^n * \exp\left(-\frac{b}{T}\right) \quad (18)$$

Algse adsorptsioonikiiruse leidmiseks kasutatakse võrrandit (19), kus parameetrid h (mg/h) ja k_2 leitakse t/qt ja t sõltuvusest tõusude ja vabaliikmete järgi (Yakout ja Elsherif, 2010):

$$h = k_2 * q_e^2 \quad (19)$$

Isotermiliste andmete hindamiseks on leitud võrrand Freundlich'i ja Langmuir'i võrrandite ühendamisel (20) (Couper *et al.*, 2005):

$$w = \frac{k * P^n}{(1 + k * P^n)} \quad (20)$$

Freundlich'i võrrandeid saab esitada mitmel kujul. Esmalt on väljendatud lineaarne kuju (21) (Mohan ja Singh, 2002):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (21)$$

kus q_e näitab adsorbeerunud aine kogust (mg/g), K_F adsorbendi suhtelist adsorptsioonivõimet (mg/g), C_e lahustunud aine tasakaalukontsentratsiooni (mg/l) ning $\frac{1}{n}$ adsorptsiooni intensiivsust. Mittelineaarne Freundlich'i võrrand (22) esitatakse aga järgnevalt (Mohan ja Singh, 2002):

$$q_{\varepsilon} = K_F * C_{\varepsilon}^{\frac{1}{n}} \quad (22)$$

Kuigi Langmuir'i ja Freundlich'i konstantide põhimõtted on erinevad, jõuavad need siiski samale järeldusele katseandmete sõltuvusest sorptsioonimudelitest. Põhimõttelise erinevusena saab välja tuua, et Freundlich'i konstant iseloomustab suhtelist adsorptsioonivõimet, kui samas Langmuir'i oma ühekihilist adsorptsioonivõimet. Nimelt, Freundlich'i konstandi printsiibi kohaselt ei eeldata tahke pinna küllastumist adsorbaadi poolt, mistõttu loetakse seda matemaatiliselt piiramatuks (Mohan ja Singh, 2002).

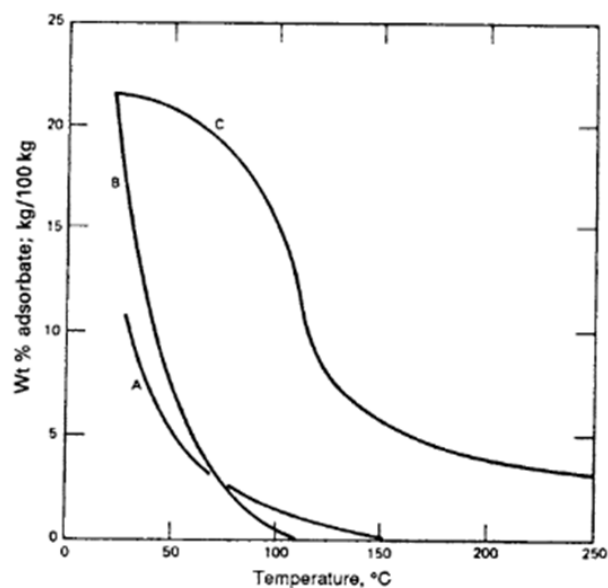
Kui on tegu mitmekomponentsete segudega, konkureerivad üksikud komponendid, sest adsorbendi maht on piiratud. Mitmekomponentsete segude korral ei adsorbeeru kõik üksikud komponendid alati samades kogustes ning osad komponendid on olenevalt kasutatavast adsorbendist rohkem eelistatud. Mitmekomponentsete segude adsorptsiooni tasakaal ei ole alati üheselt sobiv kõigi adsorbentide ja mitmekomponentsete segude puhul, kuid selle üldiseks kirjeldamiseks saab välja tuua järgnevad seosed (23), (24), (25) (Couper *et al.*, 2005):

$$\frac{w_1}{w_{1,sat}} = k_1 * P_1^{n_1} * \theta \quad (23)$$

$$\frac{w_2}{w_{2,sat}} = k_2 * P_2^{n_2} * \theta \quad (24)$$

$$\theta = \frac{1}{(1 + k_1 * P_1^{n_1} + k_2 * P_2^{n_2})} \quad (25)$$

Temperatuuri mõju adsorptsioonil kirjeldab ka Polanyi võrrand. Adsorptsioon on tugevalt temperatuurist sõltuv protsess, mille maksimaalse efektiivsusega teostamise muudab keerulisemaks tõsiasi, et adsorptsiooni protsessil eraldub soojus, mis omakorda võib mõjutada protsessi kulgu. Temperatuuri mõju adsorptsioonile on iseloomustatud ka Joonisel 10 (Couper *et al.*, 2005).



Joonis 10. Temperatuuri mõju adsorptsioonile (Couper *et al.*, 2005)

Adsorptsioonivõime ja kineetika olenevad adsorptsiooni kestusest. Zhang *et al.* (2017) poolt teostatud katsetest XSBL aktiivsõega (XSBLAC), selgus, et antud materjali adsorptsioonivõime hakkas kiirenema ligikaudu 10 minutit pärast protsessi algust. Taoline nähtus kestis umbes 40. minutini, pärast mida saavutati tasakaal ning kaasnes adsorptsiooniprotsessi tugev aeglustumine.

Tsingi eemaldamisel veest adsorbeeruvad selle ioonid esmalt adsorbendi küllastumata aktiveeritud funktsionaalrühmadele. Tasakaal saavutatakse, kui tsink adsorbeerub küllastumata funktsionaalrühmadele, pärast mida algab difundeerumine mikropooridesse ning sealt edasi juba adsorptsioon mesopooridele. Alapeatükis 2.1.3 käsitletavad pseudo-esimest ja -teist järku ning osakestevahelise difusiooni võrrandid (11, 12 ja 13) sobivad kasutamiseks ka antud peatükis adsorptsiooni, ja ühtlasi ka aktiivsõe kasutuse kirjeldamiseks. Lisaks nimetatutele, on adsorptsiooni kiiruse ja olemuse hindamiseks leitud järgnevad võrrandid, millest esimene on Elovich'i kineetika mudel (26) (Zhang *et al.*, 2017):

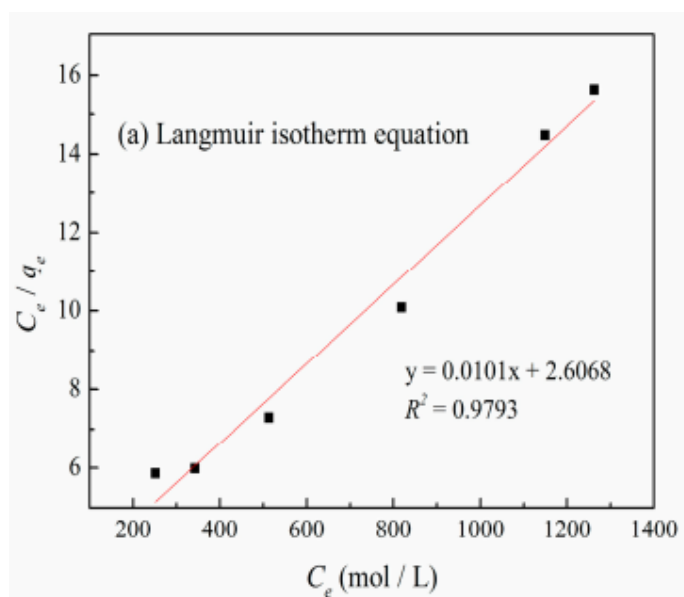
$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln(t) \quad (26)$$

kus β on kemisorptsiooni aktivatsiooniennergia ja pinna katvuse vahelist seost iseloomustav konstant (g/mg), α algne adsorptsioonikiirus väljendatuna (mg·(g·min)⁻¹). Teisena on esitatud Bangham'i kineetika mudel, (27) mida samuti kasutatakse adsorptsiooni kiiruse hindamiseks ühena viiest eelpool nimetatud võrranditest (Zhang *et al.*, 2017):

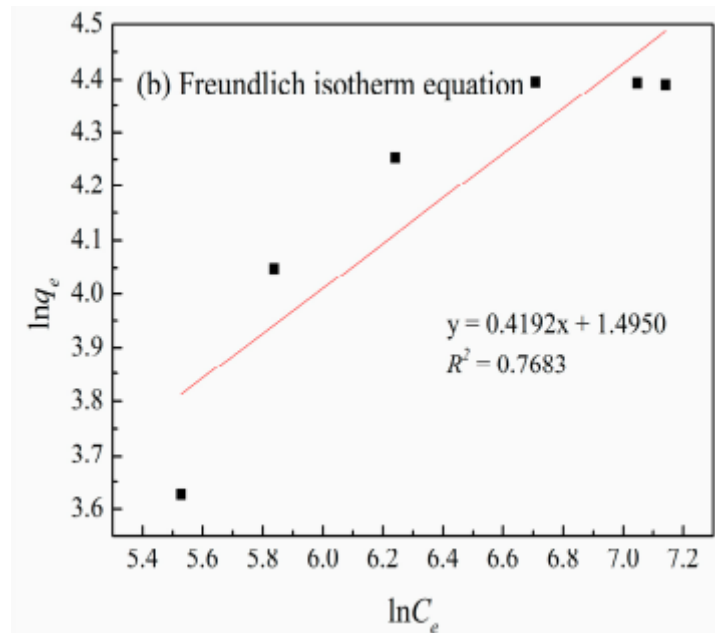
$$\log q_t = \log k_r + \frac{1}{m} * \log t \quad (27)$$

kus $\frac{1}{m}$ väljendab adsorptsiooni intensiivsust ning k_r adsorptsiooni kiirust ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Ionvahetuse kineetikat käsitlevas peatükis 2.1.3 toodi välja, et ionvahetusprotsessi iseloomustamiseks sobib kõige enam Langmuir'i isotherm. Sama kehtib ka XSBL aktiivsõega läbiviidava adsorptsiooniprotsessi kohta. Zhang *et al.* (2017) poolt teostatud adsorptsioonikatses XSBLAC-ga selgus, et korrelatsioonikoefitsiendid ühtisid Langmuir'i isothermi korral paremini kui Freundlich'i puhul (Joonised 11 ja 12). Lisades 3a, 3b, 4a, 4b, 5 on samuti toodud XSBLAC-ga teostatud katsete andmed, mis on vastavusse seatud pseudo-esimest järku konstandiga, pseudo-teist järku konstandiga, osakestevahelise difusiooni võrrandiga ning Elovich'i ja Bangham'i kineetika mudelitega, millest kõige suurema sobivusega oli pseudo-esimest järku tingimus, mis on esitatud Lisas 3a. Vastava tulemuseni jõuti just korrelatsioonikoefitsiendi R^2 väärtuste uurimisel.



Joonis 11. XSBL aktiivsõe Zn(II) (algkontsentratsiooniga 0,015 mol/l) adsorptsiooni katseandmete sobitumine vastavalt Langmuir'i isothermile (Zhang *et al.*, 2017)



Joonis 12. XSBL aktiivsöe Zn(II) (algkontsentratsiooniga 0,015 mol/l) adsorptsiooni katseandmete sobitumine vastavalt Freundlich'i isotermile (Zhang *et al.*, 2017)

Mohan ja Singh (2002) poolt teostatud uurimuses tsingi eemaldamisel veest suhkruroorabast valmistatud aktiivsöega selgus, et antud adsorbendi puhul sobitus nii ühe- kui ka mitmekomponentsete segude puhul katseandemetega paremini just Freundlich'i isoterm. Sobituvust hinnati samuti korrelatsioonikoefitsientide järgi. Lisad 6a ja 6b on vastavalt Freundlich'i ja Langmuir'i isoterm tsingi eemaldamisel suhkruroorabaga kolme erineva temperatuuri juures: 40 °C, 25 °C ja 10 °C. Antud graafikutelt on näha, et katseandmed jäävad Freundlich'i isotermi korral ühtlasemalt isotermilist protsessi kujutavale joonele.

2.2.4 Piirangud protsessi rakendamisel

Rakendatavus väikeste veehulkade korral ehk adsorbendist läbi juhitava veehulga kogus on piiratud mitme parameetriga: vedeliku ja tahke aine keemiline olemus, pinna- ja poorimaht ehk eripind. Adsorptsiooni kiiruse juures tuleb arvesse võtta katmata pinna ulatust, difusiooni kiirust adsorbendi välispinnale ja läbi pooride. Difusiooni kiirust mõjutavad omakorda nii temperatuur kui ka rõhu erinevus, mida saavutatakse näiteks kontsentratsioonide erinevusega. Mida suurem rõhulang, seda kiirem on protsessi kulg. Rõhulangu suurendab ka adsorbendi sisepinna efektiivne kasutamine - mida väiksemad osakesed, seda suurem on pinnakasutus (Couper *et al.*, 2005).

Üks tähtsamaid parameetreid adsorptsiooni parimaks võimalikuks teostuseks on eripind - võimalikult suur pind, mis saavutatakse adsorbendile poorsuse andmisega. Poorsust määratletakse selle järgi, kuidas toimub selles molekuli adsorbeerimine. Molekuli adsorbeerimise viis on sõltuvus adsorbeeritava aine molekuli suurusest ja polaarsusest. Efektiivseima tulemuse saamiseks peaks aktiivsöe poorsus jääma mikro- ja mesopoorsetesse mõõtmetesse ehk alla 50 nm. Mikropooridesse, mille mõõtmed jäävad 2 nm juurde, mahub umbes neli kihti adsorbeeritavat ainet. Kui pooride suurus jääb aga alla 0,7 nm, hakkavad dispersioonijõud mõjutama adsorbeeritava faasi füüsikalist olekut (Marsh ja Rodríguez-Reinoso, 2006). Poorsus on korrelatsioonis ka aktiivsöe valmistusmaterjaliga. Võrreldes kookospähklikoorest ja puidust valmistatud aktiivsütt, on esimese puhul mehaaniline tugevus kõvasti kõrgem kui puidu puhul. Vaadeldes puidust sütt kivisöest toodetuga, on viimase poorid oluliselt väiksemad, kuid aktiivsus suurem (Bergmann, 2009).

Aktiivsöel on peale poorsuse mitmeid parameetreid, mis adsorptsiooniprotsessi mõjutavad. Sinna hulka kuuluvad osakeste suurus, niiskus ja tuhasisaldus (5-10%), puistetihedus (kuni 550 kg/m³), söekihi paisumine filtripesu ajal, purunemiskindlus, filtrimiskiiruse sõltuvus rõhulangust teralise söe korral, joodiarv ehk kui palju suudab aktiivsüsi adsorbeerida joodi ja metüleensinist (vastavalt kuni 900 mg/g ja 250 mg/g). Osakeste suurus oleneb aktiivsöe liigist, näiteks pressitud söe puhul jäävad osakesed vahemikku 1-4 mm ja pulbrilisel aktiivsöel 50-200 µm. Soovimatute ainete eraldamisel veest on granuleeritud aktiivsüsi levinuim ja optimaalseim variant selle suure adsorbeerivuse tõttu. Teisalt tuleb suurt rõhku pöörata söe pooride välispinna puhtusele, vastasel korral väheneb adsorptsiooni kasutegur. Lisaks puhtusele seab piirangu ka filtripesu toimuv aktiivsüsi paisumine, mida tuleb eelnevalt seadme ehitusel arvesse võtta. Filtripesu puhul tuleb kasuks ka suurema mehaanilise tugevusega materjali kasutamine. Adsorbendi paigutamisel seadmesse, peab kiht paiknema nii, et omavahel oleksid segamini väikesed ja suuremad osakesed - nii on seadme ruum optimaalsemalt täidetud ning pärast pesu sadestuvad osakesed kergemini oma kihti tagasi (Bergmann, 2009).

Adsorptsiooni mõjutavate näitajate hulgast saab välja tuua veel pH. Juba madala pH juures toimub vesinik- ja tsinkioonide vahel konkureerimine, mis väljendub vesinikioonide eemaldumisel pH väärtuse tõusul. Nii jääb küll adsorbendi pinnal rohkem ruumi tsingi ionide adsorbeerimiseks, kuid maksimaalne adsorptsioon jääb siiski pH väärtuste 5-6 vahele, pärast mida hakkab kasutegur langema. Kuna pH väärtuse suurenemisel kasvab negatiivne laeng, põhjustab see omakorda adsorbendi hapnikku sisaldavate funktsionaalrühmade tootmise ehk hakkab toimuma

hüdroksiidioonide sadestumine. Tsingi adsorptsioonivõime sõltub ka temperatuurist, mille tõusul aktiveeruvad adsorbendi funktsionaalrühmad ning adsorbendi struktuur pehmeneb. Keemilise adsorptsiooni tõttu adsorbendi ja tsingi vahel hakkab temperatuuri tõusul üle 60 °C adsorptsiooni kasutegur vähenema. Selline nähtus tuleneb adsorptsiooni endotermilisest omadustest. Lisaks eelmainitule on adsorptsioonivõime sõltuvuses lahuses sisalduvast tsingi kontsentratsioonist. On täheldatud, et adsorptsioonivõime suureneb algkontsentratsiooni suurenemisega kuni tasakaalu saavutamiseni, pärast mida jääb see aga konstantseks. Näiteks, Zhang *et al.* (2017) poolt teostatud uurimuse käigus XSBL aktiivsöega saavutati läbilöögipunkt 40 minutiga temperatuurivahemikus 25-70 °C ning tsingi algkontsentratsioonil 0,015 mol/l. Tsingi algkontsentratsiooni suurendamine ei suurenda adsorptsioonivõimet, kui adsorbent on küllastunud (Zhang *et al.*, 2017).

3. TSINGI EEMALDAMISE VÕIMALIKKUSE UURIMINE REAALSE VEEPROOVIGA

3.1 Algvee parameetrid ja analüütilised meetodid

Katsetes kasutatud algvee parameetrid on toodud Tabelis 5. Tegemist on Põhja-Eestis tegutseva galvaanikatehasega, mille territooriumilt kogutavas sademe- ja pinnasevees esineb kõrgendatud tsingi kontsentratsioon. Ettevõtte territooriumil paiknevast kogumiskaevust võeti proove kahel korral. Zn-sisalduse analüüs teostati Terviseameti (TA) kesklabori poolt.

Tabel 5. Algvee parameetrid ning keemiline koostis

Parameeter	Ühik	Proov 1 (10.09.2019)	Proov 2 (04.11.2019)
Zn ²⁺ (TA labor)	mg/l	1,47	1,44
pH		7,21	7,18
Üldleelisus	mgCaCO ₃ /l	265	275
Elektrijuhtivus	µS/cm	710	688
Ca ²⁺	mg/l	130,26	145,3
Üldkaredus	mg-ekv/l	6,9	6,6
Üldorgaaniline süsinik (TOC)	mg/l	1,7	0
F ⁻	mg/l	-	0,71*
Cl ⁻	mg/l	140,7	113,3
NO ₃ ⁻	mg/l	11,7	29,01
PO ₄ ³⁻	mg/l	6,04	-

* alla määramispiiri; - ei tuvastatud

Tabelis 5 väljatoodud parameetrite jaoks kasutati järgnevaid aparatuure ja analüüsimeetodeid: pH määramiseks kasutati Mettler Toledo SevenCompact (Saksamaa) pH-meetrit ning elektroodina Mettler Toledo InLab® Routine Pro (Saksamaa) elektroodi; elektrijuhtivuse määramiseks kasutati konduktomeetrit (Hach HQ 430d flexi, Saksamaa); üldleelisus, üldkaredus ja Ca²⁺-iooni sisaldus määrati tiitrimise teel (APHA, 2012); anioonide määramiseks kasutati ionkromatograafi (Methrohm 761 Compact IC, Šveits); üldorgaanilise süsiniku (TOC) määramiseks kasutati TOC-analüsaatorit (Analytic Jena Multi N/C 3100, Saksamaa). Zn sisaldus määrati TA poolt kasutades kas aatomabsorptsioon-spektrometrilist analüüsi (metoodika RM01:2019) või induktiivsidestunud plasma mass-spektrometrilist analüüsi (metoodika EVS-EN ISO 17294-2:2016).

3.2 Katsete teostamine ja tulemuste ülevaade

Tabelist 5 nähtub, et ettevõtte kogumiskaevust võetud mõlema proovi korral ületas Zn sisaldus vees, vastavalt 1,47 ja 1,44 mg/l, Keskkonnaministri määruse „Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused“ Lisas 1 toodud tsingi ja selle ühendite piirnormi, milleks on 50 µg/l. Viimase saavutamiseks otsustati teaduskirjanduse (Abdullah et al 2019; Franco et al 2013; Lee et al 2007) ning ettevõtte poolt seatud majanduslike kaalutluste ning lahenduse lihtsalt teostatavuse põhjal kasutada adsorptsiooni ja ioonvahetust ning seeläbi võrrelda kahte erinevat materjali – granuleeritud aktiivsüsi (Norit 830) ning ioonvahetusvaik (kationiit) Amberlite IR-120H. Tuleb ära märkida, et teaduskirjanduses on tsingi saastega seotud veepuhastamise protsessid suunatud suuremalt jaolt tööstuslike reovete puhastamiseks, kuid sademeveega seotud probleemide käsitlemine on pigem tagasihoidlik.

Võrdluskatsete peamiseks eesmärgiks oli tõestada, kas antud protsesside ning materjalidega on võimalik vees sisalduvat tsinki eemaldada ning võib kujuneda materjalide eeldatav kulukus. Tulenevalt ettevõtte huvidest, ei teostatud materjalide läbilöögipunktide täpsemat katselist määramist.

Katsed teostati väikesemõõdulistes klaasist täidiskolonnides, mis täideti vastavate materjalidega mahus 100 ml (edaspidi täidise maht). Mõlemaid materjale kasutati täiendava eeltötluseta, kuid eelnevalt ööpäev destilleeritud vees stabiliseerituna. Esmalt katsetati lühiajalist kontaktaega ühe täidise mahus veekogusega: 1 tund kolonnis seismist, 30 min läbivoolamist ning 1 tund läbivoolamist. Katsed teostati proov 2-ga (Zn algsisaldus 1,44 mg/l). Veeproov juhiti kolonni jaotuslehtri abil voolusuunaga ülevalt alla. Tulemused on toodud Tabelis 6.

Tabel 6. Tsingi sisalduse vähendamise katsed kestvusega 30 min kuni 1 h

Katse	Zn ²⁺ , µg/l	
	Kationiit	Aktiivsüsi
1 h kontaktaega materjaliga	< 10	20
30 min läbivoolamist	< 10	<10
1 h läbivoolamist	< 10	<10

Esmaste katsetulemuste põhjal nähtus, et lühiajaline kontaktaeg uuritava materjaliga on tsingi sisalduse vähendamiseks piisav: nii kationiidi kui ka granuleeritud

aktiivsõega saavutati enam kui 99%-line saasteaine eemaldamine. Saadud väärtus <10 µg/l oli analüüsiks kasutatava seadme tsingi tuvastuspiir.

Saadud andmetest ning ettevõtte huvidest lähtuvalt oli järgnevals eesmärgiks leida mõlema materjali läbilöögipunkt – millise veemahu läbi juhtimisel ei seo materjal enam tsingi ioone.

Järgnevalt teostati 8-tunnine katse, mille jooksul juhti igas tunnis kolonnist läbi üks täidise maht vett. Analüüsi põhjal selgus, et Zn-i veeproovist eemaldamise efektiivsus mõlema materjaliga oli endiselt stabiilne (>99%) – Zn-sisaldus kationiidiga töödeldud vees peale 8 tundi oli 4 µg/l ning aktiivsõega töödeldud vees <2 µg/l. Antud tulemused viitavad aktiivsõe veidi suuremale efektiivsusele.

Seejärel kasutati kationiidi spetsifikatsioonides toodud madalaimat soovituslikku voolukiirust 5 tädisemahtu tunnis e antud katsetingimuste juures 0,5 l/h. Antud voolukiirust kasutati võrdluse mõttes mõlema materjali puhul. Katse kestvuseks oli 4 tundi, peale mida oli Zn-sisaldus kationiidiga töödeldud vees < 2 µg/l (>99,8% eemaldamine) ning aktiivsõega töödeldud vees 123,8 µg/l (<92% eemaldamine). Tulemustest nähtus, et kationiidi kasutamine on endiselt tõhus, kuid aktiivsõe puhul oli vahepeal saanud materjali läbilöök. Võib aga väita, et edasine aktiivsõe kasutamine ei oleks otstarbekas – tädisest sai läbi juhtida kokku 3,5 liitrit vett, mis teeb ühe liitri täidise kohta 35 liitrit. Arvestades ettevõttes tekkivat hinnangulist 2000 m³ puhastamist vajavat vett, teeb see vajamineva aktiivsõe koguseks 71 m³ (36,4 tonni). Keskmiselt jääb granuleeritud aktiivsõe kg hind vahemikku 6-10 EUR – seega kuluks ettevõttel ainuüksi materjali peale üle 200 000 EUR/aastas. Samuti tuleb arvestada asjaoluga, et kasutatud aktiivsõe sisaldab tsinki ning tuleb tõenäoliselt utiliseerida ohtliku jäätmena, mis toob endaga kaasa lisakulud.

Kationiidiga töödeldud vees saavutati tsingi sisalduseks küll <2 µg/l, mille põhjal saaks materjali edasi kasutada, kuid antud materjali puhul tuleb arvestada ka teiste vees sisalduvate kationidega. Uuritud vees määrati Ca²⁺ ning Mg²⁺ sisaldus, mis on tavaliselt vees enim esinevad katioonid. Sellest lähtuvalt on teoreetilise arvutuse põhjal tugevalt limiteerivaks ühendiks kaltsium: ühest liitrist Amberlite IR-120H kationiitvaigust on võimalik antud vett läbi juhtida ~262 liitrit ehk 1 m³ kationiidi kohta 262 m³ vett.

Teoreetiline arvutus:

kationiidi H⁺ ionvahetusvõime = ≥1,80 eq/l

Ca²⁺ ekvivalentmass = 20,04 g/ekv

Arvutuslik kationiidi Ca²⁺ vahetusvõime:

$$\geq 1,80 \cdot 20,04 = \geq 36,072 \text{ g/l} \quad \text{vaigu kohta}$$

Seega on ühest liitrist kationiidist läbi juhitava vee maht:

$$\frac{36,072}{137,78 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow 261,81 \text{ liitrit}$$

Saadud väärtus aga ei iseloomusta tegelikku olukorda: tavaliselt antakse ionivahetusvaikude praktiliseks ionivahetusvõimeks 50-90% teoreetilisest, mistõttu võib töödeldava vee maht tunduvalt väheneda. Samuti võib vees olla lisaks teisi katioone, mis suuremal või vähemal määral materjali kasutusefektiivsust mõjutavad. Katses kasutatud kationiidi, Amberlite IR-120H, maksumus oli 63,60 EUR/kg (ühele kg-le vastab 1,25 l vaiku), mis teeb materjali kasutamise kulukaks. Seda leevendaks regenerimine, mis võimaldaks puhastada maksimaalselt kolm korda rohkem vett. Peale iga regenererimistsükli on aga selle materjali ionivahetusvõime langenud vähemalt 20% (Abdelwahab *et al.*, 2013) ning regenerimisel tuleb arvestada ka lisanduvate kemikaalide kuludega: Amberlite IR-120H võib regenererida kas HCl või H₂SO₄-ga. Viimasel kasutamisel tuleb hoolikalt jälgida etteantud kontsentratsioone, et mitte põhjustada kaltsiumsulfaadi sademe teket. 37%-se HCl 2,5 liitri maksumus on ligikaudu 100 EUR (sh KM), millest saab valmistada 18,5 liitrit regenerimiseks vajaminevat 8% HCl lahust. Oluline on siinkohal märkida, et peale protseduuri sisaldab kasutatud happelähus tsinki, mis toob kaasa lisakulu ohtliku jäätmena käitlemise näol.

Lisaks eelnevale, oli kationiidi kasutamisel 8-tunnises katses 1 h pärast katse algust veeproovi pH 2,7 ning 7 tunni pärast 2,6. Aktiivsõe puhul olid väärtused vastavalt 8,73 ja 8,60. Seega H-tüüpi vaigu puhul tuleb enne selle kasutamist arvestada mõju pH langusele ning seda, kuhu töödeldud vett edasi suunatakse. Kationiidi puhul on võimalik kasutada ka Na-tüüpi, misjuhul säilib aluseline pH. Lisaks, töös kasutatud vaiku saab samuti vastavalt kas HCl või NaOH-ga töötlemisel ümber genereerida, vastavalt, milliste ionide vastu vahetamine on soovitatav.

Alternatiivina võib proovida tsingi sadestamist NaOH või CaO-ga (Fu ja Wang, 2011), kuid antud tsingi algkontsentratsioon on tõenäoliselt soovitud tulemuse saavutamiseks liiga madal.

Kokkuvõtlikult saab öelda, et mõlemad materjalid osutusid efektiivseteks tsingi eemaldamise meetoditeks väikeste tsingi kontsentratsioonide korral, kuid mõlemal protsessil on neid limiteerivad faktorid. Tulemustele baseerudes võib väita, et adsorbendina kasutatavat aktiivsütt mõjutab enim läbijuhitava vee kogus, mille mahu suurenemine toob endaga kaasa läbilöögipunkti kiirema saabumise. Lisaks avaldas voolukiirus aktiivsöele enam mõju kui ionvahetusvaigule. Kuigi aktiivsöe maksumus võib olla kuni kümme korda odavam ionvaheti omast, on seda koguseliselt palju rohkem vaja. Samuti lisandub tegur, et ilmselt poleks regenereerimine antud olukorras ka majanduslikult piisavalt tasuv, mistõttu saaks seda kasutada vaid ühekordselt ning hiljem tuleks see utiliseerida ohtliku jäätmena.

Ionvahetusvaik, mille tõhusus osutus kõrgeks ka suurte veekoguste korral, on maksumuse poolest aktiivsöest märgatavalt kallim. Kuigi ionvahetusvaigu puhul on võimalus seda regenereerida, mis on kasulik nii keskkonnasäästliku kui ka majandusliku poole pealt, lisab see kogumaksumusele veelgi kulutusi juurde. Kulutused kõrvale jättes, näitab see aga kõrget efektiivsust nii suurte veekoguste kui ka väga erinevate kontaktaegadega veepuhastusprotsessil. Samuti on võimalik tõsta nii eemaldatava tsingi kogust lahusest kui ka lühendada protsessi kontaktaega, valides ionvahetusvaiguks mitte loodusliku, vaid sünteetilise materjali.

Kõiki eelnevaid faktoreid arvesse võttes on asjakohane väita, et adsorbendi ja ionvahetusvaigu valik sõltub pigem ettevõtte huvist ja võimalustest sellesse investeerida ning puhastatava vee kogustest ja saasteaine kontsentratsioonist.

KOKKUVÕTE

Suur osa vesikeskkonnas olevast tsingist jõuab sinna läbi galvaanikatööstuste, kus ühe peamise korrodeerumisvastase ühendina on kasutusel tsink. Kuigi galvaanikatööstused Eestis otsest raskmetallireostust ei tekita, tulenevad tsingi kõrgemad kontsentratsioonid keskkonnas just sealt pärinevast (sademe)veest. Sademed on vahetu tegur tsingi liikumisel hüdroloogilisse tsüklisse nii atmosfäärist gaasistunud olekust kui ka galvaniseeritud pindadelt.

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli kirjeldada galvaanikatööstustest tekkivat mõju vesikeskkonnale rõhuastetusega tsingil ja selle ühenditel ning tutvustada nende keskkonda sattumise viise. Töö annab ülevaate ionvahetusest ja adsorptsioonist ning nende rakendamisel tsingi eemaldamisel galvaanikatööstuse sademe- ja pinnaveest. Käesoleva uurimistöö raames vaadeldi mitmesuguste adsorbentide ja ionvahetite tüüpe, selgitamaks välja vastavalt nende eelised ja puudused ning parameetrid, mis mõjutavad nimetatud materjalide efektiivsust tsingi eemaldamisel (sademe)veest. Mõlema meetodi teooria tugineb töös vastavalt esitatud kineetikale.

Töös uuritud mitmesugustest materjalidest osutusid ionvahetuse puhul oluliselt tõhusamateks sünteetilised ionvahetusvaigud, millest enim kasutatavamaks osutus Amberlite IR-120. Mõlema protsessi, adsorptsiooni ja ionvahetuse, puhul leiti, et peamisteks protsessi mõjutavateks teguriteks olid pH, temperatuur, läbivoolava vee kogus ning lahuse ja ionvahetusvaigu vaheline kontaktaeg. Mõlemad protsessid tuginesid kas Freundlich'i või Langmuir'i võrranditel, millest viimase lineaarne variant sobitus sageli kõige enam teaduskirjanduses esitatud katsetulemustega.

Käsitletava töö käigus uuriti ionvahetuse ja adsorptsiooni rakendamise võimalikkust reaalse galvaanikatööstusest pärineva sademeveeprooviga. Nimetatud protsesside kasuks otsustati eelneva teaduskirjanduse läbitöötamise ja ettevõtte majanduslike kaalutluste alusel. Valikut mõjutas ka teaduskirjanduse olemasolu tsingi eemaldamisel reoveest, kuid selle vähesus tsingi eemaldamisel sademe- ja pinnaveest. Läbiviidud katsetel kasutati adsorbendina granuleeritud aktiivsütt (Norit 830) ning ionvahetusvaiguna kationiiti (Amberlite IR-120H). Tulemustele baseerudes võib väita, et vastava protsessi ja materjali valik sõltub peamiselt teostava ettevõtte majanduslikust suutlikkusest ning vajadusest, sest kuigi tsingi eemaldamisel lahusest annab ionvahetusvaik kõrgema efektiivsuse ja stabiilsuse, on selle soetamise ja regenererimise kulud kokkuvõttes kõrgemad kui aktiivsöe puhul.

SUMMARY

Water is an essential resource to living organisms, which is why its important to preserve it. A large amount of water is contaminated, as it has been found that elevated concentrations of zinc can be found in precipitation and surface water surrounding galvanic industries. Because of zinc's ability to accumulate in living organisms, it is essential to purify the water coming from or affected by galvanic industries.

The aim of this study was to provide an overview of the effects of the galvanic industries on the aquatic environment with an emphasis on zinc and its compounds. Based on scientific literature and economic considerations, adsorption and ion exchange processes were chosen as purification methods. Additionally, it seeks to describe the ways in which they are released into the environment. The study gives a literature overview of the methods for the purification of water with adsorption and ion exchange, supported by experiments with real galvanic precipitation water.

Ion exchange and adsorption have been found to be applicable for removal of zinc from precipitation water because of their ability to remove trace quantities of heavy metals. The adsorption in both methods is strongly dependant on many factors, meaning the most suitable way to describe its effectiveness is to study its kinetics. Thus, the theory described in the present thesis is strongly supported by corresponding kinetics. Based on the literature, the best fitted isotherm for the results of experiments with both processes seemed to be the linear Langmuir isotherm.

Previous literature concluded that both processes were effective on zinc removal from water, although both of them had some limiting factors, like the amount of water flowing through and contact time between the adsorbent and water. The same results were seen with the experiments conducted for the present thesis. Granulated activated carbon (Norit 830) was used as adsorbent and cationite (Amberlite IR-120) was used as ion exchanger. Moreover, the mentioned resin was found to be one of the most used ion exchangers in the literature. The results of the experiments indicated that ion exchange is impacted less by the contact time and the amount of water treated than by the activated carbon, although being more expensive to acquire. In conclusion, it is believed to be the decision of the company, to determine the method for purifying water, depending on economic considerations.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

Abdelwahab, O., Amin, N.K., El-Ashtouky, E-S.Z. (2013). Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 165-173.

Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W.J., Jaafar, J., Ismail, A.F. (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17-38

Ahmad, T., Mustafa, S., Naeem, A., Anwar, F., Mehmood, T. and Shah, K.H. (2014). Ion Exchange removal of chromium (III) from tannery wastes by using a strong acid cation exchange resin Amberlite IR-120 H⁺ and its hybrids. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 36(5), 818-828.

Almomani, F., Bhosale, R., Khraisheh, M., Kumar, A., Almomani, T. (2019). Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP). *Applied Surface Science*, 506, 1-11.

Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Querol, X. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37(20), 4855-4862.

Alyüz, B., Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 482-488.

APHA - American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. USA, Washington DC.

Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. (2010). *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.

Bergmann, J. (2009). Aktiivsüsi-kellele ja milleks? *Keskkonnatehnika*, 3, 41-43.

Couper, J.R., Penney, W.R., Fair, J.R., Walas, S.M. (Ed.) (2005). *Chemical Process Equipment. Selection and Design*. 2nd ed. Chapter 15 - Adsorption and Ion Exchange. Gulf Professional Publishing.

Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106.

Divnayarozha. Loodusliku vee keemiline koostis. Vee keemiline koostis. [WWW] <https://divnayarozha.ru/et/chemical-composition-of-natural-water-chemical-composition-of-water/> (13.04.2020).

ELLE OÜ (Estonian, Latvian & Lithuanian Environment OÜ). *Tallinna sademevee seire 2015-2017. a. Lõpparuanne*, 2017.

EVS-EN ISO 17294-2:2016. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. (2016). Tallinn: Eesti Standardikeskus.

Franco, P.E., Veit, M.T., Borba, C.E., da Cunha Goncalves, G., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R., da Silva, E.A., Suzaki, P.Y.R. (2013). Nickel(II) and zinc(II) removal using Amberlite IR-120 resin: ion exchange equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 221, 426-435.

Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

Genç-Fuhrman, H., Mikkelsen, P.S., Ledin, A. (2006). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*, 41(3), 591-602.

Golding, S. (2006). *A Survey of Zinc Concentrations in Industrial Stormwater Runoff*. Olympia: Washington State Department of Ecology.

Golding, S. (2008). *Suggested Practices to Reduce Zinc Concentrations in Industrial Stormwater Discharges. Water Quality Program*. Olympia: Washington State Department of Ecology.

Hosea, J.M., Nelis, P.M. and Mayne, M.D. (1988). Metal Recovery by Ion Exchange-- Five Crucial Issues. *Metal Finishing*, 86(10), 67-70.

IWA Publishing. Removal Technologies in Wastewater Treatment. [WWW] <https://www.iwapublishing.com/news/removal-technologies-wastewater-treatment> (19.02.2020).

Jørgensen, S.E., Fath, B.D. (2008). *Encyclopedia of Ecology*. 1st ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Ltd.

Kakum, T. (2005). *Sadevee seire*. Tallinn: OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus.

Kikas, J. Süsinik. [WWW] <https://www.materjalimaailm.ee/sysinik/> (09.03.2020).

Koivula, R., Lehto, J., Pajo, L., Gale, T., Leinonen, H. (2000). Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers. *Hydrometallurgy*, 56(1), 93-108.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98.

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(1), 71-84.

Lember, E., Retšnoi, V., Pachel, K., Loigu, E. (2018). Combined effect of heavy metals on the activated sludge process. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 67(4), 305–314.

Lenntech. Zinc (Zn) and water. [WWW] <https://www.lenntech.com/periodic/water/zinc/zinc-and-water.htm> (06.04.2020).

Luqman, M. (Ed.) (2012). *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. 1st ed. Springer Science & Business Media.

Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. 1st ed. Oxford: Elsevier Science Ltd.

Maves OÜ. (2019). *Eksperthinnang Maanteeameti sademevee väljalaskudele võttes aluseks omaseire andmed ja tellitud veeseire uuringud*.

Mohan, D., Singh, K.P. (2002). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, 36(9), 2304-2318.

Myglovets, M., Poddubnaya, O.I., Sevastyanova, O., Lindström, M.E., Gawdzik, B., Sobiesiak, M., Tsyba, M.M., Sapsay, V.I., Klymchuk, D.O., Puziy, A.M. (2014). Preparation of carbon adsorbents from liginosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions. *Carbon*, 80, 771-783.

Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused. (2019). *Riigi Teataja* I, 6.

Parmar, M., Thakur, L.S. (2013). Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview. *International Journal of Plant*, 3(3), 143-157.

Pitcher, S.K., Slade, R.C.T., Ward, N.I. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment*, 334, 161-166.

Prioriteetsete ainete ja prioriteetsete ohtlike ainete nimistu, prioriteetsete ainete, prioriteetsete ohtlike ainete ja teatavate muude saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused ning nende kohaldamise meetodid, vesikonnaspetsiifiliste saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused, ainete jälgimisnimekiri. (2015). *Riigi Teataja* I, 10.

Purolite. What is Regeneration? [WWW] <https://www.purolite.com/about-us/what-is-regeneration> (04.03.2020).

Ramos, R.L., Jacome, L.A.B., Barron, J.M., Rubio, L.F., Coronado, R.M.G. (2000). Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 90(1), 27-38.

Reddy, K.R., Xie, T., Dastgheibi, S. (2013). Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 282-292.

RM01:2019. Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe Determination of metals. (2019). Tallinn: Eesti Standardikeskus.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2009). *Industrial Stormwater Monitoring and Sampling Guide*, 1-31.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Stormwater Discharges from Construction Activities. [WWW] <https://www.epa.gov/npdes/stormwater-discharges-construction-activities#overview> (07.04.2020).

Vabariigi Valitsuse 29. novembri 2012. a määruse nr 99 „Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed” muutmine. Lisa 3. (2016). *Riigi Teataja*, 2.

Veeseadus. (2019). *Riigi Teataja* I, 17.

Veleva, L., Meraz, E., Acosta, M. (2010). Zinc precipitation runoff from galvanised steel in humid tropical climate. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(1), 76-83.

Wachinski, A.M., Etzel, J.E. (1997). *Environmental Ion Exchange. Principles and Design*. New York: Lewis Publishers.

Yakout, S.M., Elsherif, E. (2010). Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. *Carbon-Science and Technology*, 3(1), 144-153.

Zhang, X., Hao, Y., Wang, X., Chen, Z. (2017). Rapid removal of zinc(II) from aqueous solutions using a mesoporous activated carbon prepared from agricultural waste. *Materials*, 10(9), 1-18.

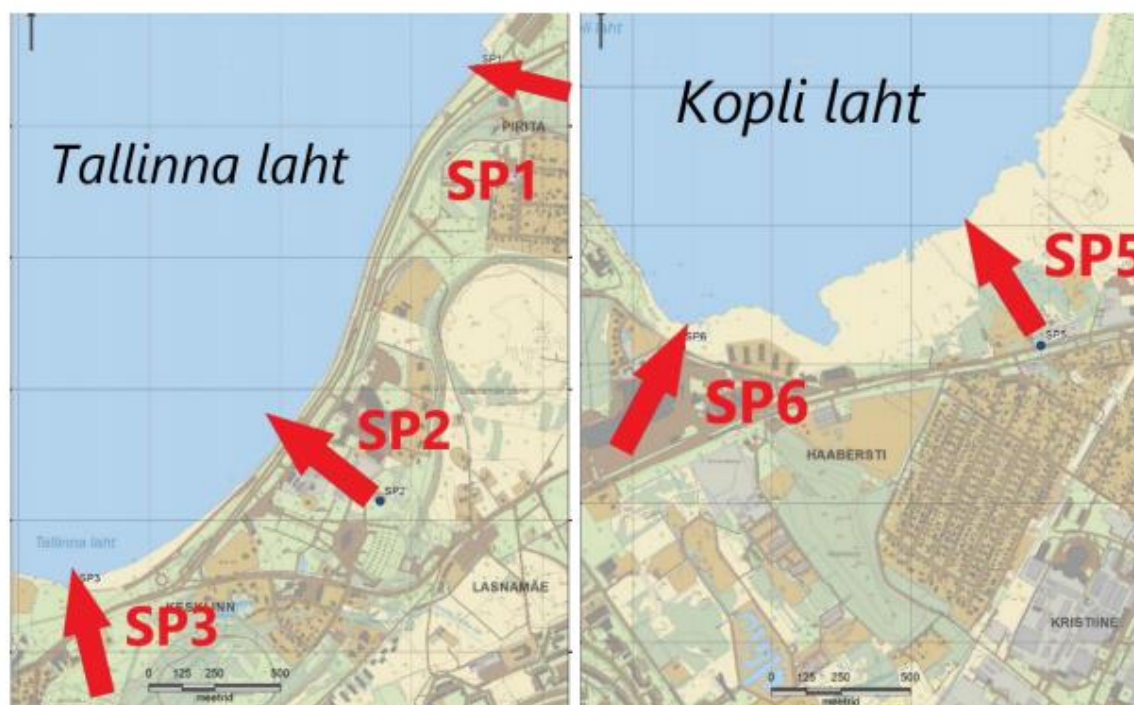
LISAD

Lisa 1. Rocca al Mare väljalasu sadevee keskmine koostis erinevatel ajaperioodidel

Näitaja	Ühik	1986-1990	1991-1995	1996-2000	2001-2005
Proove	tk	76	30	76	57
Lahust. O ₂	mg/l	12,5	-	-	8,3
Temperat.	°C	12,3	-	-	9,4
El juhtivus	mS/m	-	-	-	92,5
Hõljum	mg/l	40	49	37	63
pH	-	7,36	7,23	7,25	7,31
KHT(Cr)	mg/l	71,5	57,2	57,5	54,5
BHT ₇	mg/l	9,8	20,3	12,4	13,7
BHT ₂₁	mg/l	31,1	35,4	-	-
NH ₄ ⁺	mgN/l	1,32	1,91	2,40	1,00
NO ₂ ⁻	mgN/l	0,084	0,063	0,083	0,052
NO ₃ ⁻	mgN/l	1,10	0,75	0,51	0,63
N üld	mgN/l	-	4,20	3,86	3,64
Cl ⁻	mg/l	49,3	50,4	-	-
SO ₄ ²⁻	mg/l	139	104	121	146
PO ₄ ³⁻	mgP/l	0,163	0,171	0,155	0,079
P üld	mgP/l	0,547	0,567	0,494	0,545
Naftaprod.	mg/l	0,487	0,784	0,379	0,170
Zn	µg/l	62	32	13	30
Cu	µg/l	21	25	17	21
Pb	µg/l	12	1	2	5
Ni	µg/l	51	-	-	-
Cd	µg/l	0,13	0,60	0,20	0,10
Mn	µg/l	242	-	-	-
Hg	µg/l	0,0	0,03	0,02	0
Vooluhulk	m ³ /d	143000	127000	-	7150

Allikas: Kakum, 2005

Lisa 2. Seirepunktide asukohtade kaart

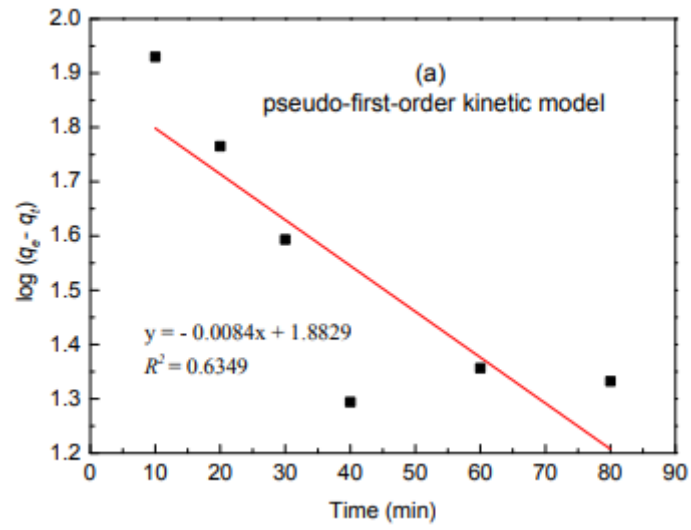


Seirepunktide asukohad:

- SP1 - Saare (Pirita) kollektori suue
- SP2 - Lasnamäe (Lauluväljaku) kollektor
- SP3 - Ülemiste (Russalka) kollektor
- SP5 - Mustjõe oja Paldiski mnt lävendis
- SP6 - Rocca al Mare kollektor

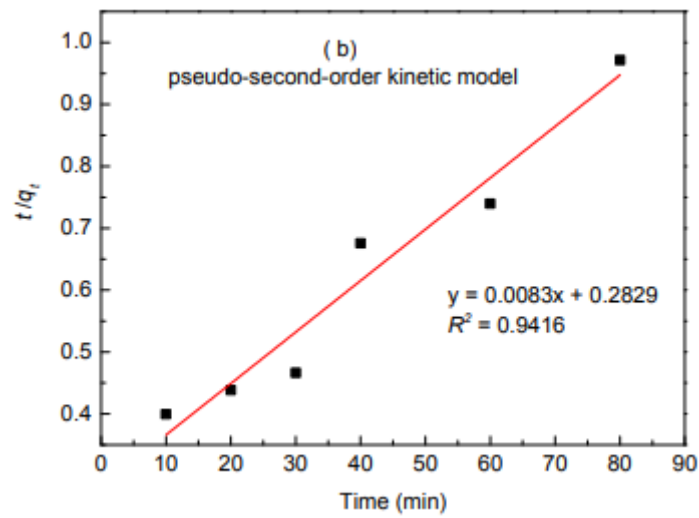
Allikas: ELLE OÜ, 2017

Lisa 3a. Pseudo-esimest järku mudel XSBLAC andmete korral



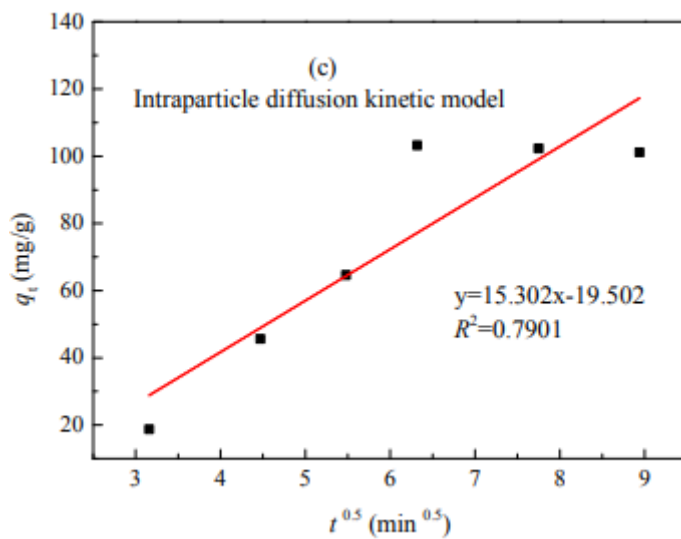
Allikas: Zhang *et al.*, 2017

Lisa 3b. Pseudo-teist järku mudel XSBLAC andmete korral



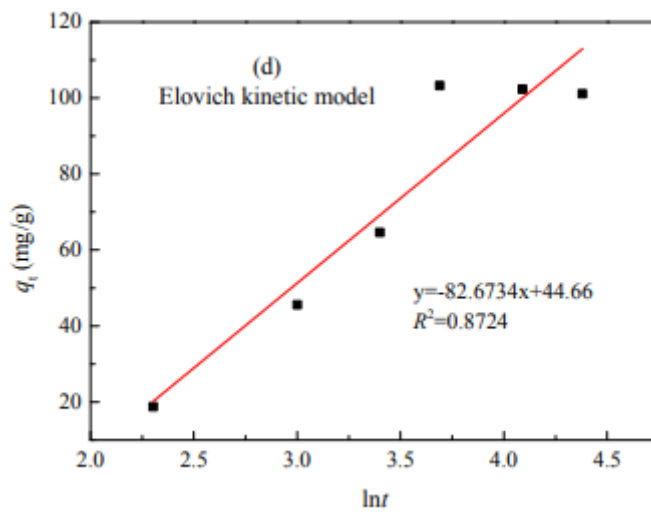
Allikas: Zhang *et al.*, 2017

Lisa 4a. Osakestevahelise difusiooni mudel XSBLAC andmete korral



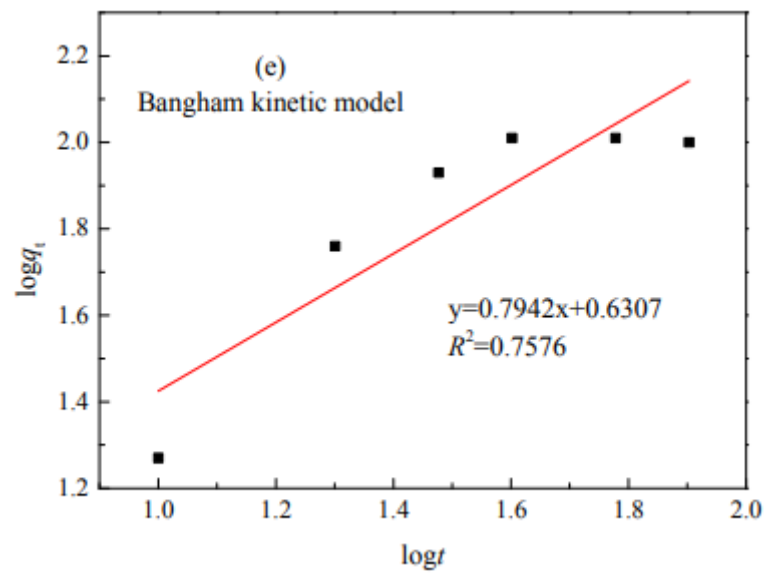
Allikas: Zhang *et al.*, 2017

Lisa 4b. Elovich'i kineetika mudel XSBLAC andmete korral



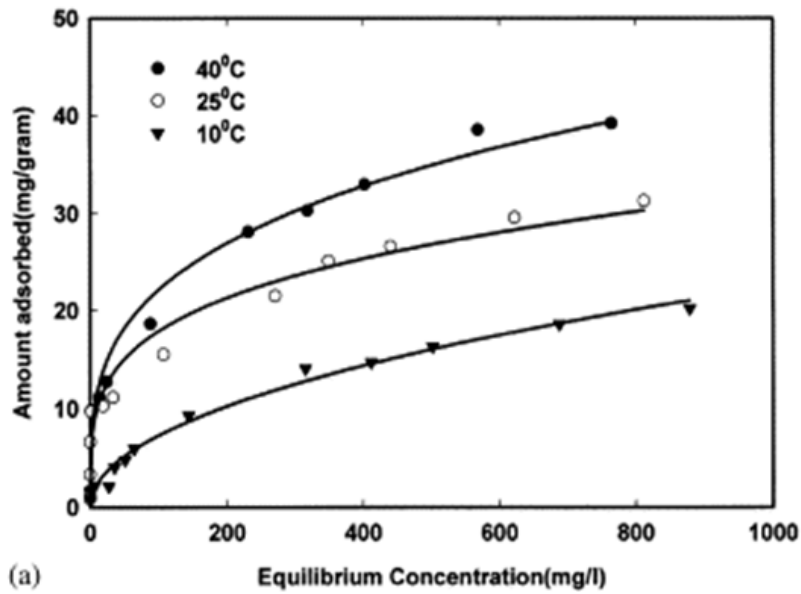
Allikas: Zhang *et al.*, 2017

Lisa 5. Bangham'i kineetika mudel XSBLAC andmete korral



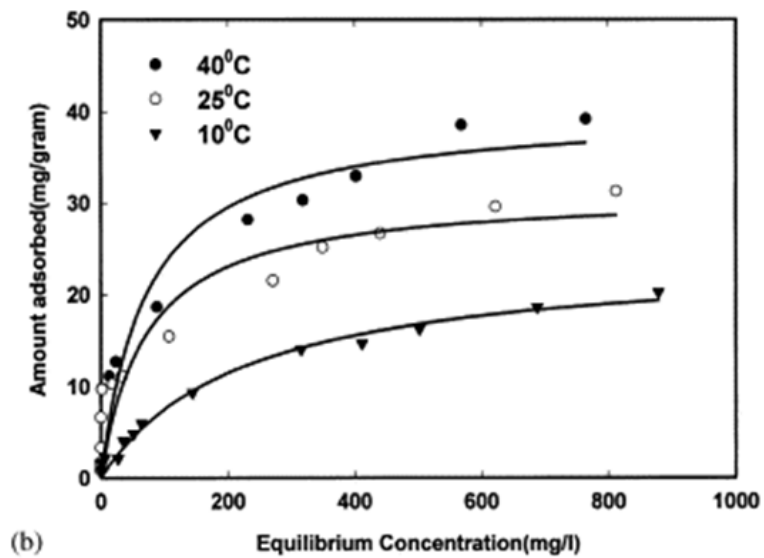
Allikas: Zhang *et al.*, 2017

Lisa 6a. Freundlich'i isoterm tsiingi eemaldamisel suhkruroorabaga



Allikas: Zhang *et al.*, 2017

Lisa 6b. Langmuir'i isoterm tsiingi eemaldamisel suhkruroorabaga



Allikas: Zhang *et al.*, 2017