

Sveučilište u Zagrebu

Građevinski fakultet

Ivona Petković

**PRIMJENA ELEKTROKEMIJSKIH PROCESA U
PROČIŠĆAVANJU VODE OD PRANJA RUKU**

Zagreb, 2019.

„Ovaj rad izrađen je u hidrotehničkom laboratoriju Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. doc. dr. sc. Dražena Vouka i doc. dr. sc. Ivana Halkijevića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.“

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Princip rada elektrokoagulacije	2
2.1. Povijest i trenutna primjena elektrokoagulacije u istraživanjima	2
2.2. Tehnologija elektrokoagulacije	2
2.2.1. Elektrolitske reakcije u reaktorskoj posudi	3
2.2.2. Hidroliza otopljenog metala anode	4
2.2.3. Faradayev zakon	6
2.3. Usporedba elektrokoagulacije s klasičnim metodama	7
2.4. Operativni parametri	8
2.4.1. Vrste elektroda	8
2.4.2. pH vrijednost otopine	9
2.4.3. Gustoća električne struje i vodljivost	10
2.4.4. Temperatura	11
2.4.5. Kemijska potrošnja kisika	12
2.4.6. Koagulacija i taloženje	12
3. Hipoteza i ciljevi istraživanja	13
4. Materijal i metode	13
4.1. Uzorkovanje	13
4.2. Korišteni mjerni uređaji	14
5. Rezultati mjerenja i rasprava	19
5.1. Utjecaj različitih vrsta elektroda	30
5.2. Utjecaj jakosti struje	34
5.3. Utjecaj kontaktnog vremena	34
5.4. Operativni parametri	35
5.4.1. pH vrijednost otopine	35

5.4.2. Električna vodljivost	35
5.4.3. Otopljeni kisik.....	36
5.4.4. Temperatura	37
5.4.5. Kemijska potrošnja kisika	37
5.4.6. Taloženje i flotacija.....	39
6. Zaključak	44
7. Popis literature	45
8. Sažetak	51
8. Summary	51

1. Uvod

Pročišćavanje otpadnih voda i njihova ponovna upotreba postaju značajan čimbenik u održivom gospodarenju vodama kao načinu zaštite voda i smanjenja onečišćenja okoliša [1]. Potrošnja vode u kućanstvima za što je poznato da u danu jedna osoba potroši u 100-150 litara [2], razvoj industrija za čije je poslovanje voda neophodna, ograničenost zaliha vode u pojedinim područjima, sve veće onečišćenje okoliša samo su neki od razloga koji traže razvoj tehnologija koje će omogućiti ponovno korištenje pročišćenih otpadnih voda [3, 4].

Veliki je broj istraživanja i tehnologija koje su našle praktičnu primjenu u procesima pročišćavanja otpadnih voda i voda za piće [5]. Elektrokemijski postupci privlače veliku pozornost jer se radi o ekološki prihvatljivim tehnologijama koje se mogu primijeniti za različite vrste otpadnih voda, a znatno su nižih operativnih troškova od ostalih konvencionalnih metoda [6]. Postoje različiti načini elektrokemijskog pročišćavanja: elektrodepozicija, elektroflotacija, elektrokemijska oksidacija, elektrokemijska redukcija i elektrokoagulacija [5].

Napredni oksidacijski procesi (NOP) i proces elektrokoagulacije (EK) postali su predmet brojnih istraživanja jer pročišćavaju otpadnu vodu koristeći struju umjesto skupih kemijskih reagensa. Oba procesa su uspješno primijenjena u tretmanima otopljenih i koloidnih onečišćenih čestica u različitim industrijskim efluentima, uključujući postrojenja za štavljenje efluente prehrambenih industrija, tekstilnih industrija i u mnogim drugim proizvodnjama koje sadrže teške metale, otopljene tvari, emulgatore, organske tvari i druge onečišćivače [9][5, 6, 7]. U odnosu na dosadašnja iskustva s primjenom oba procesa (NOP i EK) ističe se potreba ispitivanja njihovih različitih kombinacija, tehnološki složenih u serijsku povezanost, s ciljem dobivanja veće učinkovitosti pročišćavanja, uz manje investicijske i operativne troškove.

U vodnom gospodarstvu uvedena je podjela na žute, sive i crne otpadne vode s obzirom na karakteristike i sadržaj onečišćenja. Posebno zanimanje je usmjereno prema sivoj vodi, koja je definirana kao voda zagađena ljudskim aktivnostima, a po sastavu je znatno manje opterećena otpadnom tvari u odnosu na žute i crne vode. Siva voda može biti ponovno korištena nakon odgovarajućeg pročišćavanja. Po stupnju zagađenosti nalazi se između čiste, pitke vode (tzv. bijela voda) i sanitarne vode (tzv. crna voda). Siva voda definira se i kao urbana otpadna voda bez ikakvih sadržaja iz wc-a, koja obuhvaća 50-80% od ukupne količine kućanske otpadne vode koja je nastala tuširanjem, kupanjem, iz perilica za pranje rublja i perilica suđa, umivaonika te kuhinjskih sudopera [4, 12]. S obzirom da je znatno manje zagađena nego crna voda, pročišćavanje je mnogo brže te ima nekoliko načina ponovnog korištenja: kao voda za

ispiranje wc školjke, navodnjavanje zelenih i poljoprivrednih površina [10], pranje vozila, gašenje požara, za proizvodnju betona, opeke, itd [11].

U ovom radu 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 [13, 14]. Također je značajno istaknuti i sadržaj značajnog udjela fosfora koji se koristi u proizvodnji sapuna i sredstava za pranje, a koji predstavlja neobnovljiv resurs na zemlji, te su u današnje vrijeme izražena velika nastojanja za njegovim recikliranjem na način ekstrakcije iz mulja dobivenog u procesu pročišćavanja otpadnih voda. Tijekom ovog istraživanja napravljen je veliki broj različitih pokusa, s ciljem utvrđivanja učinkovitosti i optimizacije korištenog elektrokemijskog procesa pročišćavanja.

2. Princip rada elektrokemijskih procesa

2.1. Povijest i trenutna primjena elektrokoagulacije u istraživanjima

Elektrokoagulacija je prvi put patentirana na prijelazu 20. stoljeća, ali u obradi vode i otpadnih voda nije bila predmet proučavanja sve do 21. stoljeća. Razlog tome su tadašnji visoki troškovi ulaganja uzrokovani visokom cijenom električne energije. Ove ekonomske činjenice dale su prednost drugim tehnologijama u odnosu na elektrokoagulaciju. Smanjenjem cijene električne energije elektrokoagulacija se sve više pojavljuje kao održiva alternativa za obradu vode i otpadnih voda. Obzirom na rapidno povećanje onečišćenih voda, sektor okoliša je pokazao veliko zanimanje za elektorkoagulaciju koja postaje predmet različitih istraživanja [15, 16, 17, 18].

Sam proces povezuje funkcije i prednosti konvencionalne kemijske koagulacije (KK), flotacije i elektrokemije u pripremi pitke vode za piće i pročišćavanju otpadnih voda. Pojedinačno su već desetljećima predmet brojnih istraživanja i daljnjeg razvoja. Međutim, kompleksni mehanizam interakcije između tih tehnologija koji se koristi u sustavu elektrokoagulacije, još uvijek je nedovoljno istražen. Za bolje razumijevanje tehnologije elektrokoagulacije u cjelini, potrebne su različite analize temeljene na osnovi elektrokoagulacije [16].

2.2. Tehnologija elektrokoagulacije

Elektrokoagulacija je tehnologija pri kojoj se u reakcijskoj posudi pod utjecajem električnog polja iz žrtvujućih anoda, oslobađaju kationi potrebni za postupak koagulacije i flokulacije onečišćenih tvari

prisutnih u vodi. Istovremeno na katodi dolazi do redukcije vode te nastaje vodik i OH⁻ ioni. Reakcijom OH⁻ iona i kationa nastaju stabilni hidroksidi. Također se zbog anodne reakcije, na površini katode stvaraju mjehurići plina, što potiče elektroflotaciju (EF). Korištenje tzv. žrtvenih anoda je glavna razlika između EK i svih drugih tehnologija za pročišćavanje vode temeljene na elektrolizi [15, 28, 29, 30, 31]. Obično se kao materijali elektrode koriste Al, Fe i / ili SS (nehrđajući čelik) [15, 19, 20]. Razlog njihove učestalosti je dostupnost, niski troškovi nabave i održavanja, netoksičnost i dokazana učinkovitost [21, 22]. Povremeno se koriste i drugi metali, kao što je primjerice Mg [23, 24].

2.2.1. Elektrolitske reakcije u reaktorskoj posudi

Glavne elektrolitske i elektrokemijske reakcije koje se odvijaju primjenom Al i Fe elektrodi u elektrokoagulacijskom postupku prikazane su u jednadžbama (1) - (9). [15, 19, 32]

Reakcijska faza na aluminijevoj elektrodi:

- Na anodi:



- Na katodi:

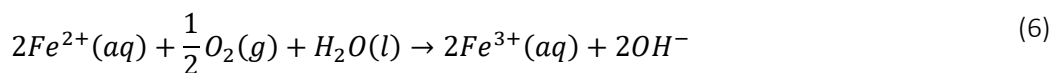


- Percipitacija/istovremeno taloženje:



Reakcijska faza na željeznoj elektrodi:

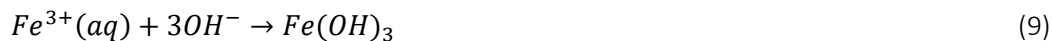
- Na anodi:



- Na katodi:



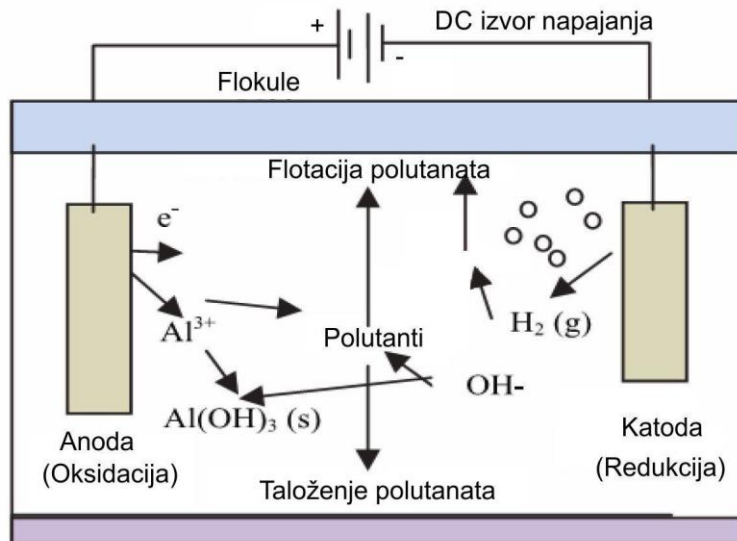
➤ Percipitacija/istovremeno taloženje:



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 jednadžba (6), otopljeni kisik u otopini može uzrokovati oksidaciju elektrogeneriranog Fe^{2+} u Fe^{3+} [19]. Osim gore navedenih glavnih reakcija, može se dogoditi i niz manjih nuspojava, kao što je izravna redukcija metalnih iona na katodama u stanici EK [20, 33, 34]. 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 [15, 20, 32, 34, 35, 36].

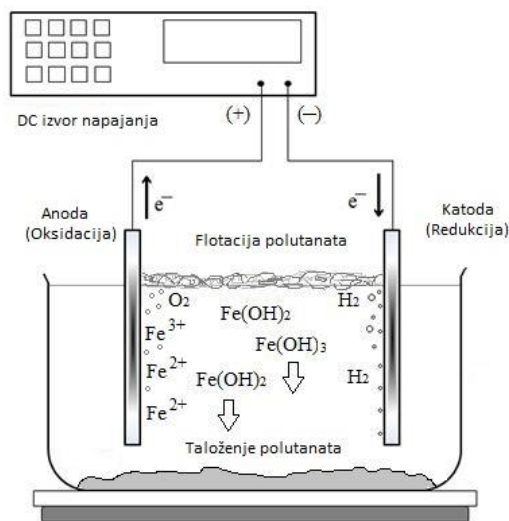
2.2.2. Hidroliza otopljenog metala anode

U procesu EK, nakon što se anodni metal otopi u tekućem mediju, odmah će se podvrgnuti hidrolizi. U tim spontanijama reakcijama nastaju razni hidroksidi i / ili polihidroksidi. Prema kompleksnim principima kinetike nastale vrste hidroksida i polihidroksida će se konačno pretvoriti u $Al(OH)_3$ [33, 37]. Najvažniji i najpoznatiji polimerni oblik aluminijske je takozvani Keggin kation ($Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$), koji se smatra glavnom komponentom većih precipitata i topljivih spojeva. Uobičajeno je poznat kao Al_{13} ion. Utvrđeno je da ion Al_{13} postiže najveću neutralizaciju naboja u usporedbi s drugim vrstama aluminijske. Tako je označena kao najučinkovitija i najstabilnija polimerna vrsta Al za obradu vode i otpadnih voda [38, 39].



Slika 1: Shema bipolarnе ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije na aluminijevoj elektrodi

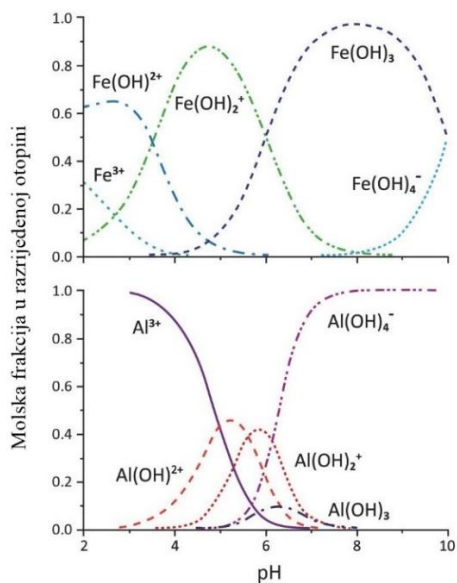
Kod željeza, nakon elektrogenacije željeznih iona, mogu se formirati monomerni ioni, željezni hidroksokompleksi s OH^- ionima i polimerne vrste. Kao i kod aluminija, novonastale vrste će dalje reagirati u obliku $Fe(OH)_3$ [40, 41].



Slika 2: Shema bipolarnе ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije na željeznoj elektrodi

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 $Fe(OH)_4^-$ [40]. To se može vidjeti

na slici 3, na kojoj su prikazani relativni omjeri (molske frakcije) otopljenih produkata hidrolize u ravnoteži s amorfnim hidroksidima (za Al i Fe).



Slika 3: Relativni omjeri (molske frakcije) otopljenih produkata hidrolize

2.2.3. Faradayev zakon

Kako bi se postigao optimalan odnos između vremena i stupnja uklanjanja potrošnje energije, potrebno je optimizirati značajne radne parametre:

- vrstu elektrode,
- ukupnu površinu elektrode,
- razmak elektroda,
- struju,
- trajanje procesa.

Teoretski, masa otopljenog metala anoda [g] može se izračunati pomoću Faradayevog zakona, koji je prikazan u jednadžbi (10).

$$m_{metal} = \frac{ItM}{zF} \quad (10)$$

Gdje je:

- m – masa metalnih iona generirana u elektrolitičke ćelije [g]
- I – struja [A]
- t – trajanje procesa [s]
- M – molekularna masa metala anoda [g/mol]
- z – broj elektrona u reakciji na elektrodi
- F – Faradayeva konstanta [96485 C/mol]

Kao što je prikazano u jednadžbi (10), količina otopljenog metala može se izravno prilagoditi promjenom primijenjene struje, što omogućuje i olakšava automatizaciju EK procesa [19, 20, 33].

2.3. Usporedba elektrokoagulacije s klasičnim metodama

Kao što je prethodno navedeno, konvencionalna koagulacija je bitan dio velikog broja postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. Druge potencijalne metode za pročišćavanje vode i otpadnih voda mogu uključivati fizičke procese (npr. filtriranje, probiranje, sedimentaciju i flotaciju), fizičko-kemijske procese (npr. koagulaciju, adsorpciju i ionsku izmjenu), razne biološke procese, membranske procese, metode dezinfekcije (npr. kloriranje, ozoniranje ili ultraljubičaste procese) itd. [42, 43]. Naravno, njihova izvedivost ovisi o određenoj primjeni. U Tablici 1, vidljivo je da EK ima mnoge prednosti u odnosu na klasične metode, no kao i svaka druga tehnologija ima svoje mane (Tablica 2).

Tablica 1: Prednosti elektrokoagulacije u odnosu na klasične metode.

Prednosti elektrokoagulacije:

- Investicijski troškovi, troškovi energije i tretmana za EK sustave su niski zbog njihove male veličine. Obično nisu potrebni veliki bazeni za miješanje ili sedimentaciju.
- EK sustavi mogu biti automatizirani i hibridizirani s drugim metodama, a vrlo jednostavni u dizajnu te su stoga njihovi troškovi održavanja vrlo niski [16, 19, 33, 56].
- Izbjegavanje kemijskih dodataka (osim mogućih dodataka NaCl), što EK čini „zelenom tehnologijom“. Zapravo se elektron može smatrati jedinim korištenim kemijskim sredstvom, čime se sprječava sekundarno zagađenje [16, 19, 33].
- U odnosu na kemijsku koagulaciju, primjenom EK je moguće ukloniti znatno sitnije čestice jer električno polje izaziva njihovo brže gibanje i sudaranje, čime se povećava učinkovitost procesa njihove agregacije [16, 19, 33, 56].

- Mjehurići nastali u procesu EK nose prisutne tvari na površinu, gdje su one koncentriranije te se lakše koaguliraju i uklanjaju [16, 19, 33, 56].
- U usporedbi s KK, EK značajno smanjuje volumen proizvedenog mulja. Osim praktičnosti, ovo je također važna točka koja se odnosi na ekonomičnost procesa, budući da se mulj koji nastaje korištenjem bilo koje metode obrade vode mora dodatno obraditi [16, 19, 33, 56].
- Dobiveni mulj je bolje kvalitete: manjeg vodenog sadržaja, mnogo većih i stabilnijih nakupina (flokula) s boljim karakteristikama taloženja [16, 19, 33].

Tablica 2: Nedostaci elektrokoagulacije u odnosu na klasične metode.

Nedostaci elektrokoagulacije:

- Troškovi obrade podložni su promjeni ako se cijene električne energije i metala značajno promijene. S druge strane, to vrijedi i za druge metode obrade vode [16, 19, 33, 56].
- Potreba da se povremeno zamijene elektrode jer oksidiraju i troše se u vodi [16, 19, 33].
- Neujednačeno otapanje anoda može ometati učinkovitost EK. Inertnost elektroda, posebno kod Al elektrode, može izazvati stvaranje oksidne opne na površinama elektroda [37]. Time se sprječava razmjena elektrona i otapanje metala, što rezultira povećanjem potrošnje električne energije. Iako još uvijek ne postoji univerzalno rješenje ovog problema, periodičnim čišćenjem elektroda se može spriječiti inertnost te korištenjem alternativne pulsne struje (APC) [16, 19, 33, 49, 52, 58]
- Potreba za adekvatnom vodljivošću vode [16]. Industrijske otpadne vode često imaju visoku vodljivost zbog velikih koncentracija iona. Međutim, prirodna voda i slabo zagađene otpadne vode nemaju tu značajku, stoga se njihova provodljivost mora podići uporabom potpornog elektrolita. Zbog svoje niske cijene, dostupnosti i netoksičnosti, NaCl je najčešći korišteni potporni elektrolit, ali su se povremeno koristili i drugi, kao što je Na₂SO₄ [47].

2.4. Operativni parametri

2.4.1. Vrste elektroda

U svakom elektrokemijskom procesu, različite vrste elektroda smatraju se značajnim čimbenicima koji utječu na izvođenje procesa elektrokoagulacije [61]. Materijali aluminija i željeza se najčešće koriste kao elektrodni materijali zahvaljujući različitim prednostima: njihova dostupnost, niska cijena, netoksičnost samih elektroda te netoksičnost željezovih i aluminijevih hidroksida koji nastaju pri reakcijama, dok

njihova visoka valencija dovodi do učinkovitog uklanjanja onečišćujućih tvari. Osim toga, reakcija izazvana na katodi omogućuje uklanjanje onečišćujućih tvari ili taloženjem ili flotacijom [62].

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

➤ *Aluminijeva anoda*

Kada se aluminij koristi kao anoda, on se podvrgava elektrolizi te formira aluminijeve 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^- iona. Generalno, kada je početni pH otopine visoko kiseli ($\text{pH} < 3$) ili visoko alkalni ($\text{pH} > 11$), 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 [15, 46, 51, 53].

➤ *Željezna anoda*

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 OH^- iona, na katodi privremeno vrijednost pH raste, prije nego što ga Fe^{2+} koji je nastao na anodi potroši. Time se ubrzava proces oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} , a pH se smanjuje proporcionalno potrošnji iona OH^- na anodi. U prijašnjim istraživanjima je dokazano da je pri niskom pH (6.5 - 7.5) brzina oksidacije i hidrolize 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{FeOOH}(\text{s})$ [45]. [19, 33, 44, 45, 46, 47, 48, 50].

2.4.2. *pH vrijednost otopine*

Početna vrijednost pH efluenta značajno utječe na učinak same obrade [54, 55]. Prethodna istraživanja su prikazala da kada je početna pH vrijednost manja od 4 (kisela), pH efluenta se povećava, dok se smanjuje kada je početna pH vrijednost viša od 8 (bazična). U slučaju kada je početna pH vrijednost u neutralnom području (oko 6–8), pH efluenta se neznatno mijenja. [58] Takvi rezultati ukazuju na učinak pH puferiranja tijekom elektrokoagulacije, koji se razlikuje od tradicionalne kemijske koagulacije. Puferirajući pH kapacitet se može pripisati ravnoteži između proizvodnje i potrošnje hidroksilnih iona tijekom elektrokoagulacije i potrebe za neutralizacijom naboja prije konačne transformacije topljivih

aluminijskih spojeva u aluminijeve hidrokside. [37]. U alkalnim uvjetima, nastanak spoja $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ glavni je razlog za smanjenje pH. Nastavno, mjehurići vodika koji se stvaraju na katodi su vrlo mali pri neutralnom pH, čime osiguravaju dovoljnu površinu za interakciju plina, tekućine i čvrste tvari te učinkovitost agregacije sitnih destabiliziranih čestica i koloida [55, 57].

pH, ne samo da djeluje na hidrolizirane vrste metala koji se generiraju u reaktivnom mediju, već utječe i na većinu glavnih dijelova procesa EK, a naročito na adsorpciju i koagulaciju [59]. Pomoću adsorpcije nabijenih, topljivih monomernih vrsta na hidroksidnim talozima Al i Fe elektrode, može se definirati površinski naboj. Uzimajući u obzir površinski naboj iz elektrostatskih interakcija može se izraziti ponašanje između koagulantata koji su ovisni o pH i čestica onečišćenja [47]

2.4.3. Gustoća električne struje i vodljivost

Jednadžba kontinuiteta definira očuvanje struje između anode i katode. Gustoća struje određuje količinu koagulantata na anodi i pojavu vodikovog plina (H_2) na katodi, što je opisano Faradayevim zakonom.

Disocijacija metalnih iona je izravno proporcionalna primijenjenoj gustoći struje pri čemu se smanjuje otpornost elektrolitičkoj vodljivosti te samim time povećava učinkovitost gustoće struje.

Gustoća mjehurića znatno utječe na hidrodinamiku sustava, te time na interakciju onečišćene tvari, koagulantata i mikro-mjehurića plina, što rezultira diktiranjem brzine sudara koaguliranih čestica i stvaranjem flokula [72]. Gustoća struje utječe i na hidrolizirane metalne vrste kroz promjenu pH-a vrijednosti [73, 74].

Vrijednosti raspona gustoće struje mogu u velikoj mjeri varirati ovisno o značajkama i količini onečišćujućih tvari koje se uklanjaju iz vode / otpadnih voda, na primjer od $0,01 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ [76] do $880 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ [77]. Optimalnu gustoću struje treba odrediti s obzirom na druge radne parametre. Sama potrošnja električne energije može se izvesti kao funkcija vremena rada koristeći:

$$P = \int_0^t UI dt \quad (11)$$

Gdje je:

- P – električna snaga [W]
- U – napon [V]
- I – struja [A]
- t – trajanje procesa [s]

Visoka struja također povećava napon i omski pad između anode i katode, koji se može izraziti na sljedeći način:

$$I = \frac{U}{R} \quad (12)$$

Gdje je:

- I – struja [A]
- U – napon [V]
- R – otpor [W]

Vodljivost smanjuje vrijeme obrade potrebno za odstranjivanje neželjenih tvari [71], čime se i smanjuje potrošnja energije. NaCl se često koristi za povećanje elektrolitičke vodljivosti. Anioni klorida sudjeluju u smanjenju štetnih učinaka drugih aniona kako bi se izbjeglo taloženje kalcijevog karbonata u tvrdoj vodi koja bi mogla tvoriti izolacijski sloj na površini elektroda [15]. Također, anioni klorida pri vrlo velikoj gustoći struje mogu oksidirati u aktivne oblike klora. Neki od njih su hipokloritni anioni koji mogu oksidirati organske spojeve [41] i ione željeza [69] ili doprinijeti dezinfekciji vode/otpadnih voda. Kako bi se osigurao normalan rad EK u pročišćavanju otpadnih voda, preporučuje se da 20% prisutnih aniona bude Cl^- [68]. Međutim, postoje ograničenja koja se nameću kod povećanja provodljivosti u tretmanu otpadnih voda, a osobito u tretmanu za dobivanje pitke vode.

Za pročišćavanje otpadnih voda, osim sekundarnog onečišćenja koje se može proizvesti povećanjem vodljivosti, postoje norme koje treba poštivati ovisno o tome je li se obrađena otpadna voda ponovno koristi ili se ispušta u okoliš. Povećanje provodljivosti tijekom obrade pitke vode od strane EK je vrlo ograničeno u skladu sa standardnim normama koje definiraju maksimalnu koncentraciju klorida u industrijskim efluentima od 250 mg/l [70]. Također, kada se koristi prevelika struja, postoji velika vjerojatnost rasipanja električne energije u zagrijavanju vode, pa čak i smanjenja strujne učinkovitosti izražene kao omjer potrošene struje za proizvodnju određenog elementa s obzirom na ukupnu potrošnju struje. Postoji kritična vrijednost za gustoću struje koja premašuje kvalitetu pročišćene vode i ne pokazuje značajno poboljšanje, već dolazi do povećanja troškova. Na izbor optimalne vrijednosti gustoće struje utječu i drugi parametri kao što su pH, temperatura i protok vode [15, 27, 67].

2.4.4. Temperatura

U prijašnjim istraživanjima ispitivano je otapanje aluminijske anode pri različitim rasponima temperature vode od 2 do 90 °C. Pri porastu temperature vode s 2 na 30 °C, učinkovitost utjecaja aluminijske anode naglo se povećala zbog ubrzanja destruktivne reakcije oksidne membrane na površini elektrode. Međutim,

kada je temperatura bila iznad 60°C, trenutna učinkovitost počela je opadati, jer se u tom slučaju, formirao sloj $\text{Al}(\text{OH})_3$, koji čini tanak nanos flokula na površini elektrode [5, 67]. Ti rezultati ukazuju da je vrijednost temperature same otopine vrlo važan parameter pri pronalasku optimalnog rješenja.

2.4.5. *Kemijska potrošnja kisika*

U provedenim istraživanjima [53] promatran je učinak ulazne vrijednosti pH na smanjenje kemijske potrošnje kisika (KPK). Utvrđeno je da je najbolja učinkovitost uklanjanja postignuta u pH rasponu od 6-8, a pri visokom alkalnom iznosu vrijednosti pH od 12, došlo je do najmanjeg učinka uklanjanja KPK. Ovi rezultati su očekivani jer $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) zadržava koloide, odnosno onečišćujuće tvari u procesu koagulacije. S druge strane, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ je vrlo topiv i slab koagulant jer nosi negativni naboj te ne može destabilizirati koloide [35, 51, 60, 79, 80, 81, 82, 75].

2.4.6. *Koagulacija i taloženje*

Tehnologija elektrokoagulacije uključuje koagulaciju i taloženje onečišćene tvari. Elektrolitičkim procesom voda se pumpa kroz elektrode koje proizvode koagulate. Na elektrodama se primjenjuje električno polje istosmjerne struje kako bi se potaknule potrebne elektrokemijske reakcije za postizanje koagulacije. Kada katodna elektroda dođe u kontakt s otpadnom vodom, metal se emitira u uređaj. Tehnologija koagulacije potiče zgušnjavanje i taloženje kontaminanata.

Pri obradi ioni proizvedeni "in situ" prolaze kroz tri uzastopne faze [1, 9]:

1. Podražaj koagulanta elektrolitičkom oksidacijom sa žrtvenih elektroda.
2. Destabilizacija onečišćivača, djelomična suspenzija te razbijanje emulzija.
3. Agregacija čestica u destabiliziranoj fazi, odnosno flokulacija.

Procesom flokulacije, dvije ili više destabiliziranih čestica se međusobno sudaraju, spajaju te formiraju flokule. Flokule nastale pri EK su slične kemijskim flokulama. Međutim, EK flokula ima tendenciju da bude mnogo veća, sadrži manje vezane vode, otporna je na kiselinu te znatno stabilnija. U procesu kemijske koagulacije uvijek dolazi do taloženja koje je uzrokovano gravitacijom i filtriranjem. Dok u procesu elektrokoagulacije, može uslijediti taloženje ili elektroflotacija koja nastaje zbog djelovanja sila uzgona.

Elektroflotacija ovisi o gustoći struje, veličini mikro-mjehurića vodika (20–50 μm) i učinkovitosti prikupljanja čestica mikro-mjehurićima [3]. Plinski mjehurići nastali tijekom elektrolize mogu dovesti

onečišćenu tvar na površinu otopine gdje se može lakše koncentrirati, sakupiti i ukloniti. Iako gustoća struje diktira odgovarajući put uklanjanja onečišćenih tvari, nemoguće je u potpunosti izbjeći ili taloženje ili elektroflotiranje koje su posljedica drugih djelovanja, bez obzira na gustoću struje koja se može koristiti [67].

3. Hipoteza i ciljevi istraživanja

Osnovna hipoteza istraživanja je 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.

Ciljevi istraživanja su usmjereni na iznalaženje optimalne koncepcije (tehnološkog slijeda) naprednih oksidacijskih procesa i elektrokoagulacije s ciljem postizanja što veće učinkovitosti pročišćavanja uz što niže ukupne troškove poslovanja. Pritom su ciljevi istraživanja usmjereni na ispitivanje utjecaja pojedinih ulaznih (koncentracija opterećenja u sirovoj otpadnoj vodi) i tehnoloških parametara (vrsta elektroda, jakost struje, vrijeme reakcije, način i vrijeme taloženja).

4. Materijal i metode

4.1. Uzorkovanje

Otpadna voda od pranja ruku prikupljena je od svakodnevnog pranja ruku studenata, zaposlenika i prolaznika u kupaonicama Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. U ovom istraživanju je provedeno 23 pokusna ispitivanja pročišćavanja vode od pranja ruku hibridnom elektrokemijskom metodom koja serijskim povezivanjem kombinira napredne oksidacijske procese (strujne) i elektrokoagulaciju. Svi pokusi su provedeni u hidrotehničkom laboratoriju na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Setovi elektroda od nehrđajućeg čelika (napredni oksidacijski proces), željeza ili aluminijska (elektrokoagulacija) postavljani su okomito na dno reakcijske posude u koju je dodano 5 dm³ otpadne vode (Slika 4). Svi pokusi su provedeni pri sobnoj temperaturi (20°C).



- Elektroda od nehrđajućeg čelika
- Željezna elektroda
- Aluminijeva elektroda

Slika 4: Setovi elektroda postavljeni okomito na dno reakcijske posude.

U svrhu optimizacije procesa promatrana je učinkovitost vrste elektroda (nehrđajući čelik, željezo, aluminij), kontaktnog vremena (2,5 – 20 minuta) te jakosti struje (5 – 60A). Pri izvođenju pokusa mjerile su se ulazne vrijednosti te vrijednosti uzoraka tijekom i na kraju izvođenja pokusa. Praćene su iznosi koncentracija NH_4^+ , PO_4^{3-} , H_2O_2 , CRO_4^{2-} te vrijednosti pH, električne vodljivosti, otopljenog kisika, temperature i KPK. Također je provedena analiza volumena taloženja flokula u uspravnoj te koso (pod 45° , čime je ispitivan efekt taloženja s lamelama) položenoj menzuri u trajanju od 30 minuta.

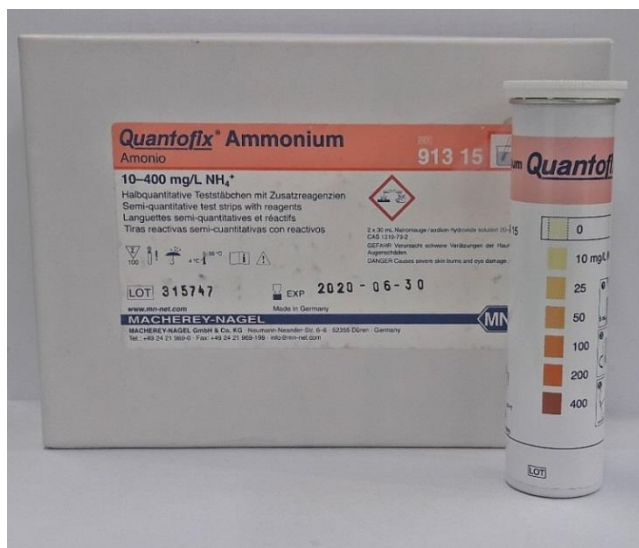
4.2. Korišteni mjerni uređaji

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 5).

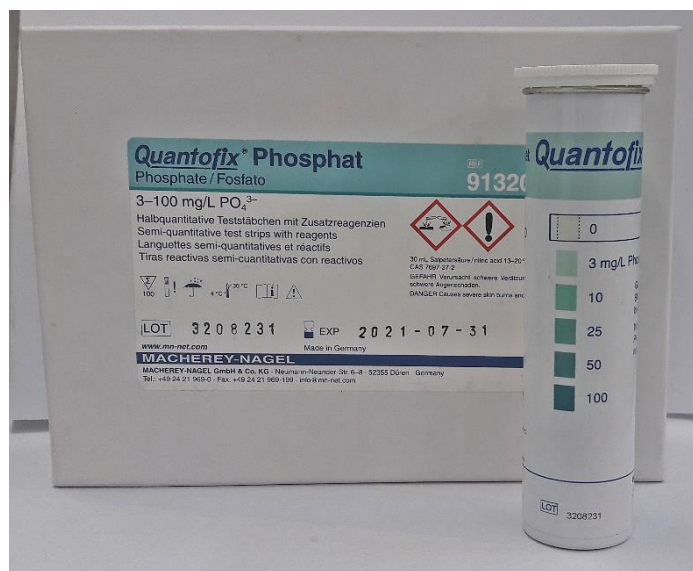


Slika 5: Ispravljač snage 900 [W] (MC Power LBN-1990).

U svrhu određivanja koncentracija određenih spojeva u uzorcima tijekom procesa, korišteni su indikator listići proizvođača Macherey-Nagel (Slike 6 – 9).



Slika 6: Indikator listići Quantofix Ammonium u rasponu od 10-400 mg/l za određivanje koncentracije NH_4^+ .



Slika 7: Indikator listići Quantofix Phosphate u rasponu od 0-100 mg/l za određivanje koncentracije PO_4^{3-} .



Slika 8: Indikator listići Quantofix Peroxido u rasponu od 0,5-25 mg/l za određivanje koncentracije H_2O_2 .



Slika 9: Indikator listići Quantofix Chromat u rasponu od 3-100 mg/l za određivanje koncentracije CrO_4^{2-}

Multisonda CyberScan PCD 650 (proizvođač Eutech) korištena je za mjerenje operativnih parametara, kao što su: temperature vode, pH (rezolucija i točnost: 0.001 pH, ± 0.002 pH), koncentracije otopljenog kisika (rezolucija i točnost: 0.01 mg/l, ± 0.2 mg/l) te električne vodljivosti (rezolucija i točnost: 0.05% FS & $\pm 1\%$ FS + 1 LSD) (Slika 10).



Slika 10: Multisonda CyberScan PCD 650 (proizvođač Eutech) korištena za mjerenje operativnih parametara.

Nakon cjelovitog elektrokemijskog procesa, proces taloženja mulja u uzorku pročišćene otpadne vode promatran je pomoću menzura (Slika 11).



Slika 11: Menzura korištena za proces taloženja.

Spektrofotometar Heating block NANOCOLOR VARIO C2 (proizvođač Macherey Nagel) korišten je za određivanje vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) (Slika 12). Korišteni reagensi su NANOCOLOR COD HR 1500 (za određivanje KPK u rasponu 20 - 1500 mg/l O₂) i NANOCOLOR COD 160 (za određivanje KPK u rasponu 15 - 160 mg/l O₂) (Slike 13 i 14).



Slika 12: Spektrofotometar Heating block NANOCOLOR VARIO C2 (proizvođač Macherey Nagel) korišten za određivanje vrijednosti KPK.



Slika 13: Reagens NANOCOLOR COD HR 1500 za određivanje KPK u rasponu 20 - 1500 mg/l O₂.



Slika 14: Reagens NANOCOLOR COD 160 za određivanje KPK u rasponu 15 - 160 mg/l O₂.

5. Rezultati mjerenja i rasprava

Provedeno je ukupno 23 pokusna ispitivanja tijekom kojih je promatran utjecaj različitih ulaznih koncentracija pojedinih onečišćujućih tvari i utjecaj pojedinih tehnoloških parametara (različite vrste elektroda, jakost struje, vrijeme reakcije, serijsko i paralelno povezivanje lektroda i dr.), te su analizirani parametri prikazani u Tablici 3 koja je zbog preglednosti rada podijeljena po dijelovima.

Tablica 3: Prikaz mjerenih rezultata dobivenih primijenjenim elektrokemijskim procesom

FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI	1. MJERENJE - 5A			2. MJERENJE - 5A			3. MJERENJE - 10A		
	ULAZ	INOX (t = 5min)	Fe (t = 2,5 min)	ULAZ	INOX (t = 5min)	Al (t = 2,5 min)	ULAZ	INOX (t = 5min)	Fe (t = 2,5 min)
NH4+ / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1	50	40	3	50	40	5	80	30	15
H2O2 / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CrO4 2- / mg L-1	0	3	1	0	2	1	4	7	6
pH	7,38	7,01	7,08	7,38	7,02	7,14	6,69	6,7	6,78
Električna vodljivost / μ s cm-3	762,9	745,6	688,7	762,9	745,9	722,2	814,3	810,7	708,9
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1	7,01	6,77	5,85	7,01	7,03	6,04	7,09	7,42	7,89
Temperatura / °C	18,2	18,5	18,7	18,2	18,5	18,8	19,7	20,3	20,2
Struja / A		5,2	5,2		5,2	5		9,9	10,2
Napon / V		9,7	6		9,7	11,9		14,5	9,8
TALOŽENJE	Nakon Fe elektrode			Nakon Al elektrode			Nakon Fe elektrode		
	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml
	5	75	0	5	100	75	5	50	30
	10	50	75	5	5	0	20	20	0
	15	25	50	70	70	50	10	25	25
	20	15	50	5	5	5	10	30	5
	25	20	50	70	70	40	15	25	25
	30	20	50	5	5	5	15	45	10
				50	50	25	20	25	25
				5	5	5	20	45	25
				40	40	25	25	20	25
				5	5	5	25	50	50
				40	40	20	30	20	20
				5	5	5		50	50

FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI	4. MJERENJE - 10A			5. MJERENJE - 20A			6. MJERENJE - 20A		
	ULAZ	INOX (t = 5min)	Al (t = 2,5 min)	ULAZ	INOX (t = 5min)	Fe (t = 2,5 min)	ULAZ	INOX (t = 5min)	Al (t = 2,5 min)
NH4+ / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1	80	60	25	50	30	0	50	35	3
H2O2 / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	10	0
CrO4 2- / mg L-1	5	4	3	3	5	2	3	6	4
pH	6,67	6,81	6,96	7,07	6,99	7,22	7,02	7,8	7,14
Električna vodljivost / μ s cm-3	813,3	637,7	748,5	747,5	756,3	657,3	762,4	724	675,4
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1	6,98	7,29	7,29	6,56	7,12	4,83	6,84	7,27	7,72
Temperatura / °C	19,8	20,3	20,2	18,6	20	19,1	18,7	19,2	19,2
Struja / A		10	9,9		20,2	20,1		29,3	15,8
Napon / V		14,9	21,3		30	17,8		20,1	37
TALOŽENJE	Nakon Al elektrode			Nakon Fe elektrode			Nakon Al elektrode		
	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml
	5	50	20	5	5	5	5	175	50
		0	0	100	100	75		0	0
	10	50	20	5	5	5	10	150	40
		0	0	75	75	125		0	0
	15	35	20	5	5	5	15	125	35
		0	0	65	65	125		0	0
	20	35	15	5	5	5	20	115	35
		0	0	55	55	125		0	0
	25	30	15	5	5	5	25	100	25
		5	0	50	50	125		0	0
	30	30	15	5	5	5	30	100	20
		5	0	50	50	125		0	0

FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI	11. MJERENJE - 10A					12. MJERENJE - 10A				
	ULAZ	INOX (t = 10 min)	Fe (t = 10 min)			ULAZ	INOX (t = 15 min)	Al (t = 10 min)		
			t = 2,5 min	t = 5 min	t = 10 min			t = 2,5 min	t = 5 min	t = 10 min
NH4+ / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1	90	80	15	2	0	75	9	8	3	3
H2O2 / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CrO4 2- / mg L-1	-	-	-	-	4	-	-	-	-	4
pH	7,32	6,9	6,92	6,98	7	7,07	6,94	6,94	6,92	7,05
Električna vodljivost / $\mu\text{s cm}^{-3}$	688,8	678,7	563,3	508,1	514,8	737,1	733,6	675,1	653,3	621,7
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1	7,13	9,04	9,04	9,18	5,35	5,16	8,97	9,33	9,27	8,14
Temperatura / °C	18,8	20,2	18,8	18,9	22,4	18,6	19,9	19,9	19,8	18,6
Struja / A		10		10,1			10,1		10	
Napon / V		16,8		14,8			15,7		33,3	
TALOŽENJE	Fe					Nakon Al elektrode				
	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml			t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml		
	5	20	10			5	200	125		
		345	300				-	-		
	10	10	5			10	160	125		
		270	200				5	5		
	15	10	5			15	140	115		
	230	150				5	25			
20	10	5			20	140	100			
	200	140				5	35			
25	10	5			25	140	100			
	190	125				5	40			
30	5	5			30	140	100			
	180	125				5	50			

	13. MJERENJE - 5A					14. MJERENJE - 10A				
			Fe	Al				Fe	Al	
	ULAZ	INOX (t = 5 min)	t = 2,5 min	t = 2,5 min	t = 2,5 min	ULAZ	INOX (t = 5 min)	t = 2,5 min	t = 2,5 min	t = 2,5 min
FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI										
NH4+ / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1	100	80	50	40	40	90	80	25	5	5
H2O2 / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CrO4 2- / mg L-1	-	-	-	4	4	-	-	-	5	5
pH	6,96	6,98	6,95	6,97	6,97	6,8	6,89	6,73	6,82	6,82
Električna vodljivost / μ s cm-3	706,7	691,3	665	646,8	646,8	713,3	715,9	606,1	584,9	584,9
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1	9,02	9,43	9,39	9,28	9,28	9,18	9,31	9,36	8,99	8,99
Temperatura / °C	18,5	18,1	18	18,3	18,3	18	18,4	18,7	19	19
Struja / A		5	5,1	5	5		10,1	10	10	10
Napon / V		9,8	8,3	17,5	17,5		16,4	13,6	40	40
TALOŽENJE										
	Nakon Al elektrode					Nakon Al elektrode				
	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml			t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml		
	5	120	100			5	200	175		
		-	-				150	50		
	10	100	100			10	160	175		
		10	25				25	100		
	15	90	75			15	140	140		
		20	25				20	125		
	20	90	75			20	140	140		
		25	25				20	150		
	25	90	75			25	130	140		
		30	25				20	150		
	30	90	75			30	140	130		
		30	25				10	150		

		15. MJERENJE - 5A				16. MJERENJE - 10A			
		ULAZ	INOX (t = 10 min)	Fe t = 2,5 min	Al t = 2,5 min	ULAZ	INOX (t = 10 min)	Fe t = 2,5 min	Al t = 2,5 min
FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI									
NH4+ / mg L-1		0	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1		75	45	30	25	90	80	5	0
H2O2 / mg L-1		0	0	0	0	0	0	0	0
CrO4 2- / mg L-1		-	-	-	1	-	-	-	2
pH		6,78	6,79	6,76	6,8	6,73	6,95	7,02	6,91
Električna vodljivost / $\mu\text{s cm}^{-3}$		684,4	734,7	656,5	661	760,1	749,8	628,5	603,5
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1		8,65	8,51	9,02	8,8	8,83	11,6	9,31	9,3
Temperatura / °C		18,4	18,4	18,4	18,3	18,1	18,2	19,3	20,5
Struja / A			5,1	5	5		10,1	10,1	10,1
Napon / V			9,2	8,6	17,9		16,2	13,8	34,2
TALOŽENJE									
		Nakon Al elektrode				Nakon Al elektrode			
		t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml		t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml	
		5	80	45		5	130	130	
			40	50			10	40	100
		10	60	45		10		130	110
			30	175			15	20	75
		15	60	45		15		120	100
			30	175			20	20	75
		20	60	45		20		110	85
			30	150			25	10	75
		25	50	35		25		110	75
			20	125			30	10	75
		30	40	25		30		100	75
			20	100				10	75

17. MJERENJE - 5A		ULAZ	INOX (t = 10 min)	Fe (t = 5 min)		Al (t = 5 min)	
FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI				t = 2,5 min	t = 5 min	t = 2,5 min	t = 5 min
NH4+ / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1	40	15	15	9	7	5	3
H2O2 / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0
CrO4 2- / mg L-1	-	-	-	-	-	-	1
pH	7,08	7	7	7,03	6,96	7,05	7,15
Električna vodljivost / μ s cm-3	772,9	453,7	453,7	726,1	707	677	658,9
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1	9,06	9,19	9,19	9,13	9,1	9,22	9,23
Temperatura / °C	18,2	17,9	17,9	17,8	18	18,1	18,5
Struja / A		5,1	5,1		5		4,9
Napon / V		8,5	8,5		7,3		24,9
TALOŽENJE							
		Nakon Al elektrode					
t / min		RAVNO / ml		KOSO / ml			
5		140		125			
		40		125			
10		120		100			
		30		125			
15		110		75			
		30		100			
20		100		65			
		30		75			
25		100		50			
		30		75			
30		80		45			
		25		125			

	18. MJERENJE - 5A					19. MJERENJE - 10A					
			Fe	Al				Fe	Al		
	ULAZ	INOX (t = 5 min)	t = 2,5 min	t = 2,5 min		ULAZ	INOX (t = 5 min)	t = 2,5 min	t = 2,5 min		
FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI											
NH4+ / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
PO4 3- / mg L-1	40	30	4	0	45	40	0	0	0	0	
H2O2 / mg L-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CrO4 2- / mg L-1	-	-	-	2	-	-	-	-	2	2	
pH	7,05	7,02	6,79	6,77	7,45	6,95	6,89	6,76	6,76	6,76	
Električna vodljivost / μ s cm-3	683,2	694,2	647,3	622,6	684,5	690	624,1	573,2	573,2	573,2	
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1	6,38	9,1	9,02	6,32	8,84	8,63	8,77	8,74	8,74	8,74	
Temperatura / °C	17,5	17	17,1	17,2	17,9	17,8	20	19,9	19,9	19,9	
Struja / A		5	5,1	5		10	9,9	10	10	10	
Napon / V		10	8,1	19,8		17,3	13,6	41,3	41,3	41,3	
TALOŽENJE											
	Nakon Al elektrode				Nakon Al elektrode						
	t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml		t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml		t / min	RAVNO / ml	KOSO / ml
	5	70	100		5	360	300		5	-	50
	10	60	100		10	240	225		10	20	75
	15	60	75		15	200	215		15	20	100
	20	60	75		20	180	200		20	20	125
	25	60	75		25	170	180		25	20	125
	30	60	75		30	170	165		30	10	125

		20. MJERENJE - 10A				21. MJERENJE - 10A			
		ULAZ	INOX (t = 5 min)	Fe t = 2,5 min	Al t = 2,5 min	ULAZ	INOX (t = 10 min)	Fe t = 2,5 min	Al t = 2,5 min
FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI									
NH4+ / mg L-1		0	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1		95	-	-	15	95	-	-	15
H2O2 / mg L-1		0	0	0	0	0	0	0	0
CrO4 2- / mg L-1		-	-	-	4	-	-	-	4
pH		7,09	6,98	6,95	7,07	7,31	7,03	6,98	6,93
Električna vodljivost / $\mu\text{s cm}^{-3}$		679,2	675,9	583,3	520,4	698	695,3	602	554,6
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1		8,44	8,6	8,38	8,1	8,45	8,87	8,59	8,41
Temperatura / °C		17,9	19,2	18,9	20,5	18,5	19,7	19,9	22,5
Struja / A			10	10,1	10		10,1	10	10
Napon / V			15,7	12,9	42,4		16,1	13,5	39,1
KPK/ mg L-1		29			>40	26			>40
		22. MJERENJE - 10A				23. MJERENJE - 10A			
		ULAZ	INOX (t = 20 min)	Fe t = 10 min	Al t = 10 min	ULAZ	INOX (t = 30 min)	Fe t = 10 min	Al t = 10 min
FIZIKALNO - KEMIJSKI PARAMETRI									
NH4+ / mg L-1		0	0	0	0	0	0	0	0
PO4 3- / mg L-1		95	-	-	0	85	-	-	0
H2O2 / mg L-1		0	0	0	0	0	0	0	0
CrO4 2- / mg L-1		-	-	-	1	-	-	-	1
pH		7	6,91	7,02	7,12	6,98	7,03	7,21	7,33
Električna vodljivost / $\mu\text{s cm}^{-3}$		619,7	622,2	371	345,2	607,3	584,4	276,3	244,3
Otopljeni kisik (DO) / mg L-1		7,53	8,62	8,51	7,42	8,53	8,24	7,78	7,6
Temperatura / °C		17,7	22	23,2	18,8	18,1	20	24,4	31,5
Struja / A			10	10	10		10	10	6,5
Napon / V			15,3	16,6	54,3		17,9	19,4	60,9
KPK/ mg L-1		529			<100	100			46

5.1. Utjecaj različitih vrsta elektroda

Ispitana je učinkovitost različitih vrsta elektroda i to od nehrđajućeg čelika (SS), željeza (Fe) i aluminija (Al). Promatrane su učinkovitosti pri tri različite kombinacije elektroda:

1. Nehrđajući čelik + Fe (6 pokusa)
2. Nehrđajući čelik + Al (6 pokusa)
3. Nehrđajući čelik + Fe + Al (11 pokusa)

Koncentracija amonijaka je tijekom cjelokupnog procesa iznosila 0 mg/l, peroksid je samo pri jednom mjerenju iznosio 10 mg/l i to nakon 10 minutnog djelovanja elektrode od nehrđajućeg čelika pri jačini struje od 20A, dok je u svim ostalim mjerenjima iznosio 0 mg/l. Koncentracija kroma varirala je od 0-8 mg/l. U 50% mjerenja nakon procesa SS elektrode koncentracija kroma se povećala te nakon korištenja ostalih elektroda snizila. U ostalih 50% vrijednost je nakon djelovanja SS elektrode postala konstantna. (Slika 15)



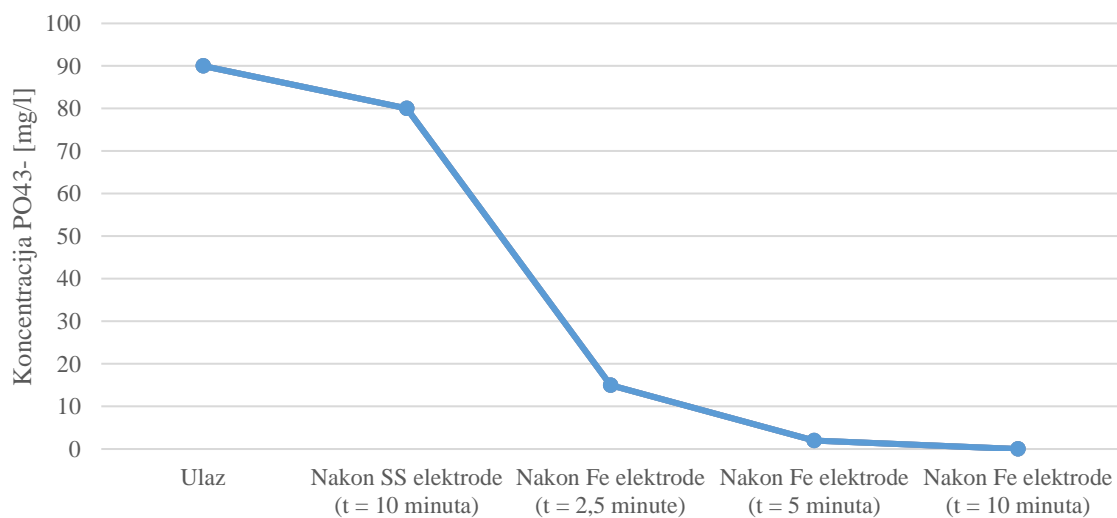
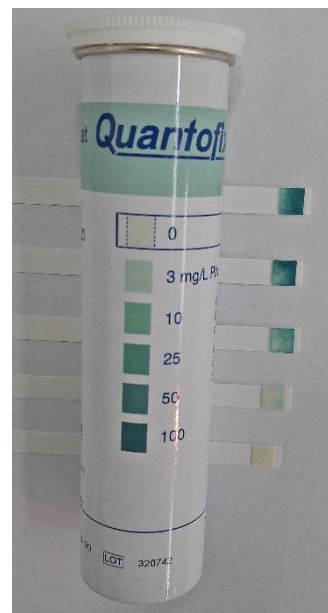
➤ NH_4^+ (0 mg/l) ➤ H_2O_2 (10 mg/l) ➤ CrO_4^{2-} (2 mg/l)

Slika 15: Indikatorski listići za procjenu koncentracije amonijaka (NH_4^+), peroksida (H_2O_2) i kroma (CrO_4^{2-})

Dobiveni rezultati vrijednosti pH, električne vodljivosti, otopljenog kisika i temperature tekućine su veoma slični te se ne primjećuju značajne promjene. Ono u čemu se primijetio utjecaj jest učinak uklanjanja fosfora. U prvoj (SS + Fe) i drugoj (SS + Al) skupini mjerenja, ulazne vrijednosti fosfora u tekućini su bile 50 i 80 mg/l. Učinkovitost njegovog uklanjanja nakon primjene SS elektrode varira oko 25%. Međutim nakon primjene Fe ili Al elektrode, u 10 od 12 provedenih mjerenja, uklonjeno je preko 80% te u tri mjerenja 100% fosfora od ulazne vrijednosti.

Slika 16: Indikatorski listići za procjenu razine fosfata pri jačini struje 10A u navedenim inkrementima:

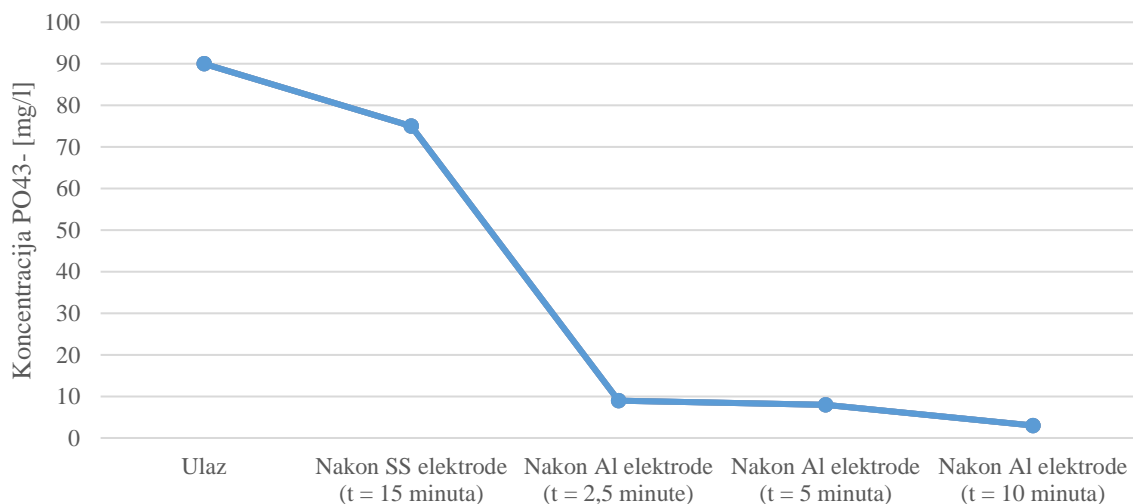
	PO_4^{3-} [mg/l]
➤ Ulaz	90
➤ Nakon SS elektrode (t = 10 minuta)	80
➤ Nakon Fe elektrode (t = 2,5 minute)	15
➤ Nakon Fe elektrode (t = 5 minuta)	2
➤ Nakon Fe elektrode (t = 10 minuta)	0



Grafikon 1: Učinkovitost uklanjanja koncentracije fosfora [mg/l] pri jačini struje 10A.

Slika 17: Indikatorski listići za procjenu razine fosfata pri jačini struje 10A u navedenim inkrementima:

	PO_4^{3-} [mg/l]
➤ Ulaz	90
➤ Nakon SS elektrode (t = 15 minuta)	75
➤ Nakon Al elektrode (t = 2,5 minute)	9
➤ Nakon Al elektrode (t = 5 minuta)	8
➤ Nakon Al elektrode (t = 10 minuta)	3

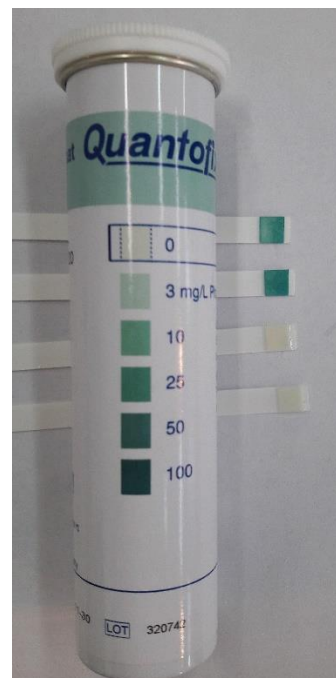


Grafikon 2: Učinkovitost uklanjanja koncentracije fosfora [mg/l] pri jačini struje 10A.

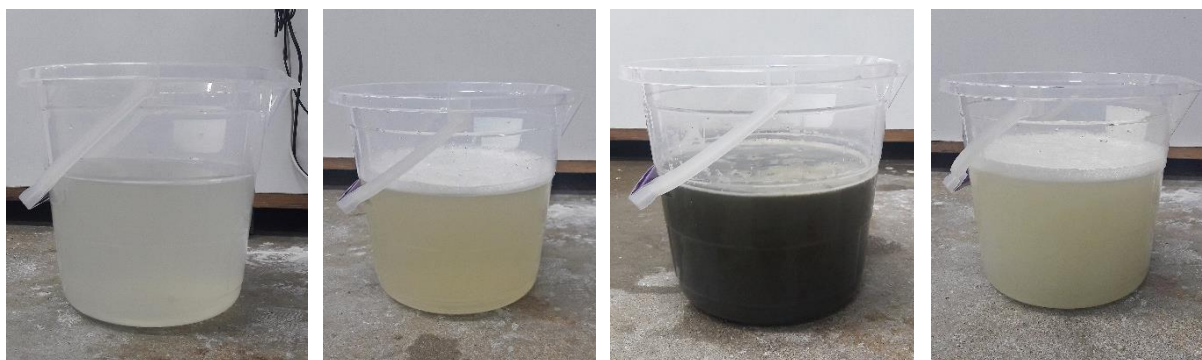
U trećoj skupini mjerenja (SS + Fe + Al) primijetio se također odličan učinak uklanjanja fosfora. Ulazne vrijednosti su varirale od 40 do 100 mg/l. Provedeno je 11 pokusa te je na kraju procesa u 9 od 11 uklonjeno preko 80% fosfora, a u njih pet i 100%.

Slika 18: Indikatorski listići za procjenu razine fosfata pri jačini struje 10A u navedenim inkrementima:

	PO_4^{3-} [mg/l]
➤ Ulaz	45
➤ Nakon SS elektrode (t = 5 minuta)	40
➤ Nakon Fe elektrode (t = 2,5 minute)	0
➤ Nakon Al elektrode (t = 2,5 minuta)	0



Izlazni efluent je nakon SS i Al obrade poprimio mutnu i sivkastu boju, dok nakon Fe smeđe-crnu te je otopina neprimjetnog mirisa.



- Otpadna voda prije pročišćavanja
- Otpadna voda nakon procesa SS elektrode
- Otpadna voda nakon procesa Fe elektrode
- Otpadna voda nakon procesa Al elektrode

Slika 19: Prikaz utjecaja različitih elektroda na boju otpadne vode nakon cjelovitog elektrokemijskog procesa

5.2. Utjecaj jakosti struje

U svrhu utvrđivanja utjecaja jakosti struje na pročišćavanje, ispitivanje je provedeno pomoću iste tri kombinacije elektroda (SS + Fe, SS + Al, SS + Fe + Al) pri različitim trajanjima, uz jakost struje:

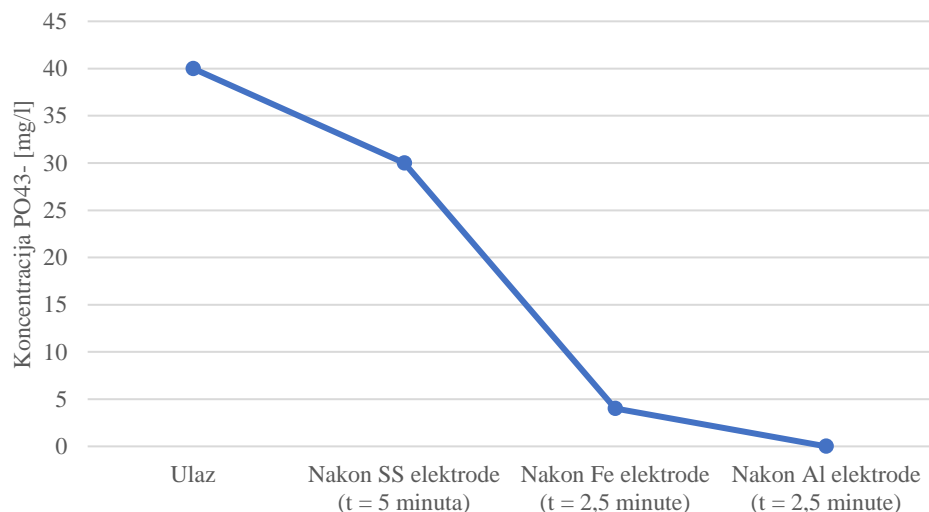
1. 5 A (10 pokusa)
2. 10 A (11 pokusa)
3. 20 A (2 pokusa)

Promatrajući samo utjecaj jačine struje, ne vidi se značajan utjecaj jer svi rezultati variraju oko početne vrijednosti. Učinkovitost 5A do 20A je brojčano približna, što znači da se postiže vrlo slična učinkovitost primjenjujući različitu jačinu struje. Kao što je opisano u poglavlju 2.4.3., jasno je da što je veća jačina struje, potreban je veći napon. Samim time, povećava se količina uložene energije te proporcionalno rastu operativni troškovi.

5.3. Utjecaj kontaktnog vremena

Iz prethodnih poglavlja se može zaključiti da se promatrajući pojedinačni utjecaj određenih parametara ne može dobiti kompletna slika najučinkovitije opcije. Iz tog razloga proveden je veći broj mjerenja kako bi se dobila što veća baza rezultata s ciljem pronalaska optimalne kombinacije. Uzimajući u obzir vrstu elektroda, različita kontaktna vremena (5, 10, 15, 20 i 30 min) i jačinu struje, utvrđeno je da primjenom SS elektrode ne dolazi do značajnog uklanjanja fosfora (u 14 od 19 pokusa, vrijednost uklonjenog fosfora ne prelazi 30%). Uspoređujući učinkovitosti uklanjanja fosfora koje je veće od 80 % u 10 od 12 provedenih pokusa, nakon djelovanja Fe elektrode (u procesu SS + Fe (6 pokusa)) i Al elektrode (u procesu SS + Al (6 pokusa)). Utvrđeno je da bez obzira na kontaktno vrijeme, bilo to 2,5 ili 10 minuta, učinkovitost uklanjanja je vrlo slična. Pri vremenu od 2,5 minute kontaktnog djelovanja Fe ili Al elektrode u 5 od 6 mjerenja, uklonjeno je preko 80% fosfora, jednako kao što je i u trajanju od 10 minuta.

Analizirajući kombinaciju SS + Fe + Al, pri jačini struje od 5 A bez obzira na trajanje (SS (5 i 10 minuta), Fe i Al (2,5 i 5 minuta)), u dva od četiri pokusa postotak uklanjanja je veći od 90%, a u ostala dva iznosi 60 i 67%. Mjerenja koja su se pokazala najzanimljivija u smislu najveće učinkovitosti uklanjanja fosfora, odnosno više od 80% u pet od pet provedenih pokusa su ona pri jakosti struje od 10A, u trajanju SS 5 i 10 minuta te Fe i Al, 2,5 i 5 minuta.



Grafikon 3: Učinkovitost uklanjanja koncentracije fosfora [mg/l] pri jačini struje 5A

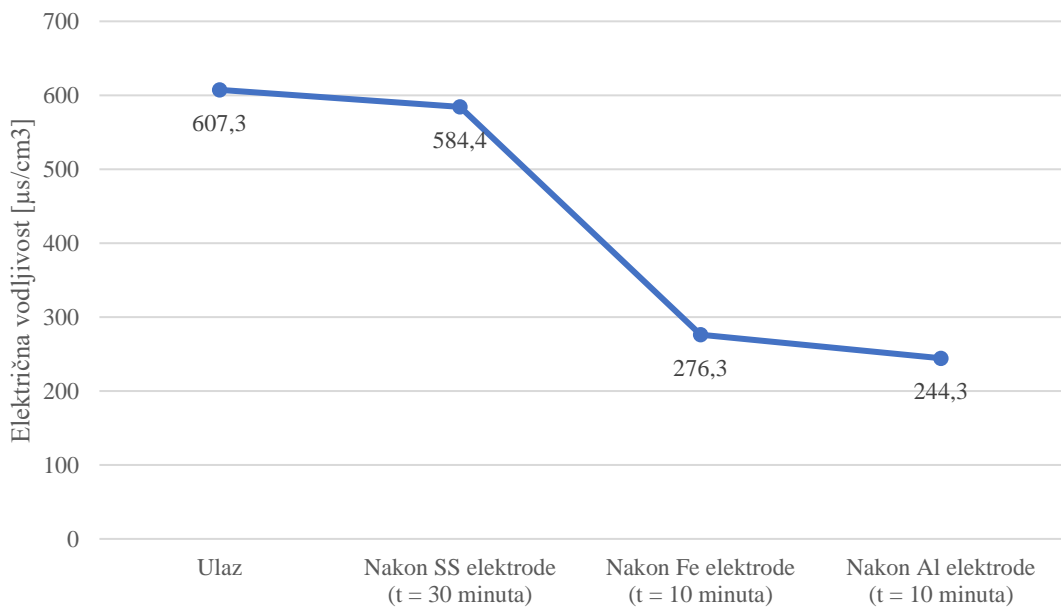
5.4. Operativni parametri

5.4.1. pH vrijednost

pH vrijednosti iznosile su $7,00 \pm 0,33$. Iz dobivenih rezultata ne može se odrediti ovisnost vrijednosti pri promjeni različitih parametara s obzirom na to da rezultati blago variraju oko početne vrijednosti.

5.4.2. Električna vodljivost

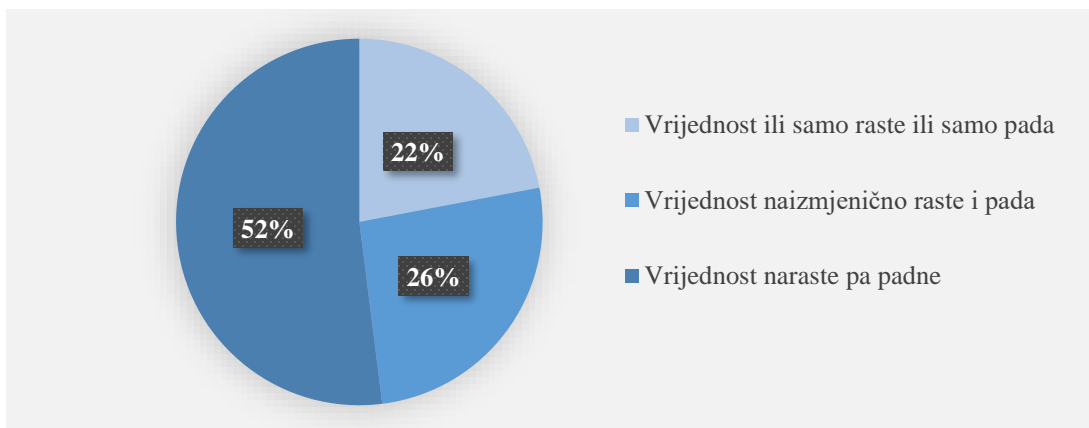
Električna vodljivost u 91% ispitivanja iznosi $(712,03 \pm 228,67) \mu\text{S}/\text{cm}$. Vrijednosti koje se ističu te je primjetno znatno smanjenje su vrijednosti pri jačini struje od 10A, u redosljedu djelovanja SS + Fe + Al elektroda, te kontaktnom trajanju u prvom mjerenju SS 20 minuta, Fe 2,5 minute i Al 2,5 minute, dok je u drugom samo izmijenjena duljina trajanja SS elektrode na 30 minuta (Grafikon 4). Može se zaključiti da duljina trajanja SS elektrode ima značajan utjecaj, što je trajanje duže, to je vrijednost provodljivosti niža.



Grafikon 4: Promjena električne vodljivosti tijekom procesa elektrokoagulacije

5.4.3. Otopljeni kisik

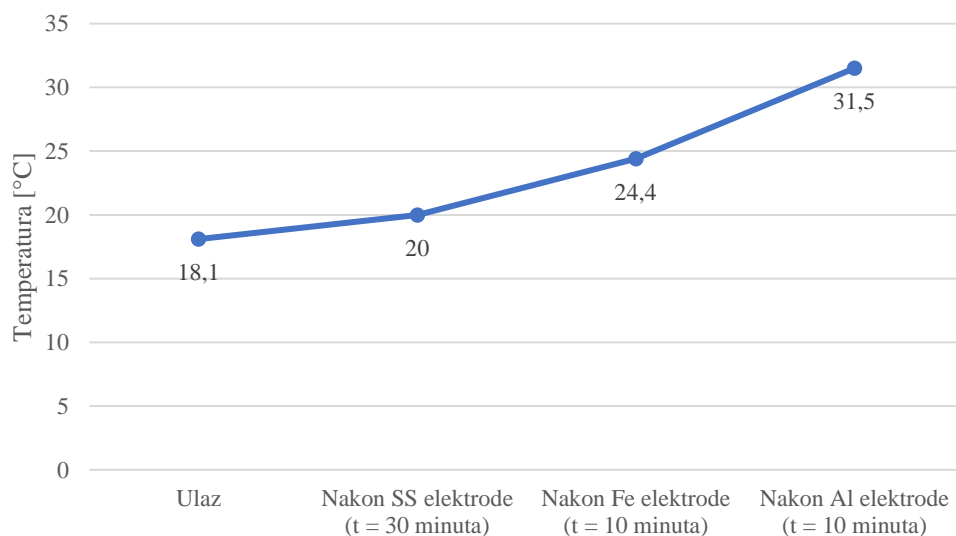
Mjerenja koncentracije otopljenog kisika (DO) iznose $(8,1 \pm 3,5)$ mg/l. Vrlo je teško naći uzročno-posljedičnu vezu između varijacija vrijednosti tijekom samog procesa. U 22% mjerenja vrijednost ili samo raste ili samo pada, u 52% vrijednost naraste pa padne, dok u 26% naizmjenično raste i pada (Grafikon 5). Međutim u 83% mjerenja, vrijednost DO blago naraste nakon djelovanja SS elektrode, što je razlog djelomičnog otapanja elektrode.



Grafikon 5: Varijacija vrijednosti otopljenog kisika (DO) tijekom procesa elektrokoagulacije

5.4.4. Temperatura

Temperatura analiziranih uzoraka otopine u 96% rezultata iznosi $(19,33 \pm 3,87)$ °C. Vrijednost pri kojoj dolazi do velikog porasta s početnih 18,1°C, do krajnjih 31,5°C je proces izveden pri jačini struje 10A, kombinaciji elektroda SS (kontaktnog trajanja 30 minuta) + Fe (kontaktnog trajanja 10 minuta) + Al (kontaktnog trajanja 10 minuta) (Grafikon 6). Razlog tome jest utjecaj aluminijeve anode, odnosno naglog povećanja učinkovitosti zbog ubrzanja destruktivne reakcije oksidne membrane na površini elektrode [67].



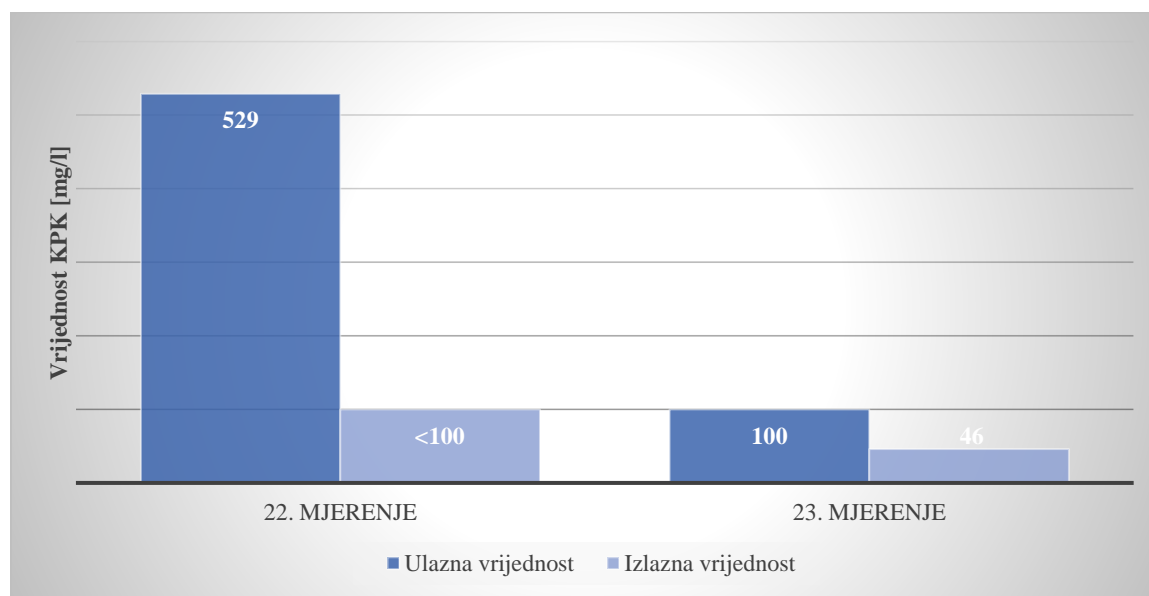
Grafikon 6: Promjena temperature tijekom procesa elektrokoagulacije pri jačini struje 10A

5.4.5. Kemijska potrošnja kisika

S ciljem određivanja učinkovitosti KPK, provedena su četiri pokusa pri jačini struje od 10A. U mjerenjima 20. i 21., kontaktno vrijeme kombinacije elektroda SS iznosi 5 i 10 minuta, dok za Fe 2,5 minute te za Al elektrodu isto 2,5 minute. Ulazne vrijednosti PO_4^{3-} iznose 95 mg/l. Ulazne vrijednosti KPK pri mjerenjima 20. i 21. iznose 26 i 29 mg/l, a izlazne >40, smatra se da su korišteni reagensi neispravni s obzirom na to da bi se vrijednosti KPK prema pretpostavkama trebale smanjiti nakon procesa elektrokoagulacije, a ne povećati [60]. Što je i dokazano u mjerenjima 22. i 23. (Slika 20, Grafikon 7), koji su također mjereni pri jačini struje od 10 A, kontaktnog vremena kombinacije elektroda SS 20 i 30 minuta, dok za Fe 10 minuta te za Al elektrodu isto 10 minuta. Ulazne vrijednosti PO_4^{3-} iznose 95 i 85 mg/l. Ulazne vrijednosti KPK iznose 529 i 100 mg/l, a izlazne <100 i 46 mg/l.



Slika 20: Prikaz reagensa za mjerenje KPK prije i nakon procesa elektrokoagulacije.



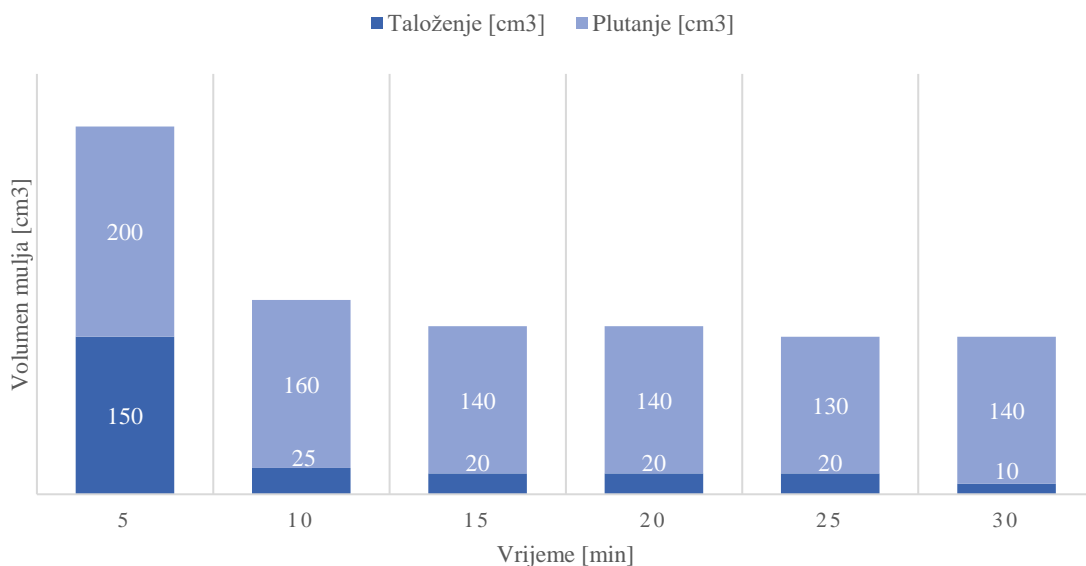
Grafikon 7: Prikaz učinkovitosti uklanjanja KPK procesom elektrokoagulacije.

5.4.6. Taloženje i flotacija

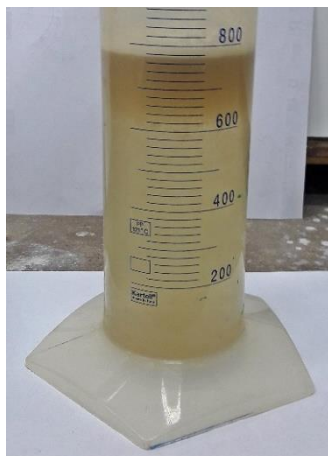
Za vrijeme elektrokoagulacije javljaju se tri uzastopne faze:

- formiranje koagulanata elektrolitičkom oksidacijom potrošne anode,
- destabilizacija zagađivača, suspenzija čestica i razbijanje emulzija,
- te grupiranje destabiliziranih faza kako bi se stvorila flokula.

Nakon primjene elektroda, pročišćena otopina je ostavljena 30 minuta u cilju agregacije čestica te mjerenja volumena njihovog taloženja ili volumena koji će isplivati na površinu. Bilježene su kumulativne vrijednosti u inkrementima od pet minuta. U tablici s prikazanim mjerenjima, gornja rubrika u pojedinačnom inkrementu definira volumen taloga koji je isplivao na površinu, a donja rubrika volumen taloga na dnu menzure. Paralelno su promatrane promjene 800 ml otopine u uspravnoj te koso (pod 45°) položenoj menzuri. Postavljanjem menzure pod kutom, nastojalo se ispitati učinkovitost određenog tipa taloženja s lamelama, koji se također koristi u svjetskoj praksi. Najbolji rezultati taloženja vidljivi su pri pokusu pod rednim brojem 14. (Slike 22 i 23 te Grafikoni 8 i 9) i 19. (Slike 24 i 25 te Grafikoni 10 i 11) u tablici. Jakost struje tokom elektrokoagulacije iznosila je 10 A, dok je djelovanje pojedinih elektroda trajalo: SS elektroda - 5 minuta, Fe - 2,5 minute te Al - 2,5 minute. Ulazne vrijednosti koncentracija su se razlikovale, odnosno u pokusu pod rednim brojem 14., količina fosfora je iznosila 95 mg/l s učinkovitošću uklanjanja od 94%, dok je u pokusu broj 19. količina bila jednaka 45 mg/l te učinkovitost uklanjanja 100%. Rezultati taloženja i isplivavanja su prikazani na Slici 21 i Grafikonu 8.



Grafikon 8: Prikaz taloženja i isplivavanja 14. pokusa u uspravno postavljenoj menzuri.

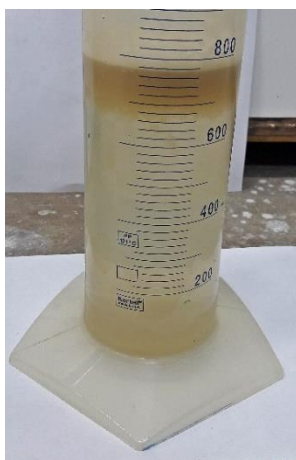


➤ Početno stanje

➤ Nakon 5 minuta

➤ Nakon 10 minuta

➤ Nakon 15 minuta

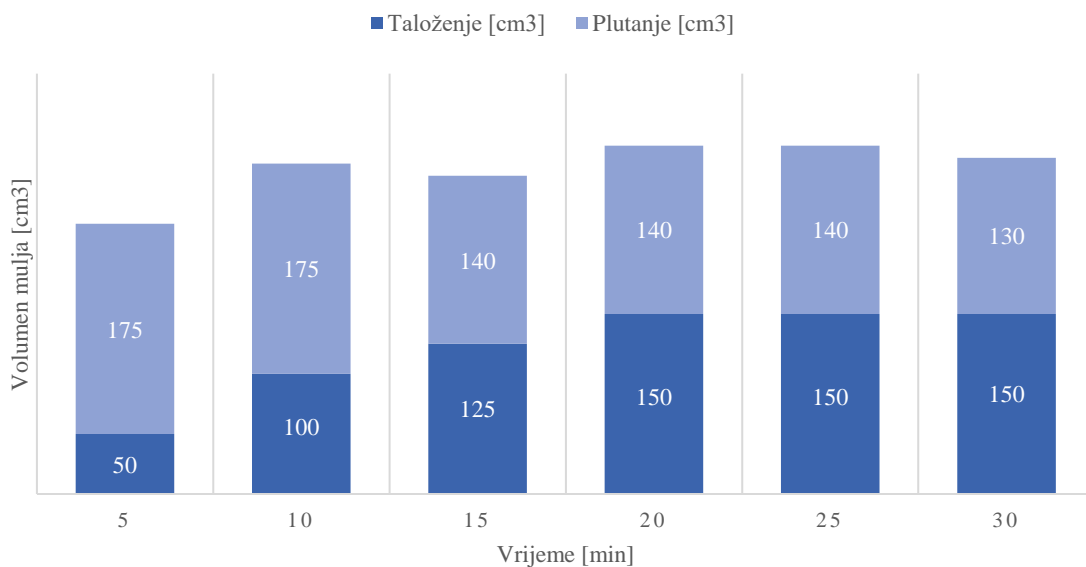


➤ Nakon 20 minuta

➤ Nakon 25 minuta

➤ Nakon 30 minuta

Slika 22: Prikaz taloženja i isplivavanja 14. pokusa u uspravno postavljenoj menzuri.



Grafikon 9: Prikaz taloženja i isplivavanja 14. pokusa u koso (pod 45°) postavljenoj menzuri.

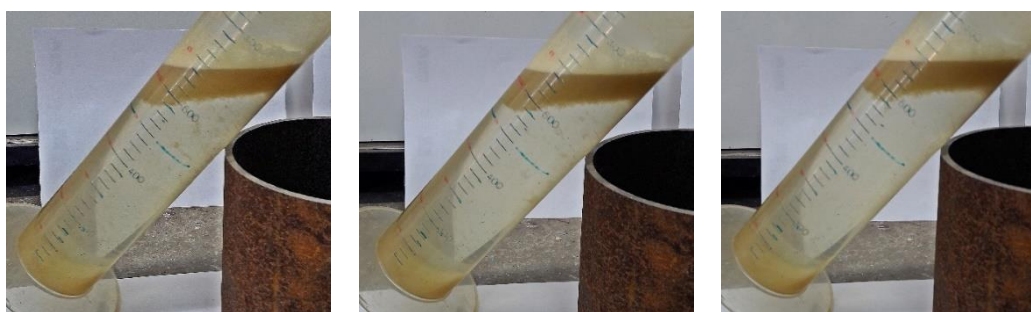


➤ Početno stanje

➤ Nakon 5 minuta

➤ Nakon 10 minuta

➤ Nakon 15 minuta

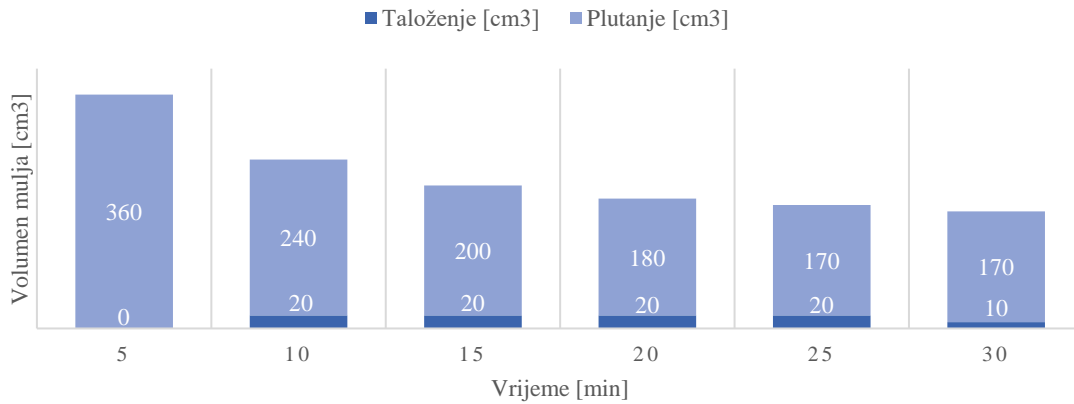


➤ Nakon 20 minuta

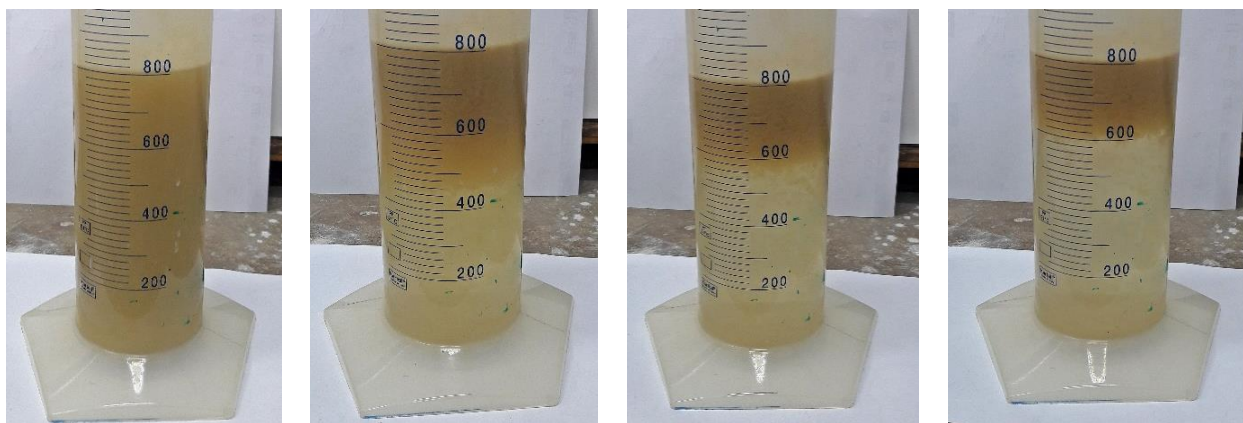
➤ Nakon 25 minuta

➤ Nakon 30 minuta

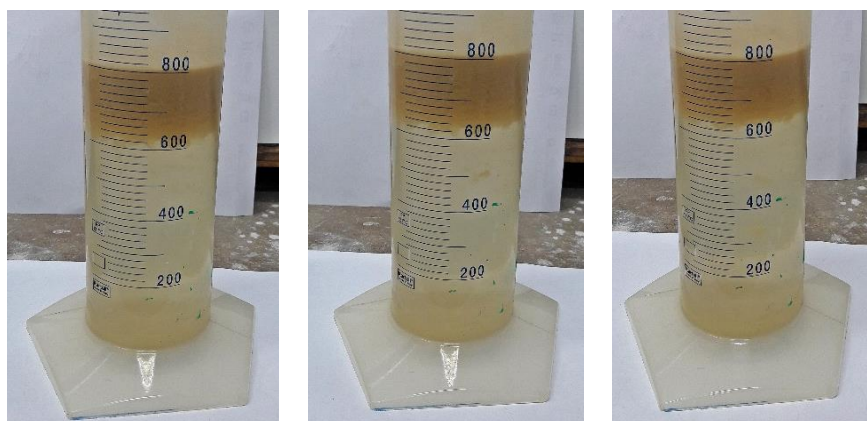
Slika 23: Prikaz taloženja i isplivavanja 14. pokusa u koso (pod 45°) postavljenoj menzuri.



Grafikon 10: Prikaz taloženja i isplivavanja 19. pokusa u uspravno postavljenoj menzuri.

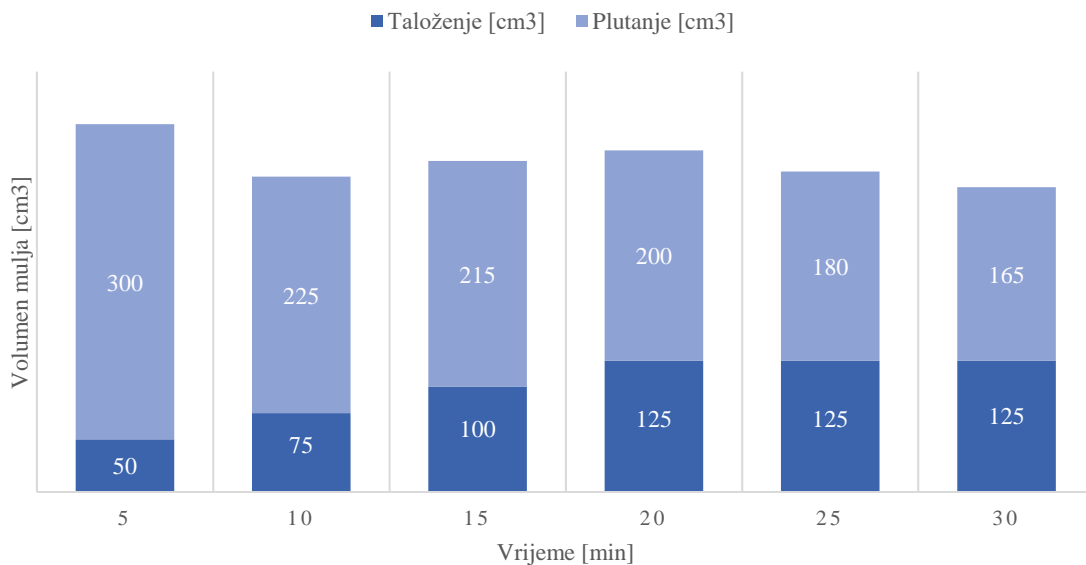


- Početno stanje
- Nakon 5 minuta
- Nakon 10 minuta
- Nakon 15 minuta



- Nakon 20 minuta
- Nakon 25 minuta
- Nakon 30 minuta

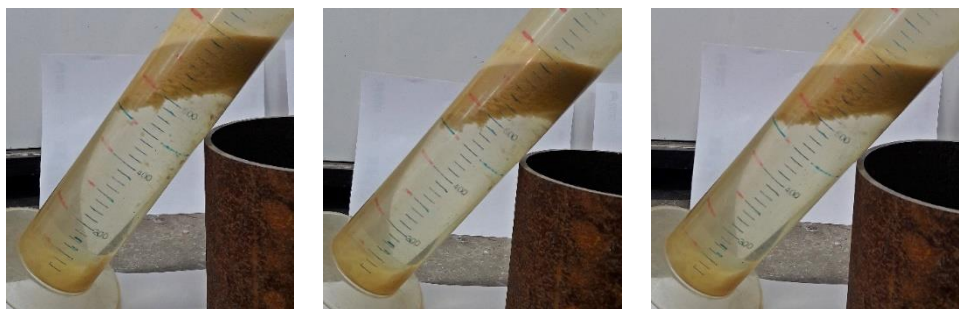
Slika 24: Prikaz taloženja i isplivavanja 19. pokusa u uspravno postavljenoj menzuri.



Grafikon 11: Prikaz taloženja i isplivavanja 19. pokusa u koso (pod 45°) postavljenoj menzuri.



- Početno stanje
- Nakon 5 minuta
- Nakon 10 minuta
- Nakon 15 minuta



- Nakon 20 minuta
- Nakon 25 minuta
- Nakon 30 minuta

Slika 25: Prikaz taloženja i isplivavanja 19. pokusa u koso (pod 45°) postavljenoj menzuri.

6. Zaključak

U ovom radu predstavljani su rezultati laboratorijskog istraživanja, koje je provedeno u obliku ispitivanja učinkovitosti hibridnog elektrokemijskog procesa u pročišćavanju vode od pranja ruku. Predmet ispitivanja bio je elektrokemijski tehnološki slijed s elektrodama od nehrđajućeg čelika te sa željeznim i aluminijskim elektrodama. Razina učinkovitosti uklanjanja onečišćenja iz otpadne vode ispitana je u laboratorijskim uvjetima gdje je izvršena optimizacija različitih parametara. Napravljena su ukupno 23 pokusna ispitivanja te je promatran utjecaj različitih ulaznih postavki i tehnoloških parametara na djelovanje cjelokupnog procesa i njegovu učinkovitost. Pritom su promatrane vrijednosti koncentracija NH_4^+ , PO_4^{3-} , H_2O_2 , CrO_4^{2-} i operativnih parametara (pH vrijednost otopine, električna vodljivost, otopljeni kisik, temperatura, kemijska potrošnja kisika, taloženje i flotacija). Provedena je analiza rezultata s ciljem pronalaska optimalnog tehnološkog slijeda, u ovisnosti o vrsti elektroda, jakosti struje te kontaktnog vremena, ali i koncentraciji ulaznih opterećenja, te vremena i načina taloženja.

Rezultati istraživanja potvrđuju 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.

Utvrđeno je da se uz primjenu razmatranog elektrokemijskog procesa ostvaruje značajno uklanjanje fosfora, neovisno o visini ulaznih koncentracija. Vrijednosti amonijaka i peroksida iznosile su 0 mg/l, dok je krom varirao od 0 do 8 mg/l. Vrijednost pH, otopljenog kisika, električne vodljivosti i temperature se nisu značajno mijenjale tijekom djelovanja procesa, no kemijska potrošnja kisika se smanjila i do tri puta nakon djelovanja elektrokemijskog procesa.

Primjenom različitih vrsta elektroda, određenog kontaktnog vremena i jakosti struje, kao optimalno rješenje se pokazalo djelovanje kombinacija elektroda od nehrđajućeg čelika (5 minuta), željeza (2,5 minute) i aluminijska (2,5 minute) pri jakosti struje od 10A. Učinkovitost uklanjanja fosfora iznosila je preko 94% pri koncentracijama 45 mg/l i 90 mg/l te su također kod tih pokusa ustanovljene najveće količine istaloženog mulja nakon trajanja taloženja od 30 minuta. Ono što je zanimljivo da se povećanjem jakosti struje ne dobiva veća učinkovitost pročišćavanja razmatranih parametara, već su rezultati gotovo približni kao i kod korištenja nižih struja. Taj podatak je izuzetno bitan jer se hibridnim elektrokemijskim procesom ne postiže samo izvrsna učinkovitost te mogućnost ponovne uporabe otpadne vode, već i mogućnost pročišćavanja otpadnih voda sa znatno nižim operativnim troškovima. Sama elektrokemijska tehnologija se u konkretnom slučaju pokazala kao vrlo jednostavan, prilagodljiv i učinkovit proces pri uklanjanju pojedinih onečišćujućih tvari u otpadnim vodama.

7. Popis literature

- [1] UK Department for Environment, Food & Rural Affairs (Defra), Sustainable consumption and production: Domestic water consumption, 2011. Available from <http://www.defra.gov.uk/sustainable/government/progress/national/16.htm> (accessed 20 January 2012).
- [2] UK Freewater, Commercial Grey water Recycling Issues, 2010. Available from <http://www.freewateruk.co.uk/greywater-I.html> (accessed 18 January 2012).
- [3] UN Works, Water for Life. Available from <http://www.un.org/works/water/wfl.html> (accessed 22 February 2012).
- [4] Mohammad Zain Khan , Yei Lin Sim , Yang Jian Lin & Ka Man Lai (2013) Testing biological effects of handwashing grey water for reuse in irrigation on an urban farm: a case study, *Environmental Technology*, 34:4, 545-551
- [5] Vojka Gardić, Primena elektrohemijskih metoda za prečišćavanje otpadnih voda. Deo I. Elektrodepozicija i elektrokoagulacija
- [6] Dina T. Moussa, Muftah H. El-Naas, Mustafa Nasser, Mohammed J. Al-Marri, A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges
- [7] Višnja Oreščanin, Obrada otpadnih voda iz proizvodnje tiskanih pločica pomoću crvenog mulja i ozona
- [8] B. Jefferson, A. Palmer, P. Jeffrey, R. Stuetz and S. Judd, Grey water characterisation and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse
- [9] Ahmed Samir Naje, Saad A. Abbas, Electrocoagulation Technology in Wastewater Treatment: A Review of Methods and Applications
- [10] Okun, D.A. (1997). Distributing reclaimed water through dual systems. *American Water Works Association Journal*, 89(11), 153–160.
- [11] Santala, E., Uotila, J., Zaitsev, G., Alasiurua, R., Tikka, R. and Tnegvall, J. (1998). Microbiological greywater treatment and recycling in an apartment building. IN: AWT98 – Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse: Milan, 14–16 September 1998, 319–324
- [12] K. Kasak, K. Karabelnik, M. Kõiv, P. D. Jenssen & Ü. Mander, Phosphorus removal from greywater in an experimental hybrid compact filter system
- [13] Christopher Ziemba, Odile Larivé, Eva Reynaert, Eberhard Morgenroth, Chemical composition, nutrient-balancing and biological treatment of hand washing greywater
- [14] Friedler, E., 2004. Quality of individual domestic greywater streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities. *Environ. Technol.* 25 (9), 997e1008.

- [15] Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38(1): 11–41.
- [16] Holt PK, Barton GW & Mitchell CA (2005) The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* 59(3): 355–367.
- [17] Koren JPF & Syversen U (1995) State-of-the-art electroflocculation. *Filtration & Separation* 32(2): 153–146.
- [18] Weintraub MH, Gealer RL, Golovoy A, Dzieciuch MA & Durham H (1983) Development of electrolytic treatment of oily wastewater. *Environmental Progress* 2(1): 32–37.
- [19] Mollah MYA, Schennach R, Parga JR & Cocke DL (2001) Electrocoagulation (EC) —science and applications. *Journal of Hazardous Materials* 84(1): 29–41.
- [20] Sillanpää M (2014) *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*. Oxford, Butterworth-Heinemann 83, 84-85.
- [21] Chen X, Chen G & Yue PL (2000) Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 19(1–2): 65–76.
- [22] Kumar PR, Chaudhari S, Khilar KC & Mahajan SP (2004) Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55(9): 1245–1252.
- [23] Vasudevan S, Lakshmi J & Sozhan G (2009a) Studies on the removal of iron from drinking water by electrocoagulation – A clean process. *Clean - Soil, Air, Water* 37(1): 45–51.
- [24] Vasudevan S, Sheela SM, Lakshmi J & Sozhan G (2010) Optimization of the process parameters for the removal of boron from drinking water by electrocoagulation – A clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85(7): 926–933.
- [25] Emamjomeh MM & Sivakumar M (2009) Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management* 90(5): 1663–1679.
- [26] Jiang J, Graham N, André C, Kelsall GH & Brandon N (2002) Laboratory study of electrocoagulation–flotation for water treatment. *Water Research* 36(16): 4064–4078.
- [27] Khandegar V & Saroha AK (2013) Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *Journal of Environmental Management* 128(0): 949–963.
- [28] Brillas E, Sirés I & Oturan MA (2009) Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews* 109(12): 6570–6631.
- [29] Chang J, Ellis AV, Yan C & Tung C (2009) The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA–copper wastewater reclamation by electro-deposition and ultrasound. *Separation and Purification Technology* 68(2): 216–221.

- [30] Sadrzadeh M, Razmi A & Mohammadi T (2007) Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis. *Separation and Purification Technology* 54(2): 147–156.
- [31] Yang GCC & Li C (2007) Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes. *Separation and Purification Technology* 58(1): 159–165.
- [32] 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.
- [33] 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* 114(1–3): 199–210.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Rebhun M & Lurie M (1993) Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Water Science and Technology* 27(11): 1–20.
- [38] Gao B, Chu Y, Yue Q, Wang B & Wang S (2005) Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al₁₃ content. *Journal of Environmental Management* 76(2): 143–147.
- [39] Sarpola A (2007) The hydrolysis of aluminum, a mass spectrometric study. D.Sc. (Tech.) thesis. Oulu, University of Oulu, Faculty of Technology, 56
- [40] Akbal F & Camcı S (2010) Comparison of Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Heavy Metal Removal. *Chemical Engineering & Technology* 33(10): 1655–1664.
- [41] Kobya M, Can OT & Bayramoglu M (2003) Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 100(1–3): 163–178.
- [42] AWWA (1999) *Water Quality & Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. New York, McGraw-Hill.
- [43] Eckenfelder WW, Ford DL & Engle AJ (2009) *Industrial Water Quality*. New York, McGraw-Hill.

- [44] 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.
- [45] Lakshmanan, D., Clifford, D.A., Samanta, G., 2009. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.* 43 (10), 3853e3859.
- [46] Linares-Hernandez, 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.
- [47] Cárdenas, P., Jiménez, C., Martínez, F., Sáez, C., Rodrigo, M.A., 2007. Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (19), 6189e6195.
- [48] Xu, X., Zhu, X., 2004. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere* 56 (10), 889e894.
- [49] Vasudevan S, Lakshmi J & Sozhan G (2011) Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Journal of Hazardous Materials* 192(1): 26–34.
- [50] 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).
- [51] 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.
- [52] Eyvaz M, Kirlaroglu M, Aktas TS & Yuksel E (2009) The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 153(1–3): 16–22.
- [53] Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Avila-Córdoba, L., Pavón-Silva, T., Bilyeu, B., 2006. Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (1), 34e38.
- [54] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, and N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006), pp. 116–122.
- [55] Y. S., Yıldız, A.S. Kopalal, and B. Keskinler, Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chem. Eng. J.* 138 (2008), pp. 63–72.

- [56] Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A., Mahvi, A.H., 2015. Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation processes: a systematic review. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 13 (1), 1e16.
- [57] J.Th.G. Overbeek, Recent developments in the understanding of colloid stability, *J. Colloid. Interface Sci.* 58 (1977), pp. 408–422.
- [58] I. Kabdaşlı , I. Arslan-Alaton , T. Ölmez-Hancı & O. Tünay (2012): Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environmental Technology Reviews*, 1:1, 2-45
- [59] Malakootian, M., Mansoorian, H.J., Moosazadeh, M., 2010. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination* 255 (1e3), 67e71.
- [60] Perez, L. S., Rodriguez, O. M., Reyna, S., Sanchez-Salas, J. L., Lozada, J. D., Quiroz, M. A. and Bandala, E. R. Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes, *Phys. Chem. Earth, (Parts A/B/C)*.
- [61] Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H., Jafari, A.J., 2014. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 135, 165e175.
- [62] Kobya, M., Gengec, E., Demirbas, E., 2016. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 101, 87e100.
- [63] Gatsios, E., Hahladakis, J.N., Gidaracos, E., 2015. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. *J. Environ. Manag.* 154, 117e127.
- [64] Khaled, B., Wided, B., B_echir, H., Elimame, E., Mouna, L. and Zied, T. Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater, *Arab. J. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>
- [65] Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lopicque, F., Leclerc, J.P., 2014. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 123, 124e129.
- [66] Bayar, S., Yıldız, Y.S. , Yılmaz, A.E., _Irdemez, S, ., 2011. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. *Desalination* 280 (1e3), 103e107.
- [67] Huijuan Liu, Xu Zhao, and Jiuhui Qu, *Electrocoagulation in Water Treatment*
- [68] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer Science + Business Media, LLC, 2010.

- [69] Y. Gendel, O. Lahav, A new approach to increasing the efficiency of low-pH electrocoagulation applications, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 596–601.
- [70] WHO's drinking water standards 1993.
- [71] W.L. Chou, Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 842–850.
- [72] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchell, A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 211 (2002) 233–248.
- [73] T. Harif, A. Adin, Size and structure evolution of kaoline Al(OH)₃ flocs in the electroflocculation process: a study using static light scattering, *Water Res.* 45 (2011) 6195–6206.
- [74] T. Harif, A. Adin, Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension, *Water Res.* 41 (2007) 2951–2961.
- [75] El-Naas, M.H., Alhajja, M.A., Al-Zuhair, S., 2014. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (1), 56e62.
- [76] D. Ghosh, H. Solanki, M.K. Purkait, Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 135–143.
- [77] O. Larue, E. Vorobiev, C. Vub, B. Durand, Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 177–192.
- [78] O.T. Can, M. Bayramoglu, M. Kobya, Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3391–3396.
- [79] Terrazas, E., Vázquez, A., Briones, R., Lázaro, I., Rodríguez, I., 2010. EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: aspects that affect energy consumption. *J. Hazard. Mater.* 181 (1e3), 809e816.
- [80] Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., 2008. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *J. Environ. Manag.* 87 (3), 420e428.
- [81] Abdelwahab, O., Amin, N.K., El-Ashtouky, E.S.Z., 2009. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *J. Hazard. Mater.* 163 (2e3), 711e716.
- [82] Kobya, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydinler, C., Demirbas, E., 2006. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 190 (1e3), 201e211.

8. Sažetak

U radu je analizirana učinkovitost hibridnog elektrokemijskog procesa prilikom pročišćavanja otpadne vode dobivene od pranja ruku. U svrhu optimizacije procesa u radu je ispitan utjecaj vrste elektroda (nehrđajući čelik, željezo, aluminij), kontaktnog vremena (5-30 minuta) te jakosti struje (5 - 60 A) na stupanj uklanjanja različitih parametara. Promatrane vrijednosti su koncentracija NH_4^+ , PO_4^{3-} , H_2O_2 , CrO_4^{2-} te operativni parametri (pH vrijednost otopine, električna vodljivost, otopljeni kisik, temperatura, kemijska potrošnja kisika, taloženje i flotacija). Rezultati provedenog istraživanja pokazali su da je efikasnost procesa najviše izražena kod uklanjanja fosfora bez obzira na visinu ulazne vrijednosti koncentracije. Nadalje su ispitivane ovisnosti operativnih parametara te se utvrdila učinkovitost uklanjanja kemijske potrošnje kisika, dok se vrijednosti pH otopine, električne vodljivosti, otopljenog kisika i temperature nisu znatno promijenile. Rezultati istraživanja ukazuju na izuzetnu učinkovitost taloženja mulja koji se generira pri elektrokemijskim procesima, uz znatno niže vrijeme taloženja (30 minuta), u odnosu na konvencionalna tehnološka rješenja (60-90 minuta), što uz primjenu elektrokemijskih procesa rezultira dodatnim investicijskim i operativnim uštedama.

Ključne riječi: *sive otpadne vode, pranje ruku, elektrokemija, napredni oksidacijski procesi, elektrokoagulacija, fosfor*

8. Summary

Hybrid electrochemical process is an effective approach for the treatment of different types of wastewater and has received considerable attention in recent years due its high efficiency in dealing with numerous pollutants. In this study, effects of initial phosphate concentration and current density on phosphate removal by electrocoagulation using aluminum, iron and stainless steel electrodes were investigated and effects of these parameters on system parameters were analyzed. In the experiments using a combination of all three electrodes, was shown the best efficiency of 100% was obtained for initial phosphate concentrations. Furthermore, in the experiments were analysed and other parameters: pH range, dissolved oxygen, conductivity, temperature, precipitation and COD. The results of the research indicate the excellent efficiency of sedimentation of sludge that is generated by electrochemical processes, with a significantly lower sedimentation time (30 minutes) comparing to conventional technologies (60-90 minutes), which results in additional investment and operational savings through the use of electrochemical processes.

Keywords: *grey wastewater, hand washing, electrochemistry, advanced oxidation processes, electrocoagulation, phosphorus*