

Primjena različitih metala kao anodnog materijala u obradi otpadnih voda

Šarić, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:879631>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIMJENA RAZLIČITIH METALA KAO ANODNOG MATERIJALA U
OBRADI OTPADNIH VODA**

DIPLOMSKI RAD

JOSIPA ŠARIĆ

Matični broj: 326

Split, listopad 2022

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

**PRIMJENA RAZLIČITIH METALA KAO ANODNOG MATERIJALA U
OBRADI OTPADNIH VODA**

DIPLOMSKI RAD

JOSIPA ŠARIĆ

Matični broj: 326

Split, listopad 2022

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**DIFFERENT METALS APPLICATION AS AN ANODE MATERIAL IN
THE TREATMENT OF POLLUTED WASTEWATER**

DIPLOMA THESIS

JOSIPA ŠARIĆ

Parent number: 326

Split, October 2022

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 18. ožujka 2022. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

PRIMJENA RAZLIČITIH METALA KAO ANODNOG MATERIJALA U OBRADI OTPADNIH VODA

Josipa Šarić, 326

SAŽETAK: U ovom radu različiti metalni materijali (čelik, aluminijska legura AA2007 te Zn brodska anoda) ispitani su kao žrtvene anode za obradu procjedne vode komposta. Eksperimenti su provedeni u elektrokemijском reaktoru šaržnog tipa pod različitim radnim uvjetima planiranim prema Taguchijevom dizajnu L9 ortogonalnog niza. Izvršena je obrada otpadne kompostne vode procesom elektrokoagulacije korištenjem elektroda od različitih materijala pri čemu su se mijenjali brzina vrtnje magnetskog miješala (70, 170 i 270 rpm), početna vrijednost pH otopine (4, 6 i 8) te vrijeme trajanja procesa (10, 20 i 30 minuta). Nakon filtracije tako obrađene vode određene su vrijednosti kemijске potrošnje kisika (KPK) i isparnog ostatka (TS) te analizirana potrošnja i promjene na površini elektroda. Potrošnja elektroda se određivala vaganjem, a promjene površine elektroda su se pratile se mikroskopskom analizom. Na temelju Faradayeva zakona i potrošnje elektroda provedena je analiza operativnih troškova.

Ključne riječi: Fe, Al, Zn, žrtvovana anoda, elektrokoagulacija, potrošnja elektrode, Taguchi optimizacija

Rad sadrži: 41 stranica, 26 slika, 13 tablica i 45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|---|-------------|
| 1. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović, | predsjednik |
| 2. Prof. dr. sc. Sandra Svilović | član |
| 3. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović, | član-mentor |

Datum obrane: 28.10.2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject by the Faculty Council of the Faculty of Chemistry and Technology, Session No. 25 which was held on March 18, 2022.

Mentor: Dr. sc. Ladislav Vrsalović, Full Professor

DIFFERENT METALS APPLICATION AS AN ANODE MATERIAL IN THE TREATMENT OF POLLUTED WASTEWATER

Josipa Šarić, 326

Abstract: In this paper, various waste materials (steel, aluminium alloy AA207 and Zn ship's anode) are tested as sacrificial anodes for the treatment of compost leachate. The experiments are carried out in a batch-type electrochemical reactor under different operating conditions planned according to Taguchi's L9 orthogonal array design. The effect of different waste metallic material (Fe, Al, Zn), initial pH values (4, 6 and 8), stirring speed (70, 170 and 270 rpm) and contact times (10, 20 and 30 min) on COD and turbidity removals are examined. After filtering the treated water, the values of chemical oxygen consumption (COD) and total solids (TS) were determined, and the consumption and changes on the electrode surface were analyzed. Electrode consumption is measured by weighing, and changes in the electrode surface are monitored by microscopic analysis. On the basis of Faraday's law and consumption of electrodes, an analysis of operational costs was carried out.

Keywords: Fe, Al, Zn, sacrificial anode, electrocoagulation, electrode consumption, Taguchi optimization

Thesis contains: 41 pages, 26 pictures, 13 tables and 45 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|-------------|
| 1. Dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović, Full prof. | chairperson |
| 2. Dr. sc. Sandra Svilović, Full prof. | member |
| 3. Dr. sc. Ladislav Vrsalović, Full prof. | supervisor |

Defence date: 28.10.2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od veljače do listopada 2022. godine.

Frodo: "Same, ne mogu ja ovo."

Sam: "Znam. Ništa nije kako treba. Prema svemu sudeći, ne bismo trebali biti ovdje. Ali jesmo. Baš kao u velikim pričama, g. Frodo. I to u onima koje su zaista bitne. Prepunima tame i opasnosti. I ponekad ne želiš znati kako priča završava. Jer kako bi svršetak uopće mogao biti sretan? Kako bi se svijet mogao vratiti na staro nakon toliko proživljenog zla? Međutim, na kraju je jedina prolazna stvar upravo ova sjena. Čak i tama mora proći. Novi će dan svanuti. I kad sunce zasja, zasjati će blistavije. To su priče koje se vežu uz tebe. I to nešto znači. Čak i ako si neznatan da bi ih mogao razumjeti. Međutim, g. Frodo, ja razumijem. Sada shvaćam. Ljudi iz tih priča imaju mnogo šansi da se vrate nazad, ali to ipak ne učine. Nastave naprijed. Zato jer vjeruju u nešto."

Frodo: "U što mi vjerujemo Same?"

Sam: "U to da na ovom svijetu ima dobrote, g. Frodo. I za to se isplati boriti."

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću, prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović i prof. dr. sc. Sandri Svilović na ukazanoj prilici i pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela i pisanja Diplomskog rada.

Šest godina, sedam iksica, hvala svima!

ZADATAK

1. Mehanički obraditi elektrode brušenjem SiC brusnim papirima finoće do gradacije P 800, ultrazvučno očistiti u 70 % etanolu te isprati u deioniziranoj vodi. Suhe elektrode izvagati na analitičkoj vagi prije i mikroskopski analizirati njihove površine. Odrediti kemijsku potrošnju kisika (KPK) vrijednosti isparnog ostatka (TS).
2. Provesti postupak obrade kompostne otpadne vode procesom elektrokoagulacije u šaržnoj elektrokemijskoj ćeliji s uronjenim elektrodama udaljenim 3 cm i dodatkom NaCl-a kao elektrolita.
3. Nakon elektrokoagulacije filtrati obrađene uzorke te odrediti vrijednosti KPK i TS. Osušiti i izvagati elektrode.
4. Mikroskopski analizirati površine elektroda svjetlosnim mikroskopom, izvršiti analizu promjene mase i potrošnje elektroda, učinkovitosti elektrokoagulacije i operativnih troškova.
5. Na temelju rezultata izvesti zaključke o promjenama na elektrodama i učinkovitosti procesa.

SAŽETAK

U ovom radu različiti metalni materijali (čelik, aluminijska legura AA2007 te Zn brodska anoda) ispitani su kao žrtvene anode za obradu procjedne vode komposta. Eksperimenti su provedeni u elektrokemijskom reaktoru šaržnog tipa pod različitim radnim uvjetima planiranim prema Taguchijevom dizajnu L9 ortogonalnog niza. Izvršena je obrada otpadne kompostne vode procesom elektrokoagulacije korištenjem elektroda od različitih materijala pri čemu su se mijenjali brzina vrtnje magnetskog miješala (70, 170 i 270 rpm), početna vrijednost pH otopine (4, 6 i 8) te vrijeme trajanja procesa (10, 20 i 30 minuta). Nakon filtracije tako obrađene vode određene su vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i isparnog ostatka (TS) te analizirana potrošnja i promjene na površini elektroda. Potrošnja elektroda se određivala vaganjem, a promjene površine elektroda su se pratile se mikroskopskom analizom. Na temelju Faradayeva zakona i potrošnje elektroda provedena je analiza operativnih troškova.

ABSTRACT

In this paper, various waste materials (steel, aluminium alloy AA207 and Zn ship's anode) are tested as sacrificial anodes for the treatment of compost leachate. The experiments are carried out in a batch-type electrochemical reactor under different operating conditions planned according to Taguchi's L9 orthogonal array design. The effect of different waste metallic material (Fe, Al, Zn), initial pH values (4, 6 and 8), stirring speed (70, 170 and 270 rpm) and contact times (10, 20 and 30 min) on COD and turbidity removals are examined. After filtering the treated water, the values of chemical oxygen consumption (COD) and total solids (TS) were determined, and the consumption and changes on the electrode surface were analyzed. Electrode consumption is measured by weighing, and changes in the electrode surface are monitored by microscopic analysis. On the basis of Faraday's law and consumption of electrodes, an analysis of operational costs was carried out.

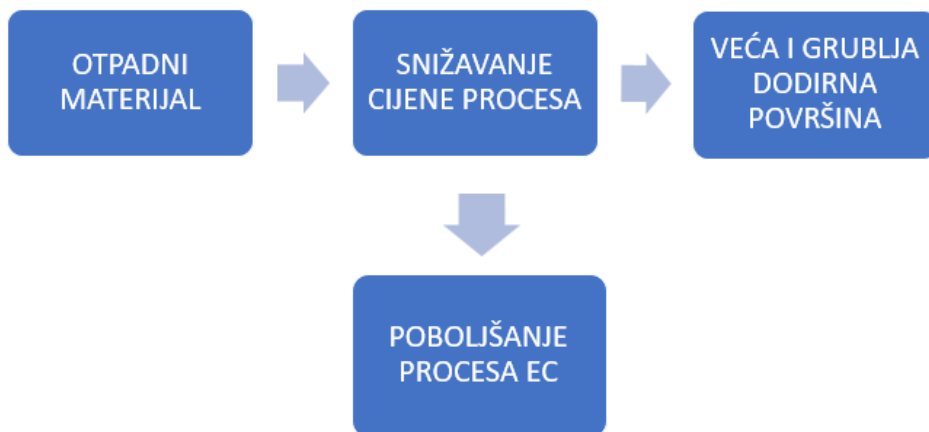
SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 3 |
| 1.1. Procjedne otpadne vode..... | 3 |
| 1.2. Pregled metoda obrade voda..... | 4 |
| 1.2.1. Biološke metode..... | 4 |
| 1.2.2. Fizikalno – kemijske metode..... | 5 |
| 1.2.3. Elektrokemijske metode..... | 6 |
| 1.3. ELEKTROKOAGULACIJA (EC)..... | 7 |
| 1.3.1. Reakcije na elektrodama | 8 |
| 1.3.2. Izvedbe elektrokoagulacijskih reaktora..... | 10 |
| 1.3.3. Prednosti i nedostaci procesa elektrokoagulacije..... | 12 |
| 1.4. Taguchi optimizacija | 13 |
| 1.5. Korozija | 16 |
| 1.5.1. Klasifikacija korozijskih procesa | 16 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 17 |
| 2.1. Materijal..... | 17 |
| 2.2. Provedba eksperimenta..... | 17 |
| 2.2.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)..... | 19 |
| 2.2.2. Određivanje isparnog ostatka | 20 |
| 3. REZULTATI..... | 22 |
| 3.1. Usporedba površine elektroda prije i nakon EC procesa..... | 22 |
| 3.1.1. Fe elektrode | 22 |
| 3.1.2. Al elektrode | 23 |
| 3.1.3. Zn elektrode..... | 25 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.2. | Promjena mase i potrošnja elektroda..... | 26 |
| 3.3. | Vrijednosti isparnog ostatka (TS)..... | 28 |
| 3.4. | Vrijednosti KPK | 29 |
| 4. | RASPRAVA | 30 |
| 4.1. | Analiza površine elektroda svjetlosnim mikroskopom | 30 |
| 4.1.1. | Analiza površine čeličnih elektroda | 30 |
| 4.1.2. | Analiza površine Al elektroda..... | 30 |
| 4.1.3. | Analiza površine Zn elektroda | 30 |
| 4.2. | Analiza promjene mase i potrošnje elektroda..... | 31 |
| 4.3. | Analiza učinkovitosti elektrokoagulacije | 32 |
| 4.4. | Analiza operativnih troškova..... | 33 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 37 |
| 6. | LITERATURA | 38 |

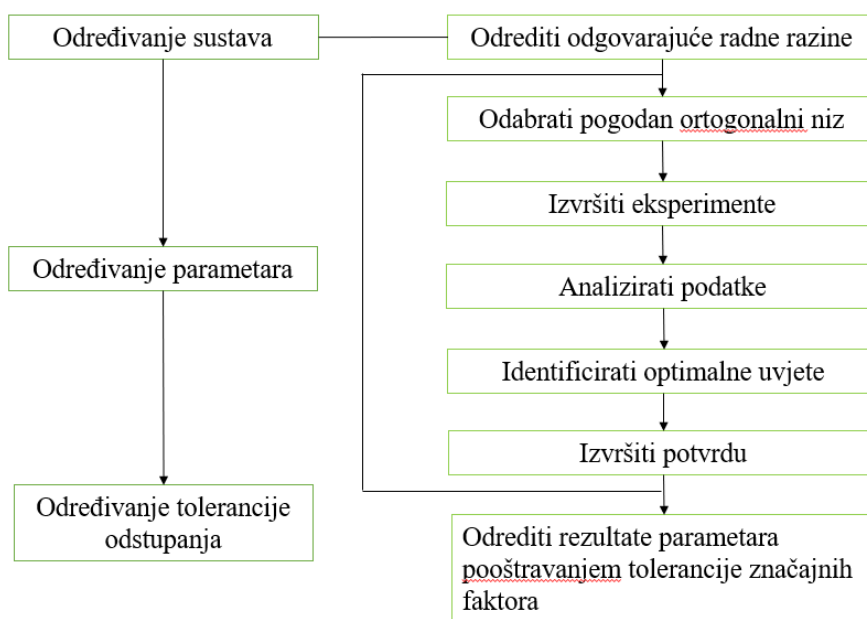
UVOD

Jedan od najvećih izazova današnjice čini opskrba čistom vodom, što zbog klimatskih promjena i prevelikog zagađenja okoliša, tako i zbog sve strožih zakonodavnih propisa u cilju očuvanja okoliša. U tom smislu primjene, tehnologije pročišćavanja otpadnih voda moraju biti takve da zadovolje sve strože propise za reguliranje ispuštanja i zbrinjavanja otpadnih voda. Zahtjevi za smanjenje toksičnosti uvjetuju razvoj novih tehnologija za obradu štetnih tvari na siguran i ekonomičan način.^{1,2} Biološke metode obrade voda su učinkovite za obradu biološki razgradivih tvari, ali su skupe te zahtijevaju dugo vrijeme obrade i velike objekte. Kemijski imaju visoku učinkovitost ali u nekima anion dodane soli može izazvati sekundarno onečišćenje te nastaju velike količine mulja.² Elektrokemijski postupci pokazali su se kao jedan od najučinkovitijih pristupa zbog uštede energije, sigurnosti, selektivnosti, mogućnosti automatizacije, širine primjene i isplativosti.^{2,3} U primjeni je nekoliko elektrokemijskih postupaka obrade otpadnih voda: elektroflotacija, elektrooksidacija i elektrokoagulacija. U ovom radu naglasak je na metodi elektrokoagulacije. Korištenje elektrokoagulacije za obradu vode prvi put je predloženo u Ujedinjenom Kraljevstvu 1889. te je deset godina nakon u SAD-u patentirana elektrokoagulacija s aluminijskim i željeznim elektrodama. Zbog relativno velikog ulaganja i skupe opskrbe električnom energijom, elektrokemijska obrada voda nije našla široku primjenu sve do 1970-ih i 1980-ih godina kada su ruski znanstvenici primijenili postupak elektrokoagulacije za obradu voda.³ Posljednjih godina elektrokemijska obrada poprima obilježja kao relativno ekonomična, pouzdana i učinkovita tehnologija.⁴ Pokazalo se da elektrokoagulacija uklanja širok raspon štetnih tvari: teške metale, otpadne produkte prehrambene industrije, otpadna ulja, tekstilne boje, polimerni otpad, arsen, EDTA, itd.² Elektrokoagulacija podrazumijeva anodno otapanje metala, odnosno stimuliranje korozijskih procesa na anodi u cilju nastajanja metalnih kationa. Iako korozija u pravilu predstavlja negativnu pojavu s aspekta trajnosti konstrukcijskih materijala u ovom slučaju ona ima pozitivan učinak. Metali s nižim standardnim elektrodnim potencijalom imaju veći afinitet za koroziju, a time i veću mogućnost primjene u procesima elektrokoagulacije. Korištene elektrode mogu biti napravljene od otpadnih metala čime se smanjuje sam trošak procesa, a takve elektrode imaju veću i grublju kontaktnu površinu što dodatno stimulira njihovo elektrokemijsko otapanje i pozitivno utječe na poboljšanje procesa EC.



Slika 1. Shematski prikaz poboljšanja procesa elektrokoagulacije

Ključ uspjeha svakog proizvodnog procesa leži u visokoj kvaliteti proizvoda i visokoj stopi proizvodnje. Neodgovarajuća kombinacija odabira materijala, dizajna dijelova te parametara obrade može uzrokovati brojne proizvodne probleme, smanjiti konkurentsku cjenovnu prednost i smanjiti profitabilnost poduzeća.⁵ Kako bi se smanjio broj eksperimenata i odredili optimalni uvjeti obrade, u ovom radu primijenjena je Taguchi metoda. Ova metodologija nastoji poboljšati kvalitetu proizvoda i procesa, optimizirati tehnologije, smanjiti troškove i pogreške u proizvodnji.^{6,7,8} Na slici 2 prikazana je procedura Taguchi metode.

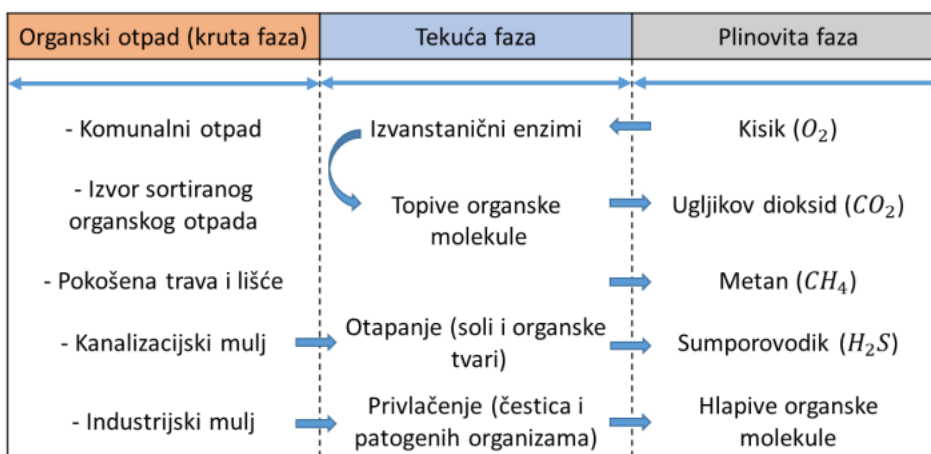


Slika 2. Procedura Taguchi metode⁷

1. OPĆI DIO

1.1. Procjedne otpadne vode

Procjedne vode imaju složenu strukturu i veliko opterećenje onečišćujućim tvarima te je njena obrada jedna od najtežih za pročišćavanje zbog složenog i promjenjivog sadržaja koji se stvara unutar odlagališta.⁴ Obzirom na veliki porast populacije veliki problem čini otpad, a jedna od strategija smanjivanja i suzbijanja stvaranja otpada je kompostiranje. Međutim, kompostiranje u industrijskim razmjerima stvara velike količine procjednih voda.⁹ Kompostiranje je tehnološki proces gospodarenja otpadom kojim se uz pomoć mikroorganizama, u aerobnim uvjetima, obrađuje biorazgradivi otpad.¹⁰ Procjedna voda komposta je tekućina koja izlazi iz komposta kada kroz njega procuri voda od navodnjavanja, oborina ili otjecanja. Procjedna kompostna voda nosi i otopljene čestice suspendirane u tekućini, kao što su koloidi i veće čestice, a može sadržavati i organske i anorganske štetne tvari.¹¹ Na slici 3 nalazi se prikaz nastajanja procjednih voda tijekom procesa kompostiranja, dok se na slici 4 nalazi slika izgleda otpadne kompostne vode.



Slika 3. Prikaz nastajanja procjednih voda tijekom procesa kompostiranja⁹



Slika 4. Otpadna procjedna kompostna voda¹²

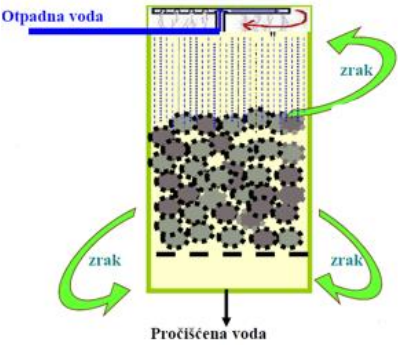
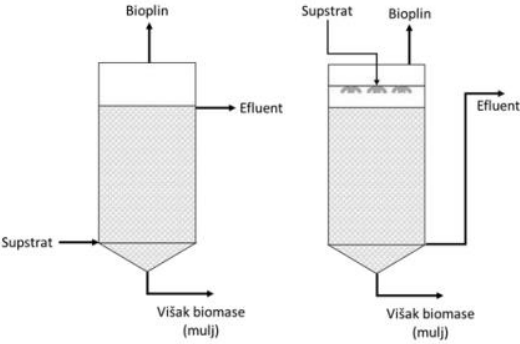
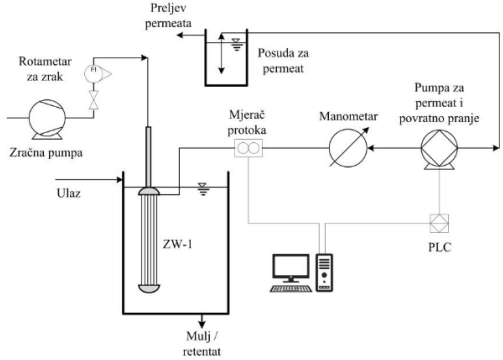
1.2. Pregled metoda obrade voda

U tablicama 1, 2 i 3 nalazi se prikaz biološke, fizikalno-kemijske i elektrokemijske obrade otpadnih voda.

1.2.1. Biološke metode

Ove metode obuhvaćaju biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama uklanjaju otopljeni organski i anorganski sastojci te suspendirane čestice preostale nakon primarne obrade (uklanjanje suspendiranih i koloidnih čestica, neutralizacija, oksidacija, redukcija, kemijsko taloženje).¹³

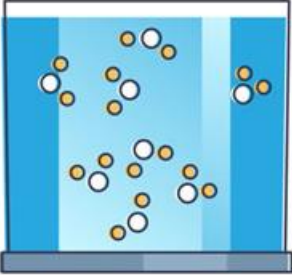
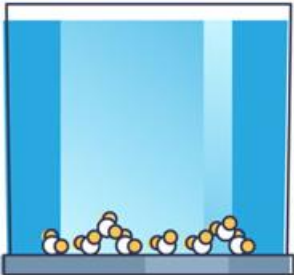
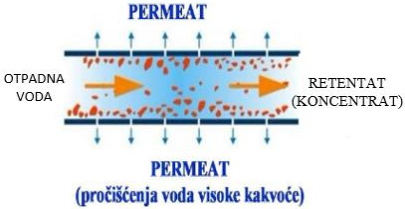
Tablica 1. Tablični prikaz bioloških metoda obrade otpadnih voda^{9,13,14,15}

| METODA | OPIS | SLIKOVITI PRIKAZ |
|--|---|--|
| <p style="text-align: center;">BIOFILTERI</p> | <p>Primjenjuje se za pročišćavanje otpadne vode s nižom koncentracijom organskih sastojaka. Mikroorganizmi su fiksirani na čvrstoj površini is pune biološkog filtra ili prokapnika u obliku biofilma. Biološki filtri su obično cilindričnog oblika ispunjeni komadima čvrstog materijala.</p> |  |
| <p style="text-align: center;">ANAEROBNI BIOREAKTORI</p> | <p>Obuhvaća biološke procese kojima se pomoću anaerobnih mikroorganizama, bez prisustva kisika, otopljeni sastojci i netopljive čestice organskog porijekla iz otpadne vode prevode u bioplina. Pri tome nastaje mala količina biomase anaerobnog mulja.</p> |  |
| <p style="text-align: center;">MEMBRANSKI BIOREAKTORI</p> | <p>MBR je metoda obrade otpadnih voda koji kombinira procese aktivnog mulja i sustav membranske filtracije. Ovom metodom postiže se visoka učinkovitost uklanjanja organskih tvari i ujednačenost kakvoće izlazne vode.</p> |  |

1.2.2. Fizikalno – kemijske metode

Fizikalno-kemijske metode koriste se kao drugi stupanj pročišćavanja. Korištenjem ovih metoda uklanjaju se otopljene anorganske i fino raspršene nečistoće, organski spojevi i slabo oksidirajuće tvari.¹⁶

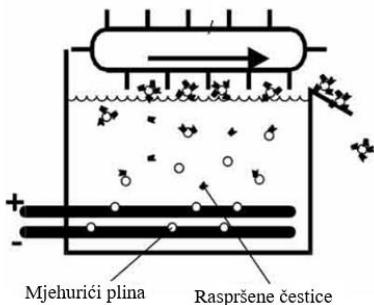
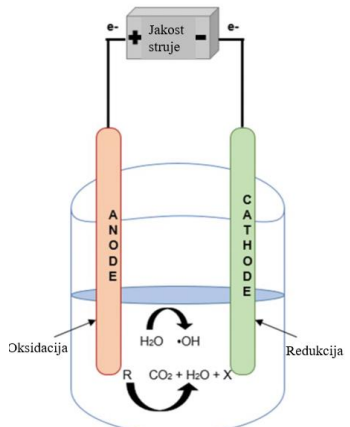
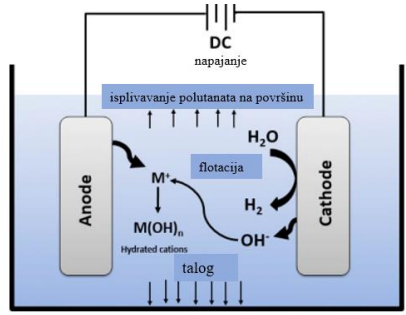
Tablica 2. Tablični prikaz fizikalno – kemijskih metoda obrade otpadnih voda^{13,17,18}

| METODA | OPIS | SLIKOVITI PRIKAZ |
|-----------------------|--|--|
| KOAGULACIJA | U vodu se dodaju kemikalije s nabojima suprotnim nabojima suspendiranih krutih tvari za neutraliziranje negativnih naboja na netaloživim krutinama. |  |
| FLOKULACIJA | Flokulacija povećava veličinu čestica do vidljive suspendirane čestice. Mikročestice se sudaraju, uzrokujući njihovo spajanje i stvaranje većih, vidljivih flokula. Veličina pahuljica nastavlja se povećavati s dodatnim sudaranjima i interakcija s dodanim koagulantima. |  |
| MEMBRANSKA FILTRACIJA | Ovim procesima se iz vode uklanjaju otopljene, emulgirane i raspršene tvari do iznimno niskih koncentracija, a otpadne tvari se mogu iskoristiti kao vrijedne sekundarne sirovine. Membrana ima sposobnost propustiti jednu komponentu puno lakše od drugih zbog razlika u fizičkim i/ili kemijskim svojstvima. Prijenos kroz membranu se zbiva djelovanjem pokretačke sile. |  |

1.2.3. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode se koriste samo ako se vrši prethodna obrada otpadnih voda jer ne mogu tretirati otpad koji ima velike čestice. Koriste se za dezinfekciju, uklanjanje teških metala i iona.¹⁹

Tablica 3. Tablični prikaz elektrokemijskih metoda obrade otpadnih voda^{20,21,22,23}

| METODA | OPIS | SLIKOVITI PRIKAZ |
|--------------------|--|---|
| ELEKTROFLOTACIJA | <p>Podrazumijeva odvajanje suspendiranih čestica iz vode pomoću mjehurića plina koji nastaju na elektrodama tijekom elektrolize vode. Fini mjehurići se nukleiraju na elektrodama, odvajaju i dok se dižu na površinu vode, sudaraju se s čvrstim ili tekućim česticama koje lebde u vodi. Stvaraju se agregati koji se uzdižu na površinu vode i mehanički prikupljaju.</p> |  |
| ELEKTROOKSIDACIJA | <p>Elektrooksidacija je elektrokemijska metoda u kojoj se kao glavni reagens koristi elektron, koji eliminira organske komponente prisutne u otpadnim vodama bez stvaranja sekundarnog toksičnog onečišćenja.</p> |  |
| ELEKTROKOAGULACIJA | <p>Metoda koja kombinira procese koagulacije, flotacije i elektrokemije. To je elektrokemijski proces koji koristi električnu struju za uklanjanje suspendiranih, emulgiranih ili otopljenih štetnih tvari iz vode.</p> |  |

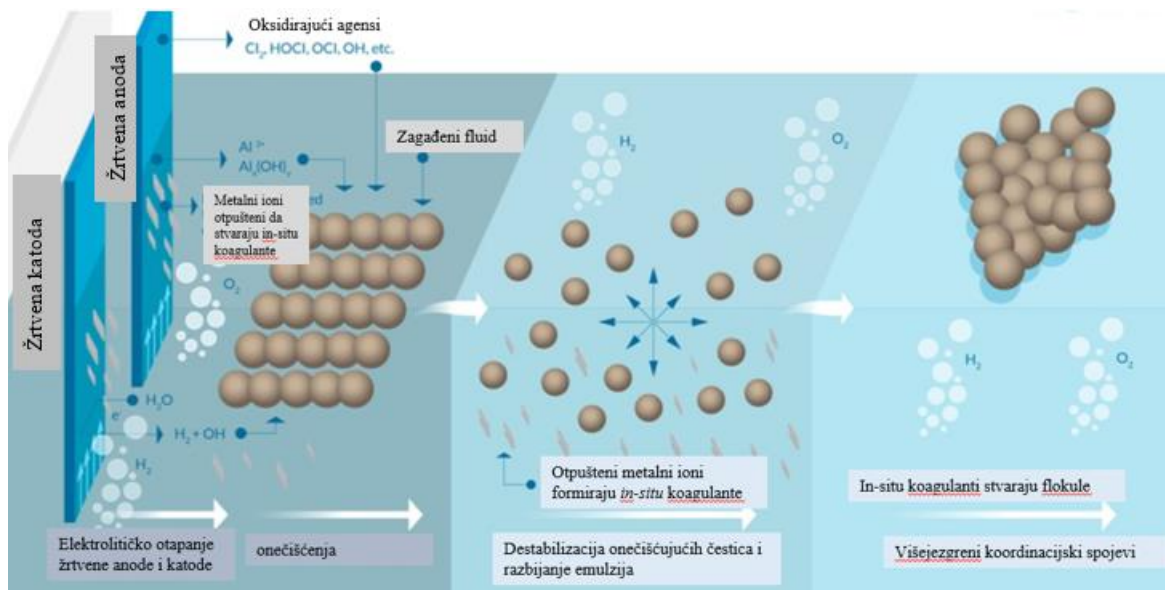
1.3. ELEKTROKOAGULACIJA (EC)

Elektrokoagulacija je složen proces koji uključuje fizikalne i kemijske mehanizme koji sinergistički djeluju na uklanjanje onečišćujućih tvari.²⁴ Smatra se alternativnom metodom u odnosu na druge tehnike zbog svojih prednosti koje uključuju ekološku prihvatljivost, manju proizvodnju mulja, brzinu i ekonomičnost.^{25,26} Ovaj proces je vrlo učinkovit u uklanjanju organskih štetnih tvari uključujući otpadne vode onečišćene organskim otpadom prehrambene industrije, tekstilne otpadne vode, zauljene otpadne vode, otpadne vode koje sadrže boje, teške metale te nastaje manja količina mulja. Osim toga, koagulansi nastaju anodnim otapanjem žrtvene anode, tako da dodavanje kemikalija ili nije potrebno ili je minimizirano.^{26,27}

EC proces općenito se sastoji sljedećih mehanizama²⁴:

1. otapanje žrtvene anode kada se izloži električnom napajanju, dolazi do elektrolitičke reakcije na površini elektrode, odnosno do stvaranja metalnih kationa
2. hidrolizom se na katodi stvaraju hidroksilni ioni
3. metalni kationi reagiraju s OH^- ionom i stvaraju metalne hidoksidge koji imaju sposobnost vezanja onečišćivača (koagulacije)
4. metalni oksidi neutraliziraju onečišćujuće čestice
5. dolazi do agregacije neutraliziranih čestica nakon čega slijedi njihova koagulacija u flokule i uklanjanje.

U procesu EC, koagulansi se proizvode *in situ* unutar reaktora bez izravnog dodavanja kemikalija. Koagulansi nastaju elektrooksidacijom žrtvene anode što rezultira stvaranjem visoko nabijenih polimernih metalnih hidroksilnih vrsta. Ove vrste neutraliziraju elektrostatski naboj na suspendiranim čvrstim tvarima i olakšavaju njihovu aglomeraciju.²⁸ Na slici 5 prikazan je mehanizam EC.

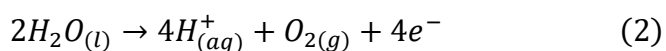


Slika 5. Mehanizam procesa elektrokoagulacije²⁹

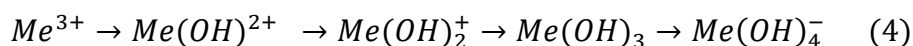
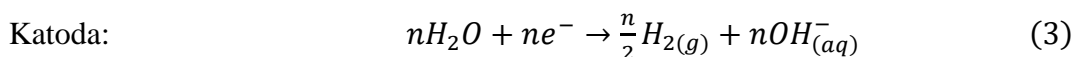
1.3.1. Reakcije na elektrodama

Elektrolitičkom oksidacijom anodnog metala nastaju metalni kationi prema reakciji (1) dok voda reagira s anodom i oslobađa ione vodika zajedno s kisikom u sustav (reakcija 2).²⁴

Anoda:



Intenzivno nastajanje mjehurića vodika koji se oslobađaju s katode (3) olakšava prijenos flokula i taloga onečišćenja.³⁰ Proizvodnja OH⁻ iona koji također nastaju pri katodnoj reakciji povećava pH otopine i utječe na stvaranje različitih hidroksidnih kompleksa u otopini. Željezo i aluminij najčešće su korišteni anodni materijali zbog tvorbi viševalentnih iona i raznih produkata hidrolize. Daljnjim povećanjem pH prevladava topljivi anionski kompleks $Me(OH)_4^{-}$ (4).^{24,30}



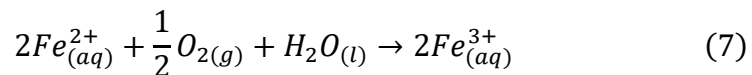
1.3.1.1. Reakcije na Fe elektrodama

U EC procesima sa Fe elektrodama, električna struja se dovodi do elektroda pri čemu dolazi do otapanja anode i nastajanja Fe^{2+} iona. Osim otpuštanja željezova(II) iona, na katodi se odigrava katodna reakcija redukcije pri čemu dolazi do nastajanja plinovitog vodika. Moguća je i paralelna reakcija oksidacije vode pri čemu se na anodi javljaju mjehurići plinovitog kisika, a kao rezultat dolazi do flotacije koaguliranih čestica.³⁰ Elektrokemijski proizvedeni metalni kation Fe^{3+} spontano će reagirati i proizvoditi odgovarajući hidroksid i/ili polihidroksid prema kompleksnoj kinetici taloženja. Mnogo monomernih vrsta (npr. $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$) će se prevesti u $Fe(OH)_3$ koji ima ulogu u destabilizaciji i neutralizaciji naboja onečišćujućih čestica praćenih procesom koagulacije.³¹

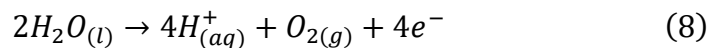
Anoda:



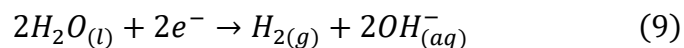
Anodnom oksidacijom ili s kisikom iz vode Fe^{2+} se oksidira u Fe^{3+} prema reakcijama:



Reakcija oslobađanja kisika:



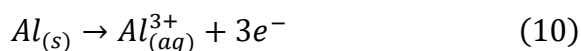
Katoda:



1.3.1.2. Reakcije na Al elektrodama

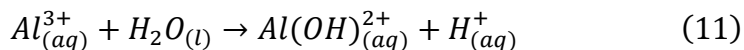
Za proces elektrokoagulacije u kojem se koriste Al elektrode postoji „natjecanje“ između otapanja aluminija (reakcija(10)) i reakcije nastajanja kisika (8). Pri niskoj gustoći struje postoji samo otapanje aluminija, dok se pri visokim vrijednostima zbog nastajanja kisika učinkovitost otapanja aluminija opada. Nastali aluminijski ioni i OH^- stvaraju intermedijarne vrste (npr. $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_2^+$) koji su prekursori za stvaranje $Al(OH)_3$ koji ima istu funkciju kao i prethodno navedeni $Fe(OH)_3$. $Al(OH)_3$ flokule su amfoterne i mogu djelovati i kao kiselina i kao baza pa je sukladno s time pH glavni čimbenik za stvaranje flokula.³⁰

Anoda:



Katoda: reakcija (9)

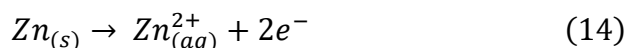
Nastali Al^{3+} ioni odmah po nastanku reagiraju prema sljedećim mehanizmima³¹:



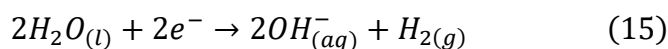
1.3.1.3. Reakcije na Zn elektrodama

Na anodi dolazi do otapanja cinka i nastajanja njegovog kationa, dok se na katodi razvija vodik.³³

Anoda:

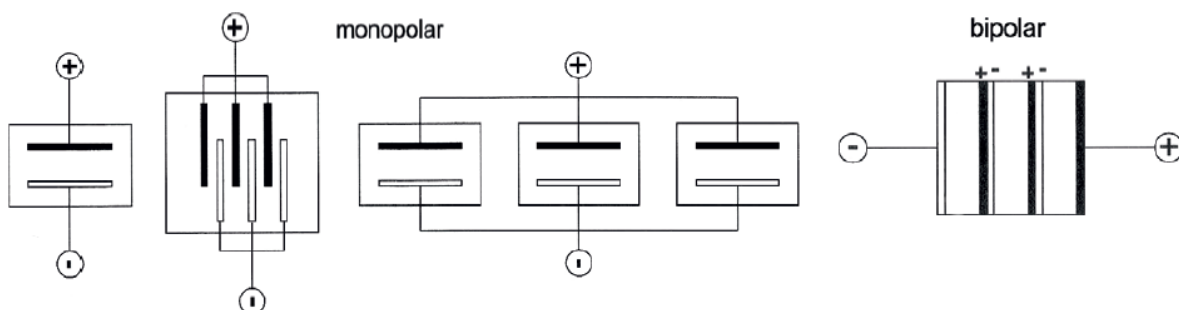


Katoda:



1.3.2. Izvedbe elektrokoagulacijskih reaktora

Elektrokemijski reaktori mogu biti monopolarni ili bipolarni. U slučaju monopolarnog dizajna anoda i katoda su uronjene u elektrolit te su serijski povezane unutar reaktora. Kod bipolarnog tipa stražnja strana svake elektrode je prednja strana sljedeće, a mogu biti spojene paralelno ili serijski izvan reaktora pomoću kabela.³⁴

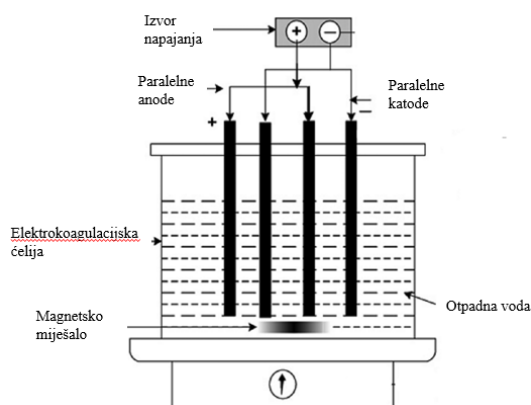


Slika 6. Monopolarne i bipolarne kombinacije reaktora³⁴

Prema načinu rada reaktori se dijele na šaržne i kontinuirane.

Šaržni reaktor

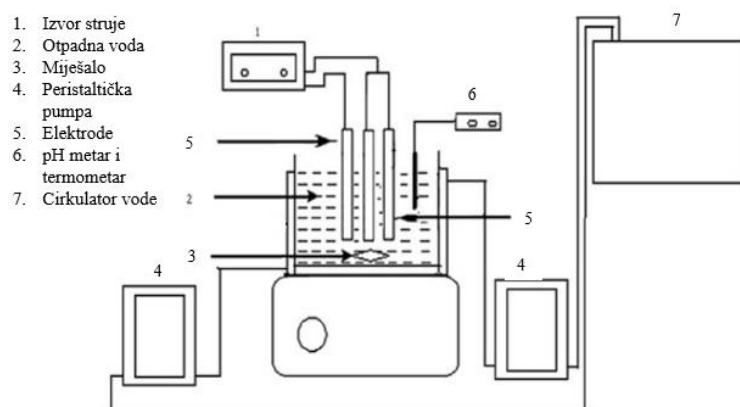
Ovakav proces provodi se u reaktoru s magnetskom miješalicom. Šaržni eksperimenti mogu koristiti dvije ili više elektroda od aluminija, čelika, ili drugih elektrodnih konfiguracija korištenjem istosmjerne struje. Uzorci se uzimaju u određenim vremenskim intervalima, a na kraju procesa se filtrira, centrifugira i vrši analiza određenih parametara. U šaržnom procesu se može obrađivati određeni volumen otpadne vode po ciklusu obrade.³⁵



Slika 7. Proces EC u šaržnom reaktoru³⁶

Kontinuirani reaktor

U kontinuiranom reaktoru, ulazni i izlazni protoci mogu biti jednaki. Brzina protoka punjenja u reaktor održava se preko peristaltičke pumpe. Napon na elektrodama se održava pomoću digitalnog napajanja. Uzorci se prikupljaju u fiksnim vremenskim intervalima na izlazu iz reaktora, zatim se filtriraju i analiziraju. Glavna prednost takvog reaktorskog sustava je fiksni zahtjev za zgrušavanje koji omogućavaju bolji dizajn i operativnu kontrolu.³⁵



Slika 8. Proces EC u kontinuiranom reaktoru³⁵

1.3.3. Prednosti i nedostaci procesa elektrokoagulacije

Kao i svaki proces, proces elektrokoagulacije ima svoje prednosti i nedostatke.³⁵

Prednosti:

- dokazano pouzdan, energetski učinkovit, ekološki prihvatljiv i jednostavan za korištenje
- vrlo učinkovit za pročišćavanje širokog spektra organskih opterećenja KPK u rasponu od 1–13 mg/L
- tijekom procesa dolazi do eliminacije štetnih mikroorganizma pa nema potrebe za drugim antimikrobnom obradom
- struja i napon se lako kontroliraju pa je proces prikladan za olakšavanje prikupljanja podataka, automatizaciju procesa i kontrolu
- mjehurići plina nastali tijekom elektrolize poboljšavaju flotaciju polutanata na vrhu reaktora koji se naknadno mogu ukloniti
- flokule nastale tijekom EC procesa su veće od onih nastalih kemijskim procesom
- proizvodi manje isparnog ostatka (TS) u usporedbi s drugim metodama obrade otpadnih voda
- procesi rade s vrlo visokom elektrokemijskom učinkovitošću i uglavnom pod istim uvjetima za široku raznolikost otpadnih voda.

Nedostaci:

- odabir elektrodnog materijala kao i provođenje samog procesa nije jednostavno
- tijekom postupka može doći do pojave pasiviteta elektroda što dovodi do smanjenja učinkovitosti procesa
- otpadne voda mora imati određenu vodljivost što je neophodno za provođenje procesa
- otrovni klorirani organski spojevi mogu nastati na licu mjesta u prisutnosti klorida, a također je moguće izlučivanje plinovitog klora u slučaju anodne oksidacije kloridnih iona.

1.4. Taguchi optimizacija

Taguchijeva metoda, koju je razvio japanski inženjer i statističar Genichi Taguchi, pristup je inženjerstvu koji naglašava ulogu istraživanja, razvoja te dizajniranja proizvoda.³⁶ Ova metoda koristi manji broj eksperimenata te pruža bolje razumijevanje ekonomskih posljedica kvalitete u proizvodnji, a kao mjerilo dizajna uzima se sama kvaliteta.^{6,7} Metoda se bazira na 3 temeljne točke^{6,7}:

- Kvaliteta mora biti dizajnirana u proizvod ili proces
- Postizanje kvalitete minimiziranjem odstupanja od cilja
- Trošak kvalitete mjeri se kao funkcija odstupanja od standarda (funkcija gubitaka).

Funkcija gubitka kvalitete alat je za izračun koji se koristi za procjenu gubitka kvalitete na projektu, proizvodu ili usluzi s obzirom na njihovu optimalnu razinu kvalitete. Što je veće odstupanje od cilja, veći je gubitak.^{6,7,36} Kada se proizvod udalji od ciljane vrijednosti stvarat će se gubici iako se proizvod nalazi unutar dopuštenih odstupanja. Gubitak se može prikazati matematičkim izrazom (16).³⁷ Taguchijeva funkcija gubitaka prikazana je na slici 9.

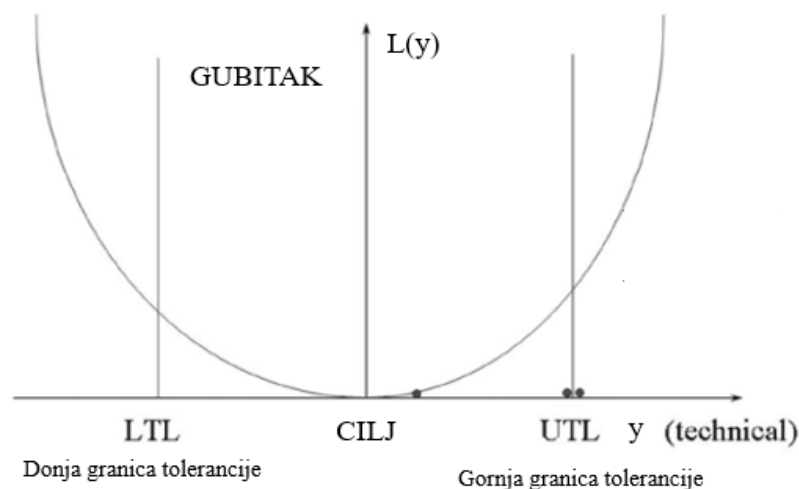
$$L(y) = K(X - m)^2 \quad (16)$$

X – vrijednost značajke kvalitete

L – gubitak

m – ciljane vrijednost

K – konstanta ovisna o strukturi troškova gubitka



Slika 9. Taguchijev pristup definicije kvalitete⁸

Taguchi je također predložio da se optimizacija provodi u 3 koraka^{6,7,37}:

- Određivanje sustava – primjenjuju se znanstvena i inženjerska znanja za proizvodnju funkcionalnog prototipa, identificira osnovne elemente dizajna koji će proizvesti željeni rezultat, kao što je najbolja kombinacija procesa i materijala
- Određivanje parametara – cilj je optimizacija vrijednosti procesnih parametara i smanjivanje budućih troškova izbjegavanjem dodatnih eksperimenata. Određuje najprikladniji, optimizirajući skup parametara koji će minimizirati odstupanje od ciljne izvedbe proizvoda
- Određivanje tolerancije odstupanja – identificira komponente dizajna koje su osjetljive u utjecaju na kvalitetu proizvoda i uspostavlja granice tolerancije koje će dati potrebnu razinu varijacije u dizajnu.

Taguchi je razvio koncepciju robusnog dizajna, koja u obzir uzima faktore buke i faktore dizajna, kako bi se nastojali proizvesti proizvodi i usluge visoke kvalitete bez pogrešaka.³⁷ Dva glavna alata ovog dizajna su omjer signala i šuma (S/N) i ortogonalni niz.⁷

Omjer signala i šuma

Omjer signala i šuma mjeri kvalitetu s naglaskom na varijacije⁷, a može se podijeliti u tri kategorije u analizi ovog omjera: sredina je najbolja (nominal the best), manje je bolje (the smaller-the better) i veće je bolje (the larger-the better). Omjer S/N se za svaku razinu parametra procesa izračunava na temelju analize S/N. Što je veći omjer to je izvedba bolja.⁶

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{s^2}{\bar{y}} \quad (17)$$

$$\frac{S}{N_{SB}} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n} \quad (18)$$

$$\frac{S}{N_{LB}} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}}{n} \quad (19)$$

S/N – omjer signal i šuma

SB – manje je bolje

LB – više je bolje

s – varijacija parametra

\bar{y} – prosjek promatranih podataka

n – broj ponavljanja istih eksperimentalnih uvjeta

y – promatrani parametri

Ortogonalni niz

Koristi se za postizanje optimuma sa minimalnim brojem izvedbi, a može se opisati izrazom (20) koji vrijedi za sve kombinacije razina. Svaki faktor se može procijeniti bez utjecaja ostalih faktora.³⁷ Ortogonalni niz, sastavljen od „s“ elemenata, označen s $OA_N(s^m)$ je $N \times m$ matrica čiji stupci imaju svojstvo da se u svakom paru stupaca svaki od mogućih poredanih parova elemenata pojavljuje isti broj puta.³⁸ Na slici 10 nalazi se primjer ortogonalnog niza.

$$\sum x_i + x_j = 0 \quad (20)$$

i – visoka razina

j – niska razina

| Ortogonalni niz $OA_8(2^7)$ | | | | | | | |
|-----------------------------|------------|---|---|---|---|---|---|
| | Column No. | | | | | | |
| Row No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 4 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 5 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 6 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 7 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 8 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |

Slika 10. Primjer ortogonalnog niza³⁸

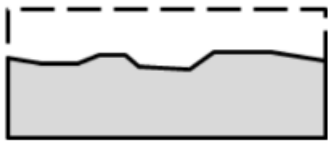




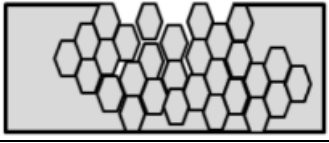
1.5. Korozija

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, fizikalno kemijskim i biološkim agensima te je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije. To je prirodni proces do kojeg dolazi zbog termodinamičke nestabilnosti materijala koje se pokušava vratiti u stabilnije stanje u obliku svog izvornog spoja.

1.5.1. Klasifikacija korozijskih procesa

Prema mehanizmu procesa korozija se dijeli na kemijsku koja se odvija u neelektrolitima i elektrokemijsku koja se odvija u elektrolitima uz procese oksidacije i redukcije. U tablici 4 nalaze se neke podjele korozije prema geometrijskom obliku razaranja.

Tablica 4. Podjela korozije i oblici razaranja^{39,40,41}

| VRSTA | OPIS | SLIKOVNI PRIKAZ |
|---------------------|--|---|
| OPĆA | Ravnomjerno djelovanje korozije na metalnu površinu, najčešće kod legura bakra i različitih čelika. |  |
| GALVANSKA | Nastaje kada se 2 metala različite elektronegativnosti koja su u međusobnom kontaktu izlože djelovanju elektrolita. Elektronegativniji metal ubrzano korodira dok se na pozitivnijem metalu odigrava katodna reakcija redukcije. |  |
| RUPIČASTA (PITTING) | Događa se uslijed lokalnog razaranja pasivnog zaštitnog sloja na površini metala. Oštećeno mjesto predstavlja anodno područje, a okolina katodno. |  |
| PUKOTINSKA | Teži oblik lokalizirane korozije koji je rezultat različite koncentracije kisika u pukotini i izvan pukotine. Manja koncentracija kisika u pukotini dovodi do toga da taj dio postane anoda i dolazi do njegova otapanja. |  |
| EROZIJSKA | Vrsta korozije povezana s povećanim trošenjem površine materijala, što je rezultat abrazivnog djelovanja fluida koji teče velikom brzinom preko površine. |  |
| INTERGRANULARNA | Širi se uzduž granica metalnih zrna unutar materijala. Ta vrsta korozije u pravilu ostaje neotkrivena do samog otkazivanja konstrukcije. |  |

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada izvršena je obrada otpadne kompostne vode procesom elektrokoagulacije korištenjem elektroda od različitih materijala pri čemu se mijenjala brzina vrtnje magnetskog miješala (70, 170 i 270 rpm), početna vrijednost pH otopine (4, 6 i 8) te vrijeme trajanja procesa (10, 20 i 30 minuta).

2.1. Materijal

Kao otpadna voda koju je trebalo obraditi procesom elektrokoagulacije korištena je otopina procjedne kompostne vode simulirane korištenjem vrtnog Agro komposta šaržnim postupkom. Volumen uzorka komposta od 450 g pomiješan je sa 12 L destilirane vode te je ostavljen 24 sata. Nakon taloženja gornji dio je odekantiran. Karakteristike pripremljenog uzorka navedene su u tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti parametara uzorka

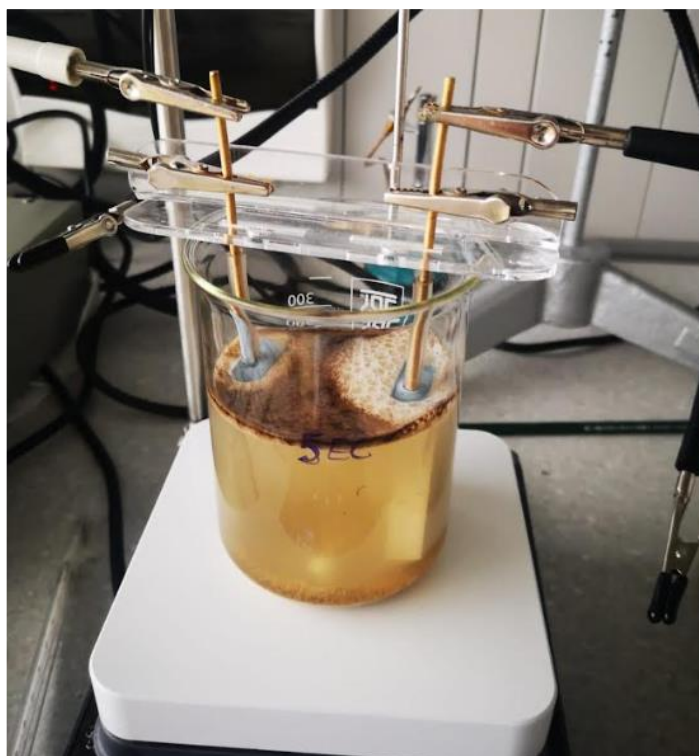
| parametri | vrijednosti |
|---|-------------|
| pH | 5,8 |
| električna vodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 594 |
| mutnoća (NTU) | 167 |
| KPK ($\text{mg O}_2/\text{L}$) | 576,92 |
| isparni ostatak (g/L) | 1,07 |

Korišteni elektrodni materijali:

- legura aluminija AA2007 serija 2000 (Al=92.58 %, Cu=3.84 %)
- ugljični čelik (Fe=98.27 %, Cu=1.17 %)
- žrtvene cink elektrode (Zn=99.31-99.76 %, Al=0.1-0.5 %)

2.2. Provedba eksperimenta

Na slici 11 prikazana je izvedba eksperimenta elektrokoagulacije koji je proveden u šaržnoj elektrokemijskoj ćeliji od 400 mL s uronjenim elektrodama međusobno udaljenim 3 cm. Korišteni volumen uzorka iznosio je 250 mL. Kao elektrolit korišten je NaCl u koncentraciji 1 g/L dok su jakost struje i primijenjeni napon bili u rasponu od 0,1-0,3 A odnosno 8,3-29,9 V. Gustoća struje držala se konstantnom u iznosu od 0,0182 A/cm².



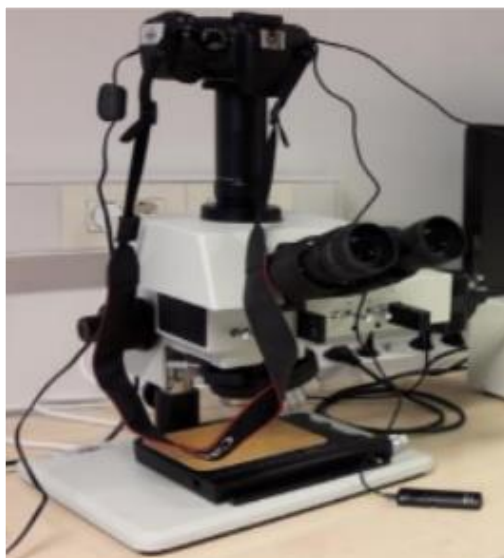
Slika 11. Provedba procesa elektrokoagulacije

Za vrijeme provođenja eksperimenta uzorak se miješao magnetskom miješalicom pri određenoj brzini miješanja koja je zadana na početku eksperimenta. Provedeno je ukupno 9 eksperimenata koji su planirani prema Taguchijevom dizajnu ortogonalnog niza L9 prikazanih u idućoj tablici.

Tablica 6. Parametri procesa

| Eksp. br. | Oznaka eksperimenta | Elektrodni materijal | Početno podešavanje pH otopine | Brzina vrtnje, rpm | Kontaktno vrijeme, min |
|-----------|------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------|
| 1 | EC-Fe, pH=4, 70 rpm, 10 min | Fe | 4 | 70 | 10 |
| 2 | EC-Fe, pH=6, 170 rpm, 20 min | Fe | 6 | 170 | 20 |
| 3 | EC-Fe, pH=8, 270 rpm, 30 min | Fe | 8 | 270 | 30 |
| 4 | EC-Al, pH=4, 170 rpm, 30 min | Al | 4 | 170 | 30 |
| 5 | EC-Al, pH=6, 270 rpm, 10 min | Al | 6 | 270 | 10 |
| 6 | EC-Al, pH=8, 70 rpm, 20 min | Al | 8 | 70 | 20 |
| 7 | EC-Zn, pH=4, 270 rpm, 20 min | Zn | 4 | 270 | 20 |
| 8 | EC-Zn, pH=6, 70 rpm, 30 min | Zn | 6 | 70 | 30 |
| 9 | EC-Zn, pH=8, 170 rpm, 10 min | Zn | 8 | 170 | 10 |

Prije provedbe eksperimenta elektrode su mehanički obrađene brušenjem s SiC brusnim papirima finoće do gradacije P 800, ultrazvučno očišćene u 70 % etanolu te ispirane u deioniziranoj vodi. Suhe elektrode su izvagane na analitičkoj vagi prije i nakon eksperimenta, te je određena njihova promjena mase. Površine elektroda analizirane su korištenjem svjetlosnog mikroskopa MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.



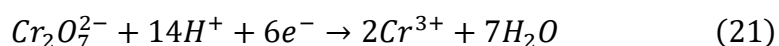
Slika 12. Svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

Nakon filtracije određene su vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i isparnog ostatka (TS).

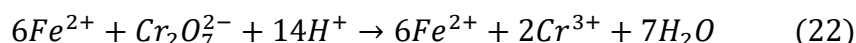
2.2.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari u vodi koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom (bikromatom ili permanganatom) i izražava se u mg O₂/L vode. Koristi se za kvantificiranje količine organskih tvari u vodi. Za određivanje KPK mogu se koristiti bikromatna ili permanganatna metoda.⁴² U ovom eksperimentalnom radu korištena je bikromatna metoda.

Oksidacija s K₂Cr₂O₇ provodi se uz H₂SO₄ ključanjem uzorka uz reflux u jako kiseloj otopini. Koristi se Ag₂SO₄ kao katalizator koji potpomaže oksidaciji organskih tvari i HgSO₄ koji služi za uklanjanje interferencija klorida. Oksidacija tvari sa K₂Cr₂O₇, uz njegovu redukciju se odvija prema reakciji:



Višak bikromata se titrira s otopinom amonij željezo(II)sulfat heksahidrata, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ uz indikator feroin prema reakciji:



10 mL uzorka se razrijedi destiliranom vodom u odmjerne tikvici od 100 mL, a zatim se u epruvete doda po 5 mL razrijeđenog uzorka, 3 mL otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, nekoliko zrnaca HgSO_4 , te se lagano uz stijenku dodaje 7 mL H_2SO_4 s Ag_2SO_4 . Za pripremu slijepa probe se umjesto uzorka dodaje destilirana voda. Epruvete s dodanim povratnim hladilom se kuhaju u digestoru 1,5 h na temperaturi od 120 °C. Nakon kuhanja smjesa se ispere destiliranom vodom, a zatim se hladi do sobne temperature i titrira s Mohrovom soli uz feroin kao indikator do promjene boje iz žute u crvenu.

Kemijska potrošnja kisika izračunava se prema navedenoj formuli:

$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = \frac{(b - a) \cdot c_{\text{Fe(II)}} \cdot f_{\text{Fe(II)}} \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\text{O}_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (23)$$

gdje je:

b – volumen otopine Fe(II) utrošen za titraciju slijepa probe, mL

a – volumen otopine Fe(II) utrošen za titraciju uzorka, mL

$c_{\text{Fe(II)}}$ – koncentracija otopine Fe(II), 0,025 mol/L

$f_{\text{Fe(II)}}$ – faktor otopine Fe(II),

$M(\text{O}_2)$ – molekulska masa O_2 , 32 g/mol

R – faktor razrijedenja

V_{uzorka} – volumen uzorka, 5 mL.

2.2.2. Određivanje isparnog ostatka

Ukupni isparni ostatak (TS) je mjera svih suspendiranih, koloidnih i otopljenih krutih tvari u uzorku. Određuje se odmjeravanjem 50 mL uzorka u prethodno izvaganu posudicu koju se ostavlja na sušenje do ustaljenja mase na temperaturi od 105 °C. Nakon postupaka određena je masa posudica s isparnim ostatkom. Iz razlike u masama odredi se ukupni isparni ostatak.

$$TS = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000 \quad (24)$$

gdje je:

TS – ukupni isparni ostatak, mg/L

m_1 – masa prazne posudice, g

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon isparavanja i sušenja na 105 °C, g

V – volumen uzorka, mL

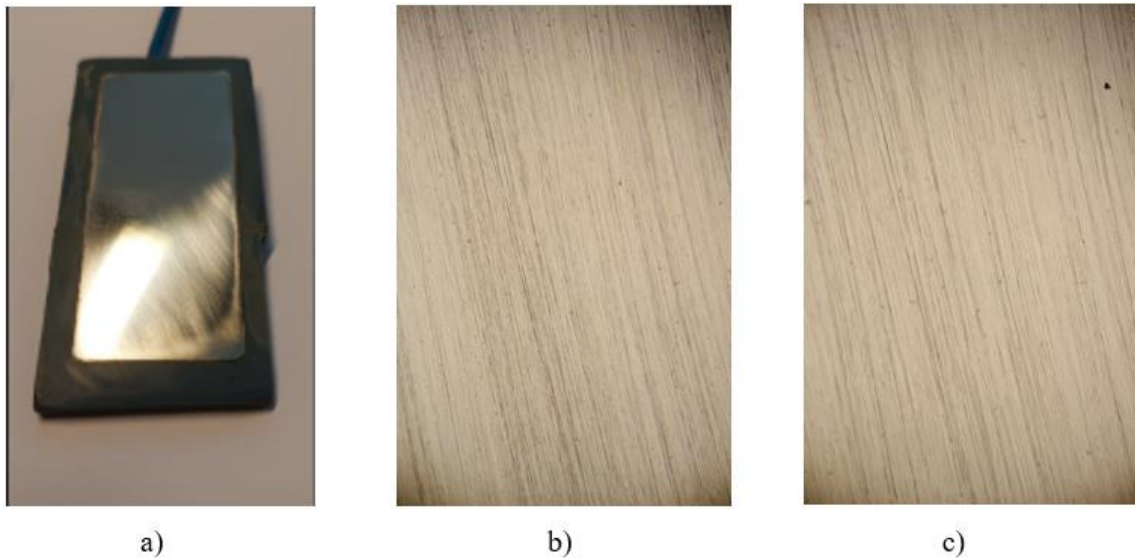
3. REZULTATI

U nastavku su prikazane fotografije elektroda prije i nakon procesa elektrokoagulacije kao i mikroskopske fotografije njihovih površina uvećanih 50 puta. Mase elektroda navedene su u tablici 7, dok je potrošnja elektroda prikazana grafički.

3.1. Usporedba površine elektroda prije i nakon EC procesa

3.1.1. Fe elektrode

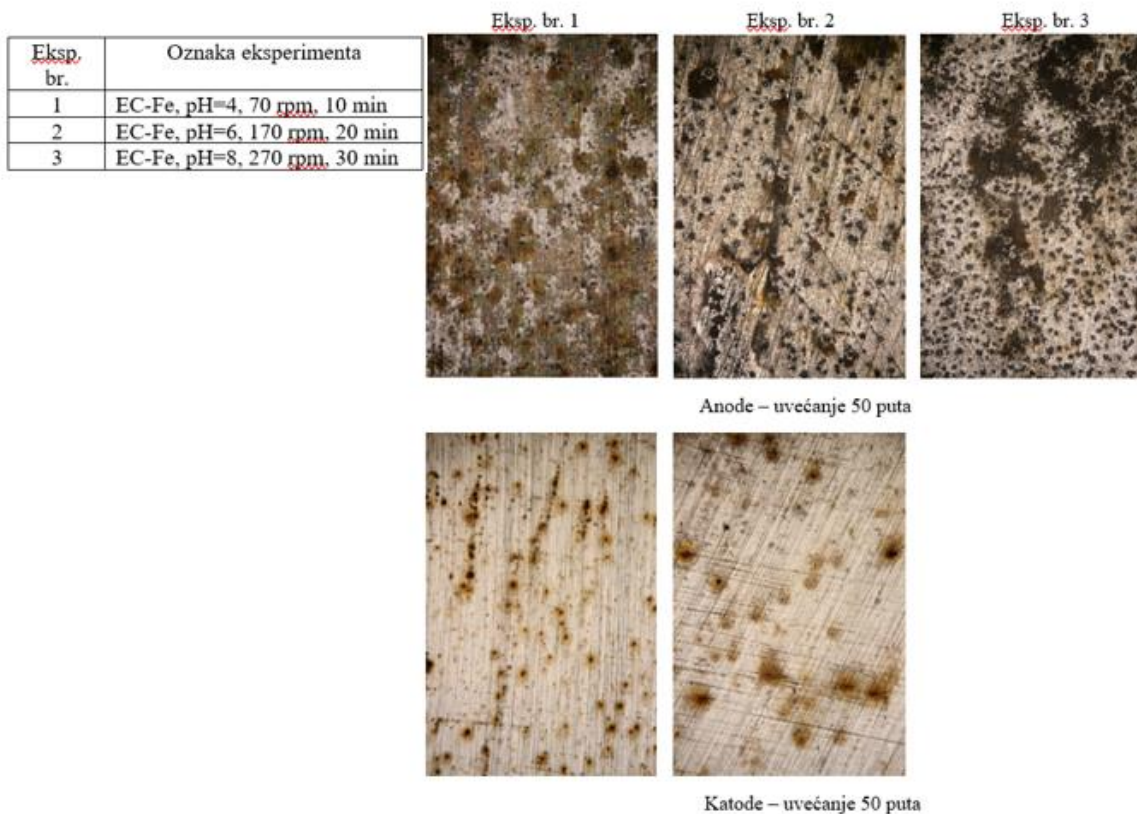
Slika 13 prikazuje izbrušenu Fe elektrodu finoće do P800 te mikroskopske slike uvećanja 50 i 100 puta. Izgled elektroda nakon procesa EC nalazi se na slici 14.



Slika 13. a) Fotografija brušene Fe elektrode sa SiC papirima do finoće P800 b) mikroskopska slika površine uvećane 50 puta, c) mikroskopska slika površine uvećane 100 puta



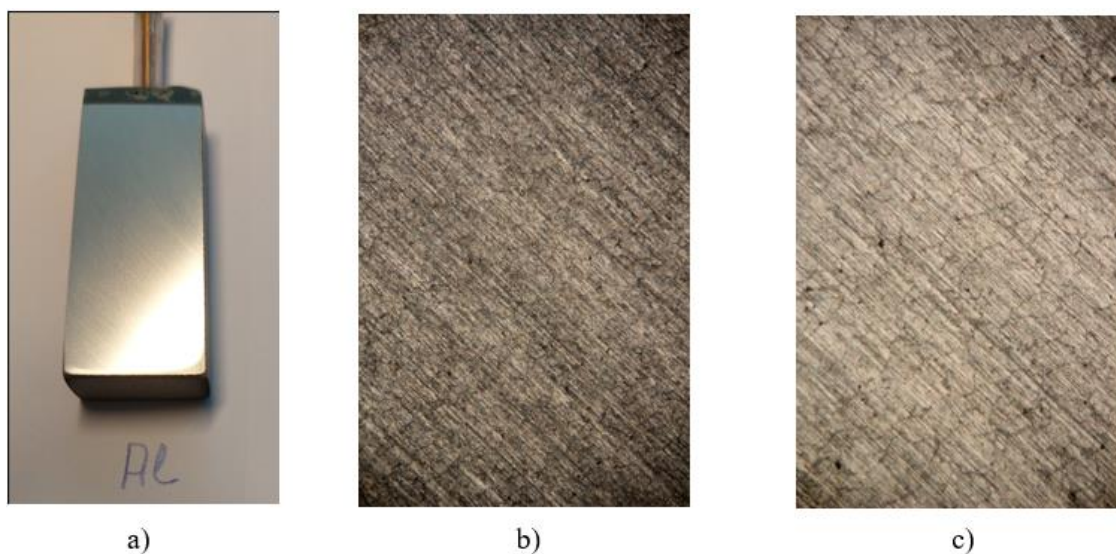
Slika 14. Fe anoda (lijevo) i katoda (desno) nakon procesa elektrokoagulacije



Slika 15. Mikroskopske slike Fe elektroda nakon procesa EC uvećane 50 puta

3.1.2. Al elektrode

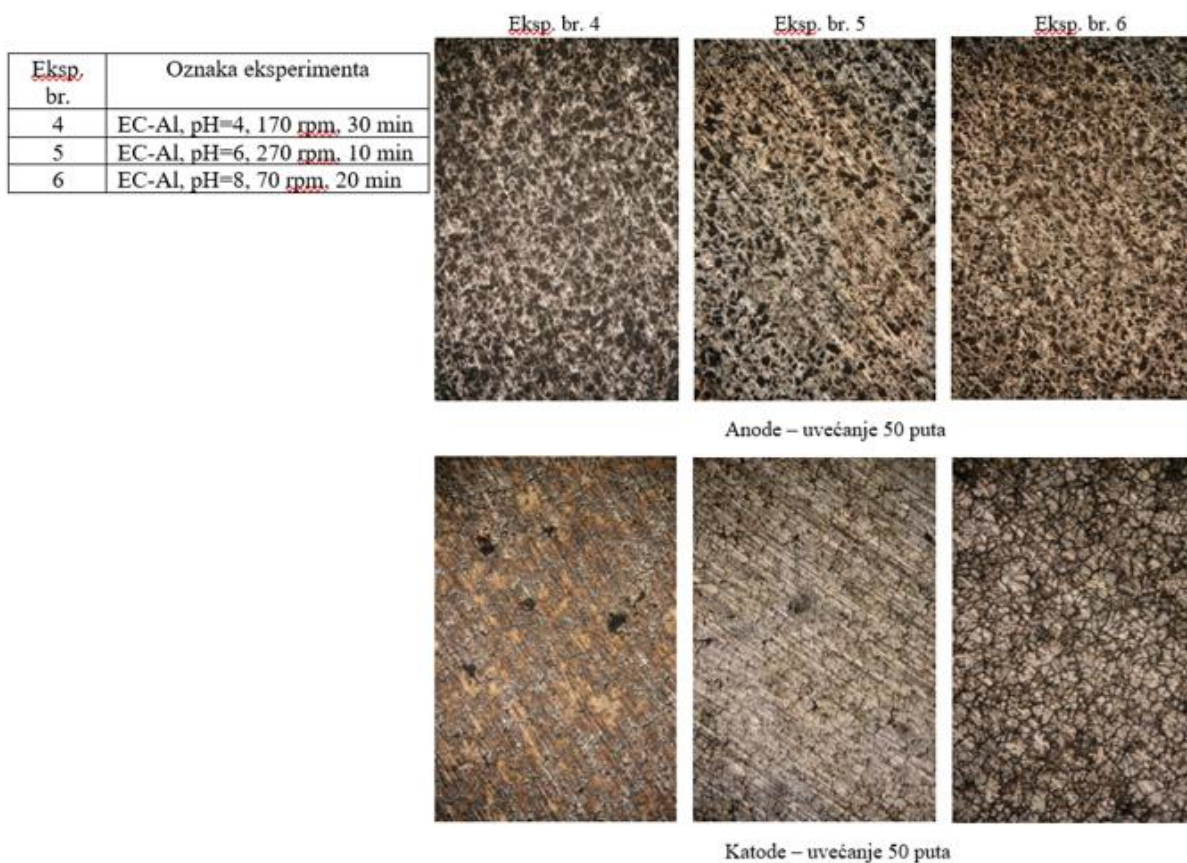
Slika 16 prikazuje mehanički obrađenu Al elektrodu brušenjem do finoće P800 te mikroskopske slike uvećanja 50 i 100 puta. Izgled elektroda nakon procesa EC nalazi se na slici 17.



Slika 16. a) Fotografija brušene Al elektrode finoće do P800 b) mikroskopska slika površine uvećane 50 puta, c) mikroskopska slika površine uvećane 100 puta



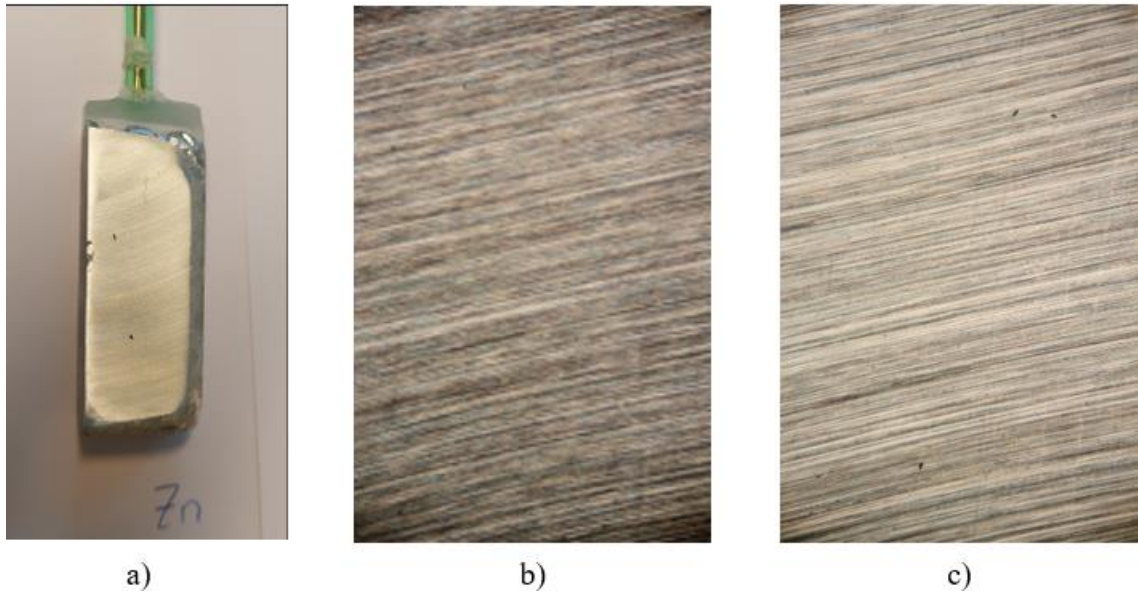
Slika 17. Al anoda (lijevo) i katoda (desno) nakon procesa elektrokoagulacije



Slika 18. Mikroskopske slike Al elektroda nakon procesa EC uvećane 50 puta

3.1.3. Zn elektrode

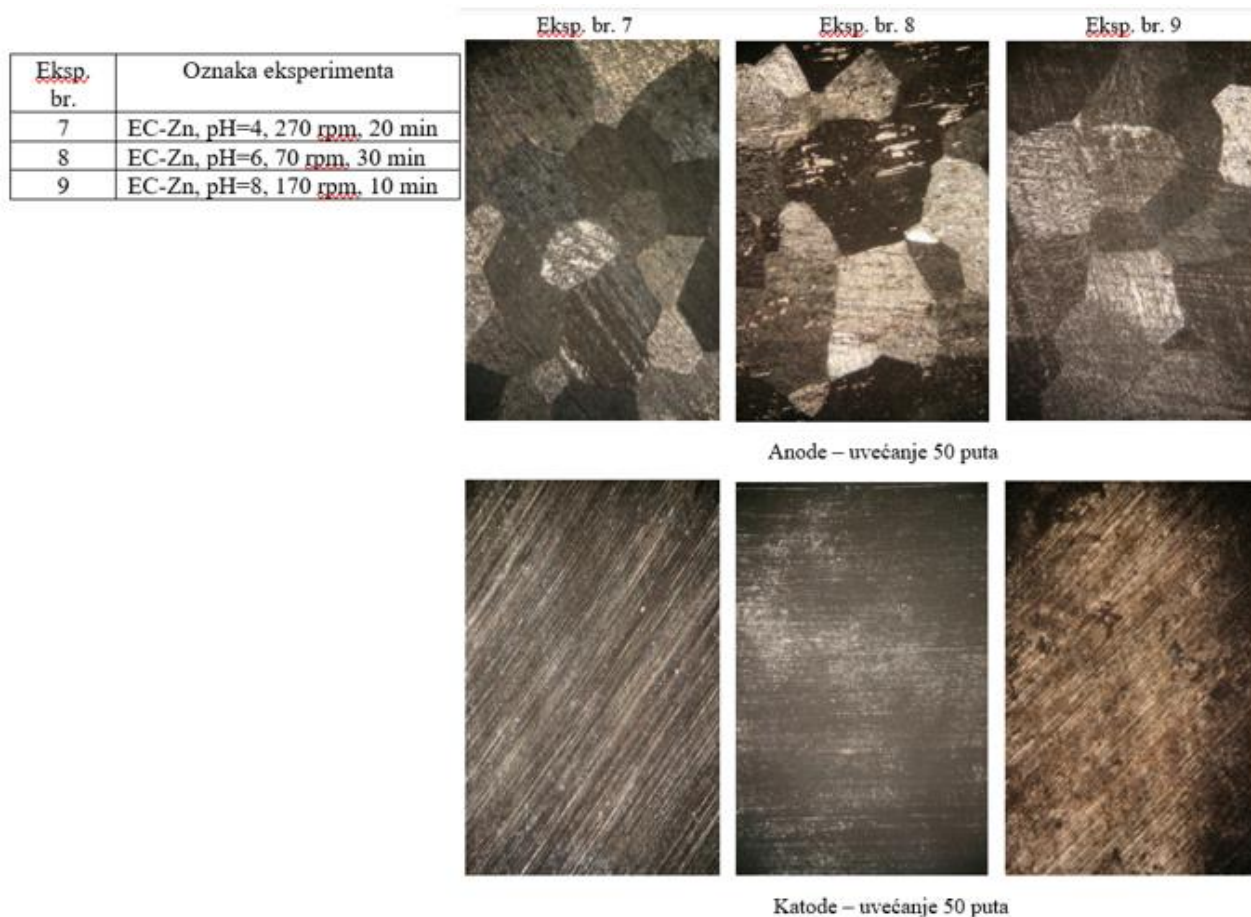
Slika 19 prikazuje izbrušenu Zn elektrodu finoće do P800 te mikroskopske slike uvećanja 50 i 100 puta. Izgled elektroda nakon procesa EC nalazi se na slici 20.



Slika 19. a) Fotografija brušene Zn elektrode finoće do P800 b) mikroskopska slika površine uvećane 50 puta, c) mikroskopska slika površine uvećane 100 puta



Slika 20. Zn anoda (lijevo) i katoda (desno) nakon procesa elektrokoagulacije

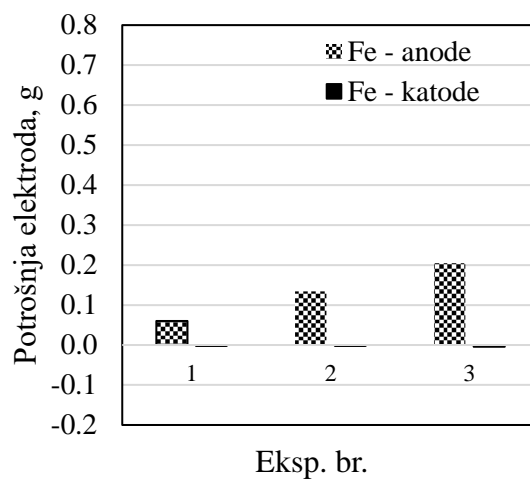


Slika 21. Mikroskopske slike Zn elektroda nakon procesa EC uvećane 50 puta

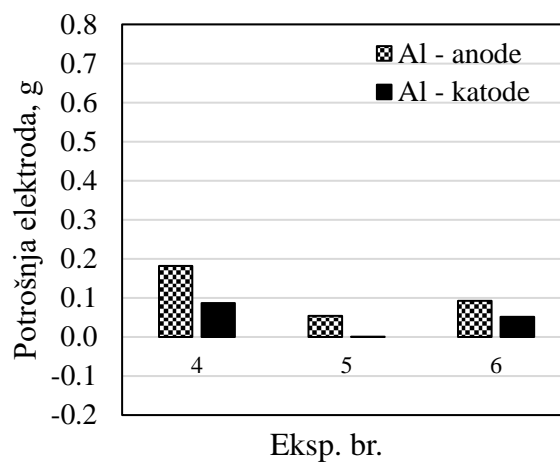
3.2. Promjena mase i potrošnja elektroda

Tablica 7. Tablični prikaz masa prije i nakon eksperimenta

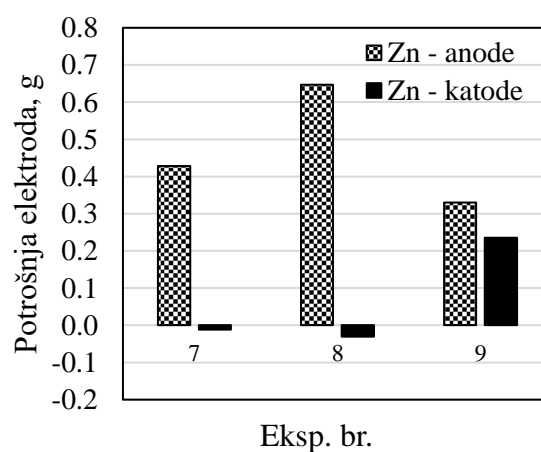
| Eksp.br. | Anoda | | | Katoda | | |
|----------|------------|------------|---------|------------|------------|---------|
| | masa prije | masa nakon | razlika | masa prije | masa nakon | razlika |
| 1 | 78.275 | 78.2149 | 0.0601 | 81.0086 | 81.0102 | -0.0016 |
| 2 | 83.844 | 83.71 | 0.134 | 81.523 | 81.5247 | -0.0017 |
| 3 | 84.273 | 84.0683 | 0.2047 | 83.5888 | 83.5929 | -0.0041 |
| 4 | 64.3107 | 64.1288 | 0.1819 | 57.835 | 57.7481 | 0.0869 |
| 5 | 49.223 | 49.1692 | 0.0538 | 48.4544 | 48.4538 | 0.0006 |
| 6 | 47.5065 | 47.4141 | 0.0924 | 48.228 | 48.1762 | 0.0518 |
| 7 | 198.8628 | 198.4348 | 0.428 | 185.4765 | 185.4883 | -0.0118 |
| 8 | 197.1719 | 196.525 | 0.6469 | 184.3636 | 184.3941 | -0.0305 |
| 9 | 213.16 | 212.83 | 0.33 | 207.0719 | 206.8365 | 0.2354 |



Slika 22. Grafički prikaz potrošnje Fe elektroda



Slika 23. Grafički prikaz potrošnje Al elektroda



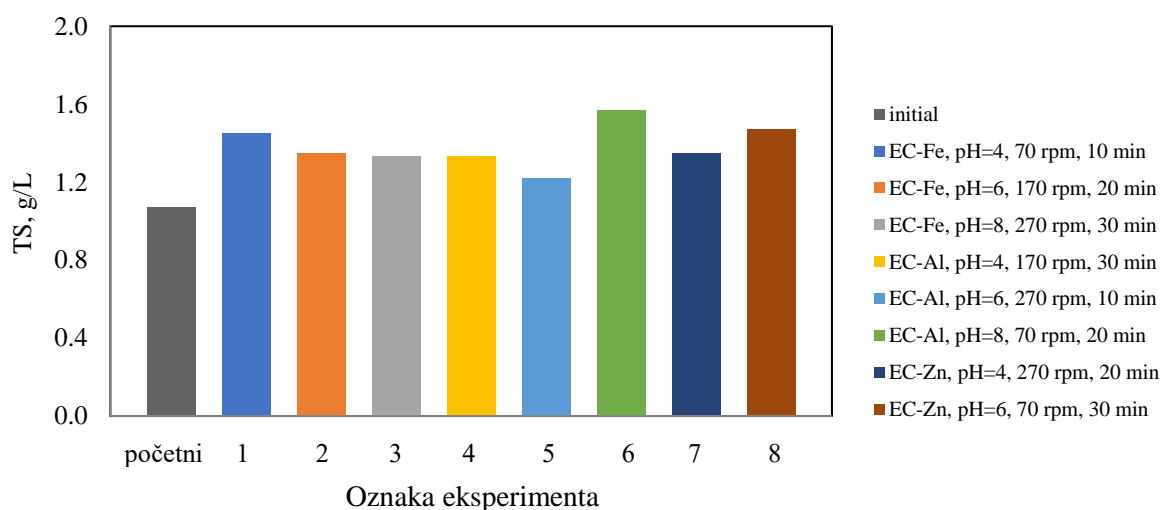
Slika 24. Grafički prikaz potrošnje Zn elektroda

3.3. Vrijednosti isparnog ostatka (TS)

Vrijednosti ukupnih krutih tvari nakon provedbe eksperimenta prikazane su tablično i grafički.

Tablica 8. Tablični prikaz vrijednosti masa uzoraka i isparnog ostatka

| | masa prazne posudice | masa nakon sušenja s 20 ml uzorka | TS, g/L |
|----------------|----------------------|-----------------------------------|---------|
| početni | 68.0976 | 68.1083 | 1.07 |
| 1 | 68.0968 | 68.1113 | 1.45 |
| 2 | 76.391 | 76.4045 | 1.35 |
| 3 | 105.4973 | 105.5106 | 1.33 |
| 4 | 103.8452 | 103.8585 | 1.33 |
| 5 | 102.585 | 102.5972 | 1.22 |
| 6 | 106.4605 | 106.4762 | 1.57 |
| 7 | 74.8189 | 74.8324 | 1.35 |
| 8 | 102.5828 | 102.5975 | 1.47 |
| 9 | 103.8457 | 103.8625 | 1.68 |



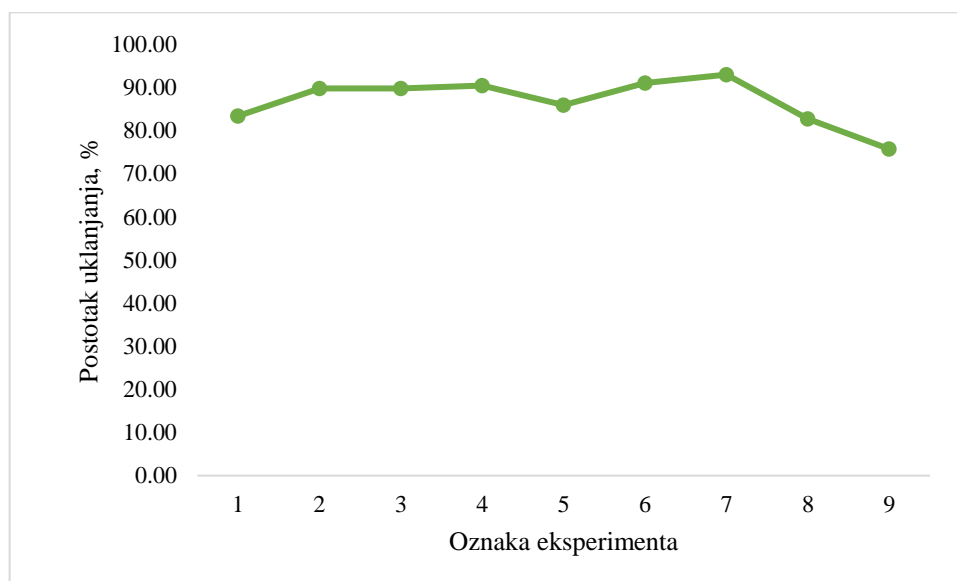
Slika 25. Grafički prikaz vrijednosti isparnog ostatka

3.4. Vrijednosti KPK

Vrijednosti kemijske potrošnje kisika nakon provedbe eksperimenata prikazane su tablično i grafički.

Tablica 9. Tablični prikaz srednjih vrijednosti KPK i postotka uklanjanja

| Eksp.br. | srednja vrijednost | | | | |
|----------|---------------------|---------------|-------------|-----------|--------------|
| | Utrošak Morove soli | Slijepa proba | Razrjeđenje | KPK, mg/L | % uklanjanja |
| 1 | 31 | 33.6 | 1 | 95.8464 | 83.39 |
| 2 | 32 | 33.6 | 1 | 58.9824 | 89.78 |
| 3 | 32 | 33.6 | 1 | 58.9824 | 89.78 |
| 4 | 32.1 | 33.6 | 1 | 55.296 | 90.42 |
| 5 | 31.4 | 33.6 | 1 | 81.1008 | 85.94 |
| 6 | 32.8 | 34.2 | 1 | 51.6096 | 91.05 |
| 7 | 33.1 | 34.2 | 1 | 40.5504 | 92.97 |
| 8 | 31.5 | 34.2 | 1 | 99.5328 | 82.75 |
| 9 | 30.4 | 34.2 | 1 | 140.0832 | 75.72 |



Slika 26. Grafički prikaz postotka uklanjanja KPK

4. RASPRAVA

4.1. Analiza površine elektroda svjetlosnim mikroskopom

U nastavku je izvršena analiza površina elektroda nakon provedbe eksperimenta.

4.1.1. Analiza površine čeličnih elektroda

Slika 13 prikazuje izgled obrađene elektrode prije eksperimenta. Mikroskopske snimke površine pokazuju relativno homogenu obrađenu površinu sa plitkim “risevima” od brusnog papira što u stvari potpomaže otapanju elektroda i stvaranju iona željeza. Na slici 14 prikazane su elektrode nakon provedenog procesa. Vidljivo je da je anoda znatno korodirala i da je prekrivena slojem korozivskih produkata željezova oksida i hidroksida. Također su a vidljiva manja korozivska oštećenja na katodi ali u manjoj mjeri u odnosu na anodu. To je i logično uzevši u obzir da je anodni proces u stvari otapanje – korozija metala, dok se na katodi odvija proces redukcije. Detaljnije stanje površine elektroda nakon procesa elektrokoagulacije dobiveno je ispitivanjem svjetlosnim mikroskopom uz uvećanje od 50 puta. Jasno je vidljiva pitting korozija na površini, a također i sloj korozivskog produkta na elektrodama.

4.1.2. Analiza površine Al elektroda

Prikazana elektroda je na makroskopskom nivou glatka i sjajna, dok mikroskopske snimke otkrivaju nehomogenosti na njihovoj površini. Glavni legirni element legura ove serije je Cu, koji poboljšava mehanička svojstva ali istovremeno pogoršava njihova korozivska svojstva. Iz tog razloga ove legure imaju znatno lošiju otpornost na koroziju u odnosu na čisti Al. Poznato je da je zaštitni oksidni film na čistom aluminiju stabilan u pH području od 4.5 do 9 ukoliko u otopini nisu prisutni agresivni anioni kao što su kloridni u čijem prisustvu je ovo područje stabilnosti smanjeno. Nakon eksperimenta i anoda i katoda su izgubile sjaj i glatkoću, te su golim okom vidljiva oštećenja i hrapavost površine uzrokovana korozivskim procesima. Mikroskopske snimke anode i katode ukazuju i na pojavu pitting korozije koja se javlja na Al-legurama u otopinama u kojima su prisutni kloridni ioni.

4.1.3. Analiza površine Zn elektroda

Mikroskopske snimke Zn-elektrode pokazuju relativno homogenu obrađenu površinu sa prisutnim “risevima” od brusnog papira kao i sitnim oštećenjima na pojedinim mjestima. Vidljiva je značajna razlika površine elektroda nakon eksperimenta: anoda je znatno korodirala po cijeloj površini i to intenzivnim otapanjem, pri čemu su na površini vidljive

plohe metalnih zrna. S druge strane, katoda je prekrivena crno-sivim slojem korozivskih produkata, koji se u većoj mjeri uklanja ultrazvučnom obradom u deioniziranoj vodi prije vaganja elektrode. Kod cinka se javlja opća ili jednolika korozija koja ravnomjerno zahvaća cijelu površinu materijala.

4.2. Analiza promjene mase i potrošnje elektroda

U tablici 7 kao i na slici 22 prikazane su promjene mase čeličnih katoda i anoda pri različitim uvjetima vođenja procesa. Eksperiment 1 je proveden pri početnoj pH vrijednosti otopine od $\text{pH} = 4$ u trajanju od 10 minuta i uz miješanje magnetskom miješalicom brzinom od 70 rpm, eksperiment 2 pri početnoj pH vrijednosti otopine $\text{pH} = 6$, u trajanju od 20 minuta i uz miješanje magnetskom miješalicom brzinom od 170 rpm, dok se eksperiment 3 provodio pri početnom $\text{pH} = 8$, uz miješanje brzinom od 270 rpm i u trajanju od 30 minuta. Vidljivo je da s povećanjem duljine trajanja procesa sve je veći gubitak mase anode, što je i očekivano s obzirom da je anodna reakcija otapanje metala. Za razliku od smanjenja mase anode, masa katode raste s povećanjem duljine trajanja procesa, što se može objasniti nastajanjem veće količine korozivskih produkata čija je prionjivost za elektrodu takva da ih se ne može u potpunosti ukloniti ultrazvučnom obradom u deioniziranoj vodi nakon završetka procesa elektrokoagulacije.

Eksperimenti 4, 5 i 6 provodili su se s elektrodama od aluminijske legure AA 2007. Uvidom u podatke dane u Tablici 7 koji su prikazani i grafički (slika 23) vidljivo je da u procesu elektrokoagulacije dolazi do smanjenja mase anode i katode. Najveća potrošnja (gubitak mase) anode i katode primijećena je kod eksperimenta 4 koji se provodio pri početnom pH otopine $\text{pH} = 4$, uz brzinu miješanja od 170 rpm i 30 minuta trajanja procesa. Kiseli pH početne otopine dovodi do kemijskog otapanja katode i anode, koja se otapa i anodnim elektrokemijskim procesom. Kemijsko otapanje aluminijskih elektroda tijekom procesa elektrokoagulacije već je ranije opisano u literaturi.^{43,44,45} Naime, katoda se otapa zbog OH^- iona koji nastaju odvijanjem katodne reakcije razvijanja vodika (15) pa otapanje obiju elektrode utječu na formiranje flokula i uklanjanje onečišćenja.

Eksperimenti 7, 8 i 9, provedeni su korištenjem Zn elektroda, pri čemu je početni pH kod eksperimenta 7 iznosio $\text{pH} = 4$, eksperiment se provodio pri najvećoj brzini vrtnje magnetskog miješala od 270 rpm, a sam proces je trajao 20 minuta. Eksperiment broj 8 proveden je pri početnoj pH vrijednosti $\text{pH} = 6$, uz miješanje brzinom 70 rpm, kroz 30 minuta, dok je eksperiment 9 proveden pri $\text{pH} = 8$ uz brzinu miješala od 170 rpm i trajanje procesa od 10 minuta. Iz tablice se može vidjeti da je od svih korištenih metala gubitak

Zn najveći. Razlog tome leži u činjenici da su pri provođenju ovog eksperimenta korištene komercijalne Zn žrtvovane anode koje se i inače u praksi koriste za zaštitu od korozije u brodograđevnoj i drugim industrijama. Dakle, materijal elektroda je izrađen kako bi se što lakše otapao pri danim eksploatacijskim uvjetima, što pak nije slučaj s elektrodama od čelika i legure aluminija. Iz prikazanih podataka u tablici 7 i slici 24, vidljivo je da je otapanje anode najveće u eksperimentu 8 koji je i trajao najduže – 30 minuta, dok je najmanje otapanje zabilježeno kod eksperimenta 9 gdje je proces trajao 10 minuta. Također je vidljivo da kod eksperimenta 7 i 8 dolazi do porasta mase katode, dok se kod eksperimenta 9 događa značajno smanjenje mase. Ovo smanjenje mase moguće je objasniti utjecajem OH⁻ iona i kemijskim otapanjem katode.

4.3. Analiza učinkovitosti elektrokoagulacije

Tablica 10. Tablični prikaz vrijednosti TS i učinkovitost uklanjanja KPK

| Eksp. br. | Oznaka eksperimenta | TS | Učinkovitost uklanjanja KPK, % |
|-----------|------------------------------|------|--------------------------------|
| 1 | EC-Fe, pH=4, 70 rpm, 10 min | 1.45 | 83.39 |
| 2 | EC-Fe, pH=6, 170 rpm, 20 min | 1.35 | 89.78 |
| 3 | EC-Fe, pH=8, 270 rpm, 30 min | 1.33 | 89.78 |
| 4 | EC-Al, pH=4, 170 rpm, 30 min | 1.33 | 90.42 |
| 5 | EC-Al, pH=6, 270 rpm, 10 min | 1.22 | 85.94 |
| 6 | EC-Al, pH=8, 70 rpm, 20 min | 1.57 | 91.05 |
| 7 | EC-Zn, pH=4, 270 rpm, 20 min | 1.35 | 92.97 |
| 8 | EC-Zn, pH=6, 70 rpm, 30 min | 1.47 | 82.75 |
| 9 | EC-Zn, pH=8, 170 rpm, 10 min | 1.68 | 75.72 |

Vrijednosti ukupnih krutih tvari u konačnim otopinama veće su u odnosu na početne, najvjerojatnije zbog dodatka elektrolita. Iz rezultata danih u tablici 10, vidljivo je da je najveća učinkovitost uklanjanja opažena s Al elektrodama, gdje se učinkovitost uklanjanja kretala od 86-91%. Učinkovitost uklanjanja s elektrodama od željeza kretala se od 83.4-89.8%, a kod eksperimenata provedenih sa Zn elektrodama od 75.7-93%. Visoki postoci uklanjanja ukazuju na mogućnost korištenja sva 3 materijala u postupcima obrade procjednih kompostnih voda elektrokoagulacijim, a razlike u postocima uklanjanja ukazuju na potrebu podešavanja uvjeta obrade kako bi se dobila što veća učinkovitost procesa.

4.4. Analiza operativnih troškova

Operativni trošak jedan je od najvažnijih parametara u procesu EC jer utječe na primjenu bilo kojeg načina pročišćavanja otpadnih voda. Najveći operativni trošak jesu elektrode i električna energija.²⁷

Utrošak mase elektroda računa se prema Faradayevom zakonu:

$$C_{elektroda} = \frac{I \cdot t \cdot M_w}{z \cdot F \cdot V} \quad (26)$$

Utrošak električne energije računa se prema izrazu:

$$C_{energija} = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (27)$$

gdje je:

U – napon ćelije, V

t – vrijeme rada, s

V – pročišćena procjedna voda, m³

z – broj prijenosa elektrona, $z=2$ ili 3

F – Faradayeva konstanta, 96 485,33 C/mol

M – molekulska masa metala, g/mol

Elektroda iz masene potrošnje izračunava se prema jednadžbi (28).

$$C_{elektroda} = \frac{m}{V} \quad (28)$$

gdje je:

m – ukupna masa oslobođenog metala dobivenog iz gubitka mase elektroda, mg

V – ukupni volumen otopine u elektrokoagulacijskoj ćeliji, L

Tablica 11. Usporedba potrošnje elektroda i energije

| Eksp. br. | Oznaka eksperimenta | U, V | I, A | C _{energija} , kWh/m ³ | Izračun temeljem Faradayeva zakona | Izračun temeljem potrošnje elektroda | | |
|-----------|------------------------------|-------|-------|--|--|--|---|---|
| | | | | | C _{elektroda} , kg/m ³ | C _{anoda} , kg/m ³ | C _{katoda} , kg/m ³ | C _{anoda+katoda} , kg/m ³ |
| 1 | EC-Fe, pH=4, 70 rpm, 10 min | 14.80 | 0.320 | 1.973 | 0.139 | 0.150 | -0.004 | 0.146 |
| 2 | EC-Fe, pH=6, 170 rpm, 20 min | 18.12 | 0.382 | 5.768 | 0.332 | 0.335 | -0.004 | 0.331 |
| 3 | EC-Fe, pH=8, 270 rpm, 30 min | 14.12 | 0.382 | 6.742 | 0.497 | 0.512 | -0.010 | 0.502 |
| 4 | EC-Al, pH=4, 170 rpm, 30 min | 31.00 | 0.910 | 35.263 | 0.382 | 0.455 | 0.217 | 0.672 |
| 5 | EC-Al, pH=6, 270 rpm, 10 min | 32.94 | 0.750 | 10.294 | 0.105 | 0.135 | 0.002 | 0.136 |
| 6 | EC-Al, pH=8, 70 rpm, 20 min | 23.09 | 0.700 | 13.469 | 0.196 | 0.231 | 0.130 | 0.361 |
| 7 | EC-Zn, pH=4, 270 rpm, 20 min | 25.78 | 1.000 | 21.483 | 1.017 | 1.070 | -0.030 | 1.041 |
| 8 | EC-Zn, pH=6, 70 rpm, 30 min | 27.92 | 1.000 | 34.900 | 1.525 | 1.617 | -0.076 | 1.541 |
| 9 | EC-Zn, pH=8, 170 rpm, 10 min | 25.30 | 1.000 | 10.542 | 0.508 | 0.589 | 0.825 | 1.414 |

Iz rezultata prikazanih u tablici 11, najveći napon je primijenjen u eksperimentu 5 (U=32,94 V), dok je najmanji u eksperimentu 3 (U= 14,12V). Najmanja potrošnja struje je u pokusima sa Fe elektrodom, zatim s Al elektrodom, a značajno najveća u eksperimentima gdje je korištena cinkova elektroda. Najveća potrošnja energije je zamijećena je u eksperimentu broj 4, dok je najniža u eksperimentu broj 1.

4.5. Taguchi optimizacija

Određene su vrijednosti S/N_{FL} prema formuli (29) i date u tablicama 12 i 13.

$$S/N_{FL} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{Fi}} [(S/N)_i^F]_j}{n_{Fi}} \quad (29)$$

F – faktor

i – razlika

j – j -to pojavljivanje i -te razlike

Tablica 12. Taguchi optimizacija za učinkovitost uklanjanja KPK (veće je bolje)

| Parametar | Uklanjanje KPK | | | |
|-----------|----------------|--------------|--------------|--------------|
| Faktor | E | pH | S | t |
| Level 1 | 38.84 | 38.97 | 38.65 | 38.23 |
| Level 2 | 39.00 | 38.70 | 38.59 | 39.21 |
| Level 3 | 38.44 | 38.60 | 39.03 | 38.84 |
| Razlika | 0.56 | 0.37 | 0.44 | 0.98 |
| Rank | 2 | 4 | 3 | 1 |

Tablica 13. Taguchi optimizacija za gubitak elektroda (manje je bolje)

| Parametar | Gubitak elektroda | | | |
|-----------|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| Faktor | E | pH | S | t |
| Level 1 | 18.73 | 14.56 | 15.23 | 18.30 |
| Level 2 | 17.84 | 15.69 | 11.31 | 14.00 |
| Level 3 | 5.59 | 11.91 | 15.62 | 9.86 |
| Razlika | 13.14 | 3.78 | 4.31 | 8.44 |
| Rank | 1 | 4 | 3 | 2 |

Rezultati pokazuju sljedeće:

- Za uklanjanje KPK korištena aluminijska legura je najbolji elektrodni materijal, a s obzirom na potrošnju elektroda najbolji je čelik koji se i najmanje troši u procesu elektrokoagulacije, a potom slijedi aluminij. Za oba ispitivana parametra cinkova elektroda najmanje poželjna.
- Za uklanjanje KPK, rezultati pokazuju da su najbolji uvjeti uz početni pH 4, a za potrošnju elektroda je 6. To ukazuje da kisela ili slabo kisela reakcijska smjesa ima povoljniji učinak na EC.
- Za KPK i potrošnju elektroda optimalna brzina miješanja je najveća korištena, tj. 270 okr/min.
- Optimalno vrijeme trajanja eksperimenta obzirom na KPK je 20 min dok je za potrošnju elektroda 10 min. Vidljivo je da vremenski period od 10 minuta nije dovoljan za učinkovito smanjenje vrijednosti KPK, ali duži eksperimenti također nemaju potpuni učinak na ispitivani proces.

5. ZAKLJUČAK

- Rezultati ove studije potvrđuju da se različiti metali mogu koristiti kao elektrode u elektrokoagulacijskoj obradi procjedne vode komposta za uklanjanje onečišćujućih tvari i poboljšanje kvalitete vode.
- Smanjenje mase (potrošnja) katode bila je vidljiva u pokusima s Al elektrodom, što je objašnjeno kemijskim otapanjem elektroda tijekom procesa. Povećanje mase katode uočeno je u pokusima s čeličnim elektrodama, što je posljedica nastajanja sloja korozivskih produkata na čeličnim katodama koji se nisu uspjeli ukloniti naknadnom ultrazvučnom obradom u deioniziranoj vodi. Kod eksperimenata sa Zn elektrodama uočeno povećanje mase katode u dva eksperimenta kao i smanjenje mase katode u trećem, ovisno o eksperimentalnim uvjetima.
- Vrijednosti ukupne krute tvari (TS) povećane su u konačnim otopinama u odnosu na početnu, zbog dodatka elektrolita.
- Najveća učinkovitost uklanjanja KPK opažena je s Al elektrodama, u eksperimentalnim uvjetima u eksperimentu br. 4 i 6.
- Rezultati Taguchi optimizacije ukazali su da je najučinkovitiji čimbenik za uklanjanje KPK trajanje eksperimenta, dok je za gubitak mase elektrode ključan materijal elektrode.
- Cinkova elektroda pokazuje nešto manji potencijal za korištenje u EC procesu u obradi procjedne vode komposta, u odnosu na elektrode od aluminijske legure i čelika.

6. LITERATURA

1. *C. Comninellis, G. Chen*, Electrochemistry for the Environment, Springer, (2010).
2. *A. Dura*, Electrocoagulation for Water Treatment: the Removal of Pollutants using Aluminium Alloys, Stainless Steels, and Iron Anodes, Doctoral dissertation, National University of Ireland Maynooth, Maynooth, (2013).
3. *A. A. Al-Raad, M. M. Hanafiah*, Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms, *J. Environ. Manage.* **300** (2021) 113696. DOI:[10.1016/j.jenvman.2021.113696](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113696)
4. *F. Ilhan, U. Kurt, O. Apaydin, M. T. Gonullu*, Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, *J. Hazard. Mater.* **154** (2008) 381–389.
5. *N. C. Fei, N. M. Mehat, S. Kamaruddin*, Practical Applications of Taguchi Method for Optimization of Processing Parameters for Plastic Injection Moulding: A Retrospective Review, *ISRN Industrial Engineering* **2013** (2013) 1–11.
6. *M. Nalbant, H. Gokkaya, G. Sur*, Application of Taguchi method in the optimization of cutting parameters for surface roughness in turning, *Materials & Design* **28** (2007) 1379–1385.
7. *J. A. Ghani, H. Jamaluddin, M. N. Ab. Rahman, M. Md. Deros*, Philosophy of Taguchi Approach and Method in Design of Experiment, *Asian J. Sci. Res.* **6** (2013) 27-37.
8. *K. Ivić, R. Marinković, Z. Jurković*, Upravljanje promjenama primjenom Taguchi metode, *Stručni rad, Ekonomski Vjesnik* **24** (2011) 211-217.
9. *I. Jukić*, Analiza i obrada procjedne vode od kompostiranja biotpada, *Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.*
10. *M. Stojanović*, Analiza utjecaja udaljenosti elektroda i dodatka elektrolita na učinkovitost obrade procjedne vode iz procesa kompostiranja primjenom integrirane elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, *Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.*
11. *N. Chatterjee, M. Flury, C. Hinman, C. G. Cogger*, Chemical and Physical Characteristics of Compost Leachates: A Review, Report prepared for the Washington State Department of Transportation, Washington State University, Washington, SAD 2013.

12. *D. Roy, S. Benkaraache, A. Azais, P. Drogui, R. D. Tyagi*, Leachate treatment: Assessment of the systemic changes in the composition and biodegradability of leachates originating in an open co-composting facility in Canada, *J. Environ. Chem. Eng.* **7** (2019) 103056. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103056>
13. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović*, Inženjerstvo otpadnih voda – recenzirani nastavni materijal za predavanja i seminar, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, rujan 2015.
14. URL: <https://www.azuvoda.hr/category/sekundarni-tretman/membranski-bioreaktor-mbr/> (6.10.2022.)
15. *J. Radoš*, Obrada komunalne otpadne vode membranskim tehnologijama u svrhu navodnjavanja, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
16. URL: <https://hr.puntomarinero.com/physico-chemical-methods-of-wastewater/> (6.10.2022.)
17. URL: <https://www.mrwa.com/WaterWorksMnl/Chapter%2012%20Coagulation.pdf> (6.10.2022.)
18. URL: <https://www.wcs-group.co.uk/wcs-blog/coagulants-flocculants-wastewater-treatment> (6.10.2022.)
19. *S. M. N. Sakib*, Electrochemical waste water treatment, *Waste Technology* **10** (2022)
20. *M. Meireles, F. Bourgeois, M. Tourbin, P. Guiraud, C. Frances*, Review: Removal of oversize and recovery of particles from suspensions in the nano size range, Research Report CNRS, (2010). hal-01186033. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01186033>
21. *R. Mohtashami, J. Q. Shang*, Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review, *Environmental Processes*, **6** (2019) 325-353. DOI: [10.1007/s40710-019-00348-z](https://doi.org/10.1007/s40710-019-00348-z)
22. *R. Girón-Navarro, I. Linares-Hernández, E. A. Teutli-Sequeira, V. Martínez-Miranda, F. Santoyo-Tepole*, Evaluation and comparison of advanced oxidation processes for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D): a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28** (2021) 26325–26358
23. URL: <https://www.ventilaqua.com/chemical-treatment/electrocoagulation-water-treatment/> (6.10.2022.)

24. *D. Syam Babu, T. S. Anantha Singh, P. V. Nidheesh, M. Suresh Kumar*, Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process, *Sep. Sci. Technol.* **55** (2019) 3195–3227.
25. *M. Elazzouzi, K. Haboubi, M. S. Elyoubi, A. El Kasmi*, Development of a novel electrocoagulation anode for real urban wastewater treatment: Experimental and modeling study to optimize operative conditions, *Arab. J. Chem.* **14** (2021) 102912. DOI:[10.1016/j.arabjc.2020.11.018](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.11.018)
26. *T. S. A. Singh, S. T. Ramesh*, An experimental study of CI Reactive Blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using Aluminum sacrificial electrode: kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance, *Desalin. Water Treat.* **52** (2013) 2634–2642.
27. *F. Ozyonar, B. Karagozoglu*, Operating Cost Analysis and Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes, *Pol. J. Environ. Stud.* **20** (2011) 173–179.
28. *N. B. Patel, B. D. Soni, J. P. Ruparelia*, Studies on Removal of Dyes from wastewater using Electro-coagulation Process, *Nirma University Journal of Engineering and Technology* **1** (2010).
29. URL: <https://watervisioninc.com/electrocoagulation/overview/> (6.10.2022.)
30. *I. D. Teglada, Q. Xu, K. Xu, G. Lv, J. Lu*, Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal, *Process Saf. Environ. Prot.* **146** (2021) 169-189.
31. *M. Bharath, B. M. Krishna, B. M. Kumar*, A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment, *Int. J. Chemtech. Res.* **11** (2018) 289-302.
32. *M. Mouedhena, M. Feki, H. F. Ayedi*, Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, *J. Hazard. Mater.* **150** (2008) 124–135.
33. *A. S. Fajardo, R. F. Rodrigues, R. C. Martins, L. M. Castro, R. M. Quinta-Ferreira*, Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode, *Chem. Eng. J.* **275** (2015) 331-341.
34. *T. Muddemann, D. Haupt, M. Sievers, U. Kunz*, Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment, *ChemBioEng Reviews* **6** (2019) 142–156.
35. *D. Sharma, P. K. Chaudhari, S. Dubey, A. K. Prajapati*, Electrocoagulation Treatment of Electroplating Wastewater: A Review, *J. Environ. Eng.* **146** (2020) 4-9.

36. URL: <https://www.investopedia.com/terms/t/taguchi-method-of-quality-control.asp> (6.10.2022.)
37. *I. Matić*, Uporaba planova pokusa u procesu poboljšanja kvalitete, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2021.
38. *R. N. Kacker, E. S. Lagergren, J. J. Filliben*, Taguchi's Orthogonal Arrays Are Classical Designs of Experiments. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **96** (1991) 577-591.
39. *L. Vrsalović*, Tehnologija površinske zaštite, recenzirani nastavni materijal za predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, listopad 2016.
40. URL: <https://strojarskaradionica.wordpress.com/2018/07/10/6-vrsta-korozije-na-metalnim-materijalima/> (9.10.2022.)
41. URL: https://www.usbr.gov/tsc/training/webinars-corrosion/2013-02_IntroToCorrosion/2013-02_IntroToCorrosion_slides_508.pdf (9.10.2022.)
42. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić*, Inženjerstvo otpadnih voda, Priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2012.
43. *W. J. Lee, S. I. Pyun*, Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminium in chloride ion-containing solution. *Electrochim. Acta* **44** (1999) 4041–4049.
44. *P. Canizares, C. Jimenez, F. Martinez, C. Saez, M. A. Rodrigo*, Study of the electrocoagulation process using aluminium and iron electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 6189–6195.
45. *K. Mansouri, K. Ibrik, N. Bensalah, A. A. Wahab*, Anodic dissolution of pure aluminium during electrocoagulation process: influence of supporting electrolyte, initial pH and current density, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011) 13362-13372. doi:10.1021/ie201206d