

Primjena hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita u obradi kompositne procjedne vode

Kulić, Amalija

Undergraduate thesis / Završni 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:167:128589>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIMJENA HIBRIDNOG PROCESA
ELEKTROKOAGULACIJE I PRIRODNOG ZEOLITA U
OBRADI KOMPOSTNE PROCJEDNE VODE**

ZAVRŠNI RAD

AMALIJA KULIĆ

Matični broj: 1326

Split, srpanj 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

PRIMJENA HIBRIDNOG PROCESA
ELEKTROKOAGULACIJE I PRIRODNOG ZEOLITA U
OBRADI KOMPOSTNE PROCJEDNE VODE

ZAVRŠNI RAD

AMALIJA KULIĆ

Matični broj: 1326

Split, srpanj 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY
UNDERGRADUET STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**APPLICATION OF THE HYBRID PROCESS OF
ELECTROCOAGULATION AND NATURAL ZEOLITE
FOR TREATMENT OF COMPOST LEACHATE**

BACHELOR THESIS

AMALIJA KULIĆ

Parent number: 1326

Split, July 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski sveučilišni studij: Kemijska tehnologija-zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada: je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 18.03.2022.

Mentor: prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

PRIMJENA HIBRIDNOG PROCESA ELEKTROKOAGULACIJE I PRIRODNOG ZEOLITA U OBRADI KOMPOSTNE PROCJEDNE VODE

Amalija Kulić, 1326

Sažetak: U ovom radu provedena su ispitivanja hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita za obradu kompostne procjedne vode. Ispitivan je utjecaj početne koncentracije kompostne procjedne vode na efikasnost uklanjanja štetnih tvari praćenih preko kemijske potrošnje kisika (KPK) i mutnoće. Eksperimenti su provedeni u elektrokemijskoj ćeliji, uz korištenje aluminijskih elektroda, pri konstantnoj udaljenosti elektroda od 3 cm i brzine vrtnje miješala od 70 okr/min. Tijekom eksperimenta praćena je promjena pH vrijednosti, temperature i električne vodljivosti, a na početku i kraju eksperimenta određivani su mutnoća, ukupni isparni ostatak, kemijska potrošnja kisika. Nakon provedenog eksperimenta hibridnog procesa elektrokoagulacije s prirodnim zeolitom ispitan je test taloživosti. Rezultati pokazuju da je kod veće početne koncentracije KPK u početnoj kompostnoj procjednoj vodi veća količina uklonjene štetne tvari te se postiže veća brzina taloženja. Ispitani su utrošci aluminijskih elektroda tijekom hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita te su izračunati operativni troškovi.

Ključne riječi: elektrokoagulacija, prirodni zeolit, hibridni proces, obrada kompostne procjedne vode, utjecaj početne koncentracije KPK

Rad sadrži: 74 stranica, 25 slika, 19 tablica i 26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 15.7.2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

FINAL THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Pre-graduate university studies: Chemical Technology - Environmental Protection

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject: was approved by Faculty Council of the Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25 (March 18th, 2022)

Supervisor: Ph.D. Nediljka Vukojević Medvidović, full prof.

APPLICATION OF THE HYBRID PROCESS OF ELECTROCOAGULATION AND NATURAL ZEOLITE FOR TREATMENT OF COMPOST LEACHATE

Amalija Kulić, 1326

Summary: In this paper, the integrated process of electrocoagulation and natural zeolite was applied for compost leachate treatment. The influence of the initial chemical oxygen demand (COD) concentration of compost leachate on the removal efficiency of harmful substances monitored through COD and turbidity was investigated. The experiments were performed in an electrochemical cell, using aluminum electrodes, at a constant electrode distance of 3 cm and at stirring speed of 70 rpm. During the experiment, the change in pH, temperature and electrical conductivity was measured, and at the beginning and end of the experiment, turbidity, total solids, and COD were determined. After conducting an experiment of integrated electrocoagulation with natural zeolite, a settling test was examined. The results show that higher initial concentration of COD in the compost leachate induce higher amount of removed harmful substances and higher settling rate. The consumption of aluminum electrodes during the hybrid process of electrocoagulation and natural zeolite was analyzed, and operation costs were calculated.

Keywords: electrocoagulation, natural zeolite, hybrid processes, compost leachate treatment, influence of initial COD concentration

Thesis contains: 74 pages, 25 figures, 19 tables, 26 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, full prof. – chairperson
2. Ph. D. Sandra Svilović, full prof. - member
3. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, full prof. - supervisor

Defence date: 15th July 2022

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

Ovaj završni rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu u Zavodu za inženjerstvo okoliša, pod mentorstvom prof. dr. sc. Nediljke Vukojević Medvidović.

Istraživanja su provedena u okviru projekta „Razvoj novog hibridnog procesa za obradu otpadnih voda na bazi elektrokoagulacije i prirodnog zeolita“ financiranog od strane Zaklade Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti (Zaklada HAZU).

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović na strpljenju, dostupnosti i pruženoj pomoći pri osmišljavanju i izradi ovog završnog rada.

Veliko hvala prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na pomoći pri provođenju eksperimentalnog dijela ovog rada.

ZADATAK

1. Pripremiti uzorke kompostne procjedne vode različitih početnih koncentracija izraženih preko kemijske potrošnje kisika (KPK) i analizirati pokazatelje: pH vrijednosti, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK) i ukupni isparni ostatak.
2. Provesti postupak obrade kompostnih procjednih voda procesom hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita. Proces obrade pratiti preko pokazatelja: pH vrijednost, električna vodljivost, temperatura, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni isparni ostatak te izvesti zaključke.
3. Odrediti brzine taloženja i mase taloga za uzorke nakon provedbe hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita.
4. Ispitati utrošak aluminijevih elektroda tijekom hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita te izračunati operativne troškove.

SAŽETAK

U ovom radu provedena su ispitivanja hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita za obradu kompostne procjedne vode. Ispitivan je utjecaj početne koncentracije kompostne procjedne vode na efikasnost uklanjanja štetnih tvari praćenih preko kemijske potrošnje kisika (KPK) i mutnoće. Eksperimenti su provedeni u elektrokemijskoj ćeliji, uz korištenje aluminijskih elektroda, pri konstantnoj udaljenosti elektroda od 3 cm i brzine vrtnje miješala od 70 okr/min. Tijekom eksperimenta praćena je promjena pH vrijednosti, temperature i električne vodljivosti, a na početku i kraju eksperimenta određivani su mutnoća, ukupni isparni ostatak, kemijska potrošnja kisika. Nakon provedenog eksperimenta hibridnog procesa elektrokoagulacije s prirodnim zeolitom ispitan je test taloživosti. Rezultati pokazuju da je kod veće početne koncentracije KPK u početnoj kompostnoj procjednoj vodi veća količina uklonjene štetne tvari te se postiže veća brzina taloženja.. Ispitani su utrošci aluminijskih elektroda tijekom hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita te su izračunati operativni troškovi

ABSTRACT

In this paper, the integrated process of electrocoagulation and natural zeolite was applied for compost leachate treatment. The influence of the initial chemical oxygen demand (COD) concentration of compost leachate on the removal efficiency of harmful substances monitored through COD and turbidity was investigated. The experiments were performed in an electrochemical cell, using aluminum electrodes, at a constant electrode distance of 3 cm and at stirring speed of 70 rpm. During the experiment, the change in pH, temperature and electrical conductivity was measured, and at the beginning and end of the experiment, turbidity, total solids, and COD were determined. After conducting an experiment of integrated electrocoagulation with natural zeolite, a settling test was examined. The results show that higher initial concentration of COD in the compost leachate induce higher amount of removed harmful substances and higher settling rate. The consumption of aluminum electrodes during the hybrid process of electrocoagulation and natural zeolite was analyzed, and operation costs were calculated.

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 3 |
| 1.1. Definicija i značenje hibridnih sustava za obradu otpadnih voda | 3 |
| 1.1.1. Fizikalno-biološki hibridni sustav | 4 |
| 1.1.2. Fizikalno-kemijski hibridni sustav | 7 |
| 1.1.3. Kemijsko-biološki hibridni sustav | 9 |
| 1.1.4. Fizikalno-kemijsko-biološki hibridni sustav | 12 |
| 1.2. Prednosti hibridnog sustava u odnosu na pojedinačne sustave obrade | 16 |
| 1.3. Ograničenja hibridnih sustava | 16 |
| 1.4. Primjena hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita | 19 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 24 |
| 2.1. Karakteristike uzorka komposta | 1 |
| 2.2. Priprema simulirane kompostne otpadne vode | 2 |
| 2.3. Obrada kompostne otpadne vode hibridnim procesom elektrokoagulacije i prirodnog zeolita | 2 |
| 2.4. Parametri koji su praćeni prije, tijekom i nakon provedbe procesa ECZ | 28 |
| 2.4.1. Određivanje pH vrijednosti | 28 |
| 2.4.2. Određivanje električne vodljivosti | 29 |
| 2.4.3. Određivanje temperature | 30 |
| 2.4.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK) | 30 |
| 2.4.5. Mutnoća | 33 |
| 2.4.6. Određivanje ukupnog isparnog ostatka | 34 |
| 2.4.7. Određivanje brzine taloženja suspenzije i masa taloga | 34 |
| 3. REZULTATI | 36 |
| 3.1. Karakterizacija kompostne procjedne vode | 37 |
| 3.2. Rezultati praćenja integrirane elektrokoagulacije i prirodnog zeolita (ECZ) | 37 |
| 3.2.1. Rezultati praćenja pH vrijednost | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2. Rezultati praćenja električna vodljivosti..... | 38 |
| 3.2.3. Rezultati praćenja temperature..... | 39 |
| 3.2.4. Rezultati određivanja kemijske potrošnja kisika..... | 39 |
| 3.2.5. Mutnoća | 40 |
| 3.2.6. Potrošnja elektroda..... | 41 |
| 3.2.7. Ukupni isparni ostatak | 41 |
| 3.2.8. Brzina taloženja suspenzije i masa taloga..... | 42 |
| 4. RASPRAVA..... | 43 |
| 4.1. Analiza rezultata karakterizacije uzorka procjedne vode iz kompostiranja | 44 |
| 4.2. Analiza rezultata parametara praćenih prije, tijekom i nakon provedbe integriranog procesa elektrokoagulacije i obrade na zeolitu..... | 45 |
| 4.2.1. Analiza rezultata pH vrijednosti..... | 45 |
| 4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti..... | 46 |
| 4.2.3. Analiza rezultata temperature | 47 |
| 4.2.4. Analiza rezultata kemijske potrošnje kisika (KPK)..... | 48 |
| 4.2.5. Analiza rezultata mutnoće..... | 49 |
| 4.2.6. Analiza rezultata ukupnog isparnog ostatka | 51 |
| 4.2.7. Analiza brzine taloženja suspenzije i mase taloga | 52 |
| 4.2.8. Analiza rezultata masa elektroda | 53 |
| 4.3. Analiza operativnih troškova..... | 54 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 59 |
| 6. LITERATURA | 61 |

UVOD

Voda je jedna od najjednostavnijih i najrasprostranjenijih tvari u prirodi, i neophodna je za održavanje života na Zemlji. Industrijalizacija, stalan porast broja stanovnika i njihova standarda dovode do stalnog porasta potrošnje vode, zbog čega će dostupnost pitke vode biti jedan od najvećih problema čovječanstva. Iz tih je razloga nužno upozoravati na racionalnu potrošnju i održivo korištenje vode te važnosti činjenice da se onečišćenjem okoliša onečišćuje i voda. Briga o vodama je zadaća i odgovornost svakoga pojedinca [1]. Vodeni stres nastaje kada potražnja za vodom premašuje raspoloživu količinu tijekom određenog razdoblja ili kada loša kvaliteta ograničava njezino korištenje. Vodeni stres uzrokuje smanjenje resursa slatke vode (prekomjerna eksploatacija vodonosnika, presušivanje rijeka, itd.) i pogoršanje kakvoće vode (eutrofikacija, onečišćenje organskom tvari, prodor slane vode, itd.) [2].

Uslijed industrijalizacije i porasta standarda stanovništva raste i količina nastalih otpadnih voda sve složenijeg sastava. Takve otpadne vode je potrebno obraditi prije ispusta u kanalizaciju ili vodne sustave. Postupci obrade uključuje različite fizikalne, kemijske i biološke postupke. Procesom obrade otpadnih voda cilj je smanjiti onečišćenje do razine da ispuštanjem pročišćene otpadne vode u prijemnike ista neće ugroziti zdravlje ljudi i uzrokovati promjene u ekosustavu. Izbor postupka i metode obrade ovisi o: porijeklu, količini i karakteristikama vode koju treba pročistiti, karakteristikama i zahtjevima za pročišćenu vodu, propisanim zakonskim propisima i standardima, odnosno zahtjevima procesa za koji se voda koristi, stabilnosti, pouzdanosti i prilagođenosti postupka ili metode, ekonomskim uvjetima (cijena, potrošnja energije, potrošnji kemikalija, itd.) te o količini i vrsti otpadne tvari u vodi.

Zbog sve složenijeg sastava otpadnih voda, primjena pojedinačnih postupaka nije toliko učinkovita te su novija znanstvena istraživanja usmjerena na kombinaciju ili integraciju dva ili više pojedinačnih fizikalnih, kemijskih i bioloških postupaka. U literaturi se takvi postupci obrade nazivaju hibridni, integrirani ili kombinirani. Njihovim kombiniranjem očekuje se da će se postići bolji efekti pročišćavanja. U ovom radu naglasak je na ispitivanju hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita. Elektrokoagulacija je proces destabilizacije suspenzije,

emulzije ili otopljenih štetnih tvari, u vodenom mediju, uvođenjem električnog napona u taj medij preko elektroda. Za vrijeme procesa elektrokoagulacije istovremeno se odvija nekoliko reakcija na anodi i katodi. Reakcije uključuju glavne mehanizme koji uzrokuju „*in situ*“ koagulaciju i flokulaciju koloida te sporedne mehanizme kao što je nastajanje vodika. Prirodni zeoliti su alumosilikatna skupina minerala koji se nalaze u velikim količinama u prirodi, posebno u vulkanskim sedimentnim stijenama, slanim alkalnim jezerima i tlima, dubokim morskim sedimentima i hidrotermalnim alternacijskim sustavima. Nastali su međudjelovanjem vulkanskog stakla, pepela i vode pri različitim uvjetima tlaka i temperature složenim višefaznim reakcijama otapanja i taloženja najčešće u lužnatim uvjetima. Nastali zeolitni alumosilikati posjeduju specifičnu prostornu strukturu sa šupljinama i kanalima te izmjenjivim kationima koji omogućuju njihovu primjenu kao molekulska sita, ionski izmjenjivači i adsorbenti. U ovom radu, hibridni proces elektrokoagulacije i prirodnog zeolita primijenjen je na obradu kompostne procjedne vode različitih početnih koncentracija izraženih preko kemijske potrošnje kisika (KPK).

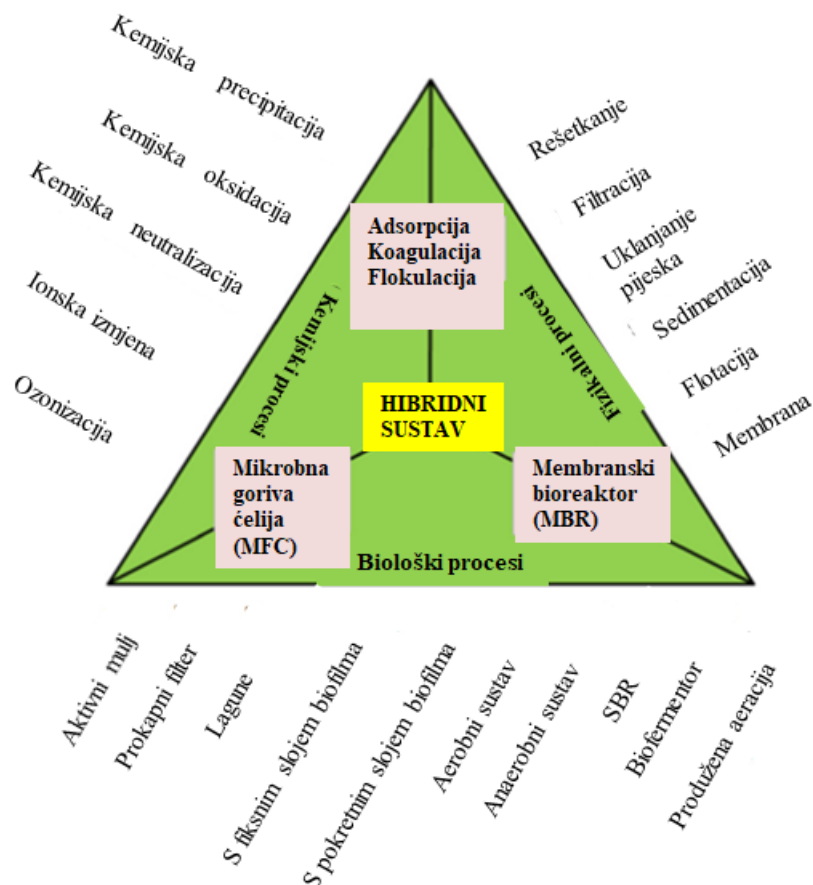
1. OPĆI DIO

1.1. Definicija i značenje hibridnih sustava za obradu otpadnih voda

Hibridni sustavi za obradu otpadnih voda sastoje se od dvaju ili više pojedinačnih fizikalnih, kemijskih i/ili bioloških operacija ili postupaka, koje se upotrebljavaju istovremeno ili slijedno, kako bi se osigurale uštede energije i povećala ukupna učinkovitost sustava. Razlikuju se četiri vrste hibridnog sustava: (1) fizikalno-biološki hibridni sustav, (2) fizikalno-kemijski hibridni sustav, (3) kemijsko-biološki hibridni sustav, i (4) fizikalno-kemijski-biološki hibridni sustav.

Jedinične operacije i postupci su grupirani na različite razine obrade koje se obično nazivaju preliminarnim (ili prethodnim), primarnim, naprednim primarnim, sekundarnim (bez ili s odstranjivanjem hranjivih tvari) i naprednim (ili tercijarnim) postupcima obrade. Općenito, preliminarni, primarni i napredni primarni sustavi obrade mogu koristiti fizičke i/ili kemijske jedinične operacije ili postupke za pripremu efluenta za sljedeću fazu obrade - procese biološke obrade. Tercijarni i napredni sustav obrade upotrebljavaju kemijske ili / i fizikalne postupke kad je obično opravdano dodatno obraditi efluent u skladu sa normama ispuštanja [3].

Odabir hibridnog sustava za pročišćavanje otpadnih voda ovisi o vrsti onečišćujućih tvari koje su prisutne u otpadnim vodama. Postupci biološke obrade primjenjuju se kako bi se uklonile onečišćujuće tvari poput razgradivih organskih tvari, hlapivih organskih tvari, dušika, fosfora iz otpadnih voda. Onečišćujuće tvari kao što su suspendirane krute tvari obično se uklanjaju fizikalnim postupcima poput membranske filtracije, flotacije i rešetkanja. Teški metali obično zahtijevaju kemijski postupak obrade. Sastav većine otpadnih voda je vrlo složen i stoga će u pravilu zahtijevati hibridne postupke obrade za potpuno uklanjanje. Cilj implementacije hibridnih sustava za obradu otpadnih voda je obrada otpadne vode do kvalitete gdje se može koristiti kao novi izvor opskrbe vodom. Na slici 1.1. dat je slikovit prikaz kombinacija mogućih hibridnih procesa.



Slika 1.1. Slikovit prikaz kombinacija mogućih hibridnih procesa [4].

1.1.1. Fizikalno-biološki hibridni sustav

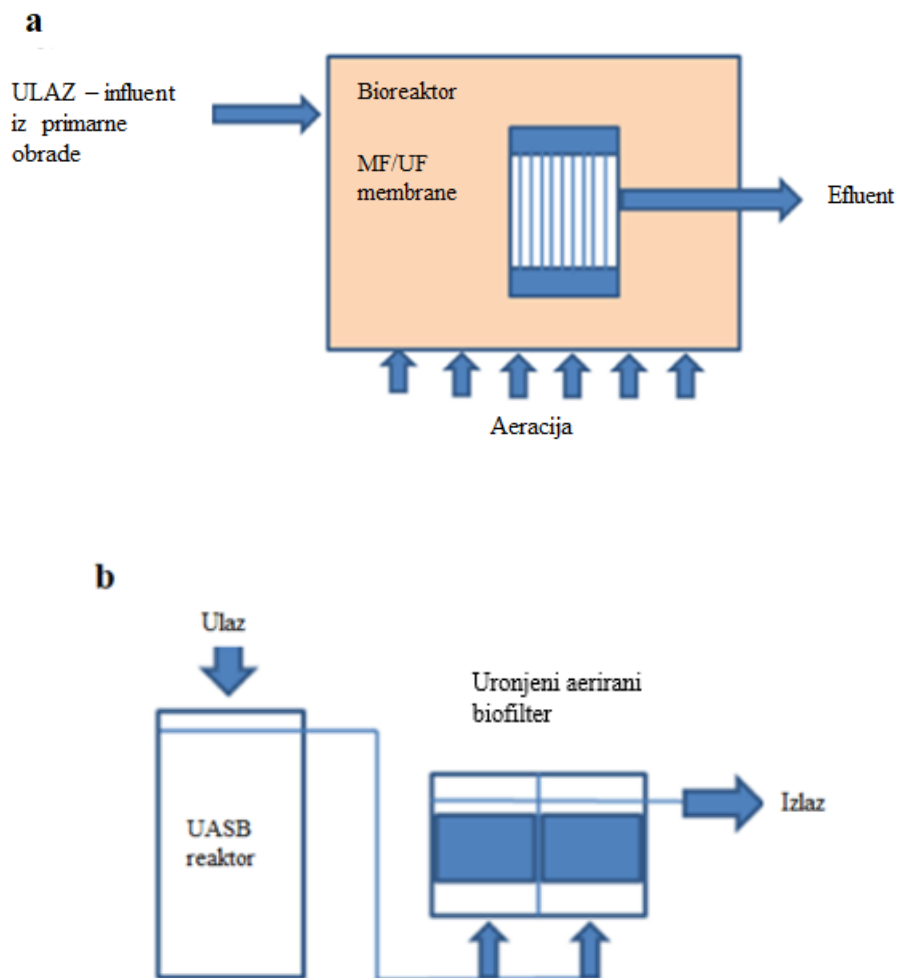
Fizikalno-biološki hibridni sustav može se primjenjivati ako su otpadne vode opterećene velikim količinama suspendiranih tvari, ulja i masti, organskih i anorganskih tvari. Različite vrste fizikalno-bioloških hibridnih sustava su se do danas proučavale s različitim vrstama otpadnih voda, kao što su:

- produljeno prozračivanje s filtracijom (engl. *extended aeration with filtration*)
- membranski aerirani aktivni mulj (engl. *membrane aerated activated sludge*)
- anaerobna-oksična-anoksična filtracija biofilma (AOBF) s membranskom filtracijom (MF), tj. AOBF/MF, (engl. *anaerobic-oxic-anoxic biofilm filtration with membrane filtration*)
- uronjeni membranski bioreaktor s miješanom recirkulacijom (MLR / MBR), (engl. *submerged membrane bioreactor with mixed liquor recirculation*)

- membranski bioreaktor i reaktor s nepokretnim slojem biofilma (MBR-PBBR), (engl. *membrane bioreactor and packed-bed biofilm reactor*)
- membranski reaktor s biofilmom na bazi vodika kao elektron donora (engl. *hydrogen-based membrane biofilm reactor*)
- membranski aerirani reaktor s biofilmom (engl. *membrane aerated biofilm reactor*)
- membranska destilacija u kombinaciji s reaktorom s anaerobnim pokretnim biofilmom (engl. *membrane distillation in combination with anaerobic movement of the biofilm reactor*)
- anaerobni reaktor s muljnjim slojem uzlaznog tipa (UASB) i uronjeni aerirani biofilter (engl. *upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) and submerged aerated biofilters*)
- bioreaktor s aeracijom pod tlakom i DAF flotacijom (engl. *bioreactor with pressurised aeration and dissolved air flotation*)
- anaerobni hibridni membranski bioreaktori (AnHMBR) s filter mrežicom (engl. *Anaerobic Hybrid Membrane Bioreactors (AnHMBR) with mesh filter*)

Membranski bioreaktor (MBR) jedan je od najčešćih fizikalno-bioloških hibridnih sustava koji se sve više primjenjuje u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Prednosti korištenja tehnologije MBR-a za otpadne vode uključuju: (1) sposobnost obrade otpadne vode visokog organskog opterećenja; (2) poboljšana kvaliteta izlazne vode s obzirom na to da će se bakterije i suspendirane tvari veće od veličine pora membrane zadržati membranom i (3) potpuna i stabilna nitrifikacija zahvaljujući zadržavanju nitrirajućih bakterija koje se sporo razmnožavaju [5]. Membranski bioreaktori (MBR) mogu biti izvrsna tehnologija za zamjenu procesa aktivnog mulja i završnog koraka bistrenja u pročišćavanju komunalnih otpadnih voda. Tehnika koristi prikladne membrane za zadržavanje neželjenih onečišćujućih tvari uz istodobno dobivanje čiste filtrirane vode. Kombinacija biološke razgradnje s membranskim filtriranjem omogućuje visoko uklanjanje kemijske potrošnje kisikom (KPK), biokemijske potrošnje kisikom (BOD) i amonijaka (NH₃-N). Ultrafiltracijska (UF) i mikrofiltracijska membrana (MF) su dvije vrste membrana koje se upotrebljava u hibridnom sustavu MBR, UF ima finije pore u usporedbi s MF-om. Tako UF može ukloniti onečišćujuću tvar manjeg promjera čestice u usporedbi s MF sustavom. Fizikalno-biološki hibridni sustav može postići značajnu uštedu energije dizajnom kao što su UASB reaktori (engl. *upflow anaerobic sludge blanket digestion reactor*). UASB ima sposobnost da stabilizira anaerobno 70% organskog supstrata. Slijedom toga, proizvodnja mulja je manja i postiže se znatna ušteda energije. Biofilter se primjenjuje za naknadno pročišćavanje

otpadnih voda nakon UASB-a jer može dodatno pridonijeti razgradnji topive organske tvari. Na slici 1.2. dat je prikaz različitih tipova fizikalno-bioloških hibridnih sustava.



Slika 1.2. Shematski dijagrami različitih tipova fizikalno-biološkog hibridnog sustava. (a) Hibridni sustav membranskog bioreaktora (MBR); (b) hibridni sustav UASB reaktora i uronjeng aeriranog biofiltra (*engl. submerged aerated biofilters*) [4].

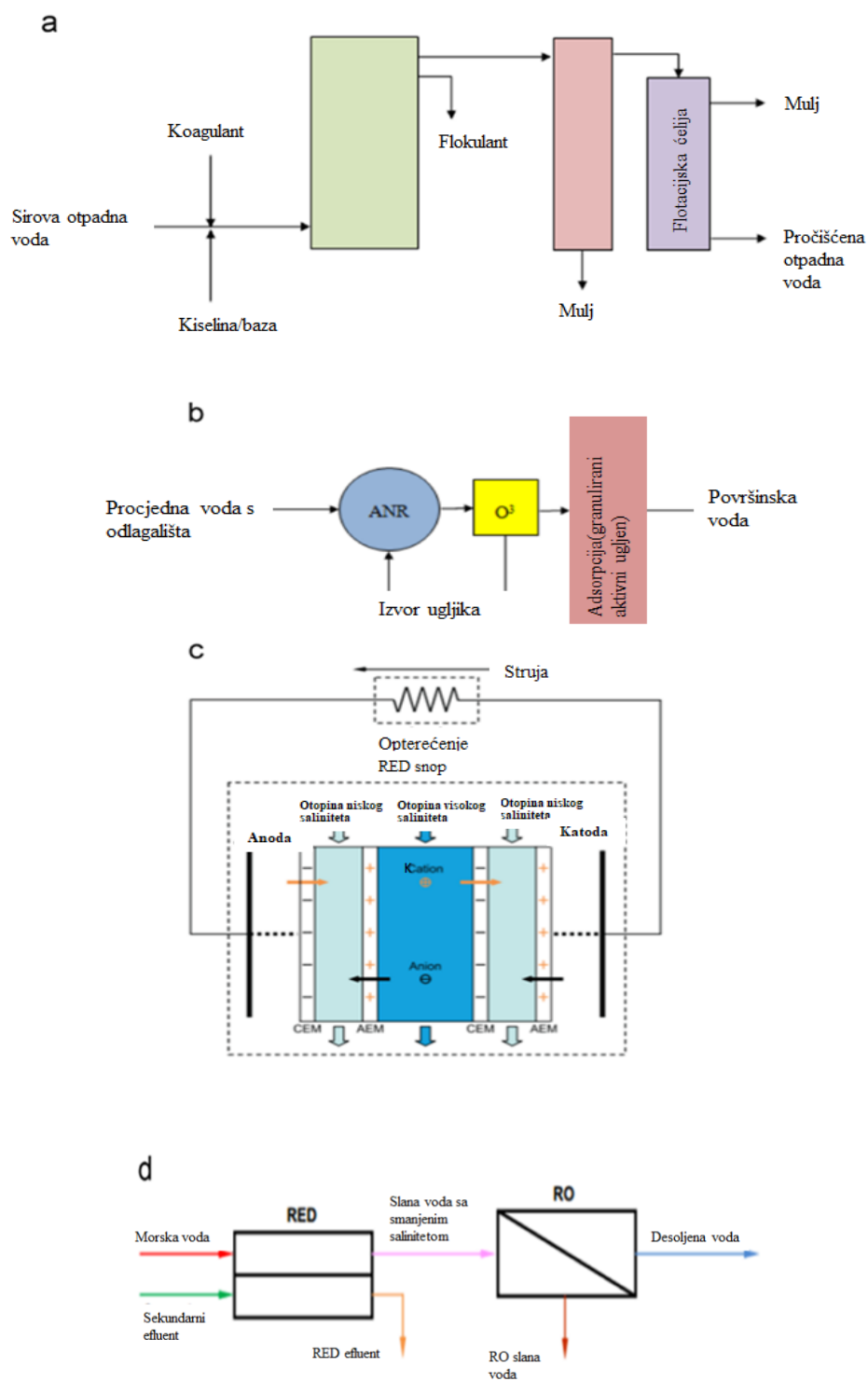
1.1.2. Fizikalno-kemijski hibridni sustav

Primjena fizikalno-kemijsko hibridnog sustava tipična je za otpadne vode koje su opterećene suspendiranim tvarima, uljem i masnoćom, zamućenošću, sadržajem metala ili iona. Različite vrste fizikalno-kemijskih hibridnih sustava s različitim vrstama otpadnih voda koje su se do danas proučavale su:

- flotacija s otopljenim zrakom (engl. *dissolved air flotation, DAF*)
- adsorpcija - koagulacija - DAF flotacija (engl. *adsorption-coagulation-DAF flotation*)
- koagulacija / flokulacija i flotacija (engl. *coagulation / flocculation and flotation*)
- autotrofno uklanjanje dušika (engl. *autotrophic nitrogen removal, ANR*) s ozoniranjem i filtracijom na aktivnim ugljenu
- koagulacija/flokulacija i membranska filtracija (engl. *coagulation/flocculation and membrane filtration*)
- reverzna osmoza (RO) i ionska izmjena / membranska filtracija (engl. *reverse osmosis, and ion exchange / membrane filtration*)
- reverzna elektrodijaliza (RED) i reverzna osmoza (engl. *reverse electrodialysis and reverse osmosis*).

Tipovi onečišćene vode koji se mogu obrađivati navedenim procesima su: sirova voda, voda nastala u proizvodnom procesu, otpadna voda iz rafinerije, procjedna voda odlagališta, površinska i morska voda. Kemijska koagulacija i flokulacija poznata je kao integracija fizikalnih i kemijskih procesa pri kojima se miješaju kemikalije s otpadnom vodom kako bi potaknuli destabilizaciju koloidnih čestica i njihovu agregaciju u veće flokule dovoljno velike da se odvoje fizikalnim procesima. Kemijska koagulacija i flokulacija najvažniji su koraci za uklanjanje koloidnih čestica i mutnoće iz otpadne vode [6]. Integracijom sustava koagulacije i flokulacije s bilo kojom fizikalnom operacijom može se ukloniti 90% ili više mutnoće.

Adsorpcija je jedna od najčešćih tehnika za uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda. Pokazalo se da se adsorpcija pomoću aktivnog ugljena može nositi sa širokim rasponom onečišćenja zbog velike specifične površine. Stoga, svaka integracija s procesima adsorpcije može biti izvrstan hibridni sustav za poboljšanje kvalitete otpadnih voda. Ozonizacija je uobičajeni proces obrade koji se koristi za dezinfekciju bakterija i oksidaciju organskih onečišćujućih tvari u obradi pitke vode na temelju upotrebe ozona (O_3). Na slici 1.3. dat je prikaz različitih fizikalno-kemijskih hibridnih sustava.



Slika 1.3. Shematski dijagrami različitih tipova fizikalno-kemijskih hibridnih sustav. (a) Hibridni sustav koagulacije-flokulacije i flotacije; (b) autotrofno uklanjanje dušika (ANR) s ozoniranjem i filtracijom na aktivnom ugljenu; (c) Reverzna elektrodijaliza (RED); (d) Hibridni sustav RED i reverzne osmoze (RO) [7].

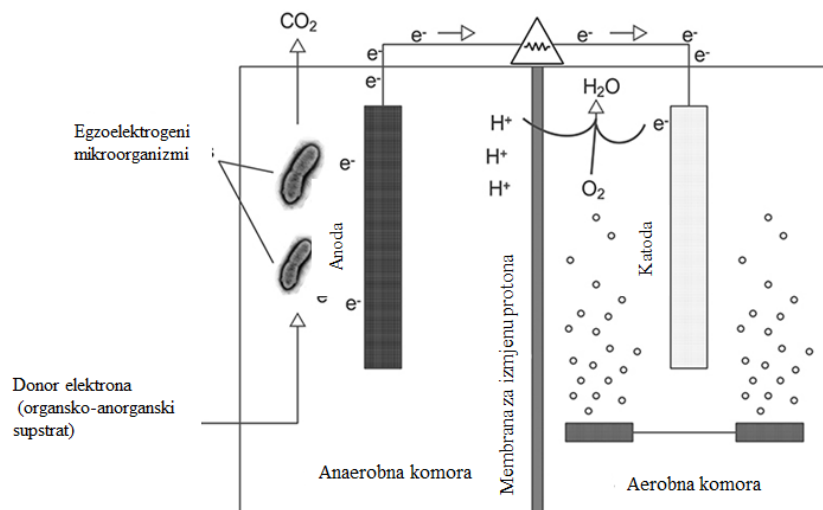
1.1.3. Kemijsko-biološki hibridni sustav

Kombinacija kemijsko-biološkog sustava obično se primjenjuje za uklanjanje onečišćenja kao što su dušik, fosfor, organske tvari izražene preko pokazatelja kemijske potrošnje kisika (KPK), biokemijske potrošnje kisika (BPK) i ukupnog organskog ugljika (engl. *Total Organic Carbon, TOC*) u otpadnim vodama. Različite vrste kemijsko-bioloških hibridnih sustava s različitim vrstama otpadnih voda su se ispitivali do danas, kao što su:

- reaktori s pokretnim slojem biofilma (engl. *Moving Bed Biofilm Reactors, MBBR*) s prethodnom obradom ozonom - za otpadnu vodu opterećenu uljem i pijeskom
- kemijska oksidacija s SBR (engl. *Sequencing Batch Reactor, SBR*) - za otpadnu vodu iz rafinerije nafte.

Hibridni proces MBBR s predobradom ozonom pokazao je bolje rezultate u odnosu na MBBR bez predobrade ozonom. Hibridni sustavi koji integriraju oksidacijske procese imaju potencijal za smanjenje toksičnosti i poboljšanje biorazgradivosti otpadnih voda u kraćem vremenskom razdoblju. Među naprednim oksidacijskim procesima, Fenton se pokazao dobar za oksidaciju organskih onečišćenja u otpadnim vodama korištenjem snažnog hidroksilnog radikala koji nastaje *in-situ* reakcijom željeza s vodikovim peroksidom.

Mikrobna gorivna ćelija (*Microbial fuel cell, MFC*) s druge strane je još jedan sustav koji uključuje procese kemijske i biološke obrade. MFC je posljednjih godina puno pažnje privukla kao način pretvaranja organskog otpada, uključujući niskokalorične otpadne vode i lignoceluloznu biomasu u električnu energiju [8]. MFC je bioelektrokemijski uređaj koji može generirati električnu energiju korištenjem elektrona dobivenih anaerobnom oksidacijom supstrata. Općenito, MFC se sastoji od dva dijela, anodnog i katodnog, koji su odvojeni membranom za izmjenu protona (engl. *proton exchange membrane, PEM*). Anaerobna oksidacija organskih tvari kao što su acetat, glukoza, laktat, etanol događa se u anodnom odjeljku, tijekom kojeg se procesa oslobađaju protoni, elektroni i ugljikov dioksid. Protoni i elektroni prolaze kroz anodnu komoru u katodnu komoru preko PEM-a odnosno vanjskog kruga. Ovaj prijenos elektrona s anode na katodu proizvodi električnu struju. Na slici 1.4. dat je prikaz mikrobne gorive ćelije (MFC) s dvije komore [8].



Slika 1.4. Shematski prikaz mikrobne gorive ćelije (MFC) s dvije komore [8].

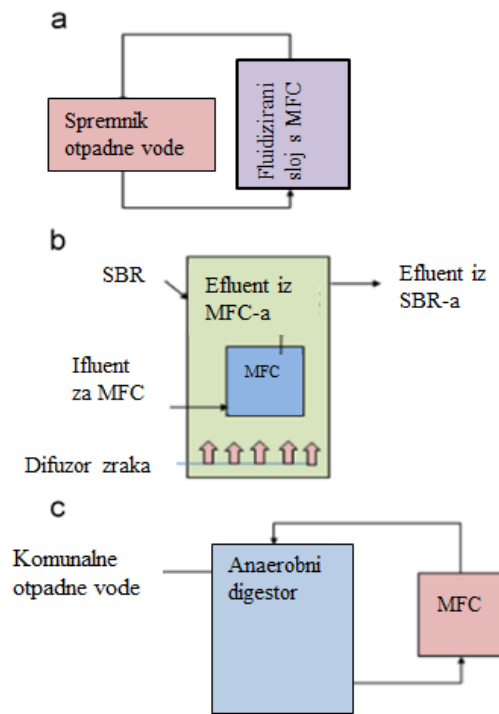
Biorazgradive organske tvari u otpadnim vodama predstavljaju koristan izvor energije. Time tehnologija mikrobnih gorivnih ćelija (MFC) omogućuje potpuno drugačiji pristup pročišćavanju otpadnih voda, jer postupak obrade može postati metoda proizvodnje energije u obliku električne energije ili vodika. Tablica 1.1. daje pregled hibridnog sustava MFC-a s kemijskim i biološkim procesima za pročišćavanje otpadnih voda i bioenergiju.

Za hibridni sustav MFC-anaerobnog fluidiziranog sloja (engl. *microbial fuel cell anaerobic fluidized bed, AFBMFC*), čestice grafita i aktivni ugljen uspoređeni su kao fluidizirani medij u MFC-u. Uočeno je da korištenje oba materijala može skratiti vrijeme pokretanja, kao i povećati efikasnost uklanjanja KPK-a. Vrijeme pokretanja je skraćeno, a uklanjanje KPK-a bilo je veće kada je aktivni ugljen primijenjen u AFBMFC-u, zbog njegove veće specifične površine i bolje nosivosti.

Hibridni sustav MFC-anaerobni digester (AD) učinkovito rade zajedno. MFC je bio osjetljiviji na visoko opterećenje octenom kiselinom u odnosu na AD. Nizak pH kod MFC u usporedbi s AD omogućuje hibridnom sustavu da ima stabilniji izlaz energije. Pri niskoj pH vrijednosti rada hibridnog sustava MFC-AD, AD je u mogućnosti vratiti pH na normalnu razinu kada komponenta MFC-a to nije u mogućnosti. Ovi rezultati pokazuju da postoje sinergije koje se mogu dobiti iz ovog hibridnog sustava. Na slici 1.5. dat je prikaz različitih kemijsko-bioloških MFC hibridnih sustava.

Tablica 1.1. Pregled kemijsko-bioloških MFC (engl. *microbial fuel cell*) hibridnih sustava s postotkom uklanjanja onečišćujućih tvari (%) i proizvedenom bioenergijom [9].

| Kemijsko-biološki hibridni MFC sustav | Tip otpadne vode | Onečišćujuće tvari i postotak uklanjanja (%) | Gustoća snage (mW/m ³ ili mW/m ²) i proizvedena bioenergija |
|---|-------------------------|---|--|
| Biofermentor s gorivom ćelijom | Glukoza | COD – 71% | 4200 mW/m ³ Proizvodnja vodika = 2,85 mol H ₂ / mol glukoza |
| AFB s MFC (<i>engl anaerobic fluidized bed</i>) | sanitarne otpadne vode | 88% | 530 mW / m ² (grafitni rešetka) 410 mW / m ² (aktivni ugljen) |
| MFC s SBR (<i>engl Microbial fuel cell with Sequencing batch reacto</i>) | sintetičke otpadne vode | > 90% | 2.34 W/m |
| Biljni uređaj integriran s MFC-om (<i>engl. Plant device integrated with MFC</i>) | sintetičke otpadne vode | COD – 100% NO ₃ – 40% NH ₄ ⁺ – 91% | 6.12 mW/m ² |
| Anaerobni digestor (AD) s MFC | komunalne otpadne vode | - | 0,13 mW / m ² Proizveden metan = (3,9L) 76,7% |



Slika 1.5. Shematski prikaz različitih tipova kemijsko-bioloških-MFC hibridnih sustava: (a) Hibridni sustav anaerobnog fluidiziranog sloja i MFC; (b) Hibridni sustav anaerobnog mulja, MFC i SBR; (c) Anaerobni digestor (AD) s MFC hibridnim sustavom [4].

1.1.4. Fizikalno-kemijsko-biološki hibridni sustav

Za otpadne vode vrlo složenog sastava, a koji obuhvaća širok raspon onečišćujućih tvari poput suspendiranih tvari, ulja i masti, hlapivih organskih tvari, razgradivih organskih tvari, iona, hranjivih tvari kao što su dušik ili fosfor i metali, potreban je fizikalno-kemijsko-biološki hibridni sustav za njihovo uklanjanje. Tablica 1.2. daje pregled fizikalno-kemijskih-bioloških hibridnih sustava [10].

Tablica 1.2. Pregled fizikalno-kemijsko-bioloških hibridnih sustava [10].

| Fizikalno-kemijsko-biološki hibridni sustav | Vrsta otpadne vode |
|--|--------------------------------------|
| Membransko koagulacijsko adsorpcijski bioreaktor (engl. <i>membrane coagulation adsorption bioreactor, MCABR</i>) | blago onečišćene površinske vode |
| SBR, kemijska – DAF i UV dezinfekcija | otpadne vode klaonice peradi |
| Membranski adsorpcijski bioreaktor (engl. <i>Membrane adsorption bioreactor, MABR</i>) | površinske vode |
| Biljni uređaj s vertikalnim protokom s biofilterom i kemijskim taloženjem (engl. <i>partially saturated vertical flow constructed wetland with trickling filter with filtration and chemical precipitation</i>) | otpadne vode iz kućanstva i vinarije |
| Hibridni bioreaktor (pokretni biofilm s membranskim bioreaktorom) (engl. <i>hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor</i>). | komunalne vode |

Membranski koagulacijski adsorpcijski bioreaktor (MCABR) uz dodatak polialuminij klorida (PACl) kao koagulansa i aktivnog ugljena u prahu (PAC) kao adsorbenta pokazao je veliki kapacitet uklanjanja organske tvari iz blago onečišćene površinske vode. U MCABR-u, četiri vrste mehanizma, tj. odvajanje membranom, biorazgradnjom mikroorganizama, koagulacijom PACl-a i adsorpcijom pomoću aktivnog ugljena u prahu (PAC) zajednički su pridonijeli uklnjanju otopljene organske tvari. Takav hibridni sustav može ukloniti značajne količine štetne tvari, i to 63,2% otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon, DOC*), 75,6% organske tvari koje se mogu odrediti preko parametra UV_{254} , 68,3% ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon, TOC*), 72,7% organske tvari koje se određuju preko kemijske potrošnje kisika permanganatnom metodom (COD_{Mn}), 55,3 % uklanjanja štetne tvari izražene preko pokazatelja potencijala nastajanja trihalometana (engl. *trihalomethanes formation potential, THMFP*), 56,2% uklanjanja štetne tvari izražene preko pokazatelja potencijala nastajanja haloocetnih kiselina (engl. *haloacetic acid formation potential, HAAFP*), 67,4%

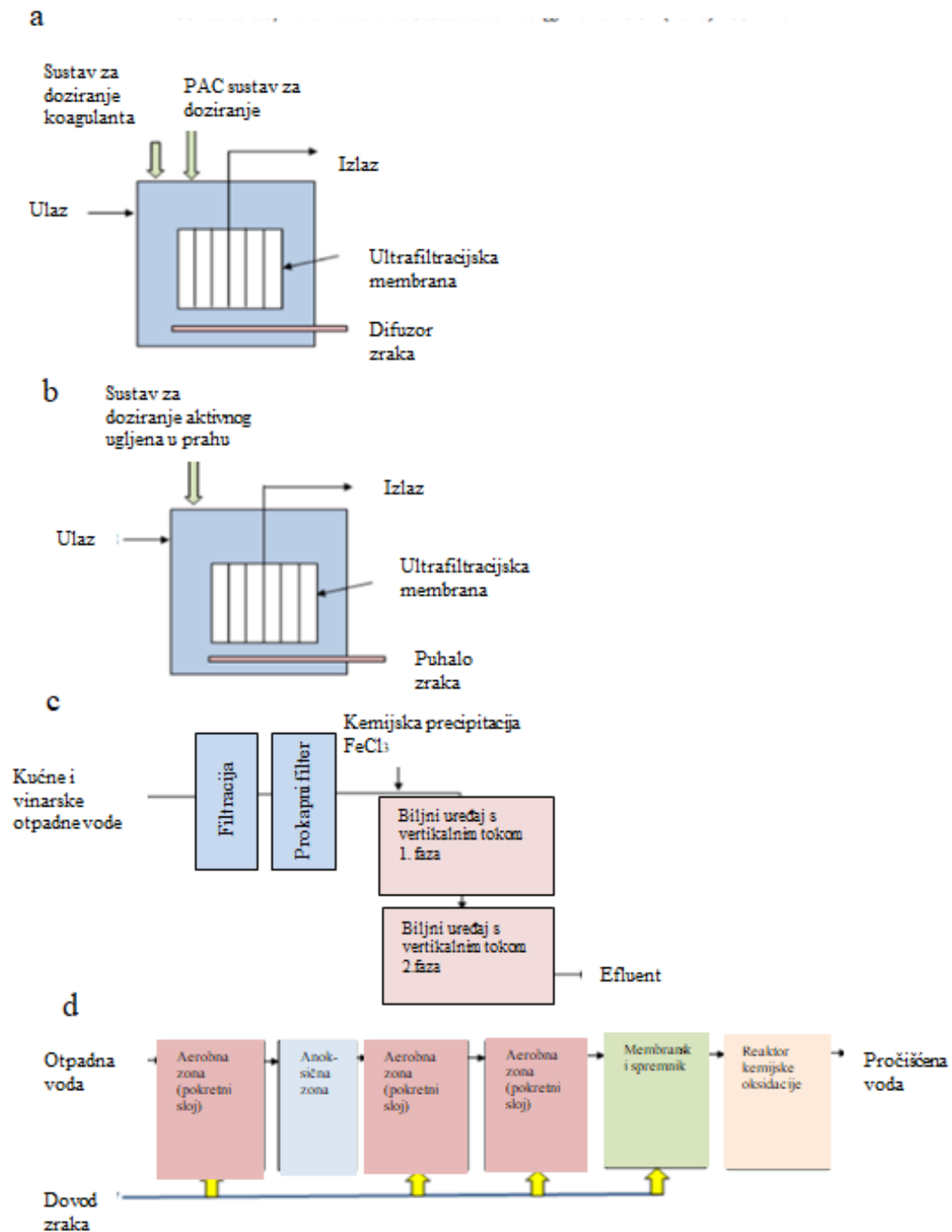
biorazgradivog otopljenog organskog ugljika (engl. *biodegradable dissolved organic carbon*, BDOC), i 75,5% asimilirajućeg organskog ugljika (engl. *assimilable organic carbon*, AOC).

Hibridni sustav SBR, kemijska – DAF i UV dezinfekcija razvijen je za obradu otpadnih voda u klaonicama peradi. SBR je služio za uklanjanje dušika, a kemijski-DAF za uklanjanje fosfora i preostalih suspendiranih krutina, a efluent je dalje podvrgnut UV dezinfekciji [11].

Hibridni sustav membranskog adsorpcijskog bioreaktora (MABR), može postići visoku učinkovitost uklanjanja organske tvari u površinskoj vodi. Uklanjanje otopljene organske tvari u MABR-u postignuto je kombinacijom tri pojedinačna učinka: ultrafiltracijskom membranom (UF), biološkom razgradnjom mikroorganizmima i adsorpcijom aktivnim ugljenom u prahu (PAC). Kada je u bioreaktor dodan aktivni ugljen u prahu (PAC), MABR je postigao mnogo veću učinkovitost uklanjanja organske tvari u sirovoj vodi u usporedbi s membranskim bioreaktorom (MBR) bez aktivnog ugljena u prahu PAC-a.

Biljni uređaj s vertikalnim protokom s biofilterom (djelomično zasićen) i kemijskim taloženjem razvijen je kako bi se poboljšala denitrifikacija i defosfatacija u usporedbi s konvencionalnim vertikalnim protokom. Za uklanjanje fosfora kemijskim taloženjem dodan je željezov-klorid (FeCl_3). Rezultati su pokazali dobre rezultate uklanjanja.

U svojoj ranijoj studiji, Leyva-Díaz i suradnici [12] su otkrili da je MBR imao bolju učinkovitost u usporedbi s hibridnim MBBR-MBR u pogledu kinetičkih parametara. Međutim, hibridni MBBR-MBR uz napredne oksidacijske procese NOP (engl. *advanced oxidation process*, AOP) pokazao se učinkovitijim za heterotrofnu i autotrofnu biomasu u usporedbi s izvedbom bez MBBR. Primjena NOP preporučuje se kada komponente otpadne vode imaju visoku kemijsku stabilnost i/ili nisku biorazgradljivost. U tom smislu, kombinacija biološkog procesa i NOP obično je potrebna za učinkovito pročišćavanje zbog činjenice da postojeće organske onečišćujuće tvari prolaze nepromijenjene kroz postrojenje za obradu otpadnih voda. Također, objavljeno je da su hibridni MBBR-MBR sustavi pokazali najveći potencijal za uklanjanje ukupnog dušika. Na slici 1.6. dat je prikaz različitih tipova fizikalno-kemijsko-bioloških hibridnih sustava.



Slika 1.6. Shematski dijagrami različitih tipova fizikalno-kemijsko-bioloških hibridnih sustava: (a) Hibridni sustav membranskog koagulacijskog adsorpcijskog bioreaktora (MCABR); (b) Hibridni sustav membranskog adsorpcijskog bioreaktora (MABR); (c) Biljni uređaj s vertikalnim protokom s biofilterom (djelomično zasićen) i kemijskim taloženjem; (d) Hibridni reaktor s pokretnim biofilmom te membranskim bioreaktorom s naprednim oksidacijskim procesom (hibridni MBBR-MBR-AOC) [4].

1.2. Prednosti hibridnog sustava u odnosu na pojedinačne sustave obrade

Hibridni sustavi su pokazali prednosti u usporedbi s pojedinačnim sustavima, i to:

- stabilniji i održiviji dobiveni napon, kao dobar izvor bioenergije
- bolja ukupna učinkovitost obrade
- potencijal uštede energije [13].

Predviđanja su da će trendovi razvoja hibridnih sustava biti usmjereni na pretvaranje otpada u bioelektričnu energiju uporabom MFC. Tehnologije MFC predstavljaju najnoviji pristup za proizvodnju električne energije iz otpadne biomase. U tom smislu će hibridni sustav MFC-a zamijeniti sustave s aktivnim muljem (AS) ili sustave filtriranja (TF). Uvođenje MFC-a u hibridni sustav obrade ima nekoliko prednosti:

- stvaranje bioenergije zajedno s uklanjanjem onečišćujućih tvari
- uklanjanje jedinice za aeraciju (za MFC sustav sa zračnom katodom nije potrebno prozračivanje. Sustav aeracije u AS je vrlo skup, gdje takav sustav može potrošiti 50% električne energije koja se koristi u postrojenju za pročišćavanje)
- smanjenje proizvodnje krutih tvari (u usporedbi s aerobnim sustavom kao što su TF i AS, proizvodnja bakterijske biomase MFC-om je mnogo niža zbog anaerobnog stanja MFC-a)
- minimiziranje problema s neugodnim mirisom u sustavu obrade (MFC je zatvoreni sustav u kojem miris neće biti veliki problem u cjelokupnom sustavu tretmana).

MFC-i su sposobni povratiti potencijalnu energiju prisutnu u otpadnoj vodi i pretvoriti je izravno u električnu energiju. Korištenje MFC-ova može pomoći nadoknaditi troškove obrade otpadnih voda i učiniti napredno pročišćavanje otpadnih voda pristupačnijim za zemlje u razvoju i industrijaliziranim zemljama.

1.3. Ograničenja hibridnih sustava

Hibridni sustav pročišćavanja može biti izvrstan izbor mogućnosti pročišćavanja otpadnih voda u smislu učinkovitosti. Ipak, ukupni trošak hibridnog sustava mora se uzeti u obzir u smislu investicijskih troškova, operativnih troškova i troškova održavanja. Većina troškova vrlo je specifična za lokaciju, a za cijeli sustav troškovi ovise o brzini protoka otpadnih voda,

konfiguraciji reaktora, prirodi (koncentraciji) otpadne vode, potrebnom stupnju obrade. Hibridni sustav s kombinacijom fizikalne obrade, kao što je membrana, može predstavljati izazov zbog visokih operativnih troškova u smislu potrošnje energije. Ako hibridni sustav ne osigurava dobivanje energije, nije vrijedan ulaganja. Osim toga, membranske tehnologije mogu zahtijevati visoke troškove održavanja ovisno o učestalosti onečišćenja i primjeni hibridnog sustava temeljenog na membrani. Česta zamjena membrane može biti vrlo skupa.

Fizikalno-kemijsko taloženje je jednostavno za implementaciju, pouzdano i učinkovito, ali ima nekoliko nedostataka kao što su povećani operativni troškovi zbog potrošnje kemijskih reagensa i korozivnost nekih od koagulanata što može dovesti do drugih problema [14]. Osim toga, nastali mulj potrebno je dodatno zbrinuti, osim ako se mulj ne može reciklirati u druge svrhe.

Neke od kombinacija bioloških procesa, kao što je proces s aktivnim muljem, mogu zahtijevati veliku količinu opskrbe kisikom za biološki proces. Takav hibridni sustav može imati visoke operativne troškove zbog čega cjelokupni hibridni sustav nije vrijedan ulaganja. Mora postojati ravnoteža između potrošene energije i energije dobivene od hibridnog sustava kako bi cjelokupni sustav bio isplativ. Tablica 1.3. daje pregled usporedbe hibridnih sustava obrade.

Tablica 1.3. Usporedba različitih hibridnih sustava obrade [4].

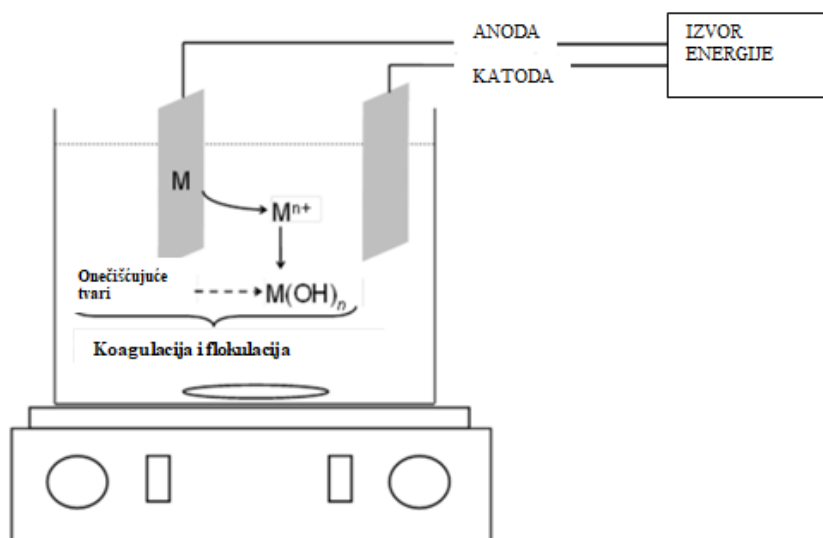
| Vrste hibridnog sustava | Prednosti | Nedostatci |
|------------------------------------|--|--|
| Fizikalno-biološki hibridni sustav | <ul style="list-style-type: none"> - Integracija s membranom ili reverznom osmozom (RO) može učinkovito ukloniti čestice i suspendirane tvari - Štetne tvari određene preko pokazatelja kao što su KPK, BPK, ukupne raspršene tvari (engl. <i>total suspended solids, TSS</i>) i ukupni dušik (engl. <i>total nitrogen, TN</i>), mogu se učinkovito ukloniti takvim hibridnim sustavom | <ul style="list-style-type: none"> -Integracija s procesom biološke jedinice koja zahtijeva prozračivanje ima će visoke operativne troškove zbog visoke potrošnje energije za prozračivanje kolone -Sustav biološke obrade integriran s membranom ili RO ima veliku potrošnju energije. Osim toga, može zahtijevati i visoke troškove održavanja zbog nakupljanja onečišćenja na dijelove reaktora. |
| Fizikalno-kemijski hibridni sustav | <ul style="list-style-type: none"> - Može ukloniti koloidne čestice, zamućenje, ione i metale - Integracija s adsorpcijskom jedinicom za takav hibridni sustav može učinkovito ukloniti različite vrste zagađivača kao što su KPK, BPK, boja, ulje i mast, TOC i ukupne otopljene tvari (engl. <i>total dissolved solids, TDS</i>) - Takav hibridni sustav ima prednost dezinfekcije kada se integrira s ozonacijom - RED (reverzna elektrodijaliza) integriran u sustav obrade može ostvariti proizvodnju energije | <ul style="list-style-type: none"> -Sustav za koagulaciju i flokulaciju može imati visoke operativne troškove zbog koagulanata i flokulalanata koji se koriste. Takav sustav možda neće biti ekonomičan ako sustav doziranja nije optimiziran jer može doći do predoziranja kemikalije. Osim toga, odlaganje mulja može biti još jedan problem jer se takvim hibridnim sustavom stvara puno mulja. -Ozoniranje nije isplativa metoda obrade jer zahtijeva veliku potrošnju energije -Integracija membranom ili RO može uzrokovati visoke troškove rada i održavanja |
| Kemijsko-biološki hibridni sustav | <ul style="list-style-type: none"> - Ozoniranjem se mogu učinkovito ukloniti štetne tvari kao što su frakcije koje se mogu ekstrahirati kiselinom (engl. <i>acid extractable fraction, AEF</i>) i naftenska kiselina. Kombinacija takvog hibridnog sustava je ekonomičnija pri kombiniranju sa SBR-om smanjenjem potrošnje reagensa za proces oksidacije Fentonom - MFC može ostvariti pročišćavanje otpadnih voda i istodobno proizvoditi električnu energiju. Takav sustav općenito stvara manje mulja u usporedbi s tipičnim sustavima biološke obrade. | <ul style="list-style-type: none"> - Ozoniranje nije isplativa metoda obrade jer zahtijeva veliku potrošnju energije - Niti jedan MFC sa zračnom katodom (engl. <i>air-cathode MCF</i>) ne može biti jeftin zbog sustava prozračivanja u katodnom odjeljku kako bi se dovršila kemijska reakcija. Ako je MFC konstruiran s tipičnim kationskom izmjenjivom membranom, može izazvati visoke troškove ulaganja. - Integracija sa SBR-om može biti skupa zbog sustava aeracije |

| | | |
|---|--|---|
| Fizikalno-kemijsko-biološki hibridni sustav | - Mogu ukloniti širok raspon onečišćujućih tvari. Učinkovitost uklanjanja može biti veća u odnosu na ostale tri vrste hibridnog sustava kako je gore navedeno. | - Visoki troškovi rada i održavanja onih hibridnih sustava koji uključuju ozoniranje, membransku ili reverznu osmozu, koagulaciju i flokulaciju bez zračno-katodnog MFC-a i jedinica za aeraciju. |
|---|--|---|

1.4. Primjena hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita

Tehnika elektrokoagulacije koristi istosmjernu električnu struju za obradu vode narintu na elektrokemijsku ćeliju sa dvije elektrode, anode i katode, uronjene u vodljivu otopinu ili elektrolit i spojene zajedno preko električnog kruga koji uključuje izvor struje i upravljački uređaj. Kemijski procesi koji se odvijaju su reakcije oksidacije i redukcije, koje se odvijaju na granici faza elektroda/elektrolit. Elektroda na kojoj dolazi do redukcije naziva se katoda, dok je anoda elektroda na kojoj se odvijaju oksidacijski procesi. Anoda, također nazvana žrtvena elektroda, korodira oslobađajući aktivne katione koagulacije, obično aluminij ili željezo, u otopinu. Posljedično, elektrokoagulacija uvodi metalne katione *in situ*, a ne vanjskim doziranje. Istovremeno se stvaraju elektrolitski plinovi, obično vodik na katodi [15].

Protok struje u elektrokoagulacijskoj ćeliji održava se protokom elektrona koji su rezultat pokretačke sile električnog izvora. Električni izvor osigurava protok struje u elektrokoagulacijskoj ćeliji uslijed protoka elektrona koji su posljedica odvijanja elektrokemijskih reakcija. Ionske vrste u elektrolitu gibaju se prema suprotno nabijenim elektrodama. Što je vodljivost elektrolita veća, to je manji el. otpor otopine te je manja i potrošnja energije. Na slici 1.7. dat je prikaz elektrokoagulacijske ćelije.



Slika1.7. Pojednostavljena shema elektrokoagulacijske ćelije [15].

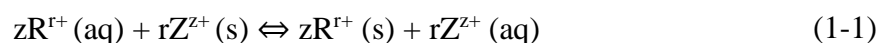
Metalni kationi nastali otapanjem anode, spajaju se s OH^- ionima nastalim na katodi, tvoreći hidrokside, polihidrokside i polihidroksimetalne spojeve s jakim afinitetom za dispergirane čestice i protuione, uzrokujući na taj način koagulaciju. Naime, oni mogu smanjiti neto površinski naboj koloidnih čestica koje su u suspenziji zbog smanjenja odbojnog potencijala električnog dvostrukog sloja. Kao rezultat toga, odbojne sile između koloidnih čestica se smanjuju što dovodi čestice dovoljno blizu tako da prevladavaju Van der Waalsove sile i dolazi do aglomeracije čestica. Ukratko, proces elektrokoagulacije uključuje tri uzastopne faze:

- stvaranja koagulant elektrolitičkom otapanjem žrtvovanih anodnih elektroda
- destabilizacije onečišćujućih tvari i suspenzije čestica
- agregacijom destabiliziranih faza u flokule.

Destabilizacija suspenzije uključuje pojavu procesa koagulacije i može biti uzrokovana s nekoliko mehanizama. S druge strane, stvaranje flokula određeno je modelima flokulacije. Vrijedi napomenuti da se u elektrokoagulaciji procesi koagulacije i flokulacije odvijaju istovremeno i nije moguće razlikovati te dvije faze kao kod kemijske koagulacije. Naime, kada se metalne soli koriste u postrojenjima za pročišćavanje vode, dvije faze, koagulacija i flokulacija, fizički su odvojene ili diferencirane na temelju vremena potrebnog za svaki od procesa.

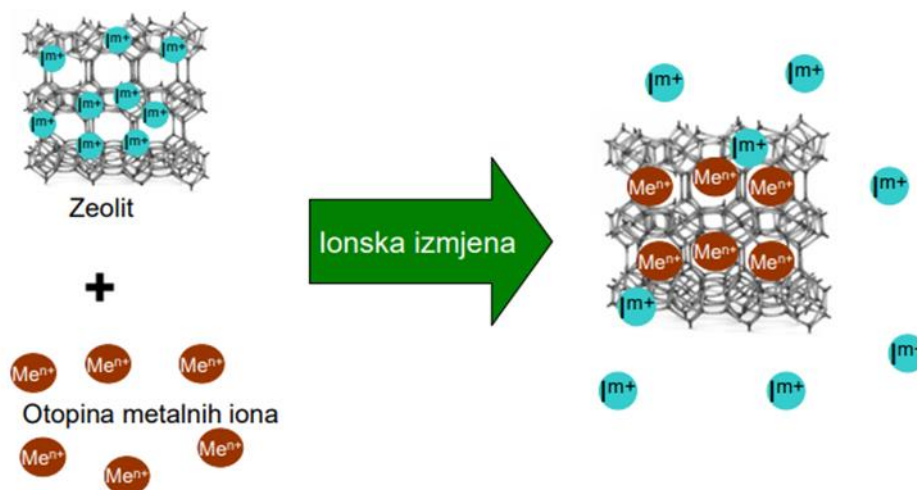
Elektrokemijskim reakcijama mogu se razgraditi organske tvari u vodi do produkata potpune razgradnje. Proces je općenito brz, teorijski ne unosi nove opasne tvari u vodu i nema stvaranja mulja kao kod kemijskih ili bioloških procesa. Općenito, proces elektrokoagulacije uključuje tri vrste mehanizama: koagulaciju, elektroflotaciju i elektrooksidaciju.

Obrada otpadnih voda korištenjem prirodnih minerala poput prirodnih zeolita kao ionskih izmjenjivača i adsorbentata privlači sve više pozornosti zbog njihove dostupnosti te jednostavne i ekonomski isplative eksploatacije. Zeoliti su mikroporozni materijali s šupljinama manjim od 2 nm. Njihova se struktura temelji na trodimenzionalnom okviru tetraedarskih jedinica (SiO_4^{4-} i AlO_4^{5-}) povezanih zajedničkim atomomima kisika. Tako dobro definirana trodimenzionalna struktura sadrži kanale, šupljine i pore molekularnih dimenzija unutar kojih se nalaze katalitički aktivni centri. Aktivni centri dostupni su samo molekulama čije su dimenzije manje ili približno jednake dimenzijama samih pora (efekt molekularnog sita). Ion aluminijski je dovoljno mali da zauzme poziciju u središtu tetraedra sastavljenog od 4 atoma kisika, dok izomorfna zamjena Si^{4+} ionima Al^{3+} proizvodi negativan naboj na rešetki. Negativan naboj rešetke uravnotežen je izmjenjivim kationima, Na^+ , K^+ ili Ca^{2+} , koji su relativno bezopasni. Karakteristika ovih kationa je njihova mobilnost zbog slabih elektrostatičkih interakcija s alumosilikatnom rešetkom. Stoga postoji mogućnost ionske izmjene između izmjenjivih kationa iz zeolitne strukture i iona prisutnih u vodenim otopinama. Reakcija ionske izmjene u vodenoj otopini odvija se prema sljedećoj jednadžbi:



gdje je r naboj kationa R sadržanog u otopini, dok je z naboj pokretnog kationa Z u zeolitu.

Na slici 1.8. dat je prikaz procesa izmjene metalnog iona.



Slika 1.8. Prikaz procesa ionske izmjene metalnog iona iz otopine s izmjenjivim kationima iz strukture zeolita [16].

Zbog strukturnih svojstava poput velike specifične površine, dobro definiranih mikropora u molekularnim dimenzijama, kao i visoke kemijske i fizičke stabilnosti (npr. toplinske i mehaničke) te sorpcijskih karakteristika, prirodni zeoliti su zanimljivi materijali za primjenu u pročišćavanju otpadnih voda [17], u preradi nafte, poljoprivredi, biotehnologiji i medicini. Najzastupljeniji mineral u prirodnim zeolitima je klinoptilolit. Učinkovit je za uklanjanje amonijaka iz procjednih voda s odlagališta otpada. Klinoptilolit može učinkovito ukloniti različite onečišćujuće tvari iz otpadnih voda, uključujući anorganske toksične ione kao što su kationi teških metala, anioni kao i razne organske vrste kao što su pesticidi, boje ili lijekovi. Utvrđeno je da je klinoptilolit učinkovit u uklanjanju metalnih kationa kao što su Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} iz otpadnih voda rudnika bakra. Uočeno je da klinoptilolit ima visoku selektivnost za ione teških metala sljedećim redoslijedom: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ [18]. Prirodni zeoliti imaju izrazitu selektivnost prema pojedinim radionuklidima, npr. ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{45}Ca i ^{51}Cr . U usporedbi s organskim smolama jeftiniji su i otporniji na razgradnju pod djelovanjem nuklearnog otpada. Klinoptilolit se koristio i za uklanjanje ^{90}Sr , ^{137}Cs iz otpadnih voda nuklearne elektrane Sellafield, Velika Britanija prije ispusta u Irsko more. Tako zasićeni zeolit se može stabilizirati u cementu ili cementu sličnim materijalima. Modificirani zeoliti su našli primjenu u uklanjanju organskih onečišćenja iz industrijskih otpadnih voda. Mnogi istraživači proučavali su kinetiku i ravnotežu procesa izmjene metalnih iona na prirodnim i modificiranim zeolitima, koristeći šaržni postupak i postupak u koloni [19]. Postupkom u koloni se dobije regenerat puno manjeg volumena u odnosu

na volumen obrađene otpadne vode, s mnogo većom koncentracijom iona metala, a koja se kao takva može ponovno iskoristiti u procesu. Također su provedena ispitivanja u koloni s višestrukim izmjeničnim ciklusima rada i regeneracije.

Zeoliti se primjenjuju i u remedijaciji tla. Remedijacija se uglavnom temelji na dva pristupa: ekstrakciji onečišćujućih tvari iz tla ili vodenih sustava ili smanjenju njihove mobilnosti i/ili njihovoj *in situ* stabilizaciji. Iako je u svrhe remedijacije korišten niz materijala i tehnika, upotreba prirodnih zeolita i njihovih modificiranih oblika kao prednosti nudi nisku cijenu, dostupnost u velikim količinama u mnogim (čak i ekonomski siromašnijim) dijelovima svijeta, dobru mehanička i toplinska svojstva te kombinaciju visokog kapaciteta sorpcije sa mogućnošću prilagođavanja pH tla ili vodenog sustava. Osim toga, prirodni zeoliti ne unose dodatno onečišćenje u okoliš. Tako su prirodni zeoliti korišteni za ograničavanje posljedica nuklearnih nesreća na Three Miles Islandu i Černobilu, za uklanjanje radioaktivnih Cs- i Sr-izotopa iz otpadnih voda nuklearne industrije te za dekontaminaciju voda. Laboratorijska istraživanja i terenska ispitivanja pokazala su učinkovitost prirodnih zeolita i njihovih modificiranih oblika u smanjenju koncentracije teških metala i opasnih tvari u biljkama te njihov ekološki značaj u obnavljanju onečišćenog zemljišta [20].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Karakteristike uzorka komposta

Kompost koji se koristio za pripremu kompostne procjedne vode je vrtni kompost tipa AGRO kompost sa visokim udjelom organskih tvari i dodatkom dolomita. Proizveden je kompostiranjem sirovina biljnog porijekla. Obogaćuje zemlju sa osnovnim hranjivim tvarima (npr. dušikom) i elementima u tragovima.

Tablica 2.1. Karakteristike uzorka komposta.

| Karakteristike | |
|---|------------------------|
| pH | 6,0-8,5 |
| Spaljivi materijal | min. 45% |
| Ukupan dušik kao N | min. 0,6 % suhih tvari |
| Omjer C:N | max. 30 |
| Netopljivi dodaci | max. 2% |
| Vlaga | 40-65 % |
| Sadržaj rizičnih elemenata ispunjava zakonom određene limite u mg/kg suhih tvari: | |
| | Cd 2 |
| | Pb 100 |
| | Hg 1 |
| | As 20 |
| | Cr 100 |
| | Cu 150 |
| | Mo 20 |
| | Ni 50 |
| | Zn 600 |

2.2. Priprema simulirane kompostne procjedne vode

Otopine kompostne procjedne vode različite početne KPK vrijednosti u rasponu od 381,52-1675,80 mg O₂/L, označene s C1, C2, C3, C4 i C5, simulirane su šaržnim postupkom, miješanjem različite količine vrtnog komposta (Agro kompost) i destilirane vode, bez podešavanja početne pH vrijednosti. Na simuliranim uzorcima kompostne otpadne vode određeni su sljedeći pokazatelji:

- pH vrijednost
- električna vodljivost
- kemijska potrošnja kisika (KPK)
- mutnoća
- ukupni isparni ostatak.

Karakterizacija je provedena prema standardnim metodama ispitivanja voda i otpadnih voda [21].

2.3. Obrada kompostne procjedne vode hibridnim procesom elektrokoagulacije i prirodnog zeolita

Obrada kompostne procjedne vode različitih početnih vrijednosti KPK (označene s C1-C5), provedena je primjenom hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita (ECZ) u elektrokemijskoj ćeliji, volumena 800 mL, s uronjenom elektrodom od legure aluminija AA2007, dodatkom elektrolita NaCl u količini od 0,5 g/L, dodatkom zeolita 15 g/L, te uz podešavanje početnog pH otopine na pH=4, na udaljenosti elektroda od 3 cm i brzini miješanja od 70 okr/min. Slikoviti prikaz izvedbe ECZ je dan na slici 2.1.

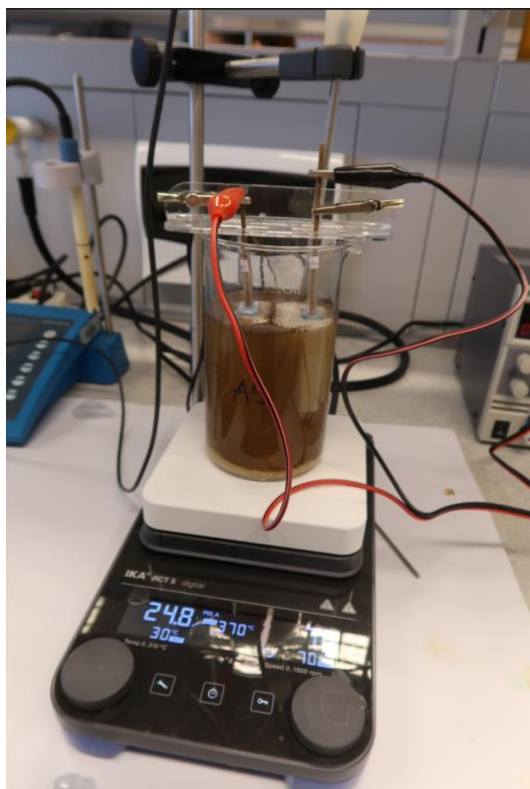
U svim eksperimentima gustoća struje bila je 0,0182 A/m², dok su jačina struje i primijenjeni napon bili u rasponu 0,7-0,91 A odnosno 31-55,39 V. U različitim vremenskim intervalima od 3, 6, 9, 12, 20 i 30 minuta proces je prekidan te je uzorkovan volumen od 15 mL suspenzije za određivanje KPK-a i mutnoće. Tijekom ECZ procesa kontinuirano se mjerila vodljivost, pH i

temperatura. Dimenzije elektroda su: visina 5,9 cm, širina 1,9 cm, debljina 0,6 cm. Sastav elektrode je dan u Tablici 2.2.

Tablica 2.2. Sastav aluminijeve legure.

| Aluminijeve legura (AA 2007) | |
|------------------------------|---------|
| Element | (wt.%) |
| Si | 0.21469 |
| Fe | 0.62365 |
| Cu | 3.83755 |
| Mn | 0.66654 |
| Mg | 0.88136 |
| Zn | 0.04772 |
| Ti | 0.02676 |
| Cr | 0.00763 |
| Ni | 0.00732 |
| Pb | 1.01935 |
| Sn | 0.01071 |
| Bi | 0.06768 |
| Zr | 0.00071 |
| Be | 0.00717 |
| Al | 92.5812 |

Prirodni zeolit korišten u ovim eksperimentima potječe iz ležišta Vranjska Banja, Srbija, granulacije 0,1 – 0,5 mm. XRD analiza potvrdila je da je glavna mineraloška komponenta klinoptiolit [22].



Slika 2.1. Provedba integrirane elektrokoagulacije i prirodnog zeolita.

2.4. Parametri koji su praćeni prije, tijekom i nakon provedbe procesa ECZ

Tijekom provođenja hibridnog procesa elektrokoagulacije i obrade na zeolitu praćena je pH vrijednost, električna vodljivost i temperatura. Prije i nakon provedbe eksperimenta određivani su mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni isparni ostatak te vagane mase elektroda. Nakon ECZ eksperimenta, proveden je test taloživosti.

2.4.1 Određivanje pH vrijednosti

Mjerenje pH vrijednosti provedeno je tijekom provođenja ECZ u vremenskim intervalima od 3, 6, 9, 12, 20 i 30 minuta. Za mjerenje je korišten laboratorijski pH - metar prikazan na slici 2.2. Prije mjerenja elektroda pH-metra se ispiru destiliranom vodom i zatim suši papirom. Nakon uranjanja elektrode potrebno je pričekati da se vrijednost koju pokazuje pH - metar ustali te je zatim očitati. Rezultati određivanja pH vrijednosti prikazani su u tablici 3.2.



Slika 2.2. pH-metar model Seven Multi.

2.4.2. Određivanje električne vodljivosti

Mjerenje električne vodljivosti provedeno je tijekom provođenja ECZ u vremenskim intervalima od 3, 6, 9, 12, 20 i 30 minuta. Mjerenje električne vodljivosti provodi se konduktometrom prikazanim na slici 2.3., pri temperaturi od 25 °C. Izražava u S/m ili $\mu\text{S/m}$. Rezultati određivanja električne vodljivosti prikazani su u tablici 3.3.



Slika 2.3. Konduktometar tipa Mettler Toledo.

2.4.3. Određivanje temperature

Mjerenje temperature provedeno je tijekom provođenja ECZ u vremenskim intervalima od 3, 6, 9, 12, 20 i 30 minuta. Mjerenje je provedeno korištenjem standardnog termometra. Rezultati određivanja temperature prikazani su u tablici 3.4.

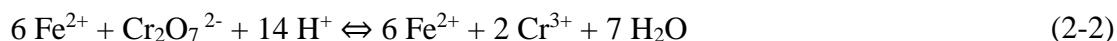
2.4.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK) provedeno je prije i nakon provođenja ECZ eksperimenta. Korištena je bikromatna metoda, a KPK se izražava u mg O₂/L.

Opis bikromatne metode: oksidacija s K₂Cr₂O₇ provodi se uz H₂SO₄ ključanjem uzorka uz refluks, uz 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, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ uz indikator ferroin prema reakciji:



Potrebne kemikalije:

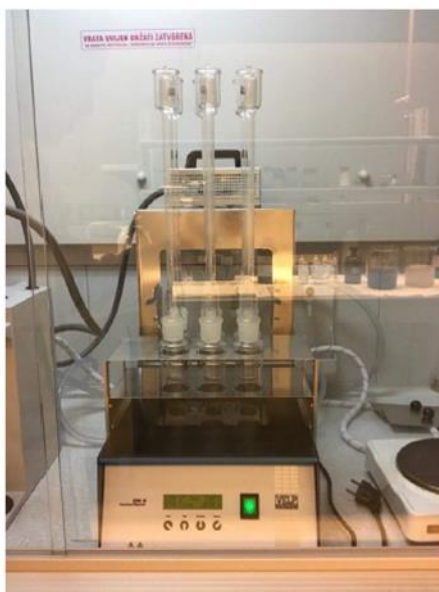
- 0,0417 mol/L otopine K₂Cr₂O₇
- nekoliko zrnaca HgSO₄
- koncentrirana H₂SO₄ s Ag₂SO₄
- indikator ferroin
- 0,025 mol/L otopina Mohrove soli.

Potrebni uređaji i pribor:

- odmjerna tikvica, 100 mL
- digestor
- 6 staklenih epruveta
- Erlenmayerove tikvice
- pipeta
- bireta
- kapaljka

Postupak rada:

10 mL uzorka se razrijedi u odmjernoj tikvici od 100 mL, a zatim se u epruvete doda po 5 mL razrijeđenog uzorka, 3 mL otopine $K_2Cr_2O_7$, nekoliko zrnaca $HgSO_4$, te lagano uz stijenku 7 mL H_2SO_4 s Ag_2SO_4 . Za pripremu slijepe probe se umjesto uzorka dodaje destilirana voda. Na epruvete se stavi povratno hladilo te se zatim kuha u digestoru 1,5 h na temperaturi od 120 °C što je prikazano na slici 2.5. Nakon što je završeno kuhanje, 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. Shema postupka određivanja KPK prikazana je na slici 2.4.



Slika 2.4. Kuhanje smjese u digestoru uz refluks.

Izračunavanje KPK:

Kemijska potrošnja kisika izračunava se prema formuli:

$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = \frac{(b - a) \cdot c_{\text{Fe(II)}} \cdot f_{\text{Fe(II)}} \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\text{O}_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-3)$$

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),

$M(\text{O}_2)$ – 32 g/mol

R – faktor razrijedenja

V_{uzorka} – volumen uzorka, 5 mL.

Primjer proračuna KPK vrijednosti početnog uzorka simulirane procjedne vode C1_(poč):

$$b = 33,85 \text{ mL}$$

$$a = 23,5 \text{ mL}$$

$$c = 0,025 \text{ mol/L}$$

$$f = 0,9216$$

$$R = 1$$

$$\underline{V_{\text{uzorka}} = 5 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK} = ?$$

$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = \frac{(33,85 - 23,5) \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9216 \cdot \frac{1}{4} \cdot 32 \text{ g/mol} \cdot 1 \cdot 1000}{5 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = 381,5424 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Rezultati određivanja KPK početnog uzorka simulirane procjedne vode, te uzoraka nakon ECZ, prikazani su u tablici 3.5.

2.4.5. Mutnoća

Mjerenje mutnoće provedeno je tijekom provođenja ECZ u vremenskim intervalima od 3, 6, 9, 12, 20 i 30 minuta. Mutnoća se određuje turbidimetrom koji mjeri intenzitet svjetlosti koju raspršene čestice prisutne u uzorku vode adsorbiraju, a zatim raspršuju u svim smjerovima. Izražava se u jedinicama NTU (engl. Nephelometric Turbidity Units). Na Slici 2.5 prikazan je turbidimetar korišten u navedenim mjerenjima. Rezultati određivanja mutnoće prikazani su u tablici 3.6.



Slika 2.5. Turbidimetar.

2.4.6. Određivanje ukupnog isparnog ostatka

Ukupni isparni ostatak ukazuje na sadržaj ukupno otopljenih i raspršenih tvari u otpadnoj vodi. Određuje se odmjeravanjem 10 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, prema jednadžbi:

$$TS = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000 \quad (2-4)$$

gdje je:

TS - ukupni isparni ostatak, mg/L

m1 - masa prazne posudice, g

m2 - masa posudice s uzorkom nakon isparavanja i sušenja na 105 °C, g

V - volumen uzorka, mL

Rezultati određivanja TS uzoraka prije i nakon ECZ prikazani su u tablici 3.8.

2.4.7. Određivanje brzine taloženja suspenzije i masa taloga

U graduiranu menzuru se ulije uzorak koji je prethodno obrađen procesom ECZ. Zatim se u vremenskim intervalima od 5 min bilježi visina stupca mutnog dijela uzorka. Taloženje se prati 30 minuta a zatim se sadržaj menzure filtrira na filter papiru. Nakon filtracije i sušenja određuje se masa taloga.



Slika 2.6. Određivanje taloživosti.

Rezultati određivanja brzine taloženja suspenzije nakon ECZ, prikazani su u tablici 3.9.

Nakon taloženja određene su mase taloga na analitičkoj vagi. Masa filter papira korištenog za filtraciju nakon taloženja bila je poznata. Nakon filtracije i sušenja određena je masa taloga koji se nakupio na filter papiru iz čega je određena masa taloga. Rezultati određivanja mase taloga uzoraka nakon EC, prikazani su u tablici 3.10.

2.4.8. Određivanje mase elektroda

Mase obje elektrode odredile su se vaganjem prije eksperimenta, a nakon svakog eksperimenta su se sušile a zatim vagale na analitičkoj vagi. Podaci o masama elektroda prije i nakon postupka prikazani su u tablici 3.7.

3. REZULTATI

3.1. Karakterizacija kompostne procjedne vode

U tablici 3.1. prikazani su rezultati karakterizacije komposte procjedne vode različitih početnih koncentracija KPK.

Tablica 3.1. Karakteristike uzorka kompostne procjedne vode različitih početnih koncentracija KPK.

| Parametri | Kompostna procjedna voda | | | | |
|--|--------------------------|--------|--------|---------|---------|
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
| pH | 5,81 | 5,54 | 5,55 | 5,47 | 5,47 |
| Električna vodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 240 | 479 | 1790 | 1039 | 1327 |
| Mutnoća, NTU | 90,8 | 152,0 | 216,0 | 336,5 | 437,5 |
| KPK, $\text{mg O}_2/\text{L}$ | 381,52 | 540,06 | 857,09 | 1022,98 | 1675,80 |
| TS, mg/L | 460 | 1040 | 1370 | 1500 | 2120 |

* - uspoređuju se vrijednosti za ukupne suspendirane krute tvari TSS budući da vrijednosti za isparni ostatak (*engl. Total solids, TS*) nisu propisane hrvatskom Uredbom

3.2. Rezultati praćenja integrirane elektrokoagulacije i prirodnog zeolita (ECZ)

3.2.1. Rezultati praćenja pH vrijednost

U tablici 3.2. prikazani su rezultati pH vrijednosti izmjerene tijekom procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L. Kod svih pet otopina početni pH smo podešavali na 4.

Tablica 3.2. Rezultati pH vrijednosti tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije.

| Oznaka otopine | pH vrijednost tijekom vremena, min | | | | | | |
|-------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 0 min | 3 min | 6 min | 9 min | 15 min | 20 min | 30 min |
| C1 | 4,0 | 7,42 | 7,87 | 7,9 | 8,25 | 8,39 | 8,39 |
| C2 | 4,0 | 6,92 | 7,93 | 8,06 | 8,33 | 8,38 | 8,45 |
| C3 | 4,0 | 6,19 | 7,04 | 8,08 | 8,27 | 8,34 | 8,37 |
| C4 | 4,0 | 6,24 | 7,03 | 7,66 | 8,23 | 8,4 | 8,56 |
| C5 | 4,0 | 5,88 | 6,87 | 7,63 | 7,96 | 8,09 | 8,27 |

Napomena: * početni pH je podešen na pH=4

3.2.2. Rezultati praćenja električna vodljivosti

U tablici 3.3 prikazani su rezultati električne vodljivosti izmjerene tijekom procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L.

Tablica 3.3. Rezultati električne vodljivosti tijekom ECZ.

| Oznaka otopine | Električna vodljivost tijekom vremena, $\mu\text{S}/\text{cm}$ | | | | | | |
|----------------|--|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 0 min | 3 min | 6 min | 9 min | 15 min | 20 min | 30 min |
| C1 | 1368 | 1338 | 1334 | 1311 | 1262 | 1327 | 1300 |
| C2 | 1580 | 1562 | 1540 | 1545 | 1452 | 1514 | 1455 |
| C3 | 1823 | 1856 | 1759 | 1708 | 1727 | 1775 | 1707 |
| C4 | 2080 | 1968 | 2030 | 1912 | 1967 | 1940 | 1857 |
| C5 | 2380 | 2280 | 2210 | 2160 | 2040 | 2100 | 2050 |

3.2.3. Rezultati praćenja temperatura

U tablici 3.4. prikazani su rezultati temperature izmjerene tijekom procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L.

Tablica 3.4. Rezultati temperature tijekom ECZ.

| Oznaka otopine | Temperatura, °C | | | | | | |
|----------------|-----------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 0 min | 3 min | 6 min | 9 min | 15 min | 20 min | 30 min |
| C1 | 21,0 | 23,5 | 25,9 | 28,2 | 32,2 | 35,3 | 41,0 |
| C2 | 24,8 | 26,7 | 27,8 | 28,9 | 32,5 | 35,2 | 41,3 |
| C3 | 22,0 | 24,6 | 26,2 | 27,7 | 30,7 | 33 | 37,2 |
| C4 | 22,0 | 23,7 | 25,9 | 27,1 | 29,3 | 30,5 | 33,3 |
| C5 | 22,5 | 25,1 | 26,9 | 28,5 | 31,0 | 33,2 | 37,3 |

3.2.4. Rezultati određivanja kemijske potrošnja kisika

U tablici 3.5. prikazani su rezultati kemijske potrošnje (KPK) za uzorak prije i nakon provedbe procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L.

Tablica 3.5. Rezultati kemijske potrošnje kisika.

| Oznaka otopine | KPK (mg O ₂ L ⁻¹) | | | | | | |
|----------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 min | 3 min | 6 min | 9 min | 15 min | 20 min | 30 min |
| C1 | 381,54 | 51,60 | 25,81 | 29,49 | 25,81 | 22,12 | 22,12 |
| C2 | 540,06 | 110,59 | 77,41 | 77,41 | 47,92 | 29,49 | 33,18 |
| C3 | 857,09 | 147,46 | 129,02 | 92,16 | 55,30 | 36,86 | 18,43 |
| C4 | 1022,98 | 221,18 | 165,89 | 165,89 | 147,46 | 55,30 | 36,86 |
| C5 | 1675,80 | 294,91 | 239,62 | 129,02 | 73,73 | 55,30 | 55,30 |

3.2.5. Mutnoća

U tablici 3.6. prikazani su rezultati mutnoće za uzorak prije i nakon provedbe procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L.

Tablica 3.6. Rezultati mutnoće.

| Oznaka otopine | Mutnoća, NTU | | | | | | |
|----------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 min | 3 min | 6 min | 9 min | 15 min | 20 min | 30 min |
| C1 | 90,83 | 43,40 | 11,53 | 6,58 | 5,28 | 4,75 | 4,80 |
| C2 | 152,00 | 95,20 | 49,10 | 22,80 | 15,77 | 12,22 | 12,90 |
| C3 | 216,00 | 145,00 | 115,00 | 67,50 | 49,60 | 29,70 | 21,10 |
| C4 | 336,50 | 281,00 | 207,00 | 124,00 | 33,40 | 11,93 | 12,95 |
| C5 | 437,50 | 289,00 | 236,00 | 141,00 | 16,65 | 8,49 | 4,42 |

3.2.6. Potrošnja elektroda

U tablici 3.7. prikazane su vrijednosti masa elektroda prije i nakon provedbe procesa ECZ.

Tablica 3.7. Mase elektroda prije i nakon ECZ.

| | Oznaka otopine | Masa prije, m1 | Masa nakon, m2 | m1-m2 |
|--------|----------------|----------------|----------------|--------|
| KATODA | C1 | 48,3004 | 48,2469 | 0,0535 |
| | C2 | 57,0917 | 57,0307 | 0,0610 |
| | C3 | 47,9472 | 47,9083 | 0,0389 |
| | C4 | 47,8892 | 47,8292 | 0,0600 |
| | C5 | 57,4326 | 57,3907 | 0,0419 |
| ANODA | C1 | 48,8095 | 48,6588 | 0,1507 |
| | C2 | 63,1646 | 62,9791 | 0,1855 |
| | C3 | 48,3015 | 48,1495 | 0,1520 |
| | C4 | 47,1473 | 47,0041 | 0,1432 |
| | C5 | 63,8390 | 63,6555 | 0,1835 |

3.2.7. Ukupni isparni ostatak

U tablici 3.8. prikazan je ukupni isparni ostatak određen nakon procesa ECZ

Tablica 3.8. Ukupni isparni ostatak TS.

| Oznaka otopine | Masa prazne posudice (g) | Masa nakon sušenja (g) (s 10 ml uzorka) | TS (g L ⁻¹) |
|----------------|--------------------------|---|-------------------------|
| C1 | 74,5663 | 74,5787 | 1,24 |
| C2 | 76,3870 | 76,3992 | 1,22 |
| C3 | 78,6887 | 78,7029 | 1,42 |
| C4 | 68,0946 | 68,1093 | 1,47 |
| C5 | 105,4953 | 105,5105 | 1,52 |

3.2.8. Brzina taloženja suspenzije i masa taloga

U tablici 3.9. prikazane su vrijednosti brzina taloženja suspenzije i mase taloga uzoraka nakon provedbe procesa ECZ.

Tablica 3.9. Rezultati brzine taloženja suspenzije nakon ECZ.

| Oznaka otopine | Brzina taloženja tijekom vremena, cm | | | | | | | |
|----------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 0 min | 1 min | 2 min | 4 min | 5 min | 10 min | 15 min | 20 min |
| C1 | 27,00 | 26,00 | 18,85 | 7,85 | 7,00 | 6,20 | 4,30 | 4,00 |
| C2 | 27,00 | 26,00 | 20,50 | 11,70 | 7,30 | 5,10 | 4,80 | 4,00 |
| C3 | 27,00 | 23,50 | 21,60 | 3,70 | 3,50 | 2,90 | 2,35 | 1,70 |
| C4 | 27,00 | 26,00 | 21,60 | 3,20 | 2,90 | 2,35 | 1,70 | 1,40 |
| C5 | 27,00 | 18,85 | 13,30 | 4,00 | 3,70 | 2,90 | 2,35 | 2,15 |

Tablica 3.10. Vrijednosti sadržaja mase taloga za uzorke nakon provedbe ECZ.

| Oznaka otopine | Mase filter papira (g) | Filter papir + talog (g) | Masa taloga (g) (g na 800 mL volumena otpadne vode) |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|--|
| C1 | 0,8217 | 2,2301 | 1,4084 |
| C2 | 0,8209 | 1,1387 | 0,3178 |
| C3 | 0,8139 | 1,1937 | 0,3798 |
| C4 | 0,8223 | 1,3883 | 0,5660 |
| C5 | 0,8268 | 1,2056 | 0,3788 |

4. RASPRAVA

4.1. Analiza rezultata karakterizacije uzorka procjedne vode iz kompostiranja

U tablici 4.1. uspoređene su karakteristike uzorka s maksimalnim dopuštenim koncentracijama (MDK) pokazatelja kakvoće otpadne vode propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/20 [23].

Tablica 4.1. Usporedba vrijednosti pokazatelja kompostne procjedne vode s MDK vrijednosti pokazatelja kakvoće otpadne vode propisane Pravilnikom.

| Parametri | Kompostna procjedna voda, Oznaka otopine | | | | | Površinske vode | Sustav javne odvodnje |
|---|---|--------|--------|---------|---------|--------------------|-----------------------------|
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | | |
| pH | 5,81 | 5,54 | 5,55 | 5,47 | 5,47 | 6.5-9.5 | 6.5 – 9.5 |
| Električna vodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 240 | 479 | 1790 | 1039 | 1327 | - | - |
| Mutnoća, NTU | 90,8 | 152,0 | 216,0 | 336,5 | 437,5 | - | - |
| KPK, $\text{mg O}_2/\text{L}$ | 381,52 | 540,06 | 857,09 | 1022,98 | 1675,80 | 125 | 700 |
| TS, mg/L | 460 | 1040 | 1370 | 1500 | 2120 | 35* | - |
| *- uspoređuju se vrijednosti za ukupne suspendirane tvari (TSS) budući da vrijednosti za ukupni isparni ostatak (TS) nisu propisane Pravilnikom | | | | | | | |

pH vrijednost kompostne procjedne vode je u rasponu 5,47-5,81 što je izvan granične vrijednosti za ispuštanje u površinske vode i u javnu kanalizaciju ($\text{pH}=6,5-9,5$). Električna vodljivost u rasponu 240 – 1327 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i mutnoća u rasponu od 90,8-437,5 NTU ukazuju na opću kontaminaciju organskom tvari, prisutnost soli, aniona i kationa. Iako vrijednosti mutnoće nisu propisane hrvatskom regulativom, važno je naglasiti da će ispuštanje vode velike mutnoće u prirodno vodno tijelo negativno utjecati na fotosintezu i sadržaj otopljenog kisika. S druge

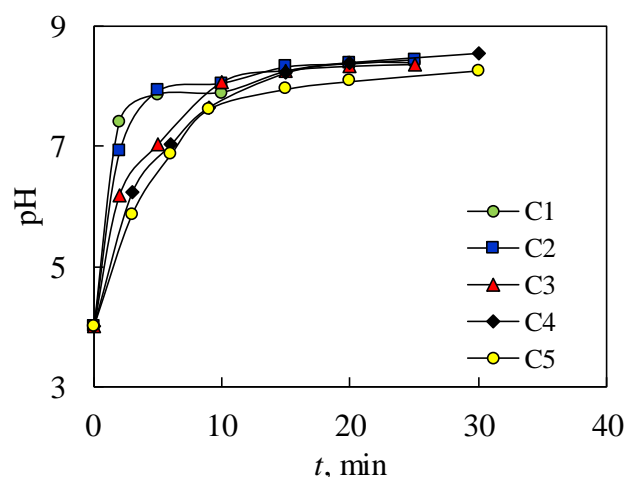
strane, kako bi se osigurala bolja vodljivost i manji otpor tijekom procesa elektrokoagulacije, provest će se eksperimenti s dodatkom elektrolita. Vrijednost kemijske potrošnje kisika (KPK) u rasponu 381,52-1675,80 mg O₂/L ukazuje na prisutnost biorazgradivih i anorganskih tvari osjetljivih na oksidaciju s bikromatom. Vrijednosti su znatno iznad granice propisane hrvatskom regulativom (125 mg O₂/L).

Vrijednosti isparnog ostatka (TS) u rasponu 460-2120 mg/L su vrlo visoke i ukazuju na prisutnost suspendiranih, otopljenih i taložnih tvari u kompostnoj procjednoj vodi. Vrijednost TS značajno je veća od granične vrijednosti TSS propisane hrvatskom regulativom za ispuštanje u površinske vode (35 mg/L), što ukazuje na veću prisutnost suspendiranih i taložnih tvari.

4.2. Analiza rezultata parametara praćenih prije, tijekom i nakon provedbe integriranog procesa elektrokoagulacije i obrade na zeolitu

4.2.1. Analiza rezultata pH vrijednosti

Rezultati praćenja pH vrijednosti izmjerene tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti komposte otpadne vode, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L su grafički prikazani na slici 4.1.



Slika 4.1. Grafički prikaz promjene pH vrijednosti tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

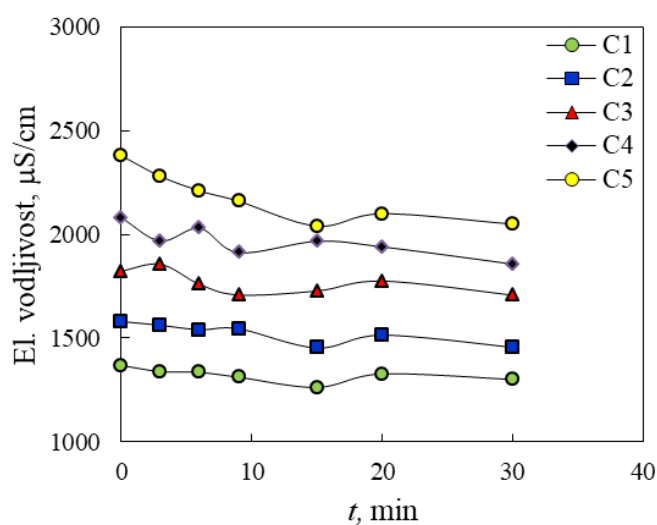
Uočava se nagli porast pH vrijednosti tijekom početnih 9 minuta, s početne pH=4 na pH=7,63-8,08, nakon čega vrijednost pH neznatno raste do 30 min i postiže vrijednosti u rasponu 8,27-8,56. Porast pH vrijednosti za vrijeme procesa ECZ posljedica je reakcije hidrolize vode na katodi pri čemu dolazi do nastajanja vodika i hidroksidnih iona, prema reakciji:



Najveći porast pH vrijednosti je u prvih 9 minuta provođenja eksperimenta, s tim da je najbrži porast kod otopine C1 s najmanjom početnom vrijednosti KPK. Kako vrijednosti KPK u početnoj otpadnoj vodi raste, porast pH je sporiji. Konačne pH vrijednost obrađene kompostne procjedne vode (8,27-8,56) su unutar intervala granične vrijednosti za ispuštanje u površinske vode i u javnu kanalizaciju (pH=6,5-9,5).

4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti

Rezultati praćenja električne vodljivosti izmjerene tijekom procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L grafički su određeni na slici 4.2.

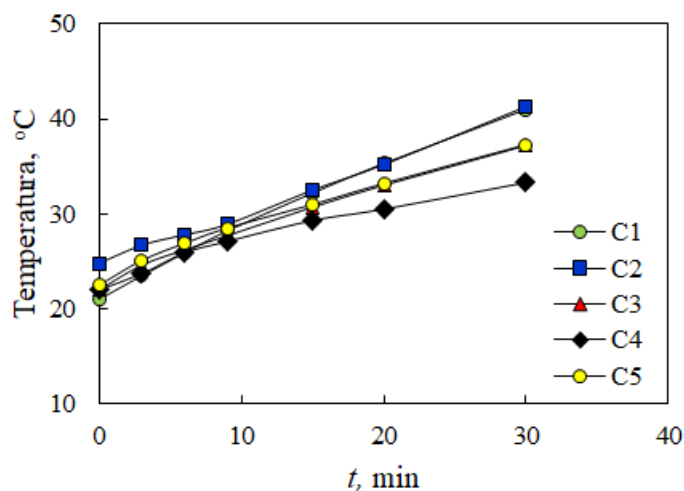


Slika 4.2. Grafički prikaz promjene električne vodljivosti tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Vidljivo je da električna vodljivost kod svih uzoraka pokazuje trend blagog pada. Pad je najizraženiji kod otopina C5 i C4. Razlog tom blagom padu pripisuje se smanjenju štetnih tvari koje pridonose el. vodljivosti njihovim vezanjem na flokule nastale procesom elektrokoagulacije i na čestice prirodnog zeolita. Međutim, vodljivost nakon procesa ECZ je visoka kod svih pet uzoraka te nije poželjno da se otopine sa ovako viskom el. vodljivosti ispuštaju u površinske vode bez obzira što nije propisano hrvatskom regulativom. Porast vodljivosti može biti povećan zbog dodatka elektrolita.

4.2.3. Analiza rezultata temperature

Rezultati praćenja temperature izmjerene tijekom procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L grafički su određeni na slici 4.3.



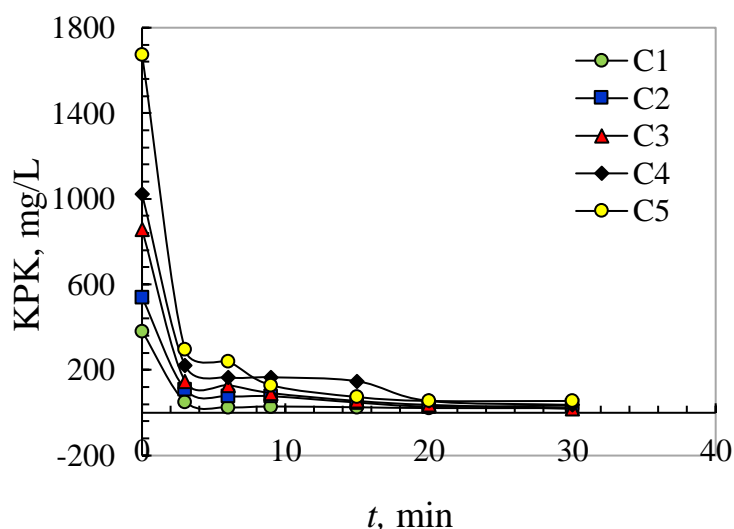
Slika 4.3. Grafički prikaz promjene temperature tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Vidljiv je trend rasta temperature kod svih uzoraka, a najviše kod otopina C1 i C2 gdje je temperatura čak iznad 41 °C. Razlog porasta temperature može biti povezan s manjom vrijednosti el. vodljivost kod otopina C1 i C2 u odnosu na ostale otopine. Time je i veći otpor

prolazu struje kroz otopinu uslijed čega dolazi do zagrijavanje otopine, a što se može odraziti na veće operativne troškove te sporije taloženje flokula kao kod C1. Ispuštanje otpadne vode povišene temperature u prirodne recipijente može uzrokovati termalno onečišćenje, stoga se u praktičnoj promjeni ovaj porast treba kontrolirati smanjenjem omjera površine elektroda i volumena procjedne vode koji se obrađuje, kao i smanjenjem udaljenosti među elektrodama.

4.2.4. Analiza rezultata kemijske potrošnje kisika (KPK)

Rezultati praćenja kemijske potrošnje kisika (KPK) za uzorak prije i nakon provedbe procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L grafički su određeni na slici 4.4.

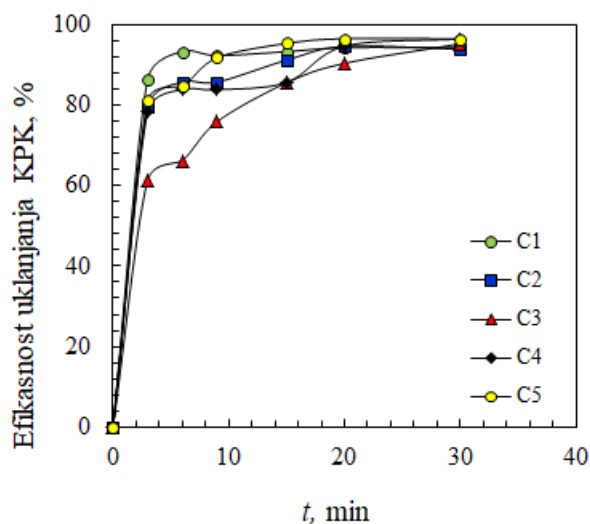


Slika 4.4. Grafički prikaz promjene KPK-a u tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Kemijska potrošnja kisika (KKP) za početne uzorke svake od otopina je visoka, a najviše kod C5. Nakon provedbe ECZ za svaki od eksperimenata dolazi do značajnog smanjenja KPK. Sve krivulje pokazuju nagli pad u prvih 3-6 minuta, nakon čega je taj pad zanemariv. Najstrmiji pad je kod otopine C5, a najblaži kod C1. Vrijednosti KPK za uzorke svih pet otopina nakon procesa ECZ (nakon 30 minuta) su ispod maksimalnih dopuštenih koncentracija (MDK) propisanih

pravilnikom [21] i kreću se u rasponu od 18,43 do 55,30 mg O₂/L te se zbog toga mogu se ispuštati u površinske vode.

Temeljem rezultata KPK izračunate su efikasnosti uklanjanja, a rezultati su prikazani na slici 4.5.



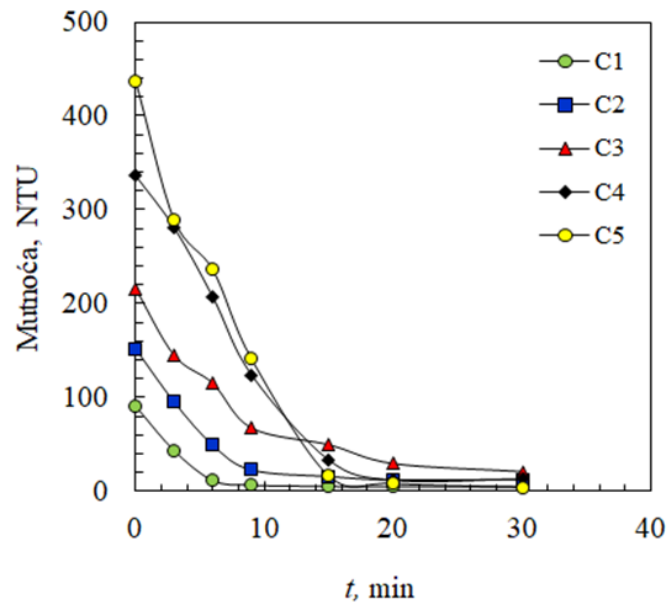
Slika 4.5. Grafički prikaz efikasnosti uklanjanja kemijske potrošnje kisika (KPK) tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Sve krivulje pokazuju nagli porast u prvih 5-10 minuta, nakon čega je taj porat zanemariv. Najstrmiji i najveći porast je kod otopina C1 i C5, a najsporiji kod C3. Ovi rezultati ukazuju da nema pravilnosti uklanjanja koncentracije štetnih tvari izraženih preko KPK primjenom ECZ, a što je vjerojatno posljedica vrlo složenog sastava komposte procjedne vode i drugačijeg ponašanja ovisno o koncentraciji KPK. Rezultati pokazuju visoku efikasnost uklanjanja nakon 30 minuta, u iznosu od 93,86 do 96,45 %, najveća je kod C5, a najmanja kod C2.

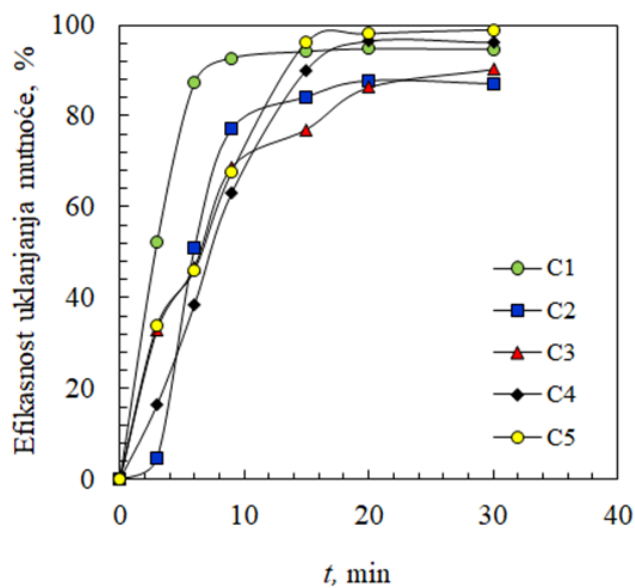
4.2.5. Analiza rezultata mutnoće

Rezultati mutnoće za uzorak prije i nakon provedbe procesa ECZ za svih 5 otopina, s dodatkom prirodnog zeolita od 15 g/L, pri udaljenosti aluminijskih elektroda od 3 cm te uz dodatak elektrolita od 0,5 g NaCl/L grafički su određeni na slici 4.6. Temeljem rezultata mutnoće u

početnoj i končanim otopinama izračunate su efikasnosti uklanjanja mutnoće, a rezultati su prikazani na slici 4.7.



Slika 4.6. Grafički prikaz promjene mutnoće tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.



Slika 4.7. Grafički prikaz efikasnosti uklanjanja mutnoće tijekom procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

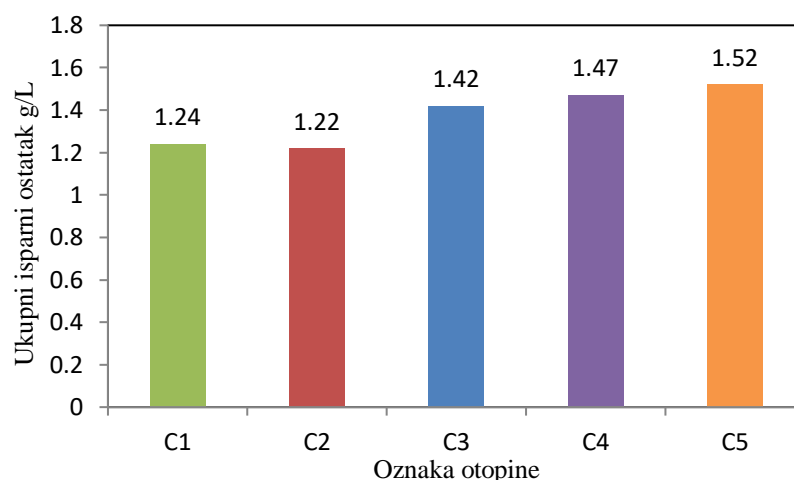
Mutnoća polaznih otopina je visoka i kreće se u rasponu je od 90,8-437,5 NTU, a što je posljedica prisustva otopljenih i raspršenih tvari u procjednoj vodi. Tijekom procesa ECZ

vidljivo je smanjenje mutnoće, čak do 4,4 NTU kod uzorka C5 nakon 30 minuta procesa, a efikasnost uklanjanja mu je 98,99 %. Mutnoća kontinuirano pada za otopine C1-C3, dok je pad mutnoće tijekom ECZ za C4 i C5 nešto strmiji. To se odražava i na efikasnost uklanjanja. Za otopinu C1 je promjena efikasnosti uklanjanja najbrža i već u 6 minuta je na preko 87% uklanjanja. Kod otopine C5 s najvećom KPK, krivulja uklanjanja je položajna, no konačni stupanj uklanjanja mutnoće je vrlo visok i dostiže skoro 99%. Uočava se da nema pravilnosti u ponašanju krivulja, a što je i očekivano jer se radi o otpadnoj vodi vrlo složenoga sastava. Najveće smanjene mutnoće je kod C5, a najmanje kod C2, a to prati i efikasnost uklanjanja mutnoće koja kod C5 iznosi 98,99 %, a kod C2 iznosi 87,10 %.

Iako vrijednosti za mutnoću nisu propisane propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/20 ispuštanje početnih otopina koje su visoke mutnoće u prirodni recipijent izazvalo bi štetne posljedice na proces fotosinteze i sadržaj otopljenog kisika. Konačne vrijednosti mutnoće nakon procesa ECZ su niske i vidljiva je visoka efikasnost uklanjanja.

4.2.6. Analiza rezultata ukupnog isparnog ostatka

Rezultati ukupnog isparnog ostatka (TS) nakon procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode grafički su prikazane na slici 4.8.

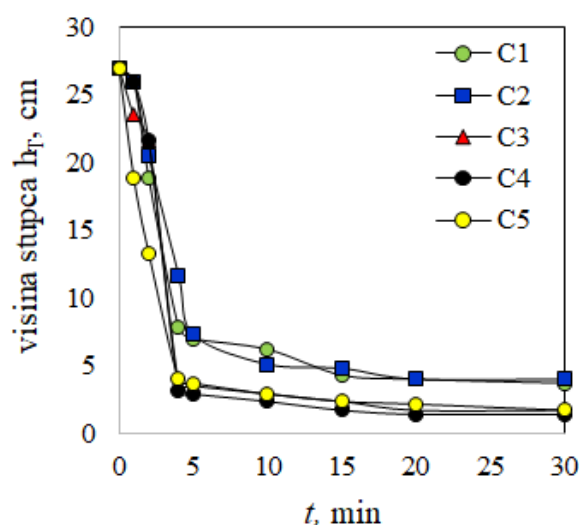


Slika 4.8. Grafički prikaz ukupnog isparnog ostatka nakon procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Vrijednosti ukupnog isparnog ostatka (TS) u početnim otopinama se kreću u rasponu 460-2120 mg/L, vrlo su visoke i ukazuju na prisutnost suspendiranih, otopljenih i taložnih tvari u kompostnoj procjednoj vodi (Tablica 4.1.). Njihovom usporedbom s vrijednostima nakon provedbe ECZ procesa (Slika 4.8.) vidljivo je da su početne vrijednosti ukupnog isparnog ostatka veće od konačnih vrijednosti kod otopina C4 i C5, dok su kod ostalih manje. Jedan od razloga povećanja ukupnog isparnog ostatka je povezan s dodatkom elektrolita kod otopina s nižim početnim KPK, dok smanjenje isparnog ostatka kod otopina s većim početnim KPK se može pripisati vezanju štetnih tvari na flokule i prirodni zeolit.

4.2.7. Analiza brzine taloženja suspenzije i mase taloga

Rezultati brzine taloženja nakon procesa ECZ grafički su određeni na slici 4.9.

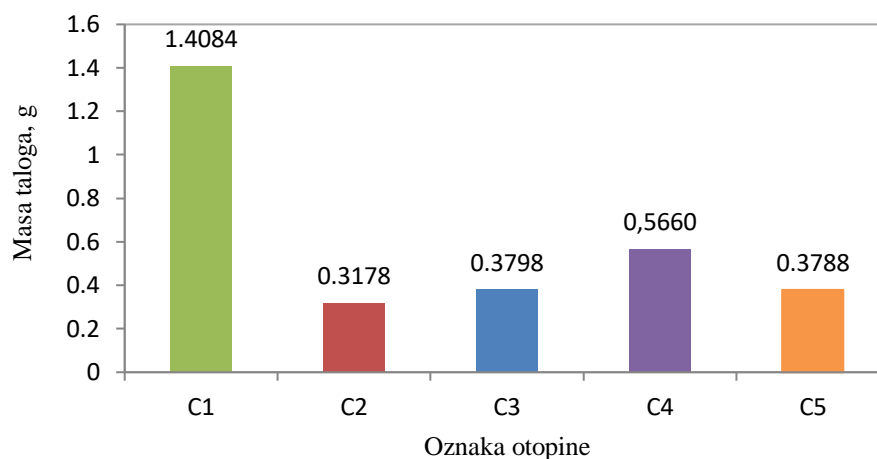


Slika 4.9. Grafički prikaz brzine taloženja suspenzije nakon procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Vidljivo je da sve otopine nakon procesa ECZ pokazuju dobar test taloženja. Najstrmiji pad pokazuju otopine C4, C5 i C3, dok C1 i C2 imaju nešto blaži pad. Zahvaljujući dodatku elektrolita, ali i visokoj el. vodljivosti, taloženje je kod svih otopina nakon ECZ bilo ubrzano te suspenzije kod svih uzoraka nakon ECZ nisu bile mutne. Razlog tomu je i korištenje

alumijskih elektroda, budući su preliminarni rezultati pokazali da korištenjem Al elektroda ne dolazi do raslojavanja i flotacije kao kod ostalih elektroda (čelik i cink) [24].

Mase taloga dobivene filtracijom otopine nakon provedne ECZ grafički su prikazane na slici 4.10.

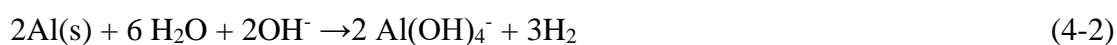


Slika 4.10. Grafički prikaz masa taloga nakon procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Vidljivo je da mase taloga osciliraju od 0,3178 g za otopinu C2 do 1,4084 g za otopinu C1. Povećana mase taloga u ukupnoj masi taloga za otopinu C1 vjerojatno posljedica prisutnosti zeolita u talogu, a što podiže masu ukupnog taloga.

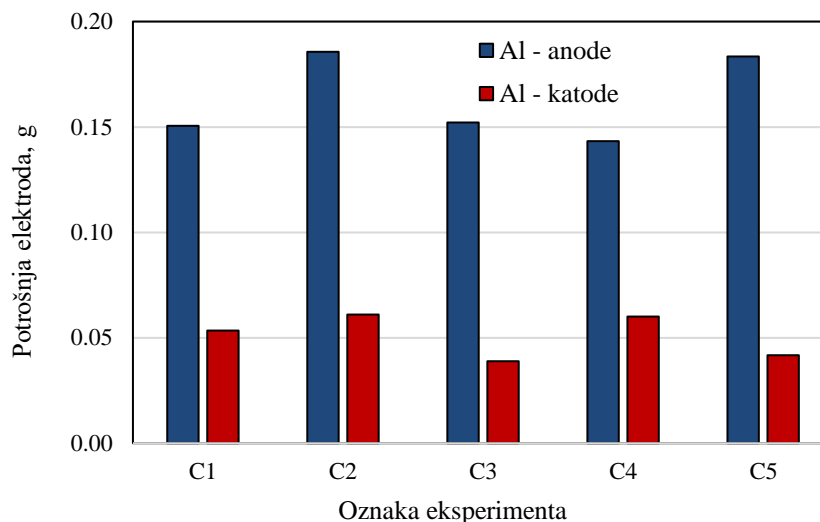
4.2.8. Analiza rezultata masa elektroda

U tablici 3.7. prikazane su vrijednosti masa elektroda prije i nakon provedbe procesa. Osim očekivanog smanjenja masa žrtvovanih anoda dolazi i do smanjenja masa katoda. Uzrok smanjenju masa katoda je reakcija koja se odvija na katodama:



Do ove reakcije dolazi zbog napada OH^- iona, nastalih u reakciji izlučivanja vodika te dolazi do otapanja katode.

Rezultati utroška masa elektroda tijekom ECZ grafički su uspoređene na slici 4.11.



Slika 4.11. Grafički prikaz utroška mase katode i anode nakon procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti kompostne procjedne vode.

Iz grafičkog prikaza je vidljiva je blaga oscilacija u potrošnji katode i anode nakon procesa ECZ za različite početne KPK vrijednosti komposte procjedne vode. Najveća potrošnja anode je kod otopione C2 i C5, a katode kod otopina C2 i C4. Zeolit može utjecati na potrošnju elektroda, ali budući je pri svim eksperimentima dodavana ista količina zeolita, taj se utjecaj može zanemariti.

4.3. Analiza operativnih troškova

U operativne troškove procesa se ubrajaju svi troškovi nastali za vrijeme nabave materijala korištenih u procesu, za vrijeme provođenja procesa te nakon provođenja procesa. U slučaju procesa elektrokoagulacije ti troškovi se sastoje od: utroška materijala elektroda, potrošnje električne energije i zeolita te zbrinjavanja otpadnog mulja.

Operativni troškovi procesa za uzorke bez dodatka zeolita računaju se prema formuli:

$$\text{Operativni troškovi} = a C_{\text{energija}} + b C_{\text{elektroda}} \quad (4-3)$$

Za uzorke s dodatkom zeolita dodaje se trošak upotrebljenog zeolita:

$$\text{Operativni troškovi} = a C_{\text{energija}} + b C_{\text{elektroda}} + c C_{\text{zeolit}} \quad (4-4)$$

gdje je:

a – pretpostavljeni iznos cijene električne energije prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo, cijena = 0,95 kW/h [25]

b – prosječna tržišna cijena aluminija, cijena = 11,6 kn/kg [26]

c- prosječna cijena prirodnog zeolita, cijena = 0,5 kn/kg [26]

Utrošak mase elektroda računa se prema Faradayevom zakonu:

$$C_{\text{elektroda}} = \frac{I \cdot t \cdot M_w}{z \cdot F \cdot V} \quad (4-5)$$

Utrošak električne energije računa se prema izrazu:

$$C_{\text{energija}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (4-6)$$

U izračun operativnih troškova nisu uključeni troškovi potrošnje elektrolita

Tablica 4.2. Oznake, vrijednosti i jedinice veličina korištenih u proračun.

| Oznaka | Jedinica | Iznos |
|------------------------|----------------------|--------|
| C _{energija} | kWh/m ³ | |
| C _{elektroda} | kg Al/m ³ | |
| C _{zeolit} | kg /m ³ | |
| A | kn/ kWh | 0,95 |
| B | kn/kg | 11,6 |
| C | kn/kg | 0,5 |
| M _w | g/mol | 26,98 |
| Z | | 3 |
| F | C/mol | 96 487 |
| U | V | |
| I | A | |
| T | s | 1800 |
| V | m ³ | 0,0008 |

U sljedećim tablicama (4.3. i 4.4.) prikazane su vrijednosti operativnih troškova izračunate na osnovi teorijskog utroška elektroda i vrijednosti operativnih troškova izračunate iz stvarnog utroška elektroda.

U tablici 4.3. prikazane su vrijednosti operativnih troškova procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita izračunati na osnovi Faradayevog zakona.

Tablica 4.3. Vrijednosti operativnih troškova procesa izračunati preko Faradayevog zakona.

| Otopina | U, V | I, A | $C_{\text{energija}} \cdot a$, kn/m ³ | $C_{\text{elektroda}} \cdot b$, kn/m ³ | $C_{\text{zeolit}} \cdot c$, kn/kg | Ukupno, kn/m ³ | Prosječni trošak, kn/m ³ |
|---------|-------|------|--|---|--|------------------------------|---|
| C1 | 55,39 | 0,75 | 24,666 | 1,825 | 7,5 | 33,990 | 28,869 |
| C2 | 40,00 | 0,91 | 21,613 | 2,214 | 7,5 | 31,326 | |
| C3 | 40,10 | 0,75 | 17,857 | 1,825 | 7,5 | 27,182 | |
| C4 | 31,91 | 0,70 | 13,263 | 1,703 | 7,5 | 22,465 | |
| C5 | 36,40 | 0,91 | 19,667 | 2,214 | 7,5 | 29,381 | |

Rezultati u tablici 4.3. pokazuju da je najveća potrošnja napona kod C1 (55,39 V), a najmanja kod C4 (31,91), dok struja oscilira u rasponu 0,75-0,91 A. Ukupni prosječni trošak izračunat preko Faradayeva zakona se kreće od 22,465 za otopinu C4 do 33,990 kn/m³ za otopinu C1.

Tablica 4.4. Vrijednosti operativnih troškova procesa izračunati preko smanjenja masa elektroda.

| Otopina | $C_{\text{energija}} \cdot a$, kn/m ³ | $C_{\text{elektroda}} \cdot b$, kn/m ³ | $C_{\text{elektroda}} \cdot b$, kn/m ³ | $C_{\text{zeolit}} \cdot c$, kn/m ³ | Ukupno, kn/m ³ | Prosječni trošak, kn/m ³ |
|---------|--|---|---|--|------------------------------|---|
| | | anoda | katoda | | | |
| C1 | 24,666 | 2,1852 | 0,7758 | 7,5 | 35,127 | 30,017 |
| C2 | 21,613 | 2,6897 | 0,8845 | 7,5 | 32,687 | |
| C3 | 17,857 | 2,2040 | 0,5641 | 7,5 | 28,125 | |
| C4 | 13,263 | 2,0764 | 0,8700 | 7,5 | 23,709 | |
| C5 | 19,667 | 2,6607 | 0,6075 | 7,5 | 30,436 | |

gdje je: a – pretpostavljeni iznos cijene električne energije prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo, cijena = 0,95 kWh; b – prosječna tržišna cijena aluminija, cijena = 11,6 kn/kg; c- prosječna cijena prirodnog zeolita, cijena = 0,5 kn/kg [24].

Usporedbom tablica 4.3. i 4.4. vidljivo je da su vrijednost operativnih troškova izračunati Faraday-evim zakonom i preko utroška mase elektroda najveći za C1, a najmanji su za C4. U prosjeku su troškovi povećani za sve otopine zbog korištenja zeolita. No ovdje je bitno naglasiti da je nakon provedbe procesa ECZ moguća regeneracija korištenog zeolita i njegova ponovna uporaba.

5. ZAKLJUČAK

- Uzorci kompostne procjedne vode opterećeni su organskom i anorganskom tvari (kemijska potrošnja kisika u rasponu od 381.52-1675.80 mg O₂/L), visokom mutnoćom (u rasponu od 90.8-437,5 NTU), visokom vrijednosti električne vodljivosti (u rasponu od 240-1790 μS/cm), visokim ukupnim isparnim ostatkom (od 460-2120 mg/L) te pH vrijednosti u rasponu od 5,47-5,81.

- Tijekom ECZ procesa uočava se porast pH vrijednost zbog nastalih OH⁻ iona reakcijom na anodi. Najveći je rast kod otopina C1 i C2, a najmanji kod C5.

- Električna vodljivost pokazuje blagi trend pada tijekom ECZ, a što se pripisuje vezanju štetnih tvari koje pridonose el. vodljivosti na flokule nastale tijekom ECZ i na zeolit. Najmanji je pad kod C1, a najveći kod C5.

- Tijekom ECZ procesa temperatura raste od 21 °C do 41 °C. Najveći porast je kod otopine C2, a najmanji kod C4. U praktičnoj primjeni, porast temperature otopine će trebat dodatno riješiti budući ispuštanje pročišćene vode s povišenom temperaturom može utjecati na pojavu termalnog onečišćenja.

- Kemijska potrošnja kisika za početne uzorke svake od otopina je visoka, a najviše kod C5. Također, i efikasnost uklanjanja KPK je visoka s obzirom na početne vrijednosti. Najveći pad KPK je kod otopine C5, a najmanji kod C1.

- Kod svih otopina uočene su dobre taložne karakteristike. Najbrže taloženje uočeno je kod otopine C4, a najsporije kod C1. Efikasnost uklanjanja mutnoće je visoka, a najveća je kod C5 te iznosi 98,99%.

- Vrijednost operativnih troškova izračunati korištenjem Faraday-eva zakona kao i izračunati preko utroška mase elektroda najveći su za otopinu C1, a najmanji za otopinu C4.

- Temeljem dobivenih rezultata, kod otopine s nižim početnim vrijednostima KPK vidljiv je trend najbržeg i najvišeg rasta pH, temperature i povećane potrošnje elektroda te najmanjeg pada el. vodljivosti, mutnoće i najmanje brzine taloženja. Kod otopina s višim početnim vrijednostima

KPK vidljiv je trend sporijeg i manjeg rasta pH, temperature i smanjene potrošnje elektroda te većeg pada el. vodljivosti, mutnoće i povećane brzine taloženja.

- Vrijednosti svih ispitivanih parametra kod svih otopina nakon ECZ procesa zadovoljavaju Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/20 , s naglaskom na povećanu el. vodljivost koja nije propisana ovim Pravilnikom, ali može uzrokovati koroziju betonskih cijevi. Dobivene vrijednosti svih pokazatelja ukazuje da je ECZ učinkovit proces za obradu onečišćene kompostne procjedne vode u rasponu početne KPK od 18,43 do 55,296 mg O₂/L.

6. LITERATURA

1. Tomić H., *Obrada otpadnih voda*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 2019.
2. <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eea-glossary/water-stress> (20.5.2022.)
3. Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., *Wastewater engineering treatment and reuse*; Metcalf and Eddy. 4th ed.. New York: McGraw-Hill; 2003.
4. Tee P.F., Abdullah M.O., Tan I.A.W., Abdul Rashid N.K., Mohamed Amin M.A., Nolasco-Hipolito C., Bujang K., *Review on hybrid energy systems for wastewater treatment and bio-energy production. Membrane bioreactors for wastewater treatment and reuse: a success story*. *Water Sci Technol* 47 (2003) 1–5.
5. Davies W.J., Le M.S., Heath C.R. *Intensified activated sludge process with submerged membrane microfiltration*, *Water Sci Technol* 38 (4–5) (1998) 421–8.
6. Adin A., Asano T., *The role of physical–chemical treatment in wastewater reclamation and reuse*, *Water Sci Technol* 37(10) (1998)79–90
7. Li W., Krantz W.B., Cornelissen E.R., Post J.W., Verliefde A.R., Tang C.Y., *A novel hybrid process of reverse electrodialysis and reverse osmosis for low energy seawater desalination and brine management*, *Appl Energy* 104 (2013)592–602.
8. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2017.00643/full> (28.6.2022.)
9. Sharma Y., Li B., *Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC)*. *Int J Hydrog Energy* 35(8) (2010) 3789–97.
10. Tian J.Y., Chen Z.L., Nan J., Liang H., Li G.B., *Integrative membrane coagulation adsorption bioreactor (MCABR) for enhanced organic matter removal in drinking water treatment*. *J Membr Sci* 352(1) (2010) 205–12.
11. De Nardi I.R., Del Nery V., Amorim A.K.B., dos Santos N.G., Chimenes F., *Performances of SBR, chemical–DAF and UV disinfection for poultry slaughterhouse wastewater reclamation*, *Desalination* 269(1) (2011) 184–9.
12. Leyva-Díaz J.C., Calderón K., Rodríguez F.A., González-López J., Hontoria E., Poyatos J.M., *Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal*, *Biochem Eng J* 77 (2013) 28–40.

13. Abdullah M.O., Tay K.M., Gan Y.K., *A multi-purpose mini hybrid fuel cell- solar portable device for rural application: laboratory testing*, International Journal of Research and Review in Applied Sciences, IJRRAS 7 (4) June 2011.
14. Balamane-Zizi O., Ait-Amara H., *Study of the simultaneous elimination of phosphates and heavy metals contained In dairy wastewater by a physical– chemical and biological mixed process; consequences on the biodegradability*, Energy Procedia 18 (2010) 1341–60.
15. Dura A., *Electrocoagulation for Water Treatment: the Removal of Pollutants using Aluminium Alloys, Stainless Steels and Iron Anodes*. PhD thesis, National University of Ireland Maynooth, 2013.
16. Baerlocher Ch., McCusker L. B., Olson D. H., *Atlas of zeolite framework types*, Sixth edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007.
17. Jiang, N., Shang, R., Heijman, S.G., Rietveld, L.C. , *High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review*, Water Research, 144 (2018) 145-161.
18. Babel, S., Kurniawan, T. A., *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, Journal of Hazardous Materials B97 (2003) 19-243.
19. Yuna, Z. *Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater*. *Environmental Engineering Science*, 33(7) (2016) 443–454.
20. Misaelides, P. *Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review*, Microporous and Mesoporous Materials, 144 (1–3) (2011) 15-18.
21. Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, E.W.; Greenberg, A.E.; Franson, M.A.H.; (Eds.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed.; American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF): Washington, DC, USA, 2005.
22. Vukojević Medvidović, N., *Lead removal on natural zeolite clinoptilolite- column process modelling*, Doctoral theses, Faculty of Chemistry and Tehnology in Split, Split 2007.
23. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/20, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html (28.6.2022.)
24. Šarić J., Vrsalović L., Vukojević Medvidović N., Svilović S., *Waste metals application as an anode material in the treatment of compost leachate*, ZORH Conference, Book of Abstract, 2022.

25. Lončar, G., Halkijević, I., Posavčić, H., Ban, I., *Primjena elektrokoagulacijskog uređaja s ciljem smanjenja koncentracije amonijaka*, Hrvatske vode 27 (108) (2019) 129-142.
26. Flanigen E. M., Broach R. W., Wilson S. T., *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Chapter 1, Wiley Online Library, 2010.