

Utjecaj gustoće struje i veličine čestica zeolita na hibridni postupak obrade procjedne vode elektrokoagulacijom

Cestarić, Mirjana

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:167:609014>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ GUSTOĆE STRUJE I VELIČINE ČESTICA SINTETSKOG
ZEOLITA NA HIBRIDNI POSTUPAK OBRADNE PROCJEDNE VODE
ELEKTROKOAGULACIJOM U PRISUSTVU ZEOLITA**

ZAVRŠNI RAD

MIRJANA CESTARIĆ

Matični broj: 1294

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**UTJECAJ GUSTOĆE STRUJE I VELIČINE ČESTICA SINTETSKOG
ZEOLITA NA HIBRIDNI POSTUPAK OBRADNE PROCJEDNE VODE
ELEKTROKOAGULACIJOM U PRISUSTVU ZEOLITA**

ZAVRŠNI RAD

MIRJANA CESTARIĆ

Matični broj: 1294

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**INFLUENCE OF CURRENT DENSITY AND SYNTHETIC ZEOLITE
PARTICLE SIZE ON THE HYBRID PROCESS OF LEACHATE TREATMENT
BY ELECTROCOAGULATION IN THE PRESENCE OF ZEOLITE**

BACHELOR THESIS

MIRJANA CESTARIĆ

Parent number: 1294

Split, September 2022.

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnołoški fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, Kemijско inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici održanoj 18. ožujka 2022. godine

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

**UTJECAJ GUSTOĆE STRUJE I VELIČINE ČESTICA SINTETSKOG ZEOLITA NA
HIBRIDNI POSTUPAK OBRADJE PROCJEDNE VODE ELEKTROKOAGULACIJOM U
PRISUSTVU ZEOLITA**

Mirjana Cestarić, broj indeksa: 1294

Sažetak:

Iako korozija konstrukcijskih materijala predstavlja negativnu pojavu, kada se elektrokemijски postupci koriste za pročišćavanje otpadnih voda, anodno otapanje metala može imati pozitivan učinak. U ovom radu, ispitan je utjecaj različitih gustoća struje nakon primjene u obradi otpadne vode hibridnim procesom elektrokoagulacije i sintetskog zeolita. Ispitan je i utjecaj različitih veličina čestica zeolita na otapanje elektrode, stanje površine elektrode i efikasnost uklanjanja. Površina elektroda analizirana je snimanjem sa svjetlosnim mikroskopom uz različita uvećanja. Ispitan je utrošak aluminijskih elektroda tijekom hibridnog procesa elektrokoagulacije u prisustvu sintetskog zeolita, te su izvedeni zaključci o stanju površine elektroda nakon odvijanja hibridnog procesa. Bolja efikasnost uklanjanja dobivena je provođenjem eksperimenta pri većim gustoćama struje kao i kod sustava koji su se provodili uz dodatak zeolita veće veličine čestica. Značajno veća oštećenja su na elektrodama koje su se koristile u eksperimentu s dvostruko većom gustoćom struje. Također, značajna oštećenja su zamijećena na elektrodi koja su se koristila u eksperimentu s većim česticama zeolita, što se može povezati s njihovim izraženijim abrazivnim djelovanjem.

Ključne riječi: Al-elektrode, elektrokoagulacija, obrada otpadnih voda, zeoliti, svjetlosna mikroskopija

Rad sadrži: 57 stranica, 31 sliku, 11 tablica i 29 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović
2. Prof. dr. sc. Sandra Svilović
3. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

predsjednik
član
član-mentor

Datum obrane: 22. 9. 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Underraduate study of Chemical Technology: Chemical engineering

Scientific area: Technical science

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25

Supervisor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor

INFLUENCE OF CURRENT DENSITY AND SYNTHETIC ZEOLITE PARTICLE SIZE ON THE HYBRID PROCESS OF LACHETATE TREATMENT BY ELECTROCOAGULATION IN THE PRESENCE OF ZEOLITE

Mirjana Cestarić, indeks number: 1294

Abstract:

Although the corrosion of structural materials is a negative phenomenon, when electrochemical processes are used for wastewater treatment, anodic dissolution of metals can have a positive effect. In this work, the influence of different current densities was investigated after they were used in wastewater treatment by a hybrid process of electrocoagulation combined with the addition of synthetic zeolite. Also, the influence of different zeolite particle size on electrode dissolution, electrode surface condition and removal efficiency were tested. The surface of the electrodes was analyzed by recording it with a light microscope at different magnifications. The consumption of aluminum electrodes during the hybrid process of electrocoagulation in the presence of synthetic zeolite was examined, and conclusions were drawn about the condition of the surface of the electrodes after the hybrid process. Better removal efficiency was obtained by conducting the experiment at higher current densities and in systems using larger zeolites particles. The electrodes used in the experiment with double current density were significantly more damaged. Significant damage was also observed on the electrode used in the experiment with larger zeolite particles, which can be associated with the stronger abrasive effect.

Keywords: Al-electrode, electrocoagulation, wastewater treatment, zeolite, light microscopy

Thesis contains: 57 pages, 31 figures, 11 tables and 29 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, Full Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Sandra Svilović, Full Professor | member |
| 3. Ph.D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | supervisor |

Defence date: 22. 9. 2022.

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

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

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na pruženoj pomoći tijekom osmišljavanja i izrade završnog rada.

Posebna zahvala prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović na velikom trudu i pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela za ovaj završni rad.

Naposljetku, najveća zahvala ide mojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje željenog fakulteta i bez imalo gubitka nade bili najveća potpora tijekom školovanja.

Ovaj rad posvećujem svom preminulom ocu.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti aluminijske elektrode postupkom mokrog brušenja uz pomoć uređaja Metkon Forcipol 1V i pripremiti simuliranu procjednu otpadnu vodu od procesa kompostiranja biootpada.
2. Provesti postupak obrade simulirane procjedne otpadne vode procesom elektrokoagulacije i sintetskog zeolita (ECZ) sa aluminijskom elektrodom uz različitu gustoću struje i različite veličine čestica.
3. Nakon provedenog procesa ECZ, ispitanom uzorku odrediti karakteristike koje ukazuju na učinkovitost procesa, te analizirati površine aluminijskih elektroda pomoću svjetlosnog mikroskopa.
4. Ispitati utrošak aluminijskih elektroda tijekom provedbe hibridnog procesa elektrokoagulacije i sintetskog zeolita, te na temelju dobivenih podataka izvesti zaključke.

SAŽETAK

Iako korozija konstrukcijskih materijala predstavlja negativnu pojavu, kada se elektrokemijski postupci koriste za pročišćavanje otpadnih voda, anodno otapanje metala može imati pozitivan učinak. U ovom radu, ispitan je utjecaj različitih gustoća struje nakon primjene u obradi otpadne vode hibridnim procesom elektrokoagulacije i sintetskog zeolita. Ispitan je i utjecaj različitih veličina čestica zeolita na otapanje elektrode, stanje površine elektrode i efikasnost uklanjanja. Površina elektroda analizirana je snimanjem sa svjetlosnim mikroskopom uz različita uvećanja. Ispitan je utrošak aluminijskih elektroda tijekom hibridnog procesa elektrokoagulacije u prisustvu sintetskog zeolita, te su izvedeni zaključci o stanju površine elektroda nakon odvijanja hibridnog procesa. Bolja efikasnost uklanjanja dobivena je provođenjem eksperimenta pri većim gustoćama struje kao i kod sustava koji su se provodili uz dodatak zeolita veće veličine čestica. Značajno veća oštećenja su na elektrodama koje su se koristile u eksperimentu s dvostruko većom gustoćom struje. Također, značajna oštećenja su zamijećena na elektrodi koja su se koristila u eksperimentu s većim česticama zeolita, što se može povezati s njihovim izraženijim abrazivnim djelovanjem.

Ključne riječi: Al-elektrode, elektrokoagulacija, obrada otpadnih voda, zeoliti, svjetlosna mikroskopija

ABSTRACT

Although the corrosion of structural materials is a negative phenomenon, when electrochemical processes are used for wastewater treatment, anodic dissolution of metals can have a positive effect. In this work, the influence of different current densities was investigated after they were used in wastewater treatment by a hybrid process of electrocoagulation combined with the addition of synthetic zeolite. Also, the influence of different zeolite particle sizes on electrode dissolution, electrode surface condition, and removal efficiency was tested. The surface of the electrodes was analyzed by recording it with a light microscope at different magnifications. The consumption of aluminum electrodes during the hybrid process of electrocoagulation in the presence of synthetic zeolite was examined, and conclusions were drawn about the condition of the surface of the electrodes after the hybrid process. The better removal efficiency was obtained by conducting the experiment at higher current densities and in systems using larger zeolite particles. The electrodes used in the experiment with double current density were significantly more damaged. Significant damage was also observed on the electrode used in the experiment with larger zeolite particles, which can be associated with a stronger abrasive effect.

Keywords: Al-electrode, electrocoagulation, wastewater treatment, zeolite, light microscopy

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. OPĆENITO O PROCESU ELEKTROKOAGULACIJE	4
1.1.1. Prednosti i nedostaci procesa elektrokoagulacije	6
1.1.2. Izvedbe procesa elektrokoagulacije	7
1.1.3. Reakcije na elektrodama	8
1.2. KOROZIJA METALA	10
1.2.1. Pasivnost metala	12
1.2.2. Korozija aluminija	14
1.3. ZEOLITI	16
1.3.1. Prirodni zeoliti	16
1.3.2. Sintetski zeoliti	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1. Priprema elektroda	19
2.2. Analiza otpadne vode	20
2.3. Priprema sintetskog zeolita	21
2.4. Provedba obrade otpadne vode hibridnim procesom elektrokoagulacije i sintetskog zeolita	21
2.5. Određivanje mase elektroda	23
2.6. Ispitivanje površine elektrode svjetlosnim mikroskopom	23
3. REZULTATI	26
3.1. Rezultati karakterizacije uzorka procjedne vode od procesa kompostiranja biootpada	27
3.2. Rezultati praćenja učinkovitosti ECZ	28
3.2.1. Rezultati pH	28
3.2.2. Rezultati električne vodljivosti	28

3.2.3. Rezultati temperature	29
3.2.4. Rezultati KPK	30
3.2.5. Rezultati mutnoće	31
3.3. Rezultati karakterističnih parametara kakvoće vode (ukupni isparni ostatak i visine taloženog stupca).....	32
3.3.1. Rezultati ukupnog isparnog ostatka.....	32
3.3.2. Rezultati visine taložnog stupca	32
3.4. Rezultati promjena na elektrodama.....	34
3.4.1. Promjena masa elektroda	34
3.4.2. Rezultati ispitivanja površine elektroda svjetlosnim mikroskopom.....	35
4. RASPRAVA	37
4.1. Analiza učinkovitosti obrade ECZ.....	38
4.1.1. Analiza pH vrijednosti	38
4.1.2. Analiza električne vodljivosti	39
4.1.3. Analiza temperature	40
4.1.4. Analiza vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK)	41
4.1.5. Analiza rezultata mutnoće	43
4.2. Analiza rezultata karakterističnih parametara kakvoće vode (ukupni isparni ostatak i visina taložnog stupca).....	46
4.2.1. Analiza rezultata ukupnog isparnog ostatka	45
4.2.2. Analiza rezultata visine taložnog stupca.....	46
4.3. Analiza potrošnje elektroda.....	47
4.4. Analiza površine elektroda prije i nakon provedbe procesa elektrokoagulacije svjetlosnim mikroskopom.....	48
5. ZAKLJUČAK.....	51
6. LITERATURA	54

UVOD

Ubrzani industrijski i tehnološki razvoj tijekom 20. stoljeća za sobom je donio niz inovacija i pogodnosti za čovječanstvo, ali i sa druge strane povećani negativni utjecaj na okoliš, što je u posljednje vrijeme postalo globalni problem. Ulaskom u 21. stoljeće intenziviraju se istraživanja mogućih tehnoloških rješenja kako bi se smanjila emisija štetnih tvari u okoliš, te se na taj način uskladilo očuvanje i zaštita okoliša sa daljnjim industrijskim razvojem. Obrada otpadnih voda postala je jedan od najvećih izazova za današnje inženjere jer zakonodavni propisi zemalja, posebno zemalja Europske Unije, postaju sve stroži i zahtijevaju sve niže koncentracije štetnih tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u okoliš. Stoga, povećan je interes za razvojem tehnoloških rješenja koja će nam pružiti što je moguće učinkovitiji, brži i ekonomičniji način za pročišćavanje otpadnih voda. Zbog složenosti sastava procjednih otpadnih voda, pojedinačni biološki i kemijski postupci obrade u pravilu nemaju dovoljno visoku učinkovitost. Posljedično, nastoje se razviti hibridni, odnosno kombinirani procesi, koji u sebi sadrže dva ili više fizikalnih, kemijskih ili bioloških procesa, a koji se provode istovremeno ili slijedno (jedan za drugim), te se na taj način postiže ekonomski prihvatljiv proces, a istovremeno dobiva obrađena otpadna voda dovoljno dobrih svojstava za ispušt. Primjer jednog takvog procesa je elektrokoagulacija u kombinaciji sa zeolitom.

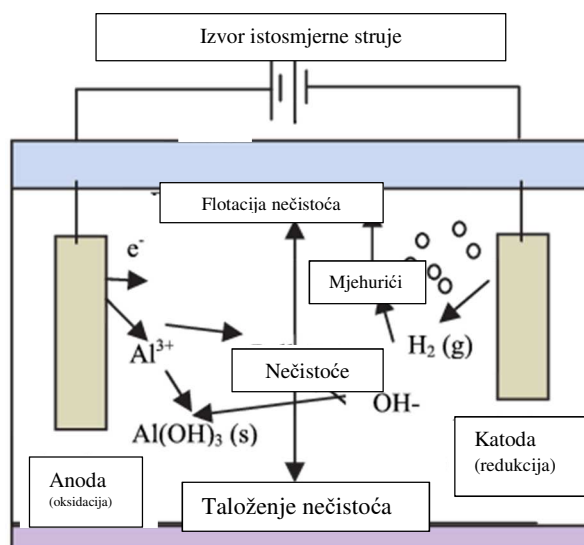
Proces elektrokoagulacije je zbog svoje jednostavnosti, pristupačnosti, učinkovitosti, brzine i niske proizvodnje mulja, potencijalno jedan od najisplativijih postupaka obrade otpadnih voda.¹ Sam proces elektrokoagulacije sastoji se od destabiliziranja suspenzije, emulzije ili otopljenih onečišćenja uvođenjem istosmjerne električne struje u vodeni medij, koji u sebi uključuje 3 mehanizma: elektrokemijske reakcije, koagulaciju i flotaciju što ga čini vrlo složenim kemijskim i fizikalnim sustavom.^{1,2} Elektrokoagulacija se provodi u elektrokemijskom reaktoru (ćeliji) opremljenom elektrodama (najmanje jednom anodom i katodom) što bi značilo da je ukupna učinkovitost procesa izravno povezana s vrstom materijala elektroda. Kod procesa elektrokoagulacije, najčešće se koriste aluminijske i željezne elektrode zbog relativno niske cijene, lake dostupnosti i visoke učinkovitosti kod uklanjanja štetnih tvari. Različita istraživanja su pokazala veću učinkovitost aluminijskih elektroda kod uklanjanja otopljenih štetnih organskih tvari u usporedbi sa drugim elektrodama.³ U ovom radu, ispitat će se uklanjanje organskih tvari hibridnim procesom koji uključuje proces elektrokoagulacije s aluminijskim elektrodama

uz istovremenu upotrebu sintetskog zeolita pri različitim radnim uvjetima. Nakon završenog procesa površine aluminijskih elektroda će se ispitati svjetlosnim mikroskopom kako bi se utvrdile oštećenja na površini uzrokovana elektrokemijskim i kemijskim reakcijama.

1. OPĆI DIO

1.1. OPĆENITO O PROCESU ELEKTROKOAGULACIJE

Začetci elektrokemijske obrade otpadnih voda datiraju još od kraja 19. stoljeća, točnije 1889. godine, kada se po prvi puta u Ujedinjenom Kraljevstvu uvodi električna struja u proces obrade otpadnih voda. U ovom procesu, otpadna voda je miješana sa slanom vodom kako bi se povećala njena vodljivost. Pri ovoj elektrokemijskoj obradi kao jedan od produkata nastajao je i klor koji je imao funkciju dezinfekcije otpadne vode, te uklanjanja neugodnog mirisa. Potom, 1909. godine u Sjedinjenim Američkim Državama započinje primjena aluminijevih i željeznih elektroda u procesima elektrokoagulacije. Nažalost, zbog visoke cijene električne energije kao i visokog ulaganja u opremu za provođenje ovog procesa, početkom 20. stoljeća elektrokoagulacija se smatrala neisplativim procesom, te nije primjenjivana. Zahvaljujući ruskim znanstvenicima 70.-tih i 80.-tih godina prošlog stoljeća, proces se ponovno počeo istraživati i primjenjivati zbog sve većeg interesa obrade otpadne vode, ali i zbog niže cijene električne energije.^{4,5} Elektrokoagulacija je jednostavan i brz proces, koji kombinira koagulaciju, flokulaciju, flotaciju i elektrokemijske anodne i katodne reakcije. Bazira se na stvaranju flokula metalnih hidroksida unutar otpadne vode otapanjem elektroda koje su obično izrađene od aluminiija i željeza. Dakle, ovisno o materijalu anode, Al/Fe se otapaju pri čemu nastaju njihovi metalni ioni, koji potom hidroliziraju u aluminijev ili željezni hidroksid, a ti spojevi postaju sredstva za koagulaciju. Nečistoće, koje se nalaze u otpadnoj vodi, uklanjaju se ili kemijskim reakcijama i taloženjem ili pak fizikalnim i kemijskim vezivanjem na koloidni materijal, koji nastaje otapanjem elektrode. Slijedi proces flotacije, a nečistoće se uklanjaju sedimentacijom i filtracijom.⁶



Slika 1.1. Shematski prikaz elektrokoagulacijske ćelije sa dvije elektrode⁷

Slika 1.1. prikazuje primjer jednostavnog reaktora za elektrokoagulaciju koji se sastoji od dvije elektrode (anode i katode) uronjene u vodenu otopinu ili elektrolit. Sve je zajedno povezano preko električnog kruga koji se sastoji od izvora struje i upravljačkog uređaja. Kada se reaktor priključi na vanjski izvor struje, na anodi će se odvijati proces oksidacije, a na katodi proces redukcije. Anoda, predstavljena kao žrtvovana elektroda, korodira (otapa se) tijekom procesa zbog čega dolazi do oslobađanja aktivnih kationa koagulansa u otopinu. Nadalje, oslobođeni metalni kationi sa žrtvovane elektrode hidroliziraju, te nastaju hidroksidi i/ili polihidroksidi koji uzrokuju koagulaciju. Istovremeno se na katodi odvija proces redukcije (najčešće H^+ iona), pri čemu dolazi do intenzivnog oslobađanja vodika u obliku mjehurića.

Dakle, jednostavni proces elektrokoagulacije se može sumirati u tri koraka. Prvi korak je koagulacija, koja posljedično nastaje oksidacijom anode elektrolitičkim putem. Drugi korak je destabilizacija onečišćujućih čestica. Ioni, nastali oksidacijom anode u prvom koraku, međusobno djeluju kako bi neutralizirali naboje što rezultira smanjenjem odbojnih sila između koloidnih čestica. Posljedično, čestice se počinju međusobno približavati, stoga Van der Waalsove privlačne sile postaju dominantne. Naposljetku, dolazi do aglomeracije čestica i formiranje flokula.¹

1.1.1. Prednosti i nedostaci procesa elektrokoagulacije

Elektrokoagulacija se, zbog svojih prednosti, pokazala kao jedan od najisplativijih procesa u tretmanima obrade otpadnih voda. Stoga, kako bi se objasnila njena učinkovitost, prikazat će se usporedba između elektrokoagulacije i kemijske koagulacije. Ključna razlika između ova dva procesa je što elektrokoagulacija koristi električni napon za odvijanje elektrokemijskih procesa, dok se kod kemijske koagulacije primjenjuju odgovarajući kemijski spojevi (koagulansi) koji dovode do koagulacije i vezivanja onečišćujućih tvari iz otopine. Dodani spojevi pospješuju aglomeraciju sitnih čestica u veće flokule kako bi se lakše odvojile od vode. Ovo je kemijski proces koji uključuje neutralizaciju naboja, dok je flokulacija fizički proces koji ne uključuje neutralizaciju naboja. Stoga, koagulacija i flokulacija se koriste zajedno tijekom obrade otpadnih voda. Proces se sastoji od dvije različite faze: (1) dodatka kemijskog sredstva uz brzo miješanje kako bi se koagulant što bolje raspršio u otpadnoj vodi i (2) flokulacije uz aglomeraciju malih čestica u dobro definirane flokule blagim miješanjem. Konačno, formirane flokule se ostavljaju da se istalože a zatim uklanjaju kao mulj dok se pročišćena voda prenosi se u naknadni proces obrade ili ispušta u vodotok.⁸

Prednosti elektrokoagulacije u usporedbi s drugim procesima obrade otpadnih voda su slijedeće:

1. Jednostavnost opreme i lako rukovanje, što rezultira niskim troškovima proizvodnje i održavanja, te mogućnošću potpune automatizacije.
2. Ne koriste se kemijski koagulansi, čime je minimalizirana mogućnost pojave sekundarnog zagađenja, koja je neizbježna kod kemijske koagulacije.
3. Flokule nastale tijekom procesa elektrokoagulacije slične su flokulama kod kemijske koagulacije, međutim, većih su dimenzija, u manjim količinama na sebe vežu vodu, otpornije su na kiseline i stabilnije, a takve karakteristike flokula omogućavaju njihovo lakše odvajanje.
4. Mjehurići plina koji se pojavljuju tijekom provedbe elektrokoagulacije olakšavaju sakupljanje flokula na površini elektrolita i njihovo odvajanje.
5. Proces elektrokoagulacije možemo provesti u vodi niže temperature i mutnoće što kod kemijske koagulacije nije moguće jer nećemo dobiti zadovoljavajuće rezultate.
6. Procesom nastaje manje mulja u odnosu na klasičan kemijski proces obrade.

7. Elektrokemijska koagulacija može se primijeniti u širem pH području u odnosu na kemijsku koagulaciju.
8. Elektrokoagulacijski procesi mogu se povezati s obnovljivim izvorima energije (npr. solarnim kolektorima ili vjetro-turbinama) čime se dodatno smanjuje trošak korištenja energije i postiže veća ekonomičnost procesa.

Iz priloženih tvrdnji se vidi da je elektrokoagulacija učinkovitiji proces za obradu otpadnih voda od kemijske koagulacije. Naravno, idealan proces ne postoji, pa elektrokoagulacija ima i svojih negativnih pojava.

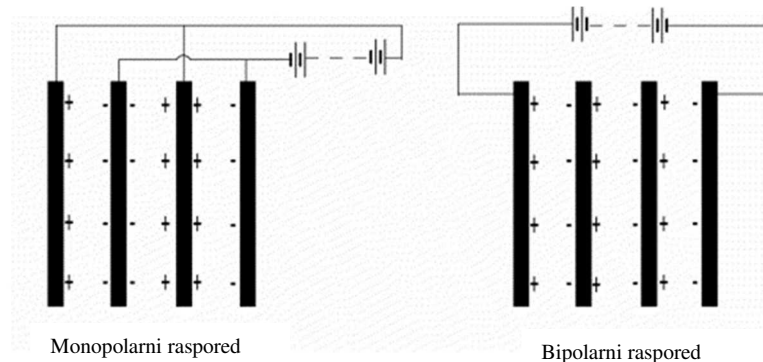
Jedan od najvećih nedostataka postupka je utrošak električne energije zbog, u novije vrijeme, stalnog porasta cijene električne struje. Zatim, zbog procesa oksidacije „žrtvovana anoda“ se postupno otapa, pa se elektrode moraju redovito mijenjati. Nadalje, za provedbu procesa potrebna je visoka vodljivost otpadne vode kako bi se smanjio otpor prolasku struje kroz elektrolit, a samim time i rad pri visokim naponima. Također, moguća je pojava pasivacije elektroda što dovodi do značajnog smanjenja djelotvornosti procesa.

1.1.2. Izvedbe procesa elektrokoagulacije

Ne postoji idealan sustav bez nedostataka, međutim, važno je znati dizajnirati proces sa maksimalnom učinkovitošću i optimalnim uvjetima rada. Kod elektrokoagulacije, kako bi poboljšali proces, potrebno je povremeno zamijeniti polaritet elektroda. Dakle, izvedba jednostavne elektrokoagulacijske ćelije sa dvije elektrode nije dovoljno učinkovita za pročišćavanje procjednih otpadnih voda, stoga, kako bi postigli što veću učinkovitost, koristimo monopolarne ili bipolarne elektrode.

Monopolarne i bipolarne elektrode razlikuju se ili u načinu spajanja elektroda ili u smjeru strujanja otpadne vode. Konstrukcija, odnosno raspored se sastoji od parova vodljivih metalnih pločica smješteni između dvije elektrode sa izvorom istosmjerne struje. Za početak, monopolarni raspored je sastavljen tako da je svaki par „žrtvovanih anoda“ međusobno povezan, te na isti način su tako povezane i katode. Treba naglasiti da korištenje monopolarnog rasporeda je cjenovno pristupačnije, pa se iz tog razloga široko primjenjuje.

Kada govorimo o bipolarnom rasporedu, „žrtvovane elektrode“ se postavljaju između dvije paralelne elektrode bez električne veze. Dakle, samo su najudaljenije elektrode povezane na izvor električne energije, a kroz ostalih elektroda prolazi struja. Kada se elektrokoagulacijska ćelija spoji na izvor struje, elektrode će se polarizirati, točnije, elektrode okrenute prema anodi bit će negativno, a prema katodi pozitivno polarizirane. Ovakva izvedba nam omogućuje jednostavno postavljanje, a samim time i jednostavno održavanje.



Slika 1.1.2. Prikaz monopolarnog i bipolarnog rasporeda elektroda u elektrokoagulacijskoj ćeliji⁶

Uspoređujući različita istraživanja, dokazalo se da različita konfiguracija elektroda utječe na operativne troškove i učinak odvajanja nečistoća. Kao primjer možemo uzeti uklanjanje Cr^{3+} iona iz otpadne vode pomoću elektrode izrađene od ugljičnog čelika.⁹ Utvrđena je veća učinkovitost uklanjanja nečistoća kod bipolarnog rasporeda, međutim, monopolarni raspored iziskuje manje operativne troškove. Slični rezultati dobiveni su i kod uklanjanja fluorida iz pitke vode.¹⁰

1.1.3. Reakcije na elektrodama

S obzirom da se na anodi odvija proces oksidacije, pri čemu dolazi do otapanja elektrode i oslobađanja metalnih kationa koji kasnije hidroliziraju dajući metalne hidrokside ili polihidrokside, jasna je važnost odabira materijala elektrode jer će upravo materijal odrediti vrstu koagulansa što će onda utjecati na daljnji proces koagulacije, pa samim time i na učinkovitost procesa.

Općenito, elektrokemijske reakcije koje se odvijaju u reaktoru s metalnim elektrodama (M) mogu se prikazati slijedećim jednadžbama:⁶

na anodi:



na katodi:

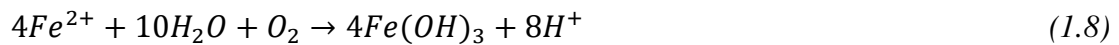


Ukoliko je anodni materijal čelik ili željezo moguća su dva mehanizma njegova otapanja i formiranja hidroksida:¹

mehanizam 1:



mehanizam 2:



U oba mehanizma Fe^{2+} ion nastaje oksidacijom željeza.

Ukoliko se u procesu koriste elektrode izrađene od aluminija i Al-legura, proces možemo opisati slijedom reakcija:

anodna reakcija oksidacije:



katodna reakcija redukcije:



nastali aluminijev kation dalje reagira prema sljedećim mehanizmima:



Iz priloženih mehanizama vidimo da spontanijama reakcijama nastaje koagulans $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Pri dovoljno visokim anodnim potencijalima, sekundarna anodna reakcija razvijanja kisika se može odvijati prema reakciji 1.15:²⁰



Kako bi se izračunala teorijska količina nastalih Fe^{2+} i Al^{3+} iona otapanjem anode, koristi se Faradayev zakon:

$$m = \frac{I * t * M}{n * F}$$

gdje je:

m - masa u gramima (g)

t - vrijeme u sekundama (s)

M - molarna masa u g/mol^{-1}

n - broj elektrona koji sudjeluju u reakciji

F - Faradayeva konstanta ($96\,500 \text{ C mol}^{-1}$)

1.2. KOROZIJA METALA

U prethodnom poglavlju objašnjen je utjecaj elektrodnog materijala na elektrokoagulacijski proces. Prvenstveno, o materijalu ovisi vrsta, ali i koncentracija nastalih koagulansa u otopini. Također, svaki materijal pokazuje drugačiju brzinu otapanja što utječe na potrošnju energije sustava. Stoga, iz svega navedenog zaključujemo da se ponašanje svakog pojedinog materijala razlikuje ovisno o mediju u kojem se nalazi. Otapanje metala ili korozija je negativna pojava uzrokovana fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima iz okoliša, a koja dovodi do postupnog djelomičnog ili potpunog propadanja materijala.¹¹ Korozija je spontan proces, a sastoji se od niz kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Pokretačka sila korozijskih procesa je smanjivanje slobodne energije jer se čisti metali dobiveni metalurškim procesima nalaze u stanju povišene unutarnje energije i reagiraju s drugim tvarima i prelaze u spojeve kako bi prešli u stanje niže energije.¹¹

Korozijski procesi se mogu klasificirati na različite načine i to prema:

- korozijskim sredinama
- mehanizmu djelovanja
- izgledu korozijskog napada.

Prema mehanizmu djelovanja, koroziju možemo podijeliti na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija se javlja u neelektrolitima i suhim plinovima. Elektrokemijska korozija je povezana sa prisustvom elektrolita, a kao primjer može se navesti korozija čelika uronjenog u morsku vodu. Upravo je elektrokemijska korozija usko povezana sa elektrokemijskim procesima, koji predstavljaju temeljni dio elektrokoagulacijskog procesa.

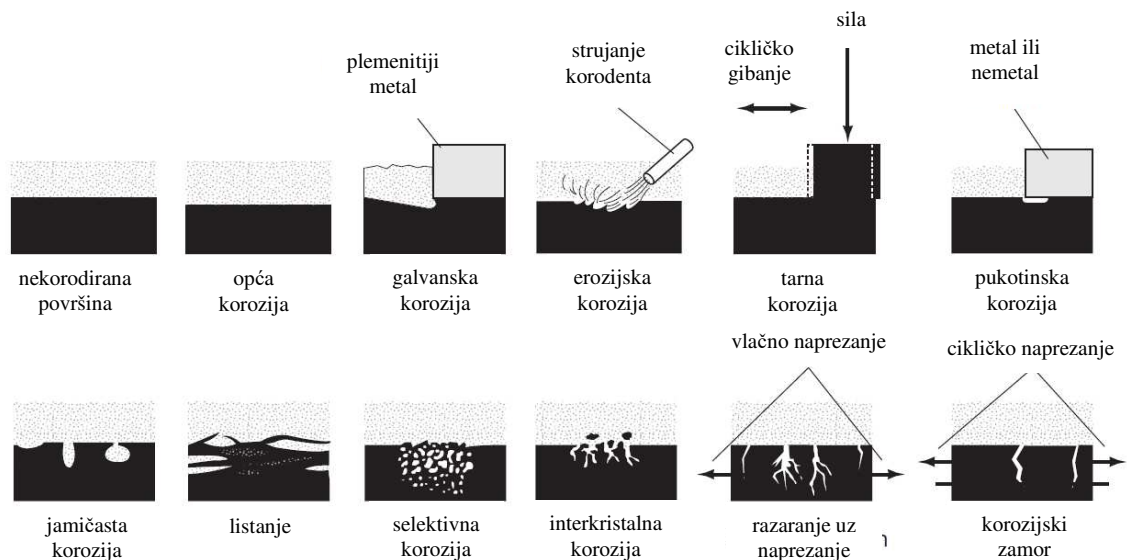
Procesno, korozija se može opisati elektrokemijskim reakcijama, a sastoje se od anodne oksidacije i katodne redukcije. Na anodi se odvija oksidacija odgovarajućeg metala, a ukoliko se radi o aluminiju, tada je ova oksidacija opisana reakcijom 1.9. Na katodi, u kiselom mediju, najčešće se odvija redukcija vodikovog iona u vodik (reakcija 1.16) ili redukcija molekule kisika u vodu (reakcija 1.17). U blago kiseloj aeriranoj otopini, kao i u lužnatoj otopini odvijaju se reakcije redukcije vode pri čemu dolazi do izlučivanja H₂ u obliku mjehurića plina i nastajanja hidroksidnog iona (reakcija 1.10) ili dolazi do reakcije 1.18.



Reakcija nastajanja produkta korozije:



Koroziju se prema izgledu korozijskog napada može podijeliti na: *opću koroziju* (ravnomjerno djelovanje korozije na površini materijala), *galvansku koroziju* (javlja se pri kontaktu dvaju metala različitih elektrodnih potencijala, primjerice bakra i cinka), *jamičastu koroziju*, *pukotinsku koroziju*, *erozijsku koroziju* (koja uključuje eroziju, kavitaciju i taru koroziju), *selektivno otapanje* (engl. *dealloying*) i *razaranje materijala potpomognuto okolišem* (engl. *environmentally assisted cracking*) u koji je uključeno *korozijsko razaranje uz naprezanje*, *korozijski zamor* i *vodikova krtost*. Na slici 1.3. prikazani su navedeni oblici korozijskog napada.¹²



Slika 1.3. Oblici korozijskog napada¹²

1.2.1. Pasivnost metala

Pojam pasivnost potječe od Ch. R. Schonbeina koji je time označio kemijsku postojanost željeza izloženog utjecaju dušične kiseline.¹¹ Tumačenje pasivnog stanja dao je M. Faraday, koji ga je objasnio stvaranjem zaštitnog oksidnog filma na metalu. Prema teoriji pasivnog filma, u pasivnom stanju metal je prekriven tankim slojem reakcijskih produkata (najčešće oksida) koji odvajaju metal od korozivne sredine i usporavaju njegovo otapanje.¹¹ Otpornost na koroziju metala zaštićenog pasivnim filmom ovisi o cjelovitosti zaštitnog filma. Ako se pasivni film ošteti ili djelomično ukloni, u tom slučaju može doći do brzog otapanja metala ili do obnavljanja oksidnog filma na oštećenom mjestu (efekt samoobnavljanja).¹² Također, ukoliko se promijene uvjeti u okolini, pa okolina postane korozivnija, u tom slučaju moguća je pojava lokaliziranih oblika korozije kod pasivnih metala kao što su rupičasta korozija, korozija u pukotini i korozijsko pucanje uz naprezanje. Do ovih oblika korozijskog napada dolazi iz razloga što većina površine metala ili legure ostaje zaštićena pasivnim filmom, međutim, dolazi do brze korozije u onim područjima u kojima je oksidni film nehomogen ili oštećen.¹²

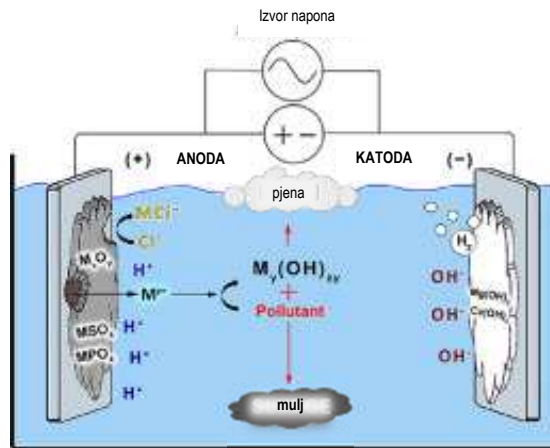
U većini slučajeva, pojava pasiviteta metala i legura je pozitivno svojstvo jer se na taj način smanjuje brzina korozije, međutim, u slučaju ciljanog anodnog otapanja metala, ova pojava je štetna i nastoji se spriječiti. Formirani oksidni sloj na površini elektrode

značajno usporava otapanje metala i prijenos elektrona što je ključno za nastanak i razvoj koagulansa, a samim time i provedbe procesa koagulacije. Nastajanje pasivnog sloja uključuje kemijske reakcije između metalne površine i otopine, zbog kojih se stvara oksidni ili oksihidroksidni sloj:¹



Dugoročno gledano, debljina sloja se povećava, a na posljetku to dovodi do smanjenja učinkovitosti procesa.

Kod elektrokoagulacijskih procesa, pojava pasivacije na metalnoj površini elektrode uzrokuje povećanje potencijala, koji je potreban za otapanje metalnih kationa sa elektroda što dovodi do povećane potrebe za opskrbom sustava sa električnom energijom.



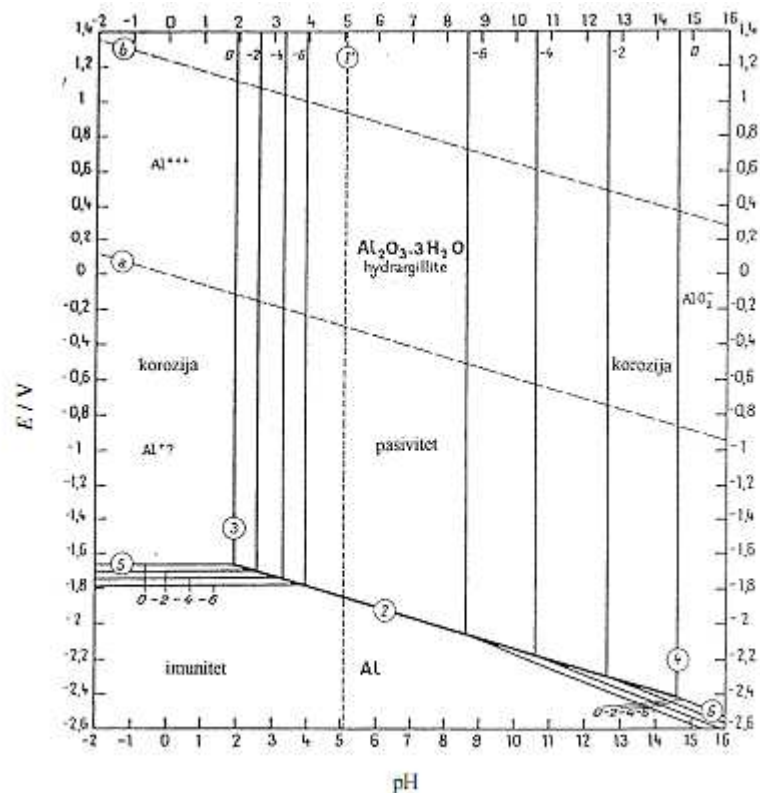
Slika 1.4. Prikaz nastajanja pasivnog sloja na površini elektroda¹³

Primjenom novih materijala i različitih vrsta elektroda, kao i razvojem procesa elektrokoagulacije, smanjuje se učinak pasivacije. Štoviše, postupci kojima možemo spriječiti nastanak pasivacije je dodatak aniona u otopinu tzv. aktivatora (posebno dodatak kloridnih iona Cl^-) kao i redovito mehaničko čišćenje i ispiranje površine elektrode.

1.2.2. Korozija aluminija

Aluminij je stabilan u vodenim otopinama samo ako u njima ima otopljenog kisika, i ukoliko ne sadrže otopljene aktivirajuće anione ili katione plemenitih metala. Od aniona najagresivnije djelovanje imaju halogenidi, koji razaraju oksidni film i tako ubrzavaju koroziju. Već je 1930. godine prihvaćeno da od svih aniona, kloridni ioni imaju najveći afinitet prema prodiranju u prirodni oksidni film uslijed malih dimenzija i velike mobilnosti. Kloridi mogu zamijeniti kisikove atome u rešetci, što dovodi do smanjenja otpornosti oksidnog filma i olakšava difuziju aluminijeva atoma u otopinu.¹⁴ Za razliku od halogenidnih iona koji djeluju kao aktivatori korozije aluminija, anioni kao što su nitrati ili fosfati, ne aktiviraju koroziju. Ukoliko su u otopini prisutni kationi plemenitijih metala, dolazi do njihovog izlučivanja na aluminiju, pri čemu nastaju lokalni galvanški članci koji povećavaju brzinu korozije. Zbog toga aluminij korodira u otopinama koje sadrže sol bakra, olova, srebra i sl.

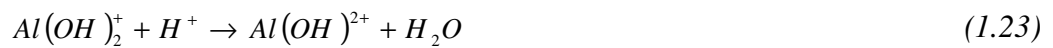
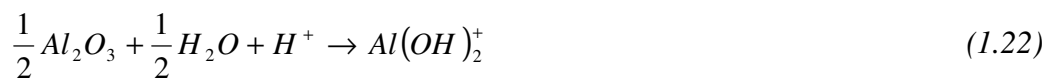
Složeno elektrokemijsko ponašanje aluminija može se prikazivati Pourbaixovim dijagramom (slika 1.5.), koji je dobiven termodinamičkom analizom oksidacijsko redukcijskih ravnoteža u sustavu Al-H₂O.¹⁶



Slika 1.5. Potencijal pH dijagram za sustav aluminij voda pri 25 °C.¹⁶

Iz Pourbaixovog dijagrama mogu se predvidjeti teorijski uvjeti imuniteta, pasivnosti i korozije aluminijske u vodi pri temperaturi 25°C. Može se vidjeti da se aluminij u području pH od 4 do 9 ponaša pasivno, dok pri negativnijim potencijalima može prijeći u stanje imuniteta u kojem je Al termodinamički stabilan, pa nema odvijanja elektrokemijskih reakcija. Pri niskim pH vrijednostima medija, aluminij se otapa kao aluminij(III) ion, pri čemu dolazi do razlaganja vode i izlučivanja vodika, dok u alkalnim otopinama dolazi do razlaganja vode i oslobađanja vodika uz nastajanje aluminatnog iona AlO_2^- .

U području pH od 4 do 9 dolazi do nastajanja oksidnog filma na površini aluminijske i pojave pasiviteta. Topljivost aluminijeva oksida u kiselim otopinama znatno raste uslijed protoniranja oksidnog sloja, što se može prikazati reakcijama:

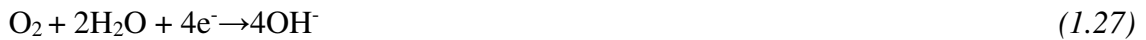


U alkalnim otopinama dolazi do otapanja oksidnog sloja uslijed hidratacije prema slijedećim reakcijama:



Značenje Pourbaixovog dijagrama ograničeno je činjenicom da se ravnoteže u ovom dijagramu odnose na čisti aluminij u kemijski čistoj vodi pri temperaturi 25°C, te da pri njegovom konstruiranju nisu uzeti u obzir brojni čimbenici koji utječu na koroziju aluminijske. Tu se u prvom redu misli na prisutnost različitih iona (kompleksirajućih ili iona koji stvaraju netopljive soli), mikroheterogenost površine i sl.^{12,15}

Uvođenje bakra u aluminijске legure kao glavnog legirajućeg elementa (kod legura aluminijske serije 2000) značajno utječe na otpornost aluminijških legura na koroziju.¹⁷ Bakar je jedan od najplemenitijih legirajućih elemenata koji se koristi u aluminijškim legurama i ponaša se drugačije u usporedbi s aluminijškom matricom (+0,24 V (ZKE) naspram -1,42 V (ZKE) u standardnom redukcijskom potencijalu). Faze koje sadrže bakar na površini imaju tendenciju da budu katodno zaštićene zbog reakcije katodne redukcije prema jednadžbama (jednadžbe 1.27 - 1.29)

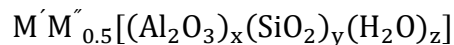


dok se okolna aluminijska matrica anodno otapa prema jednadžbi 1.9. Na ovaj način se može objasniti relativno slaba korozivna otpornost Al-Cu legura serije 2000 kojoj pripada i legura AA2007. Najčešći oblici korozije koji se javljaju kod ovih legura su jamičasta i interkristalna korozija, osobito u otopinama koje sadrže kloridne ione. Kloridi mogu zamijeniti atome kisika u kristalnoj rešetci, što smanjuje otpornost oksidnog filma i olakšava otpuštanje atoma aluminijske matrice koji difuzijom odlaze u otopinu.^{12,15}

1.3. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski materijali, sastavljeni od mikro aluminosilikatnih kristala s karakterističnim kanalima definiranih dimenzija.²

Opća formula zeolita glasi:



gdje M^+ i M^{2+} označuju alkalijske i zemnoalkalijske metale, x i y oksidne varijable, a oznaka z predstavlja broj molekula vode.¹⁸

Struktura zeolita se sastoji od trodimenzionalne mreže $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedra, a povezani su zajedničkim kisikovim atomima u veće, sekundarne jedinice. Povezivanjem tih sekundarnih jedinica nastaju poliedri, a daljnjim povezivanjem poliedara nastaje prostorna struktura zeolita.¹⁹

Svojstva koja zeolitima omogućuju široku primjenu u industriji su: jednaka veličina čestica i oblik pora, selektivna građa zbog kanala, njihova hidrofilna i hidrofobna priroda, visoki stupanj kristalnosti, kapacitet ionske izmjene i dobra katalitička svojstva.²⁰

1.3.1. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su uglavnom vulkanskog podrijetla. Pronalazimo ih u kristaliziranim oblicima unutar metamorfnih ili sedimentnih stijena u obliku zrna manjih dimenzija. Nalazišta prirodnih zeolita su vrlo pristupačna, pa je to jedan od razloga njihove česte primjene.

Primjenu prirodnih zeolita možemo najviše pronaći u poljoprivredi i u zaštiti okoliša gdje se koriste kao ionski izmjenjivači, adsorbensi ili kao molekulska sita. S druge strane, njihova primjena u industriji je ograničena, pošto njihova svojstva strogo ovise o njihovoj kristalnoj strukturi. Najveći je problem što je promjer njihovih kanala nedovoljno velik da bi se na njihovoj površini adsorbirale veće molekule plina i organskih spojeva, a navedeno svojstvo je izrazito važno za industrijsku upotrebu. Također, nalazišta prirodnih zeolita su neobnovljivi resursi, pa smo primorani češće upotrebljavati sintetske zeolite.

1.3.2. Sintetski zeoliti

Zeoliti su minerali prirodnog podrijetla, međutim, danas je poznato više različitih struktura zeolita koji se mogu dobiti sintetskim putem. Treba naglasiti da su sintetski zeoliti alternativa prirodnim, međutim, kod sintetskih zeolita postoji mogućnost prilagođavanja fizikalnih i kemijskih karakteristika. Na taj način se poboljšavaju njihova svojstva, te omogućuje njihova šira primjena. U laboratoriju, sintetski zeoliti se dobivaju sintezom, a postoji nekoliko metoda: hidrotermalna sinteza (korištenje povišenog tlaka i temperature, najčešća primjenjivana metoda), metoda rastaljene soli, metoda fuzije, alkalna aktivacija i sinteza potpomognuta mikrovalovima.¹⁸ Ovisno o vrsti sinteze koja je primjenjena za njihovo dobivanje, postoje različite vrste sintetskih zeolita koji se međusobno razlikuju po strukturi i svojstvima. Reakcija sinteze je moguća samo uz upotrebu odgovarajuće opreme koja zahtijeva korištenje energije, te iz tog razloga cijena proizvoda je veća od tržišne cijene prirodnog zeolita.

Uspoređujući različita istraživanja, uočene su mnoge prednosti sintetskih zeolita u odnosu na prirodne zeolite. Prvenstveno, veća je efikasnost uklanjanja radioaktivnih tvari iz otpadnih voda kod sintetskih zeolita. Strukturno gledano, posjeduju veće veličine pora što im omogućuje, ne samo adsorpciju većih molekula, već i stabilnost. Opće je poznato da su strukture s manjim veličinama pora sklonije deaktivaciji, odnosno potpunom začepjenju pora. Struktura, koja se sastoji od većih pora, međusobno je povezana kanalima, stoga teže dolazi do deaktivacije. Također, imaju veći kapacitet adsorpcije iona teških metala za razliku od prirodnih zeolita.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema elektroda

U ovom radu elektrode korištene za proces elektrokoagulacije izrađene su od legure aluminija oznake AA 2007 čiji je kemijski sastav prikazan u tablici 2.1.

Tablica 2.1 Sastav aluminijske legure

Aluminijska 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

Elektrode su dobivene rezanjem većih komada legure tračnom pilom koja je hladena sredstvom za hlađenje kako bi se spriječilo lokalno pregrijavanje legure prilikom rezanja. Na ovaj način dobiveni su uzorci legure oblika kvadra, pri čemu je električni kontakt ostvaren bušenjem i izradom navoja M3 po sredini od manjih ploha kvadra, te uviđajem M3 navojne šipke izrađene od legure bakra visoke električne vodljivosti. Navojna šipka kao i kontakt između šipke i legure aluminija izolirani su poliakrilatnom masom i elastičnom polimernom cjevčicom (slika 2.1).



Slika 2.1 Izgled pripremljene elektrode od Al-legure

Prije svakog ispitivanja, površine Al-elektroda su obrađene brušenjem s vodobrusnim papirima finoće P240, P400, P600 i P800 metalografskim uređajem za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V, proizvođača Metkon, Turska. Elektrode su nakon mehaničke obrade ultrazvučno odmašćene u etanolu, isprane u deioniziranoj vodi a zatim osušene i izvagane na analitičkoj vagi prije uporabe.

2.2. Analiza otpadne vode

Otpadna voda korištena u ovom radu prikupljena je tijekom kompostiranja biootpada u kućnom komposteru „C-EcoForHome device“ ručne izvedbe uz primjenu anaerobnih mikroorganizama „Compost Help“. Nakon završenog kompostiranja, uzorci su izmiješani, a u dobivenom miješanom uzorku procjedne vode nakon kompostiranja anaerobnim procesom (uz razrijeđenije $R=5$) određeni su pH vrijednost, električna vodljivost, kemijska potrošnja kisika (KPK) i mutnoća prema Standardnim metodama ispitivanja voda i otpadnih voda.²¹ pH vrijednost je određena pH metrom Metler Toledo 7 Multi, električna vodljivost konduktometrom Mettler Toledo, temperatura korištenjem digitalnog termometra Testo 720 opremljenog laboratorijskom sondom za mjerenje temperature oznake Pt100, mutnoća turbidimetrom i kemijska potrošnja kisika bikromatnom metodom.

2.3. Priprema sintetskog zeolita

Sintetski zeolit nabavljen od firme Sigma-Aldrich, pripadao je tipu zeolita NaX sa $r_{Si/Al} = 1.23$. Zeolit je usitnjen i prosijan, a u eksperimentima je korištena granulacija uz dvije veličine čestica NaX: $< 90 \mu\text{m}$ i $160\text{-}600 \mu\text{m}$.

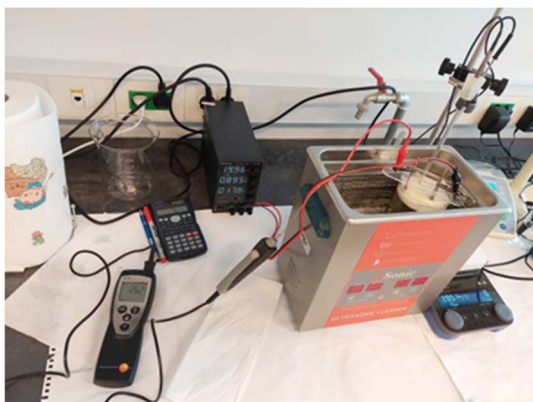
2.4. Provedba obrade otpadne vode hibridnim procesom elektrokoagulacije i sintetskog zeolita

Obrada otpadne vode provedena je primjenom hibridnog procesa elektrokoagulacije uz dodatak sintetskog zeolita (ECZ) u elektrokemijskoj ćeliji, volumena 350 mL, s uronjenim elektrodama (katodom i anodom) izrađenim od legure aluminija AA2007, dodatkom 20 g/L zeolita, bez podešavanja početne pH otopine i bez dodatka elektrolita, uz međusobnu udaljenosti elektroda od 3 cm i brzini miješanja od 100 okr/min. Primijenjene vrijednosti gustoća struja iznosile su $i = 0.009$ i 0.018 A/cm^2 , uz dvije veličine čestica NaX: $< 90 \mu\text{m}$ i $160\text{-}600 \mu\text{m}$. Eksperimenti su označeni s A1, A2, A3 i A4.

ECZ-Al, NaX ($< 90 \mu\text{m}$), $i = 0.009 \text{ A/cm}^2$	A1
ECZ-Al, NaX ($< 90 \mu\text{m}$), $i = 0.018 \text{ A/cm}^2$	A2
ECZ-Al, NaX ($160\text{-}600 \mu\text{m}$), $i = 0.009 \text{ A/cm}^2$	A3
ECZ-Al, NaX ($160\text{-}600 \mu\text{m}$), $i = 0.018 \text{ A/cm}^2$	A4

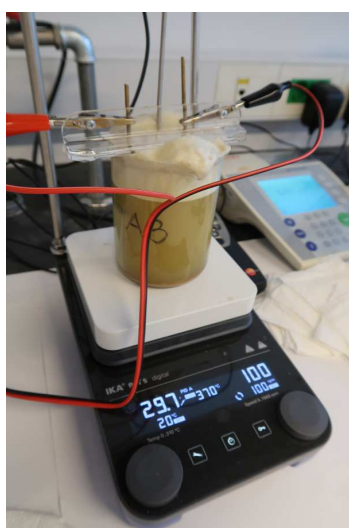
Također, provedeni su eksperimenti bez sintetskog zeolita kao dvostupanjski proces ili „second step“ proces, te proces uz korištenje ultrazvuka. Kod dvostupanjskog procesa elektrokoagulacija se provodila 2 puta po 30 minuta pri istim uvjetima, pri čemu je određena efikasnost uklanjanja nakon završetka prvog stupnja i nakon završetka drugog stupnja. Kod eksperimenta uz korištenje ultrazvuka, elektrokemijska ćelija je uronjena u ultrazvučnu kupelj Asonic Pro, kapaciteta rezervoara 3.2 L, koji je bio ispunjen deioniziranom vodom. Tijekom procesa elektrokoagulacije provodio se ultrazvuk frekvencije 40 kHz. Proces elektrokoagulacije provodio se na isti način kao i kod eksperimenata A1-A4.

EC-Al, $i = 0.018 \text{ A/cm}^2$, 30 min, 1st step	E1a
EC-Al, $i = 0.018 \text{ A/cm}^2$, 30 min, 2nd step	E1b
EC-Al, $i = 0.018 \text{ A/cm}^2$, 30 min	Fuv



Slika 2.2 Provedba elektrokoagulacije uz korištenje ultrazvuka

Tijekom ECZ procesa kontinuirano se mjerila vodljivost, pH i temperatura (nakon 3, 6, 9, 12, 20 i 30 minuta), a na početku i na kraju svakog eksperimenta određivani su KPK, mutnoća i isparni ostatak. Svi parametri su određivani prema Standardnim metodama ispitivanja voda i otpadnih voda.²¹ Slika elektrokoagulacijske ćelije u kojoj se provodila ECZ prikazana je na slici 2.3.



Slika 2.3 Provedba integrirane elektrokoagulacije i sintetskog zeolita

Nakon provedbe ECZ ispitana je brzina taloženja testom taloženja prema Kynch. 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.

Rezultati visine taložnog stupca 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.

2.5. Određivanje mase elektroda

Mase obje elektrode odredile su se vaganjem prije eksperimenta, a nakon svakog eksperimenta su ultrazvučno očišćene u deioniziranoj vodi u trajanju od 10 minuta, osušene u sušioniku a zatim izvagane na analitičkoj vagi. Podaci o masama elektroda prije i nakon postupka prikazani su u tablici 3.10.

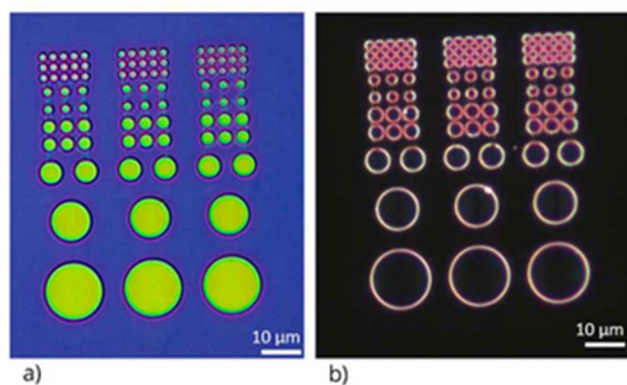
2.6. Ispitivanje površine elektrode svjetlosnim mikroskopom

Kako bi se utvrdilo stanje površine aluminijskih elektroda (anoda i katoda) koje su korištene u ovom radu, nakon provedenih ECZ postupaka, površine elektroda su ispitane svjetlosnim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (Slika 2.4) uz uvećanje od 100 puta.



Slika 2.4 Svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

Navedeni mikroskop je trinokularni mikroskop na kojem je montiran Canon EOS 1300D digitalni fotoaparat s kojim se vrši fotografiranje površine uzoraka. Mikroskop je preko fotoaparata povezan s računalom, te se slika površine projicira na monitoru računala. Osvjetljenje uzorka vrši se odozgo svjetlošću koja prolazi kroz objektiv (mikroskopija svijetlog polja) ili oko objektiva (mikroskopija tamnog polja). Mikroskopija tamnog polja je tehnika u kojoj se prikuplja samo svjetlost raspršena uzorkom. Na ovaj način mikroskopija tamnog polja ističe male strukture koje raspršuju svjetlost (slika 2.5) i može biti vrlo korisna za otkrivanje značajki koje nisu vidljive u mikroskopiji svijetlog polja bez potrebe za modificiranjem uzorka na bilo koji način.



Slika 2.5 Primjer mikrostrukture polimera u mikroskopiji svijetlog polja a) i mikroskopiji tamnog polja b)²⁴

Cilj ovog ispitivanja bio je utvrditi oblik korozijskog napada na elektrode i stupanj njihovog trošenja ECZ procesom. Prije ispitivanja, elektrode su ultrazvučno očišćene u deioniziranoj vodi u trajanju od 10 minuta, kako bi se s njihove površine uklonila sva organska onečišćenja koja su se mogla adsorbirati na površinu tijekom provedbe procesa kao i labavi korozijski produkti, tako da se može snimiti čista površina elektroda i jasno vidjeti korozijska oštećenja površine.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati karakterizacije uzorka procjedne vode od procesa kompostiranja biootpada

U tablici 3.1 prikazani su rezultati početnog uzorka procjedne vode od procesa kompostiranja biootpada.

Tablica 3.1 Karakteristike početnog uzorka, dobivenog procesom kompostiranja biootpada

Karakteristike	Vrijednosti
pH	4.03
temperatura	22.8°C
električna vodljivost	3.54 mS/cm
KPK	10427.600 mgO ₂ /L
mutnoća	397 NTU
ukupni isparni ostatak	10.33 g/L

Na temelju tablice 3.1, uspoređeni su u tablici 3.2 dobiveni rezultati početnog uzorka sa graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u otpadnim vodama.²⁴

Tablica 3.2 Granične vrijednosti emisije onečišćujućih tvari u otpadnim vodama uspoređene sa vrijednostima početnog uzorka

Karakteristike	Uzorak	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
pH	4.03	6.5 – 9	6.5–9.5
temperatura	22.8°C	30°C	40°C
električna vodljivost	3.54 mS/cm		
KPK	10427.600 mgO ₂ /L	125 mgO ₂ /L	700 mgO ₂ /L
mutnoća	397 NTU		
ukupni isparni ostatak	10.33 g/L		

3.2. Rezultati praćenja učinkovitosti ECZ

3.2.1. Rezultati pH

Dobiveni rezultati pH vrijednosti tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije sa dodatkom sintetskog zeolita različitih veličina čestica, korištenjem Al elektrode i primjenom različitih gustoća struje, prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3 Rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom eksperimenta sa aluminijskom elektrodom, uz promjene veličina čestica zeolita i gustoće struje

Oznaka i karakteristike eksperimenta		pH tijekom vremena (izraženo u minutama)							
		0 (nakon dodatka zeolita)	2	5	10	15	20	25	30
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	4.03	5.25	5.46	5.76	6.05	6.34	6.55	6.76
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	4.03	5.31	5.55	5.91	6.22	6.46	6.74	7.14
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	4.03	4.29	4.43	4.58	4.75	5.02	5.38	5.76
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	4.03	4.16	4.28	4.53	4.96	5.30	5.53	5.83

3.2.2. Rezultati električne vodljivosti

Dobiveni rezultati električne vodljivosti (izraženo u mS/cm) tijekom provedbe eksperimenta elektrokoagulacije sa dodatkom sintetskog zeolita različitih veličina čestica, korištenjem Al elektrode i primjenom različitih gustoća struje prikazano je u tablici 3.4.

Tablica 3.4 Rezultati određivanja električne vodljivosti (izraženo u mS/cm) tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije dodatkom zeolita zadanih veličina čestica i primjenom različitih gustoća struje, uz upotrebu Al elektroda

Oznaka i karakteristike eksperimenta		Električna vodljivost tijekom vremena (izraženo mS/cm)							
		0 (prije i nakon dodatka zeolita)	2	5	10	15	20	25	30
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	3.54 3.54	4.49	4.45	4.47	4.41	4.35	4.2	4.4
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	3.54 4.38	4.44	4.38	4.33	4.36	4.36	4.38	4.32
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	3.54 3.43	3.73	3.79	3.78	3.68	3.38	3.78	3.89
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	3.54 3.54	3.47	3.65	3.53	3.36	3.42	3.48	3.52

3.2.3. Rezultati temperature

Dobiveni rezultati za temperaturu izraženu u $^{\circ}\text{C}$, koja se mjerila tijekom procesa, prikazani su tablicom 3.5.

Tablica 3.5 Promjena temperature tijekom procesa ECZ-a izražena u $^{\circ}\text{C}$

Oznaka i karakteristike eksperimenta		Temperatura tijekom vremena (izražena u $^{\circ}\text{C}$)							
		0	2	5	10	15	20	25	30
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	23.2	23.8	24.9	25.5	26.8	27.6	28.3	28.9
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	22.8	24.3	25.6	27.8	29.6	31.2	32.8	34.1
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	22.8	23.3	24.2	25.6	26.8	27.9	28.9	29.6
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	23.5	24.9	27.4	31.2	34.7	37.4	39.5	41.6

3.2.4. Rezultati KPK

Rezultati određivanja kemijske potrošnje kisika uzorka procjedne vode početnog uzorka, a potom nakon provedbe procesa elektrokoagulacije, prve 4 serije sa dodatkom sintetskog zeolita, a potom zadnje 3 serije bez dodatka zeolita primjenjujući „second step“ proces i elektrokoagulaciju u kombinaciji sa ultrazvukom, prikazani su u tablici 3.6.

Tablica 3.6 Rezultati KPK početnog uzorka, te nakon provedbe svakog pojedinog eksperimenata

Oznake uzorka		Početna vrijednost KPK u mg O ₂ /L	Konačna vrijednost KPK u mg O ₂ /L	Razlika između početne i konačne vrijednosti KPK u mg O ₂ /L	Efikasnost uklanjanja KPK u %
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), i=0.009 A/cm ²	10427.600	8596.800	1830.800	17.56
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), i=0.018 A/cm ²	10427.600	7004.800	3422.800	32.82
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), i=0.009 A/cm ²	10427.600	7164.000	3263.600	31.30
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), i=0.018 A/cm ²	10427.600	5014.800	5412.800	51.91
E1a	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, 1st step	10427.600	8915.200	1512.400	14.50
E1b	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, 2nd step	10427.600	5253.600	5174.000	49.62
Fuv	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, Fuv	10427.600	8596.800	1751.200	17.56

3.2.5. Rezultati mutnoće

Rezultati određivanja mutnoće uzoraka tijekom provedbe eksperimenata prikazani su tablicom 3.7.

Tablica 3.7 Rezultati mutnoće uzoraka tijekom eksperimenata

Oznake uzorka		Mutnoća početnog uzorka u NTU	Mutnoća nakon ECZ u NTU	Količina uklonjene mutnoće u NTU	Efikasnost uklanjanja mutnoće u %
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 µm), i=0.009 A/cm ²	397	48.1	348.90	87.88
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 µm), i=0.018 A/cm ²	397	118	279.00	70.28
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 µm), i=0.009 A/cm ²	397	43.9	353.10	88.94
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 µm), i=0.018 A/cm ²	397	11.9	385.10	97.00
E1a	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, 1st step	397	25.9	371.10	93.48
E1b	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, 2nd step	397	2.71	394.29	99.32
Fuv	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, Fuv	397	22.6	374.40	94.31

3.3. Rezultati karakterističnih parametara kakvoće vode (ukupni isparni ostatak i visine taloženog stupca)

3.3.1. Rezultati ukupnog isparnog ostatka

Dobiveni rezultati ukupnog isparnog ostatka početnog uzorka i uzoraka nakon integriranog procesa ECZ, prikazani su tablicom 3.8.

Tablica 3.8 Rezultati određivanja ukupnog isparnog ostatka prvo za početni uzorak, a potom za uzorke nakon provedenog procesa ECZ

Oznake uzorka		Masa prazne posudice	Masa nakon sušenja sa 10 mL uzorka	TS, g/L
Početni uzorak		78.695	78.7983	10.33
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.009$ A/cm ²	76.393	76.5075	11.45
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.018$ A/cm ²	74.5728	74.6927	11.99
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.009$ A/cm ²	68.0986	68.2089	11.03
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.018$ A/cm ²	105.5054	105.6073	10.19
E1a	EC-Al, $i=0.018$ A/cm ² , 30 min, 1st step	68.0995	68.2136	11.41
E1b	EC-Al, $i=0.018$ A/cm ² , 30 min, 2nd step	76.3943	76.4933	9.9
Fuv	EC-Al, $i=0.018$ A/cm ² , 30 min, Fuv	78.6958	78.8121	11.63

3.3.2. Rezultati visine taložnog stupca

Rezultati izmjerene visine taložnog stupca, izraženo u cm, za uzorke nakon provedenog procesa elektrokoagulacije su prikazani u tablici 3.9.

Tablica 3.9 Rezultati izmjerene visine taložnog stupca uzoraka, izraženo u cm, nakon provedenog procesa ECZ

Oznake uzorka		Visina taložnog stupca tijekom vremena (izraženo u minutama)						
		0	2	5	10	15	20	30
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), i=0.009 A/cm ²	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), i=0.018 A/cm ²	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), i=0.009 A/cm ²	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), i=0.018 A/cm ²	16.1	/	/	12.8	13.4	/	13.6
E1a	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, 1st step	16.95	16.95	16.95	16.95	16.95	16.95	16.95
E1b	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, 2nd step	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
Fuv	EC-Al, i=0.018 A/cm ² , 30 min, Fuv	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1

3.4. Rezultati promjena na elektrodama

3.4.1. Promjena masa elektroda

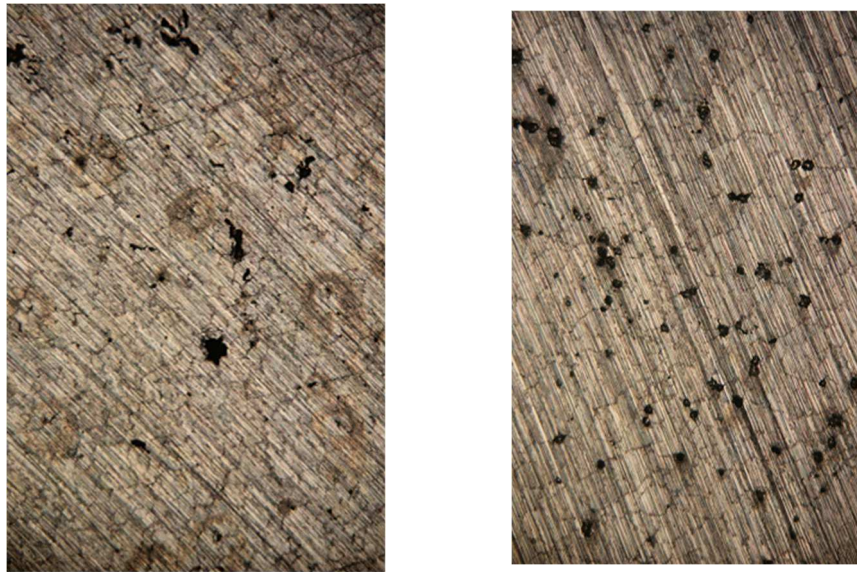
Mase aluminijskih elektroda (izvagane u gramima) prije i nakon provedbe procesa elektrokoagulacije, sa dodatkom sintetskog zeolita kod prve 4 serije, a potom zadnje 3 serije bez dodatka zeolita, gdje se primijenio „second step“ procesa i kombinaciju elektrokoagulacije sa ultrazvukom, prikazane su tablicom 3.10.

Tablica 3.10 Rezultati izvaganih masa elektroda (u gramima) prije i nakon provedbe procesa elektrokoagulacije

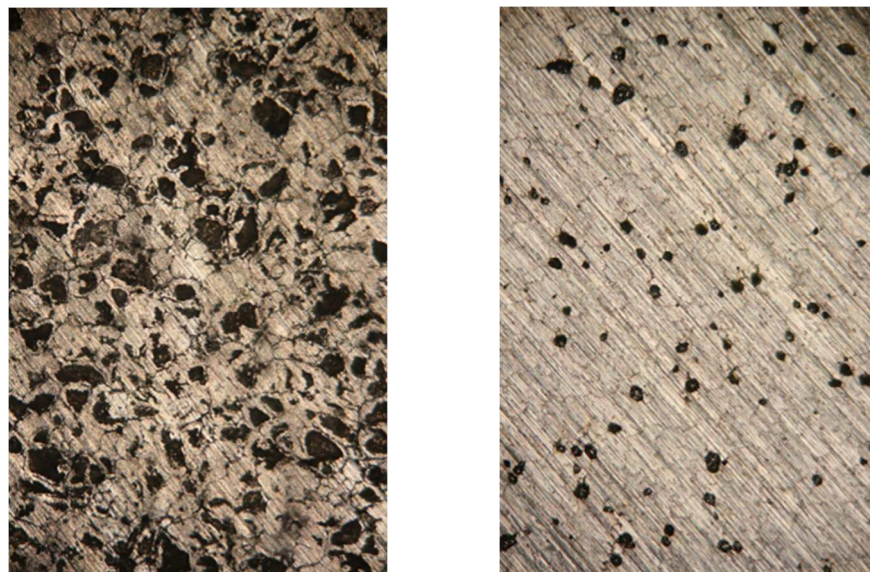
Oznaka uzorka		Anoda			Katoda			Anoda +katoda
		Masa prije	Masa nakon	Razlika	Masa prije	Masa nakon	Razlika	
A1	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	60.3165	60.2205	0.096	53.4304	53.4013	0.0291	0.1251
A2	ECZ-Al, NaX (< 90 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	47.1778	47.0353	0.1425	45.3408	45.3347	0.0061	0.1486
A3	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.009 \text{ A/cm}^2$	46.0481	45.9566	0.0915	46.9729	46.9729	0.0226	0.1141
A4	ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$	59.3347	59.1499	0.1848	52.3218	52.3108	0.011	0.1958
E1a	EC-Al, $i=0.018 \text{ A/cm}^2$, 30 min, 1st step	45.0668	44.9283	0.1385	43.5731	43.5677	0.0054	0.1439
E1b	EC-Al, $i=0.018 \text{ A/cm}^2$, 30 min, 2nd step	44.1619	44.0318	0.1301	45.4416	45.4147	0.0269	0.157
Fuv	EC-Al, $i=0.018 \text{ A/cm}^2$, 30 min, Fuv	57.2538	57.0654	0.1884	50.7516	50.726	0.0256	0.214

3.4.2. Rezultati ispitivanja površine elektroda svjetlosnim mikroskopom

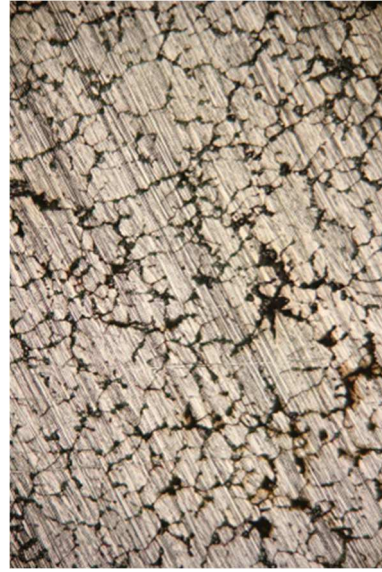
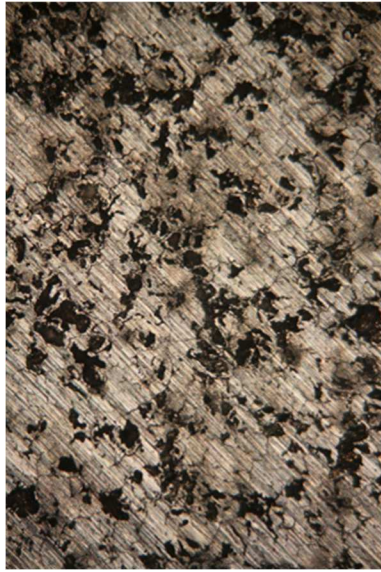
Nakon provedenog postupka elektroremedijacije, elektrode su isprane s deioniziranom vodom, a zatim uronjene u deioniziranu vodu i ultrazvučno tretirane 10 minuta. Cilj ovog postupka obrade je bio ukloniti sve zaostale adsorbirane organske tvari na površini elektrode koje su zaostale nakon ispiranja, kao i ukloniti labave korozijske produkte s površine elektroda. Nakon sušenja površina elektroda je snimljena pod svjetlosnim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 3.1. – 3.4.



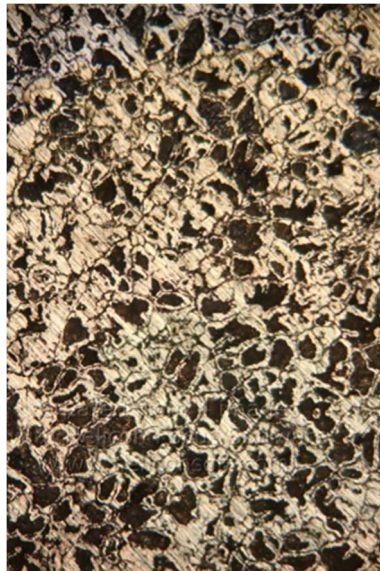
Slika 3.1. Stanje površine elektroda anode a) i katode b) nakon provedbe procesa A1



Slika 3.2. Stanje površine elektroda anode a) i katode b) nakon provedbe procesa A2



Slika 3.3. Stanje površine elektroda anode a) i katode b) nakon provedbe procesa A3



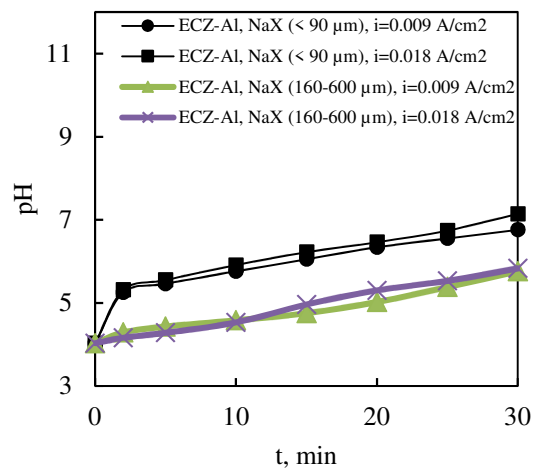
Slika 3.4. Stanje površine elektroda anode a) i katode b) nakon provedbe procesa E1

4. *RASPRAVA*

4.1. Analiza učinkovitosti obrade ECZ

4.1.1. Analiza pH vrijednosti

Rezultati pH vrijednosti, praćeni tijekom odvijanja procesa elektrokoagulacije sa dodatkom sintetskog zeolita razlićitih velićina ćestica i primjenom razlićitih gustoća struje, prikazani su tablicom 3.3 i grafićkim prikazom promjene pH vrijednosti u vremenu t na slici 4.1.



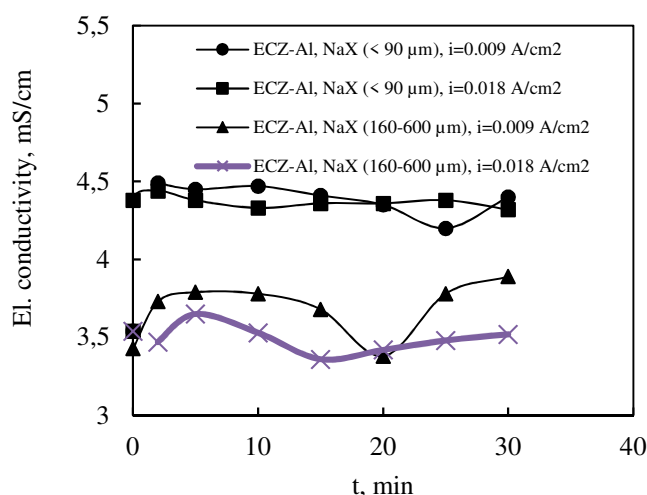
Slika 4.1. Promjena pH vrijednosti tijekom trajanja procesa elektrokoagulacije sa zeolitom razlićitih velićina ćestica, primjena razlićite gustoće struje i korištenje Al elektroda

Promatrajući dobivene numerićke vrijednosti pH prikazanih u tablici 3.3, kao i grafićki prikaz promjene pH vrijednosti u vremenu t, uoćava se znaćajnji porast pH vrijednosti unutar prvih 5 minuta trajanja procesa kod ćestica manjih od 90 μm, dok je kod većih ćestica porast pH jednolik za cijelo vrijeme trajanja procesa. Dakle, vidljiv je utjecaj velićine ćestica na promjenu pH otopine, te u prisustvu manjih dimenzija ćestica zeolita pH vrijednosti otopine su viće tijekom cijelog vremena odvijanja procesa. Također je vidljivo da primjena veće gustoće struje dovodi i do nešto većeg povećanja pH otopine, međutim, ova razlika je manja u odnosu na razliku koja je postignuta provođenjem eksperimenta s razlićitim dimenzijama ćestica zeolita. Promjena pH vrijednosti otopine posljedica je odvijanja elektrokemijskih i kemijskih reakcija. Naime, tijekom odvijanja procesa dolazi do otapanja anode i redukcije vode na katodi uz nastajanje plinovitog vodika prema reakciji 1.10., pri ćemu nastaju OH⁻ ioni, koji povisuju pH otopine. Pregledom dostupne literature, utvrćeni su i drugi mehanizmi koji mogu objasniti porast pH tijekom ovog procesa. Mogući uzrok promjene pH vrijednosti je izmjena aniona,

točnije istiskivanje otopljenog karbonata u obliku mjehurića CO₂ kao i izravna reakcija između aluminijskih kationa nastalih otapanjem anode s organskim molekulama.^{4,22,25,26} Međutim, konačna vrijednost pH otopine približava se pH = 7 (samo u jednom eksperimentu postignuta je vrijednost 7.14), iako bi teorijski, nakon provedenog procesa elektrokoagulacije, otopina trebala imati višu pH vrijednost (minimalno 8), odnosno prijeći iz kisele u lužnatu sredinu. Razlog nižoj pH vrijednosti se može pripisati kompleksnom sastavu otopine, koja djeluje poput pufera. Ta tvrdnja se dokazala dodavanjem velike količine natrijeve lužine u početnu otopinu prije odvijanja „second step“ procesa (E1a i E1b). Htjela se postići viša početna vrijednost pH, zbog čega bi potencijalno proces bio učinkovitiji sa većim postotkom uklanjanja, što je i postignuto.

4.1.2. Analiza električne vodljivosti

Promijene vrijednosti električne vodljivosti otopine (izražene u mS/cm), praćene tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije sa dodatkom sintetskog zeolita različitih veličina čestica i primjenom različitih gustoća struje, prikazane su u tablici 3.4, te grafički na slici 4.2.



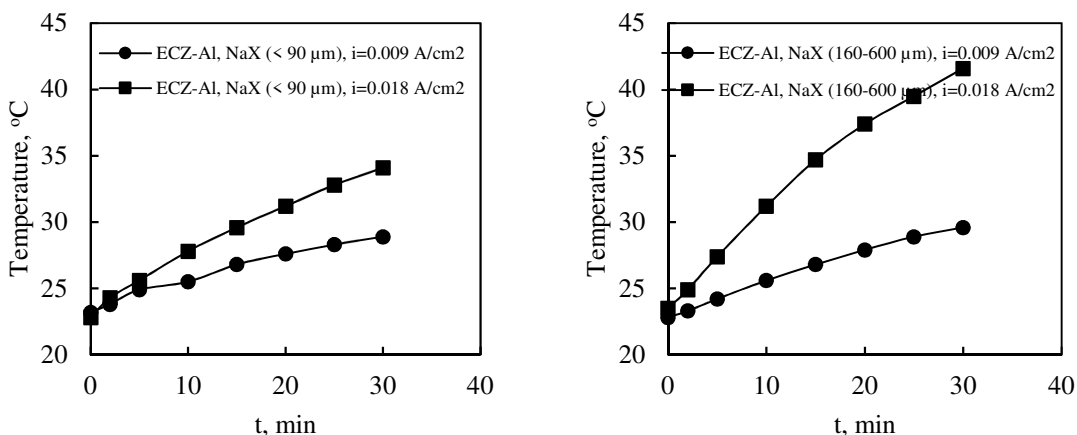
Slika 4.2. Promjena električne vodljivosti, izražena u mS/cm, tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije sa različitim veličinama čestica sintetskog zeolita, primjenom različitih gustoća struje i korištenjem Al elektroda

Promatrajući eksperimentalne podatke, uočava se nešto veća vodljivost otopine kod eksperimenata u kojima je korišten zeolit manjih dimenzija, dok je manja vodljivost zabilježena u otopinama u kojima je prisutan zeolit s većim dimenzijama čestica. Nadalje, vidljivo je da nema značajnijih promjena električne vodljivosti tokom vremena, tj.

električna vodljivost tijekom procesa oscilira oko početne vrijednosti. Važno je za napomenuti da je visoka vodljivost otopine prednost, budući da je time električni otpor otopine manji, a samim time i potrošnja električne energije.

4.1.3. Analiza temperature

Rezultate promjene temperature u °C tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije sa dodatkom sintetskog zeolita različitih veličina čestica i primjenom različitih gustoća struje, prikazani su tablicom 3.5 i grafičkim prikazom promjene temperature u vremenu t na slici 4.3.

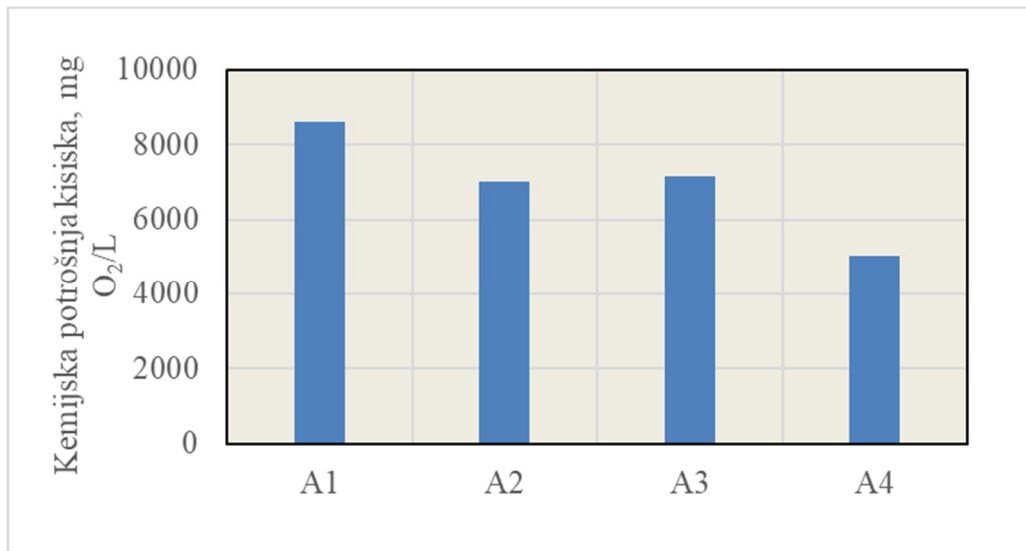


Slika 4.3 Promjena temperature tijekom vremena t u minutama

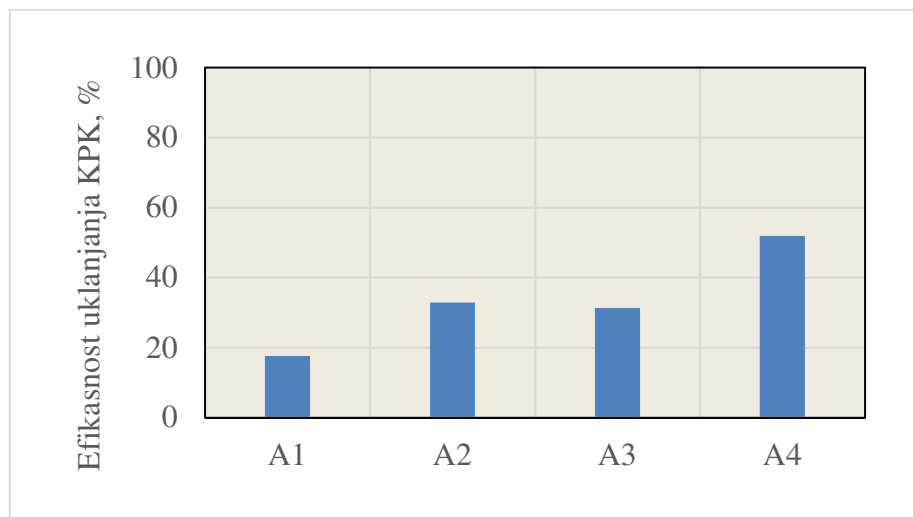
Temperatura utječe na brzinu elektrokemijskih reakcija i formiranje flokula, topljivost metalnih hidroksida, vodljivost otopine tijekom elektrokoagulacijskog procesa.²⁷ Iz dobivenih rezultata uočava se kontinuirani rast temperature tijekom procesa elektrokoagulacije. Vidljivo je da je porast temperature veći kod procesa koji se provodi pri većim gustoćama struje što je u skladu i s literaturnim podacima.^{27,28} Najveći porast je zabilježen tijekom eksperimenta A4 gdje temperatura doseže vrijednost od 41.6°C, a zabilježen je i najveći postotak efikasnosti uklanjanja KPK, koji iznosi 51.91%, te uz E1b najveći postotak uklanjanja mutnoće od 97%. Temperatura je parametar o kojem se treba voditi računa, kako previsoka temperatura obrađene vode ne bi uzrokovala termičko zagađenje.

4.1.4. Analiza vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK)

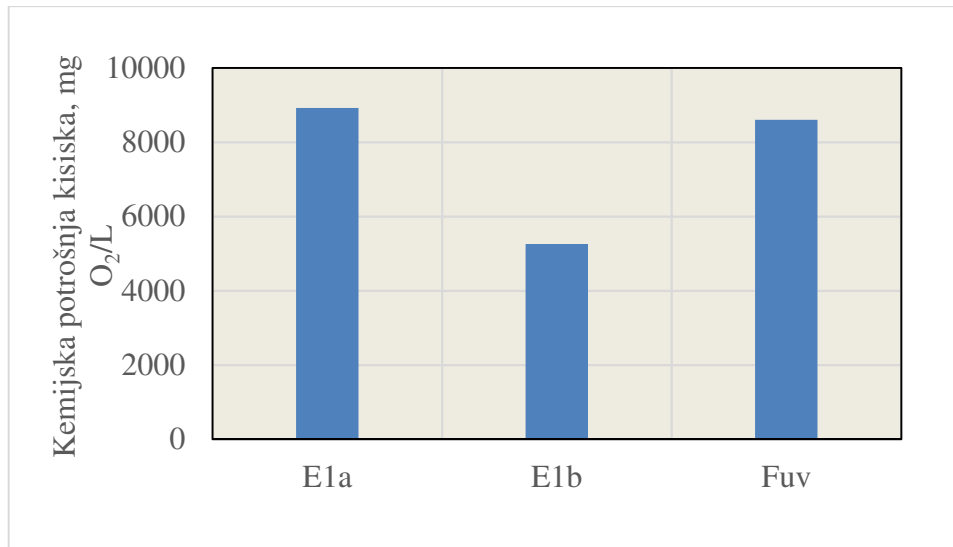
Rezultate vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) za svaki pojedini eksperiment, sa dodatkom zeolita (prve 4 serije), a potom bez dodatka zeolita (zadnje 3 serije) u kojima je primijenjen „second step“ proces i kombinacija elektrokoagulacije sa ultrazvukom, prikazani su tablicom 3.6 i grafički na slikama 4.4 - 4.7.



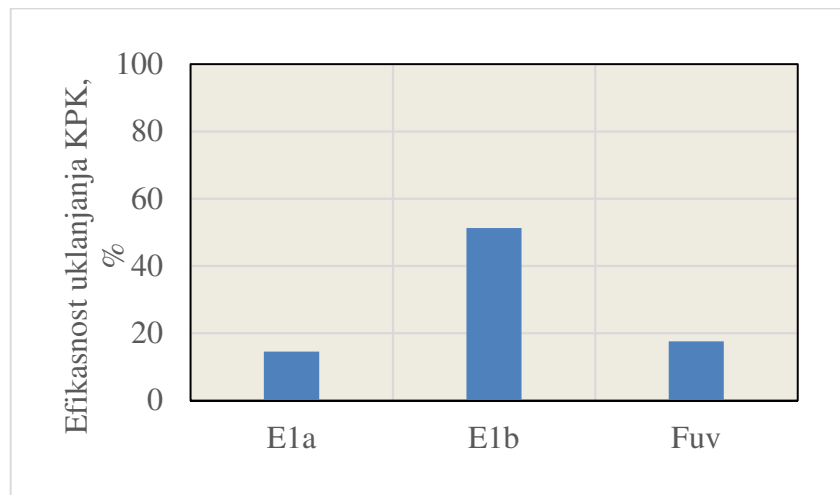
Slika 4.4 Grafički prikaz rezultata KPK za eksperimente; A1, A2, A3 i A4



Slika 4.5 Grafički prikaz rezultata efikasnosti uklanjanja KPK za eksperimente: A1, A2, A3 i A4



Slika 4.6 Grafički prikaz rezultata KPK za eksperimente: E1a, E1b i Fuv



Slika 4.7 Grafički prikaz rezultata efikasnosti uklanjanja KPK za eksperimente: E1a, E1b i Fuv

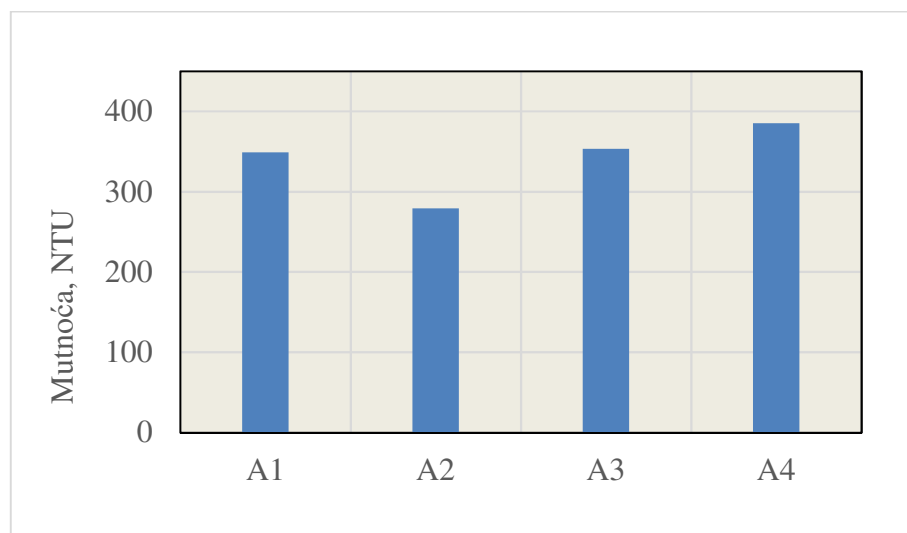
KPK je jedan od glavnih parametara, koji daje podatak o učinkovitosti procesa. Rezultat KPK vrijednosti zabilježen je u početnim i konačnim uzorcima. Na temelju podataka uočava se da vrijednosti KPK koje su iznad dopuštenih graničnih vrijednosti emisije otpadnih voda, pa se iz tog razloga uzorak mora podvrgnuti daljnjim obradama i ne smije se ispuštati u prirodne recipijente. Uvidom u rezultate vidimo da se u eksperimentima uklonilo preko 1000 mgO₂/L što je količinski puno, međutim, sam početni uzorak sadržava preko 10000 mgO₂/L nečistoća, pa zbog toga se ne može očekivati visoki postotak uklanjanja. Stoga, proveden je proces elektrokoagulacije bez dodatka zeolita koji se provodi u dva koraka radi postizanja bolje učinkovitosti obrade.

Iz tablice 3.6 i prikazanih dijagrama vidljivo je da je bolja efikasnost uklanjanja dobivena pri većim gustoćama struje kao i kod sustava koji su se provodili uz dodatak zeolita većih dimenzija. Provedbom dvostupanjskog procesa bez dodatka zeolita dobiveni su nešto niži postotci uklanjanja u 1. stupnju, u odnosu na eksperimente elektrokoagulacije u prisustvu zeolita. Međutim, postotak uklanjanja u drugom stupnju procesa približio se postotku uklanjanja eksperimenta A4 (s većim česticama zeolita), što ukazuje na pozitivan efekt provođenja postupka elektrokoagulacije u dva stupnja.

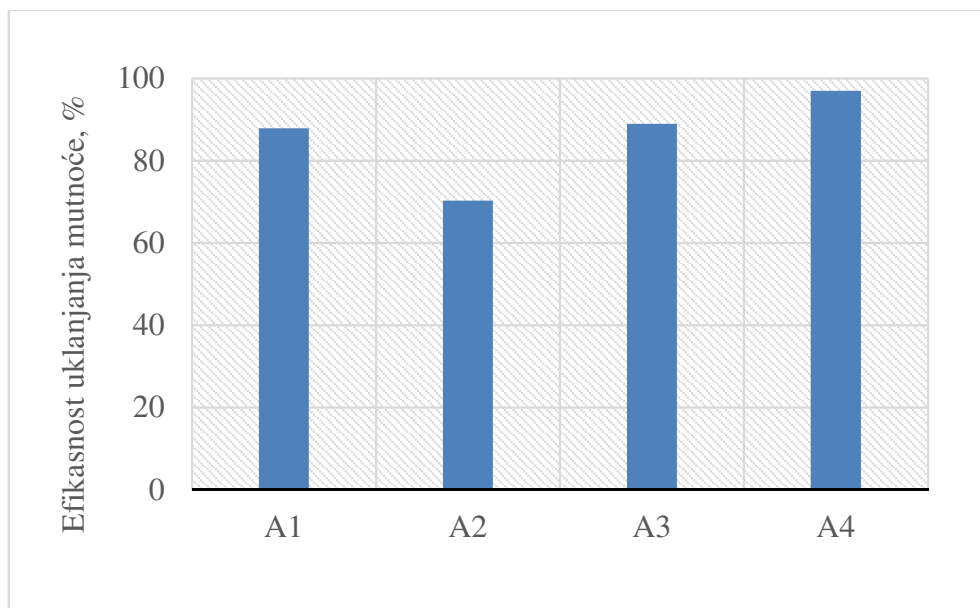
Zaključno, visoka gustoća struje dovodi do intenzivnijeg odvijanja elektrokemijskih reakcija (otapanja anode i stvaranja mjehurića plina na katodi) uslijed čega dolazi do stvaranja veće količine pjene, dakle pozitivno djeluje na mehanizam flokulacije. Također, veća veličina čestica zeolita značajno doprinosi uklanjanju nečistoća u obradi procjedne otpadne vode.

4.1.5. Analiza rezultata mutnoće

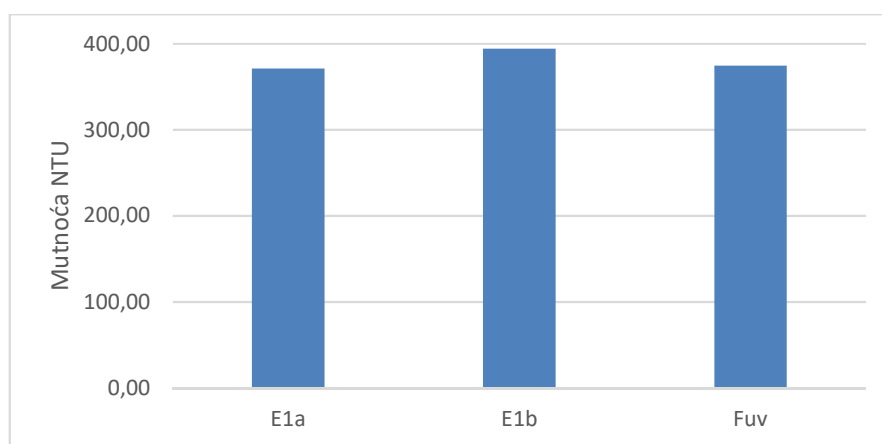
Rezultati mjerenja mutnoće procjedne vode, prije i nakon provedenog procesa elektrokoagulacije, sa dodatkom sintetskog zeolita u prve 4 serije, i bez dodatka zeolita u zadnje 3 serije, u kojima je primijenjen proces u dva koraka i proces sa kombinacijom elektrokoagulacije i ultrazvuka, prikazani su tablicom 3.7 i grafički na slikama 4.8 - 4.11.



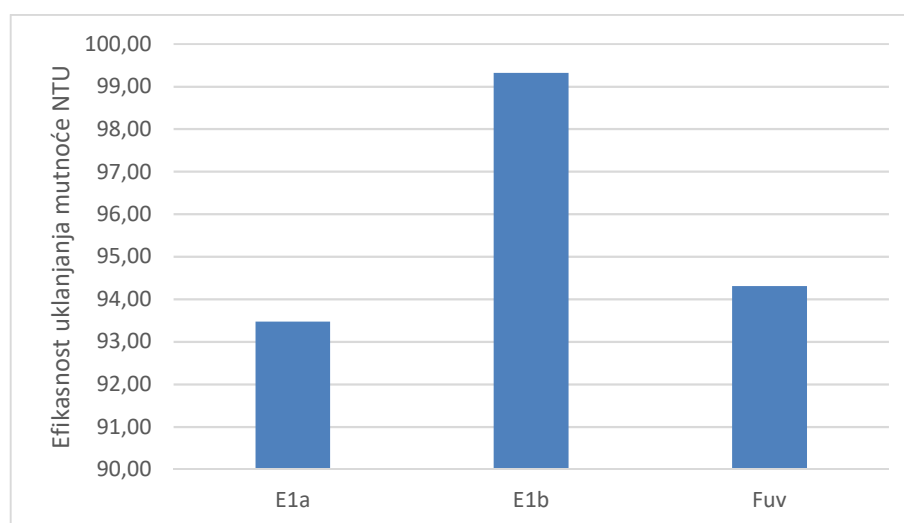
Slika 4.8 Grafički prikaz rezultata mutnoće, izražena u NTU, za eksperimente A1, A2, A3 i A4



Slika 4.9 Grafički prikaz rezultata efikasnosti uklanjanja mutnoće u %, za eksperimente A1, A2, A3 i A4



Slika 4.10 Grafički prikaz rezultata mutnoće, izražena u NTU, za eksperimente E1a, E1b i Fuv



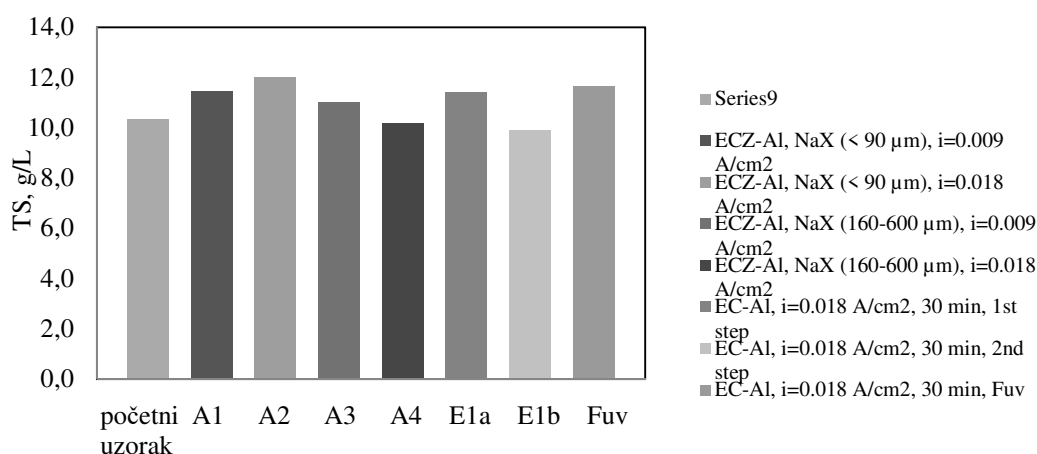
Slika 4.11 Grafički prikaz rezultata efikasnosti uklanjanja mutnoće u % za eksperimente E1a, E1b i Fuv

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da primijenjenim načinima obrade dolazi do visokih postotaka uklanjanja mutnoće u svim eksperimentima. Također je vidljivo da veličina čestica zeolita ima utjecaj na efikasnost uklanjanja mutnoće. Veći postotak uklanjanja postignut je u eksperimentima s većim dimenzijama čestica zeolita. Najveći postotak uklanjanja mutnoće zabilježen je primjenom dvostupanjskog procesa elektrokoagulacije, gdje je nakon drugog stupnja dobivena bistra otopina (99.32% uklanjanje mutnoće). Primjena ultrazvuka također dovodi do vrlo visokih postotaka uklanjanja mutnoće (94.31%). Najmanji postotci uklanjanja mutnoće postignuti su u kombiniranom postupku pročišćavanja s najmanjim dimenzijama čestica zeolita.

4.2. Analiza rezultata karakterističnih parametara kakvoće vode (ukupni isparni ostatak i visina taloženog stupca)

4.2.1. Analiza rezultata ukupnog isparnog ostatka

Rezultati ukupnog isparnog ostatka tijekom procesa elektrokoagulacije, sa dodatkom sintetskog zeolita u prve 4 serije, i bez dodatka zeolita u zadnje 3 serije, u kojima je primijenjen proces sa dva koraka i proces sa kombinacijom elektrokoagulacije i ultrazvuka, prikazani su tablicom 3.8 i grafički na slici 4.12.



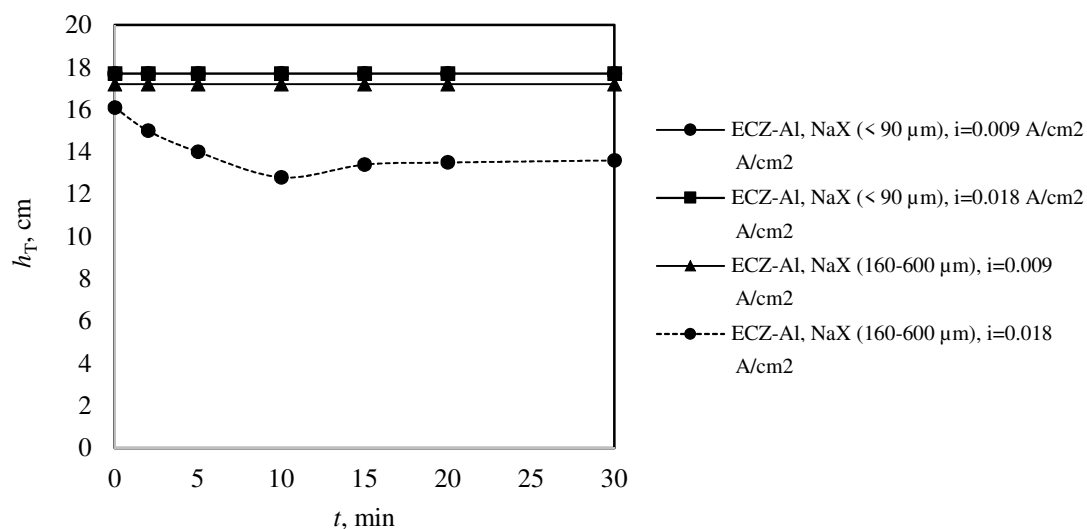
Slika 4.12 Grafički prikaz rezultata ukupnog isparnog ostatka za početni uzorak i uzorke nakon provedenog procesa elektrokoagulacije

Vrijednosti isparnog ostatka kretale su se od najniže 9.9, pa do najviše 11.99 g/L.

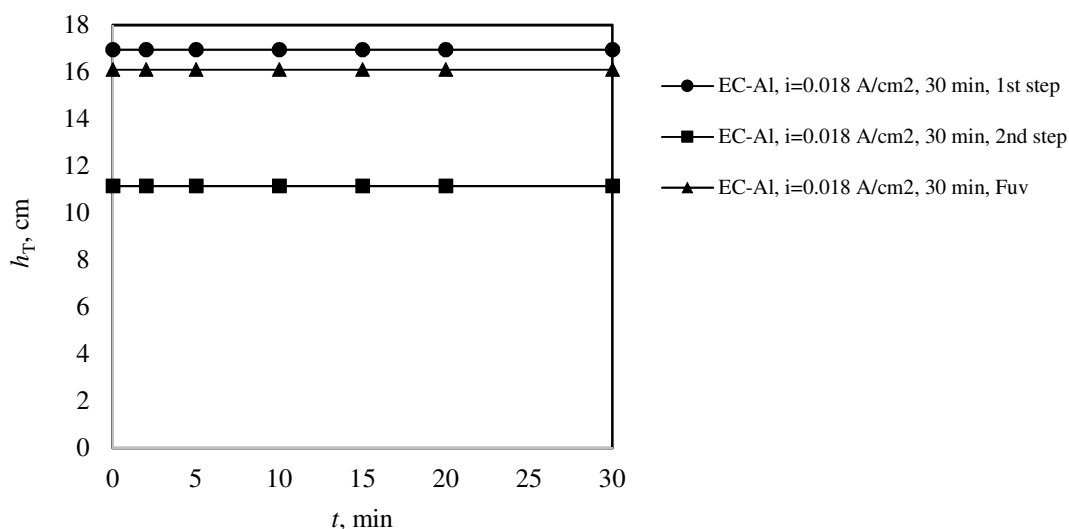
Najniža vrijednost ukupnog isparnog ostatka dobivena je u dvostupanjskom procesu nakon provedbe drugog stupnja procesa. Uspoređujući dobivene vrijednosti sa ostalim eksperimentima, dobivena je niska vrijednost ukupnog isparnog ostatka i kod eksperimenta A4.

4.2.2. Analiza rezultata visine taložnog stupca

Rezultati visine taložnog stupca izmjenjenog tijekom procesa elektrokoagulacije, sa dodatkom sintetskog zeolita u prve 4 serije, i bez dodatka zeolita u zadnje 3 serije, u kojima je primijenjen proces sa dva koraka i proces sa kombinacijom elektrokoagulacije i ultrazvuka, prikazani su tablicom 3.9 i grafički na slikama 4.13 i 4.14.



Slika 4.13 Grafički prikaz brzine taloženja za eksperiment A1-A4



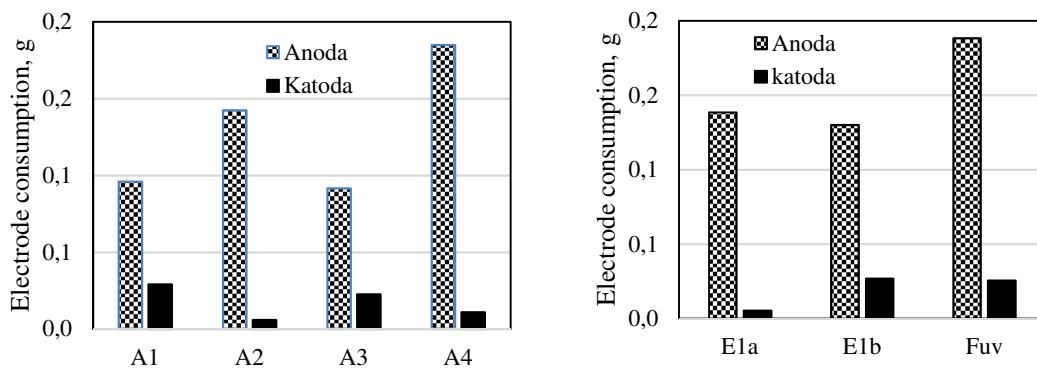
Slika 4.14 Grafički prikaz brzine taloženja za dvostupanjski proces i proces elektrokoagualacije uz djelovanje ultrazvuka

Vidljivo je da u seriji eksperimenta A1-A3 nije došlo do taloženja čestica, točnije, visina je ostala nepromijenjena kroz 30 minuta provođenja eksperimenta. U eksperimentu A4 primijećeno je taloženje u manjoj mjeri (visina stupca se smanjila u odnosu na početnu vrijednost). Primjena dvostupanjskog procesa nije dovela do poboljšanja taloženja, već je situacija bila identična kao i u eksperimentima A1-A3. Jednako tako elektrokoagualacijski proces potpomognut ultrazvukom nije pokazao nikakva poboljšanja u pogledu taloženja.

4.3. Analiza potrošnje elektroda

Potrošnju elektroda tijekom eksperimenta smo odredili vaganjem anode i katode prije i nakon provedenog procesa elektrokoagualacije, izračunata je razlika, a potom je zbrojena razlika anode i katode, čime smo dobili ukupnu potrošnju elektroda tijekom eksperimenta, a rezultati su prikazani tablično i grafički.

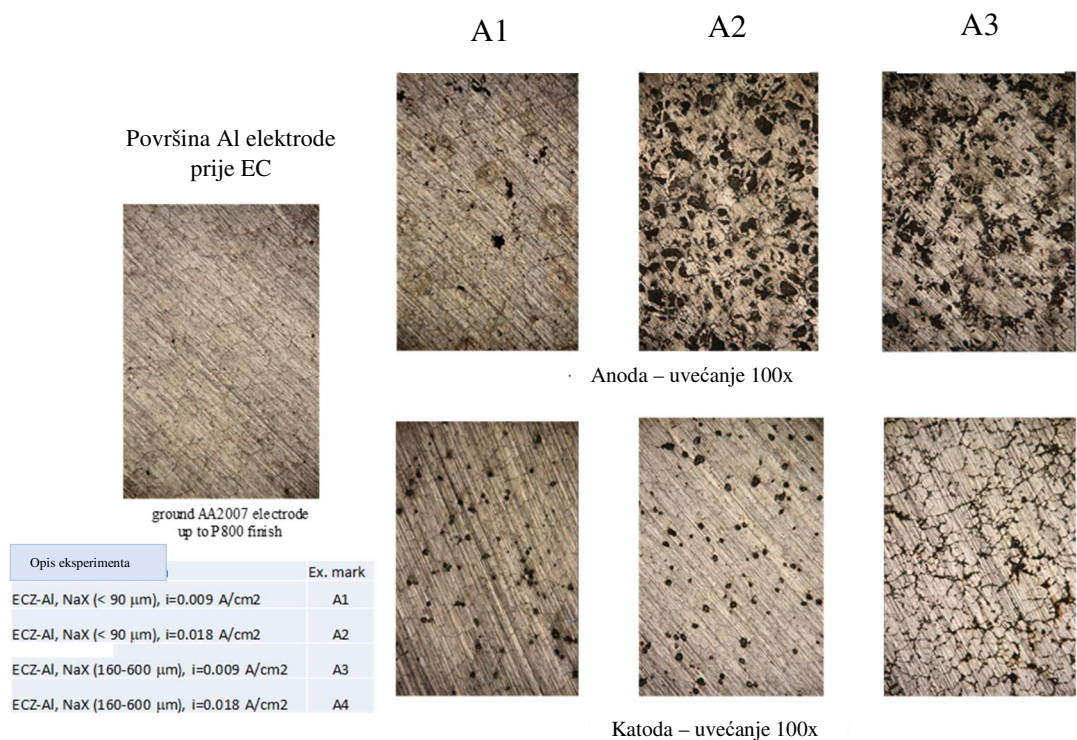
Na temelju rezultata možemo uočiti da su se elektrode najviše potrošile u eksperimentima A4 (ECZ-Al, NaX (160-600 μm), $i=0.018 \text{ A/cm}^2$) i u eksperimentu sa kombinacijom elektrokoagualacije i ultrazvuka (EC-Al, $i=0.018 \text{ A/cm}^2$, 30 min). Općenito, potrošnja aluminijskih elektroda se može objasniti kao posljedica kemijskog otapanja aluminija, što je značajnije u visoko alkalnim uvjetima.



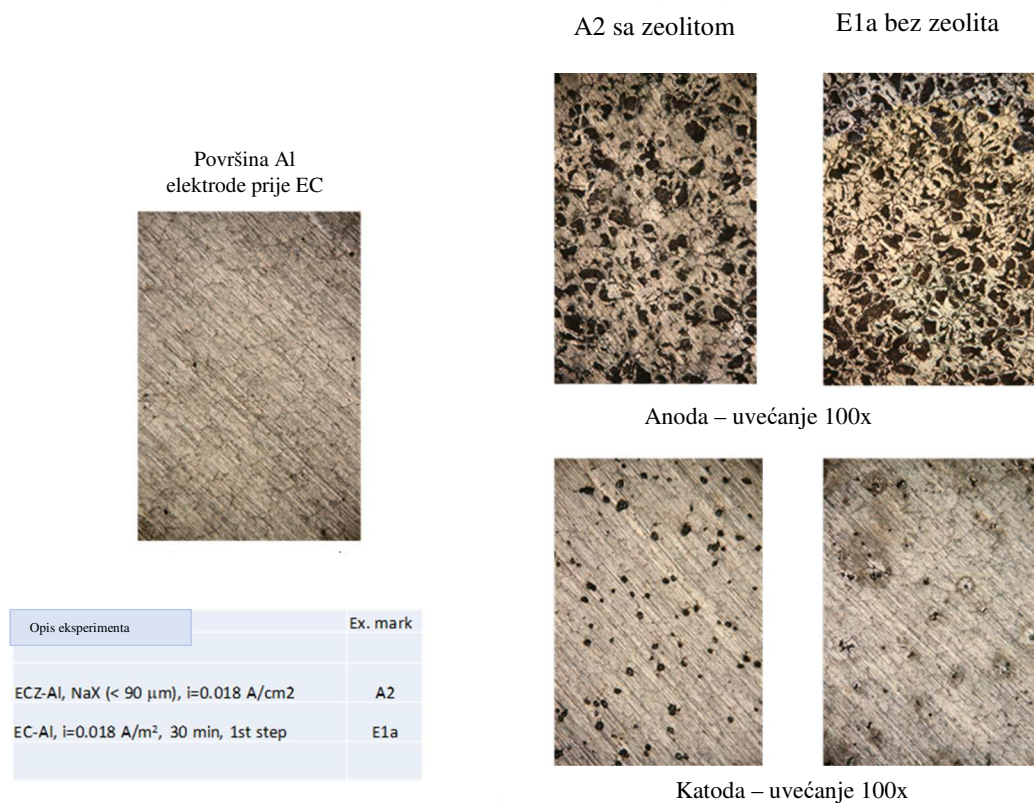
Slika 4.15 Grafički prikaz rezultata izvaganih masa elektrode aluminija različitih dimenzija korištene tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije pri različitim uvjetima

4.4. Analiza površine elektroda prije i nakon provedbe procesa elektrokoagulacije svjetlosnim mikroskopom

Elektrokemijski procesi na anodi i katodi, kao i izloženost elektroda procjednim vodama koje su nastale kompostiranjem anaerobnim postupkom dovode do značajnih promjena na površini elektroda. Iz tog razloga, značajno je ispitivanje stanja površine elektroda nakon provođenja procesa kako bi se utvrdio stupanj trošenja kao i oblik korozivskog napada na elektrode. Stoga, površine anoda i katoda, prije i nakon provedbe procesa elektrokoagulacije, snimljene su pomoću svjetlosnog mikroskopa uz uvećanje od 100 puta. Cilj je utvrditi kako će promjena parametara eksperimenta (različita veličina čestica zeolita, dvije različite gustoće struje, sa i bez dodatka sintetskog zeolita, kombiniranje elektrokoagulacije sa ultrazvukom, provedba procesa u dva koraka) utjecati na površinu aluminijskih elektroda.



Slika 4.16 Površine aluminijskih elektroda, korištene tijekom eksperimenata A1, A2 i A3, koje su snimljene pod mikroskopom sa uvećanjem od 100x (nedostaje slika A4)



Slika 4.17 Usporedba površina aluminijskih elektroda, koje su korištene tijekom eksperimenata A2 i E1a (A2 je eksperiment sa, a E1a je eksperiment bez dodatka zeolita), koje su snimljene mikroskopom sa uvećanjem od 100x

Mikroskopske snimke elektroda nakon mehaničke obrade brušenjem i prije elektrokoagulacijskog procesa pokazuju relativno homogenu obrađenu površinu sa primjetnim "risevima" od brusnog papira, kao i sitnim oštećenjima na pojedinim mjestima. Mala zaostala hrapavost površine pomaže kod otapanja elektroda, što je u ovom slučaju povoljno, pa iz tog razloga nije potrebno dodatno poliranje. Iako su izbrušene elektrode legure Al na makroskopskom nivou glatke i sjajne, mikroskopske snimke otkrivaju nehomogenosti na njihovoj površini, što uzrokuje otapanje legure prilikom elektrokoagulacijskog procesa. Naime, glavni legirni element legura serije 2000 je Cu koji poboljšava mehanička svojstva legura ove serije, ali istovremeno pogoršava njihova korozijska svojstva. Posljedično, takve legure imaju znatno lošiju otpornost na koroziju u odnosu na čisti Al. Poznato je da je zaštitni oksidni film na čistom aluminiju stabilan u pH području od 4.5 do 9, ukoliko u otopini nisu prisutni agresivni anioni kao što su kloridni, u čijem je prisustvu ovo područje stabilnosti smanjeno. Na desnoj slici vidljiv je izgled elektroda nakon procesa elektrokoagulacije. Anoda i katoda su nakon svakog eksperimenta izgubile sjaj i glatkoću, a golim okom su vidljiva oštećenja i "hrapavost" površine, koja je uzrokovana korozijskim procesima. Dakle, mikroskopske snimke elektroda nakon elektrokoagulacijskog procesa ukazuju na značajna oštećenja površine elektroda. Površine anoda su značajno korodirane uslijed procesa intenzivnog otapanja, pri čemu su vidljiva dva dominantna oblika korozije: opća i jamičasta korozija. S druge strane, na katodama su vidljive točkice različitih veličina i brojnosti koje ukazuju na pojavu jamičaste korozije, dok prisustvo ispucale površine ukazuje na postojanje sloja korozijskih produkata, koji se u većoj mjeri uklonio ultrazvučnom obradom u deioniziranoj vodi. Uspoređujući snimke elektroda nakon procesa A1 (s gustoćom struje od 0.009 A/cm^2) i A2 (s gustoćom struje od 0.018 A/cm^2) vidljiva su značajno veća oštećenja na elektrodama, koje su se koristile u eksperimentu s dvostruko većom gustoćom struje. Vidljiva je i razlika u izgledu površine elektroda u eksperimentu A1, u kojem je korišten zeolit manjih dimenzija čestica, i u eksperimentu A3, u kojem je korišten zeolit većih dimenzija čestica. Elektrode, korištene za eksperiment A3, značajno su oštećene, što se može povezati s jačim abrazivnim djelovanjem čestica zeolita većih dimenzija.

Korozija anode bila je očekivana, međutim, potrošnja katode potvrđuje pojavu i drugog mehanizma otapanja elektroda kod elektrokoagulacijskog procesa. Naime, katoda se otapa zbog OH^- iona, nastalih u reakciji razvijanja vodika na katodi.

5. ZAKLJUČAK

ZAKLJUČCI

- Na porast pH otopine utječe vrijednost gustoće struje i dimenzija čestica zeolita. Porast je veći u sustavu s manjim dimenzijama čestica zeolita (za obje vrijednosti gustoće struje). Primjena veće gustoće struje dovodi do nešto većeg porasta pH otopine, međutim, utjecaj gustoće struje je manji od utjecaja veličine čestica zeolita.
- Veća vodljivost otopine izmjerena je kod eksperimenata u kojima je korišten zeolit manjih dimenzija, dok je manja vodljivost zabilježena u otopinama u kojima je prisutan zeolit s većim dimenzijama čestica. Električna vodljivost tijekom procesa elektrokoagulacije oscilira oko početne vrijednosti pri svim uvjetima provedbe procesa.
- Primijećen je kontinuirani rast temperature tijekom procesa elektrokoagulacije. Porast temperature veći je kod procesa koji se provodi pri većim gustoćama struje.
- Bolja efikasnost uklanjanja dobivena je provođenjem eksperimenta pri većim gustoćama struje kao i kod sustava koji su se provodili uz dodatak zeolita većih dimenzija. Provedbom dvostupanjskog procesa, bez dodatka zeolita, dobiveni su nešto niži postotci uklanjanja u 1. stupnju u odnosu na eksperimente elektrokoagulacije u prisustvu zeolita, dok se postotak uklanjanja u drugom stupnju procesa približio postotku uklanjanja u eksperimentu A4 (s većim česticama zeolita), što ukazuje na pozitivan efekt provođenja postupka elektrokoagulacije u dva stupnja.
- Primijenjenim postupcima obrade dolazi do visokih postotaka uklanjanja mutnoće u svim eksperimentima. Veći postotak uklanjanja postignut je u eksperimentima s većim dimenzijama čestica zeolita. Najveći postotak uklanjanja mutnoće zabilježen je primjenom dvostupanjskog procesa elektrokoagulacije, gdje je nakon drugog stupnja dobivena bistra otopina (99.32% uklanjanje mutnoće). Primjena ultrazvuka, također, dovodi do vrlo visokih postotaka uklanjanja mutnoće.
- Taloženje čestica bilo je nezadovoljavajuće kod svih eksperimenata.
- Mikroskopske snimke elektroda nakon elektrokoagulacijskog procesa ukazuju na značajna oštećenja površine elektroda. Površine anoda su značajno korodirale uslijed procesa intenzivnog otapanja, pri čemu se vide dva dominantna oblika

korozije: opća i jamičasta korozija. Na katodama vidljiva je pojava jamičaste korozije, dok prisustvo ispucale površine ukazuje na postojanje sloja korozivskih produkata. Značajno veća oštećenja su na elektrodama koje su se koristile u eksperimentu s dvostruko većom gustoćom struje. Također, značajna oštećenja su zamijećena na elektrodi koja se koristila u eksperimentu s većim česticama zeolita, što se može povezati s jačim abrazivnim djelovanjem čestica zeolita većih dimenzija.

6. *LITERATURA*

LITERATURA

1. *A. Dura*, Electrocoagulation for Water Treatment: the Removal of Pollutants using Aluminium Alloys, Stainless Steels and Iron Anodes, PhD thesis, Department of Chemistry, National University of Ireland Maynooth (2013).
2. *M. Stojanović*, Analiza utjecaja udaljenosti elektroda i dodataka elektrolita na učinkovitost obrade procjedne vode iz procesa kompostiranja primjenom integrirane elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2021.
3. *M. Azhar, H.A. Aziz, M.S. Yusoff, S.A. Rezan*, Optimization and Analysis of Zeolite Augmented Electrocoagulation Process in the Reduction of High-Strength Ammonia in Saline Landfill Leachate, *Water*, **12** (2020) doi:10.3390/w12010247
4. *G. Chen*, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, **38** (2004) 11-41., doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006.
5. *M. Bharath, B.M. Krishna, B. M. Kumar*, A review of electrocoagulation process for wastewater treatment, *International Journal of ChemTech Research*, **11** (2018) 289-302., doi: <http://dx.doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110333>
6. *C. Comninellis, G. Chen*, *Electrochemistry for the Environment*, Springer Science and Business Media, New York, 2010., 245-262.
7. *A. H. Essadiki*, Electrochemical probe for frictional force and bubble measurements in gas-liquid-solid reactors and innovative electrochemical reactors for electrocoagulation/electroflotation, Schematic diagram of two-electrode electrocoagulation (EC) cell. Book Chapter (2012) DOI: 10.5772/34350, <https://www.intechopen.com/chapters/28566> (7.9.2022.)
8. *C. Y. Teh, P. M. Budiman, K. P. Y. Shak, T. Y. Wu*, Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* **55** (2016) 4363–4389., <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>
9. *A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray*, Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations, *J. Hazard. Mater.*, **141** (2007) 653-661., doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.025 (2007)
10. *D. Gosh, C.R. Medhi, M. K. Purkait*, Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections, *Chemosphere* **73** (2008) 1393-1400. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.041

11. *E. Stupnišek Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
12. *J. R. Davis*, Corrosion understanding the basics, ASM International, Materials Park, Ohio, SAD, 2001.
13. *M. Ingelsson, N. Yasri, E. P. L. Roberts*, Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation – a review, *Water Research* 187 (2020) 116433, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116433>.
14. *T. Ivanek*, Utjecaj parametara anodizacije aluminija na strukturu oksidne prevlake, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2016)
15. *C. Vargel*, Corrosion of aluminium, Elsevier, Amsterdam, 2004.
16. *M. Pourbaix*, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Pergamon Press, London, 1974., 168.
17. *J. Tao*, Surface composition and corrosion behavior of an Al-Cu alloy. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01412882>.
18. *M. Krol*, Natural vs. Synthetic Zeolites, *Crystals*, **10** (2020) 622, doi:10.3390/cryst10070622
19. *A. Bobanović*, Analiza utjecaja brzine vrtnje miješala, dodatka zeolita i elektrolita na učinkovitost obrade procjedne vode iz kompostiranja biootpada primjenom integriranog procesa elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilište u Splitu, Split, 2021.
20. *H. E. Mgbemere, I. C. Ekpe, G. I. Lawal*, Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas: A Review, *Int. Res. J. Environmental Sci.*, **6** (2017) 1-15.
21. *A. D. Eaton,; L. S. Clesceri, E.W. Rice, A.E. Greenberg, M.A.H. Franson* (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. *G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris Wery, H.F. Ayedi*, Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, *J. Hazard. Mater.*, **150** (2008) 124–135. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.090
23. *N. Bolf*, Mjerenje mutnoće – turbidimetrija i nefelometrija, *Kem. Ind.* **69** (2020) 711–714.
24. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/an-introduction-to-the-light-microscope-light-microscopy-techniques-and-applications-351924> (12. 9. 2022)

25. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama NN 26/20 (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (nn.hr))
26. *M. Kobya, O.T Can, M. Bayramoglu*, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mat.* **B100** (2003) 163–178.
27. *S. F. Weiss, M. L. Christensen, M. K. Jorgensen*, Mechanisms behind pH changes during electrocoagulation, *AIChE J.* (2021) e17384, <https://doi.org/10.1002/aic.17384>
28. *M. Bharath, B. M. Krishna, B. Manoj Kumar*, A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment. *Int. J. Chem. Tech. Res.* **11** (2018) 289-302. doi: 10.20902/IJCTR.2018.110333.
29. *J.T Phiri, H. Pak, J. We, S. Oh*, Evaluation of Pb, Mg, Al, Zn, and Cu as Electrode Materials in the Electrocoagulation of Microalgae, *Processes* **9** (2021) 1769. <https://doi.org/10.3390/pr9101769>