

Analiza učinkovitosti obrade komunalne otpadne vode primjenom integrirane elektrokoagulacije i prirodnog zeolita

Pavlinović, Anica

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:520954>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-16**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ANALIZA UČINKOVITOSTI OBRADNE KOMUNALNE OTPADNE
VODE PRIMJENOM INTEGRIRANE ELEKTROKOAGULACIJE I
PRIRODNOG ZEOLITA**

DIPLOMSKI RAD

ANICA PAVLINOVIĆ

Matični broj: 309

Split, listopad 2022.

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

ANALIZA UČINKOVITOSTI OBRADNE KOMUNALNE OTPADNE
VODE PRIMJENOM INTEGRIRANE ELEKTROKOAGULACIJE I
PRIRODNOG ZEOLITA

DIPLOMSKI RAD

ANICA PAVLINOVIĆ

Matični broj: 309

Split, listopad 2022.

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

**ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF MUNICIPAL
WASTEWATER TREATMENT USING INTEGRATED
ELECTROCOAGULATION AND NATURAL ZEOLITE**

MASTER THESIS

ANICA PAVLINOVIĆ

Parent number: 309

Split, October 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Sveučilišni diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

Mentor: Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

ANALIZA UČINKOVITOSTI OBRADNE KOMUNALNE OTPADNE VODE PRIMJENOM INTEGRIRANE ELEKTROKOAGULACIJE I PRIRODNOG ZEOLITA

Anica Pavlinović, matični broj: 309

Sažetak: Kako bi se očuvala kakvoća vodnog ekosustava, komunalne otpadne vode moraju zadovoljiti postavljene standarde o kakvoći otpadnih voda prije ispuštanja u prirodni prijemnik. S obzirom da komunalne otpadne vode uobičajeno uz sanitarne sadrže još i industrijske otpadne vode, u ovom radu primjenjen je proces elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu (EKZ) kako bi se ispitala učinkovitost njene obrade. Eksperimenti su provedeni u šaržnom reaktoru s aluminijskim elektrodama. Ispitan je utjecaj početne pH vrijednosti, dodatak prirodnog zeolita i dodatak elektrolita NaCl na učinkovitost integriranog procesa. Parametri analizirani tijekom provedbe eksperimenta su: pH, električna provodnost, temperatura, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni dušik po Kjeldahlu i test taloženja. Rezultati pokazuju da početna vrijednost pH uzorka, dodatak zeolita, kao i dodatak NaCl elektrolita imaju značajan utjecaj na smanjenje mutnoće, smanjenje ukupnog dušika po Kjeldahlu te na brzinu taloženja. Utjecaj na smanjenje KPK i električne provodnosti je manje izražen. Temeljem podataka o utrošku mase elektroda te napona i struje u procesu elektrokoagulacije, izračunati su operativni troškovi za sve eksperimentalne uvjete.

Ključne riječi: komunalna otpadna voda, elektrokoagulacija, zeolit, operativni troškovi

Rad sadrži: 59 stranica, 32 slike, 16 tablica, 26 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić - predsjednica
2. Prof. dr. sc. Marina Trgo - član
3. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - član, mentor

Datum obrane: 26. listopada 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate study of Chemical Technology: Environmental protection

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session 25 (March 18th, 2022.)

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

ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT USING INTEGRATED ELECTROCOAGULATION AND NATURAL ZEOLITE

Anica Pavlinović, parent number: 309

Abstract: In order to preserve the quality of the water ecosystem, municipal wastewater must meet the set standards for the quality of waste water before being discharged into a natural recipient. Given that municipal wastewater usually contains industrial waste water in addition to sanitary water, in this work the process of electrocoagulation and treatment on natural zeolite (ECZ) was applied in order to test the efficiency of its treatment. The experiments were carried out in a batch reactor with aluminium electrodes. The influence of the initial pH value, the addition of natural zeolite and the addition of NaCl electrolyte on the efficiency of the integrated process was examined. The parameters analysed during the experiment are: pH, electrical conductivity, temperature, turbidity, chemical oxygen consumption (COD) and total Kjeldahl. The results show that the initial pH value of the sample, the addition of zeolite, as well as the addition of NaCl electrolyte have a significant impact on the reduction of turbidity, the reduction of total Kjeldahl and the rate of deposition. The impact on the reduction of COD and electrical conductivity is less pronounced. Operating costs for all experimental conditions were calculated on the basis of data on consumption of electrode mass, voltage and current.

Keywords: municipal wastewater, electrocoagulation, zeolite, operating costs

Thesis contains: 59 pages, 32 figures, 16 tables, 26 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Senka Gudić, full prof. - Chair person
2. Ph. D. Marina Trgo, full prof. - Member
3. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, full prof. - Member, supervisor

Defence date: October 26th, 2022.

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

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

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

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović na uloženom trudu pri osmišljavanju, izradi i pisanju ovog diplomskog rada.

Hvala prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.

Hvala profesorima KTF-a na prenesenim znanjima i lijepim iskustvima.

Veliko hvala i mojim kolegicama i kolegama koji su ovo studiranje učinili još bogatijim.

Najveća hvala mojoj obitelji koja me svojom podrškom pratila kroz cijelo ovo putovanje.

Anica

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Prikupiti uzorak i provesti analizu početnog uzorka komunalne otpadne vode sa CUPOV Stupe.
2. Provesti proces elektrokoagulacije pri različitim pH vrijednostima, bez i s dodatkom zeolita i elektrolita.
3. Odrediti učinkovitost procesa elektrokoagulacije preko analize procesnih parametara te analize operativnih troškova.
4. Na temelju dobivenih rezultata procijeniti potencijal navedenog procesa u obradi komunalnih otpadnih voda.

SAŽETAK

Kako bi se očuvala kakvoća vodnog ekosustava, komunalne otpadne vode moraju zadovoljiti postavljene standarde o kakvoći otpadnih voda prije ispuštanja u prirodni prijemnik. S obzirom da komunalne otpadne vode uobičajeno uz sanitarne sadrže još i industrijske otpadne vode, u ovom radu primjenjen je proces elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu (EKZ) kako bi se ispitala učinkovitost njene obrade. Eksperimenti su provedeni u šaržnom reaktoru s aluminijskim elektrodama. Ispitan je utjecaj početne pH vrijednosti, dodatak prirodnog zeolita i dodatak elektrolita NaCl na učinkovitost integriranog procesa. Parametri analizirani tijekom provedbe eksperimenta su: pH, električna provodnost, temperatura, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni dušik po Kjeldahlu i test taloženja. Rezultati prikupljeni iz provedenih eksperimenata pokazuju da početna vrijednost pH uzorka, dodatak zeolita, kao i dodatak NaCl elektrolita imaju značajan utjecaj na smanjenje mutnoće, smanjenje ukupnog dušika po Kjeldahlu te na brzinu taloženja. Utjecaj na smanjenje KPK i električne provodnosti je manje izražen. Temeljem podataka o utrošku mase elektroda te napona i struje u procesu elektrokoagulacije, izračunati su operativni troškovi za sve eksperimentalne uvjete.

SUMMARY

In order to preserve the quality of the water ecosystem, municipal wastewater must meet the set standards for the quality of waste water before being discharged into a natural recipient. Given that municipal wastewater usually contains industrial waste water in addition to sanitary water, in this work the process of electrocoagulation and treatment on natural zeolite (ECZ) was applied in order to test the efficiency of its treatment. The experiments were carried out in a batch reactor with aluminium electrodes. The influence of the initial pH value, the addition of natural zeolite and the addition of NaCl electrolyte on the efficiency of the integrated process was examined. The parameters analysed during the experiment are: pH, electrical conductivity, temperature, turbidity, chemical oxygen consumption (COD) and total Kjeldahl. The results show that the initial pH value of the sample, the addition of zeolite, as well as the addition of NaCl electrolyte have a significant impact on the reduction of turbidity, the reduction of total Kjeldahl and the rate of deposition. The impact on the reduction of COD and electrical conductivity is less pronounced. Operating costs for all experimental conditions were calculated on the basis of data on consumption of electrode mass, voltage and current.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. KOMUNALNE OTPADNE VODE	4
1.2. PROJEKT EKO-KAŠTELANSKI ZALJEV	6
1.2.1. Kanalizacijski sustavi	8
1.3. UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA STUPE	10
1.4. METODE OBRADE KOMUNALNIH VODA	11
1.4.1. Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda	11
1.4.2. Biološki procesi pročišćavanja otpadnih voda	12
1.4.3. Kemijski i fizikalno - kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda	13
1.5. INTEGRIRANI PROCESI	14
1.5.1. Elektrokoagulacija	17
1.5.2. Zeoliti	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
2.1. ANALIZA KOMUNALNE OTPADNE VODE	24
2.2. OBRADA KOMUNALNE OTPADNE VODE INTEGRIRANIM PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE I OBRADE NA PRIRODNOM ZEOLITU	24
2.2.1. Određivanje pH vrijednosti	26
2.2.2. Određivanje električne provodnosti	26
2.2.3. Određivanje mutnoće	27
2.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)	28
2.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK)	29
2.2.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu	31
2.2.7. Određivanje testa taloženja i mase taloga	33
2.2.8. Određivanje mase elektroda	33
3. REZULTATI I RASPRAVA	34

3.1. REZULTATI PARAMETARA PRAĆENIH PRIJE, TIJEKOM I NAKON INTEGRIRANOG PROCESA	35
3.2. ANALIZA REZULTATA PARAMETARA PRAĆENIH PRIJE, TIJEKOM I NAKON INTEGRIRANOG PROCESA	41
3.3. ANALIZA UČINKOVITOSTI INTEGRIRANOG PROCESA	46
3.4. ANALIZA OPERATIVNIH TROŠKOVA	51
4. ZAKLJUČAK	54
5. LITERATURA	56

UVOD

Zaštita voda i mora od zagađivanja u Hrvatskoj regulirana je zakonima koje je usvojio Sabor Republike Hrvatske, a koji su u skladu sa Zakonom i smjernicama Europske unije kao i smjernicama Mediteranskog akcijskog plana. Prioriteti i dugoročni planovi u provedbi zakona se definiraju sukladno financijskim mogućnostima lokalnih zajednica i države, a jedan od glavnih problema pri rješavanju zagađenja voda je nizak postotak izgrađenosti kanalizacijskih sustava na obalnom području Republike Hrvatske. Kako se tijekom izgradnje vodoopskrbnog sustava na obalnim područjima nije paralelno započelo i sa izgradnjom kanalizacijskih sustava, količina otpadnih voda se udeseterostručila. Tako teret zagađenja otpadnih voda koje se ulijevaju u Jadransko more od stanovnika, turizma i industrije iznosi približno 2.200.000 ekvivalenta stanovnika (ES). Upravo najveću koncentraciju zagađenja zbog velikog broja obalnih izljeva otpadnih voda vidljiva je na području Kaštelanskog zaljeva.¹

Nekontrolirana izgradnja na ovom području, kao i hiperindustrializacija su doveli do devastacije malog, kapacitetom ograničenog prostora zaljeva. Prema izračunima planirani broj ES za područje kanalizacijskog sustava Kaštela-Trogir do 2025. godine iznosio bi 155.800 ES, a obuhvaća stanovništvo, turizam i industriju.² Centar za regionalne aktivnosti je proveo istraživanja na temelju kojih je utvrđeno da se otpadne vode s područja Splita, Solina, Kaštela i Trogira, uz prethodno mehaničko čišćenje, primjenom dugih podmorskih ispusta, mogu ispuštati u Brački i Splitski kanal zbog male opasnosti od eutrofikacije. Međutim, kako bi se zadovoljili sve stroži zahtjevi zaštite voda, preporučuje se povećanje stupnja obrade otpadnih voda.³ Primjenom naprednih procesa pročišćavanja, koji obuhvaćaju kemijske, fizikalne i biološke procese, postižu se visoki stupnjevi pročišćavanja prije ispuštanja u prijemnik. Kako bi se takvi procesi unaprijedili, ali i kako bi se pronašle ekonomski isplativije metode sve je češća primjena hibridnih procesa koji kombiniraju dva ili više pojedinačnih procesa u obradi otpadnih voda. Primjer takvih procesa su elektrokemijski procesi koji se, uz minimum dodanih kemikalija i primjenu električne energije te niže operativne troškove od ostalih metoda, koriste za obradu različitih otpadnih voda. Elektrokemijski procesi obuhvaćaju elektrodpoziciju, elektroflotaciju, elektrokemijsku oksidaciju, elektrokemijsku redukciju i elektrokoagulaciju.⁴ U ovom radu ispitana je učinkovitost elektrokemijskih procesa u obliku integriranog procesa koji kombinira elektrokoagulaciju i prirodni zeolit, u svrhu pročišćavanja komunalne otpadne vode.

1. OPĆI DIO

1.1. KOMUNALNE OTPADNE VODE

Otpadne vode općenito su vode koje nastaju upotrebom vode iz različitih vodoopskrbnih sustava u određene svrhe pri čemu onda dolazi do promjene njihovih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava. Dio su hidrološkog ciklusa što znači da se sva voda koja se uzme za opskrbu stanovništva ili neke druge namjene u okoliš vraća sustavom odvodnje. Komunalne otpadne vode opisuju otpadne vode u koje se svrstavaju otpadne vode iz kućanstava, industrijske otpadne vode i oborinske vode.

Otpadne vode iz kućanstava okupljaju sve vode koje služe za vodoopskrbu stanovništva, a nastaju pri upotrebi sanitarnih trošila vode. Opterećene su organskom tvari kojom se mikroorganizmi koriste kao hranom, pri čemu dolazi do potrošnje kisika. Sastav i koncentracija otpadne tvari u vodi iz kućanstva ovisiti će o načinu života, klimatskim prilikama, dostupnim količinama vode, izgrađenosti vodoopskrbnog sustava i dr.

Industrijske otpadne vode se razlikuju po svome sastavu ovisno o vrsti industrijskog pogona iz kojeg potječu te se mogu podijeliti u dvije skupine:

- biološki razgradive ili kompatibilne vode koje se mogu odvoditi zajedničkom kanalizacijom s gradskim otpadnim vodama (prehrambena industrija)
- biološki nerazgradive ili inkompatibilne vode koje se moraju podvrgnuti prethodnom postupku pročišćavanja prije miješanja s gradskim otpadnim vodama (kemijska industrija).

Oborinske vode se mogu smatrati uvjetno čistim vodama zbog toga što prolaskom kroz atmosferu ipak otapaju ili prenose na površinu zemlje sve tvari koje se nalaze u atmosferi uslijed njihovog ispuštanja u atmosferu ili koje tamo dopiju djelovanjem vjetra.

Ispuštanje otpadnih voda karakteristika prikazanih u tablici 1.1. u prijemnike, bez prethodnog pročišćavanja, izaziva niz nepovoljnih utjecaja kao što su opasnost za ljudsko zdravlje, štetne posljedice za biljne i životinjske vrste, smanjene mogućnosti korištenja vode prijemnika, neugodni mirisi itd.⁵

Tablica 1.1. Pokazatelji sastava komunalnih otpadnih voda.⁵

Pokazatelj		Koncentracija	
		Raspon	Uobičajena vrijednost
Fizikalni			
Krutine	Ukupne	300 - 1200	700
	Taložive	50 - 200	100
	Suspendirane	100 - 500	220
	Raspršene	250 - 850	500
Kemijski			
Organske	BPK ₅	100 - 400	250
tvori	KPK	200 - 1000	500
Ukupni dušik		15 - 90	40
pH		7 - 7,5	7,0

Kako bi smanjili ovakve nepovoljne utjecaje ispuštene vode na okoliš, Pravilnikom o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama su propisane granične vrijednosti pokazatelja za ispušt u površinske vode i u sustav javne odvodnje (Tablica 1.2.).⁶

Tablica 1.2. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama.⁶

Pokazatelji	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
pH-vrijednost	-	6,5 - 9,0	6,5 - 9,5
Temperatura	°C	30	40
Boja	-	Bez	-
Miris	-	Bez	-
Taložive tvari	mL/Lh	0,5	10
Suspendirana tvar	mg/L	35	-
BPK ₅	mg O ₂ /L	25	250
KPK	mg O ₂ /L	125	700
Ukupni dušik	mg/L	15	50

Komunalna poduzeća koja u prijemnike ispuštaju pročišćene otpadne vode su obvezna voditi evidenciju te davati podatke o učestalosti ispuštanja, količini i sastavu ispuštenih voda. Također bitno je analizirati i kakvoću tih voda, kao i kakvoću vode prijemnika na mjestu ispusta te svako ispuštanje otpadnih voda mora biti u skladu sa zadanim uvjetima. Nakon uzorkovanja, prikupljene uzorke otpadnih voda se treba obraditi u roku od nekoliko sati jer dolazi do promjene većine pokazatelja tokom vremena. Odmah pri uzorkovanju se određuju temperatura vode, miris, pH-vrijednost, redoks potencijal, električna provodnost, CO₂, O₂, H₂S i drugi plinovi. U analitičkom laboratoriju određuje se pH-vrijednost kao pokazatelj stupnja kiselosti ili lužnatosti o kojem ovise daljnji procesi obrade otpadnih voda, a također je i pokazatelj utjecaja na uvjete u prijemniku ako bi se takva otpadna voda ispuštala bez prethodne obrade. Kemijska potrošnja kisika (KPK) je indikator ukupnog opterećenja u vodi, a najveći dio je upravo opterećenje organskom tvari. Određeni KPK ukazuje na udio kisika potreban za oksidaciju nečistoća u vodi. Određivanjem biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) dobiva se podatak o potrošnji kisika za biološku oksidaciju tvari u otpadnim vodama. Koristi se za mjerenje opterećenja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda i za procjenu uspješnosti uklanjanja onečišćujućih tvari za čiju se razgradnju troši kisik.⁵

1.2. PROJEKT EKO-KAŠTELANSKI ZALJEV

Projekt EKO-Kaštelanski zaljev jedan je od najvećih projekata zaštite priobalnog mora. Naziv skupine projekata potječe od samog Kaštelanskog zaljeva na čijim obalama su smješteni gradovi Split, Solin, Kaštela i Trogir te naselja na otoku Čiovo. Projekt obuhvaća izgradnju sustava javne odvodnje te projekt poboljšanja vodoopskrbnog sustava Split - Solin - Kaštela - Trogir, a područje koje obuhvaća je prikazano na slici 1.1.³



Slika 1.1. Područje obuhvaćeno projektom EKO Kaštelanski zaljev.⁷

Kaštelanski zaljev je poluzatvoreni morski prostor koji u središnjem dijelu ima jednu izmjenu mora u 30 dana, dok rubni dijelovi zaljeva imaju minimalnu izmjenu zbog čega je u tim dijelovima najviše izraženo zagađenje.¹ Do zagađenja dolazi zbog izlivanja nepročišćenih otpadnih voda navedenih gradova na obalama Zaljeva i pripadajućih industrijskih područja. Povećanjem broja stanovnika, razvojem gradskih naselja i izgradnjom industrije, posebno prehrambenih proizvodnih pogona na istočnom dijelu Zaljeva, pogoršavala se kakvoća morske vode što je dovelo i do promjena ekološkog stanja mora Kaštelanskog zaljeva.³ Izgradnja kanalizacijske infrastrukture nije pratila intenzivnu stambenu i industrijsku izgradnju zbog čega nije postojao jedinstven i cjelovit kanalizacijski sustav. Zbog nepostojanja kanalizacijskog sustava na velikom dijelu područja Kaštela, Trogira i otoka Čiova veliki dio otpadnih voda se skupljao u septičke jame. Sve otpadne vode su se bez pročišćavanja izravno ili neizravno ispuštale u priobalno more. Na području Splita izgrađenost kanalizacijske mreže je bila nešto bolja, međutim i u Splitu su se sve otpadne vode ispuštale u obalno more bez prethodnog pročišćavanja, osim dijela tzv. južnog sliva gradske luke odakle su se otpadne vode nakon čišćenja na rešetkama ispuštale putem podmorskog ispusta u Brački kanal.¹

Projektom EKO-Kaštelanski zaljev obuhvaćana je izgradnja objekata za prikupljanje, pročišćavanje i disponiranje otpadnih voda u sklopu kanalizacijskih sustava, kao i izgradnju objekata za poboljšanje i proširenje sustava vodoopskrbe te rekonstrukciju kanalizacijske mreže. Kapacitet izgrađenih sustava je 410.000 ES.⁷

1.2.1. Kanalizacijski sustavi

Kanalizacijski sustav Split - Solin



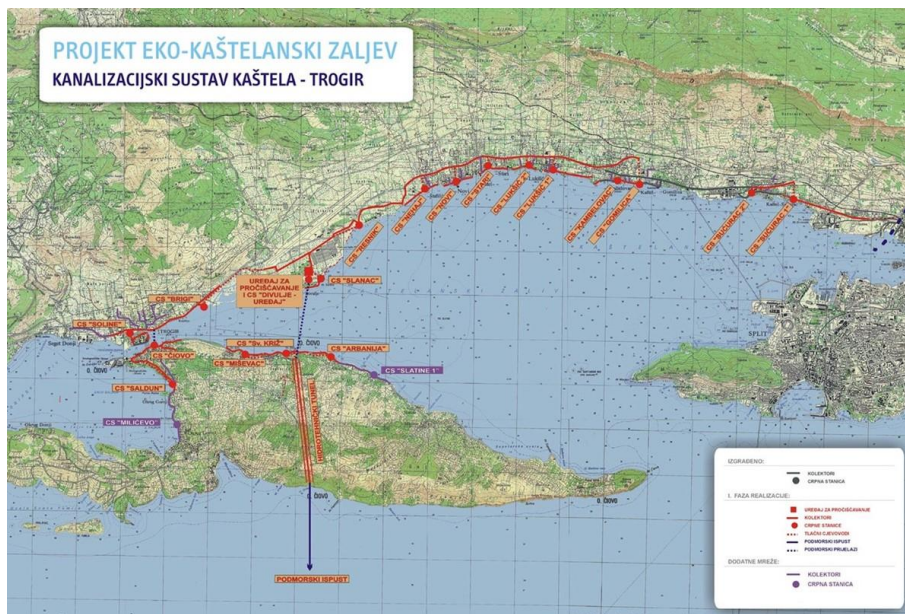
Slika 1.2. Kanalizacijski sustav Split - Solin.⁷

Kanalizacijskim sustavom Split - Solin (slika 1.2.) vrši se prikupljanje, pročišćavanje i dispozicija otpadnih voda sjevernog sliva i sliva Stobreča. Sjeverni sliv obuhvaća sjeverne dijelove grada Splita te područje Solina, Vranjica i Mravinaca čije su vode prije direktno zagađivale područja Kaštelanskog zaljeva, dok sliv Stobreča obuhvaća područje Strožanca, Stobreča, Šina i Sirobuje. Nakon pročišćavanja vrši se dispozicija otpadnih voda u otvoreno more Bračkog kanala. Sustav je kapacitiran za 250.000 ES, a objekti Kanalizacijskog sustava Split - Solin su:

- Hidrotehnički tunel Stupe
- Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Stupe
- Podmorski ispust Stobreč
- Kanalizacija područja Vranjica
- Mreža slivova Dujmovača - Solin
- Objekti dodatne mreže
- Hidromehanička oprema
- Sustav daljinskog nadzora i upravljanja.

Kanalizacijski sustav Split - Solin službeno je pušten u pogon u rujnu 2004. godine.⁷

Kanalizacijski sustav Kaštela - Trogir



Slika 1.3. Kanalizacijski sustav Kaštela -Trogir.⁷

Kanalizacijskim sustavom Kaštela - Trogir (slika 1.3.) se rješava prikupljanje, pročišćavanje i dispozicija otpadnih voda gradova Kaštela i Trogira, Općina Okrug i Seget te naselja Slatine na istočnom dijelu otoka Čiovo. Kanalizacijski sustava Kaštela - Trogir u rad je pušten 2014. godine, a paralelno daljnjom gradnjom nove kolektorske mreže će rasti i stupanj priključenosti stanovništva čime će se smanjivati stupanj zagađenja. Ukupan kapacitet Kanalizacijskog sustava Kaštela - Trogir je 160.000 ES, a sastoji se od sljedećih objekata:

- Podsustav Kaštela
- Podsustav Trogir
- Podsustav Čiovo
- Hidrotehnički tunel Čiovo
- Centralni Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Divulje
- Podmorski ispust Čiovo
- Podmorski prijelaz kopno - Čiovo
- Podsustav dodatnih elemenata
- Hidromehanička oprema
- Sustav daljinskog nadzora i upravljanja.

Nakon obrade na Centralnom Uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Divulje otpadne se vode prebacuju podmorskim prijelazom, tunelom kroz Čiovo i na kraju se podmorskim ispustom ispuštaju u otvoreno more Splitskog kanala.⁷

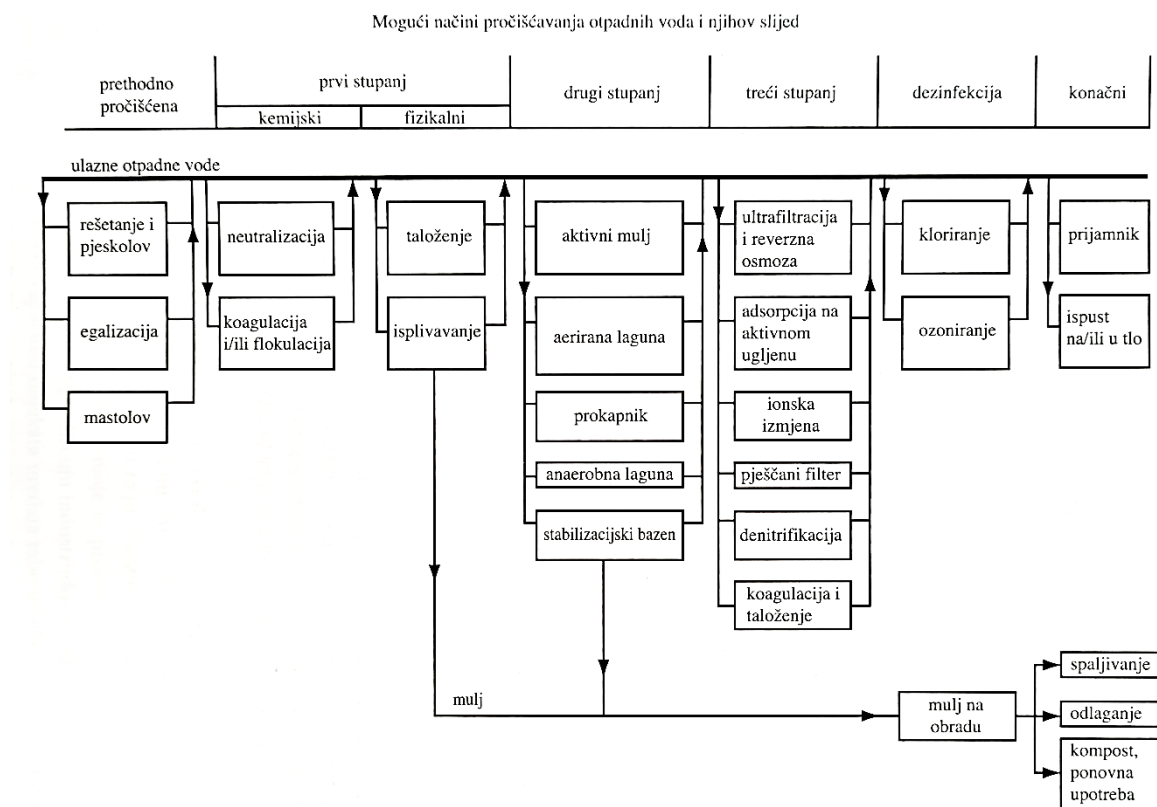
1.3. UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA STUPE

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda nalazi se na lokaciji Stupe u istočnom dijelu gradskog područja Splita. Kroz hidrotehnički tunel Stupe glavni dovodni kanal kućanskih i industrijskih otpadnih voda dolazi do ulaznog okna uređaja za pročišćavanje. Na lokaciji uređaja se nalaze i dvije kompaktne stanice za prihvrat izdvojenog tekućeg dijela sadržaja septičkih jama, prva stanica je jednostavnijeg dizajna, a druga je opremljena integriranom jedinicom za uklanjanje pijeska s pripadajućim klasirerom. Nakon predtretmana, filtrat fekalnog mulja se sprovodi direktno u ulazno okno uređaja odakle ide na daljnju obradu.

Po dolasku otpadnih voda na uređaj za pročišćavanje skupina zapornica usmjerava vodu u dva kanala opremljena rešetkama u zatvorenom objektu. Na ulaznom dijelu kanala nalazi se i incidentni preljevni kanal kojim se otpadna voda može preusmjeriti direktno u ispušt. U svakom od kanala instalirane su dvije rešetke pod kutom od 35°, u cilju uklanjanja krupnijih i finijih čestica iz otpadne vode, opremljene presama za kompaktiranje izdvojenog otpada. Između grube i fine rešetke smješteni su Venturijeve kanali koji omogućavaju kontrolu dubine vode u kanalu i mjerenje dotoka na uređaj. Nakon prolaska kroz grube i fine rešetke otpadna voda se usmjerava na blok aeriranih pjeskolova/mastolova. Projektirane komore pjeskolova/mastolova vrše uklanjanje pijeska i masti s pomoću ubrizganog zraka. Otpadna voda kroz komore struji spiralno pri čemu se čestice promjera 0,2 mm i veće talože u lijevak na dnu komora. Ulja i masti koja se izdvoje na površini aeriranog pjeskolova/mastolova se nakon toga šalju u crpnu stanicu, odakle se vraćaju u proces pročišćavanja uzvodno od grubih rešetki.⁸

1.4. METODE OBRADE KOMUNALNIH VODA

Kako bi se poboljšala kakvoća prirodnih vodnih sustava presudno je pročišćavanje otpadnih voda. To je tehnološki proces koji se ostvaruje na uređajima za pročišćavanje. Uklanjanje onečišćujućih tvari pojedinačnim procesom ili kombinacijom procesa se vrednuje kao učinak pročišćavanja, odnosno smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari prema koncentraciji te tvari u dotoku otpadnih voda, a izražava se u postotcima. Učinkovitost uređaja će ovisiti o stupnju obrade: primarna obrada - prethodni i I stupanj, sekundarna obrada - II stupanj ili tercijarna obrada - III stupanj. Na slici 1.4. su prikazani dijelovi tehnološke linije pročišćavanja otpadnih voda.



Slika 1.4. Dijelovi tehnološke linije pročišćavanja otpadnih voda.⁵

1.4.1. Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda

Prva obavezna operacija, a ujedno i najjednostavniji proces odvajanja plutajućih tvari iz vode je rešetanje koje se izvodi na grubim ili finim rešetkama ili sitima. Izvodi se kako bi se zaštitile crpke i drugi dijelovi opreme uređaja za pročišćavanje. Dalje se vrši

ujednačavanje otpadnih voda zbog velikih oscilacija u protoku otpadnih voda sa čime je povezano i opterećenje otpadnih voda te se time doprinosi učinkovitoj uporabi uređaja za pročišćavanje. U mnogim fazama pročišćavanja se, zbog dodatka kemijskih tvari otpadnoj vodi, vrši miješanje ili kako bi čestice koje nastaju kemijskom reakcijom održali u suspenziji.

Uklanjanje taloživih krutina iz tekućina se vrši procesom taloženja, odnosno sedimentacije, koji spada u najraširenije procese u tehnologiji pročišćavanja otpadnih voda pod utjecajem gravitacije. Također, tvari iz tekućine se uklanjaju procesom isplivavanja odnosno flotacije pri čemu dolazi do izdvajanja tvari na površinu odakle se uklanjaju. Razlikuju se prirodno isplivavanje tvari gustoće manje od gustoće tekućine i prisilno isplivavanje pomoću raspršenog zraka na koji se mogu vezati i čestice koje imaju gustoću veću od gustoće tekućine u kojoj se proces odvija.

Filtriranje je najjednostavniji proces kojim se krutina odvaja od tekućina pomoću cjediljki ili filtera. Pročišćena tekućina koja izlazi je filtrat, a krutina iz tekućine se uklanja mehaničkim, taložnim, adsorpcijskim, adhezijskim, kemijskim i biološkim djelovanjem. Tijekom filtracije se može odvijati i proces adsorpcije u kojem se otopljene i koloidne tvari mogu vezati na površinu krute zrnate tvari kroz čiji sloj prolaze. Pri ovom procesu mogu se adsorbirati cijele molekule ili pojedinačni ioni.^{5, 9}

1.4.2. Biološki procesi pročišćavanja otpadnih voda

Biološko pročišćavanje je proces koji se odvija i u prirodi, a sam proces obrade je razgradnja organskih tvari iz otpadnih voda uz pomoć mikroorganizama. Ove procese moguće je primijeniti za pročišćavanje otpadnih voda biološki razgradivih onečišćenja koje ne sadržavaju otrovne tvari kritičnih količina. Pomoću bioloških procesa iz otpadnih voda uklanja se organski ugljik, smanjuju dušikovi i fosforni spojevi te se stabilizira mulj otpadnih voda. S obzirom na otopljenu količinu kisika u vodi odvijaju se procesi aerobne izgradnje i razgradnje stanica, anaerobno kiselo vrenje i metanska razgradnja stanica te nitrifikacija i denitrifikacija.

Aerobni procesi se najčešće primjenjuju u pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, više kultura mikroorganizama uklanja otopljene ili koloidne organske tvari uz prisutnost kisika pri čemu se oslobađa energija i sintetizira nova biomasa.

Anaerobni procesi su također biološki procesi pročišćavanja koji pročišćavaju otpadne vode pomoću mikroorganizama, međutim radi se o anaerobnim mikroorganizmima koji mogu živjeti i bez kisika. Proces se primjenjuje u slučajevima velikog organskog opterećenja otpadnih voda.

Nitrifikacija i denitrifikacija su dva biološka procesa, teku jedan iza drugoga pod djelovanjem mikroorganizama. Nitrifikacija je biološko uklanjanje dušika, oksidacija amonijaka do nitritne forme, a dalje procesom redukcije nitrata, odnosno denitrifikacije, do plinovitog dušika koji se iz sustava može ispustiti u atmosferu.⁵

1.4.3. Kemijski i fizikalno - kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda

Neutralizacija je kemijski proces kojim se popravljaju pH-vrijednost dodavanjem kiselina ili lužina u otpadne vode. Postupak neutralizacije ovisi o sastavu i količini otpadnih voda, prijemniku, načinu ispuštanja i cijeni sredstva za neutralizaciju. Kao nusprodukt nastaje mulj koji je također potrebno obraditi.

Kada se u procesu koagulacije kemijski reagensi unesu u vodu, njihovi ioni reagiraju s električki nabijenim koloidnim česticama pri čemu se poništava električni naboj čestice. Omogućava se stvaranje velikih pahuljica koje se onda lakše mogu izdvojiti procesima taloženja, filtracije ili flotacije.

Nakon zgrušavanja obično se primjenjuje flokulacija, proces koji se potiče dodatkom flokulanta pri čemu se raspršene čestice u tekućini sporo miješaju i spajaju u veće pahuljice zbog čega imaju veću gustoću pa dolazi do lakšeg taloženja.

U procesu oksidacijsko - redukcijskih reakcija dolazi do međusobno ovisnih kemijskih promjena. Oksidacijski procesi se primjenjuju za dezinfekciju vode za piće, kemijsko otplinjavanje vode te za obradu industrijskih otpadnih voda, a redukcijski procesi najveću primjenu imaju u uklanjanju šesterovalentnog kroma iz otpadnih voda. Dezinfekcijom se osigurava zdravstvena ispravnost vode, odnosno smanjuje se broj mikroorganizama koji bi mogli izazvati bolesti. Može se postići kemijskim sredstvima, fizikalnim djelovanjem, mehaničkim djelovanjem, procesima zračenja i membranskom tehnologijom.

Sposobnost zamjene iona iz kapljevine za ione iz vlastite molekule neke određene tvari kojoj se želi promijeniti neko svojstvo se iskorištava procesom ionske izmjene.

Različita uklanjanja neželjenih iona se mogu postići korištenjem jedne vrste ionske smole ili kombinacijom više njih.

Skupina procesa u kojima se tvar izdvaja pomoću selektivne propusnosti membrane su membranski procesi, a primjenjuju se za čišćenje voda na osnovi izabrane propusnosti membrane. Učinak pročišćavanja se temelji na razlici koncentracija, tlakova ili električne napetosti. Veliku primjenu imaju u tehnologijama poboljšanja kakvoće voda za piće i pročišćavanja otpadnih voda, a prije same primjene membranskog procesa bitno je konvencionalnim postupcima iz sirove vode ukloniti suspendirane i koloidne čestice.⁵

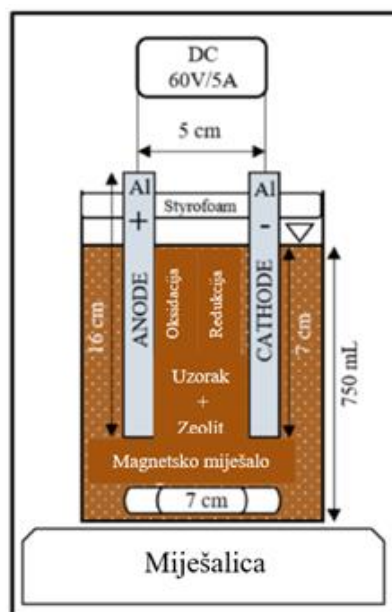
1.5. INTEGRIRANI PROCESI

Integriranje elektrokoagulacije s jednim ili više postupaka postiže bolju učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda te predstavlja novi pristup u uklanjanju onečišćenja iz otpadnih voda. Tijekom posljednjih godina kombinacija elektrokoagulacije s drugim tehnologijama obrade postala je zanimljiva u potrazi za sinergijskim poboljšanjem učinkovitosti. Primjer integriranih sustava su elektrokoagulacija u kombinaciji s adsorpcijom, kemijska elektrokoagulacija, primjena magnetskog polja, reverzne osmoze te membranske filtracije, ozonizacije, ultrazvuka te impulsne elektrokoagulacije.⁴

Integracija elektrokoagulacije i adsorpcije

Elektrokoagulacija je metoda pri kojoj flokulacijsko sredstvo nastaje elektrooksidacijom žrtvovane anode. Proces se odvija bez dodavanja kemijskih koagulanata ili flokulanata pri čemu se smanjuju količine nastalog otpadnog mulja.¹⁰ Adsorpcija je dobro poznat proces u pročišćavanju otpadnih voda, a razvijanje jeftinijih adsorbenata za pročišćavanje otpadnih voda je važan dio znanosti o okolišu.¹¹ Integracijom elektrokoagulacije s adsorpcijom učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari iz otpadnih voda se poboljšava pri čemu se u procesu adsorpcije onečišćujuće tvari vežu na adsorbente te ih tako uklanjaju.⁴ Kao adsorbent se često koristi aktivni ugljen, međutim zbog skupe i dugotrajne pripreme aktivnog ugljena u primjeni su prirodni

minerali zeoliti koji imaju dobra ionoizmjenivačka kao i dobra adsorpcijska svojstva.¹²
Izvedba integriranog procesa prikazana na slici 1.5.



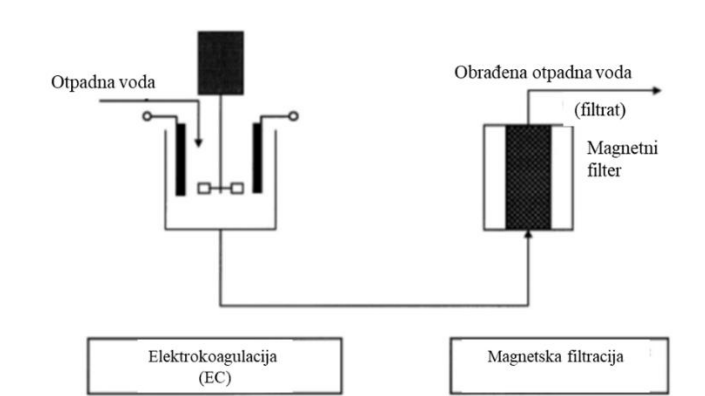
Slika 1.5. Shematski prikaz izvedbe integriranog elektrokoagulacijskog procesa s adsorpcijom pomoću zeolita.¹²

Integracija kemijske koagulacije i elektrokoagulacije

Integrirani proces kemijske koagulacije i elektrokoagulacije obuhvaća korištenje koagulanata prije samog postupka elektrokoagulacije čime se povećava učinkovitost uklanjanja te smanjuju troškovi kao i vrijeme trajanja procesa. Kemijska koagulacija prethodi elektrokoagulaciji kako bi smanjili opterećenje onečišćujućim tvarima u ćeliji. Također nakon koagulacije nastaje dodatni otpad koji treba zbrinuti što onda stvara dodatne troškove.^{4,13}

Integracija elektrokoagulacije i magnetnog polja

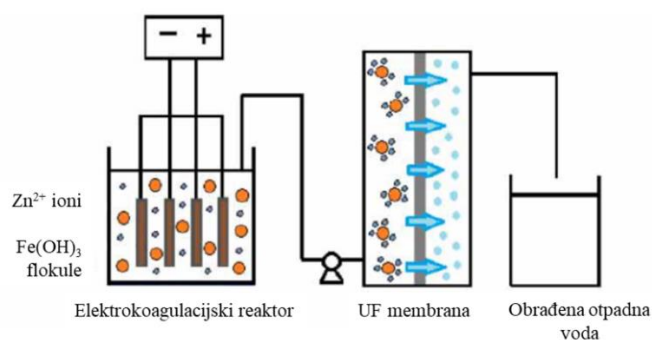
Siguran, jednostavan te ekološki prihvatljiv pristup kod pročišćavanja otpadnih voda predstavlja integrirani proces elektrokoagulacije s primjenom magnetskog polja, prikazan na slici 1.6. Jedini ograničavajući faktor kod ovog pristupa je dozvoljeni raspon intenziteta izloženosti otpadne vode koji iznosi 1 - 1000 mT iznad kojega sve vrijednosti imaju negativan utjecaj na pročišćavanje.¹³



Slika 1.6. Shematski prikaz integriranog procesa elektrokoagulacije i magnetske filtracije.¹³

Integracija elektrokoagulacije i membranskih procesa

Integracija procesa elektrokoagulacije i membranskog procesa u obradi otpadnih voda se primjenjuje kako bi se smanjilo opterećenje štetnim tvarima koje uzrokuju začepljenje na membranama. Elektrokoagulacija se koristi kao predtretman pri kojem se pomoću struje nabijene čestice koaguliraju kako bi se smanjilo njihovo nakupljanje na površini i u porama membrana.¹⁴ Primjer integriranog procesa elektrokoagulacije sa ultrafiltracijom prikazan na slici 1.7.



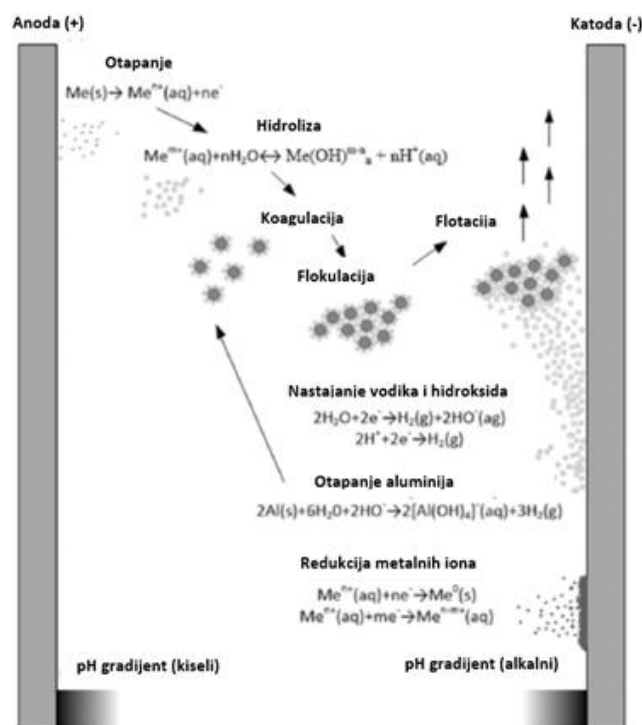
Slika 1.7. Shematski prikaz integracije elektrokoagulacije sa ultrafiltracijom.¹⁴

Integracija ozonizacije i elektrokoagulacije

Ozonizacija je proces oksidacije organske onečišćujuće tvari izravno molekulama ozona ili stvaranjem slobodnih radikala koji se ponašaju kao oksidacijsko sredstvo. Kombinacija ozona i elektrokoagulacije doprinosi poboljšanom uklanjanju onečišćujućih tvari koje sama elektrokoagulacija ne može ukloniti, a rezultira smanjenom količinom mulja.^{12, 13}

1.5.1. Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija je elektrokemijski proces koji uključuje stvaranje koagulanata in situ elektrolitičkom oksidacijom odgovarajuće žrtvene anode odnosno aluminijskih ili željeznih elektroda pri čemu dolazi do otapanja elektroda u efluent.



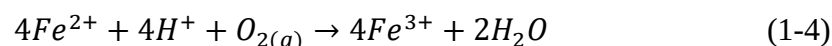
Slika 1.8. Shematski prikaz reakcija tipičnih za proces elektrokoagulacije.¹⁷

Na anodi se generiraju metalni ioni koji mogu tvoriti širok raspon koaguliranih vrsta i metalne hidrokside koji destabiliziraju i agregiraju čestice ili talože i adsorbiraju

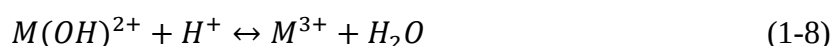
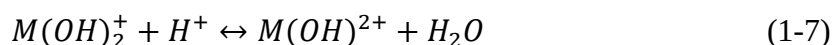
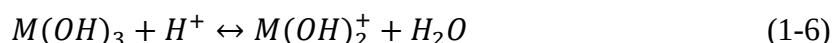
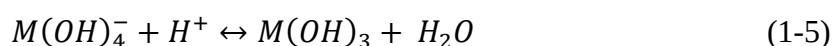
otopljene kontaminante, a iz katode se oslobađa plinoviti vodik koji pomaže flokuliranim česticama da isplivaju na površinu što opisuje proces elektroflokulacije (slika 1.8.). Anodni proces uključuje oksidativno otapanje aluminija u vodenu otopinu kao i oksidativnu disocijaciju vode, prikazano reakcijama (1-1) do (1-9).^{11, 13}



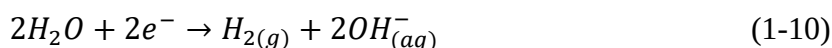
U slučaju željezovih ili čeličnih anoda glavni produkt su željezovi (II) ioni koje dalje kisik oksidira u željezove (III) ione.



Jednom otopljeni željezo i aluminij mogu sudjelovati u raznim kemijskim reakcijama.



Što se katodnog procesa tiče, neovisno o korištenoj elektrodi, odvija se reakcija redukcije vode:



Ova reakcija utječe na elektrokoagulacijsku tehnologiju na tri načina:

- doprinosi nastajanju hidroksidnih iona koji onda reagiraju s metalnim kationima pri čemu tvore koagulate
- doprinosi nastajanju vodika koji doprinosi na turbulenciji, a turbulencija destabilizira koloidne čestice te dovodi do flokulacije
- doprinosi elektroflokulaciji proizvodnjom vodika na čije plinske mjehuriće se adhezijom vežu onečišćujuće tvari i isplivavaju na površinu.¹¹

Količina metalnih kationa otopljenih tijekom reakcije na anodi može biti izračunana prema Faradayevom zakonu prikazanim jednadžbom (1-11)

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (1-11)$$

gdje I predstavlja jakost struje (A), t je procesno vrijeme (s), M je molekulska masa metala anoda (g/mol), F je Faradayeva konstanta (96.485 C/mol), z je broj elektrona i m je ukupna masa otopljenog metala anode (g).¹⁵

Parametri koji utječu na elektrokoagulaciju:

- gustoća struje - određuje ju količina Al^{3+} ili Fe^{2+} iona koji se oslobađaju iz odgovarajućih elektroda. Nakon što dosegne kritičnu vrijednost nema značajne promjene u kvaliteti efluenta s povećavanjem vrijednosti gustoće struje.
- prisutnost NaCl - povećava provodnost otpadne vode što dovodi do smanjenja potrošnje energije. Također može smanjiti štetni učinak drugih aniona kao HCO_3^- i SO_4^{2-} koji dovode do taloženja Ca^{2+} ili Mg^{2+} iona pri čemu se tvori izolacijski sloj na površini elektroda što rezultira smanjenjem učinkovitosti struje.
- vrijednost pH - učinci se odražavaju na gustoći struje kao i topljivosti metalnih hidroksida. Učinkovitost otapanja aluminija veća je u kiselom ili lužnatom mediju nego što je u neutralnom, međutim potrošnja energije je viša u neutralnom mediju zbog varijacije provodnosti.
- temperatura - učinkovitost raste do temperature od 60 °C pri čemu se postiže maksimalna vrijednost, a svako daljnje povećavanje temperature rezultira smanjenjem učinkovitosti.
- napon - kada struja prolazi kroz elektrokemijski reaktor mora savladati ravnotežnu razliku potencijala između elektroda, anodni i katodni prenapon i pad napona kroz otopinu (omska polarizacija).¹³

Vrste elektroda

Zbog niske cijene, ali i dokazane efikasnosti u elektrokoagulacijskim procesima kao elektrode se koriste željezove i aluminijske elektrode. Koriste se kao anode u elektrokoagulacijskom procesu pri čemu se otapaju i otpuštaju Al^{3+} ili Fe^{2+} ione koji predstavljaju dobre koagulanste. Metalni ioni hidroliziraju u blizini anoda pri čemu nastaju međuprodukti koji destabiliziraju fino raspršene čestice prisutne u otpadnoj vodi koje se potom agregiraju u flokule. Istovremeno na katodi nastaju mjehurići vodika koji pomažu flotaciji nastalih flokula.¹³

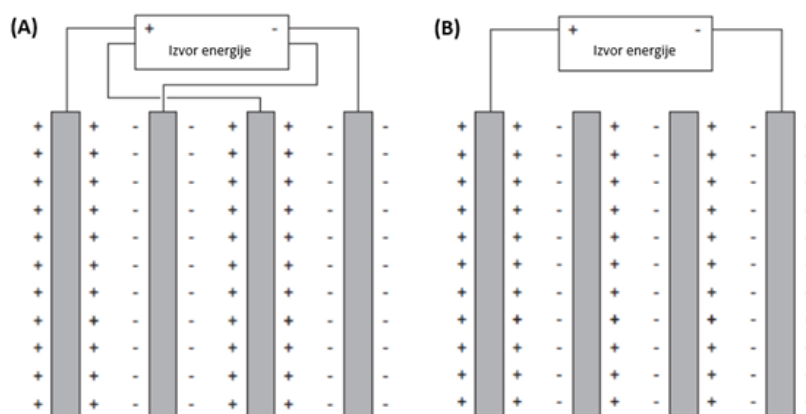
U velikom broju istraživanja elektrokoagulacije korištene su željezove ili aluminijske anode, pri čemu je primjećeno da željezove elektrode obojaju obrađenu vodu

u zeleno koja nakon nekog vremena postane žuta i zamućena. Ovaj efekt nastaje zbog prisutnosti Fe^{2+} iona koji oksidiraju u Fe^{3+} u kiselim ili neutralnim medijima. Nastajanje $\text{Fe}(\text{OH})_3$ je rezultat reakcije Fe^{3+} iona s OH^- ionima, što onda vodi daje žuto obojenje i mutnoću. Zbog ove reakcije i obojenja većinom se koristi aluminijska elektroda u procesu elektrokoagulacije. Međutim, u slučaju uklanjanja arsena i obojenih otpadnih voda, željezove elektrode su efektivnije od aluminijskih zbog većeg adsorpcijskog kapaciteta hidratiziranih aluminijevih oksida za As(III) od kapaciteta željezovih oksida. Zbog toga je potrebno provesti laboratorijsko ispitivanje uklanjanja štetnih tvari za obje vrste elektroda radi procjene efektivnosti izvedbe elektrokoagulacije.¹³

Izvedbe elektrokoagulacijskih sustava

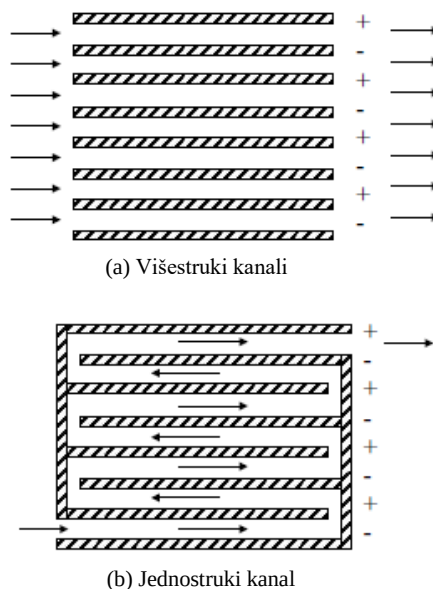
Elektrokoagulacijski sustavi su najčešće sastavljeni od pločastih elektroda, a onečišćena voda struji kroz prostor između elektroda. Postoje različiti načini spajanja elektroda u elektrokoagulacijskom sustavu:

- monopolarni sustav - elektrode su spojene na izvor napajanja, sve anode su povezane međusobno i spojene su na pozitivni pol izvora struje, a isto vrijedi i za katode koje se spajaju na negativni pol izvora struje (slika 1.9. A)
- bipolarni sustav - samo krajnje elektrode su spojene na izvor napajanja, a struja prolazi kroz ostale elektrode i tako ih polarizira pri čemu je onda strana elektrode okrenuta prema anodi negativno polarizirana, dok je strana okrenuta prema katodi pozitivno polarizirana (slika 1.9. B).



Slika 1.9. Izvedbe spajanja elektroda: (A) monopolarni sustav; (B) bipolarni sustav.¹⁵

Također, ovisno o orijentaciji elektroda, elektrokoagulacijski sustav može biti horizontalan ili vertikalni, a prostor između elektroda može tvoriti jedan ili više kanala, prikazano na slici 1.10. Sustav s više kanala ima jednostavan put strujanja, ali je protok u svakom pojedinom kanalu mali. Kada je potreban veći protok u sustavu koristi se dizajn s jednim kanalom.

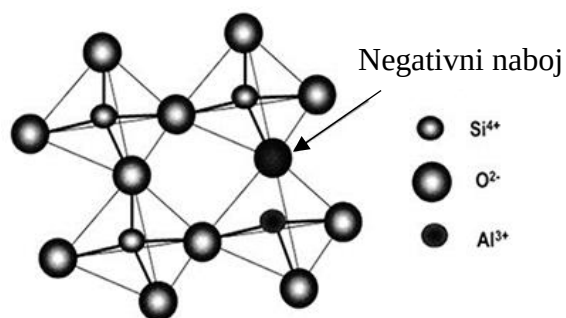


Slika 1.10. Načini protoka vode između elektroda.¹³

Za elektrokoagulacijski proces se može koristiti kontinuirani ili šaržni reaktor. Nakon samog procesa elektrokoagulacije treba se provesti i odvođenje nastalog mulja koje se najčešće provodi sedimentacijom ili flotacijom.¹³

1.5.2. Zeoliti

Zeoliti su kristalni aluminosilikati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala s porama molekularnih dimenzija. Sastoje se od tetraedarskih SiO_4 i AlO_4 jedinica međusobno povezanih kisikovim ionima (slika 1.11) te tako formiraju umreženu strukturu sa šupljinama i kanalima različitih oblika i veličina.¹⁶



Slika 1.11. Strukturni prikaz zeolita.¹⁷

Šupljine i kanali prirodnog zeolita ispunjeni su zeolitnom vodom koja čini 10 - 25% njihove mase, koja pri povišenim temperaturama ili tlaku lako napušta zeolit procesom dehidracije.¹⁸ Zbog svoje strukture zeoliti djeluju kao molekularna sita te dopuštaju samo specifičnim molekulama difundiranje unutar svojih pora. Kako bi se održala elektroneutralnost kostura kationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) kompenziraju AlO_4^- u strukturi zeolita. Slabija elektrostatska veza kationa s alumosilikatnom strukturom im omogućava pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu.¹⁹ Upravo je međureakcijom kation-kostur kontrolirana selektivnost zeolita. Različite vrste zeolita imaju različita adsorpcijska svojstva, a razlikuju se prema broju adsorpcijskih mjesta koja ovise o Si/Al omjeru.²⁰ Zbog svojih svojstava često se upotrebljavaju u različitim industrijama kao ionski izmjenivači, katalizatori i adsorbenti visokog kapaciteta sorpcije.²¹ Posjeduju mogućnost zamjene iona iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina pa se mogu primjenjivati i u procesu mekšanja vode, za uklanjanje iona teških metala te radioaktivnih iona iz vodenih otopina kao i u pripravi voda za ljudsku potrošnju.²²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. UZORAK KOMUNALNE OTPADNE VODE

Uzorak komunalne otpadne vode je uzorkovan na izlazu iz aeriranog pjeskolova/mastolova s lokacije UPOV Stupe nakon provedene primarne obrade. Tijekom eksperimenta u uzorku su određivani sljedeći parametri:

- pH vrijednost
- električna provodnost
- mutnoća
- kemijska potrošnja kisika (KPK)
- biokemijska potrošnja kisika (BPK₅)
- dušik po Kjeldahlu.

2.2. OBRADA KOMUNALNE OTPADNE VODE INTEGRIRANIM PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE I OBRADU NA PRIRODNOM ZEOLITU

Uzorak komunalne otpadne vode je obrađen postupkom elektrokoagulacije bez i s dodatkom zeolita, dodatkom elektrolita i promjenom pH vrijednosti. Prirodni zeolit korišten u eksperimentu je zeolit iz depozita Vranjska Banja, Srbija s veličinama čestica 0,1 - 0,5 mm, detaljna karakterizacija zeolita je prethodno objavljena u literaturi.²³

Postupak elektrokoagulacije proveden je pri uvjetima jakosti struje i primjenjenog napona $I = 0,3$ do $0,4$ A, $U = 10,8$ do $30,8$ V s kontaktnim vremenom $t = 60$ min uz blago miješanje magnetne miješalice. Volumen uzorka komunalne otpadne vode u staklenoj čaši iznosio je 250 mL. Obje elektrode (katoda i anoda) od aluminijske legure su uronjene s međusobnom udaljenosti od 3 cm, a dimenzije elektroda prikazane su u tablici 2.1. U eksperimentima s dodatkom zeolita masa zeolita iznosila je 5 g na 250 mL uzorka, a u eksperimentima s dodatkom elektrolita koncentracija NaCl je bila 1 g/L. Između svakog eksperimenta elektrode su izvagane nakon čega su brušene i polirane uzastopno vlažnim brusnim papirom granulacija do 800 te ultrasonično očišćene u 70 % etanolu i deioniziranoj vodi.

Tablica 2.1. Dimenzije elektroda.

Visina, cm	5,9
Širina, cm	1,9
Debljina, cm	0,6
Ukupna površina, cm ²	36,45



Slika 2.1. Izgled aparature za provođenje eksperimenta.

Provedeno je ukupno 12 eksperimenata, uz mijenjanje procesnih uvjeta kao dodatak zeolita, elektrolita i promjena početne vrijednosti pH, koji su opisani u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Oznake i procesni uvjeti.

Oznaka eksperimenta	Broj eksperimenta	pH	Zeolit	Elektrolit
EC	1	-	-	-
ECz	2	-	+	-
EC, pH=4	3	4	-	-
ECz, pH=4	4	4	+	-
EC, pH=9	5	9	-	-
ECz, pH=9	6	9	+	-
EC, NaCl	7	-	+	+
ECz, NaCl	8	-	-	+
EC, NaCl, pH=4	9	4	+	+
ECz, NaCl, pH=4	10	4	-	+
EC, NaCl, pH=9	11	9	+	+
ECz, NaCl, pH=9	12	9	-	+

EC - označava elektrokoagulaciju

ECz - označava elektrokoagulaciju uz dodatak zeolita

Tijekom eksperimenata praćena je promjena pH, temperatura i el. provodnost, a prije i nakon svakog eksperimenta su određeni KPK, mutnoća i dušik po Kjeldahlu.

2.2.1. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost mjera je kiselosti ili lužnatosti vodene otopine. Ispitivanje je provedeno laboratorijskim pH metrom prikazanim na slici 2.2. Elektroda pH metra se uroni u uzorak, kada se uvjeti stabiliziraju očitava se vrijednost pH. Između svakog mjerenja elektroda pH metra se ispere destiliranom vodom te osuši papirnatim ubrusom.



Slika 2.2. pH metar tipa Mettler Toledo.

2.2.2. Određivanje električne provodnosti

Električna provodnost je recipročna vrijednost električne otpornosti, izražava se u S/m ili $\mu\text{S/m}$. Čista voda ima vrlo nisku električnu provodnost, u prisutnosti iona otopljenih soli koji provode struju, električna provodnost vode je znatno veća zbog čega ova veličina može poslužiti kao pokazatelj koncentracije soli u vodi. Temperatura utječe na vrijednost električne provodnosti pa se mjerenje treba provoditi pri standardnoj temperaturi od 25 °C. Na slici 2.3. je prikazan korišteni konduktometar.



Slika 2.3. Konduktometar tipa Mettler Toledo.

2.2.3. Određivanje mutnoće

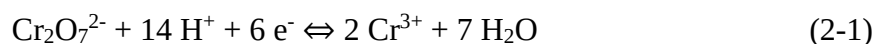
Mutnoća predstavlja mjeru koncentracije suspendiranih anorganskih i organskih tvari u otopini. Utječe na mogućnost prodiranja svjetlosti u stupcu vode, a određuje se turbidimetrom (slika 2.4.) koji mjeri intenzitet svjetlosti u uzorku vode koju raspršene čestice adsorbiraju, a zatim raspršuju u svim smjerovima. Mjerna jedinica koja opisuje mutnoću je NTU (*eng.* Nephelometric Turbidity Units).



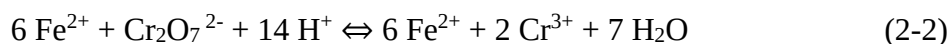
Slika 2.4. Turbidimetar.

2.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika mjera je kisikovog ekvivalenta sadržaja razgradljivih i nerazgradljivih organskih te anorganskih tvari u uzorku otpadne vode, a koje se mogu oksidirati jakim oksidacijskim sredstvima kao što su bikromat ili permanganat. Jedan je od osnovnih parametara kojim se opisuje onečišćenje ili stupanj onečišćenja vode, a izražava se kao masa potrošenog kisika (mg O_2) po litri uzorka. Za određivanje KPK u eksperimentu korištena je bikromatna metoda. Oksidacija s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se provodi uz H_2SO_4 ključanjem uzorka uz refluks. Katalizator Ag_2SO_4 u reakciji potpomaže oksidaciju organskih tvari, a HgSO_4 uklanja interferencije klorida. Oksidacija se odvija prema reakciji:



Višak bikromata se titrira s otopinom amonij željezo(II)sulfat heksahidrata, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ uz indikator feroin prema reakciji:



Postupak rada:

U odmjernoj tikvici od 100 mL se razrijedi 10 mL uzorka, odakle se u epruvete doda po 5 mL razrijeđenog uzorka, 3 mL otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, nekoliko zrnaca HgSO_4 te lagano uz stijenku 7 mL H_2SO_4 s Ag_2SO_4 . Slijepa proba se priprema na isti način, ali umjesto uzorka dodaje se destilirana voda. Na epruvete se stavi povratno hladilo te se kuha u digestoru 1,5 h na temperaturi 120 °C. Kada je završeno kuhanje smjesa se ispere destiliranom vodom, ohladi do sobne temperature i titrira s Mohrovom soli u feroin kao indikator do promjene boje iz žute u crvenu.

Izračunavanje KPK:

Kemijska potrošnja kisika izračunava se prema navedenoj formuli:

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

gdje je:

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

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

$c_{\text{Fe(II)}}$ - koncentracija otopine Fe(II), 0,025 mol/L

$f_{\text{Fe(II)}}$ - faktor otopine Fe(II), 0,995

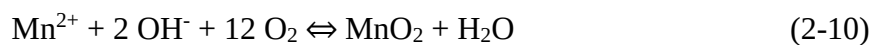
$M(\text{O}_2)$ - 32 g/mol

R - faktor razrijeđenja

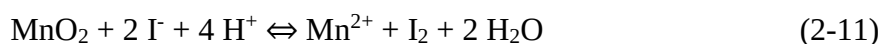
V_{uzorka} - volumen uzorka, 5 mL.

2.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK)

Procesi oksidacije u prirodnim vodama za razgradnju organskih tvari predstavljaju opasnost zbog potrošnje kisika otopljenog u vodi. Količina prisutne biorazgradive organske tvari se određuje korištenjem kisikovog ekvivalenta organske tvari preko biokemijske potrošnje kisika. Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C u trajanju od pet dana, a pokazatelj je razgradive organske tvari. Izražava se kao masa potrošenog kisika (mg O₂) po litri uzorka. Kako bi odredili BPK₅ koristi se metoda po Winkleru. U lužnatoj sredini kisik oksidira mangan(II) hidroksid do mangan(IV) oksida prema reakcijama:



Kada se otopina zakiseli, u prisustvu KI oslobađa se ekvivalentna količina joda, koji se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator:



Postupak rada:

U graduiranu tikvicu od 1 L dodaje se po 1 mL otopina sljedećih hranjivih soli: pufer, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 koje služe kao hranjive tvari za bakteriološki rast. Mikropipetom se doda uzorak uz zadano razrijeđenje te se nadopuni do oznake destiliranom vodom koja je zasićena kisikom. Winklerove boce točno određenog volumena pune se preko cijevi koja je uronjena do dna, a izvadi se u trenutku kada se više ne pojavljuju mjehurići zraka. Prva boca se ostavi u mraku pet dana na 20 °C, a u drugu se doda 2 mL lužnate otopine kalijevog jodida i 2 mL otopine manganovog sulfata koji se dodaju ispod površine vode. Bocu se odmah zatvori, pri čemu se pazi da ne zaostanu mjehurići zraka, promiješa se nekoliko puta te ostavi u mraku na 5 minuta. Za vrijeme stajanja u mraku stvara se pahuljasti talog koji poprima smeđu boju. Kada se nastali talog slegne u otopinu se doda 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline te promiješa kako bi se otopio talog. Sadržaj iz boce se prebaci u čašu, ispere s malo destilirane vode te se titrira natrijevim tiosulfatom uz škrob kao indikator do obezbojenja. Količina kisika nakon pet dana se određuje na isti način.

Izračunavanje BPK₅:

BPK₅ se računa prema navedenoj formuli:

$$\text{BPK}_5 = (\text{B}_2 - \text{B}_1) \cdot R \quad (2-13)$$

gdje je:

B_2 – mg O₂/L na početku (nulto vrijeme)

B_1 – mg O₂/L nakon pet dana

R – faktor razrjeđenja.

Vrijednosti B_2 i B_1 se računaju iz izraza:

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

gdje je:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – utrošak natrijeva tiosulfata za titraciju uzorka, mL

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata, 0,025 mol/L

f – faktor otopine natrijeva tiosulfata, 0,9980

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

V_{reagensa} – volumen dodanih reagensa, 4 mL

$M(\text{O}_2)$ – 32 g/mol.

2.2.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu

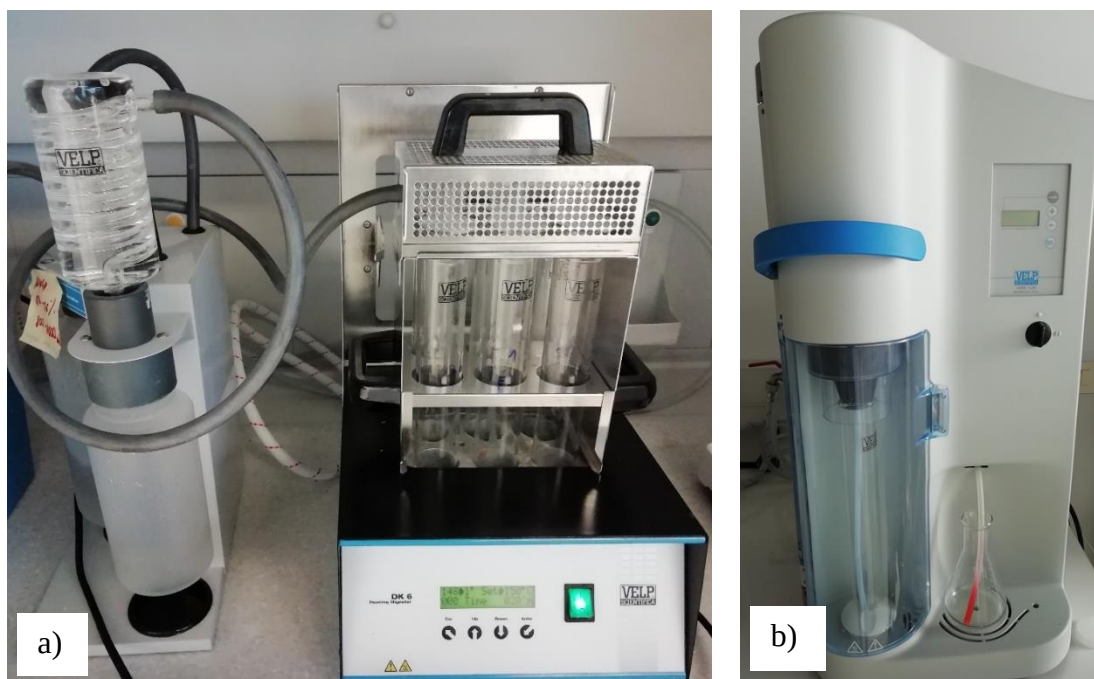
Metoda određivanja dušika po Kjeldahlu temelji se na prethodnoj mineralizaciji odnosno oksidaciji uzorka s jakim oksidansom, a predstavlja organski i amonijakalni dušik. Reakcija se odvija pri temperaturi od 420 °C, a kao katalizatori koriste se $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4 pri čemu nastaje amonijev sulfat iz kojega se destilacijom oslobađa amonijak. Nastali amonijak se određuje volumetrijski kiselo - baznom titracijom s NaOH do promjene boje iz ružičaste u žutu.

Reakcije koje se odvijaju:

- mineralizacija, prevođenje organskog i amonijakalnog dušika u anorganski
- alkalizacija s NaOH u suvišku
- destilacija uz kloridnu kiselinu u suvišku
- titracija viška neizreagirane kloridne kiseline s otopinom NaOH.

Postupak rada:

U staklene epruvete se doda 25 mL uzorka te katalizator u omjeru 1:9 i 10 mL koncentrirane sulfatne kiseline. Slijepa proba se priprema na isti način s destiliranom vodom umjesto uzorka. Staklene kivete se zagrijavaju u uređaju za digestiju 20 min na 150 °C, 30 minuta na 250 °C i 1 sat na 420 °C. Tekućina u epruvetama je nakon mineralizacije zelene boje, a nakon hlađenja poprima svijetlo plavu boju. Kada se ohladi i boja otopine prijeđe u svijetlo plavu, u epruvetu se doda 75 mL destilirane vode. Tako pripremljena epruveta se stavlja u uređaj za destilaciju po Kjeldahlu. Prihvatna Erlenmayerova tikvica za sakupljanje amonijaka se pripremi dodatkom 20 mL 0,1 mol/L kloridne kiseline i par kapi indikatora metilcrveno. Trajanje destilacije u uređaju je 5 minuta, a zadani volumen 40 %-tne NaOH je 50 mL. Nakon provedene destilacije izvodi se titracija neizreagirane HCl s 0,1 mol/L NaOH do prijelaza boje iz ružičaste u žutu. Uređaji za digestiju i destilaciju uzoraka prikazani su na slici 2.5.



Slika 2.5. Uređaji: a) za digestiju, b) za destilaciju.

Izračunavanje dušika po Kjeldahlu:

$$\gamma(\text{N, mg/L}) = \frac{(V_{\text{NaOH, SP}} - V_{\text{NaOH, uzorak}}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N}) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-4)$$

gdje je:

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

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

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

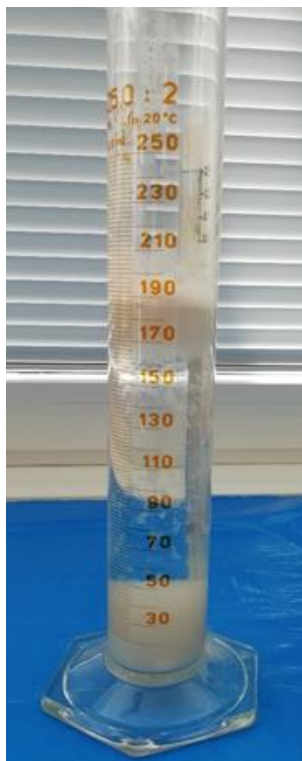
$f(\text{NaOH})$ – faktor otopine NaOH, 1,0000

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

V_{uzorka} – volumen uzorka ili slijepe probe

2.2.7. Određivanje testa taloženja i mase taloga

Nakon provedenog procesa elektrokoagulacije uzorak se prelije u graduiranu menzuru. U vremenskim intervalima od 5 minuta bilježi se visina stupca taložnog dijela uzorka u. Nakon 30 minuta taloženja sadržaj menzure (slika 2.6.) se isfiltrira na filter papiru, a nakon sušenja odredi se masa taloga.



Slika 2.6. Menzura sa uzorkom tijekom testa taloženja.

2.2.8. Određivanje mase elektroda

Prije provedbe svakog eksperimenta elektrode su vagane na analitičkoj vagi. Postupak se ponavlja i nakon provedbe eksperimenta te sušenja elektroda. Podaci o masama elektroda prije i nakon postupka prikazani su u tablici 3.6. Nakon vaganja, a prije idućeg eksperimenta elektrode su brušene i polirane uzastopno vlažnim brusnim papirom granulacija do 800 te ultrasonično očišćene u 70% etanolu i deioniziranoj vodi.

3. REZULTATI I RASPRAVA

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

Vrijednosti parametara u početnom uzorku i suspenzijama praćenih u vremenskim intervalima tijekom integriranog procesa za svih 12 eksperimenata, prikazane su u tablicama 3.1 - 3.4.

Tablica 3.1. Karakteristike uzorka otpadne vode s UPOV Stupe.

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

Tablica 3.2. Rezultati mjerenja temperature tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita, elektrolita i pri različitim pH vrijednostima.

Vrijeme, min	Temperatura tijekom vremena, °C								
	0	5	10	15	20	30	40	50	60
EC	17	26	27,5	29	29,5	30,05	31	33	34,5
ECz	17	27	29	31	31,5	31,5	34	35,5	36,5
EC, pH=4	17	27	29	31	32	35	37	38,5	39,5
ECz, pH=4	17	28,5	31	37	38	38,5	38,5	40	40,5
EC, pH=9	17	27	28	29,5	31	34	36	36	35
ECz, pH=9	18,5	21	24	26	29	30	34	35	35
EC, NaCl	19	24	25	26	27	29,5	31	34	34
ECz, NaCl	21	25,5	26,5	27	27,5	29	31	32,5	33
EC, NaCl, pH=4	21	25	26	26	27,5	29,5	30,5	32	32
ECz, NaCl, pH=4	19	21	23,5	25	26	29	31,5	33	34
EC, NaCl, pH=9	20	24,5	26	27	28	30	32	33	34
ECz, NaCl, pH=9	20	26	27	27,5	28	30	32	34	34

Tablica 3.3. Rezultati mjerenja pH tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita, elektrolita i pri različitim pH vrijednostima.

Vrijeme, min	pH tijekom vremena, -								
	0	5	10	15	20	30	40	50	60
EC	8,18	8,57	9,33	9,13	9,16	9,3	9,44	9,55	9,61
ECz	8,18	8,57	8,72	8,8	8,9	9,13	9,3	9,44	9,43
EC, pH=4	3,81	6,01	6,25	6,61	7,33	8,66	8,8	9,32	9,47
ECz, pH=4	3,81	6,12	6,33	6,79	7,52	8,94	9,22	9,34	9,49
EC, pH=9	8,9	8,91	8,96	9	9,13	9,35	9,46	9,59	9,66
ECz, pH=9	8,88	8,71	8,65	8,74	8,84	8,82	9,28	9,36	9,44
EC, NaCl	8,01	8,46	8,71	9,01	9,11	9,36	9,47	9,66	9,74
ECz, NaCl	8,12	8,28	8,46	8,6	8,77	9,03	9,21	9,36	9,47
EC, NaCl, pH=4	4,09	5,48	5,78	6,05	6,29	8,17	8,78	9,26	9,34
ECz, NaCl, pH=4	4,27	5,58	5,83	6,02	6,29	7,89	8,86	9,08	9,24
EC, NaCl, pH=9	8,91	8,81	9,04	9,12	9,23	9,41	9,57	9,67	9,74
ECz, NaCl, pH=9	8,91	8,66	8,81	8,86	9,04	9,28	9,36	9,51	9,61

Tablica 3.4. Rezultati mjerenja električne provodnosti tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita, elektrolita i pri različitim pH vrijednostima.

Vrijeme, min	Električna provodnost tijekom vremena, $\mu\text{S}/\text{cm}$								
	0	5	10	15	20	30	40	50	60
EC	953	926	837	715	707	476	388	322	328
ECz	957	924	836	753	663	616	477	444	384
EC, pH=4	1290	1298	1209	1144	1113	931	779	611	603
ECz, pH=4	1308	1260	1217	1123	906	764	616	645	527
EC, pH=9	1029	927	844	603	599	546	474	383	352
ECz, pH=9	1020	982	892	799	736	565	527	505	444
EC, NaCl	2830	2830	2700	2600	2580	2320	2060	1675	1575
ECz, NaCl	2800	2830	2720	2610	2240	2200	1601	1521	1397
EC, NaCl, pH=4	3000	3170	3070	2810	2950	2570	2530	2150	2490
ECz, NaCl, pH=4	3140	3180	2980	2980	2990	2860	2360	2160	1903
EC, NaCl, pH=9	3020	2820	2780	2730	2570	2350	2340	2000	1852
ECz, NaCl, pH=9	3020	2830	2780	2590	2050	2240	1470	1933	1874

Vrijednosti parametara određenih nakon provedenog integriranog procesa za svih 12 eksperimenata, prikazane su u tablicama 3.5. - 3.10.

Tablica 3.5. Rezultati mjerenja mutnoće nakon integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita, elektrolita i pri različitim pH vrijednostima.

Oznaka	NTU
EC	1,38
ECz	2,28
EC, pH=4	0,3
ECz, pH=4	4,43
EC, pH=9	1,76
ECz, pH=9	2,1
EC, NaCl	2,77
ECz, NaCl	2,32
EC, NaCl, pH=4	2,24
ECz, NaCl, pH=4	0,71
EC, NaCl, pH=9	2,99
ECz, NaCl, pH=9	4,53
*Mutnoća u početnom uzorku iznosi 11,7 NTU	

Tablica 3.6. Rezultati određivanja mase elektroda prije i nakon provedenih eksperimenata.

Oznaka	Anoda		Katoda	
	masa prije	masa nakon	masa prije	masa nakon
EC	61,5224	61,4206	66,5533	66,5299
ECz	72,6655	72,5803	54,4929	54,4772
EC, pH=4	61,1152	60,9582	66,2636	66,2585
ECz, pH=4	72,3685	72,2095	54,2464	54,2273
EC, pH=9	60,7021	60,6902	65,8805	65,8002
ECz, pH=9	71,8108	71,735	53,561	53,5467
EC, NaCl	65,8155	65,7002	60,42	60,3764
ECz, NaCl	71,5103	71,3998	53,2912	53,2692
EC, NaCl, pH=4	65,2292	65,1022	59,8032	59,7811
ECz, NaCl, pH=4	64,7964	64,6699	59,3812	59,3675
EC, NaCl, pH=9	71,1376	71,0158	53,1114	53,0776
ECz, NaCl, pH=9	64,1385	64,0804	58,7945	58,6732

Tablica 3.7. Rezultati određivanja KPK uzoraka nakon provedenih eksperimenata.

Oznaka	Utrošak Morove soli	Slijepa proba	Razrjeđenje	KPK, mg/L
EC	30,7	32,6	1	70,0416
ECz	30,4	32,6	1	81,1008
EC, pH=4	31,5	32,6	1	40,5504
ECz, pH=4	30,6	32,6	1	73,728
EC, pH=9	31,3	32,6	1	47,9232
ECz, pH=9	31,4	32,6	1	44,2368
EC, NaCl	30,7	32,6	1	70,0416
ECz, NaCl	30,75	32,6	1	68,1984
EC, NaCl, pH=4	31,2	32,7	1	55,296
ECz, NaCl, pH=4	30,9	32,7	1	66,3552
EC, NaCl, pH=9	30,3	31,8	1	55,296
ECz, NaCl, pH=9	32,1	32,8	1	25,8048

Tablica 3.8. Rezultati određivanja dušika po Kjeldhalu nakon provedenih eksperimenata.

Oznaka	Utrošak Morove soli	Slijepa proba	Razrjeđenje	TKN, mg/L
EC	19,4	19,9	1	28,014
ECz	19,65	19,9	1	14,007
EC, pH=4	19,65	19,9	1	14,007
ECz, pH=4	19,4	19,9	1	28,014
EC, pH=9	19,3	19,9	1	33,6168
ECz, pH=9	19,5	19,9	1	22,4112
EC, NaCl	19,3	19,9	1	33,6168
ECz, NaCl	19,6	19,9	1	16,8084
EC, NaCl, pH=4	19,3	19,9	1	33,6168
ECz, NaCl, pH=4	19,2	19,9	1	39,2196
EC, NaCl, pH=9	19,5	20,1	1	33,6168
ECz, NaCl, pH=9	20	20,1	1	5,6028

Tablica 3.9. Rezultati testa taloženja.

Vrijeme, min	Visina taložnog stupca tijekom vremena, cm						
	0	5	10	15	20	25	30
EC	17,48	17,48	13,8	/	4,32	/	2,76
ECz	16,74	16,74	4,6	4,6	4,6	3,68	2,94
EC, pH=4	17,02	12,88	8,28	7,08	6,72	6,44	6,16
ECz, pH=4	16,38	16,38	6,62	5,34	4,78	4,6	4,42
EC, pH=9	17,11	17,11	17,11	6,44	5,52	4,97	4,6
ECz, pH=9	16,74	16,74	16,74	2,76	2,48	2,39	2,39
EC, NaCl	17,15	16	13,1	11,85	10,3	9,4	8,9
ECz, NaCl	16,9	16	8,05	6,6	5,8	5,55	5,3
EC, NaCl, pH=4	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,5	17,5
ECz, NaCl, pH=4	17,6	8,9	7,6	6,6	5,7	5,55	5,3
EC, NaCl, pH=9	17,1	15,7	5,25	4,4	3,2	3,2	3,1
ECz, NaCl, pH=9	16,6	16	15	14,5	12,1	10,3	9,2

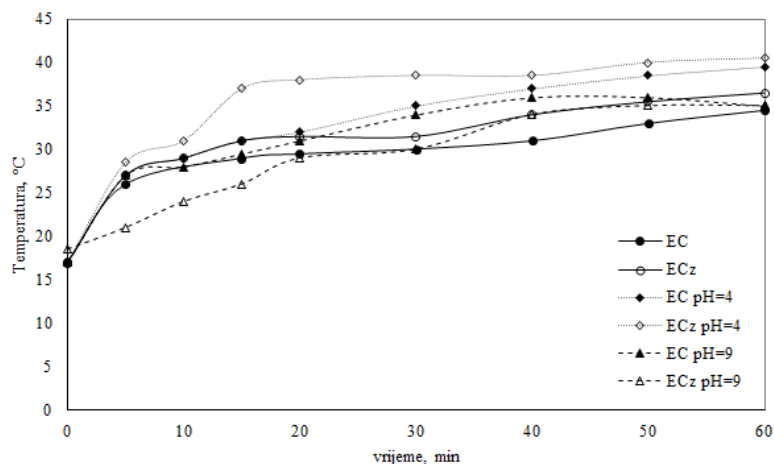
Tablica 3.10. Rezultati mase taloga nakon provedenih eksperimenata.

Oznaka	masa filter papira	filter + talog	masa taloga
EC	1,7992	1,9434	0,1442
ECz	0,8116	1,0999	0,2883
EC, pH=4	0,8361	1,1809	0,3448
ECz, pH=4	0,8276	1,2464	0,4188
EC, pH=9	0,8186	1,1665	0,3479
ECz, pH=9	0,8157	1,1499	0,3342
EC, NaCl	0,8285	1,2848	0,4563
ECz, NaCl	0,8221	1,211	0,3889
EC, NaCl, pH=4	0,7995	1,2692	0,4697
ECz, NaCl, pH=4	0,8115	1,2505	0,439
EC, NaCl, pH=9	0,8262	1,0588	0,2326
ECz, NaCl, pH=9	0,8016	1,3061	0,5045

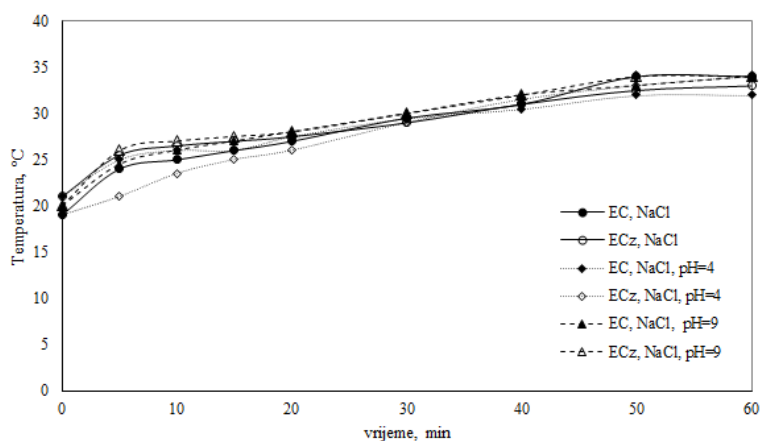
3.2. ANALIZA REZULTATA PARAMETARA PRAĆENIH PRIJE, TIJEKOM I NAKON INTEGRIRANOG PROCESA

Na slikama 3.1. - 3.6. grafički su prikazane promjene temperature, pH i električne provodnosti tijekom integriranog procesa.

Temperatura



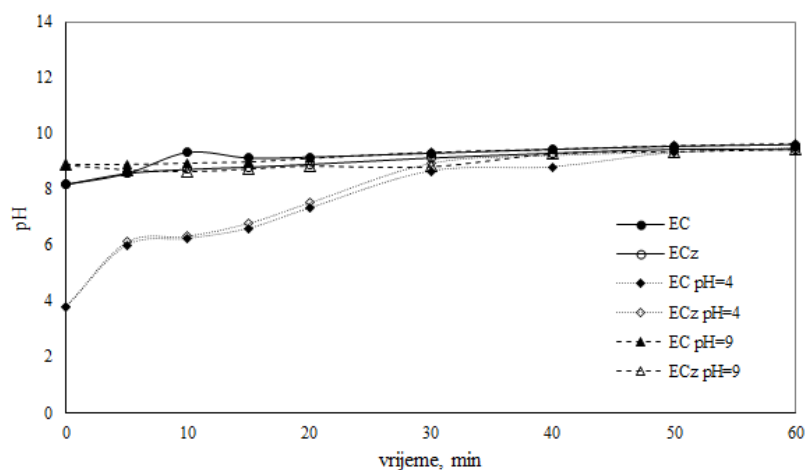
Slika 3.1. Promjena temperature tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.



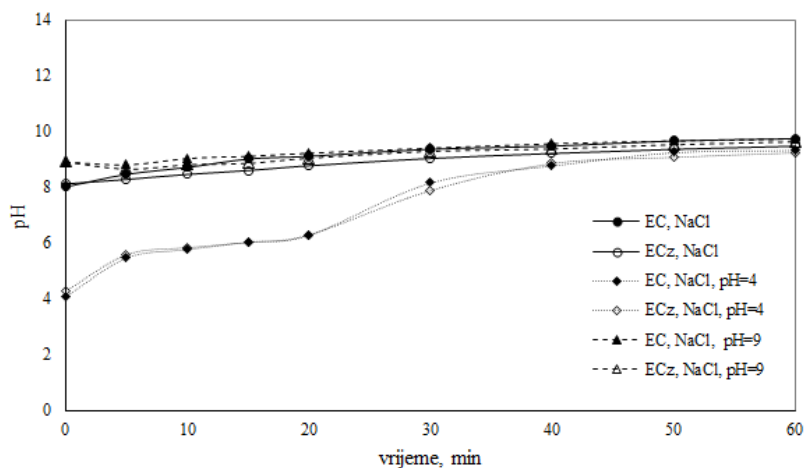
Slika 3.2. Promjena temperature tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita, elektrolita i pri različitim pH vrijednostima.

Kod svih eksperimenata vidljiv je blagi porast temperature bez obzira na dodatak zeolita ili elektrolita, a porast je najizraženiji u vremenskom intervalu od 10 minuta od početka eksperimenta. Za uzorke bez dodatka elektrolita porast temperature je izraženiji u kiselom mediju (pH=4), dok je u alkalnom (pH=9) taj porast nešto manji. Iz grafičkih prikaza vidljivo je da porast temperature u slučaju dodatka elektrolita ima ujednačen trend bez obzira na promjene uvjeta pH vrijednosti uzorka. Dodatak zeolita nije imao značajan utjecaj na promjenu temperature. Ukoliko se otpadna voda nakon obrade ispušta u prirodne prijemnike, ovako povišena temperatura može uzrokovati termalno onečišćenje, Stoga se u praktičnoj primjeni sugerira da se porast temperature kontrolira ili različitom izvedbom reaktora ili pak kontroliranjem omjera površine elektrode i volumena otpadne vode.

pH vrijednost



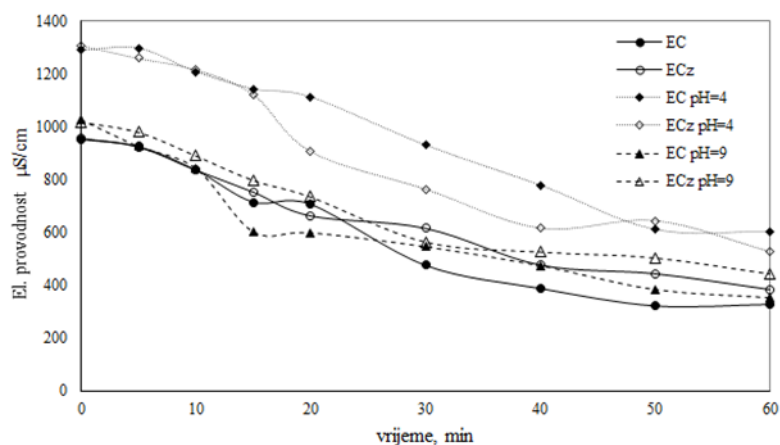
Slika 3.3. Promjena pH vrijednosti tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.



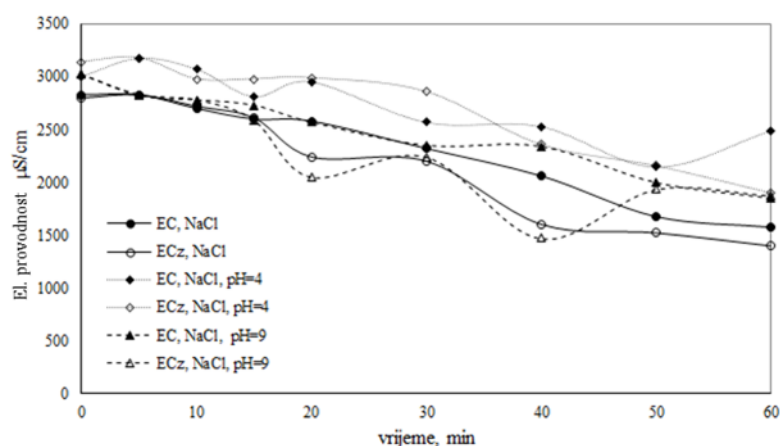
Slika 3.4. Promjena pH vrijednosti tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita, elektrolita i pri različitim pH vrijednostima.

Promjena pH vrijednosti u eksperimentima bez elektrolita (slika 3.3.) i s dodatkom elektrolita (slika 3.4.) pokazuje sličan trend. U eksperimentima bez podešavanja početnog pH uzorka (pH=8,18) i namještanjem pH na alkalne uvjete (pH=9) vrijednosti pH tijekom eksperimenta se ponašaju jako slično uz blagi porast. U slučaju podešavanja uvjeta na kiseli medij (pH=4) porast vrijednosti pH je više izražen. Do takvog porasta pH vrijednosti dolazi zbog procesa hidrolize vode na katodi, gdje nastaju vodik i hidroksidni ioni. Iako su zeoliti poznati po svojoj sposobnosti neutralizacije pH otopina, u ovom slučaju nije došlo do neke značajnije promjene pH vrijednosti. Također, dodatak elektrolita nema značajnog utjecaja na promjenu pH. Razlog tome je što komunalna otpadna voda već sadrži određenu koncentraciju klorida (početna provodnost iznosi 953 $\mu\text{S}/\text{cm}$) te dodatak NaCl u provedbi eksperimenta elektrolita nema nekog značajnog utjecaja na pH. Sve konačne vrijednosti pH se nalaze uz gornju granicu propisanu Pravilnikom.⁶

Električna provodnost



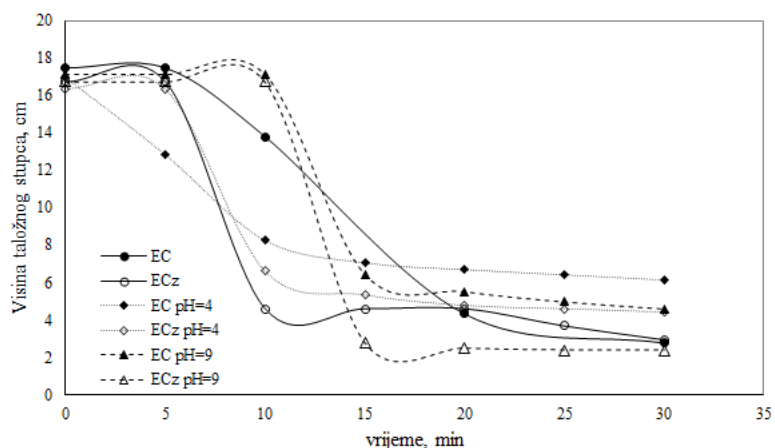
Slika 3.5. Promjena vrijednosti električne provodnosti tijekom integriranog procesa elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita i pri različitim pH vrijednostima.



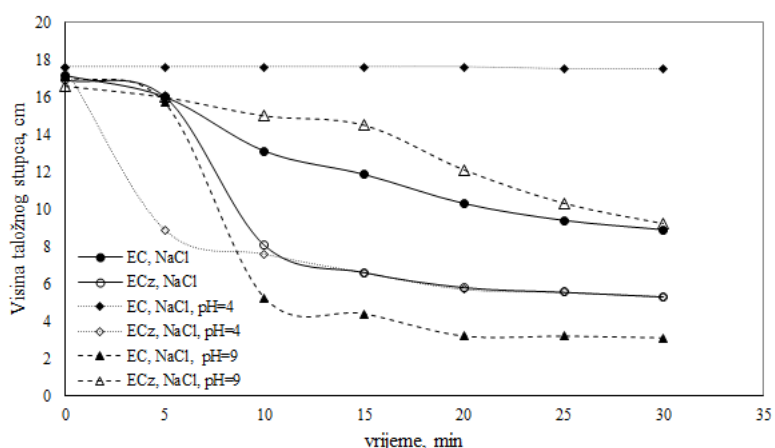
Slika 3.6. Promjena vrijednosti električne provodnosti u ovisnosti o vremenu za uzorke bez i s dodatkom zeolita, s dodatkom elektrolita i promjenom pH vrijednosti.

Visoke početne vrijednosti električne provodnosti su posljedica prisutnosti anorganskih iona u komunalnim otpadnim vodama. U svim eksperimentima je, uz blage oscilacije u vrijednostima, zabilježeno smanjenje vrijednosti električne provodnosti koje se pripisuje vezanju onečišćivača u flokule procesom elektrokoagulacije. U slučaju dodatka elektrolita, vrijednosti električne provodnosti su se utrostručile u usporedbi s početnim uzorkom, ali krivulje pokazuju sličan trend smanjenja vrijednosti kao i u eksperimentima bez dodatka elektrolita. Dodatak zeolita i utjecaj na početnu vrijednost pH uzorka nisu imali značajan utjecaj na konačne vrijednosti električne provodnosti.

Test taloženja



Slika 3.7. Prikaz krivulje taloženja nastalih koagulanata iz uzoraka bez i s dodatkom zeolita, s promjenom pH vrijednosti nakon procesa elektrokoagulacije.



Slika 3.8. Prikaz krivulje taloženja nastalih koagulanata iz uzoraka bez i s dodatkom zeolita, s dodatkom elektrolita i promjenom pH vrijednosti nakon procesa elektrokoagulacije.

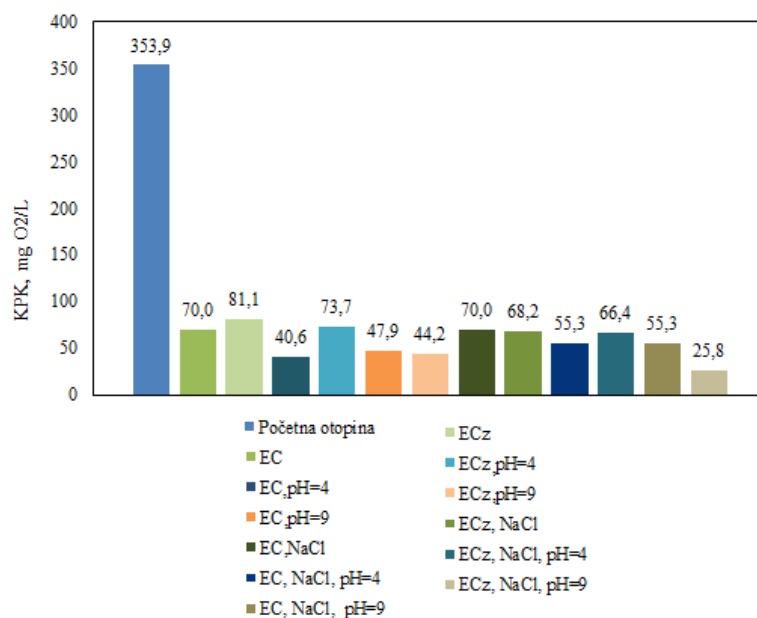
Taloženje je bitan dio elektrokoagulacijskog procesa s obzirom da utječe na učinkovitost samog tretmana. Tijekom elektrokoagulacije različita priroda taloživih čestica i koncentracije pri kojima se pojavljuju utjecati će na samo taloženje. U eksperimentima bez dodatka zeolita i elektrolita, kontinuirano taloženje se odvijalo pri pH=4, dok je u alkalnim uvjetima do početka taloženja došlo tek nakon 5 - 10 min. Dodatkom zeolita krivulje postaju strmije i taloženje je brže, dok je dodatak elektrolita imao negativan utjecaj na taloženje, osim u slučaju pH=9 gdje je dodatak elektrolita imao

najbolji utjecaj na brzinu. Dodatak zeolita pri istim uvjetima (pH=9) nije poboljšalo taloženje.

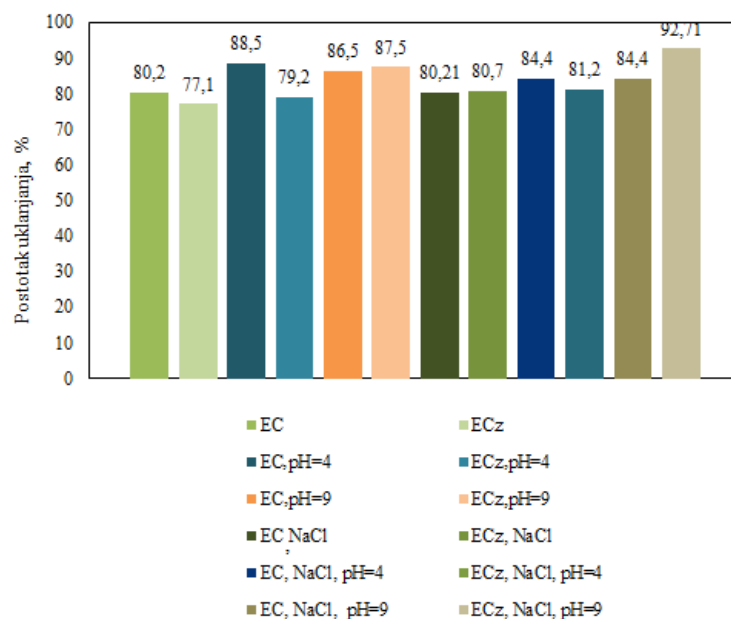
3.3. ANALIZA UČINKOVITOSTI INTEGRIRANOG PROCESA

Grafički prikaz rezultata određivanja kemijske potrošnje kisika (KPK), dušika po Kjeldahlu i mutnoće prije i poslije obrade integriranim procesom, bez i s dodatkom zeolita i elektrolita na slikama 3.7. - 3.11.

Kemijska potrošnja kisika (KPK)



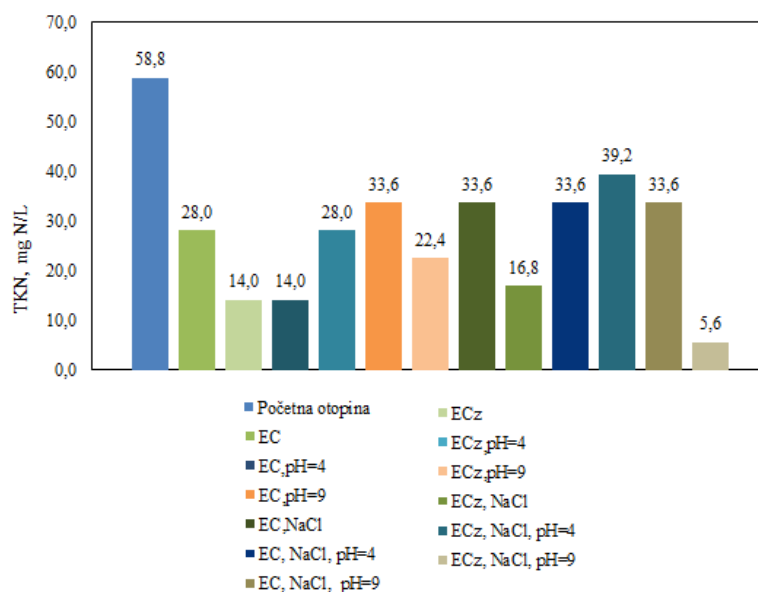
Slika 3.9. Usporedba vrijednosti KPK neobrađenog uzorka i uzoraka nakon provedenih eksperimenata.



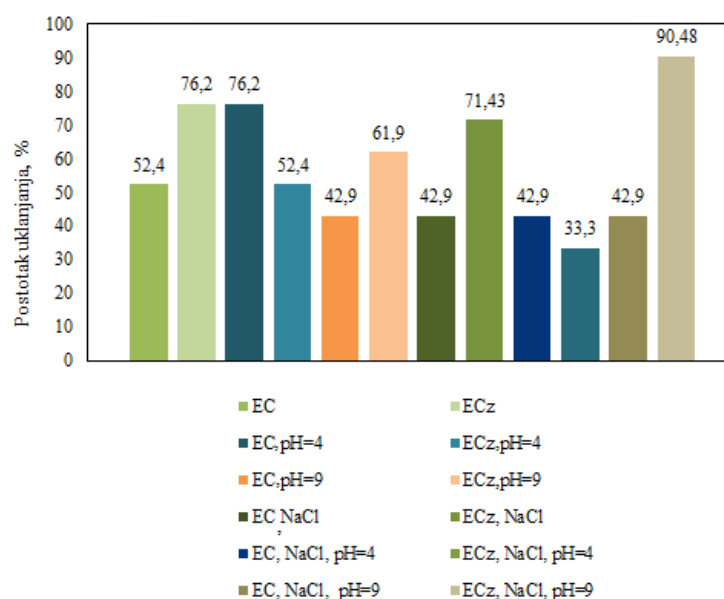
Slika 3.10. Usporedba efikasnosti uklanjanja KPK tijekom provedenih eksperimenata pri različitim radnim uvjetima.

Početni uzorak ima vrijednost KPK 353,9 mg O₂/L, a nakon provedbe integriranog procesa dolazi do značajnog smanjenja vrijednosti KPK. Efikasnost uklanjanja za eksperimente bez dodatka elektrolita varira od 77,08 do 88,54%, dok se dodatkom elektrolita efikasnost povećava od 80,21 do 92,71%. Najbolja efikasnost uklanjanja KPK postignuta je u eksperimentu s dodatkom zeolita i elektrolita pri pH=9 i iznosi 92,71%. Konačne vrijednosti KPK u svim eksperimentima nalaze se ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) te se mogu ispuštati u površinske vode bez dodatne obrade.

Ukupni dušik po Kjeldahlu



Slika 3.11. Usporedba vrijednosti dušika po Kjeldahlu neobrađenog uzorka i uzoraka nakon provedenih eksperimenata.

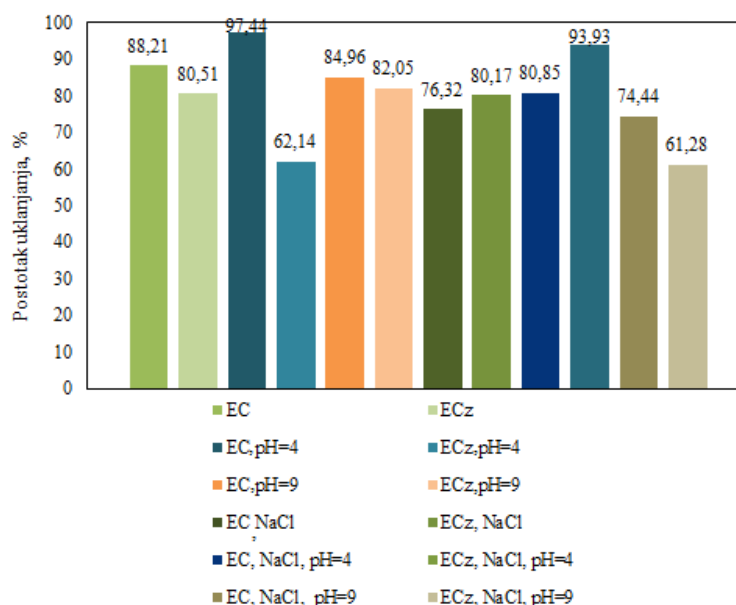


Slika 3.12. Usporedba efikasnosti uklanjanja dušika po Kjeldahlu tijekom provedenih eksperimenata pri različitim radnim uvjetima.

Efikasnost uklanjanja ukupnog dušika po Kjeldahlu ovisi o početnom pH, dodatku zeolita i elektrolita. Kod eksperimenata bez dodatka elektrolita pri alkalnim uvjetima uklanjanje je bolje uz dodatak zeolita, dok je u kiselijem mediju uklanjanje bolje bez

dodatka zeolita. U alkalnom mediju prisutan je $\text{Al}(\text{OH})_4$ koji ima slabije koagulacijsko djelovanje, zbog čega onda dodatak zeolita pozitivno utječe na uklanjanje dušika po Kjeldahlu. U kiselom mediju pojavljuju se specije aluminija koje imaju bolje koagulacijsko djelovanje koje uzrokuje bolje uklanjanje dušika po Kjeldahlu te dodatak zeolita nema značajni utjecaj na uklanjanje dušika po Kjeldahlu. U eksperimentima s dodatkom elektrolita nisu zabilježene značajnije vrijednosti uklanjanja dušika, osim u eksperimentu s dodatkom zeolita i bez promjene pH (71,43%) te eksperimentu s dodatkom zeolita i elektrolita pri pH=9 (90,48%). Pri alkalnim uvjetima dolazi do nastajanja HOCl iz dodanog elektrolita koji uzrokuje denitrifikaciju NH_4^+ u N_2 .¹²

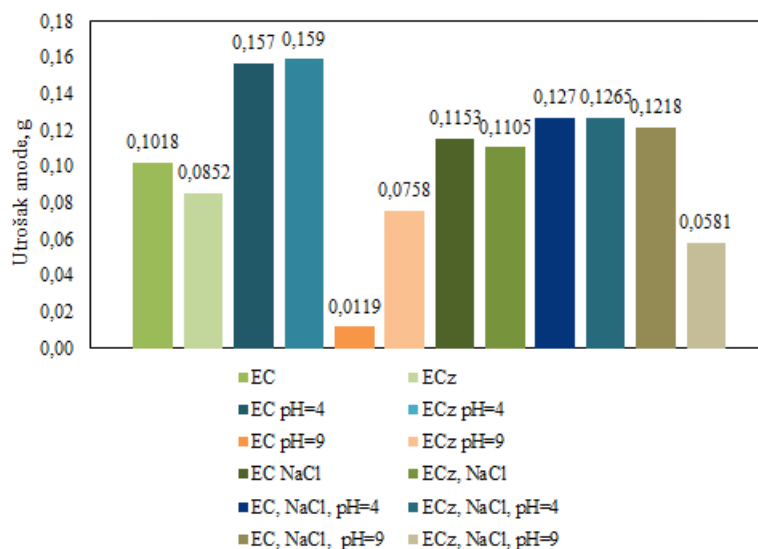
Mutnoća



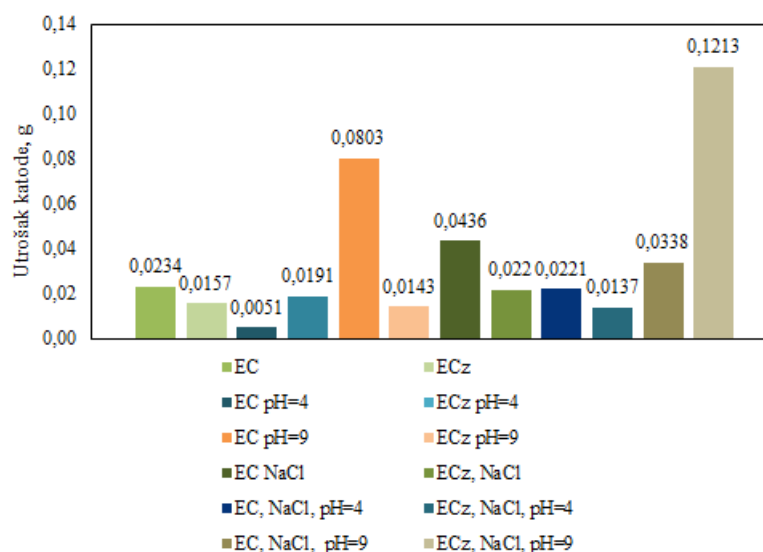
Slika 3.13. Prikaz vrijednosti efikasnosti uklanjanja mutnoće.

Uklanjanje mutnoće dostiže slične vrijednosti za uzorke bez dodatka elektrolita, bez utjecaja na pH i uzorke pri pH=9, dok je uklanjanje mutnoće za uzorke pri pH=4 zabilježeno najviše uklanjanje mutnoće bez dodatka zeolita 97,14%. Dodatak zeolita pri pH=4 značajno je snizilo uklanjanje mutnoće. Dodatak elektrolita u uzorke snizilo je efikasnost uklanjanja mutnoće u svim eksperimentima.

Utrošak mase elektroda



Slika 3.14. Prikaz vrijednosti utroška mase anode.



Slika 3.15. Prikaz vrijednosti utroška mase katode.

U eksperimentima bez dodatka elektrolita je najveća potrošnja anode u kiselom mediju pH=4, a u alkalnom mediju primjećen je manji utrošak elektrode u eksperimentima s dodatkom zeolita. S dodatkom elektrolita povećan je i utrošak elektroda, osim u eksperimentu pri pH=4 gdje je utrošak elektroda smanjen. Također osim trošenja anode došlo je i do trošenja katode, a što ukazuje na promjenu mehanizma EK s Al elektrodama, što odgovara mehanizmu objašnjenom u literaturi.²⁴

3.4. ANALIZA OPERATIVNIH TROŠKOVA

Operativni troškovi su svi troškovi nastali za vrijeme nabave materijala korištenih u procesu, troškovi za vrijeme provođenja procesa te troškovi nakon provođenja procesa. Troškovi procesa elektrokoagulacije obuhvaćaju utrošak materijala elektroda, potrošnju električne energije i zeolita te zbrinjavanje otpadnog mulja.

Operativni troškovi se računaju prema izrazu:

$$\text{Operativni troškovi} = a \cdot C_{\text{energija}} + b \cdot C_{\text{elektroda}} + c \cdot C_{\text{zeolit}} + d \cdot C_{\text{elektrolit}} \quad (3-1)$$

gdje je:

C_{energija} – troškovi električne energije izraženi po 1 m³ volumena reaktora, kWh/m³

$C_{\text{elektroda}}$ – troškovi potrošenog materijala elektroda izraženi po 1 m³ volumena reaktora, kg Al/m³

C_{zeolit} – troškovi potrošenog zeolita izraženi po 1 m³ volumena reaktora, kg/m³

$C_{\text{elektrolit}}$ – troškovi potrošenog elektrolita izraženi po 1 m³ volumena reaktora, kg/m³

a – pretpostavljeni prosječni iznos cijene električne energije prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo (0,95 kn kW/h)²⁵

b – prosječna tržišna cijena aluminijske elektrode (11,6 kn/kg).²⁵

c – prosječna cijena prirodnog zeolita (0,5 kn/kg)²⁶

d – prosječna cijena elektrolita (u konačnom izračunu potrošnja elektrolita se neće uzeti u obzir)

Utrošak električne energije (kWh/m³) računa se prema sljedećem izrazu:

$$C_{\text{energija}} = \frac{U \cdot I \cdot t_{\text{EC}}}{V} \quad (3-2)$$

gdje je:

U – napon izvora struje, V

I – jakost struje, A

t_{EC} – trajanje procesa, h

V – efektivni volumen reaktora, m³

Utrošak materijala elektrode (kg Al/m³) računa se prema Faradayevom zakonu:

$$C_{\text{elektroda}} = \frac{I \cdot t \cdot M_w}{z \cdot F \cdot V} \quad (3-3)$$

gdje je:

M_w – molekularna masa aluminija (26,98 g/mol)

z – broj prenesenih elektrona ($z = 3$)

F – Faradayeva konstanta (96.487 C/mol)

U tablici 3.11. prikazana je potrošnja potrošnja aluminijskih elektroda izračunata preko Faradayevog zakona, kao i ukupna potrošnja procesa, a potrošnja električne energije, materijala aluminijskih elektroda, zeolita te ukupna potrošnja procesa izračunata iz mase elektroda prikazana je u tablici 3.12.

Tablica 3.11. Operativni troškovi izračunati preko Faradayevog zakona.

	<i>U</i>, V	<i>I</i>, A	<i>a</i>•<i>C</i>_{energija}, kWh/m³	<i>b</i>•<i>C</i>_{elektroda}, kn/kg	<i>c</i>•<i>C</i>_{zeolit}, kn/kg	Ukupno, kn/m³
EC	30	0,3	34,2	4,67	-	38,87
ECz	30	0,3	34,2	4,67	10	48,87
EC, pH=4	31,2	0,4	47,42	6,22	-	53,65
ECz, pH=4	29,4	0,4	44,68	6,22	10	60,91
EC, pH=9	30,8	0,3	35,11	4,67	-	39,78
ECz, pH=9	30,8	0,3	35,11	4,67	10	49,78
EC, NaCl	10,8	0,3	12,31	4,67	-	16,98
ECz, NaCl	11,9	0,3	13,57	4,67	10	28,23
EC, NaCl, pH=4	11,6	0,3	13,22	4,67	-	17,89
ECz, NaCl, pH=4	12,7	0,3	14,48	4,67	10	29,15
EC, NaCl, pH=9	13,6	0,3	15,50	4,67	-	20,17
ECz, NaCl, pH=9	12,8	0,3	14,59	4,67	10	29,26

Vrijednosti napona u eksperimentima se značajno razlikuju s obzirom na dodatak elektrolita. Dodatkom elektrolita potrošnja napona se smanjuje, uz konstantno održavanje vrijednosti jakosti struje.

Tablica 3.12. Operativni troškovi izračunati preko utroška masa elektroda.

	a·C_{energija}, kWh/m³	b·C_{elektroda}, kn/kg anoda	b·C_{elektroda}, kn/kg katoda	c·C_{zeolit}, kn/kg	Ukupno, kn/m³
EC	36,00	4,72	1,09	-	41,81
ECz	36,00	3,95	0,73	10	50,68
EC, pH=4	49,92	7,28	0,23	-	57,44
ECz, pH=4	47,04	7,38	0,88	10	65,30
EC, pH=9	36,96	0,55	3,73	-	41,24
ECz, pH=9	36,96	3,52	0,66	10	51,14
EC, NaCl	12,96	5,35	2,02	-	20,33
ECz, NaCl	14,28	5,13	1,02	10	30,43
EC, NaCl, pH=4	13,92	5,89	1,03	-	20,84
ECz, NaCl, pH=4	15,24	5,87	0,64	10	31,75
EC, NaCl, pH=9	16,32	5,65	1,57	-	23,54
ECz, NaCl, pH=9	15,36	2,69	5,63	10	33,68

Analizom operativnih troškova vidljivo je da integrirani proces elektrokoagucije bez dodatka zeolita zahtjeva manje operativne troškove. Međutim, iako se dodatkom zeolita operativni troškovi povećavaju, potrebno je uzeti u obzir pozitivan utjecaj dodatka zeolita na uklanjanje štetnih tvari. Također, taložni test je najveće smanjenje visine taložnih stupaca pokazivao u eksperimentima s dodatkom zeolita. Razlika u troškovima provedenih eksperimenata s i bez dodatka zeolita se svodi na troškove nabave zeolita pa je važno napomenuti da je nakon provedenog procesa moguća regeneracija korištenog zeolita. Dodatak elektrolita nije imao značajan utjecaj na vrijednosti operativnih troškova. Potrebna su daljnja ispitivanja procesnih parametara kako bi se dobio bolji uvid u učinkovitost procesa, operativne troškove te općenito isplativost integriranog procesa u obradi komunalnih otpadnih voda.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata obrade komunalne otpadne vode procesom elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita, bez i s dodatkom elektrolita i pri različitim početnim pH vrijednostima, može se zaključiti sljedeće:

- Komunalna otpadna voda karakterizirana je opterećenjem organskim i anorganskim tvarima (KPK iznosi 353,89 mg O₂/L), organskim i amonijakalnim dušikom (dušik po Kjeldahlu iznosi 58,83 mg N/L) i umjerene mutnoće (11,7 NTU), električne provodnosti 953 μS/cm i pH 8,18. Usporedbom s graničnim vrijednostima prema Pravilniku ovakva otpadna voda se ne može ispustiti u površinske vode.
- Tijekom procesa elektrokoagulacije u svim eksperimentima zabilježen je porast vrijednosti pH, koji je bio izraženiji u slučaju kiselijeg početnog medija pH~4. Vrijednosti pH za sve uzorke su rasle do vrijednosti pH~9,74 koje su s obzirom na Pravilnik još uvijek previsoke za ispust u površinske vode. Dodatak elektrolita i zeolita nije imao značajan utjecaj na pH vrijednost.
- Električna provodnost u svim uzorcima imala je izražen trend pada, dok su uz dodatak elektrolita tijekom eksperimenta primjećene lagane oscilacije u vrijednostima. Pad el. provodnosti tijekom procesa može se pripisati vezanju štetnih tvari na flokule nastale elektrokoagulacijom.
- Vrijednosti temperature nalaze se u rasponu od 32 do 40,5 °C što može dovesti do termalnog onečišćenja.
- Efikasnost uklanjanja kemijske potrošnje kisika za sve eksperimente u rasponu je od 77,1 do 92,7 %, a konačne vrijednosti KPK od 25,8 do 81,1 mg O₂/L se nalaze ispod graničnih vrijednosti za ispust u površinske vode.
- Efikasnost uklanjanja dušika po Kjeldahlu ovisi o početnoj vrijednosti pH, dodatku zeolita i elektrolita. U eksperimentima bez dodatka zeolita, uklanjanje je bolje u kiselijem mediju (76,2 %), dok je u alkalnom mediju uklanjanje bolje uz dodatak zeolita (76,2 %). Dodatak elektrolita nije imao značajan utjecaj, osim uz dodatak zeolita u alkalnom mediju gdje je postignuto uklanjanje od 90,48 %.
- Dodatak zeolita u proces elektrokoagulacije povećava operativne troškove, međutim njihovim korištenjem učinkovitost procesa se povećava što je vidljivo u rezultatima uklanjanja KPK, ukupnog dušika te mutnoće. Ispitivanjem mogućnosti regeneracije korištenog zeolita te optimizacijom procesnih parametara dobiti će se bolji uvid u isplativost integriranog procesa.

5. LITERATURA

1. *V. Andročec, B. Ivančić*, Projekt EKO-Kaštelanski zaljev, *Građevinar* **55** (7) (2003) 377-381.
2. *P. Reić*, Kanalizacijski sustav Kaštela - Trogir, *Građevinar* **56** (5) (2004) 259-265.
3. *S. Tedeschi*, Zaštita priobalnog mora Splita, Solina, Kaštela i Trogira, *Građevinar* **55** (8) (2003) 443-448.
4. *D.T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, M. J. Al-Marri*, A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges, *Journal of Environmental Management* **186** (2016) 1-18. Doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.032
5. *B. Tušar*, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb, 2009.
6. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_08_94_2963.html (6.1.2022.)
7. URL: <http://www.ekz.hr/projekti> (9.12.2021.).
8. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda „Stupe“ -1. Međufaza I etape s pripadajućom infrastrukturuom, glavni projekt, Institut građevinarstva Hrvatske d.d. Zagreb, br.: 5100-1-516121/98, Split, srpanj 1999.
9. *S. Tedeschi*, Zaštita voda, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
10. *Y. A. Ouaisa, M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili*, Integration of electro coagulation and adsorption for the treatment of tannery wastewater - The case of an Algerian factory, Rouiba, *Procedia Engineering* **33** (2012) 98-101.
11. *C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, P. Balderas-Hernández, C. M. Fernandez-Marchante, M. Rodrigo*, Enhanced electrocoagulation: New approaches to improve the electrochemical process (Review), *Journal of Electrochemical Science and Engineering* (4) (2014.). doi.org/10.5599/jese.2014.0060.

12. *M. A. A. Hamid, H. A. Aziz, M. S. Yusoff, S. A. Rezan*, Optimization and Analysis of Zeolite Augmented Electrocoagulation Process in the Reduction of High-Strength Ammonia in Saline Landfill Leachate, *Water* **12** (2020) 247.
13. *Z. Al-Qodah, M. Tawalbeh, M. Al-Shannag, Z. Al-Anber, K. Bani-Melhem*, Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review, *Science of The Total Environment* **744** (2020). 140806. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140806.
14. *M. D. Öztel, A. Kuleyin, F. Akbal*, Treatment of zinc plating wastewater by combination of electrocoagulation and ultrafiltration process, *Water Science Technology* **82** (4) (2020) 663–672. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.357>.
15. *G. Chen*, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology* **38** (2004) 11-41.
16. *M. Vepsäläinen, M. Sillanpää*, Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters, In: *Advanced Water Treatment*, M. Sillanpää (Ed.), Elsevier, 2020, 1-78. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819227-6.00001-2>.
17. URL: <https://steemit.com/science/@kedi/zeolites-and-usage-areas> (2.7.2022.)
18. *S. Kulprathipanja* (Ed.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. DOI:10.1002/9783527629565.
19. *M. Rožić, et. al.*: Prirodni zeoliti u kontroli grafičke industrije, *Kemijska Industrija* **53** (10) (2004) 449-458.
20. *C. J. A. Mota, N. Rosenbach Jr.*, Carbocations on zeolites, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **22** (7) (2011) 1197-1205. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000700002>.
21. *F.A. Mumpton*, La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96** (1999) 3463 – 3470.

22. *M. M. L. Ribeiro Carrott, P. A. Russo, C. Carvalhal, C. P. J. M., P. Marques, J. M. Lopes, I. Gener, M. Guisnet, F. R. Ribeiro*, Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **81** (2005) 259-267.
23. *N. Vukojević Medvidović*, Uklanjanje olova na prirodnom zeolitu - modeliranje procesa u koloni, Doktorska disertacija, Kemijsko tehnološki fakultet Split, 2007.
24. *D. Ghernaout, B. Ghernaout, A. Kellil*, Natural Organic Matter Removal and Enhanced Coagulation as a Link between Coagulation and Electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment* **2** (2009) 203-222.
25. *G. Lončar, I. Halkijević, H. Posavčić, I. Ban*, Primjena elektrokoagulacijskog uređaja s ciljem smanjenja koncentracije amonijaka, *Hrvatske vode* **27** (2019) 129-142.
26. *E. M. Flanigen, R. W. Broach, S. T. Wilson*, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, In: S. Kulprathipanja (Ed.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. <https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527325050>