

**Sveučilište u Zagrebu**

Građevinski fakultet

Sara Banovec

**UČINKOVITOST UKLANJANJA KPK IZ ZAULJENIH  
OTPADNIH VODA MINERALNOG PORIJEKLA  
TEHNOLOŠKIM PROCESOM  
ELEKTROKOAGULACIJE**

Zagreb, 2022.

„Ovaj rad izrađen je u hidrotehničkom laboratoriju Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dražena Vouka i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.“

"Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2019-04-1169 (BRAVOBRICK)."

# SADRŽAJ

1. Uvod.....	4
2. Pregled stanja znanja u području primjene elektrokemijskih postupaka pročišćavanja otpadnih voda .....	5
2.1. Opis procesa elektrokoagulacije.....	5
2.2. Primjena elektrokemijskih procesa pročišćavanja na različitim tipovima otpadnih voda .....	9
2.3. Zauljene otpadne vode.....	12
3. Pregled zakonske regulative u području pročišćavanja otpadnih voda .....	15
4. Hipoteza i ciljevi istraživanja.....	27
5. Eksperimentalno istraživanje.....	28
5.1. Opis metodologije .....	28
5.2. Rezultati.....	37
6. Zaključak .....	65
7. Sažetak.....	66
8. Abstract .....	66
9. Literatura .....	67
10. Popis slika .....	70
11. Popis tablica.....	72

## 1. Uvod

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene industrijske, sanitarne, oborinske i druge vode. Pravne i fizičke osobe mogu ispuštati otpadne vode u okviru propisanih graničnih vrijednosti emisija. Voda namijenjena za ljudsku potrošnju je sva voda, bilo u njezinu izvornome stanju bilo nakon obrade (kondicioniranja), koja je namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge potrebe kućanstava, neovisno o njezinu podrijetlu te o tome potječe li iz sustava javne vodoopskrbe, iz cisterni ili iz boca odnosno posuda za vodu [1]. Rastom broja stanovništva raste i potrošnja vode te se zbog toga moraju osigurati dovoljne količine i kakvoće vode. To ujedno postaje jedan od najvećih problema današnjeg stoljeća. Rješenje ovog problema može se riješiti pročišćavanjem otpadnih voda. Kakvoća vode za piće u budućnosti ovisi uglavnom o tome koliko će se ozbiljno poštovati zakone i propise o zaštiti voda s ciljem očuvanja vodnih resursa [2].

Pročišćavanjem otpadnih voda uklanjaju se nepoželjne nečistoće do onih količina ili koncentracija s kojim pročišćene otpadne vode postaju neopasne za život, odnosno, do koncentracija koje su propisane u Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [3]. Pročišćavanje komunalnih otpadnih voda je obrada komunalnih otpadnih voda mehaničkim, fizikalno-kemijskim i/ili biološkim procesima [1]. Kako bi se očuvao okoliš, otpadne vode se ne ispuštaju u prirodne prijamnike nego ih se uz primjenu naprednih procesa pročišćavanja s visokom učinkovitosti pročišćavanja otpadne tvari ponovno koristi. Izbor odgovarajuće tehnologije pročišćavanja otpadnih voda ovisi o potrebnoj učinkovitosti pročišćavanja ili ponovnoj uporabi, lokalnim uvjetima zaštite okoliša i državnim standardima [4].

Svaki sastav onečišćene vode ima visok sadržaj koloidnih čestica. Koloidne čestice su čestice malih dimenzija na koje ne djeluje gravitacija i zato ne dolazi do njihovog taloženja. Uklanjanje koloidnih čestica iz vode može se ostvariti procesima koagulacije i flokulacije koji se odvijaju dodatkom sredstava za flokulaciju tzv. flokulanta, koji s koloidno dispergiranim česticama stvaraju veće aglomerate - flokule, koje se onda mogu ukloniti iz vode procesima sedimentacije, flotacije ili filtracije. Da bi se destabilizirala koloidna suspenzija, treba prvo smanjiti elektrostatsko odbijanje između čestica odnosno neutralizirati naboje na površini čestice. Taj proces naziva se koagulacija i postiže se dodatkom viševalentnih kationa koji vezanjem na koloidne čestice smanjuju zeta potencijal. Proces koagulacije treba izvesti što brže uz snažno miješanje da bi se dodani viševalentni kationi ravnomjerno raspršili u suspenziji prije početka stvaranja taloga hidroksida u procesu flokulacije [5].

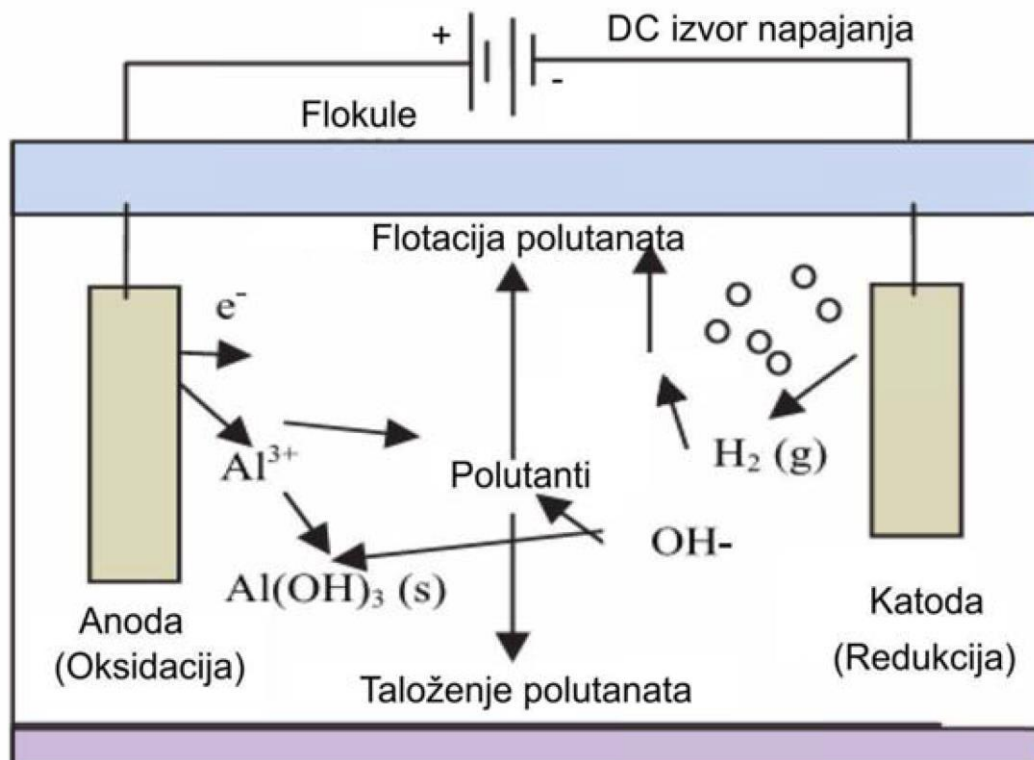
U ovom radu provedeno je eksperimentalno istraživanje u sklopu kojeg je ispitavana učinkovitost elektrokoagulacije kao elektrokemijskog procesa pročišćavanja zauljenih otpadnih voda mineralnog porijekla. Primijenjeni tehnološki proces temelji se na primjeni dvije vrste elektroda (željeznih i aluminijskih). Ovim istraživanjem ispitivan je utjecaj različitih tehnoloških parametara na učinkovitost pročišćavanja zauljenih otpadnih voda, odnosno uklanjanja organske tvari izražene preko KPK pokazatelja. Pritom je ispitivan utjecaj različitog slijeda reakcija na navedenim elektrodama ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Al}$ ,  $\text{Al} \rightarrow \text{Fe}$ ), zatim različito vrijeme reakcija na pojedinim elektrodama utjecaj različitih vrijednosti pH u sirovoj otpadnoj vodi.

## 2. Pregled stanja znanja u području primjene elektrokemijskih postupaka pročišćavanja otpadnih voda

### 2.1. Opis procesa elektrokoagulacije

U posljednjih desetak godina intenziviraju se istraživanja temeljena na primjeni elektrokemijskih metoda u pročišćavanju voda koje se koriste za piće te otpadnih voda [2]. Istraživanja se bave različitim vrstama otpadnih voda: kućanske otpadne vode, industrijske otpadne vode, vode onečišćene teškim metalima, organskim i anorganskim onečišćenjima, bojama, podzemne onečišćene vode, procjedne vode i dr. Za svaku otpadnu vodu promatra se kako elektrokoagulacija (EK) samostalno ili uz kombinaciju s naprednim oksidacijskim procesima (NOP) utječe na njen sastav i koliki postotak onečišćenja se može ukloniti kako bi voda bila sigurna za korištenje ili ispuštanje u okoliš i da li se nalazi u već navedenom Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [3]. Pritom se najčešće promatraju sljedeći pokazatelji kakvoće vode: kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupna suspendirana tvar (TSS), ukupna otopljena tvar (TDS), ukupni dušik (TN), ukupni fosfor (TP), mineralna ulja, teški metali poput bakra, nikla, cinka, mangana i dr.

Elektrokemijske metode podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Ovisno o koncepciji sustava, razlikuje se elektrokoagulacija, elektroflotacija, elektrooksidacija te elektrodijaliza. Elektrokemijski postupci ne razlikuju se po mehanizmu pročišćavanja, nego po tome što se potrebne tvari za provođenje postupka generiraju in situ, u reakcijskoj posudi dizajniranoj kao elektrokemijska ćelija (Slika 1) [2].



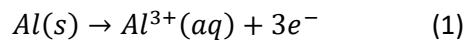
Slika 1 Shema bipolarne ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije

Bit elektrokoagulacije je da se u reakcijskoj posudi (elektrokemijskom reaktoru) pod utjecajem električnog polja iz anoda oslobađaju kationi (npr.  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) potrebni za postupak koagulacije onečišćenja prisutnih u vodi uz istodobnu oksidaciju vode u kisik i  $H^+$  ione. Istodobno na katodi dolazi do redukcije vode, pri čemu nastaje vodik i  $OH^-$  ioni. Reakcijom kationa i  $OH^-$  iona nastaju stabilni hidroksidi željeza i aluminijski. Uklanjanje suspendiranih i otopljenih nečistoća obavlja se koagulacijom pomoću elektrokemijski stvorenih kationa željeza i aluminijski, sutaloženjem s hidroksidima željeza i aluminijski te taloženjem odgovarajućih hidroksida metala [2].

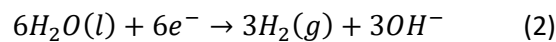
Glavne elektrolitske i elektrokemijske reakcije koje se odvijaju primjenom Al i Fe elektrodi u elektrokoagulacijskom postupku prikazane su u jednadžbama (1) - (9). [6, 7, 8]

Reakcijska faza na aluminijskoj elektrodi:

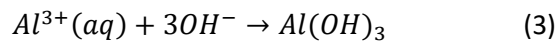
- Na anodi:



- Na katodi:

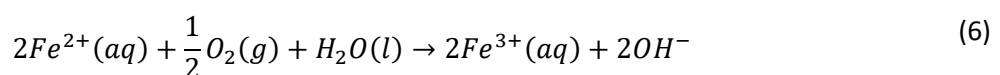
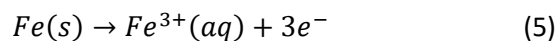
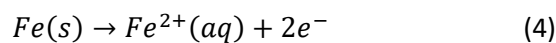


- Precipitacija/istovremeno taloženje:

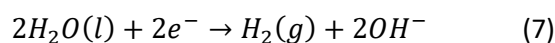


Reakcijska faza na željeznoj elektrodi:

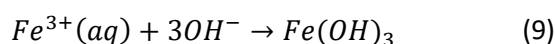
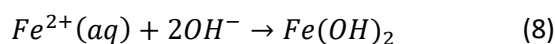
- Na anodi:



- Na katodi:

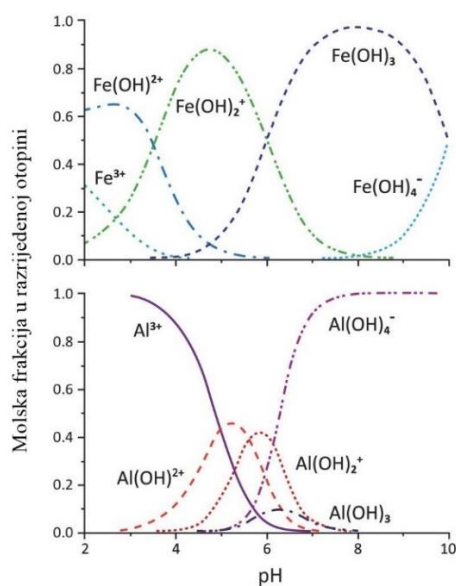


➤ Precipitacija/istovremeno taloženje:



Iz jednadžbe (5) se vidi da željezo može oksidirati izravno u  $Fe^{3+}$  na anodi. Ta je reakcija ipak vrlo nepovoljna u usporedbi s oksidacijom do željeznog  $Fe^{2+}$  željeza, kako je prikazano u jednadžbi (4). U zbroju reakcija u jednadžbi (6), otopljeni kisik u otopini može uzrokovati oksidaciju elektrogeneriranog  $Fe^{2+}$  u  $Fe^{3+}$  [7]. Osim gore navedenih glavnih reakcija, može se dogoditi i niz manjih nuspojava, kao što je izravna redukcija metalnih iona na katodama u stanici EK [9, 10, 11]. Zbog tih popratnih reakcija, posebno proizvodnje  $OH^-$  iona, kao što je prikazano u jednadžbi (7), postupak EK može klasično neutralizirati tretiranu vodu. Promjena pH vrijednosti javlja se na znatno većoj brzini pri početku eksperimenta EK nego pri njegovom kraju, gdje se obično postiže stabilno stanje. Nakon tretmana EK, pH vrijednosti efluenta će se povećati zbog utjecaja kiselosti, ali će se smanjiti zbog alkalnog utjecaja. Također je u prethodnim istraživanjima utvrđeno je povećanje pH otopine pri korištenju Fe anoda, u usporedbi s Al anodama. Smatra se da je smanjenje pH otopine posljedica stvaranja aluminata ( $Al(OH)_4^-$ ), koji je potrošač alkaliteta [6, 9, 8, 11, 12, 13].

Jedan od glavnih čimbenika koji utječu na formiranje kompleksa metala je vrijednost pH otopine. Dominantne vrste u otopinama s pH vrijednosti iznad 9 su  $Al(OH)_4^-$  i  $Fe(OH)_4^-$  [14]. To se može vidjeti na slici 2, na kojoj su prikazani relativni omjeri (molske frakcije) otopljenih produkata hidrolize u ravnoteži s amorfnim hidroksidima (za Al i Fe).



Slika 2 Relativni omjeri (molske frakcije) otopljenih produkata hidrolize

Utjecaj pH vrijednosti vode ili otpadne vode u procesu koagulacije odražava se preko iskorištenosti struje kao i preko učinka otapanja metalnih hidroksida. Kada je riječ o reaktoru s aluminijskom elektrodom, iskorištenost struje je velika i u kiseloj i u lužnatoj sredini, dok učinak tretmana u neutralnoj sredini ovisi o vrsti polutanata [8].

Prije bilo kojeg ispuštanja u predviđeni recipijent, nakon pročišćavanja otpadnih voda, pH pročišćene vode se treba smanjiti u slučaju lužnatih otpadnih voda, odnosno, povećati u slučaju kiselih otpadnih voda. Oslobođanjem vodika katodnom redukcijom, povećava se pH vrijednost u kiselim sredinama. Osim oslobađanja vodika, oslobađaju se i H<sup>+</sup> ioni pri formiranju Al(OH)<sup>-3</sup> u blizini anode, što utječe na smanjenje pH vrijednosti. Uz navedeno, dolazi i do reakcije izdvajanja kisika, što također utječe na smanjenje pH vrijednosti [8].

Karakteristični element koji utječe na elektrokoagulaciju je također i gustoća struje. Poznato je da količina generiranog adsorbenta (flokula) primarno ovisi o materijalu elektroda, vremenu i gustoći jakosti struje. Faradayev zakon elektrolize omogućuje teoretsku procjenu količine otopljenog iona Fe<sup>2+</sup> ili Al<sup>3+</sup> uslijed rada anode. Zakonom je definiran odnos jakosti struje I i elektrolitski generirane mase m u elektrokemijskoj ćeliji (10) [8] :

$$m = \phi \frac{It}{ZF} M \quad (10)$$

gdje je: m masa metala (g), t vrijeme rada elektrode (h), I jakost struje (A), M molekularna masa za Al ili Fe (g/mol), z broj transferiranih elektrona (2 ili 3), F Faradayeva konstanta (96487 C/mol),  $\phi$  korekcijski koeficijent efikasnosti disolucije. Potrebno je napomenuti da efikasnost disolucije može biti i veća od 100%, tj. veća od one određene Faradayevim zakonom [8].

Veličina elektrokoagulacijskog uređaja također je određena gustoćom struje. Taj odnos je obrnuto proporcionalan. Primjene visokih gustoća struje zahtijevaju manje dimenzije uređaja. Također, velike gustoće struje pretvaraju veći dio energije u toplinsku, dolazi do većih gubitaka energije te se voda koja se pročišćava zagrijava, što se ocjenjuje negativnom pojavom. Preporučena gustoća struje za duži period rada bez dužih prekida je u rasponu od 20 do 25 A/m<sup>2</sup>. Međutim, u tom području postoji velik prostor za daljnja istraživanja i novih spoznaja u odnosu na do sada objavljene rezultate znanstvenih istraživanja. Odabir gustoće struje ovisi i o pH vrijednosti, temperaturi te brzini strujanja vode kroz uređaj. Svojstva pročišćene vode ovise o količini proizvedenih iona (mg) ili količine elektrizacije, proizvoda jačine struje i vremena (Ah) [8].

Najčešći materijali koji se koriste za izradu elektroda su aluminij ili željezo u obliku ploča, ili kompaktni otpadni materijali istih elemenata. Bilo da se koristi otpadni materijal koji se postavlja na nosače elektroda ili da se radi o pločama, treba voditi računa da ne dolazi do taloženja mulja između komada koji čine elektrodu, stoga je neophodno ispiranje elektroda [8].

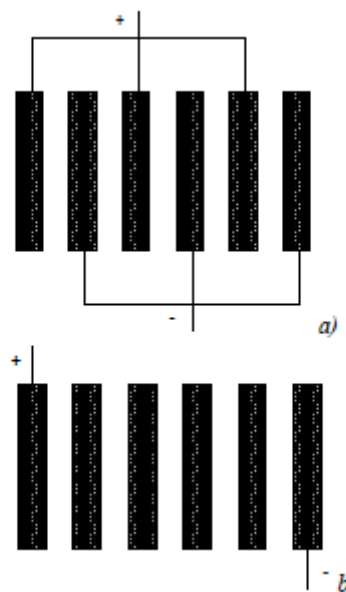
U ovoj studiji ispitivane su učinkovitosti elektroda od željeza i aluminijske u različitim kombinacijama kako bi se odredio optimalni učinak pročišćavanja.

Kada se aluminij koristi kao anoda, on se podvrgava elektrolizi te formira aluminijske trovalentne ione. Primarna elektroliza popraćena je spontanom hidrolizom te se ovisno o pH otopine dobivaju različite čestice. Anodne reakcije uzrokuju da je otopina blago kisela u blizini anode, dok je u blizini katode blago alkalna zbog evolucije vodika i proizvodnje OH<sup>-</sup> iona. Generalno, kada je početni pH otopine visoko kiseli (pH <3) ili visoko alkalni (pH > 11), ne dolazi do značajne promjene u početnom pH. Međutim, kada je početni pH kiseli, očekuje se da će pH porasti tijekom cijelog EK postupka, a kada je početni pH alkalni, očekuje se da će se pH smanjiti duž EK postupka. Stoga se EK pomoću aluminijske anode smatra neutralizatorom pH [6, 16, 17, 18].



Za razliku od aluminijevih anoda, željezo se može otopiti kao dvovalentni ili trovalentni kationi. Ovisno o pH otopine i potencijalu čestice, kationi procesom hidrolize tvore netopljive spojeve željeza. Tijekom EK, proizvodnjom  $\text{OH}^-$  iona, na katodi privremeno vrijednost pH raste, prije nego što ga  $\text{Fe}^{2+}$  koji je nastao na anodi potroši. Time se ubrzava proces oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ , a pH se smanjuje proporcionalno potrošnji iona  $\text{OH}^-$  na anodi. U prijašnjim istraživanjima je dokazano da je pri niskom pH (6.5 - 7.5) brzina oksidacije i hidrolize  $\text{Fe}^{2+}$  spora, što dovodi do povećanja pH otopine i stvaranja čestica topivih iona željeza i netopljivog  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  /  $\text{FeOOH}(\text{s})$ . Nakon što vrijednost pH postane alkalna (oko 8,5) te završi oksidacija željeznih iona, slijedi taloženje  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  /  $\text{FeOOH}(\text{s})$  [7, 10, 16, 19, 20, 21, 22, 23].

Na sam učinak elektrokoagulacijskog procesa može utjecati i raspored elektroda kao i međusobna udaljenost. Raspored elektroda može biti jednostavan, kada je sastavljen od jedne anode i katode, ili kompleksan, kada je sastavljen od više anoda i katoda unutar elektrokoagulacijskog uređaja. Kompleksni raspored elektroda se može klasificirati ili kao monopolarni (Slika 3 a) ili bipolarni (Slika 3 b). [8]



Slika 3 Raspored elektroda u tank ćeliji: a) monopolarni raspored elektrode; b) bipolarni raspored elektroda [8]

Osim pravokutnih elektroda, u primjeni se nailazi i na kružne te cilindrične elektrode koje mogu biti postavljene ili horizontalno ili vertikalno. Iako je primjena horizontalnih elektroda u praksi rijetka, takav raspored elektroda omogućuje veću učinkovitost pri miješanju unutar reaktora elektrokoagulacijskog uređaja [8].

## 2.2. Primjena elektrokemijskih procesa pročišćavanja na različitim tipovima otpadnih voda

Otpadnim vodama nazivaju se vode koje su promijenile svoj prvobitni sastav unošenjem štetnih tvari čija prisutnost uzrokuje promjenu fizikalnih, kemijskih, bioloških ili bakterioloških karakteristika vode zbog čega se ne mogu koristiti u poljoprivredi niti u bilo koje druge svrhe [24]. Voda se smatra otpadnom vodom ako premašuje propisane vrijednosti količina otpadnih tvari koje su propisane standardom o kvaliteti vode ili se zbog prisutnih otpadnih tvari ne može koristiti za određenu namjenu [25].

Sarala (2012) je proučavao kućansku otpadnu vodu te istaknuo da se otpadna voda obično sastoji od određenog broja onečišćivača, kao što su TSS, TDS, KPK, dušik, fosfor i dr. Uzorak otpadne vode ispitan je u eksperimentalnom radu EK tehnologijom nakon prolaska svake struje (0,12A, 0,25A i 0,36A) za svako vremensko razdoblje (5 min, 10 min, 15 min i 20 min). Rezultati studije pokazali su da je maksimalno smanjenje KPK i TDS pri reakciji trajanja 20 minuta i jakosti struje 0,25 A. Također je utvrđeno da primjena gustoće struje od  $24,7 \text{ mA/cm}^2$  s razmakom među elektrodama od 5 cm može osigurati 91,8%, 77,2% i 68,5% uklanjanja zamućenosti, KPK i TSS unutar 30 minuta nakon tretmana EK postupkom [26].

Rad koji proučava učinkovitost pročišćavanja "žutih" voda, odnosno urina bavi se uklanjanjem amonijaka, kao najznačajnijeg pokazatelja kakvoće vode u urinu. Istraživanje se temelji na primjeni elektrokemijskih procesa, odnosno, kombinaciji procesa napredne elektro-oksidacije i elektrokoagulacije pri kojem koagulacija i precipitacija nisu generirane unošenjem kemikalija, već procesima na elektrodama [27]. Elektrode koje su korištene u istraživanju su načinjene od tri različita materijala: nehrđajući čelik (inox), željezo i aluminij. Pokusi se temelje na korištenju inox elektrode u kombinaciji sa željeznom ili aluminijskom elektrodom, ili kao serijsko ispitivanje kombinacijom svih triju elektroda (inox-aluminij-željezo). Inox elektroda u svim kombinacijama predstavlja prvu fazu pročišćavanja (napredni oksidacijski proces), a potom se elektrokoagulacijska obrada vrši ili na željeznoj ili aluminijskoj elektrodi, ili u kombinaciji na objema elektrodama. U sklopu istraživanja izvršena je usporedba uspješnosti uklanjanja amonijaka u svakoj od razmatranih varijanti [27]. U pokusu pri jakosti struje od 10 A te vremenu reakcije od 15 minuta s inox elektrodama te 7.5 minuta sa željeznim elektrodama rezultirajuća učinkovitost uklanjanja amonijaka nakon inox elektroda je 40% dok je nakon aluminijskih također 40% čime se ovaj pokus pokazao kao najbolji u odnosu na ostale izvedene pokuse ovog istraživanja [27].

U radu Ivone Petković (2019) ispitana je učinkovitost elektrokemijskih procesa, i to u obliku hibridnog tehnološkog procesa koji kombinira NOP i EK, u pročišćavanju sive vode, odnosno otpadne vode od pranja ruku. Tvari kojima je voda zagađena su antibakterijski sapun, prljavština te sav neželjeni sadržaj koji je ispran s ruku, proizvodi za njegu ruku te čestice ljudske kože [28]. Rezultati istraživanja potvrdili su postavljenu hipotezu da se uz formiranje hibridnog elektrokemijskog procesa pročišćavanja sivih otpadnih voda (od pranja ruku) u obliku kombinacije naprednih oksidacijskih procesa i elektrokoagulacije mogu ostvariti visoke učinkovitosti pročišćavanja pojedinih onečišćujućih tvari [28].

Istraživači (El-Ashtoukhy i sur. (2013)) su ispitali uklanjanje fenolnih spojeva iz industrijskih otpadnih voda rafinerije nafte pomoću elektrokemijskog reaktora s anodom fiksnog dna koji je izrađen od nasumično orijentiranih Al prstenova upakiranih u perforiranu plastičnu košaru koja se nalazi iznad vodoravne katode. Uklanjanje fenolnih spojeva ispitano je u smislu različitih parametara, i to: pH, vrijeme reakcije, gustoća struje, početna koncentracija fenola, dodavanje NaCl, temperatura i učinak fenolne strukture (učinak funkcionalnih skupina). Izmjerena je i potreba za kemijskim kisikom (COD). Studija je otkrila da su optimalni uvjeti za uklanjanje fenolnih spojeva postignuti pri gustoći struje  $8,59 \text{ mA/cm}^2$ , pH = 7, koncentraciji NaCl = 1 g/L i temperaturi od 25 °C. Značajno uklanjanje 100% fenolskog spoja nakon 2 sata može se postići za koncentraciju fenola od 3 mg/L u stvarnoj rafinerijskoj otpadnoj vodi. Novi anodni dizajn elektrokoagulacijske ćelije omogućava visoku učinkovitost s manjom potrošnjom energije u usporedbi s drugim dizajnom stanica korištenim u prethodnim studijama [26].

Postupak EK radi se za uklanjanje bakra (Cu), nikla (Ni), cinka (Zn) i mangana (Mn) iz uzorka otpadnih voda (Al Aji i sur. (2012)). Utjecaji gustoće struje (od 2 do  $25 \text{ mA/cm}^2$ ), početne koncentracije metala (od 50 do 250 mg/L) i početnog pH (3; 5,68; 8,95) na učinkovitost uklanjanja istraženi su u miješanoj ćeliji da se odrede najbolji eksperimentalni uvjeti. Rezultati su pokazali da je EK bio učinkovit za uklanjanje teških metala iz uzorka otpadnih voda s početnom koncentracijom od 250 mg/L za svaki

metal u najboljim eksperimentalnim uvjetima. Prema početnim rezultatima pH, visoke pH vrijednosti pogodnije su za uklanjanje metala EK postupkom. Pri gustoći struje od  $25 \text{ mA/cm}^2$ , s ukupnom potrošnjom energije od  $49 \text{ kWh/m}^3$ , postignuta je više od 96% vrijednosti uklanjanja za sve ispitivane metale, osim Mn koja je iznosila 72,6% [26].

U radu Višnje Oreščanin [29] ispitana je učinkovitost dvije vrste setova elektroda i to od željeza (Fe) i aluminijska (Al). Svaki od navedena dva seta elektroda se sastojao od 20 kvadratnih ( $100 \times 250 \text{ mm}$ ), jedan milimetar debelih, međusobno paralelno postavljenih elektroda, odvojenih elektroizolatorom. Svaka neparna ploča je predstavljala katodu, a parna anodu. Razmak između elektroda je iznosio 10 mm. Obje strane elektroda su predstavljale aktivnu površinu. Set elektroda od željeza ili aluminijska je postavljen okomito na dno reakcijske posude volumena  $20 \text{ dm}^3$  u koju je dodano  $10 \text{ dm}^3$  otpadne vode. Elektrokemijska obrada svakom od navedenih setova elektroda je vršena pod sljedećim uvjetima:  $I = 20 \text{ A}$ ,  $U = 10 \text{ V}$ , vrijeme reakcije 30 minuta. Svakih 5 minuta je uziman uzorak vode za kemijsku analizu. Miješanje je izvršeno elektrokemijski generiranim plinovima. Svi eksperimenti su provedeni u triplicatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti od ova tri mjerenja. Za sve parametre relativna standardna devijacija je bila manja od 10%. [29] Iz rezultata je vidljiva visoka učinkovitost procesa za uklanjanje anorganskih pokazatelja, pri čemu je već nakon 5 minuta reakcije uklonjeno 85,4% Cr(VI), 96,8% Fe te čak 99,6% Zn. Međutim, zbog visokih ulaznih koncentracija vrijednosti Cr(VI) i Zn bile su još uvijek oko 7,5 puta, a željeza 1,3 puta više od graničnih. Deset minutnom obradom sva tri pokazatelja su spuštana ispod graničnih vrijednosti, a nakon 15 minuta obrade te vrijednosti su bile i statistički značajno niže ( $p < 0,05$ ) u odnos na granične i iznosile su 0,022 mg/l za Cr (VI), 0,037 mg/l za željezo i 0,073 mg/l za Zn. Daljnjim porastom vremena obrade nije uočen značajan porast stupnja uklanjanja niti jednog od navedena tri pokazatelja. Iz navedenog je moguće zaključiti da je učinkovitost procesa najveća u prvih pet minuta, dok je za optimalno uklanjanje sva tri pokazatelja pri navedenim operativnim uvjetima bilo potrebno 15 minuta [29].

Istraživači (Kitazono i sur. (2012)) su pokušali odložiti veliku količinu otpadnog mlijeka s ostacima antibiotika, što je uzrok štete u tlu i vodi u okolišu mliječne industrije. U ovom istraživanju koristila se elektrokemijska oksidacija tetraciklinskih antibiotika (TC) u kravljem mlijeku. Mlijeko sadrži visoku koncentraciju organskih tvari, a koncentracije ostataka TC su izrazito niske. Ispitivani su učinci elektrolita i anodnih materijala na razgradnju oksitetraciklina (OTC). Veća brzina razgradnje za OTC postignuta je korištenjem neaktivne anode ili NaCl elektrolita. Utvrđeno je da fizički adsorbirani oksidant na površini anode i neizravna oksidacija elektrogeneriranim hipokloritom mogu poboljšati razgradnju OTC-a u sirovom mlijeku. Organske komponente u uzorcima mlijeka utjecale su na brzinu uklanjanja OTC-a. Konstante brzine uklanjanja OTC-a iz sirovog mlijeka bile su 2,8-7,7 puta veće od vrijednosti kemijske potrošnje za kisik (KPK). Utvrđeno je da elektrokemijska oksidacija može razgraditi niske koncentracije TC u visokim koncentracijama otopina organskih tvari. Rezultati pokazuju da je elektrokemijska oksidacija učinkovita metoda za tretiranje TC-a u otpadnom mlijeku [26].

Un i Aytac (2013) fokusirali su se na uklanjanje boje iz stvarnih tekstilnih otpadnih voda pomoću elektrokemijskog reaktora u zbijenom sloju jedinstvenog dizajna. Cilindrični reaktor željeza upotrijebljen je kao katoda, dok je pakirani sloj formiran od omotane mreže od željezne žice korišten kao anoda. Različiti radni parametri, poput gustoće struje, početnog pH, brzine recirkulacije otpadnih voda i režima neprekidnog protoka, ispitivani su radi povećanja performansi postupka. Početna koncentracija KPK-a od  $1953 \text{ mg/L}$  smanjena je na  $61 \text{ mg/L}$  s učinkovitošću uklanjanja 96,88%, dok je boja otpadne vode gotovo u potpunosti uklonjena. Rezultati eksperimentalnog rada tijekom cijele ove studije pokazali su da je elektrokoagulacija tekstilne otpadne vode pomoću jedinstveno dizajniranog reaktora bila vrlo učinkovita te je dobivena pročišćena voda pogodna za ispuštanje u okoliš u skladu sa zakonskim uvjetima [26].

Komunalne otpadne vode uključuju sanitarne i industrijske otpadne vode, kao i odvod oborina. Ona se sastoji od vodenih materijala, krutih tvari, organskih i anorganskih krutih tvari, ulja, otopljenih plinova i mikroorganizama, kao i od KPK-a [4]. Više od 95% uklanjanja TSS-a postignuto je u nekoliko istraživanja, stoga se postupak EK može upotrijebiti s preporučenim optimalnim radnim parametrima, a to su: Al elektrode, udaljenost elektrode 3 cm, 30 minuta vremena reakcije i pH 7 [4]. Učinkovitost uklanjanja BPK<sub>5</sub> varira od 60% do 99%, a budući da izbor optimalnih operativnih parametara značajno varira, sugerira se provođenje dodatnih istraživanja [4].

Korištenjem elektrokoagulacije/ozonacije postignuto je 100 %-tno uklanjanje arsena iz podzemne vode koja se koristi za navodnjavanje staklenika za hidroponski uzgoj rajčica u Županji (Istočna Slavonija) s početnom koncentracijom arsena od 74 mg/L [2]. Mehanizam uklanjanja je u svim slučajevima baziran na oksidaciji As<sup>3+</sup> u As<sup>5+</sup> pomoću ozona i njegovog uklanjanja koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminijskih i/ili sutaloženjem sa željezovim i aluminijskim hidroksidima. Viši stupanj uklanjanja postignut je primjenom željezovih elektroda zbog visokog afiniteta arsena prema željezovim ionima [2]. Obećavajući rezultati također su dobiveni u slučaju uklanjanja prirodne organske tvari. Elektrokoagulacija pomoću seta aluminijskih elektroda rezultirala je uklanjanjem 97,8 % huminske kiseline iz podzemne vode [2]. Utvrđeno je da većinu mjerenih parametara ova metoda uspješno smanjuje već na samom početku obrade. Ipak, tijekom koagulacije/flokulacije elektrokemijski generiranim željezovim i aluminijskim flokulama te oksidacijom pomoću ozona, neki od parametara su tek djelomično uklonjeni. Kritični su parametri amonijak, sulfati, vodljivost. Glavni mehanizam za njihovo uklanjanje bila je oksidacija reaktivno oksidativnim produktima formiranim u reakciji ozona i UV zračenja [2].

Procjedne vode zbog svoje kompleksnosti sastava te toksičnog učinka na svim test sustavima predstavljaju značajan rizik kako za sastavnice okoliša i prirode tako i za ljudsko zdravlje. Prisutnost organskog, anorganskog i mikrobiološkog opterećenja te niska biorazgradivost procjednih voda zahtijeva kombinaciju različitih metoda obrade kako bi se zadovoljili kriteriji za ispušt u okoliš [30]. Najčešće određivani parametri u procjednim vodama su kemijska potrošnja kisika (KPK), petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>), odnos BPK<sub>5</sub> /KPK-a, pH, suspendirana tvar, NH<sub>3</sub>-N i ukupni dušik (TN). Navedeni parametri pokazuju široki raspon vrijednosti ovisno u prvom redu o starosti odlagališta [30]. Postupkom elektrooksidacije Chiang i sur. (1995) su uklonili 92% KPK-a i 100% amonijaka iz procjedne vode starog odlagališta korištenjem titanove anode presvučene oksidima Sn-Pd-Ru. Cossu i sur. (1998) su primjenom elektrooksidacije pomoću titanove anode presvučene olovnom oksidom uspjeli ukloniti 91,7% KPK-a, 100% amonijaka i boje iz procjedne vode [30].

### 2.3. Zauljene otpadne vode

Zauljene otpadne vode nastaju uglavnom iz prerade nafte, petrokemijske, metalurške i mehaničke industrije i obrade različitih vrsta otpada te pomorskog prometa. U tim otpadnim vodama mast i ulja često se klasificiraju kao opasni otpad te se moraju ukloniti prije ponovne upotrebe vode [31, 32, 33]. Pod uljem se podrazumijeva sljedeće: laki i teški ugljikovodici, nafta, katran, masti, vosak, sapuni i drugo. Procjenjuje se da se prilikom industrijske proizvodnje 1 t ulja za rafinerije generira 0.5-1 t otpadnih voda [34].

Parametri koji odlikuju potencijalno zagađenje u rafinerijskim i petrokemijskim otpadnim vodama uključuju opće veličine koje su zajedničke s komunalnim otpadnim vodama, kao i veličine specifične za naftno-petrokemijsku industriju (ugljikovodici, sumporovi spojevi, itd). Opće karakteristike zajedničke s komunalnim otpadnim vodama: suspendirana (krute) tvar (SS), biokemijska (biološka) potrošnja

kisika (BPK<sub>5</sub>), kemijska potrošnja kisika (KPK) i amonij (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N). Parametri karakteristični kod kontrole onečišćenja u naftnoj industriji su ugljikovodici, fenoli, sulfidi, dušikovi spojevi teški metali i dr. [25]. Kemijska potrošnja kisika (KPK) je masena koncentracija kisika potrebna da pod određenim uvjetima oksidiraju tvari otopljene i suspendirane u 1 litri vode. Navedena koncentracija se izražava u miligramima kisika po litri otpadne vode (mg O<sub>2</sub>/L). Metoda određivanja kemijske potrošnje kisika temelji se na određivanju udjela kisika koji će se potrošiti na oksidaciju neke tvari u vodi, na osnovu redukcije otopine bikromata pod posebnim uvjetima [35].

Zauljene otpadne vode su mješavina otpadne vode i ulja u različitim omjerima [36]. Opterećene su ugljikovodicima i relativnom niskim KPK (ispod 100 mg/l) [37]. Masovno industrijsko stvaranje zauljenih voda onečišćuje okoliš, uključujući podzemne vode, zrak, tlo i proizvodnju. Te negativne pojave u konačnici imaju i negativan utjecaj na ljudsko zdravlje [38]. Cilj samog pročišćavanja otpadnih voda je uklanjanje zagađivača (ulja) i dobivanje vode odgovarajuće kakvoće [25].

Parametri koji odlikuju potencijalno zagađenje u rafinerijskim i petrokemijskim otpadnim vodama uključuju opće veličine koje su zajedničke s komunalnim otpadnim vodama, kao i veličine specifične za naftno-petrokemijsku industriju (ugljikovodici, sumporovi spojevi, itd). Opće karakteristike zajedničke s komunalnim otpadnim vodama: suspendirana (krute) tvar (SS), biokemijska (biološka) potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>, BOD<sub>5</sub>), kemijska potrošnja kisika (KPK, COD) i amonij (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N). Parametri karakteristični kod kontrole onečišćenja u naftnoj industriji su ugljikovodici, fenoli, sulfidi, dušikovi spojevi teški metali i dr.

Kemijska potrošnja kisika (KPK) je veličina koja označava količinu organskih otpadnih tvari u otpadnoj vodi koje se mogu oksidirati u vrućoj smjesi kromne i sulfatne kiseline. Nakon završenog procesa oksidacije količina utrošenog bikromata se određuje titrimetrijski ili kolorimetrijski. U komunalnim otpadnim vodama KPK/BPK omjer je oko 2-2,6. U Francuskoj su BPK<sub>5</sub> standardi za komunalne ispuste: komunalne otpadne vode koje prolaze kroz normalni tretman, KPK je manja ≤ 90 mg/L; rafinerijske otpadne vode, KPK je ≤ 120 mg/L za jednostavne (hidroskimirajuće) rafinerije ili 150 mg/L za kompleksne rafinerije ili one koje imaju katalitičko krekiranje. Kad je voda ispuštena u zaštićene rijeke ili jezera u nekim zemljama max. KPK = 60 mg/L, što je teško postići korištenjem konvencionalnih procesa. KPK se mjeri s osjetljivošću od 10-15 mg/L, a za više od 50 mg/L je točnost oko 10%. Kloridi koji se mogu oksidirati u klorite, moraju se prvo istaložiti živinim sulfatom čim njihova koncentracija naraste iznad 2 g/L.

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je veličina koja označava količinu kisika (izraženu u mg/L) potrebnu da se razgradi (stabilizira) organska tvar u 1L otpadne vode pomoću aerobnih bakterija, pri konstantnoj temperaturi od 20 °C, tijekom pet dana. Najčešće se određuje BPK<sub>5</sub> (vrijeme inkubacije 5 dana) i BPK<sub>20</sub> (vrijeme inkubacije 20 dana). Neke zemlje (Njemačka, Švicarska) mjere BPK<sub>7</sub> iz praktičnih razloga. Kompletna aerobna biološka obrada vode zapravo zahtijeva 21 dan (BPK<sub>21</sub>) ili 28 dana (BPK<sub>28</sub>). U Francuskoj su BPK<sub>5</sub> standardi za komunalne ispuste: komunalne otpadne vode ovisno o tretmanu BPK<sub>5</sub> između 30 - 40 mg/L; rafinerijske otpadne vode, BPK<sub>5</sub> ≤ 30 mg/L za jednostavne (hidroskimirajuće) rafinerije, ili BPK<sub>5</sub> ≤ 40 mg/L za kompleksne rafinerije.

Ugljikovodici se u otpadnim vodama određuju standardnim metodama, ovisno o tome jesu li otopljeni ili suspendirani. Lakši proizvodi nafte kao benzin i dizelsko gorivo lakše se dispergiraju u vodi i time su toksičniji za prisutne organizme. Međutim, relativno brzo isparavaju i ne zadržavaju se dugo u okolišu (toksičniji ali hlapljiviji). Teža sirova nafta i policiklički aromatski HC imaju manju toksičnost, ali se duže zadržavaju na površini. Kada dođu do obale teško se uklanjaju i ostaju godinama u sedimentu (manje toksični ali postojaniji – veća šteta za okoliš).

Najveći dio fenolnih spojeva potječe od procesa krekiranja. Biorazgradnja fenola do ugljik dioksida odvija se relativno lako. Utvrđeno je da, ukoliko se, u skladu s propisima za mjesta ispuštanja, koncentracija fenola drži na razini od oko 0,5 mg/L, rizik od akutne toksičnosti za morski živi svijet nije velik.

Sulfidi se u otpadnim vodama nalaze u obliku  $\text{HS}^-$  i  $\text{NH}_4^+$  u kondenzatima sa procesa FCC i kao  $\text{Na}_2\text{S}$  u lužnatim tokovima.

Dušikovi spojevi se u otpadnim vodama nalaze u obliku amonijaka, organskog dušika (DEA) i anorganskog dušika (nitrati i nitriti). Slobodni amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i nedisocirani amonijev hidroksid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) su relativno toksični, dok disocirani amonijev ion  $\text{NH}_4^+$  ima relativno nisku toksičnost. Visoke temperature uzrokuju veće udjele neioniziranog amonijaka, a time dolazi i do povećanje toksičnosti. Ukupni sadržaj u otpadnim vodama nazvan TN (Ukupni dušik, engl. Total Nitrogen) odnosi se na sve moguće oblike: dušik po Kjeldahlu (organski +  $\text{N.NH}_4$ ) i anorganski dušik. U rafinerijskim otpadnim vodama,  $\text{NH}_4^+$  ion je najčešći dušikov spoj, konc.  $\text{NH}_4^+$  10-100 mg/L, ovisno o propisima. Drugi dušikovi oblici javljaju se u nižim koncentracijama kao što su tiocijanat ( $\text{SCN}^-$ ), cijanid ( $\text{CN}^-$ ) i amini. U Francuskoj u dušik po Kjeldahlu sadržan u komunalnim otpadnim vodama ispuštenim u okoliš je limitiran na 40 mg/L kroz 24 sata ili 50 mg/L kroz 2 sata na normalnim uvjetima. Zbog nitrata koji su sve više prisutni u površinskim vodama javljaju se zahtjevi za strožim ograničenjima (10 mg/L dušika kroz 24 sata).

Teški metali otopljeni u vodi nalaze se u obliku hidroksida, oksida, halogenida ili drugih kompleksa koji su izrazito ovisni o pH vrijednosti. Prisustvo teških metala (živa) vrlo je nepoželjno zbog njihove visoke toksičnosti za žive organizme.

Suspendirane tvari (TSS) u vodama mogu biti organskog i anorganskog porijekla. Anorganske suspendirane tvari sadrže prirodne vode (pijesak, gline, ilovače), a isto tako i organske tvari, i to kao živu organsku tvar (mikroorganizmi), proizvod metabolizma žive organske tvari te kao mrtvu organsku tvar (čestice uginulih organizama). Neke europske zemlje imaju standard minimalnog ograničenja od 3 mg/L u ispuštima. Francuska - maksimalni sadržaj 30 mg/L SS, a neke skandinavske zemlje 5-10 mg SS po litri ispusta.

### 3. Pregled zakonske regulative u području pročišćavanja otpadnih voda

Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) propisuju se granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u industrijskim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje i u svim pročišćenim ili nepročišćenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode, pretpostavke za privremeno dopuštenje ispuštanja otpadnih voda iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija, mjerila i pretpostavke za prikupljanje, pročišćavanje i ispuštanje komunalnih otpadnih voda, pretpostavke za iznimna dopuštena ispuštanja u podzemne vode, metodologija uzorkovanja i ispitivanja sastava otpadnih voda, učestalost uzorkovanja i ispitivanja, obrazac očevidnika ispuštenih otpadnih voda, obrazac očevidnika za kemikalije stavljenih na tržište za primjenu na području Republike Hrvatske koje nakon uporabe dopijevaju u vode, oblik i način vođenja očevidnika, rokovi, detaljniji sadržaji i oblici dostavljanja podataka, slučajevi primjene fiksnog korekcijskog koeficijenta iz propisa kojim se uređuje visina naknade za zaštitu voda te slučajevi koji podliježu obvezi iz članka 75. stavaka 1. Zakona o vodama [3].

Granične vrijednosti emisija otpadnih voda koje se ispuštaju u vode ili u sustav javne odvodnje, utvrđuju se dozvoljenim koncentracijama onečišćujućih tvari i/ili opterećenjima u otpadnim vodama. Kod ispuštanja pročišćenih komunalnih otpadnih voda u vode pored koncentracija onečišćujućih tvari i/ili opterećenja u otpadnim vodama, potrebno je utvrditi i postotak smanjenja onečišćenja na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda utvrđene su u tablicama 1, 2, 3, 4 [3].

U postupku ishođenja okolišne dozvole prema posebnim propisima kojima se uređuje zaštita okoliša, granične vrijednosti emisija otpadnih voda određuju se sukladno odredbama ovoga Pravilnika i posebnih propisa o zaštiti okoliša. Ako zaključci o najboljim raspoloživim tehnikama određuju strože mjere i granične vrijednosti emisija, primjenjuju se stroži zahtjevi [3].

Minimalna učestalost uzorkovanja industrijskih otpadnih voda ovisi o količini ispuštene otpadne vode i utvrđena je u Tablici 3. Priloga 1. ovoga Pravilnika. Uzorci se uzimaju u pravilnim vremenskim razmacima [3].

U tablici 1. dane su granične vrijednosti pojedinih pokazatelja kakvoće vode pri ispuštanju zauljenih otpadnih voda u površinska vodna tijela.

Tablica 1 Granične vrijednosti pri ispuštanju zauljenih otpadnih voda u površinska vodna tijela [3]

Pokazatelji	Zabrana ispuštanja u podzemne vode	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
<b>FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI</b>					
1. pH-vrijednost				6,5 – 9,0	6,5 – 9,5
2. Temperatura			°C	30	40
3. $\Delta T_R$ ne više od			°C	5	–
3.1. $\Delta T_P$ ne više od			°C	3 <sup>(a)</sup> 1,5 <sup>(b)</sup>	–
4. Boja				bez	–
5. Miris				bez	–
6. Taložive tvari			ml/lh	0,5	10
7. Suspendirana tvar			mg/l	35	(c)
<b>EKOTOKSIKOLOŠKI POKAZATELJI</b>					
8. Toksičnost na <i>Daphnia magna</i>		LID <sub>D</sub> *	Faktor razrjeđenja	2	–



9. Toksičnost na svjetleće bakterije		LID <sub>L</sub> *	Faktor razrjeđenja	3	–
ORGANSKI POKAZATELJI					
10. BPK <sub>5</sub>		O <sub>2</sub>	mg /l	25	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
11. KPK <sub>Cr</sub>		O <sub>2</sub>	mg /l	125	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
12. Ukupni organski ugljik (TOC)		C	mg /l	30	–
13. Teškohlapljive lipofilne tvari (ukupna ulja i masti) <sup>(d)</sup>			mg /l	20	100
14. Ukupni ugljikovodici <sup>(e)</sup>	N		mg/l	10	30
15. Lakohlapljivi aromatski ugljikovodici (BTEX) <sup>(f)</sup>	N		mg/l	0,1	1
15.1. Benzen	N		mg/l	0,1	1
16. Triklorbenzeni	N		mg/l	0,04	0,04
17. Poliklorirani bifenili (PCB) <sup>(g)</sup>	N		mg/l	0,001	0,001
18. Adsorbilni organski halogeni (AOX)		Cl	mg/l	0,5	0,5

19. Lakohlapljivi klorirani ugljikovodici <sup>(h)</sup>	N	Cl	mg/l	0,1	1
19.1. Tetraklormetan	N		mg/l	0,1	0,1
19.2. Triklormetan	N		mg/l	0,1	0,1
19.3. 1,2 – dikloretan	N		mg/l	0,1	0,1
19.4. 1,1, – dikloretan	N		mg/l	0,1	0,1
19.5. Trikloretan	N		mg/l	0,1	0,1
19.6. Tertrakloretilen	N		mg/l	0,1	0,1
19.7. Heksakloro-1,3-butadien (HCBD)	N		mg/l	0,01	0,01
19.8. Diklormetan	N		mg/l	0,1	0,1
20. Fenoli			mg/l	0,1	10,00
21. Detergenti, anionski			mg/l	1	10
22. Detergenti, neionski			mg/l	1	10
23. Detergenti, kationski			mg/l	0,2	2

24. ORGANOKLOROVI PESTICIDI					
24.1. heksaklorbenzen (HCB)	N		mg/l	0,001	0,001
24.2. Lindan	N		mg/l	0,01	0,01
24.3. Endosulfan	N		mg/l	0,0005	0,0005
24.4. Aldrin	N		mg/l	0,001	0,001
24.5. Dieldrin	N		mg/l	0,001	0,001
24.6. Endrin	N		mg/l	0,001	0,001
24.7. Izodrin	N		mg/l	0,001	0,001
24.8. Pentaklorbenzen	N		mg/l	0,0007	0,0007
24.9. Ukupni DDT <sup>(ii)</sup>	N		mg/l	0,0025	0,0025
24.10. para-para DDT	N		mg/l	0,001	0,001
25. TRIAZINSKI PESTICIDI I METABOLITI					
25.1. Alaklor	N		mg/l	0,03	0,03
25.2. Atrazin	N		mg/l	0,06	0,06
25.3. Simazin	N		mg/l	0,1	0,1

26. ORGANOFOSFOROVI PESTICIDI					
26.1 Klorfenvinfos	N		mg/l	0,01	0,01
26.2. Klorpirifos	N		mg/l	0,003	0,003
27. PESTICIDI FENILUREA, BROMACIL, METRIBUZIN					
27.1. Izoproturon	N		mg/l	0,03	0,03
27.2. Diuron	N		mg/l	0,02	0,02
28. DRUGI PESTICIDI					
28.1. Pentaklorofenol (PCP)	N		mg/l	0,04	0,04
29. ORGANOKOSITROVI SPOJEVI					
29.1. Tributilkositrovi spojevi	N	TBT <sub>kation</sub>	mg/l	0,00002	0,00002
30. POLICKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI (PAH)					
30.1. Antracen	N		mg/l	0,01	0,01
30.2. Naftalen	N		mg/l	0,01	0,01
30.3. Fluoranten	N		mg/l	0,01	0,01
30.4. Benzo(a)piren	N		mg/l	0,005	0,005

30.5. Benzo(b)fluoranten	N		mg/l	0,003	0,003
30.6. Benzo(k)fluoranten	N		mg/l	0,003	0,003
30.7. Benzo(g,h,i)perilen	N		mg/l	0,0002	0,0002
30.8. Indeno (1,2,3-cd)piren	N		mg/l	0,0002	0,0002
DRUGI ORGANSKI SPOJEVI					
31.1. Kloroalkani C10-C13	N		mg/l	0,04	0,04
31.2. Nonilfenol i nonilfenol etoksilati	N		mg/l	0,03	0,03
31.3. Di(2-etilheksil)ftalat (DEHP)	N		mg/l	0,13	0,13
31.4. Oktilfenoli i oktilfenol etoksilati	N		mg/l	0,01	0,01
31.5. Polibromirani difenil-eteri (PBDE) <sup>(i)</sup>	N		mg/l	0,00005	0,00005
ANORGANSKI POKAZATELJI					
32. Aluminij		Al	mg/l	3	–
33. Arsen	N	As	mg/l	0,1	0,1

34. Bakar		Cu	mg/l	0,5	0,5
35. Barij		Ba	mg/l	5	5
36. Bor		B	mg/l	1	10
37. Cink		Zn	mg/l	2	2
38. Kadmij	N	Cd	mg/l	0,1	0,1
39. Kobalt		Co	mg/l	1	1
40. Kositar		Sn	mg/l	2	2
41. Ukupni krom		Cr	mg/l	0,5	0,5
42. Krom (VI)		Cr	mg/l	0,1	0,1
43. Mangan		Mn	mg/l	2	4
44. Nikal	N	Ni	mg/l	0,5	0,5
45. Olovo	N	Pb	mg/l	0,5	0,5
46. Selen		Se	mg/l	0,02	0,1
47. Srebro		Ag	mg/l	0,1	0,1
48. Vanadij		V	mg/l	0,05	0,1

49. Željezo		Fe	mg/l	2	10
50. Živa	N	Hg	mg/l	0,01	0,01
51. Fluoridi otopljeni		F	mg/l	10	20
52. Sulfiti		SO <sub>3</sub>	mg/l	1	10
53. Sulfidiotopljeni		S	mg/l	0,1	1
54. Sulfati		SO <sub>4</sub>	mg/l	250	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
55. Kloridi		Cl	mg/l	-	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
56. Ukupni fosfor		P	mg/l	2 (1 jezera)	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
57. Klor slobodni		Cl	mg/l	0,2	0,5
58. Klor ukupni		Cl	mg/l	0,5	1
59. Ortofosfati		P	mg/l	1 (0,5 jezera)	-
60. Ukupni dušik		N	mg/l	15	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika

61. Amonij		N	mg/l	10	-
62. Nitriti		N	mg/l	1	10
63. Nitrati		N	mg/l	2	-
64. Ukupni cijanidi	N	CN	mg/l	0,5	1
65. Cijanidi slobodni	N	CN	mg/l	0,1	0,1

U istom su Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) u članku 5. i članku 6. definirani uvjeti za ispuštanje industrijskih otpadnih voda [3]:

#### 1. Industrijske otpadne vode

##### Članak 5.

(1) Iznimno od članka 4. stavka 2. ovoga Pravilnika, granične vrijednosti emisija u industrijskim otpadnim vodama koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje, mogu se drugačije odrediti za:

1. BPK5, KPKCr, ukupni fosfor i ukupni dušik, koji se ne ograničavaju u prilogima ovoga Pravilnika, ako komunalni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda postiže stupanj pročišćavanja u skladu s odredbama ovoga Pravilnika ili ako nivo razrjeđenja na uređaju omogućava zaprimanje otpadnih voda s višim vrijednostima emisija pokazatelja te

2. sulfate i kloride, ovisno o vrsti materijala od kojeg je izgrađen sustav prikupljanja, odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, kao i tehnologije pročišćavanja otpadnih voda.

(2) Vrijednosti za točke 1. i 2. stavka 1. ovoga članka određuju se sukladno općim uvjetima isporuke vodnih usluga koji se donose na osnovi zakona kojim se uređuju vodne usluge.

(3) U slučaju da akt iz stavka 2. ovoga članka nije donesen za ispuštanje u sustav javne odvodnje primjenjivat će se sljedeće granične vrijednosti emisija za pokazatelje: BPK5 = 250 mg O<sub>2</sub>/l, KPK<sub>Cr</sub> = 700 mg O<sub>2</sub>/l, ukupni fosfor = 10 mg P/l i ukupni dušik = 50 mg N/l, a ako su odvodne cijevi betonske, primjenjivat će se granične vrijednosti emisija za sulfate 200 mg SO<sub>4</sub>/l i za kloride 1000 mg Cl/l.

##### Članak 6.

(1) Granične vrijednosti emisija industrijskih otpadnih voda koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u vode određene su u prilogima koji su sastavni dio ovoga Pravilnika za sljedeće industrije, odnosno onečišćivače za:



1. Preradu i štavljenje kože i proizvodnja krzna (Prilog 2.)
2. Proizvodnju bezalkoholnih pića i vode (Prilog 3.)
3. Preradu mlijeka i proizvodnja mliječnih proizvoda (Prilog 4.)
4. Proizvodnju i preradu tekstila (Prilog 5.)
5. Proizvodnju piva i slada (Prilog 6.)
6. Preradu mesa i konzerviranje mesnih prerađevina (Prilog 7.)
7. Proizvodnju alkoholnih pića, alkohola i kvasca (Prilog 8.)
8. Proizvodnju biljnih i životinjskih ulja i masti (Prilog 9.)
9. Preradu i uskladištenje proizvoda ribarstva (Prilog 10.)
10. Proizvodnju drvenjače, vlakana i papira (Prilog 11.)
11. Proizvodnju i preradu stakla i mineralnih vlakana (Prilog 12.)
12. Kemijsku industriju (Prilog 13.)
13. Proizvodnju mineralnih gnojiva (Prilog 14.)
14. Farmaceutsku industriju (Prilog 15.)
15. Odlagalište neopasnog otpada (Prilog 16.)
16. Proizvodnju toplinske i električne energije (Prilog 17.)
17. Postrojenje za spaljivanje otpada i postrojenje za suspaljivanje otpada (Prilog 18.)
18. Proizvodnju titan dioksida (Prilog 19.)
19. Pripremu i preradu voća i povrća (Prilog 20.)
20. Pripremu za tržište i preradu krumpira (Prilog 21.)
21. Proizvodnju hrane za životinje iz biljnih proizvoda (Prilog 22.) i
22. Proizvodnju želatine i ljepila iz kože i kostiju (Prilog 23.).

(2) Privremeno ispuštanje industrijskih otpadnih voda iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija otpadnih voda iz priloga 1. do 23. ovoga Pravilnika može se dopustiti samo jednokratno, u vrijeme trajanja vodopravne dozvole za ispuštanje otpadnih voda, kojom se u takvim slučajevima trebaju propisati i dopunske mjere za smanjenje opterećenja u otpadnim vodama kako bi se postigli ciljevi zaštite voda, odnosno dobro stanje voda. Privremeno ispuštanje može se dopustiti najduže do godinu dana prije isteka roka važenja vodopravne dozvole i ne smije biti duže od pet godina. Kod izdavanja mišljenja u postupku izdavanja okolišne dozvole ispuštanje otpadnih voda iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija, dopušta se prema odobrenom prijelaznom razdoblju za povećane emisije ispuštanja u okoliš.

(3) Stroži zahtjevi za granične vrijednosti emisija od onih određenih u priložima 1. do 23. ovoga Pravilnika mogu se odrediti sukladno odredbama članaka 10. i 11. ovoga Pravilnika i posebnim propisima kojima se uređuje zaštita okoliša kada se otpadne vode nakon pročišćavanja ispuštaju u vode.

(4) Za biorazgradive industrijske otpadne vode iz postrojenja prerade mlijeka, prerade voća i povrća, proizvodnje i punjenja bezalkoholnih pića, prerade krumpira, mesne industrije, pivovare, proizvodnje alkohola i alkoholnih pića, proizvodnje krmiva iz biljnih proizvoda, proizvodnje želatine i ljepila iz kože i kostiju, postrojenja za proizvodnju alkoholnih pića od slada i prerade ribe, koje se putem vlastitog ispusta ispuštaju u vode, primjenjuju se zahtjevi za industrijske otpadne vode i zahtjevi za komunalne otpadne vode iz ovoga Pravilnika. Ova odredba primjenjuje se i na druge biorazgradive industrijske otpadne vode u kojima se pročišćavaju pokazatelji iz tablica 2. i 2.a Priloga 1. ovoga Pravilnika.

(5) Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda propisani člankom 3. ovoga Pravilnika primjenjuju se i za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda.

Može se zaključiti da je za sve industrije koje generiraju zauljene otpadne vode propisana maksimalno dozvoljena koncentracija KPK kod ispuštanja u sustav javne odvodnje u iznosu 700 mg/l, dok dozvoljena koncentracija KPK kod ispuštanja u površinska vodna tijela iznosi 125 mg/l.

## 4. Hipoteza i ciljevi istraživanja

Osnovna hipoteza istraživanja je da je pročišćavanjem zauljenih otpadnih voda mineralnog porijekla tehnološkim postupkom elektrokoagulacije pomoću željeznih i aluminijskih elektroda i uz relativno kratka vremena reakcije (do 20 minuta) i srednje jakosti struje (do 70 A) moguće postići minimalno 50%-tnu učinkovitost uklanjanja organske tvari izražene kroz KPK pokazatelj i ukupnih otopljenih krutina (TDS).

Ciljevi istraživanja su postići zadovoljavajuću učinkovitost pročišćavanja zauljenih otpadnih voda uz minimalne troškove izgradnje, pogona i održavanja uređaja. Kao alternativno rješenje konvencionalnim postupcima pročišćavanja zauljenih otpadnih voda (kemijska koagulacija i flotacija) cilj ovog istraživanja je ispitati učinkovitost tehnološkog procesa elektrokoagulacije kao ekonomski prihvatljivog rješenja uz minimalne troškove pogona i održavanja. Ciljevi istraživanja također su usmjereni na postizanje učinkovitosti uklanjanja organske tvari izražene kroz KPK pokazatelj koje će omogućiti ispuštanje pročišćene vode u površinska vodna tijela ili u sustav javne odvodnje.

## 5. Eksperimentalno istraživanje

Zauljena otpadna voda prikupljena je iz mokrog skrubera, odnosno iz uređaja za pročišćavanje dimnih plinova iz postupka višeg stupnja termičke obrade mulja (uplinjavanja) koji se generira na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV). U sklopu znanstveno-istraživačkog projekta BRAVOBRICK koji se provodi na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, na pilot uređaju za uplinjavanje mulja termički je obrađena određena količina mulja generiranog na UPOV Zagreb. U postupku uplinjavanja generiraju se dimni plinovi koje je potrebno pročititi prije ispuštanja u atmosferu. Uz pilot uređaj za uplinjavanje mulja, ugrađen je pilot uređaj za pročišćavanje dimnih plinova kao „mokri skruber“. Otpadna voda iz uređaja za pročišćavanje dimnih plinova okarakterizirana je kao zauljena otpadna voda mineralnog porijekla koju je potrebno pročititi prije ispusta ili u okoliš ili u sustave javne odvodnje, a sukladno zakonskoj regulativi [3]. Prikupljena zauljena otpadna voda je pročišćavana u sklopu ovog istraživanja u hidrotehničkom laboratoriju na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

### 5.1. Opis metodologije

U ovom istraživanju je provedeno 24 pokusna ispitivanja pročišćavanja zauljenih voda elektrokemijskim procesom (elektrokoagulacijom) koji serijskim povezivanjem kombinira primjenu i reakcije na različitim elektrodama.

Setovi elektroda od željeza ili aluminija (elektrokoagulacija) postavljani su okomito na dno reakcijske posude u koju je kod svakog pokusa dodavano po 10 litara otpadne vode (Slika 4). Na slici 5. prikazane su aluminijska i željezna elektroda u suhom stanju, a na slikama 8. i 9. u otpadnoj vodi s pripadajućom reakcijom.



Slika 4 Reaktorska posuda s 10 litara zauljene otpadne vode



*Slika 5 Set železnih (gore) i aluminjskih (dolje) elektroda*



*Slika 6 Postavljeni set elektroda (željezna) u reaktorsku posudu sa zauljenom otpadnom vodom*



*Slika 7 Otpadna voda nakon reakcije na željeznoj elektrodi*



*Slika 8 Otpadna voda nakon reakcije na aluminijskoj elektrodi*

Prvi dio pokusa započinje na željeznoj elektrodi, kao prvoj fazi primijenjenog procesa elektrokoagulacije. Nakon odrađenog ciklusa (reakcije) na željeznoj elektrodi u različitim trajanjima od 10, 15 ili 20 minuta, ovisno o pokusu, u isti uzorak se postavlja aluminijska elektroda čija je učinkovitost također ispitivana s različitim trajanjima od 10, 15 ili 20 minuta.

Zauljena voda u posudi se kontinuirano miješa s drvenim štapom i mehanički pomoću upuhivača mjehurića zraka tijekom ispuštanja struje.

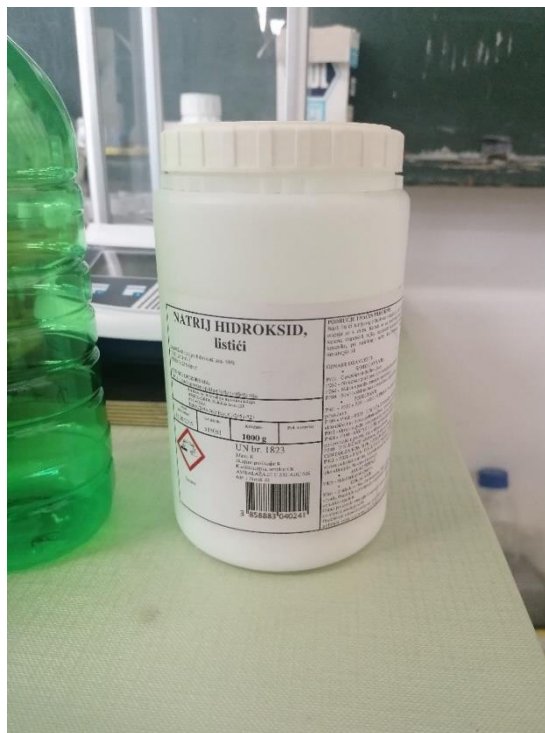
U svrhu optimizacije procesa promatrana je učinkovitost vrste elektroda (željezo, aluminij), kontaktnog vremena (10, 15 i 20 minuta) te jakosti struje (15 – 60 A), kao i utjecaj različitih vrijednosti pH u sirovoj otpadnoj vodi. Pri izvođenju pokusa mjere se ulazne vrijednosti pojedinih pokazatelja kakvoće vode te vrijednosti istih tijekom i na kraju izvođenja pokusa. Praćene su vrijednosti pH, otopljeni kisik (DO),

električna vodljivost (EC), ukupna otopljena tvar (TDS), temperatura i KPK. Također je provedena analiza volumena ulja.



Slika 9 Parametri prikazani na multimetru

Tijekom svakog pokusa promatraju se početni parametri ulazne zauljene vode te se nakon uzetih početnih vrijednosti dodaju  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NaOH}$  kako bi se smanjila ili povećala vrijednost pH sirove vode (unutar raspona pH od 4 do 9). Time se nastojao ispitati utjecaj različite vrijednosti pH u sirovoj otpadnoj vodi na učinkovitost pročišćavanja.



Slika 10 Natrijev hidroksid u listićima



Slika 11 Dušična kiselina (65-postotna)

Prilikom procesa elektrokoagulacije, odnosno rada elektroda, jakost struje je kontrolirana laboratorijskim ispravljačem snage 900 [W] (MC Power LBN-1990) s rasponom jakosti struje od 0 do 60 [A].



Slika 12 Ispravljač snage 900 W (MC Power LBN-1990) s pogledom na prednju stranu





Slika 13 Ispravljač snage 900 W (MC Power LBN-1990) s pogledom na stražnju stranu

Multimetar (multiparametar) HI98194 pH/EC/DO (proizvođač HANNA) korišten je za mjerenje pojedinih pokazatelja kakvoće vode, kao što su: temperature vode, pH (rezolucija i točnost: 0.001 pH,  $\pm 0.002$  pH), koncentracije otopljenog kisika (rezolucija i točnost: 0.01 mg/l,  $\pm 0.2$  mg/l), električne vodljivosti (rezolucija i točnost: 0.05% FS &  $\pm 1\%$  FS + 1 LSD) te TDS.



Slika 14 Multimetar za mjerenje parametara

Spektrofotometar Heating block NANOCOLOR VARIO C2 (proizvođač Macherey Nagel) korišten je za određivanje vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK). Korišteni reagensi su NANOCOLOR COD HR 1500 (za određivanje KPK u rasponu 20 - 1500 mg/l O<sub>2</sub>) i NANOCOLOR COD 600 (za određivanje KPK u rasponu 50 - 600 mg/l O<sub>2</sub>).



Slika 15 Uređaj za zagrijavanje uzoraka (Spektrofotometar Heating block NANOCOLOR VARIO C2, proizvođač Macherey Nagel)



Slika 16 Uređaj za određivanje vrijednosti KPK (NANOCOLOR 500 D, proizvođač Macherey Nagel)



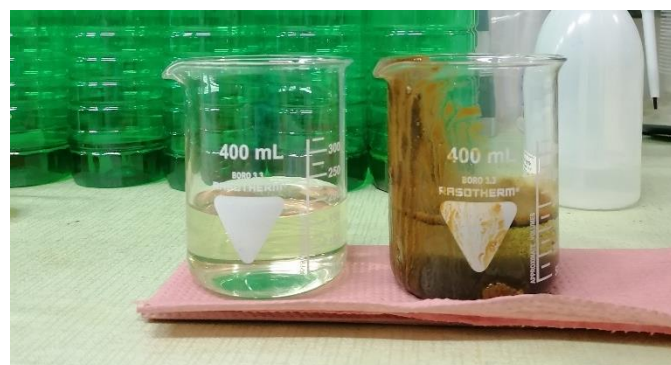
Slika 17 Reagensi NANOCOLOR COD CSB HR 1500 (20 - 1500 mg/l O<sub>2</sub>) i CSB 600 (50 - 600mg/l O<sub>2</sub>) za određivanje KPK

Kako bi se u reagensu za određivanje KPK uzela točna količina uzorka otpadne vode (20 ml) koristi se automatska pipeta za doziranje.



Slika 18 Automatska pipeta za doziranje

Svi uzorci prvo se stavljaju u staklene posude za mjerenje pojedinih pokazatelja kakvoće vode, a zatim u plastične boce.



Slika 19 Uzorci u staklenim posudama (lijevo pročišćena voda, desno sirova otpadna voda)



*Slika 20 Uzorci u plastičnim bocama (u staklenim posudama su uzorci nakon koagulacije i filtriranja)*

## 5.2. Rezultati

U nastavku su u tabličnom prikazu dani rezultati provedenog istraživanja.

Tablica 2 Prikaz rezultata za pokus broj 1

<b>POKUS</b>	<b>1</b>	<b>+NaOH</b>		
	<b>Početno stanje</b>	<b>Ulaz</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>
t [min]			10	10
pH	8.62	9	9.23	9.13
I/A		60	42.1	15
U/V		6.3	6.7	11
DO [%]	22.5	25.1	55.1	51.1
DO [ppm]	1.76	1.96	3.95	3
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]		7265	6305	6460
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	6700	7067	6425	6816
TDS [ppm]	2271	3638	3200	3235
T [°C]	23.7	23	25.8	27.84
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		621	497	593

Tablica 3 Prikaz rezultata za pokus broj 2

<b>POKUS</b>	<b>2</b>	<b>+HNO<sub>3</sub></b>		
	<b>Početno stanje</b>	<b>Ulaz</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>
t [min]			10	10
pH	8.5	7.96	8.3	8.6
I/A		60.5	60.2	15
U/V		6.6	7.2	14
DO [%]	39	15.5	13	51
DO [ppm]	2.7	1.35	0.68	2.75
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	7300	5994	3785	3648
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	7050	4899	3885	3866
TDS [ppm]	3500	2225	1890	1820
T [°C]	23.2	23.32	26.4	27.6
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		608	495	513

Tablica 4 Prikaz rezultata za pokus broj 3

POKUS	3	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			10	10
pH	8.65	6.99	7.9	8.1
I/A		60.2	60	15
U/V		5	5.8	5.1
DO [%]	40.4	15	48.3	40.2
DO [ppm]	3	0.95	3.56	3.15
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	7330	8440	3983	4001
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	7050	5264	4843	4025
TDS [ppm]	3637	4250	2020	1996
T [°C]	23.3	23.34	26.3	27.22
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		562	462	478

Tablica 5 Prikaz rezultata za pokus broj 4

POKUS	4	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			10	10
pH	8.46	6	6.7	7.62
I/A		60.5	60.2	15
U/V		10.8	7.4	5.2
DO [%]	6.5	9.8	13.3	20.4
DO [ppm]	0.53	0.78	0.89	1.46
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	6060	3506	7131	6566
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	5937	3432	7333	6878
TDS [ppm]	2453	1752	3422	3211
T [°C]	23.97	23.93	27.09	28.18
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		517	417	453

Tablica 6 Prikaz rezultata za pokus broj 5

POKUS	5	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			10	10
pH	8.46	4.93	6.02	6.9
I/A		60.4	60.1	15
U/V		7.9	6.3	4.4
DO [%]	5.9	17	21	17.6
DO [ppm]	0.48	1.38	1.6	1.3
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	5701	8311	8644	8164
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	5481	7693	8714	8361
TDS [ppm]	2618	4151	4320	4023
T [°C]	22.83	22.77	25.41	26.28
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		486	472	483

Tablica 7 Prikaz rezultata za pokus broj 6

POKUS	6	+HNO <sub>3</sub>		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			10	10
pH	8.46	4	5.25	5.95
I/A		60.2	60.3	15
U/V		5.5	6.1	4.2
DO [%]	25.9	35.3	27	21
DO [ppm]	2.14	2.84	1.93	1.92
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	5885	9521	9304	8038
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	5613	9147	9318	8201
TDS [ppm]	2929	4770	4614	4070
T [°C]	22.8	22.59	25.05	25.05
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		479	415	410

Tablica 8 Prikaz rezultata za pokus broj 7

POKUS	7	+NaOH		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			15	15
pH	8.5	9	9.09	9.24
I/A		60.2	60.1	15
U/V		14.8	14	5.1
DO [%]	6	8	4.1	16.1
DO [ppm]	0.4	0.65	0.24	0.9
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	3760	2140	2138	3622
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	3771	2171	3195	4487
TDS [ppm]	1765	1068	1790	1773
T [°C]	25.6	25.76	37.6	37.15
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		355	266	275

Tablica 9 Prikaz rezultata za pokus broj 8

POKUS	8	+HNO <sub>3</sub>		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			15	15
pH	8.79	8.02	8.63	8.8
I/A		49.3	50.1	14.9
U/V		14.8	13.8	5.7
DO [%]	6.3	8.4	16.9	22.2
DO [ppm]	0.45	0.6	1.04	1.34
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	3761	4998	2294	2060
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	3778	5020	2730	2350
TDS [ppm]	1773	2485	1126	1014
T [°C]	25.67	25.44	35.51	32.59
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		508	309	259

Tablica 10 Prikaz rezultata za pokus broj 9

POKUS	9	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			15	15
pH	8.65	7.02	8.49	8.69
I/A		50.1	49.8	14.9
U/V		12.9	13.2	5.3
DO [%]	11.2	5.9	20.1	32.9
DO [ppm]	0.86	0.44	1.4	2.22
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	3743	4940	2476	2252
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	3687	4885	2621	2495
TDS [ppm]	1855	2455	1235	1124
T [°C]	24.43	24.41	32	30.87
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		592	307	296

Tablica 11 Prikaz rezultata za pokus broj 10

POKUS	10	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			15	15
pH	8.66	6.03	7.75	8.38
I/A		60.3	60	15
U/V		12.8	10.8	5.1
DO [%]	3.2	14	9.2	11.8
DO [ppm]	0.25	1.12	67	0.84
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	3186	3028	4909	2995
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	3217	3052	5382	3327
TDS [ppm]	1490	1484	2423	1420
T [°C]	26.17	25.78	29.84	31.54
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		688	334	332

Tablica 12 Prikaz rezultata za pokus broj 11

POKUS	11	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			15	15
pH	8.44	5.05	6.53	7.23
I/A		60.1	60.7	15.1
U/V		7.7	10.3	5.2
DO [%]	16.7	43	32	40
DO [ppm]	1.25	3.26	2	2.85
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	6159	7401	7302	6700
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	6318	7639	8220	7020
TDS [ppm]	3028	3696	3653	3066
T [°C]	26.79	26.72	31.65	28.95
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		554	419	408



Tablica 13 Prikaz rezultata za pokus broj 12

POKUS	12	+HNO <sub>3</sub>		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			15	15
pH	8.77	4	7.08	7.85
I/A		60.5	60	15.1
U/V		6.6	10	4.9
DO [%]	31	20	50	75
DO [ppm]	2.18	1.53	3.7	5.72
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	4355	6721	6452	3302
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	4527	7024	6588	3424
TDS [ppm]	2170	3359	3031	1644
T [°C]	27.17	27.17	26.92	27.11
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		364	296	295

Tablica 14 Prikaz rezultata za pokus broj 13

POKUS	13	+NaOH		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			20	20
pH	8.8	9.02	9.24	9.35
I/A		60.1	34	15.2
U/V		9.5	8.7	9.35
DO [%]	22.7	40	33	53
DO [ppm]	1.64	2.84	1.26	3.47
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	4436	4005	1823	2330
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	4549	4129	2269	2543
TDS [ppm]	2149	2002	888	1052
T [°C]	26.88	26.63	37.14	34.48
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		392	282	277

Tablica 15 Prikaz rezultata za pokus broj 14

POKUS	14	+HNO <sub>3</sub>		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			20	20
pH	8.77	7.99	8.59	8.79
I/A		50.4	44.4	15
U/V		14.3	15	7.1
DO [%]	47	35	21.9	50
DO [ppm]	3.04	2.48	1.32	3.67
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	4200	5024	2337	3605
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	4324	5256	2815	3832
TDS [ppm]	2027	2538	1156	1785
T [°C]	27.1	27.04	36.35	28.66
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		385	286	307

Tablica 16 Prikaz rezultata za pokus broj 15

<b>POKUS</b>	<b>15</b>	<b>+HNO3</b>		
	<b>Početno stanje</b>	<b>Ulaz</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>
t [min]			20	20
pH	8.74	7.03	8.4	8.6
I/A		60.2	60.1	15.2
U/V		8.2	14.4	5.2
DO [%]	24.8	30	33	33
DO [ppm]	1.79	2.21	1.83	2.28
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	4094	6044	4973	3709
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	4263	6299	6344	4210
TDS [ppm]	2046	3004	2503	1792
T [°C]	27.16	27.29	39.47	32.24
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		371	304	311

Tablica 17 Prikaz rezultata za pokus broj 16

<b>POKUS</b>	<b>16</b>	<b>+HNO3</b>		
	<b>Početno stanje</b>	<b>Ulaz</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>
t [min]			20	20
pH	7.9	6.05	7.8	8
I/A		60.1	47.8	15
U/V		10.8	14.8	5.8
DO [%]	36	4.2	58	57
DO [ppm]	2.39	0.29	4.39	4.31
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	2303	1975	1493	1465
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	2397	2052	1528	1571
TDS [ppm]	1156	962	739	740
T [°C]	27.02	27.21	26.2	26.48
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		319	275	284

Tablica 18 Prikaz rezultata za pokus broj 17

<b>POKUS</b>	<b>17</b>	<b>+HNO3</b>		
	<b>Početno stanje</b>	<b>Ulaz</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>
t [min]			20	10
pH	7.85	4.95	8.95	9.01
I/A		50.3	50.3	15
U/V		8.9	13.9	5.9
DO [%]	9.6	55	60	58
DO [ppm]	0.74	2.24	4.5	4.41
EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	2416	1990	1452	1341
EC [ $\mu\text{S cm}^{-2}$ ]	2503	2061	1530	1411
TDS [ppm]	1208	992	726	688
T [°C]	26.92	26.83	27.79	27.84
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		355	307	275

Tablica 19 Prikaz rezultata za pokus broj 18

POKUS	18	+HNO <sub>3</sub>		
	Početno stanje	Ulaz	Fe	Al
t [min]			20	10
pH	7.9	4.04	9.18	9.23
I/A		50.3	50.5	15.1
U/V		8.2	13.2	5.8
DO [%]	24	21	40	38
DO [ppm]	1.82	1.4	2.75	2.5
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	2426	2222	1410	1313
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	2529	2313	1603	1500
TDS [ppm]	1213	1102	702	692
T [°C]	27.22	27.11	32.4	32.8
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		319	288	300

Tablica 20 Prikaz rezultata za pokus broj 19

POKUS	19	+NaOH		
	Početno stanje	Ulaz	Al	Fe
t [min]			10	10
pH	7.93	8.95	8.71	8.91
I/A		15	15	38.7
U/V		7.4	9.8	15
DO [%]	45.5	36.2	12.1	28
DO [ppm]	2.94	2.81	0.86	2.1
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	1246	1626	2203	809
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	1407	1687	2273	934
TDS [ppm]	627	658	1099	404
T [°C]	27.29	26.84	26.71	26.71
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		313	316	231

Tablica 21 Prikaz rezultata za pokus broj 20

POKUS	20	+HNO <sub>3</sub>		
	Početno stanje	Ulaz	Al	Fe
t [min]			10	10
pH	7.89	7.93	8.5	9.25
I/A		15.1	15	36.8
U/V		9.3	14.2	15
DO [%]	20	4.5	23.6	30
DO [ppm]	0.9	0.33	1.66	2.08
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	2021	2450	1471	1381
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	2243	2529	1534	1512
TDS [ppm]	1012	1225	740	696
T [°C]	26.2	26.68	29.48	29.4
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		328	318	256

Tablica 22 Prikaz rezultata za pokus broj 21

POKUS	21	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Al	Fe
t [min]			10	10
pH	8.13	7.06	8.31	8.95
I/A		15.1	15.2	36.6
U/V		14.1	11.3	14.4
DO [%]	23	16.2	53	36.2
DO [ppm]	1.62	1.2	3.6	2.4
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	1975	1638	1437	1232
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	2269	1667	1555	1385
TDS [ppm]	1028	795	717	544
T [°C]	27.25	27.08	29.39	34.86
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		310	311	256

Tablica 23 Prikaz rezultata za pokus broj 22

POKUS	22	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Al	Fe
t [min]			10	10
pH	8.05	6.07	7.37	7.92
I/A		15.1	15	41.8
U/V		7.9	9.6	15
DO [%]	45.8	4.3	14.9	27.7
DO [ppm]	3.14	0.3	1.06	2.14
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	1312	1711	2813	1127
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	1328	1780	2953	1176
TDS [ppm]	363	840	1410	536
T [°C]	27.29	29.23	27.48	27.19
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		355	341	291

Tablica 24 Prikaz rezultata za pokus broj 23

POKUS	23	+HNO3		
	Početno stanje	Ulaz	Al	Fe
t [min]			10	10
pH	7.45	5.05	6.92	7.3
I/A		15	14.9	50.6
U/V		9.3	10.1	14.9
DO [%]	18.3	3.3	37	35
DO [ppm]	1.22	0.21	2.77	2.6
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	2319	3089	3032	1333
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	2429	3156	3235	1416
TDS [ppm]	1158	1500	1529	666
T [°C]	27.49	27.03	28.31	28.29
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		338	341	312

Tablica 25 Prikaz rezultata za pokus broj 24

POKUS	24	+HNO <sub>3</sub>		
	Početno stanje	Ulaz	Al	Fe
t [min]			10	10
pH	7.94	3.92	5.9	8.2
I/A		15.1	15.2	46.7
U/V		10.6	16.2	15
DO [%]	16	14	27.5	19
DO [ppm]	0.96	0.88	1.89	1.17
EC [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	1295	1565	1977	1108
EC [ $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ]	1370	1650	2160	1377
TDS [ppm]	648	780	903	558
T [°C]	28.08	27.92	29.9	37.83
KPK [mg L <sup>-1</sup> ]		524	371	320

Pregledom rezultata ovog eksperimentalnog istraživanja mogu se očitati učinkovitosti uklanjanja KPK i TDS iz zauljenih otpadnih voda mineralnog porijekla koje se generiraju u postupku pročišćavanja dimnih plinova iz procesa uplinjavanja mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

Učinkovitost primijenjenog procesa pročišćavanja KPK iz zauljenih voda prikazana je u tablici 26, a učinkovitost pročišćavanja TDS u tablici 27.

Tablica 26 Prikaz preostalog dijela KPK u pročišćenoj vodi

Pokus	pH	vrijeme [t]	Udio preostalog dijela KPK nakon prve elektrode [%]	Udio preostalog dijela KPK nakon druge elektrode [%]
Pokus 1	9	10	80.03	95.49
Pokus 2	8	10	81.41	84.38
Pokus 3	7	10	82.21	85.05
Pokus 4	6	10	80.66	87.62
Pokus 5	5	10	97.12	99.38
Pokus 6	4	10	97.12	99.38
Pokus 7	9	15	74.93	77.46
Pokus 8	8	15	60.83	50.98
Pokus 9	7	15	51.86	50.00
Pokus 10	6	15	48.55	48.26
Pokus 11	5	15	75.63	73.65
Pokus 12	4	15	81.32	81.04
Pokus 13	9	20	71.94	70.66
Pokus 14	8	20	74.29	79.74
Pokus 15	7	20	81.94	83.83
Pokus 16	6	20	86.21	89.03
Pokus 17	5	20	86.48	77.46
Pokus 18	4	20	90.28	94.04
Pokus 19	9	10	100.96	73.80
Pokus 20	8	10	96.95	78.05
Pokus 21	7	10	100.32	82.58
Pokus 22	6	10	96.06	81.97
Pokus 23	5	10	100.89	92.31
Pokus 24	4	10	70.80	61.07

Tablica 27 Prikaz preostalog dijela TDS u pročišćenju vodi

Pokus	pH	vrijeme [t]	Udio preostalog dijela KPK nakon prve elektrode [%]	Udio preostalog dijela KPK nakon druge elektrode [%]
Pokus 1	9	10	87.96	88.92
Pokus 2	8	10	84.94	81.80
Pokus 3	7	10	47.53	46.96
Pokus 4	6	10	195.32	183.28
Pokus 5	5	10	104.07	96.92
Pokus 6	4	10	96.73	85.32
Pokus 7	9	15	167.60	166.01
Pokus 8	8	15	45.31	40.80
Pokus 9	7	15	50.31	45.78
Pokus 10	6	15	163.27	95.69
Pokus 11	5	15	98.84	82.95
Pokus 12	4	15	90.24	48.94
Pokus 13	9	20	44.36	52.55
Pokus 14	8	20	45.55	70.33
Pokus 15	7	20	83.32	59.65
Pokus 16	6	20	76.82	76.92
Pokus 17	5	20	73.19	69.35
Pokus 18	4	20	63.70	62.79
Pokus 19	9	10	167.02	61.40
Pokus 20	8	10	60.41	56.82
Pokus 21	7	10	90.19	68.43
Pokus 22	6	10	167.86	63.81
Pokus 23	5	10	101.93	44.40
Pokus 24	4	10	115.77	71.54

Tablica 28 Prikaz učinkovitosti uklanjanja KPK iz zauljenih otpadnih voda

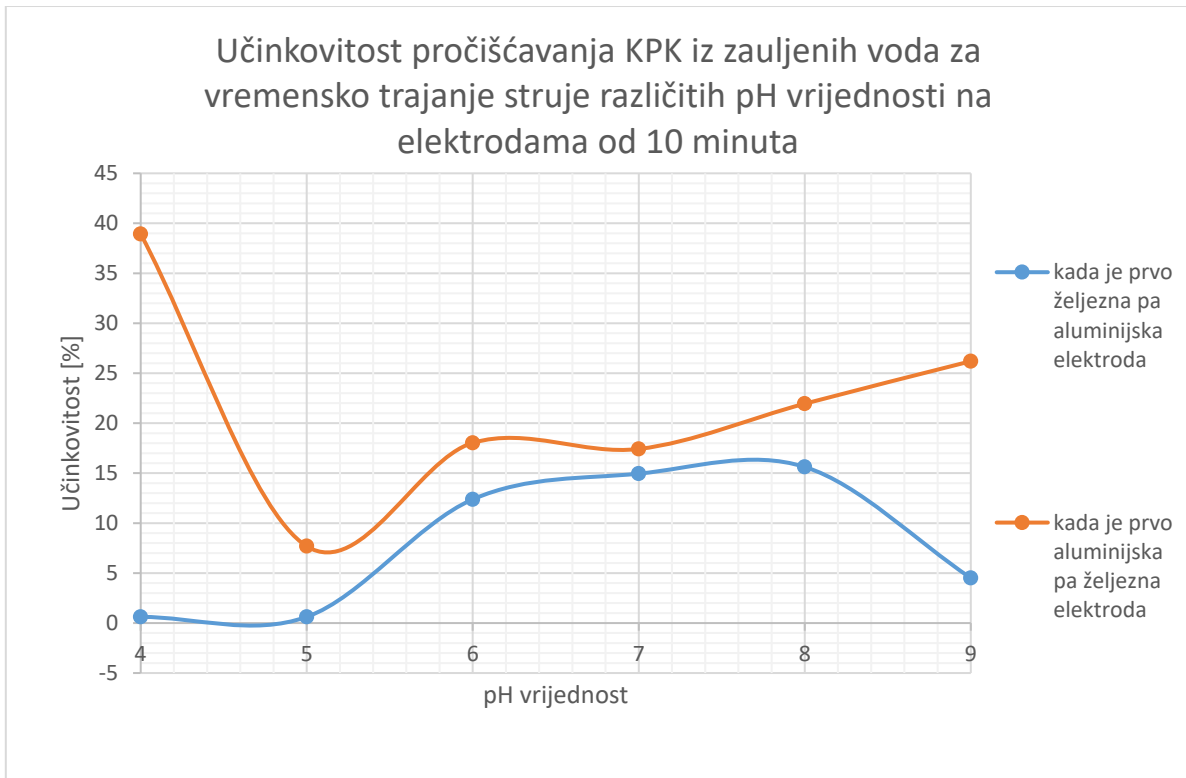
Pokus	pH	vrijeme [t]	Udio preostalog dijela KPK nakon prve elektrode [%]	Udio preostalog dijela KPK nakon druge elektrode [%]
Pokus 1	9	10	19.97	4.51
Pokus 2	8	10	18.59	15.62
Pokus 3	7	10	17.79	14.95
Pokus 4	6	10	19.34	12.38
Pokus 5	5	10	2.88	0.62
Pokus 6	4	10	2.88	0.62
Pokus 7	9	15	25.07	22.54
Pokus 8	8	15	39.17	49.02
Pokus 9	7	15	48.14	50
Pokus 10	6	15	51.45	51.74
Pokus 11	5	15	24.37	26.35
Pokus 12	4	15	18.68	18.96
Pokus 13	9	20	28.06	29.34
Pokus 14	8	20	25.71	20.26
Pokus 15	7	20	18.06	16.17
Pokus 16	6	20	13.79	10.97
Pokus 17	5	20	13.52	22.54
Pokus 18	4	20	9.72	5.96
Pokus 19	9	10	-0.96	26.2
Pokus 20	8	10	3.05	21.95
Pokus 21	7	10	-0.32	17.42
Pokus 22	6	10	3.94	18.03
Pokus 23	5	10	-0.89	7.69
Pokus 24	4	10	29.2	38.93

Tablica 29 Prikaz učinkovitosti uklanjanja TDS iz zauljenih otpadnih voda

Pokus	pH	vrijeme [t]	Udio preostalog dijela KPK nakon prve elektrode [%]	Udio preostalog dijela KPK nakon druge elektrode [%]
Pokus 1	9	10	12.04	11.08
Pokus 2	8	10	15.06	18.2
Pokus 3	7	10	52.47	53.04
Pokus 4	6	10	-95.32	-83.28
Pokus 5	5	10	-4.07	3.08
Pokus 6	4	10	3.27	14.68
Pokus 7	9	15	-67.6	-66.01
Pokus 8	8	15	54.69	59.2
Pokus 9	7	15	49.69	54.22
Pokus 10	6	15	-63.27	4.31
Pokus 11	5	15	1.16	17.05
Pokus 12	4	15	9.76	51.06
Pokus 13	9	20	55.64	47.45
Pokus 14	8	20	54.45	29.67
Pokus 15	7	20	16.68	40.35
Pokus 16	6	20	23.18	23.08
Pokus 17	5	20	26.81	30.65
Pokus 18	4	20	36.3	37.21
Pokus 19	9	10	-67.02	38.6
Pokus 20	8	10	39.59	43.18
Pokus 21	7	10	9.81	31.57
Pokus 22	6	10	-67.86	36.19
Pokus 23	5	10	-1.93	55.6
Pokus 24	4	10	-15.77	28.46

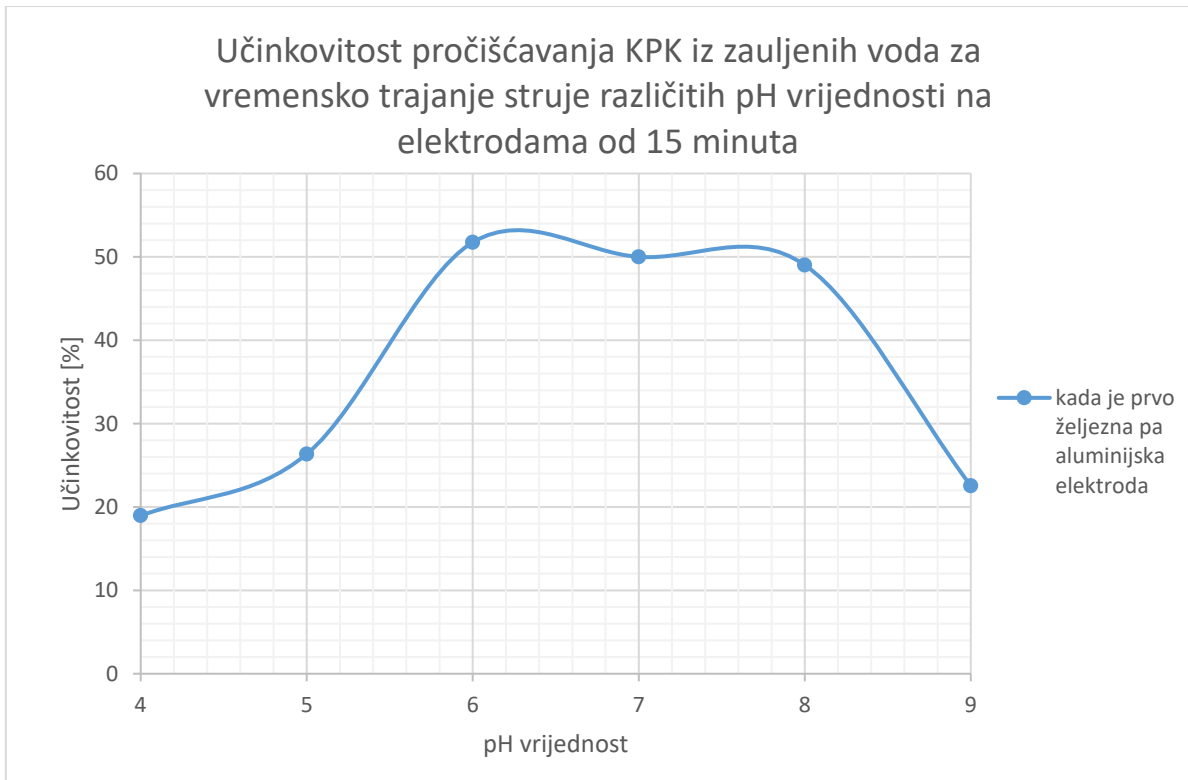
U nastavku su dani grafovi s prikazom ovisnosti učinkovitosti KPK o istom vremenu trajanja prolaska struje kroz elektrode s različitim pH vrijednošću te o jednoj pH vrijednosti s različitim vremenom trajanja struje kroz elektrode.





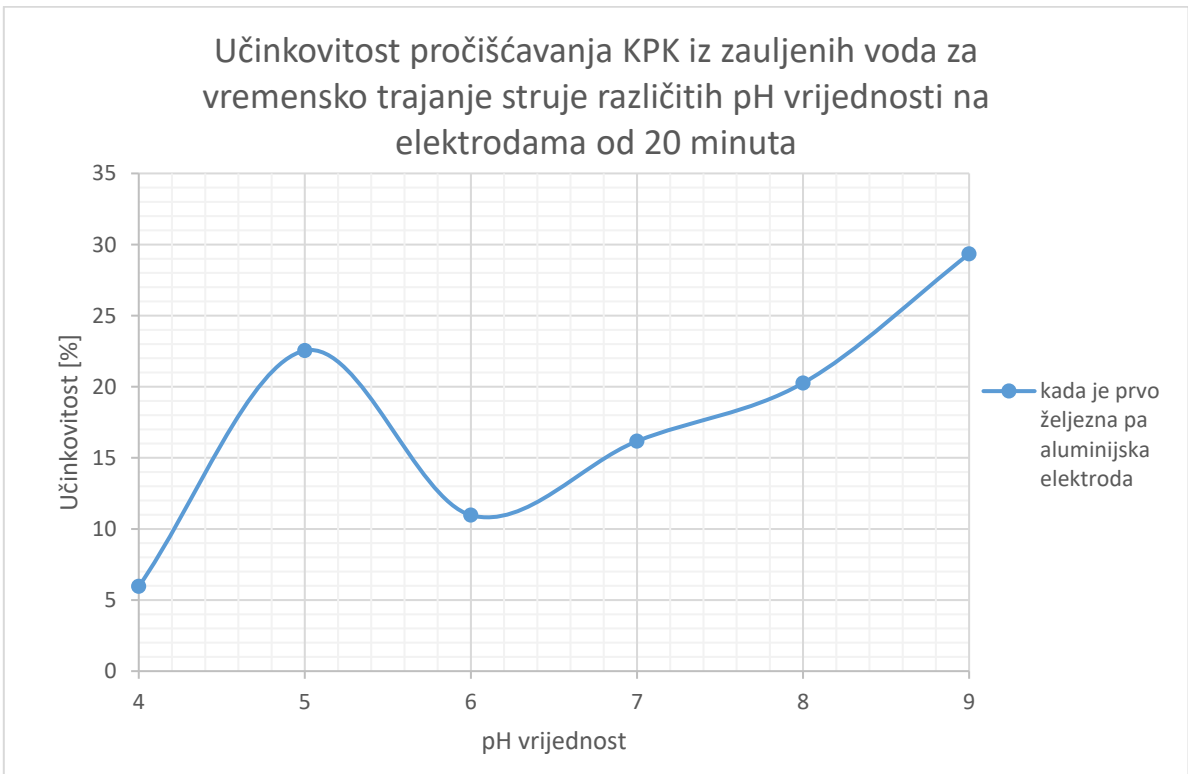
Slika 21 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 10 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama

Na slici 21. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 10 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama. Kada je redosljed elektroda prvo željezo pa aluminij, pH vrijednost 5 pokazuje najveću učinkovitost, dok vrijednostm 5 pokazuje najmanju učinkovitost. Kad je redosljed elektroda prvo aluminij pa željezo, učinkovitost uklanjanja KPK je najniža kada je pH vrijednost 4, a najveća kada je pH 7-8. Učinkovitost opada povećanjem pH vrijednosti od 8 do 9.



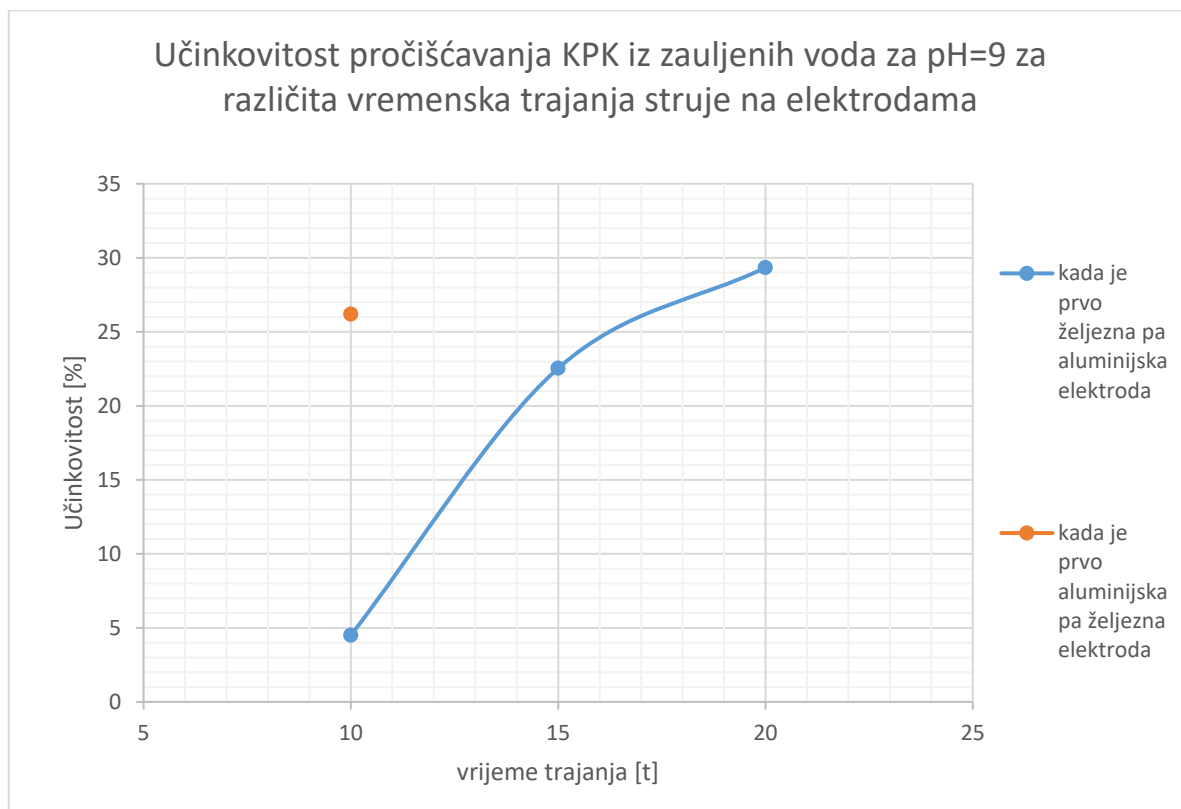
Slika 22 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama

Na slici 22. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, pH vrijednosti ispod 6 pokazuju najmanju učinkovitost, pH vrijednost 9 pokazuje nešto veću učinkovitost dok vrijednosti između 6 i 8 pokazuju najveću učinkovitost.



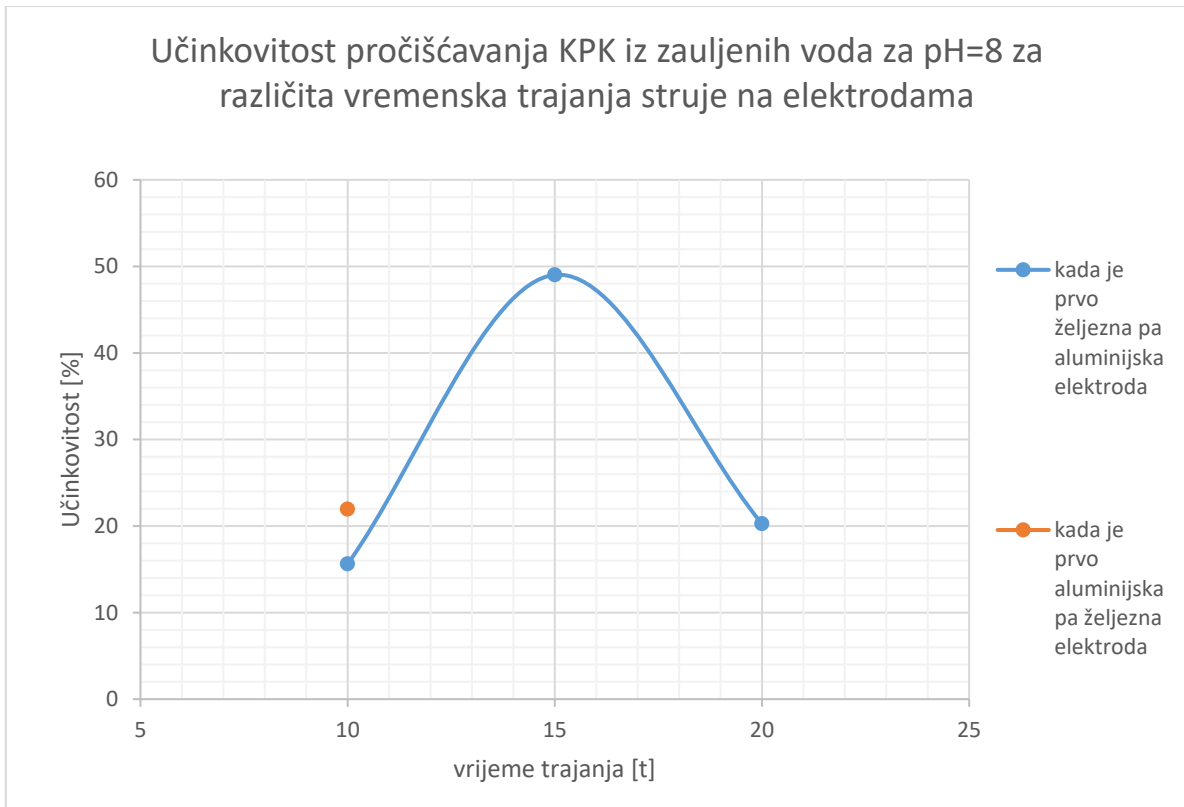
Slika 23 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama

Na slici 23. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 20 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, pH vrijednosti 9 pokazuje najveću učinkovitost, dok vrijednosti pH 4 pokazuju najmanju učinkovitost. Učinkovitost od pH vrijednosti 6 se povećava.



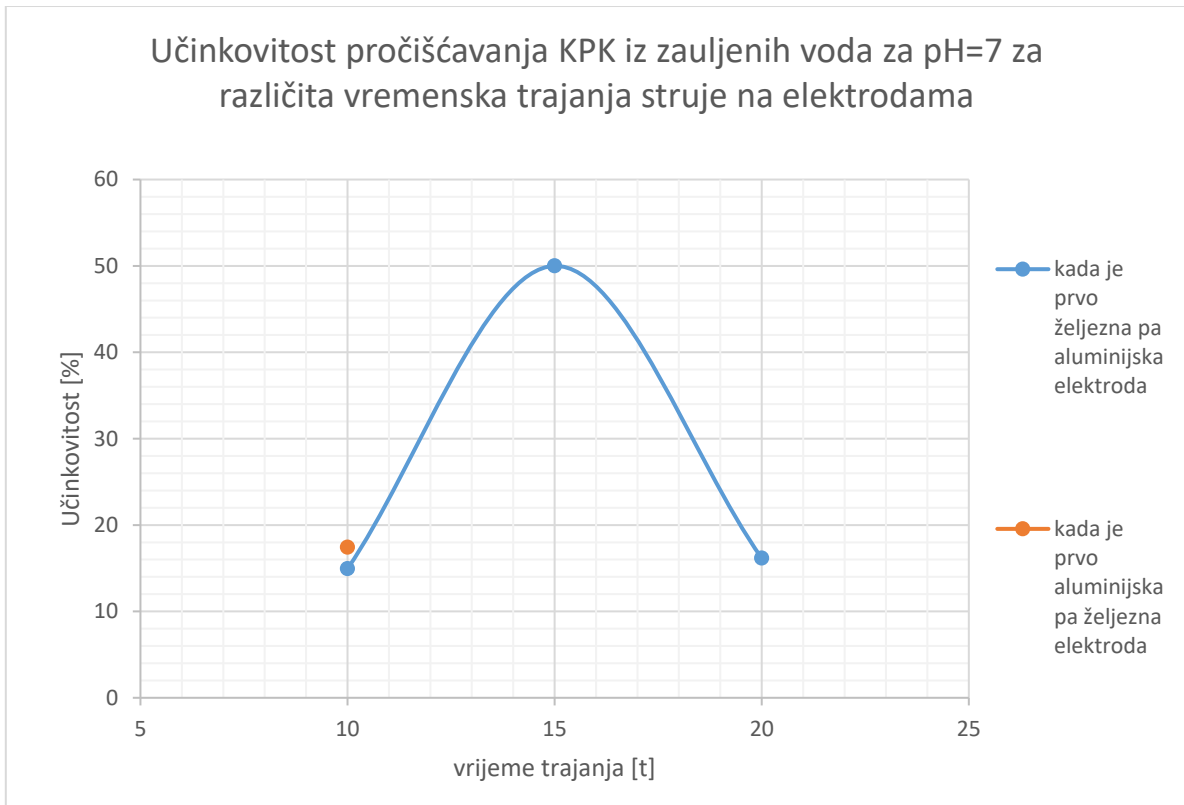
Slika 24 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=9 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 24. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=9 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste s povećanjem vremena trajanja elektroda. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je veća od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



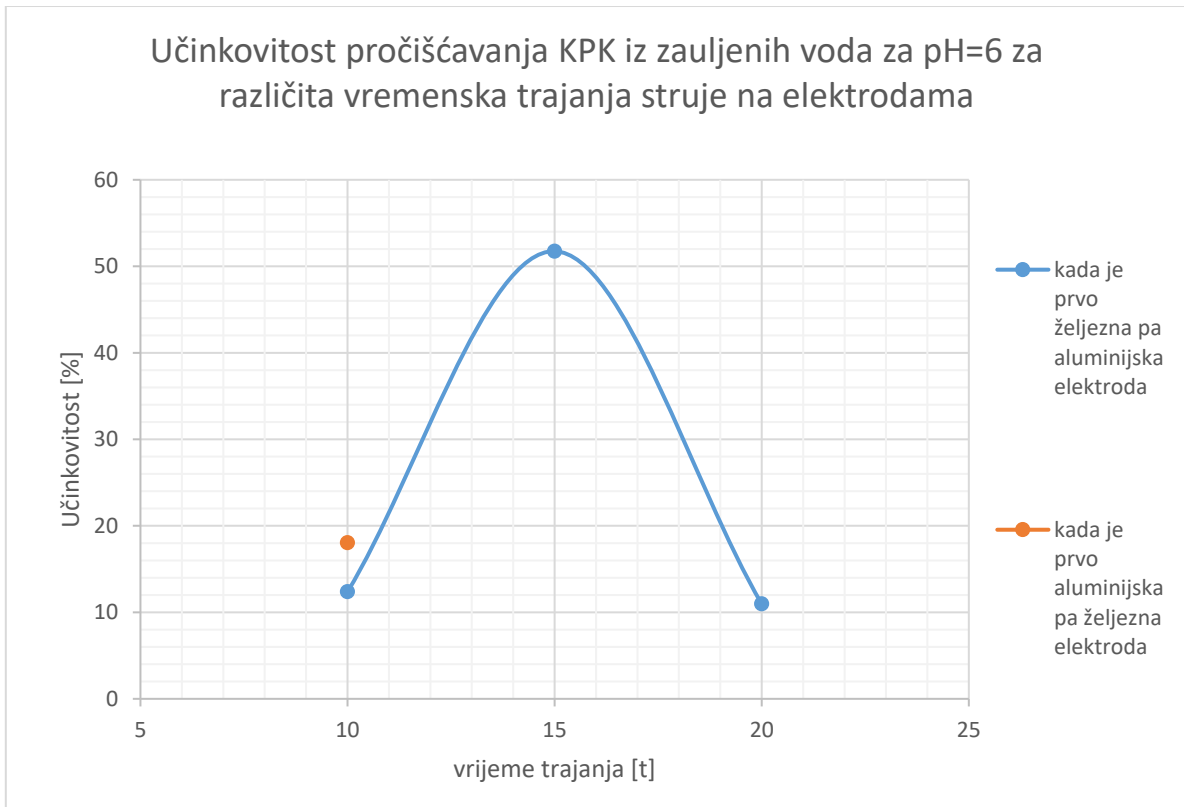
Slika 25 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=8 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 25. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=8 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste s povećanjem vremena trajanja elektroda do 15 minuta te nakon 15 minuta pada. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



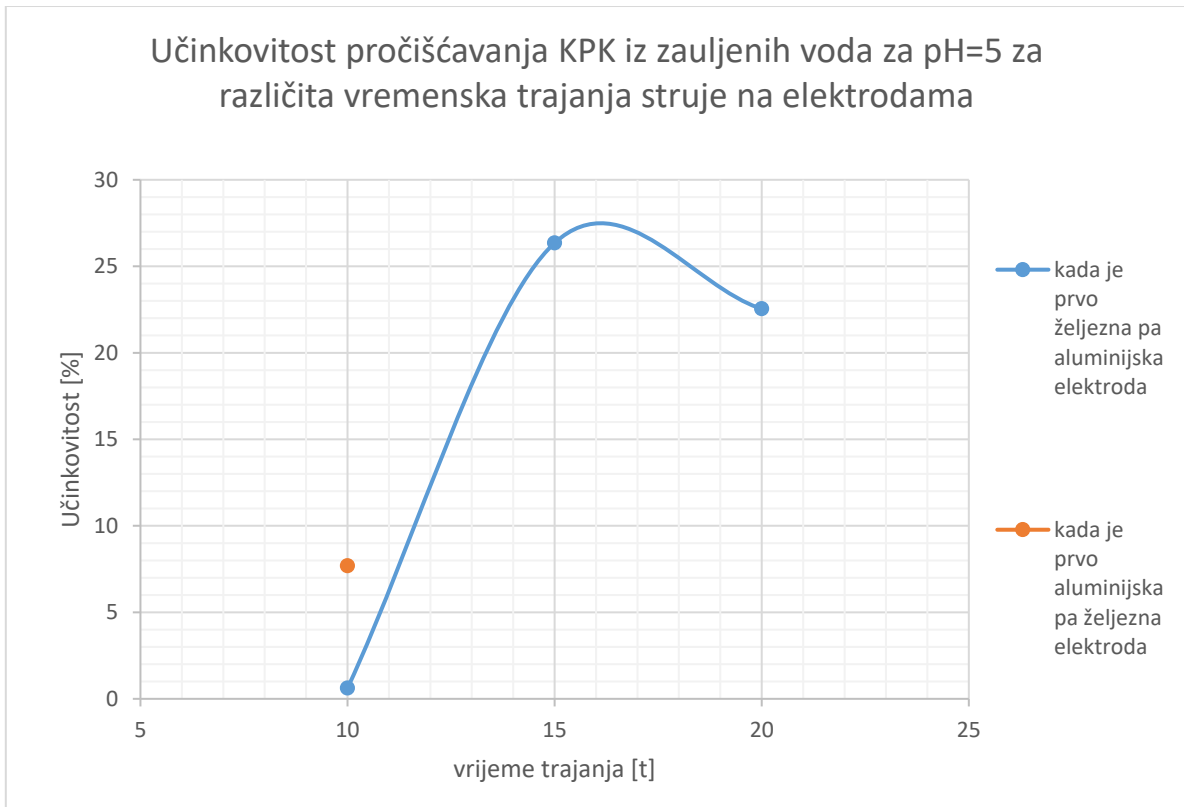
Slika 26 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=7 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 26. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=7 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste s povećanjem vremena trajanja elektroda te nakon 15 minuta pada. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



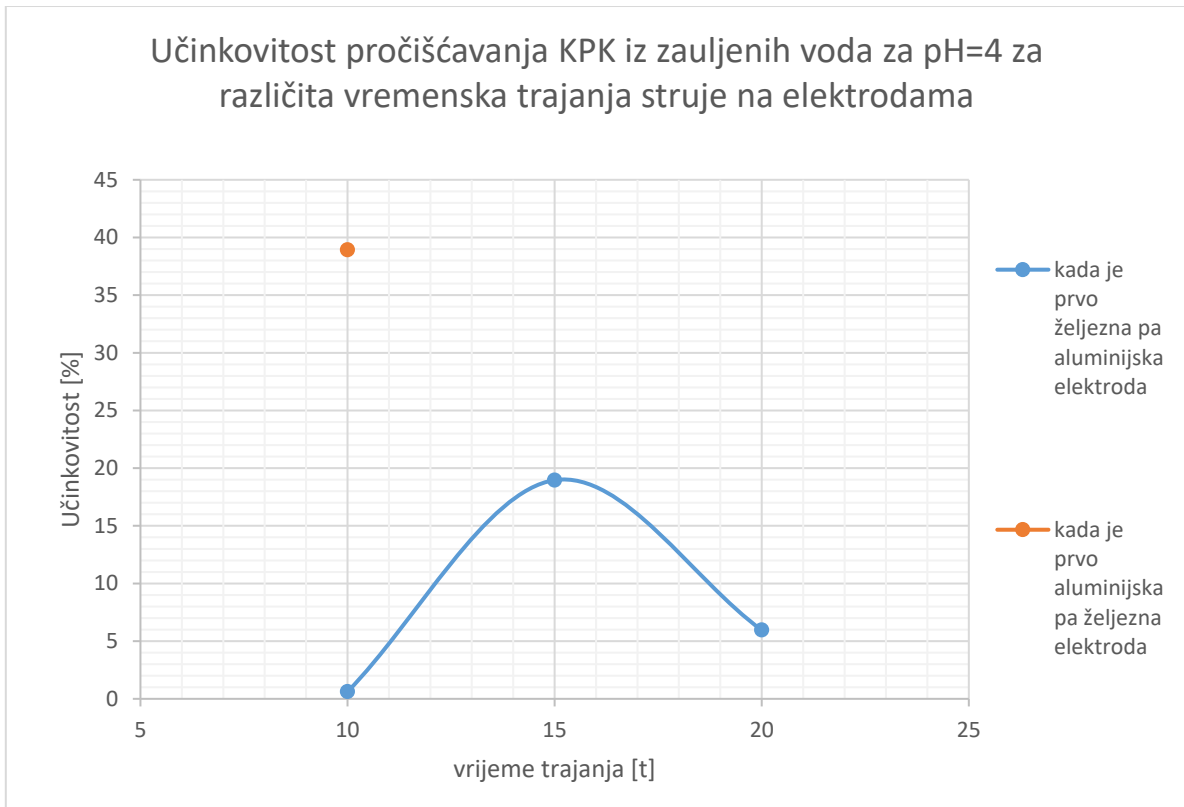
Slika 27 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=6 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 27. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=6 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste s povećanjem vremena trajanja elektroda te nakon 15 minuta naglo pada. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



Slika 28 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=5 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 28. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=5 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste s povećanjem vremena trajanja elektroda te nakon 15 minuta sporije pada. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.

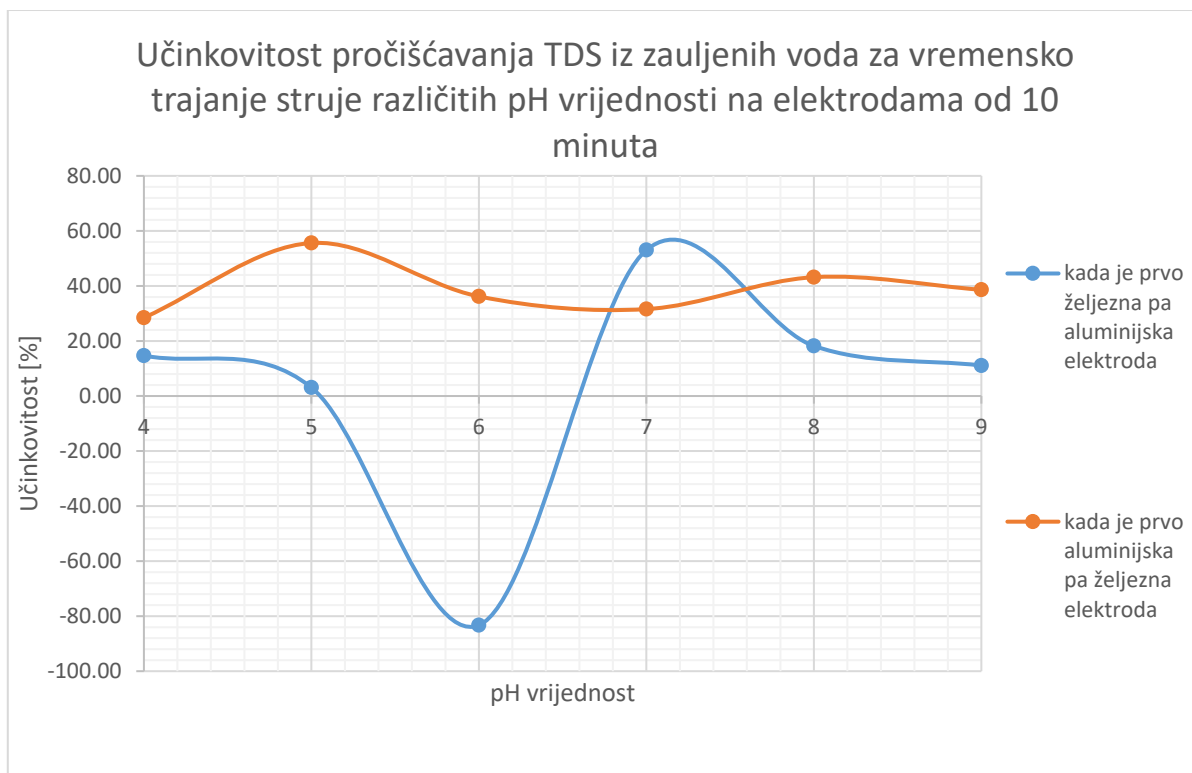


Slika 29 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=4 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 29. prikazana je učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=4 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste s povećanjem vremena trajanja elektroda te nakon 15 minuta pada. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je puno niža od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.

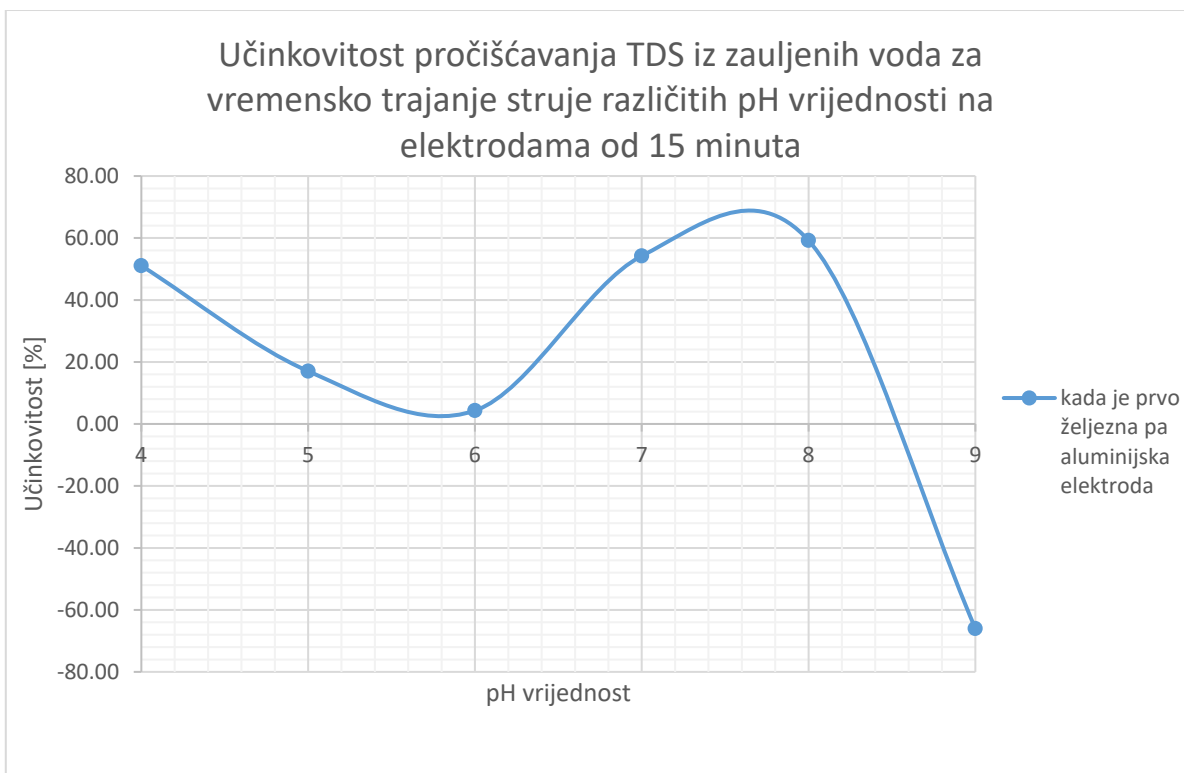
U nastavku su dani grafovi s prikazom ovisnosti učinkovitosti TDS o istom vremenu trajanja prolaska struje kroz elektrode s različitim pH vrijednošću te o jednoj pH vrijednosti s različitim vremenom trajanja struje kroz elektrode.





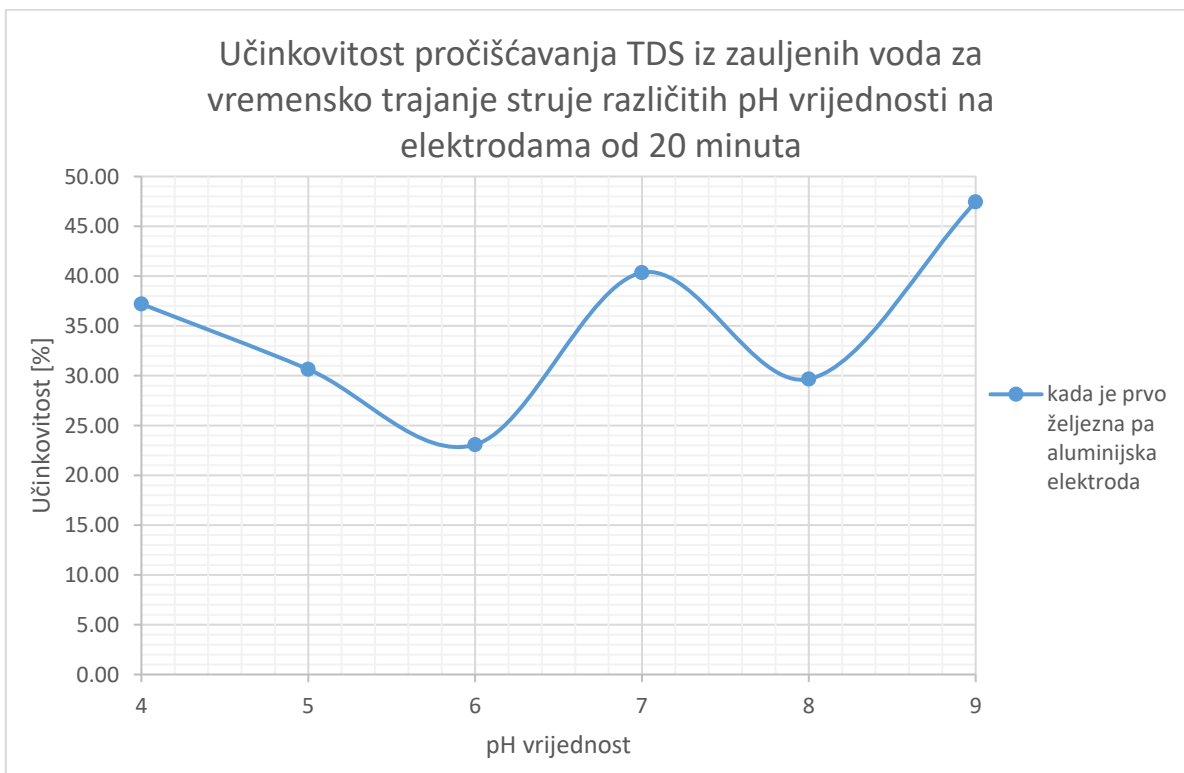
Slika 30 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 10 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama

Na slici 30. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 10 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama. Kada je redosljed elektroda prvo željezo pa aluminij, pH vrijednosti 7 pokazuje najveću učinkovitost, pH vrijednosti ispod 5 i iznad 8 pokazuje nešto manju učinkovitost dok vrijednost 6 pokazuje najmanju učinkovitost. Kad je redosljed elektroda prvo aluminij pa željezo, učinkovitost uklanjanja TDS je najniža kada je pH vrijednost 4, a najveća kada je pH 5.



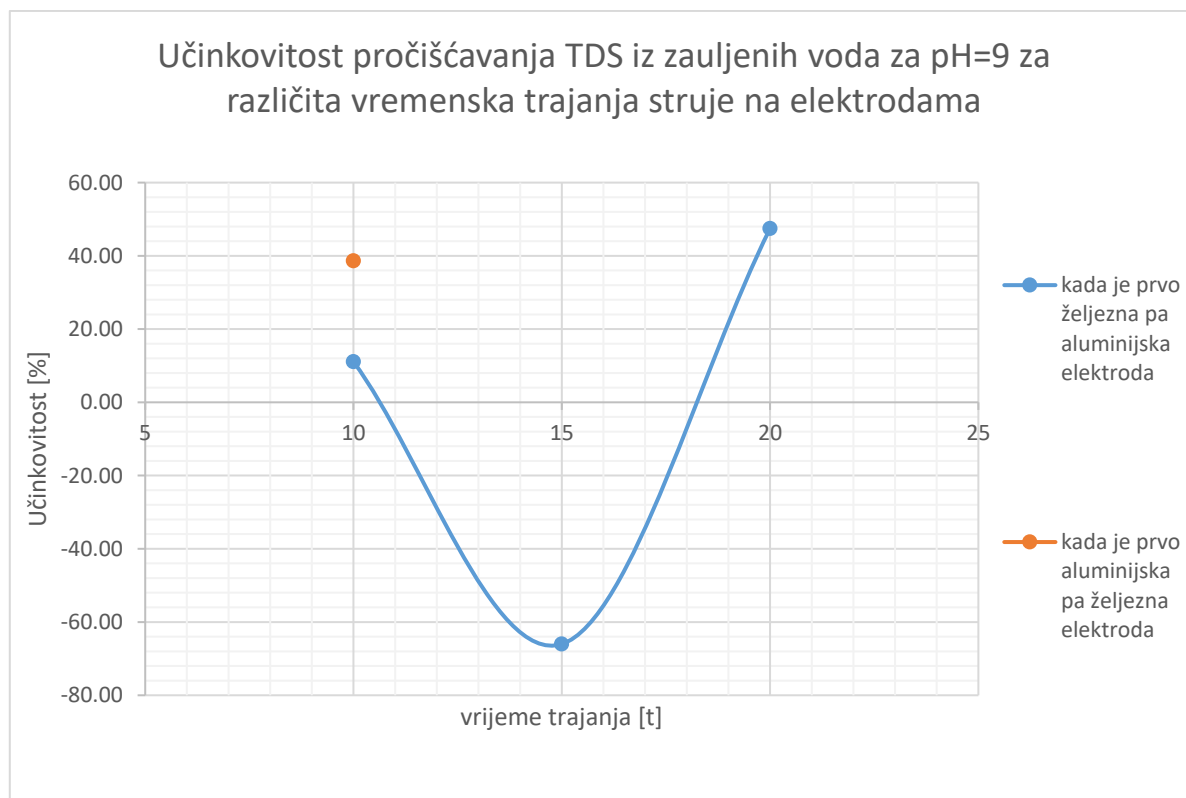
Slika 31 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama

Na slici 31. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, pH vrijednost između 7 i 8 pokazuje najveću učinkovitost, pH vrijednost 9 najmanju učinkovitost.



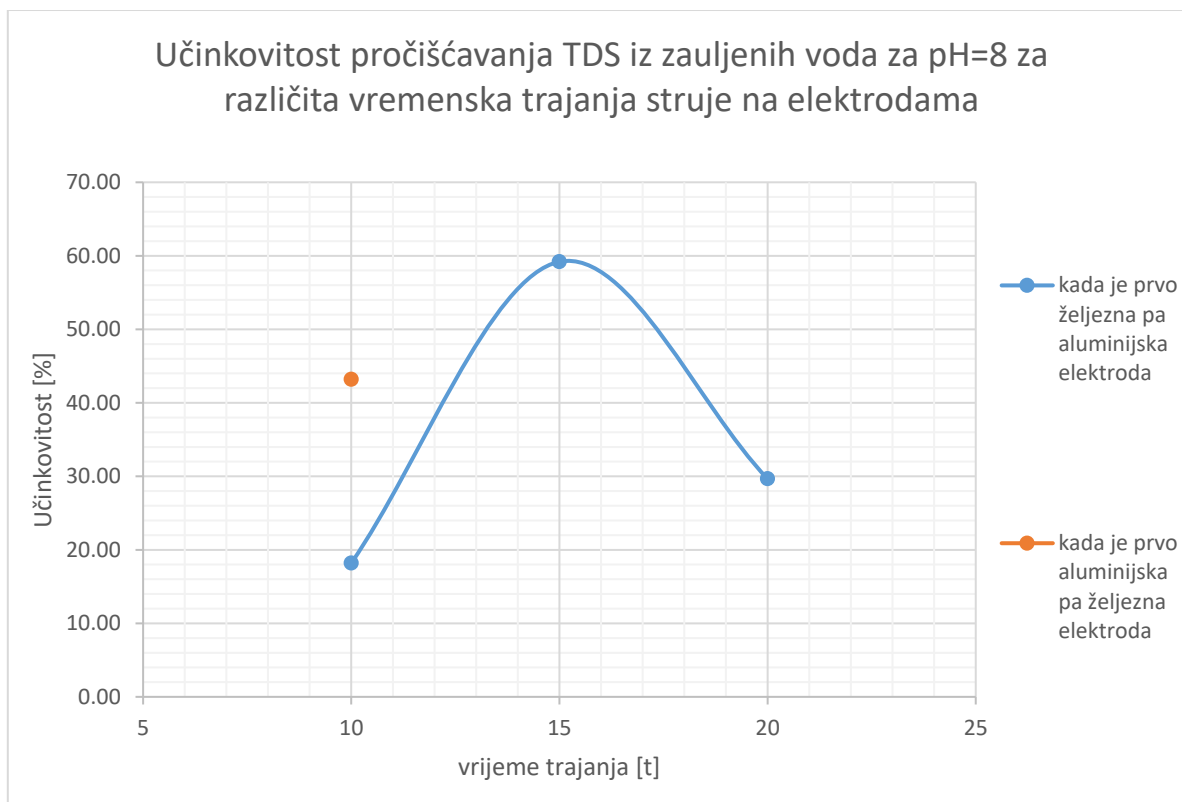
Slika 32 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama

Na slici 32. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 20 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, pH vrijednost 9 pokazuje najveću učinkovitost, dok vrijednosti pH 6 pokazuje najmanju učinkovitost. Učinkovitost na pH vrijednosti 6 se povećava, a nakon tog postepeno smanjuje te opet raste.



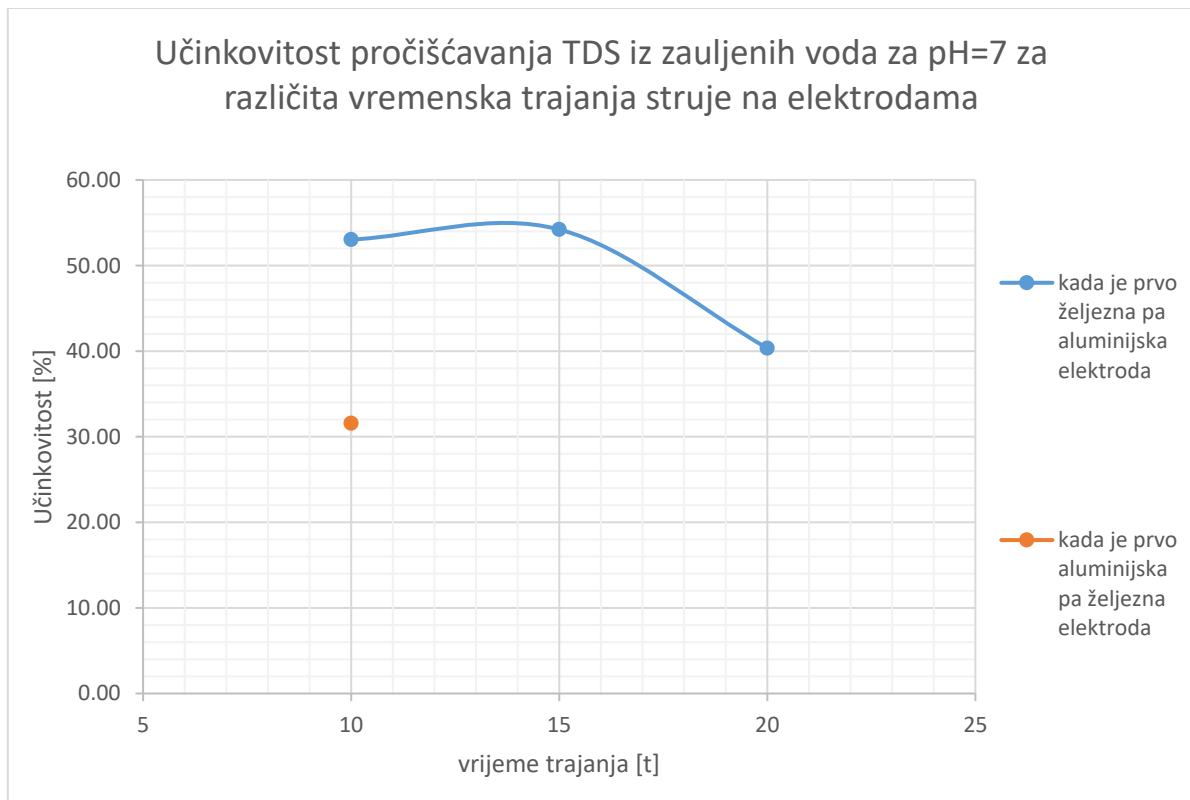
Slika 33 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=9 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 33. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=9 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost pada povećanjem sa 10 na 15 minuta te raste s povećanjem vremena na 20 minuta trajanja elektroda. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



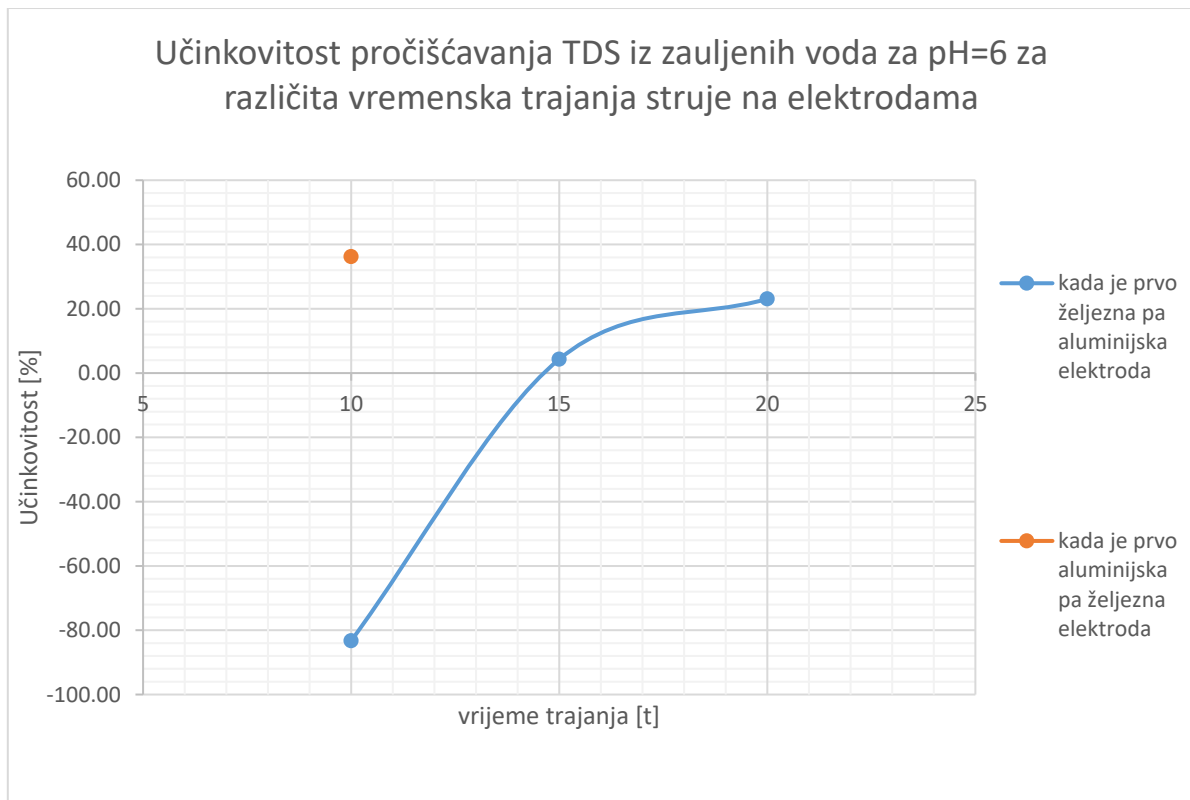
Slika 34 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=8 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 34. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=8 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste povećanjem sa 10 na 15 minuta te pada s povećanjem vremena na 20 minuta trajanja elektroda. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



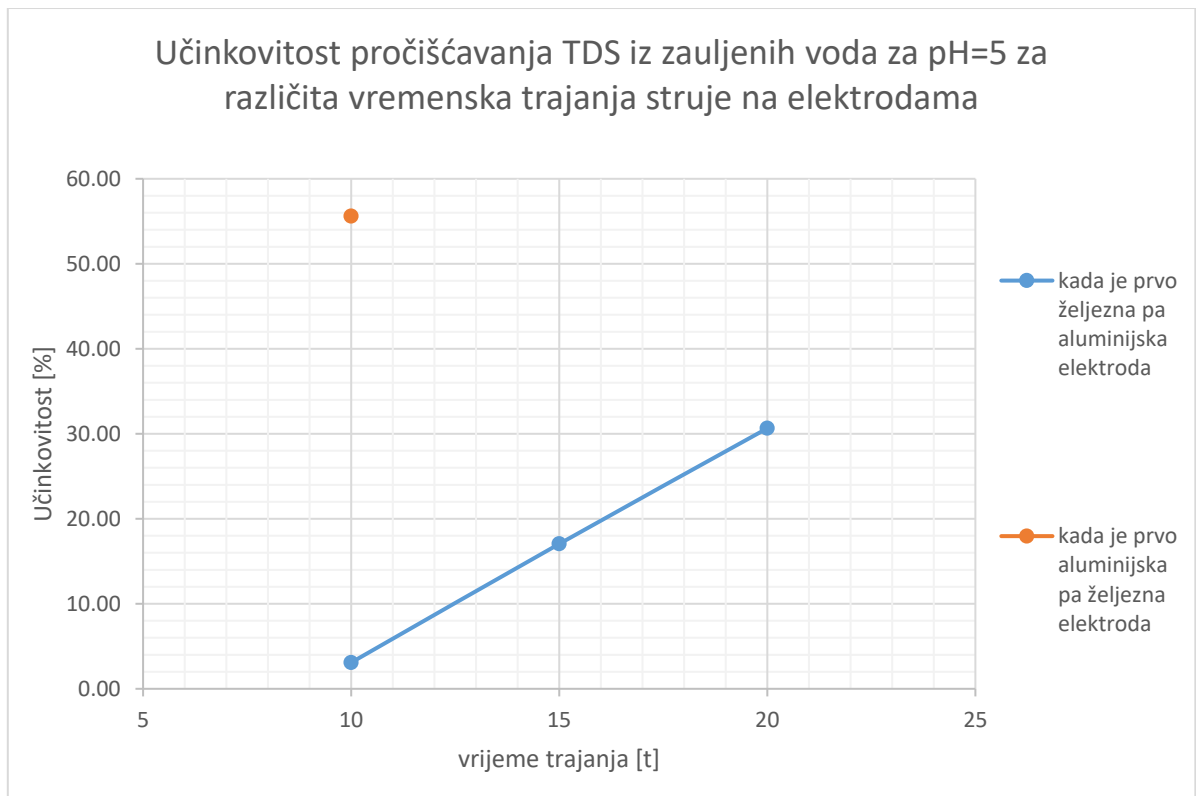
Slika 35 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=7 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 35. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=7 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste povećanjem sa 10 na 15 minuta te pada s povećanjem vremena na 20 minuta trajanja elektroda. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je niža od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



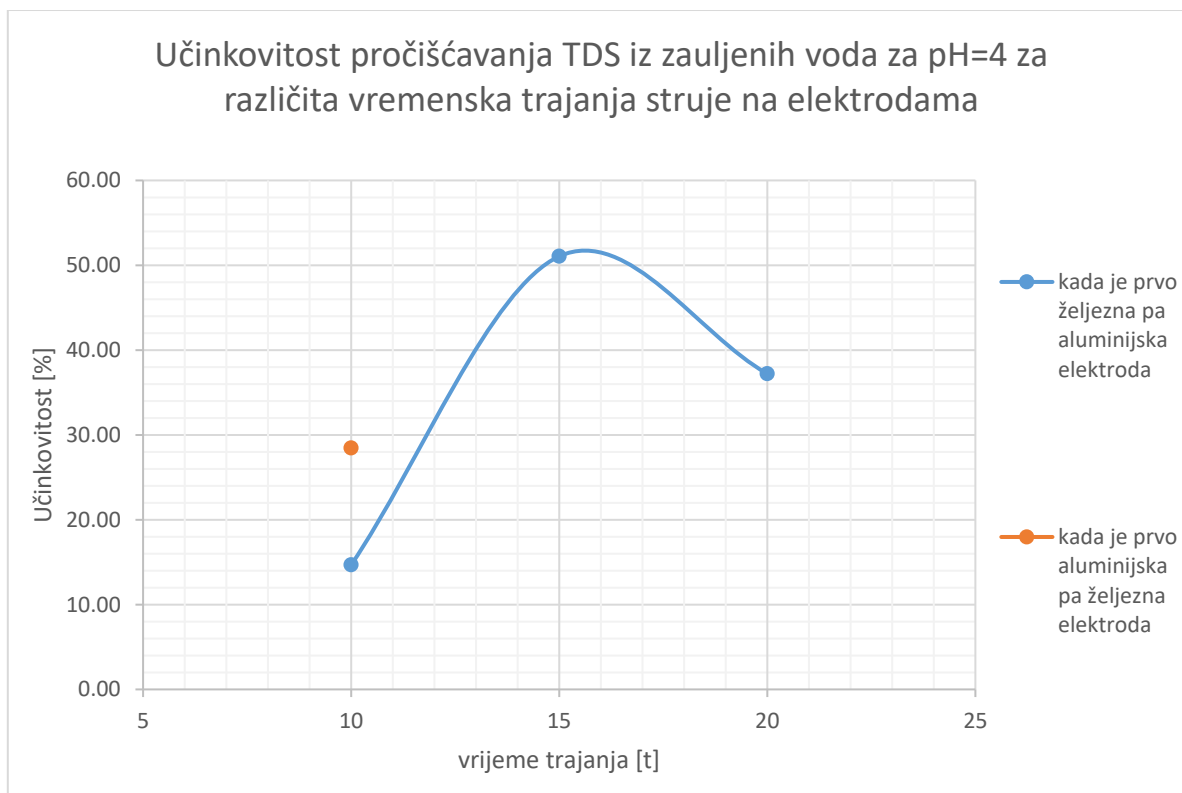
Slika 36 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=6 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 36. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=6 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste s povećanjem vremena na 20 minuta trajanja elektroda. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



Slika 37 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=5 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 37. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=5 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redoslijed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste povećanjem vremena na 20 minuta trajanja elektroda. Kad je redoslijed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redoslijed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



Slika 38 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=4 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama

Na slici 38. prikazana je učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=4 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama. Kada je redosljed elektroda prvo željezo pa aluminij, učinkovitost raste povećanjem sa 10 na 15 minuta te pada s povećanjem vremena na 20 minuta trajanja elektroda. Kad je redosljed prvo aluminij pa željezo, učinkovitost za vrijeme trajanja od 10 minuta je viša od učinkovitosti kada je redosljed željezo pa aluminij. Daljnji pokusi za veća vremenska trajanja potrebno je obaviti kako bi se utvrdilo daljnje ponašanje učinkovitosti.



## 6. Zaključak

U ovom radu predstavljeni su rezultati eksperimentalnog laboratorijskog istraživanja, koje je provedeno u obliku ispitivanja učinkovitosti elektrokoagulacije kao elektrokemijskog procesa u pročišćavanju zauljenih otpadnih voda mineralnog porijekla. Predmet ispitivanja bio je elektrokemijski tehnološki s različitim slijedom elektroda od različitog materijala – željezo pa aluminij te obrnuti slijed s aluminijem nakon kojeg slijedi željezo. Razina učinkovitosti uklanjanja pojedine onečišćujuće tvari iz otpadne vode ispitivana je u laboratorijskim uvjetima s ciljem optimizacije različitih parametara. Napravljena su ukupno 24 pokusna ispitivanja te je promatran utjecaj različitih ulaznih postavki (pH vrijednost sirove otpadne vode) i tehnoloških parametara (slijed elektroda, vrijeme reakcije) na djelovanje cjelokupnog procesa i njegovu učinkovitost. Pritom su promatrane vrijednosti koncentracija KPK i TDS i tehnoloških/operativnih parametara (pH vrijednost, jakost struje, električna vodljivost, otopljeni kisik, temperatura). Provedena je analiza rezultata s ciljem pronalaska optimalnog tehnološkog slijeda, u ovisnosti o vrsti elektroda, jakosti struje te vremena reakcije, ali i koncentraciji ulaznih opterećenja, te vremena i načina taloženja.

Rezultati istraživanja potvrđuju postavljenu hipotezu da se uz formiranje elektrokemijskog procesa (temeljenog na elektrokoagulaciji) pročišćavanja zauljenih otpadnih voda mogu ostvariti 50%-tne učinkovitosti pročišćavanja KPK i TDS.

Rezultati provedenog istraživanja ukazuju na oko 50%-tnu učinkovitost pročišćavanja KPK kod pH vrijednosti od 6 do 8 s vremenom reakcije od 15 minuta. Nešto niže učinkovitosti pročišćavanja KPK su postignute kod vremena reakcije od 20 minuta, a najniže kod vremena reakcija od 10 minuta.

Rezultati provedenog istraživanja također ukazuju na oko 55%-tnu učinkovitost pročišćavanja TDS kod pH vrijednosti od 7 do 8 također s vremenom reakcije od 15 minuta. Nešto niže učinkovitosti pročišćavanja TDS su postignute kod vremena reakcije od 20 minuta, a najniže kod vremena reakcija od 10 minuta.

Učinkovitosti uklanjanja i KPK i TDS su veće za kod redoslijeda elektroda gdje je prva željezna, a zatim aluminijska.

Pročišćavanje zauljenih otpadnih voda elektrokoagulacijom pokazalo se ovim istraživanjem učinkovitom. Međutim, u odnosu na dobivene rezultate u okviru ovog istraživanja koje obuhvaća određenih raspon vrijednosti pojedinih tehnoloških parametara, preporuča se provođenje dodatnih istraživanja s povećanjem raspona vrijednosti pojedinih tehnoloških parametara koje u ovom istraživanju nisu ispitivane. Za daljnja istraživanja preporuča se obaviti dodatne eksperimente:

- s većim vremenom trajanja reakcije (30, 45 i 60 minuta)
- s većom jakosti struje 100, 150 i 200 A)
- s više pokusa gdje je aluminijska elektroda prva, a željezna druga kako bi se proučila učinkovitost takvog principa rada.

## 7. Sažetak

U ovom radu analizirana je učinkovitost elektrokemijskog procesa (elektrokoagulacije) prilikom pročišćavanja zauljenih otpadnih voda mineralnog porijekla koje se generiraju u postupku pročišćavanja dimnih plinova iz procesa uplinjavanja mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. U svrhu optimizacije procesa u radu je ispitan utjecaj vrste elektroda (željezo, aluminij) koje su serijski spojene, vremena reakcije (10-20 minuta) te promjene pH vrijednosti u sirovoj otpadnoj vodi (pH 4 do pH 9) na stupanj uklanjanja pojedinih pokazatelja kakvoće vode. Promatrane vrijednosti su tehnološki parametri (pH vrijednost, električna vodljivost, otopljeni kisik, temperatura, ukupna otopljena tvar (TDS), kemijska potrošnja kisika (KPK)). Rezultati provedenog istraživanja prikazuju učinkovitosti pročišćavanja zauljenih voda promatrajući KPK i TDS te ukazuju na oko 50%-tnu učinkovitost pročišćavanja KPK kod pH vrijednosti od 6 do 8 s vremenom reakcije od 15 minuta, te oko 55%-tnu učinkovitost pročišćavanja TDS kod pH vrijednosti od 7 do 8 također s dužim vremenom reakcije od 15 minuta. Učinkovitosti su veće za kod redosljeda elektroda gdje je prva aluminijska, a zatim željezna.

Ključne riječi: zauljene otpadne vode, pročišćavanje, elektrokemijski postupci, elektrokoagulacija, elektrode, KPK, TDS

## 8. Abstract

The efficiency of the electrochemical process (electrocoagulation) was analyzed during the treatment of oily wastewater of mineral origin that is generated in the process of the treatment of exhaust gasses from the process of gasification of sewage sludge. In order to optimize the process, this research is focused on the influence of the type of electrodes (iron, aluminum) connected in series, contact (reaction) time (10-20 minutes) and changes in the pH value of the raw wastewater from pH 4 to pH 9 on the degree of removal of different water quality parameters. The observed values are the operating parameters (pH value of the raw wastewater, electrical conductivity, dissolved oxygen, temperature, total dissolved matter (TDS), chemical oxygen demand (COD)). The results of this research show the efficiencies of oily water treatment by observing COD and TDS indicating the app. 50% efficiency of COD removal at pH values from 6 to 8 with a reaction time of 15 minutes, and app 55% efficiency of TDS removal pH values from 7 to 8 also with a longer reaction time of 15 minutes. The efficiencies are higher for the electrode sequence code where the first electrode is aluminium and then iron.

Key words: oily wastewater, treatment, electrochemical processes, electrocoagulation, electrodes, COD, TDS

## 9. Literatura

- [1] Zakon o vodama, članak 58, čl.4 stavak 1. točka 58., čl.70 (Narodne novine br. 66/2019)
- [2] Nađ K. Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa, doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet; 2015.
- [3] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda ([NN 26/20](#))
- [4] Posavčić H., Vouk D., Halkijević I. Electrochemical process for municipal wastewater treatment – a review, Donevska, K.(ur.), 16th International Symposium on Water Management and Hydraulic Engineering (WMHE 2019), 5.-7. rujan 2019., Skopje, Ss Cyril and Methodius University, Civil Engineering Faculty – Skopje, 2019. str. 272-281.
- [5] Mijatović I., Matošić M. Tehnologija vode, interna skripta; 2019.
- [6] Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology 38(1): 11–41.
- [7] Mollah MYA, Schennach R, Parga JR & Cocke DL (2001) Electrocoagulation (EC) —science and applications. Journal of Hazardous Materials 84(1): 29–41.
- [8] Publication V, Kuokkanen V, Kuokkanen T, Rämö J & Lassi U (2015). Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances. Water Research 79: 79–87.
- [9] Sillanpää M (2014) Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. Oxford, Butterworth-Heinemann 83, 84-85.
- [10] Mollah MYA, Morkovsky P, Gomes JAG, Kesmez M, Parga J & Cocke DL (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electro-coagulation. Journal of Hazardous Materials
- [11] Zongo I, Leclerc J, Maïga HA, Wéthé J & Lapique F (2009) Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminum and iron electrodes. Separation and Purification Technology 66(1): 159–166.
- [12] Katal R & Pahlavanzadeh H (2011) Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. Desalination 265(1–3): 199–205.
- [13] Publication II, Karhu M, Kuokkanen V, Kuokkanen T & Rämö J (2012) Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. Separation and Purification Technology 96: 296–305.
- [14] Akbal F & Camcı S (2010) Comparison of Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Heavy Metal Removal. Chemical Engineering & Technology 33(10): 1655–1664.
- [15] Musa A., Pandžić M, Vekić A. Pročišćavanje žutih otpadnih voda (urina) naprednim elektrokemijskim procesima, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet; 2019.

- [16] Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., Ureña-Núñez, F., 2009. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chem. Eng. J.* 148 (1), 97e105.
- [17] Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M.D.P., Ayedi, H.F., 2008. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater.* 150 (1), 124e135.
- [18] Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Avila-Córdoba, L., Pavon-Silva, T., Bilyeu, B., 2006. Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (1), 34e38.
- [19] Lakshmanan, D., Clifford, D.A., Samanta, G., 2009. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.* 43 (10), 3853e3859.
- [20] Moreno, C.H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E., Garcia, C., 2009. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (4), 2275e2282.
- [21] Cañizares, P., Jimenez, C., Martínez, F., Saez, C., Rodrigo, M.A., 2007. Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (19), 6189e6195.
- [22] Xu, X., Zhu, X., 2004. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere* 56 (10), 889e894.
- [23] Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M., Mencer, D., 2005. Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chem. Eng. Technol.* 28 (5), 605e612 (Accessed 01).
- [24] Jurac, Z., *Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.*, 295. stranica
- [25] Vouk D., Drušković M., Halkijević I., Posavčić H., Šiljeg M., Nađ K., Kollar R., *Izveštaj br. 1, Pregled stanja znanja na području istraživanja zauljenih otpadnih voda i elektrokemijski procesi pročišćavanja, 2021.*
- [26] Naje A.S., Abbas S.A. *Electrocoagulation Technology in Wastewater Treatment: A Review of Methods and Applications*, Civil and Environmental Research, Faculty of Civil Engineering, Universiti Teknologi Malaysia; Razak School of Engineering and Advanced Technology, Universiti Teknologi Malaysia; 2013.
- [27] Musa A., Pandžić M, Vekić A. *Pročišćavanje žutih otpadnih voda (urina) naprednim elektrokemijskim procesima*, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet; 2019.
- [28] Petković I. *Primjena elektrokemijskih procesa u pročišćavanju vode od pranja ruku*, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet; 2019.
- [29] Oreščanin V., Kollar R., Nađ K. *Elektrokemijska obrada otpadnih voda iz procesa površinske zaštite*, Hrvatske vode, 2018; 26 (104), str. 111-118

- [30] Oreščanin V. Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, pregledni članak (UDK 628.31),2014; Hrvatske vode, 22(2014), 87, 1-12
- [31] Trobić Barić I., Otpadne vode u naftnoj industriji, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2020.
- [32] Rajaković V., Ljubisavljević D., Skala D., Fizičke metode za prečišćavanje otpadnih voda – primena metode naizmeničnog mržnjenja i hlađenja i miktotalasnog zagrevanja za obradu zauljenih voda, Vodoprivreda, 2005.
- [33] Coca J., Gutierrez G., Benito J., Treatment of oily wastewater, in: Coca-Prados J., Guitierrez-Cervello G. (eds) Water Purification and Management, NATO Science for Peace and Security Series C: Environment Security. Springer, Dordrecht, 2011.
- [34] Hui L., Yan W., Juan W., Zhongming L., Recent Advances in Oily Wastewater Treatment, Recent Innovations in Chemical Engineering, 7, 1., 2014.
- [35] Tušar, B., 2009. Pročišćavanje otpadnih voda, Zagreb: Geotehnički fakultet
- [36] Jamaly S., Giwa A., Hasan S.W., Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities, J. Environ.Sci., 16., 2015.
- [37] Mrša Haber I., Legović T., Forgić I., Utjecaj otpadnih voda rafinerije nafte na kakvoću mora riječkog zaljeva, Hrvatske vode, 21 (86) 311-320, 2013.
- [38] Yu L., Han M., He F., A review of treating oily wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 10 (2), 1913-1922, 2013.

## 10. Popis slika

Slika 1 Shema bipolarne ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije .....	5
Slika 2 Relativni omjeri (molske frakcije) otopljenih produkata hidrolize.....	7
Slika 3 Raspored elektroda u tank ćeliji: a) monopolarni raspored elektrode; b) bipolarni raspored elektroda [8] .....	9
Slika 4 Reaktorska posuda s 10 litara zauljene otpadne vode .....	28
Slika 5 Željezna (gore) i aluminijska (dolje) elektroda .....	29
Slika 6 Postavljeni set elektroda (željezna) u reaktorsku posudu sa zauljenom otpadnom vodom .....	29
Slika 7 Otpadna voda nakon reakcije na željeznoj elektrodi .....	30
Slika 8 Otpadna voda nakon reakcije na aluminijskoj elektrodi .....	30
Slika 9 Parametri prikazani na multimetru .....	31
Slika 10 Natrijev hidroksid u listićima .....	31
Slika 11 Dušična kiselina (65-postotna) .....	32
Slika 12 Ispravljač snage 900 W (MC Power LBN-1990) s pogledom na prednju stranu .....	32
Slika 13 Ispravljač snage 900 W (MC Power LBN-1990) s pogledom na stražnju stranu .....	33
Slika 14 Multimetar za mjerenje parametara .....	33
Slika 15 Uređaj za zagrijavanje uzoraka (Spektrofotometar Heating block NANOCOLOR VARIO C2, proizvođač Macherey Nagel).....	34
Slika 16 Uređaj za određivanje vrijednosti KPK (NANOCOLOR 500 D, proizvođač Macherey Nagel) ...	34
Slika 17 Reagensi NANOCOLOR COD CSB HR 1500 (20 - 1500 mg/l O <sub>2</sub> ) i CSB 600 (50 - 600mg/l O <sub>2</sub> ) za određivanje KPK .....	35
Slika 18 Automatska pipeta za doziranje.....	35
Slika 19 Uzorci u staklenim posudama (lijevo ulazni uzorak, desno nakon procesa koagulacije) .....	35
Slika 20 Uzorci u plastičnim bocama (u staklenim posudama su uzorci nakon koagulacije i filtriranja) .....	36
Slika 21 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 10 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama .....	49
Slika 22 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama .....	50
Slika 23 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama .....	51
Slika 24 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=9 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	51
Slika 25 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=8 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	52
Slika 26 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=7 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	53
Slika 27 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=6 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	54
Slika 28 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=5 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	55
Slika 29 Učinkovitost pročišćavanja KPK iz zauljenih voda za pH=4 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	56
Slika 30 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 10 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama .....	57
Slika 31 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama .....	58

Slika 32 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za vremensko trajanje struje od 15 minuta različitih pH vrijednosti na elektrodama .....	59
Slika 33 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=9 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	59
Slika 34 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=8 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	60
Slika 35 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=7 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	61
Slika 36 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=6 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	62
Slika 37 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=5 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	63
Slika 38 Učinkovitost pročišćavanja TDS iz zauljenih voda za pH=4 za različita vremenska trajanja struje na elektrodama .....	64

## 11. Popis tablica

Tablica 1 Granične vrijednosti pri ispuštanju u površinska vodna tijela [3] .....	16
Tablica 2 Prikaz rezultata za pokus broj 1 .....	37
Tablica 3 Prikaz rezultata za pokus broj 2 .....	37
Tablica 4 Prikaz rezultata za pokus broj 3 .....	38
Tablica 5 Prikaz rezultata za pokus broj 4 .....	38
Tablica 6 Prikaz rezultata za pokus broj 5 .....	38
Tablica 7 Prikaz rezultata za pokus broj 6 .....	39
Tablica 8 Prikaz rezultata za pokus broj 7 .....	39
Tablica 9 Prikaz rezultata za pokus broj 8 .....	39
Tablica 10 Prikaz rezultata za pokus broj 9 .....	40
Tablica 11 Prikaz rezultata za pokus broj 10 .....	40
Tablica 12 Prikaz rezultata za pokus broj 11 .....	40
Tablica 13 Prikaz rezultata za pokus broj 12 .....	41
Tablica 14 Prikaz rezultata za pokus broj 13 .....	41
Tablica 15 Prikaz rezultata za pokus broj 14 .....	41
Tablica 16 Prikaz rezultata za pokus broj 15 .....	42
Tablica 17 Prikaz rezultata za pokus broj 16 .....	42
Tablica 18 Prikaz rezultata za pokus broj 17 .....	42
Tablica 19 Prikaz rezultata za pokus broj 18 .....	43
Tablica 20 Prikaz rezultata za pokus broj 19 .....	43
Tablica 21 Prikaz rezultata za pokus broj 20 .....	43
Tablica 22 Prikaz rezultata za pokus broj 21 .....	44
Tablica 23 Prikaz rezultata za pokus broj 22 .....	44
Tablica 24 Prikaz rezultata za pokus broj 23 .....	44
Tablica 25 Prikaz rezultata za pokus broj 24 .....	45
Tablica 26 Prikaz učinkovitosti uklanjanja KPK iz zauljenih otpadnih voda.....	45
Tablica 27 Prikaz učinkovitosti uklanjanja TDS iz zauljenih otpadnih voda.....	46