

Analiza utjecaja promjene pH vrijednosti i dodatka zeolita na učinkovitost obrade komunalne otpadne vode primjenom integriranog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita

Brozinčević, Tali

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:226947>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ANALIZA UTJECAJA PROMJENE pH VRIJEDNOSTI I DODATKA
ZEOLITA NA UČINKOVITOST OBRADNE KOMUNALNE OTPADNE
VODE PRIMJENOM INTEGRIRANOG PROCESA
ELEKTROKOAGULACIJE I PRIRODNOG ZEOLITA**

ZAVRŠNI RAD

TALI BROZINČEVIĆ

Matični broj: 1321

Split, listopad 2022.

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

**ANALIZA UTJECAJA PROMJENE pH VRIJEDNOSTI I DODATKA
ZEOLITA NA UČINKOVITOST OBRADNE KOMUNALNE OTPADNE
VODE PRIMJENOM INTEGRIRANOG PROCESA
ELEKTROKOAGULACIJE I PRIRODNOG ZEOLITA**

ZAVRŠNI RAD

TALI BROZINČEVIĆ

Matični broj: 1321

Split, listopad 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**ANALYSIS OF THE IMPACT OF pH CHANGE AND ZEOLITE
ADDITION ON THE EFFICIENCY OF MUNICIPAL WASTEWATER
TREATMENT USING THE INTEGRATED PROCESS OF
ELECTROCOAGULATION AND NATURAL ZEOLITE**

BACHELOR THESIS

TALI BROZINČEVIĆ

Parent number:1321

Split, October 2022.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: zaštita okoliša

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: inženjerstvo okoliša

Tema rada: je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 18. ožujka 2022. godine

Mentor: prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

ANALIZA UTJECAJA PROMJENE pH VRIJEDNOSTI I DODATKA ZEOLITA NA UČINKOVITOST OBRADNE KOMUNALNE OTPADNE VODE PRIMJENOM INTEGRIRANOG PROCESA ELEKTROKOAGULACIJE I PRIRODNOG ZEOLITA

Tali Brozinčević, 1321

Sažetak: Komunalne otpadne vode je potrebno pročititi prije ispuštanja u prirodni recipijent kako bi se spriječilo onečišćenje. U ovom radu ispitan je integrirani proces elektrokoagulacije i prirodnog zeolita za obradu komunalne otpadne vode. Eksperiment je proveden u elektrokoemijskoj ćeliji sa elektrodama od aluminijske uz dodatak zeolita te vremenom kontakta od 60 minuta. Analiziran je utjecaj dodatka zeolita i podešavanja početne pH vrijednosti (pH=4, pH=9 i bez podešavanja početne pH vrijednosti) na učinkovitost procesa. Rezultati pokazuju da podešavanje početne pH vrijednosti i dodatak zeolita imaju znatan utjecaj na smanjenje mutnoće, brzine taloženja i ukupnog dušika po Kjeldahlu, dok utjecaj na smanjenje KPK i električne vodljivost nije značajan.

Ključne riječi: komunalna otpadna voda, elektrokoagulacija, prirodni zeoliti, integrirani procesi

Rad sadrži: 60 stranica, 35 slika, 15 tablica, 30 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: 25. listopada 2022. godine

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Tehnology Split

Graduate study of Chemical Tehnology: environmental protection

Scientific area: technical sciences

Scientific field: environmental engineering

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

Supervisor: PhD Nediljka Vukojević Medvidović

ANALYSIS OF THE IMPACT OF pH CHANGE AND ZEOLITE ADDITION ON THE EFFICIENCY OF MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT USING THE INTEGRATED PROCESS OF ELECTROCOAGULATION AND TREATMENT ON NATURAL ZEOLITE

Tali Brozinčević, 1321

Abstract: Municipal wastewater must be purified before discharge into a natural recipient in order to prevent pollution. In this paper, the integrated process of electrocoagulation and natural zeolite for the treatment of municipal wastewater was examined. The experiment was conducted in an electrochemical cell with aluminium electrodes with the addition of zeolite and a contact time of 60 minutes. The influence of the addition of zeolite and the adjustment of the initial pH value (pH=4, pH=9 and without pH adjustment) on the efficiency of the process was analyzed. Results show that the adjustment of the initial pH value and addition of zeolite have a significant impact on the reduction of turbidity, deposition rate and total Kjeldahl nitrogen, while the impact on the reduction of COD and electrical conductivity is not significant.

Keywords: municipal wastewater, electrocoagulation, natural zeolite, integrated processes

Thesis contains: 60 pages, 35 figures, 15 tables, 30 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Ladislav Vrsalović, chairperson
2. PhD Sandra Svilović, member
3. PhD Nediljka Vukojević Medvidović, member-supervisor

Defence date: October 25th, 2022.

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

Ovaj završni rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu u Zavodu za inženjerstvo okoliša, pod mentorstvom prof. dr. sc. Nediljke Vukojević Medvidović, u razdoblju od veljače 2021. do listopada 2022. godine.

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).

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nediljki Vukojević-Medvidović na uloženom trudu te prenesenom znanju koje mi je pružila tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada te unošenju pozitivne energije u laboratorij.

Zahvaljujem svim članovima komisije na podršci i strpljenju.

Veliko hvala mojim najmilijima na podršci i razumijevanju tijekom studiranja, također kolegama na preddiplomskom studiju na svim zajedničkim druženjima, grupnom učenju i pripremama za ispite. Ponajviše želim zahvaliti svom tetku Davoru Tadiću na pomoći pri učenju te velikoj motivaciji.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti analizu parametara početnog uzorka komunalne otpadne vode.
2. Provesti integrirani postupak elektrokoagulacije pri različitim pH vrijednostima, s i bez dodatka zeolita.
3. Preko procesnih parametara istražiti utjecaj početnih pH vrijednosti otopine (bez početnog podešavanja pH i s podešavanjem pH na pH=4 i pH=9) i dodatka zeolita na učinkovitost elektrokoagulacije, pri vremenu kontakta od $t = 60$ min.
4. Odrediti brzinu taloženja uzorka otpadne vode nakon provedenog procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita te s i bez podešavanja početne pH vrijednosti.
5. Na temelju rezultata analize izvesti zaključak o učinkovitosti i isplativosti integriranog procesa elektrokoagulacije.

SAŽETAK

Komunalne otpadne vode je potrebno pročistiti prije ispuštanja u prirodni recipijent kako bi se spriječilo onečišćenje. U ovom radu ispitan je integrirani proces elektrokoagulacije i prirodnog zeolita za obradu komunalne otpadne vode. Eksperiment je proveden u elektrokoemijskoj ćeliji sa elektrodama od aluminijske uz dodatak zeolita te vremenom kontakta od 60 minuta. Analiziran je utjecaj dodatka zeolita i podešavanja početne pH vrijednosti (pH=4, pH=9 i bez podešavanja početne pH vrijednosti) na učinkovitost procesa. Rezultati pokazuju da podešavanje početne pH vrijednosti i dodatak zeolita imaju znatan utjecaj na smanjenje mutnoće, brzine taloženja i ukupnog dušika po Kjeldahlu, dok utjecaj na smanjenje kemijske potrošnje kisika i električne vodljivost nije značajan.

SUMMARY

Municipal wastewater must be purified before discharge into a natural recipient in order to prevent pollution. In this paper, the integrated process of electrocoagulation and natural zeolite for the treatment of municipal wastewater was examined. The experiment was conducted in an electrochemical cell with aluminium electrodes with the addition of zeolite and a contact time of 60 minutes. The influence of the addition of zeolite and the adjustment of the initial pH value (pH=4, pH=9 and without pH adjustment) on the efficiency of the process was analyzed. Results show that the adjustment of the initial pH value and addition of zeolite have a significant impact on the reduction of turbidity, deposition rate and total Kjeldahl nitrogen, while the impact on the reduction of COD and electrical conductivity is not significant.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. PROJEKT EKO-KAŠTELANSKI ZALJEV	2
2.1.1. Kanalizacijski sustavi.....	3
2.2. CENTRALNI UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA CUPOV “STUPE”	6
2.3. OTPADNE VODE.....	8
2.4. METODE OBRADNE KOMUNALNIH OTPADNIH VODA	12
2.5. ELEKTROKOAGULACIJA	13
2.5.1. Operativni parametri u procesu elektrokoagulacije	17
2.6. INTEGRIRANI PROCESI	23
2.6.1. Elektrokoagulacije u kombinaciji s adsorpcijom	23
2.6.2. Kemijska elektrokoagulacija.....	24
2.6.3. Primjena magnetskog polja u kombinaciji s elektrokoagulacijom.....	24
2.6.4. Reverzna osmoza i membranski kombinirani procesi elektrokoagulacije	25
2.6.5. Hibridni proces ozonizacije i elektrokoagulacije	25
2.6.6. Impulsna elektrokoagulacija	26
2.6.7. Hibridni proces elektrokoagulacije i ultrazvuka	26
2.7. ZEOLITI	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. KARAKTERIZACIJA KOMUNALNE OTPADNE VODE	28
3.2. OBRADA OTPADNE VODE INTEGRIRANIM PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE UZ DODATAK PRIRODNOG ZEOLITA.....	28
3.3. PARAMETRI PRAĆENI TIJEKOM I NAKON PROVEDENOG INTEGRIRANOG PROCESA	30
3.3.1. pH vrijednost.....	30
3.3.2. Električna vodljivost	31
3.3.3. Mutnoća	31
3.3.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika	32
3.3.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika	34
3.3.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu.....	36
3.3.7. Određivanje testa taloženja i mase taloga	38
4. REZULTATI I RASPRAVA	39

4.1. REZULTATI PARAMETARA PRAĆENIH PRIJE, TIJEKOM I NAKON INTEGRIRANOG PROCESA	39
4.2. ANALIZA REZULTATA PARAMETARA PRAĆENIH NAKON INTEGRIRANOG PROCESA	43
5. ZAKLJUČAK	57
6. LITERATURA.....	58

1. UVOD

Očuvanje vode je srž održivog razvoja. U tom smislu napredak prema postizanju većine ciljeva održivog razvoja zahtijeva značajno poboljšanje upravljanja vodama diljem svijeta. [1]

U Republici Hrvatskoj usvajaju se zakonske regulative vezane za zaštitu okoliša, dogovaraju se dugoročni planovi u cilju zaštite okoliša, a u skladu sa zakonskim regulativama Europske Unije. Prema podacima o teretu zagađenja koji iznosi u turističkoj sezoni na obalnom području Hrvatske otprilike 2.200.000 ES (ekvivalent stanovnika) vidljivo je da je kanalizacijski sustav prijeko potreban. Najveće zagađenje na obalnom području je u Kaštelanskom zaljevu zbog velikog broja izljeva otpadnih voda duž obale. Naime, Kaštelanski zaljev je poluzatvorenog tipa te ispuštanje otpadnih voda iz okolnih gradova utječe na njegovo onečišćenje. Izgradnjom projekta EKO – Kaštelanski zaljev danas većina plaža kaštelanskog zaljeva ima plavu zastavu. [2]

Komunalne otpadne vode čine mješavinu otpadne vode iz kućanstava te industrija. Njihov sastav ovisi o različitim faktorima kao što su: životni standard, klimatski uvjeti, vodoopskrbni sustavi, dostupnost slatke vode, prodor slane vode u kanalizacijski sustav itd. Uobičajeni sastav komunalnih otpadnih voda su organska onečišćenja, suspendirane tvari, hranjive tvari te patogeni mikroorganizmi i kao takve su biorazgradljive. Do problema s biorazgradljivošću dolazi zbog ispuštanja industrijskih otpadnih voda u kanalizacijski sustav, a koje u sebi sadrže veliki udio teških metala i organskih štetnih tvari. [3]

Za obradu komunalnih otpadnih voda tako složenog sastava nisu dovoljni samo postupci primarnog pročišćavanja već se trebaju primijeniti dodatni fizikalni ili kemijski procesi ili njihova kombinacija. Jedan takav složen postupak gdje se integrira dva ili više postupaka se koristi i u ovom radu, a to je proces elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu kako bih se poboljšalo uklanjanje koloidnih i biorazgradivih štetnih tvari te time postiglo zadovoljavajuću kvalitetu komunalne vode prije ispuštanja u okoliš. Primjena prirodnog zeolita kao ionskog izmjenjivača te adsorbensa je relativno jeftin i vrlo učinkovit način pročišćavanja otpadnih voda jer su široko primjenjivi te jednostavni za eksploataciju. [4, 5]

2. OPĆI DIO

2.1. PROJEKT EKO-KAŠTELANSKI ZALJEV

Projekt EKO – Kaštelanski zaljev je dobio ime po Kaštelanskom zaljevu na čijoj su obali smješteni gradovi Split, Solin, Kaštela i Trogir. Prozvan je najvećim projektom zaštite priobalja u posljednjem desetljeću. Glavni ciljevi projekta su zaštita mora i poboljšanje vodoopskrbnog sustava Split-Solin-Kaštela-Trogir. Ove ciljeve je moguće ostvariti pogodnim sustavom odvodnje u kojem otpadne vode Kaštelanskog zaljeva se slijevaju u Brački te Splitski kanal gdje je more otvoreno i smanjen je rizik od širenja onečišćenja. [6]



Slika 1. Prikaz Kaštelanskog zaljeva [7]

Kaštelanski zaljev je poluzatvoreni morski prostor gdje je izmjena mora u unutrašnjosti svakih 30 dana. Uslijed velike napučenosti stanovništva, niske razine mora te većeg broja industrijskih objekata koje unose velike količine organskih tvari, istočni dio zaljeva sadrži najveću koncentraciju zagađenja. Štetnost toga je najviše bila vidljiva tijekom ljetnih mjeseci kada je temperatura mora najviša, a što rezultira cvjetanjem mora. Gradovi koji se nalaze oko Kaštelansko zaljeva su se u poslijeratnom razdoblju najviše razvijali u vidu urbanizacije.

Kao posljedica tog rasta utrostručio se i broj stanovnika, promet, industrija, trgovina, a time i količina nastalih otpadnih voda koje su se ispuštale u Kaštelanski zaljev. Izgradnja kanalizacijskog sustava kroz projekt EKO – Kaštelanski zaljev je u velikoj mjeri riješilo onečišćenja Kaštelanskog zaljeva. [2]

2.1.1. Kanalizacijski sustavi

Projekt *EKO-KAŠTELANSKI ZALJEV* uključuje tri potprojekta:

- *A. KANALIZACIJSKI SUSTAV SPLIT-SOLIN*
- *B. KANALIZACIJSKI SUSTAV KAŠTELA-TROGIR*
- *C. POBOLJŠANJE I DOGRADNJA VODOOPSKRBNOG SUSTAVA SPLITA, SOLINA, KAŠTELA I TROGIRA* [2]

A. KANALIZACIJSKI SUSTAV SPLIT-SOLIN

Ovaj sustav uključuje:

- **Hidrotehnički tunel Stupe sa sabirnim oknom**

Tunel je izgrađen zbog transporta otpadnih voda sjevernog sljeva Splita i Solina do uređaja za mehaničko pročišćavanje Stupe. Glavna funkcija tunela je da omogući prolaz kanalizacijskim cijevima do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda

- **Kanalizacijska mreža sljevova Dujmovača-Solin**

Sljev Dujmovača pokriva sjeveroistočni dio Splita, a sljev Solin obuhvaća područje grada Solina kojemu pripadaju naselja kao što su Klis i Dugopolje.

- **Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Stupe**

Uređaj za pročišćavanje je središnja građevina kanalizacijskog sustava Split-Solin. Kroz njega prolaze sve otpadne vode pripadajućih sljevova i na taj se način pročišćavaju prije ispusta u more. [8]



Slika 2. Prikaz koncepta izgradnje Kanalizacijskog sustava Split – Solin [9]

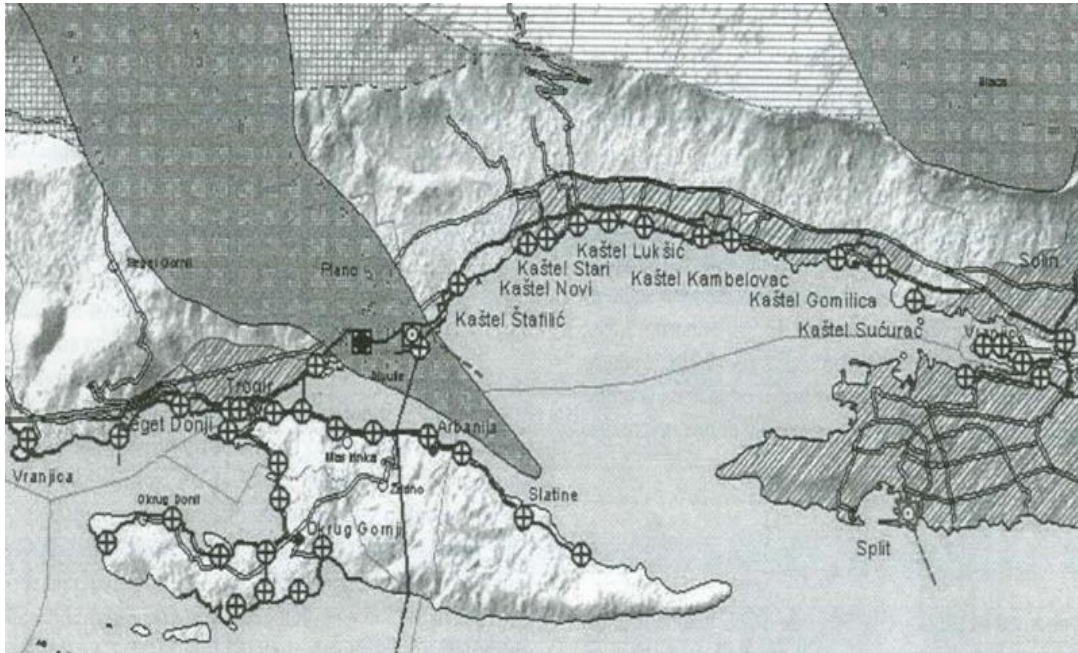
Kanalizacijskim sustavom Split-Solin se vrši pročišćavanje otpadnih voda sjevernog sliva, a tu spada sjeverni dio Splita te Solin, Mravinci, Vranjic i sliva Stobreča koji obuhvaća područje Strožanca, Stobreča, Šina i Sirobuje. Ispust se vrši u otvoreno more Bračkog kanala. [10]

B. KANALIZACIJSKI SUSTAV KAŠTELA-TROGIR

Ovaj projekt obuhvaća izgradnju glavnih objekata kanalizacijskog sustava gradova Kaštela i Trogir te naselja na otoku Čiovu kao što su Slatine te općine Okrug i Seget. Kanalizacijski sustav Kaštela-Trogir uključuje:

- Podsustav zajedničkih objekata (UPOV "Divulje", CS "Divulje uređaj te hidrotehnički tunel "Čiovo")
- Podsustav Kaštela
- Podsustav Trogir

- Podsustav Čiovo
- Podsustav Seget
- Podsustav Okrug [11].



Slika 3. Prikaz koncepta izgradnje glavnih objekata kanalizacijskog sustava Kaštela i Trogira [11]

Otpadne vode ovog dijela sustava se pročišćavaju na centralnom uređaju za pročišćavanje “Divulje” te se nakon toga prebacuju podmorskim tunelom kroz Čiovo te na kraju podmorskim ispustom u Splitski kanal. [10]

C. POBOLJŠANJE I DOGRADNJA VODOOPSKRBNOG SUSTAVA SPLITA, SOLINA, KAŠTELA I TROGIRA

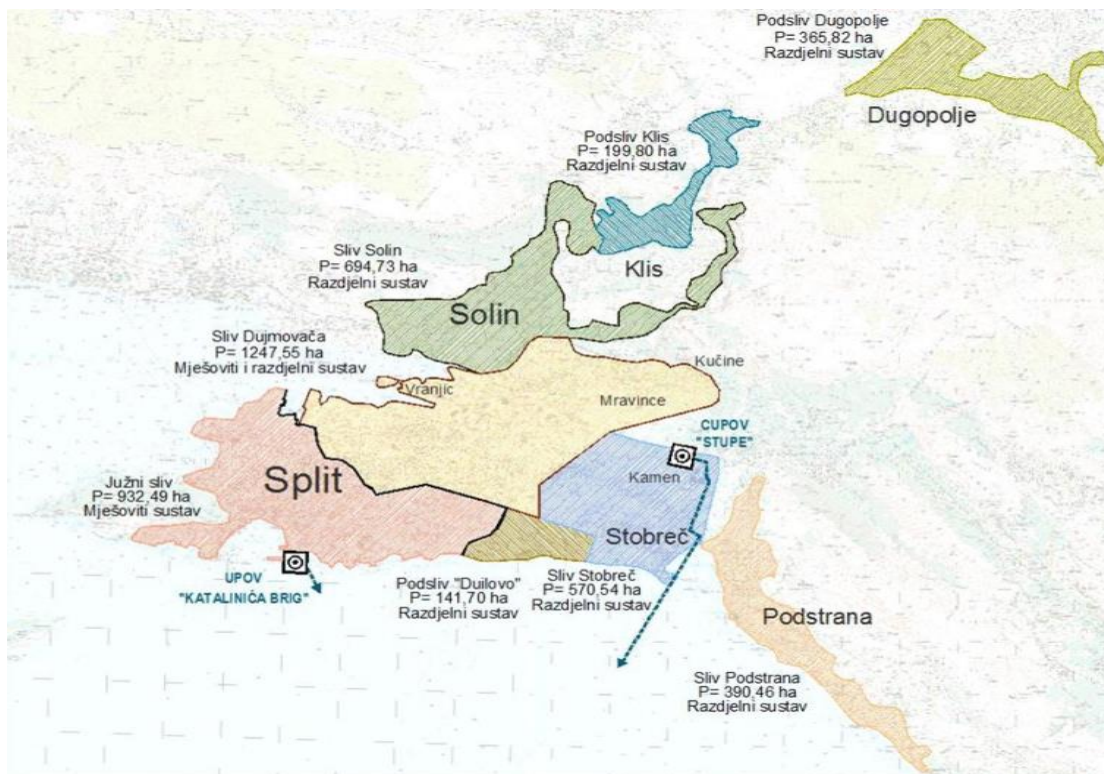
Vodoopskrbni sustav Split-Solin-Kaštela-Trogir opskrbljuje se vodom iz rijeke Jadro čije je izvorište u Solinu. Prvenstvena zadaća sustava je da crpi kvalitetnu pitku vodu u dovoljnim količinama za potrebe stanovništva, gospodarstva te kao zaštitu od požara. Izgradnjom ovog sustava prema podacima istraživanja vidljivo je da se vodoopskrbni sustav poboljšao ne samo u hidrauličkom smislu već i u energetskom i sanitarnom. Glavni objekti sustava su:

- Grupa objekata na lokaciji Kunčeva Greda
- Crpna stanica Ravne Njive
- Glavni cjevovod kroz Kaštela – Trogir
- Podsustav Kaštel Sućurac
- Podsustav Sv. Kajo
- Podsustav Kaštel Lukšić-Radun
- Crpna stanica Solin [12].

Trenutno je u projektnoj fazi izgradnja sustava za kondicioniranje vode za piće s izvorišta rijeke Jadro. [13]

2.2. CENTRALNI UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA CUPOV “STUPE”

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda “Stupe” smješten je sjeverno od Trgovačko-transportnog terminala Split (TTTS-a). Kroz tehnički tunel Mejaši do samih Stupa dovodi se otpadna voda sjevernog dijela grada Splita, a otpadne vode južnog dijela Splita se slijevaju prema području gradske luke i Katalinić Briga gdje se nalazi crpna stanica koja crpi vodu te je provodi kroz dugački podmorski ispust u Brački kanal. [14]



Slika 4. Kanalizacijski sustav aglomeracije Split – Solin [15]

Uređaj za pročišćavanje Stupe predstavlja središnju građevinu kanalizacijskog sustava Split-Solin. Glavni kanal koji dovodi otpadne vode je spojen cijevima iz hidrotehničkog tunela Stupe duljine 20 metara. Stanica za prihvata i obradu otpadnih voda iz septičkih jama i mulja je smještena na južnom dijelu zgrade uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Stupe gdje cisterne koje prevoze takav sadržaj imaju olakšan pristup. Središnji dio zgrade zauzimaju rešetke aeriranog pjeskolova i mastolova te prostorije koje kontroliraju sve te procese.

Otpadna voda koja dolazi preko hidrotehničkog tunela ide na fine rešetke razmaka rešetki 10 mm, a nakon toga na vrlo fine razmaka 2 mm. Otpadni materijal s rešetki se na odgovarajući način odvaja s rešetki te se odlaže u spremnik na južnom dijelu zgrade. Nakon procesa s rešetkama otpadna voda dalje ide na bazene za pjeskolov i mastolov gdje se izdvajaju masnoće, a na dnu bazena se talože štetne tvari teže od vode. Zaostali pijesak se izvadi, ispire te kao i dio zaostao na rešetkama se odvodi u spremnike na južnom dijelu zgrade. Izdvojena masnoća na površini se pomoću crpki vraća na fine rešetke kako bi se masnoća lakše odvojila lijepljenjem na krupnije čestice koje zaostaju na rešetkama.

U sjevernom dijelu zgrade se nalaze laboratoriji za analizu, administrativne prostorije, garderobe osoblja, prostorije za servis. Zgrada je opremljena biofiltrom za pročišćavanje zraka. Za opskrbu električnom energijom izgrađene su transformatorska i agregatna stanica. [9] U planu je nadogradnja uređaja za biološku obradu vode i obradu mulja. Pročišćene se vode podmorskim ispustom odvođe u Brački kanal. [14]

2.3. OTPADNE VODE

Voda da bi bila pitka mora imati prirodan kemijski sastav i karakteristike. Uslijed čovjekova djelovanja kemijski sastav se mijenja te se može reći da je ta voda zagađena. Opadne vode su zapravo mješavina različitih onečišćenja tj. to su vode koje su promijenile svoj prvobitni kemijski sastav unošenjem štetnih tvari zbog čega te vode nisu primjenjive u korisne svrhe kao voda za piće ili u poljoprivredi. Dio su hidrološkog ciklusa te kao takve se recirkuliraju i ponovno vraćaju u proces. S obzirom na podrijetlo i svojstva imamo različite vrste komunalnih (gradskih) otpadnih voda:

- *SANITARNE OTPADNE VODE*

To su vode koje nastaju na sanitarnim čvorovima stambenih, javnih, industrijskih te drugih objekata gdje ljudi žive i rade. U ove vode spadaju otpadne vode od pranja suđa, čišćenja prostorija, održavanja osobne higijene itd. Količine ovih voda ovise o samoj potrošnji vode za sve ove potrebe.

- *INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE*

Nastaju u industrijama pri različitim procesima te prilikom pranja uređaja i pogona. Različitog su sastava i udjela onečišćenja jer ovise o tehnologiji proizvodnje, pa tako kod tekstilne industrije ima više onečišćenja organskog porijekla, a kod kemijske industrije više zagađenja anorganskog porijekla.

- ***OBORINSKE OTPADNE VODE***

Nastaju ispiranjem prometnica, zelenih gradskih površina, kolnika itd. Količina te sastav ovih otpadnih voda ovisi o količini padalina te o drugim faktorima kao što su: stanju na prometnicama, prometnim nesrećama, klimatskim uvjetima, održavanju čistoće terena itd.

- ***PROCJEDNE (PODZEMNE) OTPADNE VODE***

To su vode koje dopijevaju u kanalizacijski sustav preko različitih drenažnih cijevi te cijevnih spojeva. Gledajući po kvaliteti te razini onečišćenja ove vode su najmanje onečišćene jer se filtriraju prolazeći kroz slojeve tla te tako za sobom ostavljaju razne nečistoće te se za njihovo pročišćavanje najviše koristi biološka obrada. [16]

Ispuštanje otpadnih voda u prirodne prijamnike ovisi o kakvoći i količini tih otpadnih voda te o kakvoći samog recipijenta. Kakvoća otpadne vode se izražava fizikalnim, kemijskim te biološkim pokazateljima čije granične vrijednosti ne smiju biti prekoračene prije ispuštanja u prijemnik. Da bi se odredila kakvoća komunalnih voda koriste se sljedeći pokazatelji:

- Količina krutih tvari
- Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK₅)
- Kemijska potrošnja kisika (KPK)
- Ukupni organski ugljik (UOU)
- Dušik (ukupni, organski, amonijak, nitrati, nitriti)
- Fosfor (ukupni, organski, anorganski)
- Temperatura
- pH-vrijednost
- Ukupna ulja i masnoća
- Sadržaj mikroorganizama

Ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda kao posljedicu ima opasnost za ljudsko zdravlje, opasnost za stanište biljnih i životinjskih vrsta, širenje neugodnih mirisa, narušavanje estetike krajolika itd. [16]

U tablici 1. je prikazan sastav komunalnih otpadnih voda te prihvatljiva koncentracija pojedinih onečišćenja propisana Pravilnikom o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama.

Tablica 1. Pokazatelji sastava komunalnih otpadnih voda [16]

POKAZATELJ		KONCENTRACIJA (mg/L)	
		RASPON	UOBIČAJENA VRIJEDNOST
FIZIKALNI POKAZATELJI			
KRUTINE	Ukupne	300-1200	700
	Taložive	50-200	100
	Suspendirane	100-500	220
	Raspršene	250-850	500
KEMIJSKI POKAZATELJI			
ORGANSKE TVARI	BPK ₅	100-400	250
	KPK	200-1000	500
	UOU	100-400	250
DUŠIK	UKUPNI	15-90	40
pH		7-7,5	7,0

Granične vrijednosti prikazane u tablici 2. se moraju poštivati te moraju biti u skladu s Pravilnikom prije ispuštanja u okoliš. [17]

Tablica 2. Dozvoljene koncentracije opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, koje se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje otpadnih voda [17]

POKAZATELJI	POVRŠINSKE VODE	SUSTAV JAVNE ODVODNJE
FIZIKALNI POKAZATELJI		
pH	6,5-9,0	6,5-9,5
Temperatura, °C	30	40
Boja	bez	/
Miris	bez	/
Taložive tvari, ml/lh	0,5	10
Suspendirane tvari, mg/L	35	/
ORGANSKI POKAZATELJI		
BPK₅, mgO₂/L	25	250*
KPK_{cr}, mgO₂/L	125	700**
ANORGANSKI POKAZATELJI		
Ukupni dušik,mg N/L	10	/

*Vrijednosti se određuju aktom pravne osobe koja upravlja sustavom javne odvodnje. Temeljem ovog akta pravna osoba koja upravlja sustavom javne odvodnje donosi korisniku sustava javne odvodnje rješenje o dozvoljenim koncentracijama za efluent. U slučaju da rješenje nije doneseno, za ispuštanje u sustav javne odvodnje primjenjuje se granična vrijednost od BPK₅ = 250 mgO₂/L

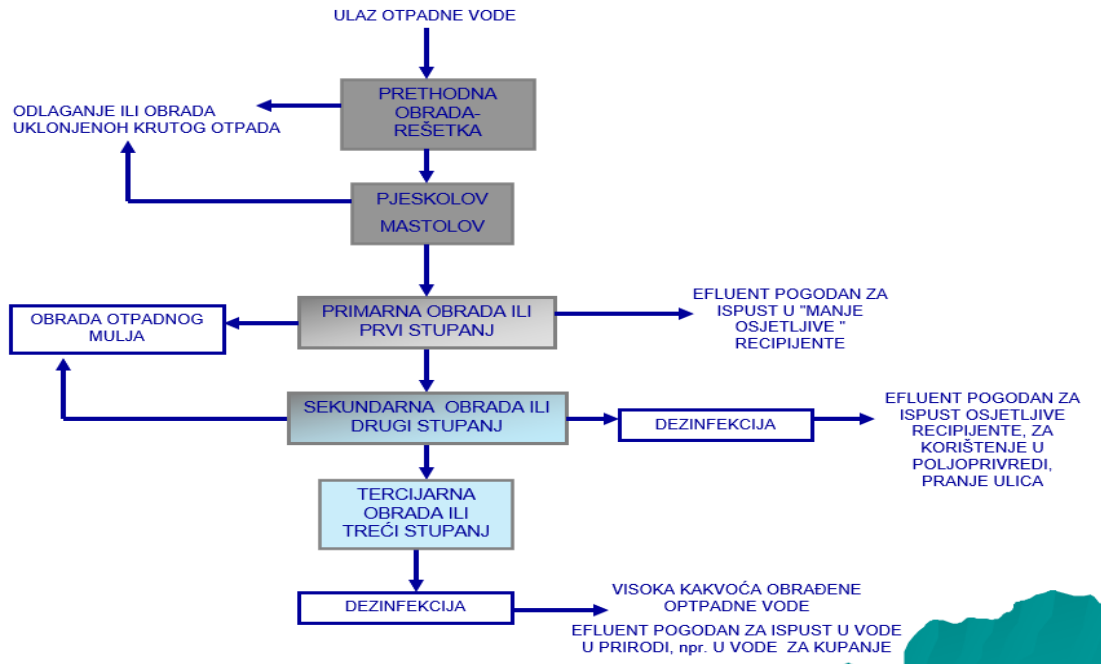
** Vrijednosti se određuju aktom pravne osobe koja upravlja sustavom javne odvodnje. Temeljem ovog akta pravna osoba koja upravlja sustavom javne odvodnje donosi korisniku sustava javne odvodnje rješenje o dozvoljenim koncentracijama za efluent. U slučaju da rješenje nije doneseno, za ispuštanje u sustav javne odvodnje primjenjuje se granična vrijednost od KPK = 700 mgO₂/L

Mjesto ispuštanja pročišćenih otpadnih voda se određuje tako da se promjena stanja vode u prijemniku svede na minimum tj. da neće imati negativan utjecaj na vodni okoliš. Ako se govori o ispuštanju otpadnih voda na teritorij druge države ili ako otpadne vode susjednih država imaju utjecaj na teritorij Hrvatske potrebno se dogovarati o načinu te kriterijima pročišćavanja tih voda. [16]

2.4. METODE OBRADE KOMUNALNIH OTPADNIH VODA

Pročišćavanje otpadnih voda je primarni korak u svrhu poboljšanja kakvoće vodnih sustava. Pročišćavanje se provodi na uređajima za pročišćavanje kroz prethodni, prvi, drugi i treći stupanj pročišćavanja. Uređaji za pročišćavanje se razlikuju prema vrsti, sastavu i podrijetlu otpadnih voda. U prethodnom stupnju dolazi do uklanjanja krupnih nečistoća kroz različite rešetke i sita. Kod prvog stupnja se koriste različite fizikalno-kemijske metode pročišćavanja koje za cilj imaju uklanjanje više od 50% suspendiranih tvari, a kod drugog stupnja se koriste biološke metode pročišćavanja gdje je pročišćavanje još učinkovitije. Najbolji učinak kod kojeg dolazi do kombinacije fizikalno-kemijskih, bioloških te drugih postupaka je kod trećeg stupnja pročišćavanja gdje se nečistoće uklanjaju više od 80% što kod prethodnog stupnja nije moguće. Glavni produkti pročišćavanja otpadnih voda su: pročišćena otpadna voda, krutine, mulj te plin. Proces pročišćavanja se mogu podijeliti u tri skupine: fizikalni, fizikalno-kemijski te biološki procesi. [16]

REDOSLIJED POSTUPAKA OBRADNE OTPADNIH VODA



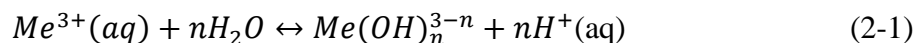
Slika 5. Stupnjevi obrade otpadnih voda [18]

2.5. ELEKTROKOAGULACIJA

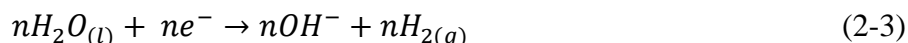
Najveći zagađivači u otpadnim vodama su koloidne čestice koje se ne mogu ukloniti standardnim procesima kao što su filtracija, sedimentacija, flotacija jer imaju veliku stabilnost u vodi. Koloidne čestice su mikroskopski sitne čestice promjera od 1 nm - 10 μm. Stabilnost u vodi ovisi o površinskoj napetosti te predstavlja ravnotežu između privlačnih Van der Waalsovih sila te odbojnih elektrostatičkih sila. Van der Waalsove privlačne sile su rezultat trajnog ili induciranog dipola te su značajne na malim udaljenostima. Odbojne sile nastaju preklapanjem električnog dvosloja (stern i difuznog sloja). Odbojne sile rezultiraju većom koncentracijom protuiona te odbijanje čestica koje proizvode flokule. Naboj na površini se teško mjeri zbog velike koncentracije naboja u električnom dvosloju, pa se za mjerenje koristi zeta potencijal koji se kreće kroz otopinu i izravno daje indicaciju o stabilnosti čestica. Čestice se destabiliziraju dodatkom organskih ili anorganskih kemikalija koje utječu na električni dvosloj.

Koagulanti su kemikalije koje smanjuju odbojne sile između čestica pa se čestice mogu lakše aglomerirati. Najistaknutiji koagulanti koji se koriste u pročišćavanju otpadnih voda su metalne soli aluminija i željeza.

Oba metala stvaraju viševalentne ione Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} te razne produkte hidrolize. Metalni kationi stupaju kroz niz hidrolitičkih reakcija ovisno o pH otopine te količini mononuklearnih i polinuklearnih hidroksida u otopini prema reakciji (2-1). [19]

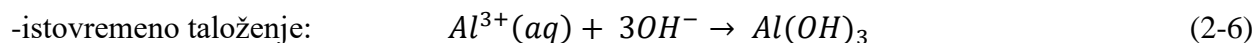
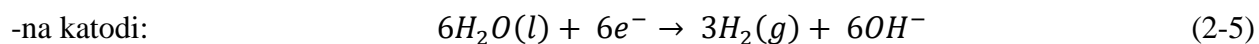
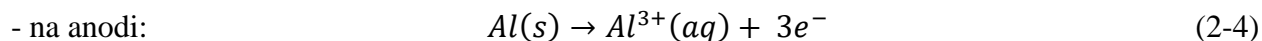


Elektrokoagulacija predstavlja niz elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na anodi i katodi elektrolitičke ćelije primjenom vanjskog napona istosmjernje struje. Elektrokoagulacija uključuje stvaranje koagulanta na licu mjesta elektrolitičkom oksidacijom žrtvene anode pri čemu dolazi do otapanja elektrodnih ploča u efluent. Metalni ioni pri određenom pH stvaraju širok raspon koaguliranih vrsta i metalnih hidroksida koji destabiliziraju čestice ili talože i adsorbiraju različita onečišćenja. [20] Struja s metalnih elektroda oksidira metal s anode u katione (1-2), a istovremeno dolazi do redukcije vode u vodik i hidroksilne ione na katodi (1-3).

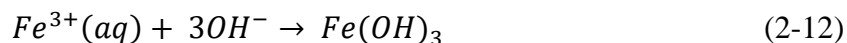
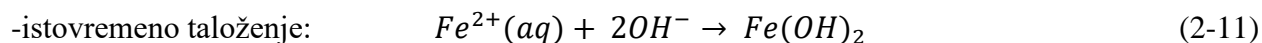
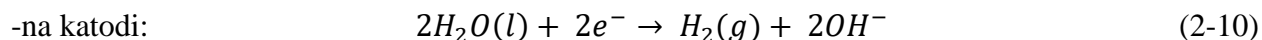
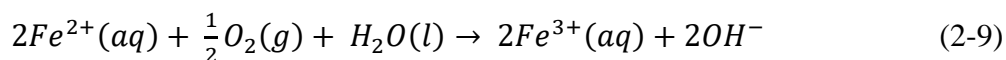
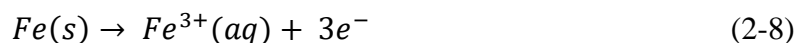
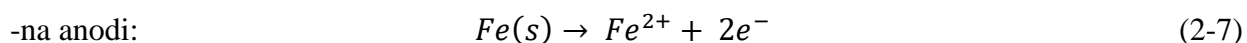


Anoda iskorištena za stvaranje kationa se zove žrtvujuća anoda. Žrtvujuće anode su izgrađene najčešće od aluminija, željeza ili cinka te ih je nakon nekog vremena potrebno zamijeniti. Ovisno o tome da li se koristi željezova ili aluminijska anoda, nastajanje metalnih hidroksida može se prikazati sljedećim reakcijama: [21]

Reakcija na aluminijevoj elektrodi:

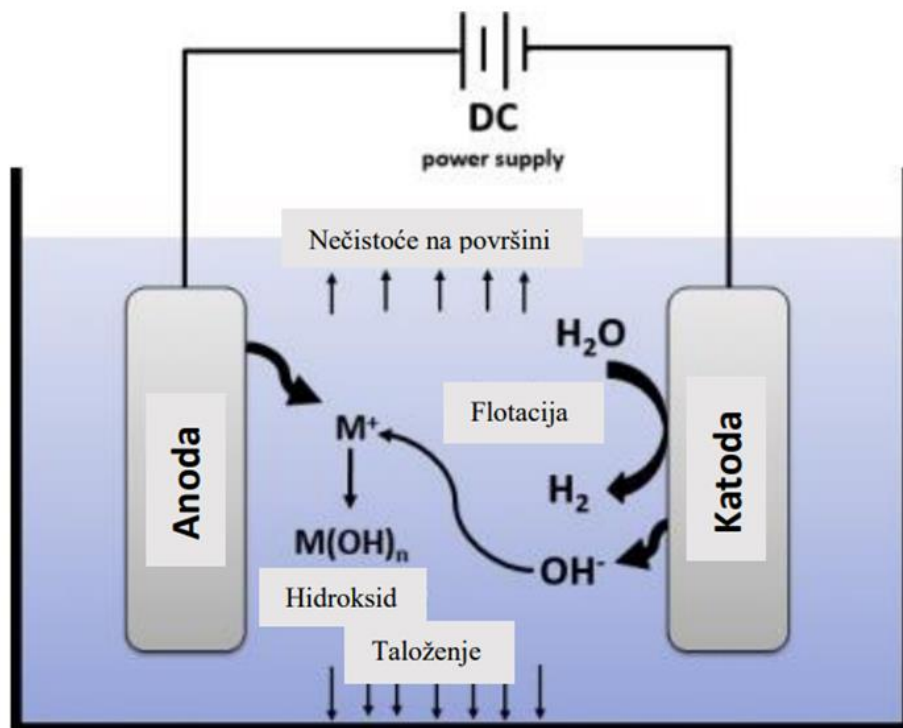


Reakcija na željeznoj elektrodi:



Iz jednadžbe (2-8) se vidi da željezo može izravno oksidirati u Fe^{3+} na anodi, ali ta reakcija je nepovoljna u usporedbi s oksidacijom do Fe^{2+} (2-7). Otopljeni kisik u otopini može uzrokovati oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+} (2-9). [22] Kationi koji su stvoreni na anodi (Al^{3+} , Fe^{2+}) stvaraju monomernu i polimerne hidroksilne spojeve (2-6, 2-11, 2-12) koji su zaslužni za destabilizaciju koloidnih čestica te kao koagulantni mogu ukloniti onečišćenja iz otpadnih voda. [21]

Na katodi, kao posljedica redukcije molekule vode na anodi dolazi do stvaranja mjehurića plina (vodika) koji privlače flokule i dovode do procesa elektro flotacije. Elektro flotacija je proces koji olakšava odnošenje onečišćujućih tvari na površinu vode pri čemu se nečistoće lakše koaguliraju i brže uklanjaju. Drugi neizbježan proces uz elektro flotaciju je taloženje do kojeg dolazi filtriranjem i djelovanjem sile gravitacije.



Slika 6. Mehanizam djelovanja elektrokoagulacije [23]

Bez obzira da li se koristi aluminij ili željezo, na katodi se uvijek odvija reakcija redukcije vode (2-5, 2-10). Ta reakcija na katodi ima važne primjene u elektrokoagulacijskoj tehnologiji kao što su:

- nastajanje hidroksidnih iona koji stupaju u reakcije s metalnim kationima na anodi pri čemu stvaraju koagulate
- nastajanje vodika koji potiče turbulenciju kojom se destabiliziraju koloidne čestice pri čemu dolazi do flokulacije
- nastajanje vodika na čije se plinske mjehuriće vežu onečišćujuće tvari i tako lakše uklanjaju s površine se poboljšava proces elektro flokulacije. [20]

2.5.1. Operativni parametri u procesu elektrokoagulacije

Parametri koji utječu na učinkovitost procesa elektrokoagulacije su: materijal elektroda, raspored elektroda, gustoća struje i vrijeme obrade, pH otopine, električna vodljivost otopine, temperatura, početne koncentracije onečišćujućih tvari, koncentracija aniona, brzina miješanja, razmak između elektroda i vrsta napajanja. Za postizanje što veće učinkovitosti proces je potrebno optimizirati. Proces elektrokoagulacije se optimizira konfiguriranjem operativnih parametara koji utječu na elektrokoagulaciju. Tijekom procesa elektrokoagulacije na elektrodama dolazi do reakcije otapanja metala na anodi, a mase otopljenog metala izračunate su Faradayevim zakonom:

$$m = \frac{ItM}{zF}$$

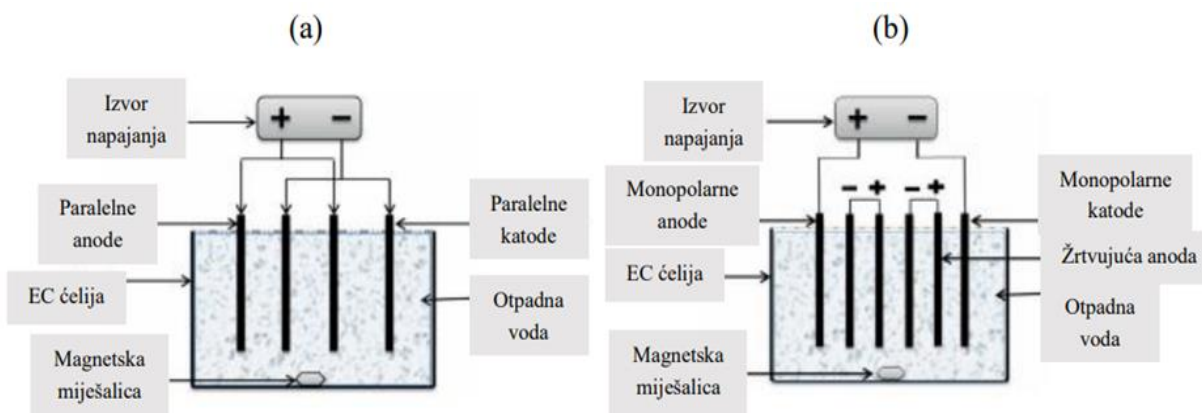
U jednadžbi I je jakost struje (A), t je vrijeme reakcije (s), M je molarna masa metala na anodi (g/mol), z je broj elektrona koji sudjeluju u reakciji (pr. 2 za Fe²⁺ i 3 za Fe³⁺), F je Faradayeva konstanta (96485 C/mol), a m je masa otopljenog metala na anodi. [19]

MATERIJAL ELEKTRODA

Najpouzdanije elektrode su izrađene od aluminijske i željezne. Aluminij se otapa uvijek samo u obliku Al³⁺, dok se željezo otapa u obliku Fe²⁺, a uz prisustvo dobrog oksidansa poput kisika oksidira u Fe³⁺ koji ima veću učinkovitost u procesu elektrokoagulacije. Gledajući svojstva Fe²⁺ je slab koagulant u usporedbi s Fe³⁺ zbog veće topljivosti hidroksida i nižeg pozitivnog naboja. Odabir idealnog materijala ovisi o vrsti onečišćenja i kemijskim karakteristikama elektrolita. Aluminij je uvijek bolji izbor od željeza međutim, aluminij je dosta skuplji. Istraživanja su pokazala da elektrode od aluminijske uklanjaju obojenja otpadne vode bolje od željezne, a željezo je učinkovitije od aluminijske kod smanjenja kemijske potrošnje kisika te uklanjanja fenola iz industrijskih otpadnih voda. Kombinacijom elektroda od aluminijske i željezne dobiva se veća učinkovitost uklanjanja boje, fenola i KPK. [19]

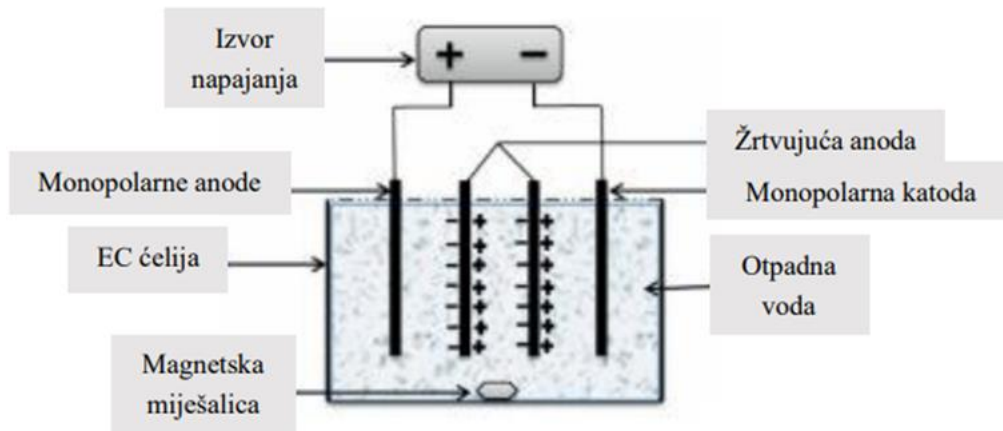
RASPORED ELEKTRODA

U elektrokoagulacijskim sustavima obično se koriste pločaste elektrode u čijem međuprostoru struji onečišćena voda. Raspored elektroda može biti monopolaran ili bipolaran. Kod monopolarne izvedbe elektrode su na izvor napajanja spojene paralelno ili serijski. (slika 8.) Paralelna veza podrazumijeva nekoliko vodljivih metalnih ploča postavljenih između dvije paralelne elektrode i vanjskog strujnog izvora. Nadalje, svaki par “žrtvenih elektroda” tj. anoda interno je povezan bez međusobnog povezivanja s vanjskim elektrodama tj. katodama. Sve elektrode se istodobno spajaju na vanjski izvor struje. Kod monopolarne serijske izvedbe vanjska katoda i anoda se spajaju na vanjski krug, a unutrašnji parovi katoda i anoda se međusobno povezuju bez povezivanja s vanjskim elektrodama. Elektrode u unutrašnjosti se nazivaju “žrtvujuće anode” jer smanjuju potrošnju anode te pasivizaciju katode. Glavna razlika paralelnog i serijskog sustava je što kod paralelnog se struja ravnomjerno raspoređuje između svih elektroda proporcionalno otporima, a kod serijskog sustava otpor je veći. [19]



Slika 7. Shematski prikaz reaktora elektro koagulacije monopolarnih elektroda spojeno paralelno a) i serijski b) [19]

Kod bipolarnih izvedbi (slika 9.) je prikazano da su žrtvene anode smještene u sredini te nisu spojene na izvor struje. Vanjske elektrode su direktno povezane na vanjski izvor struje bez međusobnog spajanja sa žrtvenim anodama. Prolazom električne struje neutralne elektrode postaju nabijene suprotnim nabojem susjedne elektrode pri čemu je strana okrenuta prema anodi negativno nabijena, a strana okrenuta katodi pozitivno nabijena. Stoga se žrtvene anode nazivaju bipolaranima.



Slika 8. Shematski prikaz reaktora elektrokoagulacije bipolarnih elektroda [19]

Učinkovitost uklanjanja onečišćenja te operativni troškovi procesa monopolarnih i bipolarnih izvedbi su uspoređene u nekoliko istraživanja. Istraživanje je provedeno na procesu uklanjanja kadmija iz industrijskih otpadnih voda pomoću četiri aluminijske elektrode s vremenom reakcije od 60 minuta te istom gustoćom struje.

Za bipolarnu izvedbu učinkovitost uklanjanja je dosegla 92% s potrošnjom energije od 4,15 kW/m³, a za monopolarnu izvedbu taj postotak je nešto manji otprilike 87% s potrošnjom energije od 1,2 kW/m³. Iz priloženih rezultata vidljivo je da monopolarna izvedba pokazuje visoku učinkovitost uklanjanja zanemarivo nižu od bipolarne, ali zato značajno smanjenje potrošnje energije u usporedbi s bipolarnom. Ovakav rezultat se pripisuje većoj površini bipolarne veze što dovodi do veće anodne oksidacije u odnosu na monopolarnu. [19]

Reaktori za elektrokoagulaciju mogu se postaviti horizontalno ili vertikalno, a protok vode među elektrodama se provodi putem jednog ili više kanala. U upotrebi su najviše cilindrični reaktori, ali postoji mnoštvo drugih izvedbi. Najučinkovitijim reaktorom se smatra kratki horizontalni pločasti reaktor čija je prednost jednokratni prolaz vode koji omogućuje kontakt vode s anodom i katodom istodobno. Nedostatci drugih su teško uklanjanje kamenca, pojava korozije, istjecanje fluida što stvara dodatne troškove već skupog procesa. [24]

GUSTOĆA STRUJE I VRIJEME OBRADJE

Gustoća struje utječe na brzinu doziranja koagulansa, brzinu stvaranje mjehurića te brzinu, veličinu i razvoj flokula. Brzina otapanja anode je izravno proporcionalna gustoći struje tj. što je veća gustoća struje, u otopini će biti više oslobođenih Al^{3+} ili Fe^{2+} iona otapanjem odgovarajućih elektroda. Ta proporcionalna veza gustoće struje te brzine otapanja anode najbolje je uočljiva u Faradayevom zakonu kojim se prikazuje teoretska vrijednost količine disociranih iona anode pri gustoći tj. jakosti struje u vremenu. Osim što utječe na brzinu otapanja anode, gustoća struje ima utjecaj i na otapanje katode zbog utjecaja na brzinu proizvodnje hidroksilnih iona. Za odgovarajuće uklanjanje onečišćenja potrebno je uzeti u obzir optimalnu gustoću, pritom uzimajući u obzir ostale parametre kao što su temperatura, pH, volumni protok vode itd. Povećanje gustoće struje iznad optimalne vrijednosti nema utjecaj na učinkovitost uklanjanja onečišćenja, već uzrokuje prekomjernu potrošnju energije. Brzina uklanjanja štetne tvari također je funkcija vremena elektrolize. Učinkovitost uklanjanja onečišćenja raste s povećanjem vremena elektrolize međutim, nakon postizanja optimalnog vremena elektrolize brzina uklanjanja onečišćenja postaje konstantna. Što je vrijeme reakcije dulje to se stvara veći broj flokula, što rezultira većim postotkom uklanjanja onečišćenja. [19]

pH VRIJEDNOST

Optimalna pH vrijednost za učinkovito uklanjanje onečišćenja se mijenja s vremenom odvijanja procesa pa je teško odrediti da li pH utječe na učinkovito uklanjanje nečistoća. Općenito ako je početna pH vrijednost blago kisele prirode, onda će procesom elektrolize doći do porasta pH vrijednosti, a ako je početna pH vrijednost otopine vrlo kisela tada lužnatost koja nastaje tijekom procesa elektrolize nije dostatna za povećanje pH vrijednosti. Dalje se mogu usporediti početne i konačne pH vrijednosti, iz kojih se vidi da ako je početni pH kiseo onda će s vremenom rasti, a ako je početni pH lužnat onda će mu vrijednost padati. Na promjenu pH vrijednosti također utječe priroda nečistoća i materijal elektroda. [19, 23]

ELEKTRIČNA VODLJIVOST OTOPINE

U procesu elektrolize, učinkovitost uklanjanja onečišćenja i troškovi procesa su izravne funkcije električne vodljivosti otopine. Električna vodljivost otopine pomaže u provođenju električne struje kroz otopinu stoga se prije samog procesa u otopinu niske vodljivosti dodaju soli povećavajući električnu vodljivost otopine. Povećanjem vodljivosti otopine, željena jakost struje postigne se pri nižim potencijalima, čime se smanjuje potrošnja energije. [19]

UČINAK TEMPERATURE

Procesom elektrokoagulacije dolazi do porasta temperature elektrolita uslijed intenzivnog odvijanja elektrokemijskih reakcije otapanja (oksidacije) na anodi kao i izlučivanja H_2 (redukcije) na katodi. Poznato je da su brzine kemijskih i elektrokemijskih reakcija ovisne o temperaturi i što je temperatura veća dolazi do njihovog intenzivnijeg odvijanja.

Osim toga, visoka temperatura pogoduje stvaranju mjehurića vodika koji pospešuju flotaciju i smanjuju prijanjanje suspendiranih čestica. Iz svih ovih istraživanja moguće je zaključiti da je sam proces elektrokoagulacije bolje započeti pri višim temperaturama. [19, 25, 26]

POČETNA KONCENTRACIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI

Učinkovitost uklanjanja onečišćenja opada s porastom početne koncentracije onečišćujućih tvari. Razlog tome je što količina formiranih flokula metalnog hidroksida može biti nedostatna za taloženje velike količine molekula štetnih tvari pri visokim koncentracijama onečišćenja. [19]

UTJECAJ KONCENTRACIJE ANIONA

Pasivitet elektroda kod elektrokoagulacije je negativna pojava ovisna o koncentraciji i vrsti aniona u otopini. U slučaju pojave pasiviteta elektroda, dolazi do smanjenja odvijanja elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Iz tog razloga u otopinu se najčešće dodaju Cl^- ioni koji imaju svojstva razaranja oksidnog sloja. [19]

BRZINA MIJEŠANJA

Miješanje pomaže u održavanju jednolikih uvjeta u reaktoru te daje brzinu kretanja generiranim ionima. S povećanjem brzine miješanja do optimalne brzine, dolazi do povećanja učinkovitosti uklanjanja onečišćenja. To je zbog ranog stvaranja pahuljica koje se pripisuje većoj pokretljivosti generiranih iona. Daljnjim porastom brzine miješanja iznad optimalne vrijednosti smanjuje se učinkovitost uklanjanja onečišćenja jer se flokule razgrađuju sudarom uzrokovanim velikom brzinom miješanja. [19]

RAZMAK IZMEĐU ELEKTRODA

Elektrostatsko polje ovisi o udaljenosti između anode i katode. Maksimalna učinkovitost uklanjanja onečišćenja postiže se održavanjem optimalne udaljenosti između elektroda. Na minimalnoj udaljenosti između elektroda učinkovitost uklanjanja štetnih tvari je niska. To je zato što hidroksidni ioni koji djeluju kao flokule i uklanjaju onečišćenja se međusobno sudaraju. Daljnjim povećanjem iznad optimalne udaljenosti između elektroda se smanjuju elektrostatske sile što rezultira sporijim kretanjem iona tj. smanjenim stvaranjem flokula potrebnih za koagulaciju i uklanjanje onečišćenja. [19]

VRSTA NAPAJANJA

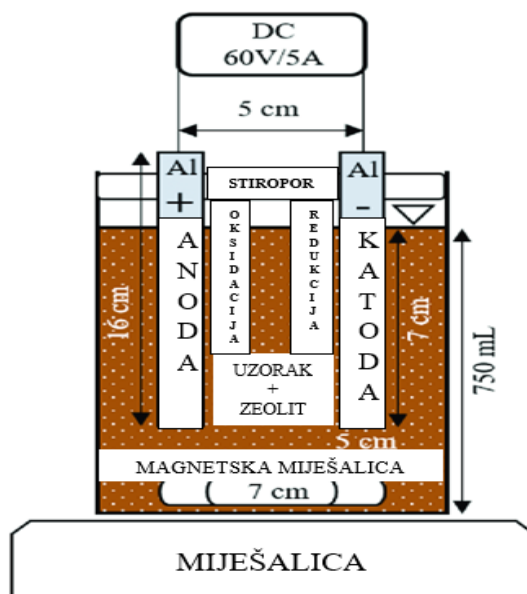
Nekoliko studija u literaturi koristilo je istosmjerni izvor struje koji dovodi do stvaranja korozije na anodi zbog oksidacije. Na katodi se također formira oksidacijski sloj, koji smanjuje protok struje između katode i anode, čime se smanjuje učinkovitost uklanjanja onečišćenja. Međutim, nekoliko studija koristilo je izmjenični izvor struje i proučavalo se uklanjanje onečišćenja iz vode usporedno istosmjernim i izmjeničnim izvorom struje. Rezultati su pokazali sličnu učinkovitost uklanjanja s obje tehnologije međutim, potrošnja energije je bila nešto manja s izmjeničnim izvorom. Problem stvaranja pasiviteta na elektrodama se može smanjiti korištenjem izmjenične umjesto istosmjerne struje u procesu. [19]

2.6. INTEGRIRANI PROCESI

Primjeri integriranih ili hibridnih procesa kojima se postiže učinkovitost u pročišćavanju otpadnih voda, su elektrokoagulacija u kombinaciji s adsorpcijom, kemijska elektrokoagulacija, primjena magnetskog polja, reverzne osmoze te membranske filtracije, ozonizacije, ultrazvuka i impulsne elektrokoagulacije.

2.6.1. Elektrokoagulacije u kombinaciji s adsorpcijom

Adsorpcija je vrlo dobar proces obrade otpadnih voda, koji sve više dobiva na važnosti kao sredstvo za smanjenje koncentracije metalnih iona i organskih tvari u industrijskim vodama. Danas je razvoj jeftinih adsorbenata za pročišćavanje otpadnih voda važno područje u znanosti okoliša te se biosorbenti dobiveni iz biomase smatraju najjeftinijom i najzastupljenijom ekološki prihvatljivom opcijom. Ova kombinirana tehnologija pokazuje vrlo dobru učinkovitost u uklanjanju različitih vrsta štetnih tvari uključujući organske i anorganske. [20] Aktivni ugljen kao adsorbent učinkovito uklanja onečišćenja, ali zbog visoke cijene kao zamjena ispituje se prirodni zeolit. Zeolit kao adsorbent ima dobra adsorpcijska svojstva te poboljšava izmjenu iona u otopini.



Slika 9. Prikaz integriranog procesa elektrokoagulacije s adsorpcijom pomoću prirodnog zeolita

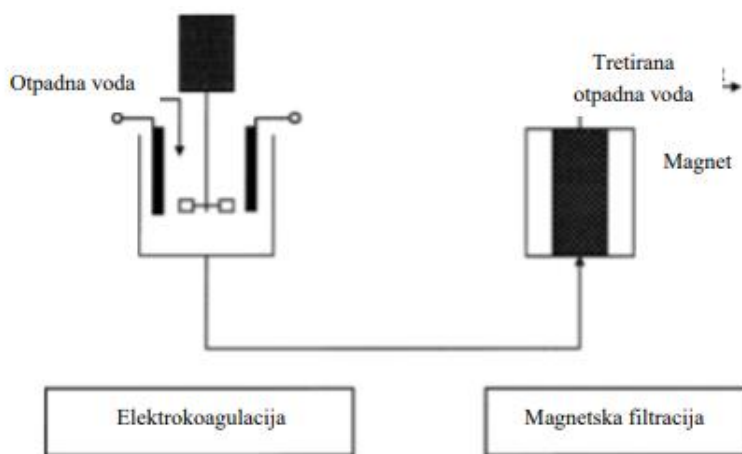
[27]

2.6.2. Kemijska elektrokoagulacija

Da bih se smanjili troškovi procesa, vrijeme procesa i uklonila onečišćenja prije samog procesa elektrokoagulacije koriste se koagulantni tvari. Svaki proces elektrokoagulacije prethodi kemijska koagulacija kako bi se smanjilo opterećenje uzrokovano onečišćenjima. Kombinacijom kemijske koagulacije i elektrokoagulacije se postiže najviši postotak uklanjanja onečišćenja. Dodatni troškovi nastaju korištenjem kemijskih tvari koje stvaraju otpad koji je potrebno odgovarajuće ukloniti. [5]

2.6.3. Primjena magnetskog polja u kombinaciji s elektrokoagulacijom

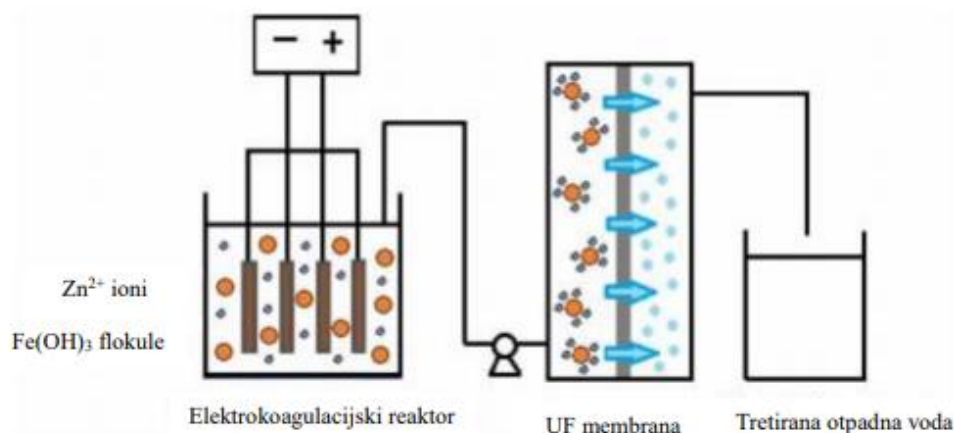
Magnetno polje u kombinaciji s elektrokoagulacijom predstavlja siguran, jednostavan i ekološki prihvatljiv proces pročišćavanja otpadnih voda. Jedina negativna strana ovog procesa je preduga izloženost magnetnom polju velikog intenziteta, gdje sve vrijednosti iznad granične imaju negativan efekt na pročišćavanje. Naime iznad graničnih vrijednosti intenzitet magnetnog polja može promijeniti aktivnost bakterija, što negativno utječe na učinak obrade. [5]



Slika 10. Prikaz načina rada hibridnog procesa elektrokoagulacije i magnetske filtracije [5]

2.6.4. Reverzna osmoza i membranski kombinirani procesi elektrokoagulacije

Procesi reverzne osmoze i membranski kombinirani procesi koriste se za desaliniaciju vode te se njihov princip rada bazira na membranama. Reverzna osmoza je proces prolaza fluida kroz polupropusnu membranu uz djelovanje tlaka većeg od osmotskog. Membranski procesi separacije služe da se ulazni fluid odijeli na tok koji prolazi kroz membrane i tok koji zaostaje na membrani. Studije koje su proučavale proces reverzne osmoze i membranski kombinirane procese elektrokoagulacije koristile su proces elektrokoagulacije prije sustava reverzne osmoze kako bih se odmah u početku smanjilo opterećenje štetnom tvari i smanjila onečišćenja na membrani. [5]



Slika 11. Prikaz hibridnog procesa elektrokoagulacije s ultrafiltracijskom membranom [28]

2.6.5. Hibridni proces ozonizacije i elektrokoagulacije

Ozonizacija podrazumijeva korištenje ozona kao jakog oksidansa koji oksidira organske štetne tvari izravno molekulama ozona ili stvarajući hidroksidne radikale koji se ponašaju kao oksidacijska sredstva. Proces ozoniranja ima prednost jer se može primijeniti kada protok i sastav otpadnih voda varira. Međutim, visoki troškovi opreme i održavanja, kao i energija potrebna za opskrbu procesa, čine neke od nedostataka. Štoviše, proces ozoniranja zahtjeva prijenos molekula ozona iz plinovite u tekuću fazu, stoga je ograničenje prijenosa mase također čimbenik kojeg treba uzeti u obzir.

U mnogim slučajevima, stopa potrošnje ozona po jedinici volumena može biti toliko visoka da je prijenos mase ograničavajući korak koji smanjuje učinkovitost procesa i povećava troškove procesa Ozonizacija i elektrokoagulacija same po sebi ne postižu visoku razinu uklanjanja onečišćenja, ali u kombinaciji doprinose uklanjanju. [20]

2.6.6. Impulsna elektrokoagulacija

Impulsna tehnologija je nova tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda. Koristi interakcije elektrokemijske tehnologije i promjene polariteta u električnom polju kako bi inducirao stvaranje dipola u nepolarnim česticama, čime se omogućava stvaranje mikro i makro-agregata netopljivih tvari tj. koagulanata. [20]

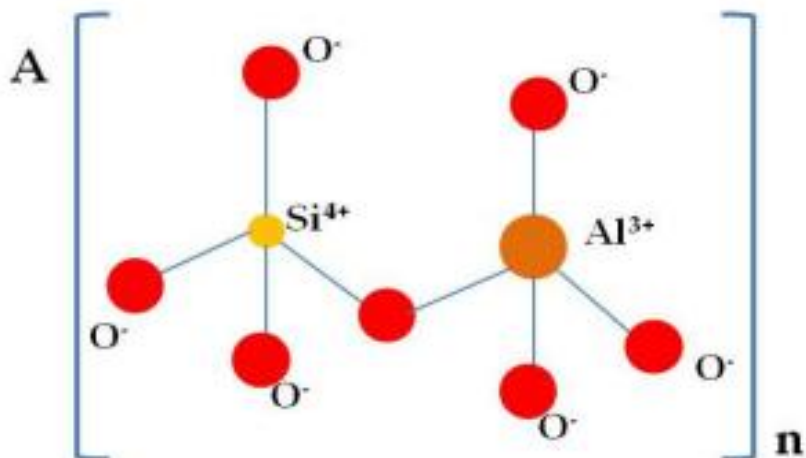
2.6.7. Hibridni proces elektrokoagulacije i ultrazvuka

Kombinacija ova dva procesa značajno poboljšava kinetiku i učinkovitost elektrodnih procesa u ćeliji. Pozitivne strane procesa su: uništenje kompaktnog sloja formiranog na površini elektrode, smanjenje debljine difuznog dvosloja stvorenog na površini elektrode i izravna aktivacija iona u reakcijskoj zoni pomoću ultrazvučnih valova. Međutim postoje i negativne strane kao što su: uništenje dijela dobivenih koloidnih hidroksida djelovanjem ultrazvučnih valova, destrukcija formiranog adsorpcijskog sloja na površini koloidnih čestica te mogući povratak adsorbiranih iona u tekuću fazu. Kombinirani proces pokazuje poticanje flokulacije snažnim miješanjem i oksidaciju stvaranjem radikala koji doprinose povećanju učinkovitosti. [20]

2.7. ZEOLITI

Zeoliti su porozni minerali visoke sposobnosti upijanja i ionske izmjene. Njihova molekularna struktura je gusta mreža alkalijskih ili zemnoalkalijskih alumosilikata koje stvaraju šupljine tj. kanale u kojima se razmjenjuju voda i druge polarne molekule.

Primarnu strukturu zeolita čine SiO_4^- i AlO_4^- tetraedri povezani zajedničkim atomima kisika prikazani na slici 13. Iako postoji nekoliko vrsta sintetskih i prirodnih zeolita, najrašireniji i najproučavaniji je prirodni zeolite klinoptilolit. Izvrsno je sredstvo za detoksikaciju, antioksidans i protuupalno sredstvo. Zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima ionske izmjene, koristi se za različite medicinske, industrijske i ekološke svrhe. Ovaj pozitivan učinak može se poboljšati modifikacijom zeolita klinoptilolita. [29]



Slika 12. Prikaz primarne strukture zeolita [29]

Al^{3+} centar u tetraedru ukupnog naboja -1 je nezasićen. Taj negativni naboj neutraliziraju kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala kao naprimjer Na^+ kation koji tvori Na-zeolit. Broj kationa prisutnih u strukturi kontrolira broj Al- tetraedara u kosturu. Svojstva zeolita ovise o kemijskom sastavu tj. o vrsti i broju ugrađenih kationa, omjeru SiO_2/Al_2O_3 , udjelu vode u šupljinama te strukturnoj građi koja ovisi o promjeru pora. Zeoliti se smatraju visokoselektivnim adsorbensima za molekule čiji promjer nije veći od promjera pore.

Smatraju se nekom vrstom filtera tj. sita koji odvajaju molekule na temelju njihove različite veličine. Zahvaljujući svojstvu ionske izmjene zeoliti se koriste kao ionski izmjenjivači. Zeoliti se smatraju i katalizatorima velike selektivnosti budući da kataliziraju samo reakcije molekula koje mogu prodrijeti u unutarnju strukturu zeolita tj. u kanale. [30]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KARAKTERIZACIJA KOMUNALNE OTPADNE VODE

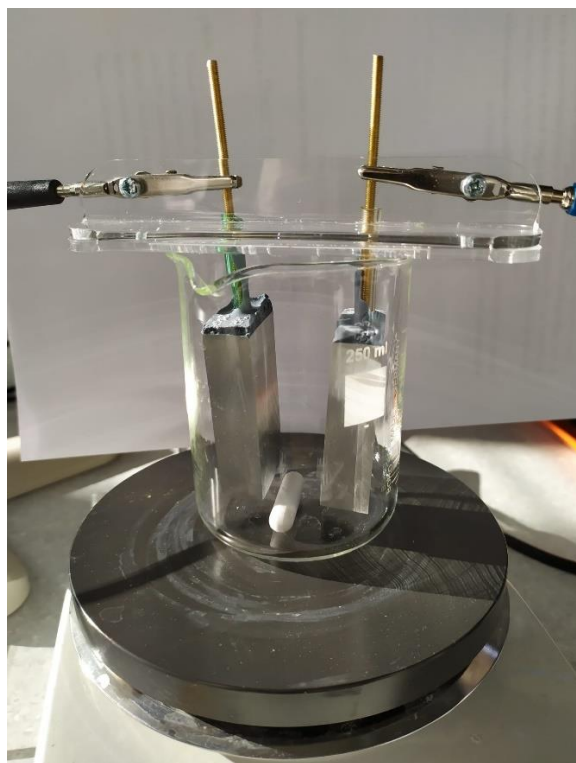
Uzorak komunalne otpadne vode uzorkovan je na lokaciji CUPOV Stupe te su određeni sljedeći pokazatelji kakvoće: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) i određivanje dušika po Kjeldahlu (TN_K).

3.2. OBRADA OTPADNE VODE INTEGRIRANIM PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE UZ DODATAK PRIRODNOG ZEOLITA

Uzorak otpadne vode je analiziran procesom elektrokoagulacije bez i uz dodatak zeolita. U procesu je korišten prirodni zeolit iz depozita Vranjska Banja, Srbija. Dimenzije čestica zeolita su 0,1 – 0,5 mm. Elektrokoagulacija je provedena u elektrokemijskoj ćeliji uz jakost struje od 0,1 A i primijenjenog napona od 29,9 V te vremenom kontakta od 60 minuta. Ćelija je napunjena s 250 mL otopine otpadne vode i dvije uronjene aluminijske elektrode s razmakom od 3 cm, a dimenzije korištenih elektroda prikazane su u tablici 3. Tijekom eksperimenta otopina je miješana magnetnom miješalicom. Masa dodanog zeolita je iznosila 5 g na 250 mL uzorka otpadne vode. Masa svake elektrode je vagana na analitičkoj vagi prije i nakon svakog uranjanja u uzorak otpadne vode. Dobivene mase elektroda su prikazane u tablici 12. Između svakog od šest eksperimenata elektrode su brušene, isprane destiliranom vodom i uronjene u otopinu klorovodične kiseline molarne koncentracije 0,1 mol/L

Tablica 3. Dimenzije aluminijskih elektroda

Visina, cm	5,9
Širina, cm	1,9
Debljina, cm	0,6
Ukupna površina, cm²	36,45



Slika 13. Izgled aparature za provođenje procesa elektrokoagulacije

Provedeno je ukupno 6 eksperimenata, uz promjenu procesnih uvjeta kao što su dodatak zeolita i promjena pH vrijednosti. Eksperimenti broj 1, 3, 5 su provedeni bez dodatka zeolita, a eksperimenti broj 2, 4 i 6 uz dodatak zeolita. Procesni uvjeti svih 6 eksperimenata su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Prikaz procesnih uvjeta i oznake eksperimenata

Broj eksperimenata	Oznaka eksperimenata	pH	Zeolit
1	EC	-	-
2	EC _Z	-	+
3	EC pH=4	4	-
4	EC _Z pH=4	4	+
5	EC pH=9	9	-
6	EC _Z pH=9	9	+

3.3. PARAMETRI PRAĆENI TIJEKOM I NAKON PROVEDENOG INTEGRIRANOG PROCESA

Tijekom procesa praćena je temperatura, pH vrijednost i električna vodljivost, a nakon provedbe procesa u efluentu se određivala: pH vrijednost, električna vodljivost, temperatura, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK) te ukupni dušik po Kjeldahlu.

3.3.1. pH vrijednost

pH vrijednost je mjera za kiselost ili lužnatost vodenih otopina. Mjerenje se provodi na uređaju koji se zove pH metar prikazanim na slici 15. Elektroda pH metra se prije svakog mjerenja ispiru destiliranom vodom te dobro osuši prije nego se uroni u uzorak. Nakon uranjanja elektrode pričekamo da se mjerenje stabilizira te očitamo vrijednost na pH metru.



Slika 14. pH metar tipa Mettler Toledo

3.3.2. Električna vodljivost

Električna vodljivost predstavlja recipročnu vrijednost električne otpornosti. Mjerna jedinica kojom se izražava su S/m ili $\mu\text{S}/\text{m}$. Električna vodljivost čiste vode se znatno povećava dodatkom iona otopljenih soli, zbog čega električna vodljivost služi kao pokazatelj ukupne koncentracije soli u vodi. Pošto je vrijednost električne vodljivosti ovisna o temperaturi onda se mjerenje provodi pri standardnoj temperaturi od 25°C . Konduktometar korišten u procesu prikazan je na slici 16.



Slika 15. Konduktometar tipa Mettler Toledo

3.3.3. Mutnoća

Mutnoća je mjera za koncentraciju raspršenih organskih i anorganskih tvari kao što su koloidne čestice, mikroorganizmi, itd. u otopini. Sprječava prodiranje svjetlosti u stupcu vode, a određuje se turbidimetrom. (slika 17.) Turbidimetar radi na principu mjerenja intenziteta svjetlosti kojeg raspršene čestice u vodi adsorbiraju, a zatim raspršuju u svim smjerovima. Mjerna jedinica kojom se izražava mutnoća su NTU (Nephelometric Turbidity Units).



Slika 16. Turbidimetar

3.3.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika

Kemijska potrošnja kisika (KPK) definira se kao bilo koja organska ili anorganska tvar koja se može oksidirati jakim oksidansom kao što je permanganat ili bikromat. Količina utrošenog oksidansa izražava se u smislu njegove ekvivalentnosti kisika. Izražava se u mg O₂/L uzorka. Metoda koja je korištena je bikromatna metoda. Oksidacija s bikromatom se provodi pri temperaturi ključanja uz sumpornu kiselinu za uklanjanje interferencija klorida te katalizator Ag₂SO₄ koji pomaže u oksidaciji organskih tvari. Oksidacija s bikromatom se odvija prema reakciji:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (3-1)$$

Tijekom procesa potrebno je imati višak bikromata jer to osigurava potpunu oksidaciju. Višak bikromata se titrira s otopinom amonij željezo(II)sulfat heksahidrata uz indikator feroin prema reakciji:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \leftrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (3-2)$$

Postupak rada:

U odmjernu tikvicu od 100 mL se razrijedi 10 mL uzorka otpadne vode, potom se po 5 mL tog razrijeđenog uzorka skupa s 3 mL otopine K₂Cr₂O₇, nekoliko zrnaca HgSO₄ te lagano uz stijenku 7 mL H₂SO₄ i Ag₂SO₄ dodaje u epruvete. Slijepa proba se provodi na isti način, samo se umjesto uzorka otpadne vode koristi destilirana voda. Na epruvetu se postavi povratno hladilo te se uzorak kuha u digestoru na temperaturi 120°C 1,5 h.

Po završetku kuhanja smjesa se ispiri destiliranom vodom do sobne temperature, potom se titrira s Mohrovom soli uz indikator feroin do promjene boje iz žute u crvenu.

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

gdje je:

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

a - volumen otopine Fe (II) utrošen za titraciju uzorka

$c_{\text{Fe(II)}}$ - 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 razrijeđenja

V_{uzorka} – volumen uzorka, 5 mL

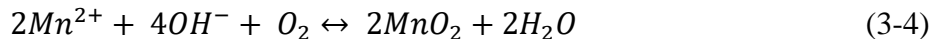


Slika 17. Kuhanje smjese u digestoru uz refluks

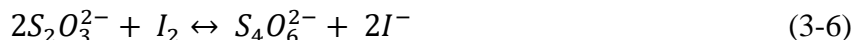
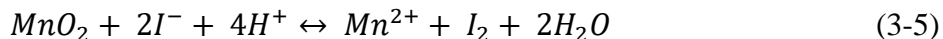
3.3.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika

Organske tvari se u vodi nalaze u razgradivom i nerazgradivom obliku. Razgradljive organske tvari predstavljaju veću prijetnju za prirodne vode jer troše kisik iz vode, stoga je potrebno odrediti količinu biorazgradive organske tvari korištenjem kisikovog ekvivalenta organske tvari koji je određen biokemijskom potrošnjom kisika (BPK). BPK predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organske tvari pri 20°C i vremenom trajanja od 5 dana. Za određivanje BPK₅ koristi se metoda po Winkleru.

U prvom dijelu procesa kisik u lužnatoj sredini oksidira mangan (II)hidroksid u mangan (IV) oksid prema reakcijama:



Nakon zakiseljavanja otopine, u prisustvu KI oslobađa se jod koji se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz indikator škrob prema reakcijama:



Postupak rada:

U graduiranu tikvicu volumena 2 L dodaje se po 1 mL hranjivih soli koje su zaslužne za rast bakterija. Hranjive soli koje se dodaju su: pufer, FeCl₃·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, CaCl. Nakon toga se uz pomoć mikropipete dodaje 10 mL uzorka otpadne vode i destilirane vode zasićene kisikom do oznake. Winklerove boce točno određenog volumena, pune se preko cijevi uronjenih do dna da u bocu ne uđe zrak, a izvadi se u trenutku kada u boci više nema mjehurića zraka. Prva boca se zatvori i ostavi stajati u tamnoj prostoriji 5 dana, u drugu bocu se ispod površine dodaje po 2 mL otopina kalijevog jodida i manganovog sulfata. Boca se odmah dobro zatvori da ne dođe do zaostajanja mjehurića zraka, dobro se promiješa okretanjem boce nekoliko puta te ostavi u tamnoj prostoriji 5 minuta. Stajanjem u mraku u boci se stvara pahuljasti talog smeđe boje koji se istaloži na dno.

Da bih se talog otopio u bocu se ispod površine dodaje 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline. Sadržaj boce se prebaci u čašu, ispere se destiliranom vodom te se titriran natrijevim tiosulfatom uz indikator škrob do obezbojenja. Količina kisika u boci koja je stajala u mraku 5 dana se određuje na isti način.

Izračunavanje BPK₅:

$$\text{BPK}_5 = (\text{B}_2 - \text{B}_1) \cdot \text{R}$$

gdje je:

B₂ - mg O₂/L na početku (nulto vrijeme)

B₁ – mg O₂/L nakon 5 dana

R – faktor razrjeđenja

Vrijednosti B₁ i B₂ se računaju preko izraza:

$$\text{O}_2(\text{mg/L}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\text{O}_2)}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}} \cdot 1000$$

gdje je:

V(Na₂S₂O₃) – utrošak natrijeva tiosulfata za titraciju uzorka, mL

C(Na₂S₂O₃) – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata, 0,025 mol/L

f – faktor otopine natrijeva tiosulfata

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

V_{reagensa} – volumen dodanih reagensa, 4 mL

M(O₂) – 32 g/mol

3.3.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu

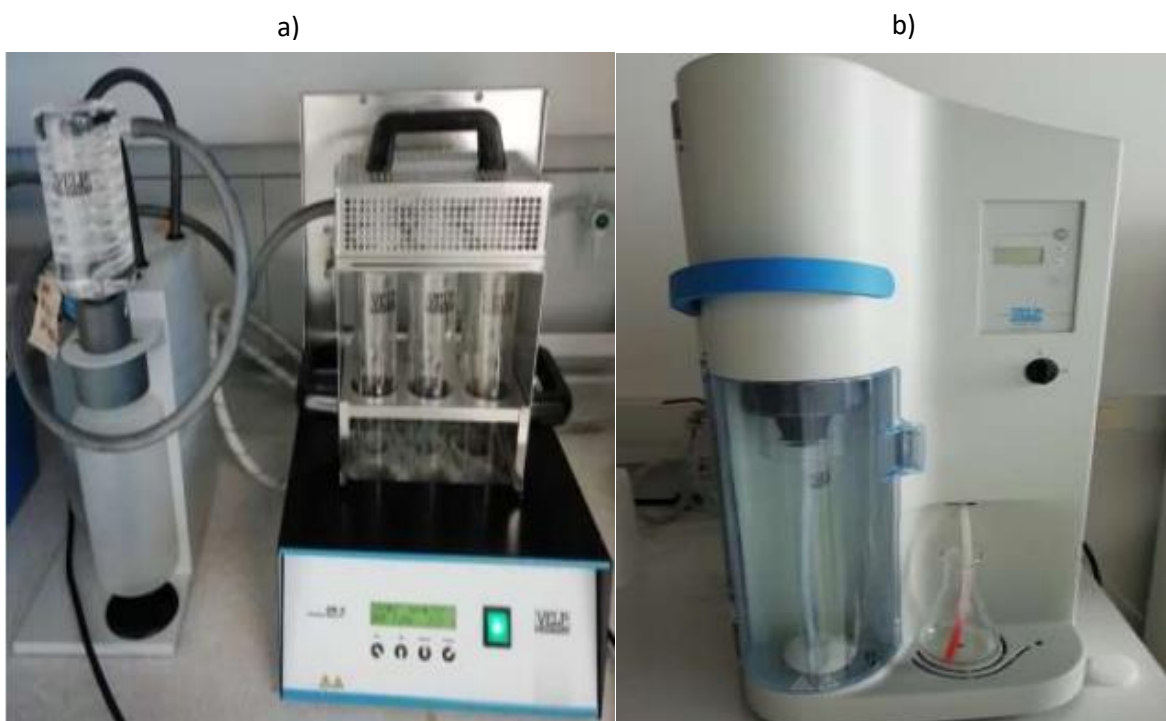
Predstavlja ukupni organski i amonijakalni dušik, a metoda po kojoj se određuje se temelji na prethodnoj oksidaciji uzorka s jakim oksidansom pri temperaturi od 420°C. Kao katalizator u procesu se koristi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4 pri čemu nastaje amonijev sulfat iz kojeg se destilacijom oslobađa amonijak. Nastali amonijak se određuje volumetrijski kiselo – baznom titracijom s NaOH do promjene boje iz ružičaste u žutu.

Opis reakcija:

1. Mineralizacija – prelazak organskog i amonijakalnog dušika u anorganski dušik
2. Alkalizacija s NaOH u suvišku
3. Destilacija uz kloridnu kiselinu u suvišku
4. Titracija viška neizreagirane kloridne kiseline s otopinom NaOH

Postupak rada:

U dvije staklene epruvete se ulije po 25 mL destilirane vode kojom se provodi slijepa proba, a u preostale 4 epruvete se doda po 25 mL uzorka otpadne vode uz katalizator u omjeru 1:9 i po 10 mL koncentrirane sulfatne kiseline. Staklene kivete se zagrijavaju u uređaju za digestiju 20 minuta na 150°C, 30 minuta na 250°C te 1 sat na temperaturi od 420°C. Nakon procesa mineralizacije tj. oksidacije uzorak u epruveti je zelene boje, a daljnjim hlađenjem poprima svijetlo plavu boju. Kad se uzorak potpuno ohladio u epruvete se doda po 75 mL destilirane vode. Epruveta se potom stavi u uređaj za destilaciju po Kjeldahlu. U prihvatnu tikvicu za sakupljanje amonijaka se doda 20 mL 0,1 molarne kloridne kiseline i par kapi indikatora metilcrveno. Proces destilacije traje 5 minuta, a zadani volumen 40% - tne NaOH 50 mL. Nakon destilacije neizreagirani HCl se titrira s 0,1 molarnom NaOH do promjene boje iz ružičaste u žutu.



Slika 18. a) Uređaj za digestiju uzorka, b) Uređaj za destilaciju uzorka

Izračunavanje dušika po Kjeldahlu:

$$Y(N, \text{mg/L}) = \frac{(V_{\text{NaOH,SP}} - V_{\text{NaOH,uzorak}}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N}) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}}$$

gdje je:

$V_{\text{NaOH, SP}}$ – volumen 0,1 mol/L NaOH za titraciju slijepe probe

$V_{\text{NaOH, uzorak}}$ – volumen 0,1 mol/L NaOH za titraciju uzorka

$c(\text{NaOH})$ – koncentracija 0,1 mol/L otopine NaOH

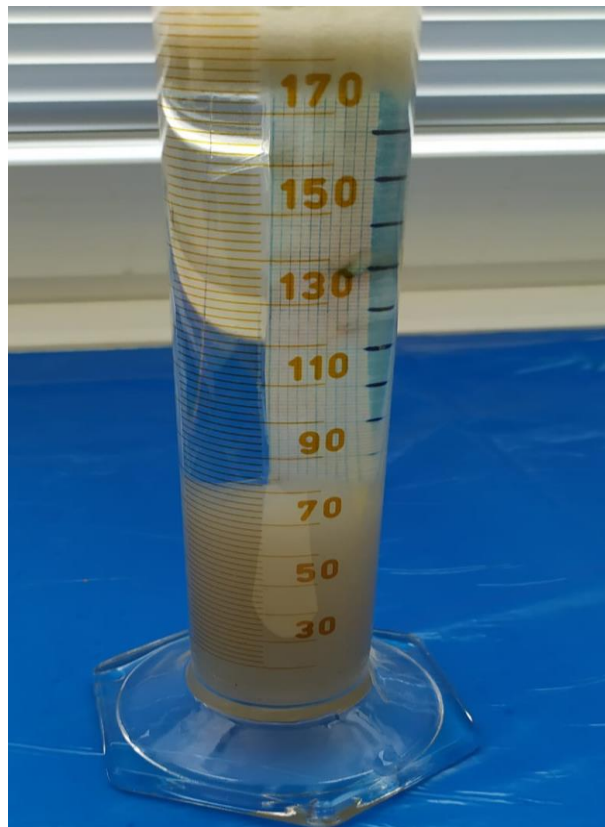
$f(\text{NaOH})$ – faktor otopine NaOH, 1,0000

$M(\text{N})$ – molarna masa dušika, 14,007 g/mol

V_{uzorka} – volumen uzorka ili slijepe probe

3.3.7. Određivanje testa taloženja i mase taloga

Nakon provedenog procesa elektrokoagulacije uzorak se prelije u graduiranu menzuru te se u vremenskim intervalima od 5 minuta bilježi visina stupca taložnog dijela uzorka. Nakon 30 minuta sadržaj menzure se profiltrira preko filter papira te se sadržaj zaostao na filter papiru suši. Nakon sušenja izvaže se masa taloga zaostala na filter papiru koja se oduzme od poznate mase filter papira da bih se odredila masa taloga.



Slika 19. Prikaz taloženja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI PARAMETARA PRAĆENIH PRIJE, TIJEKOM I NAKON INTEGRIRANOG PROCESA

Vrijednosti parametara koji pokazuju kakvoću uzorka otpadne vode su dani u tablici 5. Dio parametara kao što su temperatura, pH i električna vodljivost praćeni su tijekom procesa (tablice 6., 7., 8.), a parametri kao što su KPK, dušik po Kjeldahlu, mutnoća, pH vrijednost i električna vodljivost su određeni po završetku procesa (tablice 6., 7., 8., 9., 13., 14.)

Tablica 5. Početne karakteristike uzorka otpadne vode s CUPOV Stupe.

Parametar	Otpadna voda
pH	8,18
Temperatura, °C	18
Električna vodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$	953
Mutnoća, NTU	11,7
KPK, mgO_2/L	353,89
BPK ₅ , mgO_2/L	61,06
BPK ₅ /KPK	0,173
TN _K , mgN/L	58,83

Tablica 6. Promjena temperature tijekom procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Temperatura tijekom vremena, °C									
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
EC	17	26	27,5	29	29,5	30,05	31	33	34,5
EC _Z	17	27	29	31	31,5	31,5	34	35,5	36,5
EC pH=4	17	27	29	31	32	35	37	38,5	39,5
EC _Z pH=4	17	28,5	31	37	38	38,5	38,5	40	40,5
EC pH=9	17	27	28	29,5	31	34	36	36	35
EC _Z pH=9	18,5	21	24	26	29	30	34	35	35

Tablica 7. Promjena pH tijekom procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

pH tijekom vremena									
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
EC	8,18	8,57	9,33	9,13	9,16	9,30	9,44	9,55	9,61
EC_z	8,18	8,57	8,72	8,80	8,90	9,13	9,30	9,44	9,43
EC pH=4	3,81	6,01	6,25	6,61	7,33	8,66	8,80	9,32	9,47
EC_z pH=4	3,81	6,12	6,33	6,79	7,52	8,94	9,22	9,34	9,49
EC pH=9	8,9	8,91	8,96	9,00	9,13	9,35	9,46	9,59	9,66
EC_z pH=9	8,88	8,71	8,65	8,74	8,84	8,82	9,28	9,36	9,44

Tablica 8. Promjena električne vodljivosti tijekom procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Električna vodljivost tijekom vremena, $\mu\text{S/cm}$									
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
EC	953	926	837	715	707	476	388	322	328
EC_z	957	924	836	753	663	616	477	444	384
EC pH=4	1290	1298	1209	1144	1113	931	779	611	603
EC_z pH=4	1308	1260	1217	1123	906	764	616	645	527
EC pH=9	1029	927	844	603	599	546	474	383	352
EC_z pH=9	1020	982	892	799	736	565	527	505	444

Tablica 9. Rezultati mutnoće nakon procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Mutnoća, NTU			
	NTU (bez miješanja)	NTU (izmješšan uzorak)	% uklanjanja
EC	1,38	3,04	88,21
EC_z	2,28	29,3	80,51
EC pH=4	0,3	0,22	97,44
EC_z pH=4	4,43	34,2	62,14
EC pH=9	1,76	1,63	84,96
EC_z pH=9	2,1	0,26	82,05

Tablica 10. Rezultati brzine taloženja nakon procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Brzina taloženja, cm							
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
EC	17,48	17,48	13,80	/	4,32	/	2,76
EC_z	16,74	16,74	4,60	4,60	4,60	3,68	2,94
EC pH=4	17,02	12,88	8,28	7,08	6,72	6,44	6,16
EC_z pH=4	16,38	16,38	6,62	5,34	4,78	4,60	4,42
EC pH=9	17,11	17,11	17,11	6,44	5,52	4,97	4,60
EC_z pH=9	16,74	16,74	16,74	2,76	2,48	2,39	2,39

Tablica 11. Rezultati mase taloga nakon procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Masa taloga, g			
Oznaka	masa filter papira	filter + talog	masa taloga
EC	1,7992	1,9434	0,1442
EC_z	0,8116	1,0999	0,2883
EC pH=4	0,8361	1,1809	0,3448
EC_z pH=4	0,8276	1,2464	0,4188
EC pH=9	0,8186	1,1665	0,3479
EC_z pH=9	0,8157	1,1499	0,3342

Tablica 12. Rezultati mase taloga nakon procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Masa elektroda, g						
Oznaka	Anoda			Katoda		
	masa prije	masa nakon	razlika	masa prije	masa nakon	razlika
EC	61,5224	61,4206	0,1018	66,5533	66,5299	0,0234
EC _Z	72,6655	72,5803	0,0852	54,4929	54,4772	0,0157
EC pH=4	61,1152	60,9582	0,1570	66,2636	66,2585	0,0051
EC _Z pH=4	72,3685	72,2095	0,1590	54,2464	54,2273	0,0191
EC pH=9	65,8805	65,8002	0,0803	60,7021	60,6902	0,0119
EC _Z pH=9	71,8108	71,7350	0,0758	53,5610	53,5467	0,0143

Tablica 13. Rezultati KPK nakon procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Kemijska potrošnja kisika, mg O ₂ /L					
Oznaka	Utrošak Morove soli	Slijepa proba	Razrjeđenje	KPK, mgO ₂ /L	% uklanjanja
EC	30,7	32,6	1	70,0416	80,21
EC _Z	30,4	32,6	1	81,1008	77,08
EC pH=4	31,5	32,6	1	40,5504	88,54
EC _Z pH=4	30,6	32,6	1	73,7280	79,17
EC pH=9	31,3	32,6	1	47,9232	86,46
EC _Z pH=9	31,4	32,6	1	44,2368	87,50

Tablica 14. Rezultati dušika po Kjeldhalu nakon procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.

Dušik po Kjeldahlu, mgN/L					
Oznaka	Utrošak Morove soli	Slijepa proba	Razrjeđenje	TKN, mgN/L	% uklanjanja
EC	19,40	19,9	1	28,0140	52,38
EC _Z	19,65	19,9	1	14,0070	76,19
EC pH=4	19,65	19,9	1	14,0070	76,19
EC _Z pH=4	19,40	19,9	1	28,0140	52,38
EC pH=9	19,30	19,9	1	33,6168	42,86
EC _Z pH=9	19,50	19,9	1	22,4112	61,90

4.2. ANALIZA REZULTATA PARAMETARA PRAĆENIH NAKON INTEGRIRANOG PROCESA

U tablici 15. data je usporedba rezultata karakterističnih značajki otpadnih voda s граниčnim vrijednostima pokazatelja propisanih Pravilnikom.

Tablica 15. Usporedba karakteristika uzorka otpadne vode s vrijednostima Pravilnika o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

Parameter	Uzorak otpadne vode	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
pH	8,18	6,5-9,5	6,5 – 9,5
Temperatura, °C	18	30	40
El. vodljivost, μS/cm	953	-	-
Mutnoća, NTU	11,7	-	-
KPK, mgO ₂ /L	353,89	125	700
BPK ₅ , mgO ₂ /L	61,06	25	250
BPK ₅ /KPK	0,173	-	-
Dušik po Kjeldahlu, mg N/L	58,83	15*	50*
*Vrijednosti predstavljaju ukupni dušik jer dušik po Kjeldahlu nije propisan pravilnikom			

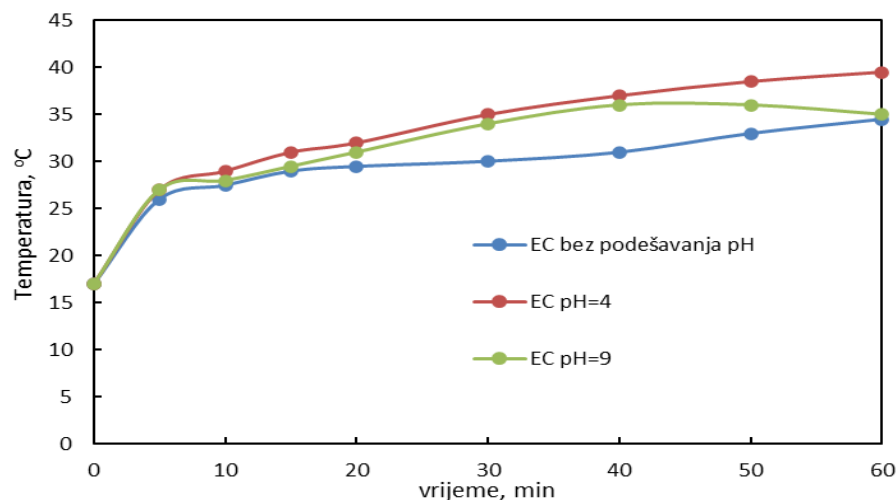
pH vrijednost u iznosu od 8,18 se nalazi unutar graničnih vrijednosti od 6,5 – 9,5 pa je ispust u površinske vode i sustav javne odvodnje moguć. Rezultati pokazuju da je uzorak otpadne vode opterećen organskim onečišćenjima, amonijakom te visokom električnom vodljivošću i umjerenom mutnoćom. Iako granice za električnu vodljivost nisu definirane Pravilnikom, poznato je da visoka električna vodljivost dovodi do neravnoteže vode za vodene organizme te smanjuje koncentraciju kisika. Niska vrijednost omjera BPK₅/KPK ukazuje na prisustvo sporo biorazgradivih organskih onečišćenja pa se predlažu daljnji fizikalno-kemijski postupci uklanjanja.

Analiza rezultata temperature, pH vrijednosti i električne vodljivosti:

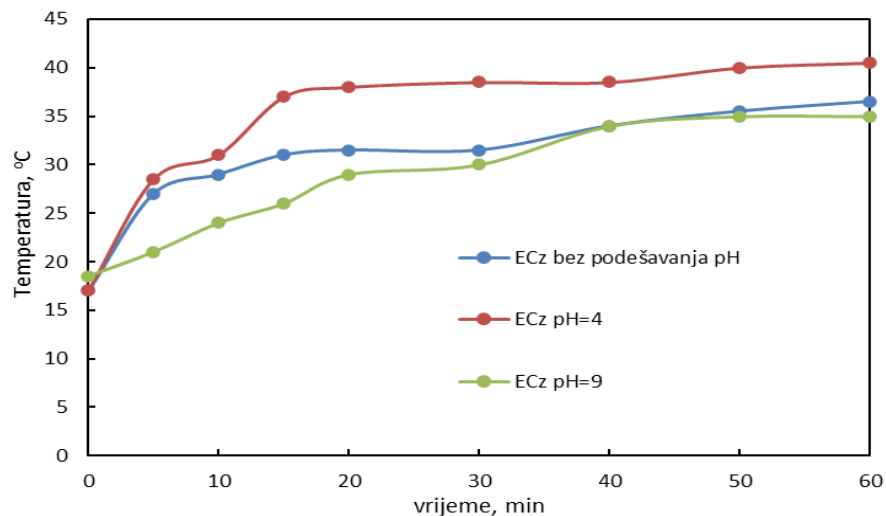
Rezultati praćenja temperature, pH i električne vodljivosti tijekom procesa elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita su uspoređeni na slikama 20.-25.

Temperatura

Rezultati promjene temperature tijekom trajanja procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima prikazani su u tablici 6., a grafički prikaz je na slikama 20. i 21.



Slika 20. Promjena vrijednosti temperature tijekom procesa elektrokoagulacije bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

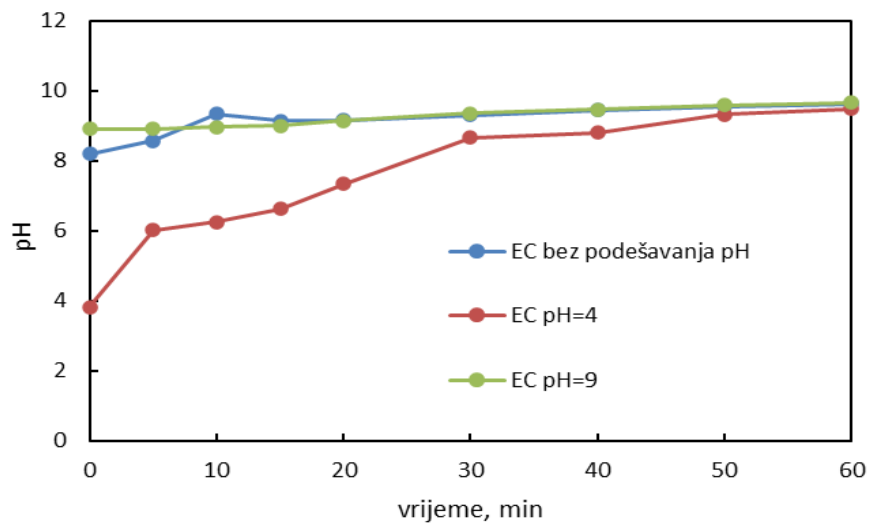


Slika 21. Promjena vrijednosti temperature tijekom procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

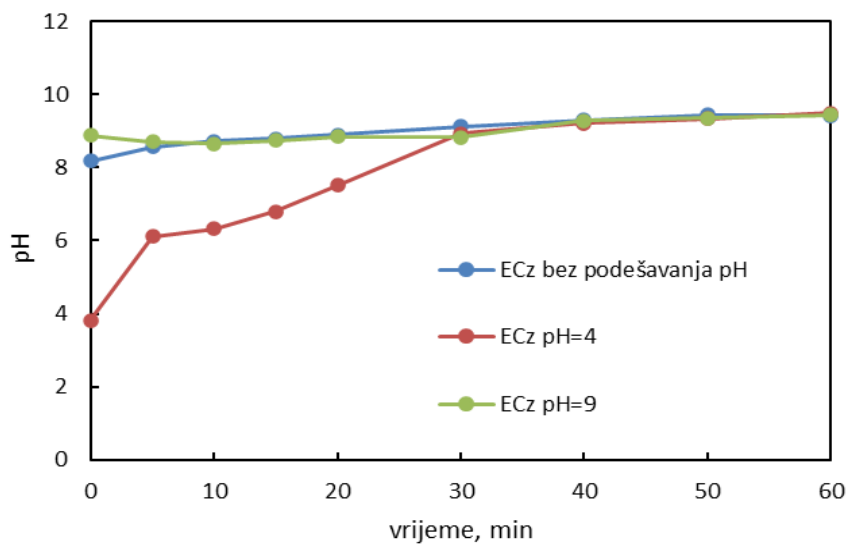
Iz slika 20. i 21. se vidi da je tijekom integriranog procesa vidljiv kontinuirani porast temperature otopine koji je najveći u prvih 10 minuta procesa. Porast temperature koji doseže do 40,5 °C je veći u kiselom mediju (pH=4) zbog veće potrošnje elektrode pri tim pH vrijednostima, dok je u alkalnom mediju (pH=9) to povećanje blago izraženo do temperature otprilike 35 °C. Dodatak zeolita nije uzrokovao značajnu promjenu u porastu temperature. Kako bi se izbjeglo toplinsko onečišćenje prirodnog recipijenta, povećanje temperature otopine je potrebno kontrolirati smanjenjem omjera površine elektrode/volumena otopine prije ispuštanja u prirodni recipijent.

pH vrijednost

Rezultati pH vrijednosti tijekom trajanja procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima su prikazani u tablici 7., a grafički prikaz je na slikama 22. i 23.



Slika 22. Promjena pH vrijednosti tijekom procesa elektrokoagulacije bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

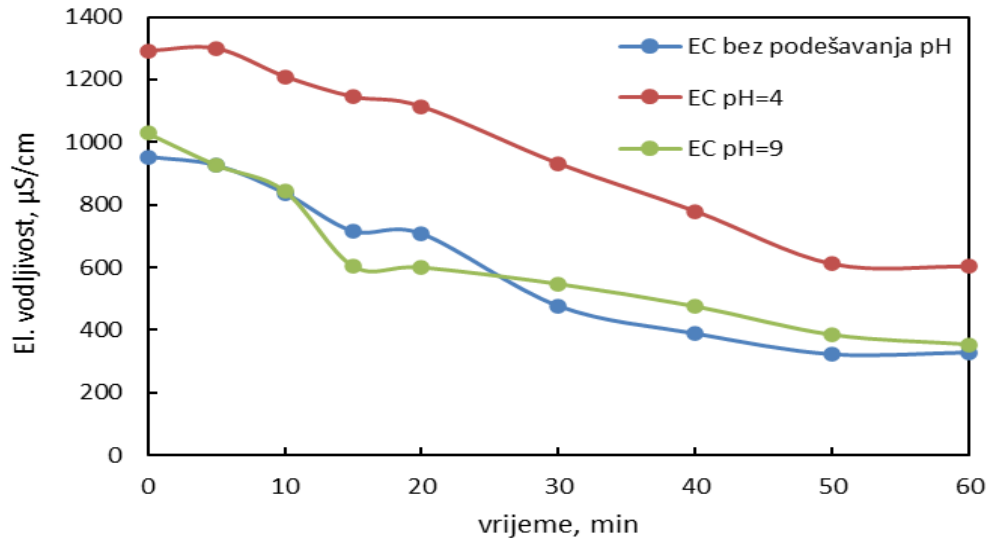


Slika 23. Promjena pH vrijednosti tijekom procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

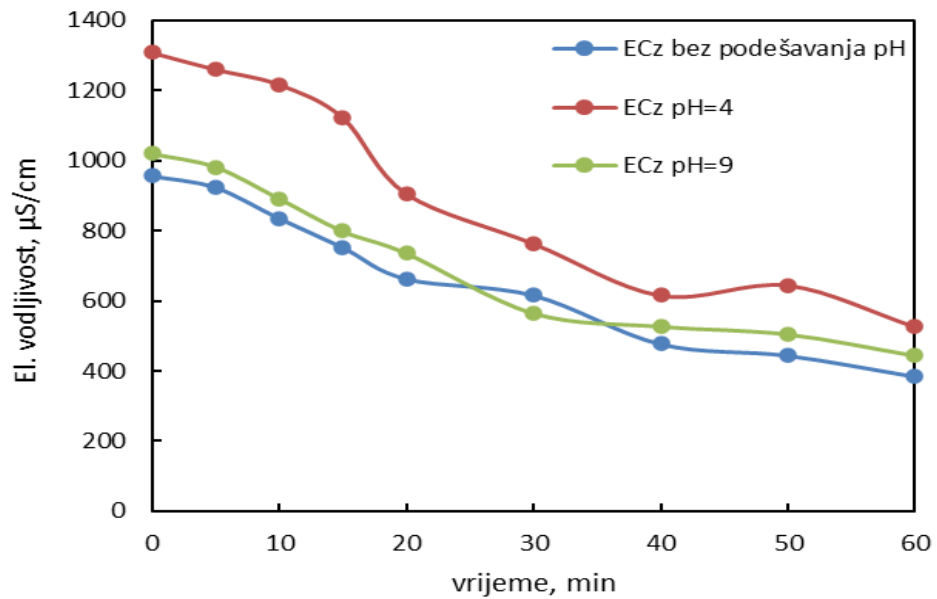
Bez podešavanja pH otopine (pH=8,18) i s podešavanjem na alkalno područje (pH=9) vidljivo je da obje krivulje kontinuirano rastu te se gotovo i preklapaju zbog bliskih početnih pH vrijednosti. U kiselom području s podešavanjem pH na (pH=4) porast pH je nešto izraženiji kao posljedica procesa hidrolize na katodi, pri čemu nastaju hidroksidni ioni te plin vodik. Dobro je poznato da zeoliti imaju sposobnost neutralizacije pH otopine zbog vezanja štetne tvari, ali u ovom slučaju značajna promjena pH nije vidljiva.

Električna vodljivost

Rezultati električne vodljivosti tijekom trajanja integriranog procesa, s i bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima prikazani su u tablici 8., a grafički prikaz je na slikama 24. i 25.



Slika 24. Promjena vrijednosti električne vodljivosti tijekom procesa elektrokoagulacije bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

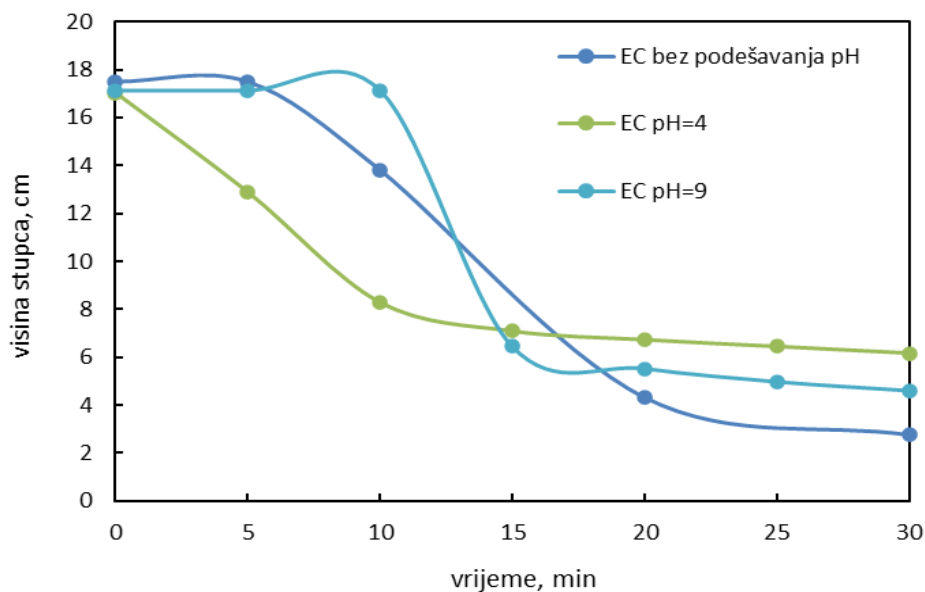


Slika 25. Promjena vrijednosti električne vodljivosti tijekom procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

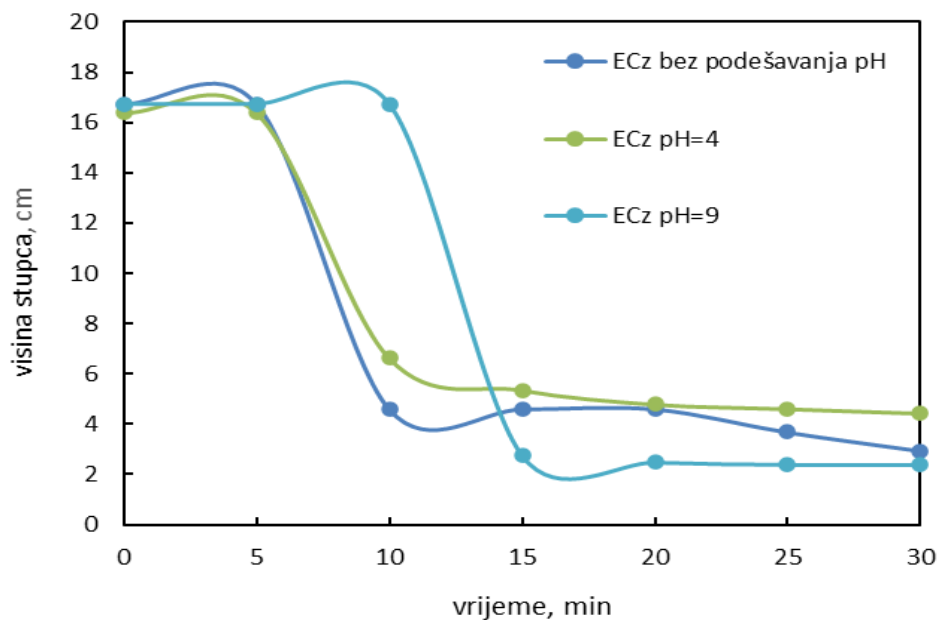
Početne visoke vrijednosti električne vodljivosti su uzrokovane prisustvom anorganskih iona u uzorku otpadne vode, odnosno ulijevanja morske vode u kanalizacijski sustav. Tijekom procesa uočeno je smanjenje električne vodljivosti u svim eksperimentima s ili bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednosti, a pripisuje se vezivanju štetnih tvari na flokule *sweep flock* mehanizmom. Dobro je poznato da zeoliti imaju sposobnost smanjenja električne vodljivosti u otopini, a prema slici 25. vidljivo je da dodatak zeolita utječe na blago smanjenje konačne vrijednosti električne vodljivosti.

Test taloženja

Rezultati testa taloženja nakon provedbe elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima prikazani su u tablici 10., a grafički prikaz je na slikama 26. i 27.



Slika 26. Promjena brzine taloženja tijekom procesa elektrokoagulacije bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

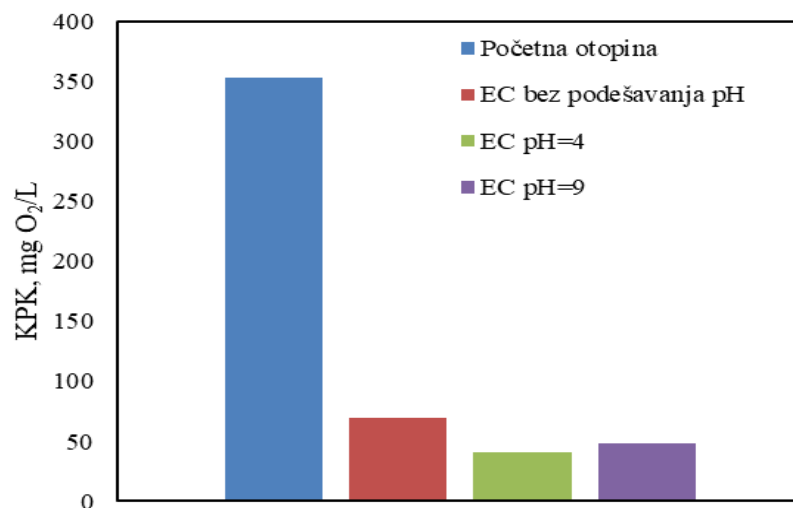


Slika 27. Promjena brzine taloženja tijekom procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

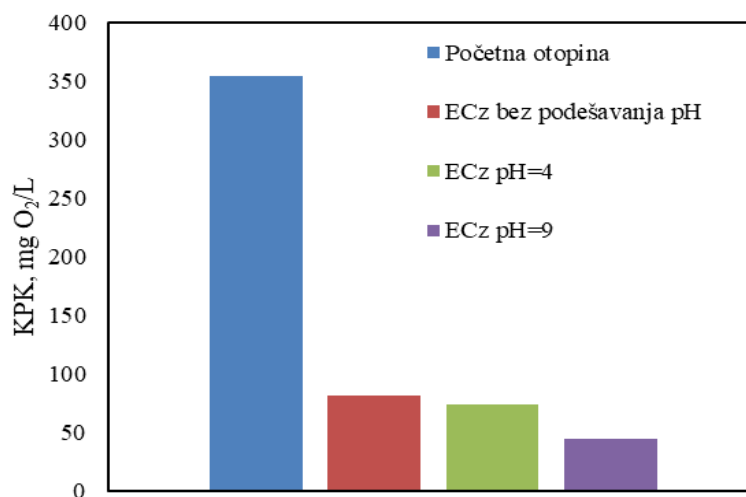
Taloženje ovisi o prirodi i koncentraciji onečišćenja u uzorku otpadne vode. Iz grafičkog prikaza (slika 27.) vidljivo je da kod procesa bez dodatka zeolita i u kiselom području dolazi do kontinuiranog taloženja, a u alkalnom području (pH=9) do taloženja dolazi tek nakon 5 – 10 minuta od početka reakcije. Dodatkom zeolita (slika 28.) dolazi do ubrzanja taloženja što se vidi iz oblika krivulja koje postaju sve strmije kao što su (EC_Z pH=4 i EC_Z bez podešavanja pH), a kod krivulje (EC_Z pH=9) dodatak zeolita nije poboljšao taloženje.

Kemijska potrošnja kisika

Rezultati KPK prije i poslije integriranog procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima kao i postotak uklanjanja su prikazani u tablici 13., a grafički prikaz je na slikama 28. i 29.



Slika 28. Promjena vrijednosti KPK tijekom procesa elektrokoagulacije bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

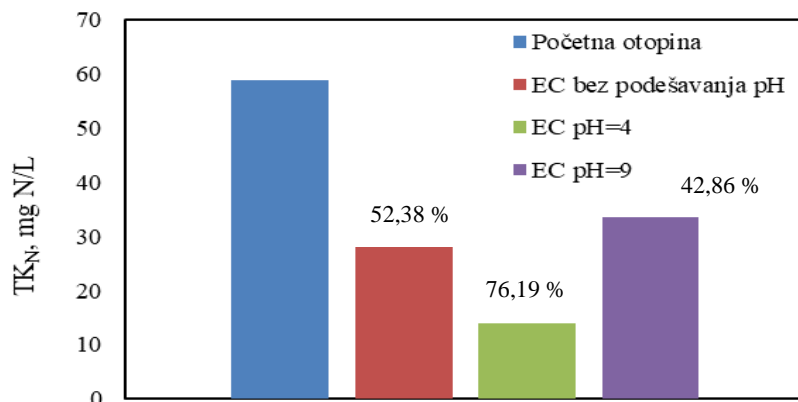


Slika 29. Promjena vrijednosti KPK tijekom procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

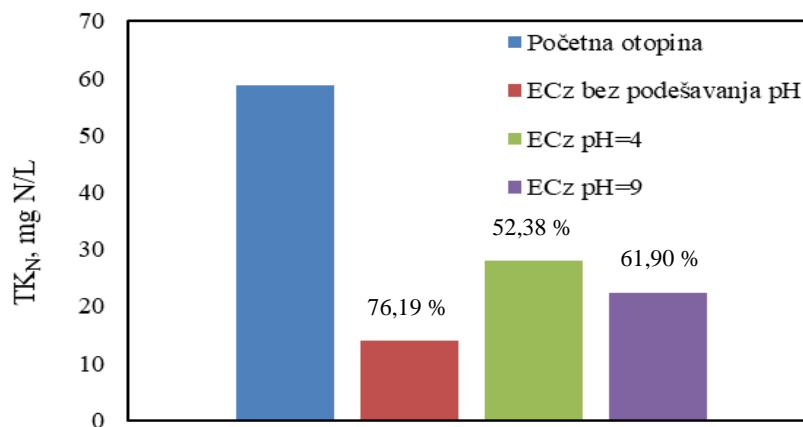
Prije samog početka integriranog procesa elektrokoagulacije vrijednost KPK za početni uzorak iznosi 353,9 mg O₂/L, a nakon provedbe procesa ta vrijednost se značajno smanjuje. Smanjenje KPK je slično u svim eksperimentima te se može reći da dodavanje zeolita nije uzrokovalo poboljšanje uklanjanja. Učinkovitost uklanjanja varira u rasponu od 77,08 – 88,54%. Vrijednosti KPK u svih 6 eksperimenata se nalaze ispod MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom, a to znači da se nakon obrade mogu ispustiti u prirodni recipijent obzirom na KPK.

Ukupni dušik po Kjeldahlu

Vrijednosti dušika po Kjeldahlu prije i nakon integriranog procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima kao i postotak uklanjanja su prikazani u tablici 14., a grafički prikaz je na slikama 30. i 31.



Slika 30. Promjena vrijednosti dušika po Kjeldahlu tijekom procesa elektrokoagulacije bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

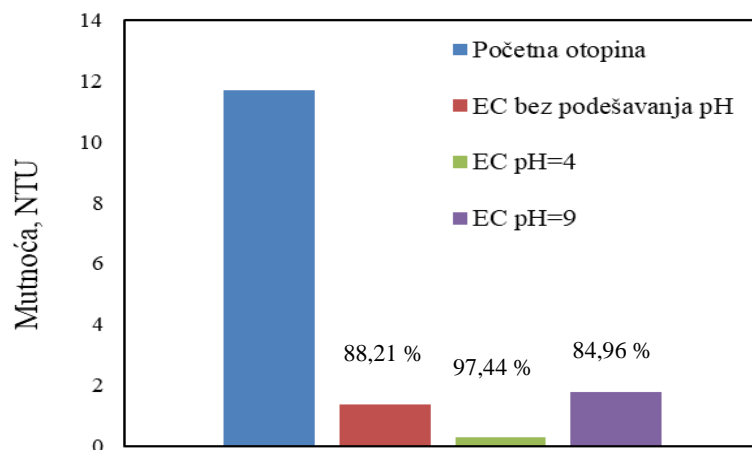


Slika 31. Promjena vrijednosti dušika po Kjeldahlu tijekom procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

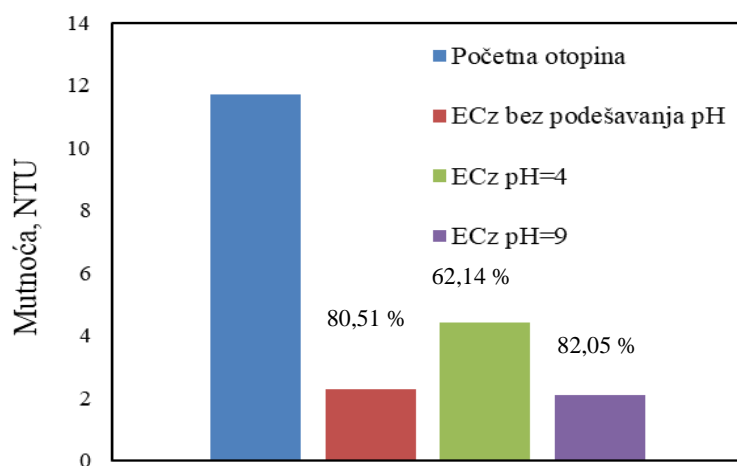
Postotak uklanjanja dušika po Kjeldahlu ovisi o početnim pH vrijednostima te dodatku zeolita. U kiseloj sredini postiže se bolja učinkovitost uklanjanja dušika bez dodatka zeolita (76,19%), dok u alkalnoj sredini je uklanjanje bolje s dodatkom zeolita (61,90%). U eksperimentu bez podešavanja pH i s dodatkom zeolita, učinkovitost uklanjanja se povećava od 52,38 – 76,19%, dok u eksperimentu s podešavanjem pH na pH=9 i s dodatkom zeolita učinkovitost uklanjanja se povećava od 42,86 – 61,90%. Razlog tome je što u alkalnoj sredini nastaje ionski spoj $Al(OH)_4^-$ koji smanjuje učinkovitost koagulacije te dodatak zeolita pozitivno utječe na uklanjanje dušika. U kiseloj sredini se ipak ne preporučuje dodavanje zeolita budući da nastaju ionske vrste koje imaju bolju sposobnost uklanjanja dušika od samog zeolita.

Mutnoća

Vrijednosti mutnoće prije i nakon integriranog procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima kao i postotak uklanjanja su prikazani u tablici 9., a grafički prikaz je na slikama 32. i 33.



Slika 32. Promjena vrijednosti mutnoće tijekom procesa elektrokoagulacije bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

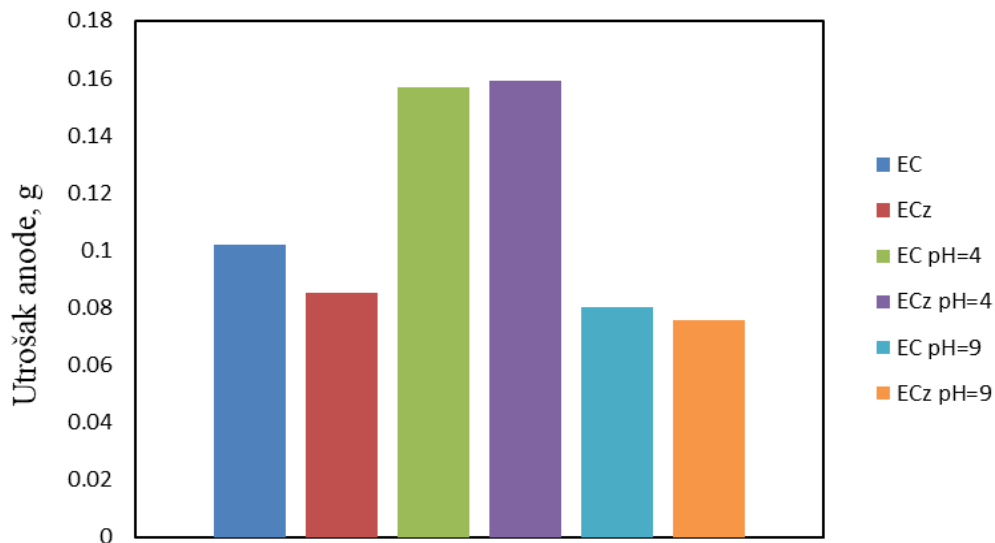


Slika 33. Promjena vrijednosti mutnoće tijekom procesa elektrokoagulacije s dodatkom zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima

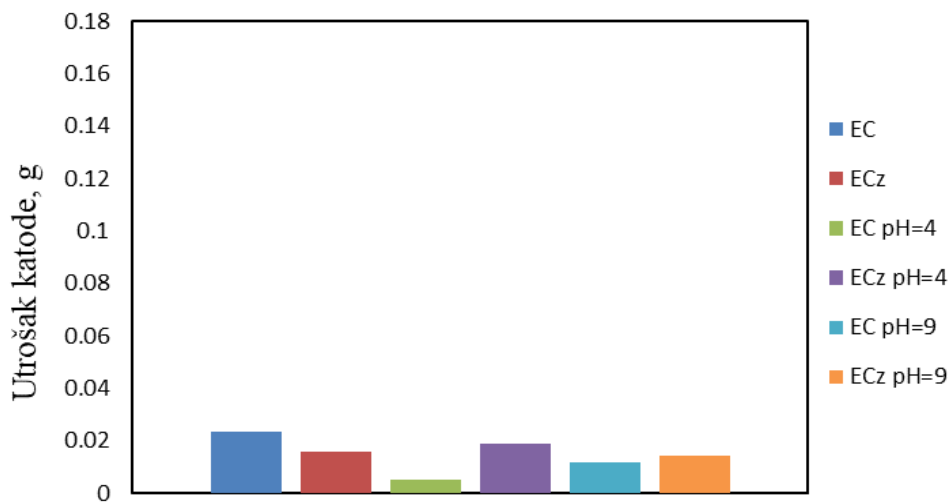
Slične vrijednosti mutnoće dobivene su u eksperimentima s podešavanjem pH na 9 i bez podešavanja pH, a postotak uklanjanja mutnoće se kreće od 80,51 – 88,21 %. Pri pH=4 bez dodatka zeolita postiže se najbolje uklanjanje zamućenja od 97,44 %, a kod pH =9, dodatak zeolita utječe na nešto bolje uklanjanje mutnoće.

Utrošak mase elektroda

Vrijednosti masa elektroda prije i nakon integriranog procesa elektrokoagulacije, s i bez dodatka zeolita i pri različitim početnim pH vrijednostima kao i utrošak mase elektroda su prikazani u tablici 12., a grafički prikaz utroška anode i katode prikazan je na slikama 34. i 35.



Slika 34. Prikaz vrijednosti utroška mase anode



Slika 35. Prikaz vrijednosti utroška mase katode

Iz grafičkih prikaza vidljivo je da je potrošnja anode najveća u kiseloj sredini (pri $\text{pH}=4$), što povećava trošak procesa. U alkalnom području se manji utrošci anode dobiju u eksperimentima s dodatkom zeolita. Rezultati potvrđuju da se aluminij otapa ne samo s anode već i s katode.

5. ZAKLJUČAK

- Otpadna voda s uzorka CUPOV Stupe opterećena je organskom tvari (KPK iznosi 353,89 mgO₂/L, BPK iznosi 61,06 mgO₂/L), sadržajem dušika (TK_N iznosi 58,83 mgN/L), visokom električnom vodljivošću (iznosi 953 μS/cm), umjerenom mutnoćom (iznosi 11,7 NTU) te pH u iznosu 8,18.
- Tijekom procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita dolazi do kontinuiranog porasta temperature koji doseže do 40,5 °C u kiselom području, a zbog veće potrošnje elektrode u tim uvjetima. Vrijednosti temperature na kraju procesa kretale su se između 32-40,5 °C što ukazuje da su prekoračene granične vrijednosti od 30 °C propisane Pravilnikom, te može doći do termalnog onečišćenja pri ispustu ovakvih otpadnih voda u prirodni recipijent. Dodatak zeolita ne utječe na značajnu promjenu temperature.
- Tijekom integriranog procesa dolazi do porasta pH do 9,66, a to ukazuje da su blago prekoračene granične vrijednosti od 9,50 i kao takav uzorak nije odgovarajuć za ispuštanje u površinske vode. Dodatak zeolita nema značajan utjecaj na pH vrijednost.
- Smanjenje električne vodljivosti je opaženo u svim eksperimentima a pripisuje se vezivanju štetnih tvari na flokule *sweep flock* mehanizmom.
- Podešavanje početne pH vrijednosti nema značajan utjecaj na smanjenje KPK. Smanjenje KPK je slično u svim eksperimentima te se može reći da dodavanje zeolita nije uzrokovalo poboljšanje uklanjanja. Učinkovitost uklanjanja varira u rasponu od 77,08 – 88,54%, a konačne vrijednosti su ispod MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom.
- Rezultati uklanjanja dušika po Kjeldalhu se kreću od 42,86 – 76,19%. Rezultati potvrđuju da početni pH ima značajan utjecaj na smanjenje mutnoće i sadržaj dušika po Kjeldalhu. U kiselom području je najveće smanjenje mutnoće (97,44%) i TK_N (76,19%) bez dodatka zeolita, budući nastaju ionske vrste koje imaju bolje koagulacijske sposobnosti. Suprotno tome u alkalnom području se javlja koagulant $Al(OH)_4^-$ koji nema dobru sposobnost koagulacije, tako da dodatak zeolita ima pozitivan utjecaj na uklanjanje dušika po Kjeldalhu.
- Tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita uočava se potrošnja anodne i katodne aluminijske elektrode.

6. LITERATURA

1. R. Connor, *"Water for a sustainable world"*, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, 2015.
2. V. Andročec, B. Ivančić, *Projekt EKO-Kaštelanski zaljev*, *Građevinar* **55** (7) (2003) 377-381
3. D. I. Thornton, *"Pollutants in urban waste water and sewage sludge"*, I C Consultants Ltd, London, 2001.
4. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, I. Nuić, M. Ugrina, *Design of the fixed bed column for lead removal on natural zeolite based on batch studies*, *Chemical and biochemical engineering quarterly* **27** (2013) 21-28.
5. Z. Al-Qodah, M. Tawalbeh, M. Al-Shannag, Z. Al-Anber, K. Bani-Melhem *"Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review"*, *Science of the total environment* **744** (2020), doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140806.
6. S. Tedeschi, *"Zaštita priobalnog mora Splita, Solina, Kaštela i Trogira"*, *Građevinar* **55** (8) (2003) 443-448.
7. "http://www.ekz.hr/projekti/aglomeracija-split-solin", [Pristupljeno: 16.07.2022.]
8. Š. Cokarić, *"Projekt Eko- Kaštelanski zaljev"*, *Građevinar* **57** (8) (2005) 621-630.
9. N. Ravlić, *"Optimizacija projekta prve etape kanalizacijskog sustava Split/Solin"*, *Građevinar* **55** (12) (2003) 713-722.
10. "http://www.ekz.hr/projekti/kanalizacijski-sustav-Kastela-Trogir", [Pristupljeno: 20.07.2022.]
11. P. Reić, *"Kanalizacijski sustav Kaštela - Trogir"*, *Građevinar* **56** (5) (2004) 259-265.
12. "http://www.ekz.hr/projekti/vodoposkrbnni-sustav-split-solin-kastela-trogir", [Pristupljeno: 20.07.2022.]
13. Z. Perović, Z. Poljanec, H. Pandža, N. Pavlović, A. Kulušić, *Elaborat zaštite okoliša za uređaj za kondicioniranje pitke vode s izvora rijeke Jadro*, DLS D.O.O. Rijeka, 2020. <https://docslib.org/doc/8182075/vodovod-i-kanalizacija-d-o-o-split>.
14. "https://vik-split.hr/eu-projekti/aglomeracija/aglomeracija-split-solin/spoj-sustava-odvodnje-juznog-sliva-na-cupov-stupe-i-dogradnja-podmorskog-ispusta-stobrec", [Pristupljeno: 25.07.2022.]

15. "https://vik-split.hr Dugoročno rješenje fekalne odvodnje područja naselja Kućine," [Pristupljeno: 25.07.2022.]
16. B. Tušar, *Pročišćavanje otpadnih voda*, Kigen d.o.o., Zagreb, 2009.
17. Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, *Narodne Novine*, no. NN 94/2008, 2008.
18. S. Tedeschi, *Zaštita voda*, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
19. A. Samir, S. Chelliapan, Z. Zakaria, M. Ajeel, P. Alaba, *A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater*, *Reviews in Chemical Engineering* **33** (3) (2016) 263-292, doi: 10.1515/revce-2016-0019.
20. C. Barrera-Diaz, G. Roa-Morales, P. Balderas Hernandez, C. M. Fernandez-Marchante, M. Andres Rodrigo, *Enhanced electrocoagulation: New approaches to improve the electrochemical process*, *J. Electrochem. Sci. Eng.* **4** (4) (2014) 285-296, doi: 10.5599/jese.2014.0060.
21. G. Lončar, *"Primjena elektrokoagulacijskog uređaja s ciljem smanjenja koncentracije amonijaka"*, *Hrvatske vode* **27** (2019) 129-142.
22. M. Y. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, D. L. Cocke, *"Electrocoagulation (EC)--science and applications"*, *Journal of Hazardous Materials* **84** (1) (2001) 29-41, doi: 10.1016/s0304-3894(01)00176-5.
23. D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, M. J. Al-Marri, *A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges*, *Journal of environmental management* (2017) 24-41, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.032.
24. M. Y. Mollah, P. Morkovsky, J. A. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D. Cocke, *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*, *Journal of Hazardous Materials* **114** (1-3) (2004) 199-210, doi:10.1016/J.JHAZMAT.2004.08.009.
25. G. Chen, *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, *Separation and Purification Technology* **38** (1) (2004) 11-41.
26. B. Khaled, B. Wided, H. Bechir, E. Elimame, L. Mouna, T. Zied, *Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater*, *Arabian Journal of Chemistry* **12** (8) (2015) 1848-1859, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.12.012.

27. M. A. Hamid, H. A. Aziz, M. S. Yusoff, S. Rezan, *Optimization and Analysis of Zeolite Augmented Electrocoagulation Process in the Reduction of High-Strength Ammonia in Saline Landfill Leachate*, *Water* **12** (1) (2020) 247, doi: 10.3390/w12010247.
28. M. Oztel, A. Kuleyin, F. Akbal, *Treatment of zinc plating wastewater by combination of electrocoagulation and ultrafiltration process*, *Water Science & Technology* **82** (4) (2020) doi: 10.2166/wst.2020.357.
29. A. Mastinu, A. Kumar, G. Maccarinelli, S. A. Bonini, M. Premoli, F. Aria, A. Gianoncelli, M. Memo, *Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral*, *Molecules* **24** (8) (2019) 1517. doi: 10.3390/molecules24081517.
30. M. Krol, *Natural vs. Synthetic Zeolites*, *Crystals* **10** (7) (2020) 622, <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>.