

Određivanje trajanja elektrokoagulacijskog procesa za uklanjanje teških metala iz voda

Zlomislić, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:034056>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-08**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,
University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Građevinski fakultet

**ODREĐIVANJE TRAJANJA
ELEKTROKOAGULACIJSKOG PROCESA ZA
UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODA**

Diplomski rad

JOSIPA ZLOMISLIĆ

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Građevinski fakultet

**ODREĐIVANJE TRAJANJA
ELEKTROKOAGULACIJSKOG PROCESA ZA
UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODA**

Diplomski rad

Izradila:

Josipa Zlomislić

Mentor:

izv. prof. dr. sc. **Ivan Halkijević**, dipl.

ing. građ.

Komentor:

dr. sc. **Hana Posavčić**, mag. ing. aedif.

Zagreb, 2023.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je eksperimentalno istraživanje učinkovitosti uklanjanja teških metala primjenom procesa elektrokoagulacije na uzorku otopine koja je sadržavala teške metale: kadmij, krom, kobalt, mangan i nikel. Korištene su elektrode željeza, aluminijske, bakra i grafita, te su ispitivanja provedena koristeći tri različite početne koncentracije otopine (0,1, 1 i 10 ppm). Ispitivanja su trajala po 2 minute za svaku pojedinu elektrodu i različite početne koncentracije, a uzorci su uzimani svakih 15 sekundi u svrhu ispitivanja trajanja elektrokoagulacijskog procesa. Kako bi se opisao postupak uklanjanja teških metala obrađena je kinetika u optimalnim uvjetima u svrhu dobivanja najveće učinkovitosti. Nadalje, obrađen je utjecaj početne koncentracije onečišćenja i utjecaj materijala na učinkovitost uklanjanja. Rezultatima je dobiveno da se pri nižim početnim koncentracijama postiže bolja učinkovitost. U slučaju odabira materijala, visoka učinkovitost uklanjanja postiže se korištenjem elektroda željeza, aluminijske i bakra, dok su se grafitne elektrode pokazale općenito neučinkovite. Vrijeme trajanja procesa od 2 minute pokazalo se nedovoljnim za potpuno uklanjanje, međutim rezultati su i dalje bili zadovoljavajući s obzirom na visok postotak uklanjanja pojedinih materijala.

Ključne riječi: obrada vode, elektrokoagulacija, početna koncentracija, teški metali, kinetika

SUMMARY

In this paper, an experimental study of heavy metal removal efficiency was conducted using an electrocoagulation process on a sample of solution containing heavy metals: cadmium, chromium, cobalt, manganese and nickel. Iron, aluminium, copper and graphite electrodes were used, and the tests were carried out at three different initial concentrations of the solution (0,1, 1 and 10 ppm). The tests lasted 2 minutes for each individual electrode and different initial concentrations, and samples were taken every 15 seconds for the purpose of testing the duration of the electrocoagulation process. In order to describe the process of removing heavy metals, the kinetics study was carried out under optimal conditions in order to obtain the highest efficiency. Furthermore, the influence of the initial concentration of the pollution and the influence of the material on the removal efficiency were discussed. Results showed better efficiency at lower initial concentrations. In terms of material selection, high removal efficiency is achieved by using iron, aluminium and copper electrodes, while graphite electrodes have proven to be generally inefficient. The duration of the 2 minute process proved to be insufficient for complete removal, however the results were still satisfactory considering the high percentage of removal of certain materials.

Keywords: water treatment, electrocoagulation, initial concentration, heavy metals, kinetics

POPIS SLIKA

Slika 1. Uređaji za elektrokoagulaciju [4]	2
Slika 2. Shema bipolarne ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije [8]	3
Slika 3. Raspored elektroda u monopolarnom paralelnom spoju (lijevo) i monopolarnom serijskom spoju (desno) [3].....	8
Slika 4. Raspored elektroda u bipolarnom spoju [3]	8
Slika 5. EK ćelije: horizontalni tok (lijevo) i vertikalni tok (desno) [5]	9
Slika 6. Način protoka vode: višestruki kanal (gore) i jedan kanal (dolje) [5]	10
Slika 7. Jedinica za elektrokoagulaciju: cilindrične elektrode: tlocrt (gore) i bokocrt (dolje) [5]	10
Slika 8. EK uređaj s Venturijevom cijevi [5].....	11
Slika 9. Uređaj za laboratorijsko napajanje	13
Slika 10. Magnetska miješalica i reaktorska posuda	13
Slika 11. Aluminijska, bakrena, željezna i grafitna elektroda	14
Slika 12. Šprice od 15 ml i PET bočice korištene u eksperimentu	14
Slika 13. ICP – OES sustav.....	15
Slika 14. Komora za raspršivanje i plamenik (plazma argona)	16
Slika 15. Otopine Ni, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, HNO ₃ i HCl	17
Slika 16. Grafički prikaz uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu željeznom elektrodom	19
Slika 17. Grafički prikaz uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu koristeći aluminijevu elektrodu	20
Slika 18. Grafički prikaz i uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu koristeći bakrenu elektrodu ..	21
Slika 19. Grafički prikaz uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu koristeći grafitnu elektrodu	22
Slika 20. Grafički prikaz učinkovitosti uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu pri početnoj koncentraciji od 0,1 ppm za četiri različite korištene elektrode	23
Slika 21. Grafički prikaz kinetike nultog reda	26
Slika 22. Grafički prikaz kinetike prvog reda	26
Slika 23. Grafički prikaz kinetike drugog reda	27

POPIS TABLICA

Tablica 1. Instrumentalni uvjeti	16
Tablica 2. Odabrane valne duljina.....	17
Tablica 3. Učinkovitost na kraju procesa za pojedini materijal	18
Tablica 4. Predviđene konstante brzine reakcije i odgovarajuće vrijednosti R^2 za kinetičke modele.....	25

SADRŽAJ:

1.UVOD I OPIS PROBLEMATIKE.....	1
2.TEORIJSKE OSNOVE ELEKTROKOAGULACIJE	2
2.1 Povijest elektrokoagulacije.....	2
2.2 Tehnologija elektrokoagulacije.....	2
2.3 Utjecaj parametara na proces elektrokoagulacije	4
2.3.1 Vrsta napajanja	4
2.3.2 pH otpadne vode.....	5
2.3.3 Gustoća struje	6
2.3.4 Električna provodljivost.....	6
2.3.5 Vrste i raspored elektroda	7
2.3.6 Oblik uređaja za elektrokoagulaciju	9
2.4 Prednosti i nedostaci procesa elektrokoagulacije	11
3. DIZAJN EKSPERIMENTALNOG DIJELA.....	13
3.1. Materijali i metode	13
4.LABORATORIJSKA ISPITIVANJA I OBRADA REZULTATA	18
4.1 Utjecaj početne koncentracije onečišćenja	19
4.2 Utjecaj materijala	23
4.3 Određivanje optimalnog vremena i kemijska kinetika uklanjanja teških metala	24
5.ZAKLJUČAK	29
LITERATURA.....	30

1.UVOD I OPIS PROBLEMATIKE

Onečišćenje uzrokovano teškim metalima, ozbiljno je ekološko pitanje zbog njihovog potencijalno toksičnog djelovanja, a zbog industrijskog širenja i urbanizacije ovakva onečišćenja neprestano rastu. Korištenjem vode u bilo kojoj djelatnosti, bilo da su komunalne vode, industrijske ili poljoprivredne, nastaju otpadne vode koje mogu sadržavati otrovne tvari [1, 2]. Već dugi niz godina upotrebljavaju se različite tehnologije za pročišćavanje voda kao što su: kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, flotacija, membranske metode, ionska izmjena itd., međutim većina tih tehnologija crpi veliku količinu energije iz neobnovljivih izvora i doprinose emisijama ugljičnog dioksida. Sve to dovelo je do zanimanja za razvoj troškovno učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda koje bi mogle ponovno iskoristiti goleme količine otpadnih voda proizvedenih iz različitih industrija [3]. Iz navedenih razloga elektrokemijski postupci postaju sve popularniji u odnosu na konvencionalne metode, s obzirom da se smatraju ekološki prihvatljivijim tehnologijama koje se mogu primijeniti za različite vrste otpadnih voda s nižim operativnim troškovima [3]. Neke od elektrokemijskih tehnologija pročišćavanja voda su: elektrokemijska oksidacija, elektrokemijska redukcija, elektrokoagulacija, elektrokoagulacija/flotacija i elektrodijaliza [4].

Elektrokoagulacija (EK) je perspektivan proces koji u današnje doba privlači pažnju zbog visoke učinkovitosti uklanjanja onečišćenja. Koristi se i za obradu vode za piće i za obradu otpadnih voda [2]. EK je proces koji se primjenjuje za pročišćavanje različitih vrsta otpadnih voda kao što su: otpadne vode koje sadrže teške metale, tekstilne i obojane otpadne vode, otpadne vode industrije celuloze i papira, zauljene otpadne vode te otpadne vode iz prehrambene industrije [3]. Posljednjih godina ovaj proces dobio je veliku pozornost zbog svoje visoke učinkovitosti u uklanjanju onečišćenja. Proces EK smatra se ekološki prihvatljivom tehnologijom, a razlog tome je što izbjegava dodatke kemijskih reagensa i aditiva, čime se izbjegava nastajanje sekundarnog onečišćenja [2, 4].

Ovaj se rad bavi istraživanjem učinkovitosti EK procesa za uklanjanje teških metala, ovisno o materijalu korištenih elektroda te početnim koncentracijama kadmija, kroma, kobalta, mangana i nikla. Konačni cilj je, na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata, odrediti optimalno vrijeme trajanja procesa.

2. TEORIJSKE OSNOVE ELEKTROKOAGULACIJ

2.1 Povijest elektrokoagulacije

Proces EK ima dugu povijest, u Londonu je 1889. godine izgrađeno postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda gdje se primjenom procesa EK komunalna otpadna voda miješala sa slanom vodom. EK upotrebom aluminijske i željezne elektrode za pročišćavanje pitke vode patentirana je u Sjedinjenim Američkim Državama 1909. godine, međutim tada se pokazala nepraktičnom zbog visokih troškova kapitala i električne energije [5]. Tijekom posljednja dva desetljeća tehnologije elektrokemijske obrade otpadnih voda dobivaju na važnosti kao ekološki prihvatljive tehnologije jer ne zahtijevaju kemijske aditive i ostavljaju minimalan otisak bez ugrožavanja kvalitete pročišćene vode [3].

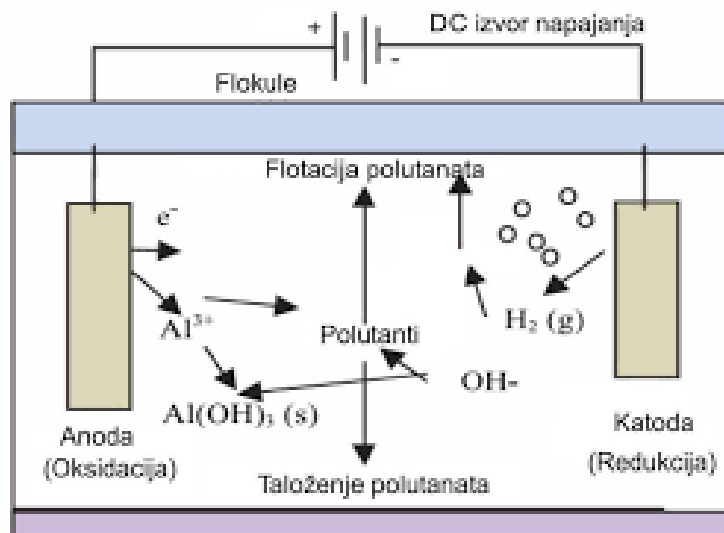
2.2 Tehnologija elektrokoagulacije

EK je jedna od elektrokemijskih tehnologija pročišćavanja voda, te predstavlja naprednu tehnologiju koja kombinira koagulaciju, flotaciju i elektrokemiju [3]. Materijal elektroda, pH otopine, trenutna gustoća i vrijeme tretiranja imaju važnu ulogu u procesu EK, te osim toga, prisutnost elektrolita i udaljenost elektroda također mogu utjecati na proces [7]. Primjer uređaja za elektrokoagulaciju nalaze se na slici 1.



Slika 1. Uređaji za elektrokoagulaciju [4]

Proces elektrokoagulacije, prikazan na slici 2, događa se unutar elektrokemijskog reaktora koji se sastoji od anode i katode, odnosno 2 metalne ploče određenih dimenzija koje se koriste kao elektrode te su spojene na istosmjerni izvor napajanja. Elektrokoagulacija uključuje „in situ” stvaranje koagulantata oksidacijom metalne anode uslijed upotrebe električne struje s ciljem izdvajanja, agregiranja i taloženja onečišćenja iz otpadne vode. Elektrode su najčešće izrađene od metala, obično od željeza (Fe) i aluminijske (Al) [4]. Napon potreban za pokretanje kemijskih reakcija za proizvodnju metalnih hidroksida dobiva se električnom energijom [6].

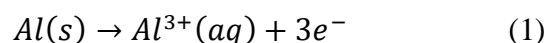


Slika 2. Shema bipolarne ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije [8]

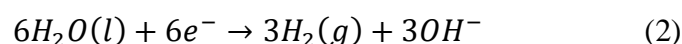
Princip rada EK procesa je da se u reakcijskoj posudi (elektrokemijskom reaktoru) pod utjecajem električnog polja iz anode oslobađaju metalni kationi (npr. Fe^{2+} i Al^{3+}) koji su potrebni za postupak koagulacije onečišćenja prisutnih u vodi uz istodobnu oksidaciju vode u kisik i H^+ ione. Na katodi dolazi do redukcije vode, pri čemu nastaje vodik i OH^- ioni. Reakcijom kationa i OH^- iona nastaju stabilni metalni hidroksidi (npr. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$). Uklanjanje suspendiranih i otopljenih nečistoća obavlja se koagulacijom pomoću elektrokemijski stvorenih metalnih kationa te njihovim sutaloženjem s metalnim hidroksidima [8]. Kemijske reakcije koje se događaju na anodi i katodi navedene su u jednadžbama (1) do (9) [5]:

Reakcijska faza na aluminijevoj elektrodi:

- Na anodi:



- Na katodi:

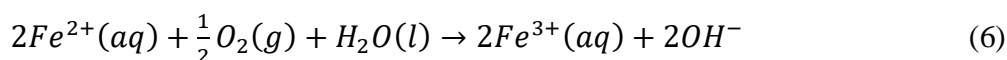
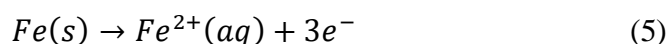
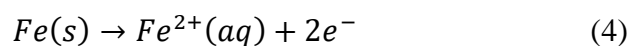


- Taloženje:

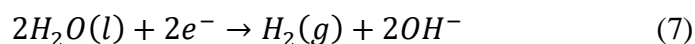


Reakcijska faza na željeznoj elektrodi:

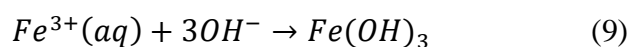
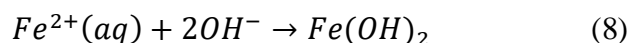
- Na anodi:



- Na katodi:



- 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 Fe^{2+} kako je prikazano u jednadžbi (4). U zbroju reakcija u jednadžbi (6), otopljeni kisik u otopini može uzrokovati oksidaciju elektrogneriranog Fe^{2+} u Fe^{3+} [2].

Hidroksidni ioni nastaju disocijacijom vode pomoću EK, te su poznati kao jedan od najreaktivnijih vrsta vodenih radikala. Ovaj radikal ima sposobnost oksidacije organskih spojeva zbog svoje visoke vrijednosti afiniteta od 136 kcal. Hidroksidi ili polihidroksidi koji se stvaraju snažno privlače raspršene čestice kao i protuione koji uzrokuju koagulaciju. Nadalje, plinovi koji se razvijaju na elektrodama pomažu u uklanjanju suspendiranih krutih tvari u smjeru prema gore (isplivavanje, tj. flotacija) [6].

2.3 Utjecaj parametara na proces elektrokoagulacije

Postoji nekoliko ključnih parametara koji utječu na učinkovitost procesa EK u uklanjanju onečišćenja iz otpadnih voda. Neki od tih parametara su: vrsta napajanja, pH otpadne vode, gustoća struje, električna provodljivost, vrsta i raspored elektroda te oblik uređaja za elektrokoagulaciju [3, 4].

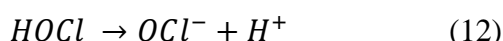
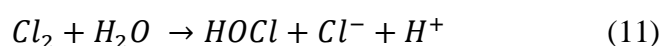
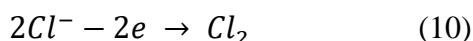
2.3.1 Vrsta napajanja

EK ćelije obično se napajaju istosmjernom strujom, ali to može dovesti do pasivizacije elektroda, odnosno stvaranja oksidnog sloja na katodi. Pasivizacija uzrokuje povećanje pasivnog potencijala, što dovodi do veće potrošnje energije. Pasivni sloj također rezultira smanjenim protokom struje između dviju elektroda i tako smanjuje učinkovitost EK. Jedno od rješenja je dodavanje dovoljne količine kloridnih iona koji razgrađuju pasivni sloj ili primjenom

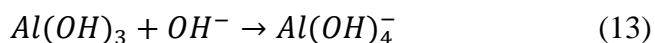
izmjenične pulsne struje koja sprječava stvaranje pasivnog sloja kada se koriste Al ili Fe elektrode [3].

2.3.2 pH otpadne vode

Kada je riječ o EK pH je ključni parametar koji utječe na proces. Razlog tome je što pH utječe na provodljivost otopine, zeta potencijal koloidnih čestica i otapanje elektrode [4]. Učinak pH vode na elektrokoagulaciju odražava se u trenutačnoj učinkovitosti kao i topljivosti metalnih hidroksida. Ukoliko bi bili prisutni i kloridni ioni, otpuštanje klora bi također utjecalo [5]. Općenito, kada je početna vrijednost pH manja od 4 (kiselina), pH efluenta se povećava, ako je početna vrijednost pH viša od 8 (bazična), pH efluenta se smanjuje, dok u neutralnom području (6 do 8), pH efluenta lagano varira [10]. Kada je riječ o reaktoru s aluminijskom elektrodom, iskorištenost struje je velika i u kiselom i u lužnatoj sredini, dok učinak tretmana u neutralnoj sredini ovisi o vrsti polutanata. Pokazalo se da se najveći učinak uklanjanja polutanata iz vode odvija pri pH vrijednostima od oko 7. Tada je i utrošak energije veći zbog varijacija u provodljivosti. pH vrijednost nema značajan utjecaj kada je provodljivost velika. pH otpadnih voda nakon postupka elektrokoagulacije se povećava pri kiselom utjecaju, ali se smanjuje za alkalne utjecaje. I to je jedna od prednosti ovoga procesa. Povećanje pH u kiselom okruženju objašnjava se razvijanjem vodika na katodama prikazanom u reakciji (10). Osim razvijanja vodika, stvaranje $Al(OH)_3$ blizu anode otpušta H^+ što dovodi do smanjenja pH. Nadalje, postoji i razvojna reakcija kisika koja dovodi do smanjenja pH vrijednosti. Ako su u otopini prisutni kloridni ioni, slijede kemijske reakcije [5]:



Stoga, povećanje pH zbog razvijanja vodika se više ili manje kompenzira reakcijama H^+ (10, 11, 12). Povećanje pH pri kiselom utjecaju smatra se da je posljedica otpuštanja CO_2 od mjehurića vodika, zbog stvaranja drugih aniona Al_3^+ i zbog pomaka ravnoteže lijevo za H^+ reakciju otpuštanja. Smanjenje pH vrijednosti pri alkalnim uvjetima može biti rezultat taloženja hidroksida s drugim kationima, nastanak $Al(OH)_4^-$ [5]:



Pri upotrebi željeznih elektroda, optimalan raspon operativne pH vrijednosti je 5 do 9, a kako bi se osigurala potpuna oksidacija željeznih iona, početni pH bi trebao bi 8 do 9 [4].

2.3.3 Gustoća struje

Gustoća struje predstavlja struju po površini elektrode i određuje količinu metalnih iona koji se oslobađaju iz elektroda [3]. Poznato je da količina generiranog adsorbenta (flokula) primarno ovisi o materijalu elektroda, vremenu te gustoći i jakosti struje [11]. Faradayjev zakon elektrolize omogućuje teoretsku procjenu količine otopljenog iona Fe^{2+} ili Al^{3+} uslijed rada anode. Zakonom je definiran odnos jakosti struje I i elektrolitski generirane mase m u elektrokemijskoj ćeliji (14):

$$m = \phi \frac{It}{zF} M \quad (14)$$

gdje je: m masa metala (g), t vrijeme rada elektrode (h), I jakost struje (A), M molekularna masa za Al ili Fe (g/mol), z broj transferiranih elektrona (2 ili 3), F Faradayjeva konstanta (96487 C/mol), ϕ korekcijski koeficijent efikasnosti disolucije [2].

Disocijacija iona metala je direktno proporcionalna primijenjenoj gustoći struje. Međutim, kada se koristi prevelika struja, postoji velika vjerojatnost rasipanja električne energije prilikom zagrijavanja [3]. Kod odabira optimalne vrijednosti, na gustoću struje utječu i drugi parametri kao što su pH, temperatura, vrijeme zadržavanja vode i električna provodljivost [4]. Opskrba strujom za sustav elektrokoagulacije određuje količinu Al^{3+} i Fe^{2+} iona koji se oslobađaju iz odgovarajućih elektroda. Za aluminij, elektrokemijska ekvivalentna masa je 335,6 mg/(Ah), dok kod željeza masa iznosi 1041 mg/(Ah). Visoka struja znači malu elektrokoagulacijsku jedinicu. Kada se koristi previsoka struja, postoji velika mogućnost rasipanja električne energije. Osim toga, previsoka struja bi dovela do smanjivanja učinkovitosti. Kako bi sustav elektrokoagulacije služio duži period optimalna vrijednost gustoće struje je oko 20 do 25 A/m² uz periodično čišćenje površina elektroda [5].

2.3.4 Električna provodljivost

Provodljivost je važan čimbenik koji utječe na učinkovitost i potrošnju energije EK, što je veća provodljivost, to je manja potrošnja električne energije. Provodljivost otopine povećava se dodavanjem aniona u obliku soli kao što je NaCl [3]. Osim ionskog doprinosa u prijenosu električnog naboja, utvrđeno je da kloridni ioni mogu značajno smanjiti negativan učinak drugih aniona kao što su HCO_3^- , SO_4^{2-} . Postojanje karbonatnih ili sulfatnih iona dovelo bi do taloženja Ca^{2+} ili Mg^{2+} iona koji stvaraju izolacijski sloj na površini elektroda. Ovaj bi izolacijski sloj naglo povećao potencijal između elektroda i rezultirao značajnim smanjenjem učinkovitosti struje. Stoga se preporučuje da među prisutnim anionima bude 20% Cl^- kako bi se osigurao normalan rad elektrokoagulacije u obradi vode [5]. 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 i ione željeza ili doprinijeti dezinfekciji vode/otpadnih voda [15].

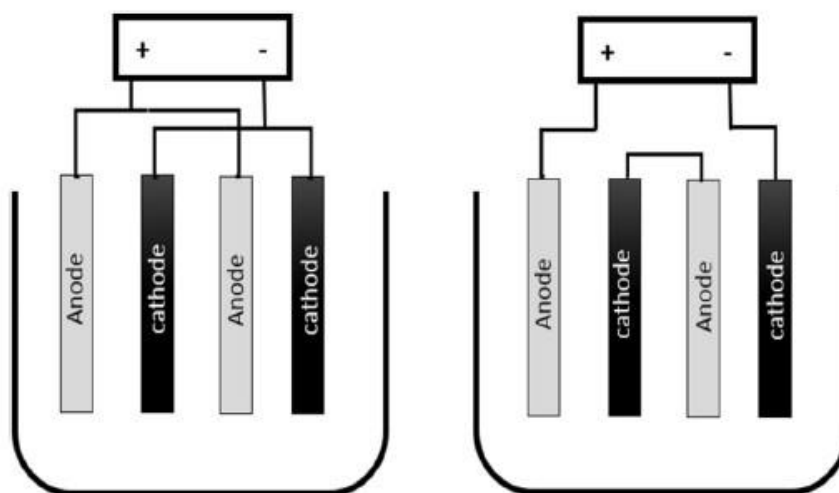
2.3.5 Vrste i raspored elektroda

Odabir materijala elektrode ovisi o cijeni materijala, dostupnosti i utjecaju na učinkovitost procesa [16]. Odabir odgovarajućeg materijala elektrode ključan je faktor s obzirom da određuje reakcije koje će se odvijati. Najčešći materijal elektroda korištenih u elektrokoagulaciji su aluminij ili željezo. S obzirom da postoji određena količina potrebnih metalnih iona da bi se uklonila određena količina onečišćenih tvari obično se koristi željezo za obradu otpadnih voda, a aluminij se obično koristi za obradu vode jer je željezo jeftinije. Osim kod obrade vode, aluminij se koristi i u primjeni pročišćavanja otpadnih voda, samostalno ili u kombinaciji sa željezom u svrhu bolje učinkovitosti. Ukoliko postoji značajna količina Ca^{2+} ili Mg^{2+} iona u vodi, preporuča se da je materijal katode od nehrđajućeg čelika [5].

Raspored elektroda reaktora može biti jednostavan, sastavljen od jedne anode i katode, i kompleksan, sastavljen od više anoda i katoda unutar elektrokoagulacijskog uređaja. Kompleksni raspored elektroda može biti monopolarni ili bipolarni [12]. Monopolarni raspored može biti u paralelnom ili serijskom spoju, dok se bipolarne elektrode spajaju serijski [6].

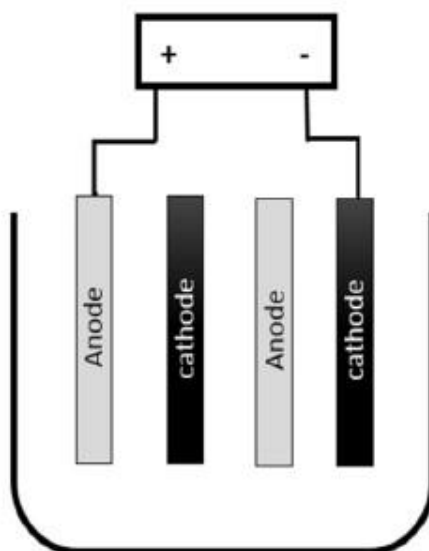
Jednostavan raspored elektroda čini spoj jedne anode i jedne katode. Spajanjem na vanjski izvor napajanja, materijal anode elektrokemijski korodira uslijed oksidacije, dok je katoda podvrgnuta pasivizaciji. No, ovakav raspored elektroda nije prikladan za pročišćavanje otpadnih voda jer je za radnu brzinu otapanja metala potrebna upotreba elektroda velikih površina [2].

Monopolarni raspored u paralelnom spoju sastoji se od parova vodljivih metalnih ploča koje su smještene između dviju paralelnih elektroda i izvora istosmjerne struje. Općenito, vodljive metalne ploče poznate su kao „žrtvene elektrode“, koje mogu biti izgrađene od sličnih i različitih metala, a njihova uloga je smanjenje potrošnje anode i pasivizacije katode. Kod monopolarnog rasporeda u nizu svaki par „žrtvenih anoda“ interno je povezan jedan s drugim i ne postoji međusobna veza s vanjskim elektrodama. Kod ovakvog rasporeda ćelija potrebna je veća razlika potencijala za protok struje iz razloga što ćelije povezane u seriju imaju veći otpor. Međutim, ista struja tekla bi kroz sve elektrode, dok se u paralelnom spoju električna struja dijeli između svih elektroda u odnosu na otpor pojedinačnih ćelija [2]. Monopolarni raspored elektroda u paralelnom i serijskom spoju prikazan je na slici 3.



Slika 3. Raspored elektroda u monopolarnom paralelnom spoju (lijevo) i monopolarnom serijskom spoju (desno) [3]

Kod bipolarnog rasporeda, prikazanog na slici 4 „žrtvene elektrode“ postavljaju se između dviju paralelnih elektroda bez ikakve električne veze. Jednom kada struja prođe kroz glavne elektrode, susjedna strana unutarnjih elektroda se polarizira i nosi suprotan naboj suprotan naboju obližnje elektrode. Kod ovakvog rasporeda, poznato je da su dvije najudaljenije elektrode monopolarne, dok su unutarnje „žrtvene elektrode“ bipolarne [2].



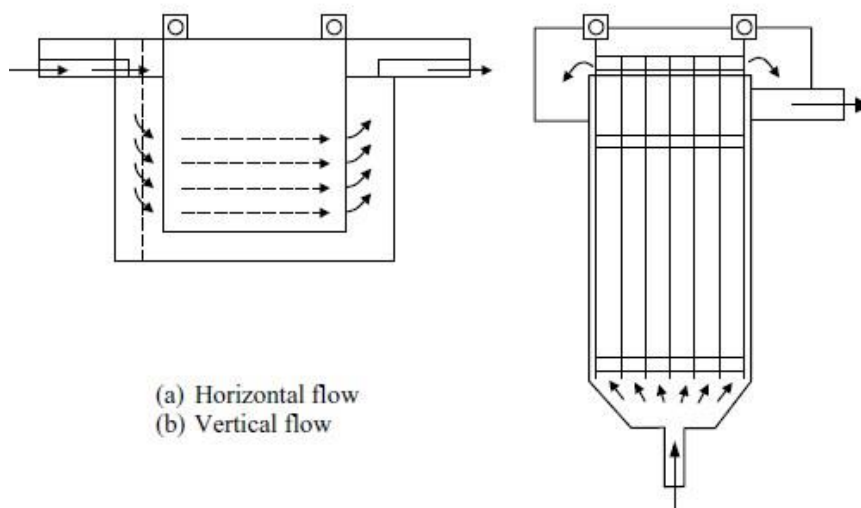
Slika 4. Raspored elektroda u bipolarnom spoju [3]

Izbor odgovarajućeg rasporeda elektrode određen je efikasnošću uklanjanja i troškovima obrade, te je istražen u nekoliko studija. Golden i sur. [13] ispitivali su učinak monopolarnog i bipolarnog rasporeda na trenutačnu učinkovitost uklanjanja Cr^{3+} i troškove obrade. Rezultati su pokazali da monopolarna veza daje znatno veću trenutačnu učinkovitost uz niže troškove u

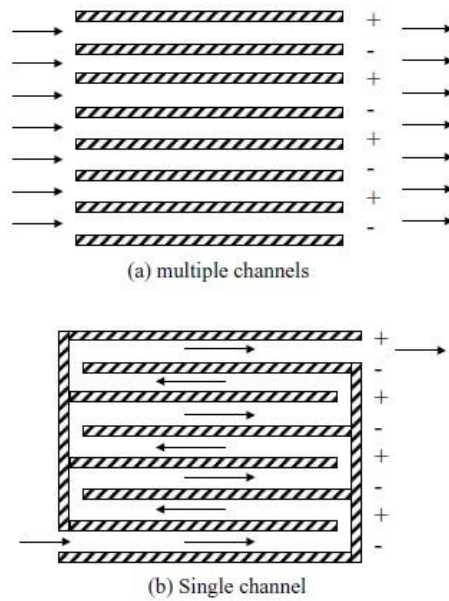
usporedbi s bipolarnom vezom. Međutim, bipolarna veza rezultirala je gotovo potpunim uklanjanjem Cr^{3+} , dok je monopolarnom vezom uklonjeno oko 81.3 %. Ghosh i sur.[14] proveli su ispitivanje uklanjanja fluorida iz pitke vode i bolje rezultate uklanjanja dobili su koristeći bipolarni raspored, međutim ukupni operativni trošak bio je puno manji kod monopolarnih elektroda.

2.3.6 Oblik uređaja za elektrokoagulaciju

Geometrija uređaja utječe na: veličinu mjehurića, učinkovitost flotacije, formiranje flokula, protok i karakteristike miješanja/taloženja [4]. Ovisno o smjeru, elektrokoagulacijska ćelija može biti horizontalna ili okomita. Izgled ćelija prikazan je na slici 5. Protok vode između ploča može biti kroz jedan ili više kanala. Dizajn s više kanala je jednostavniji, ali je protok u svakom pojedinom kanalu malen, dok povećanje protoka korištenjem jednokanalnog dizajna smanjuje pasivnost na površini elektrode [5]. Način protoka vode prikazan je na slici 6.

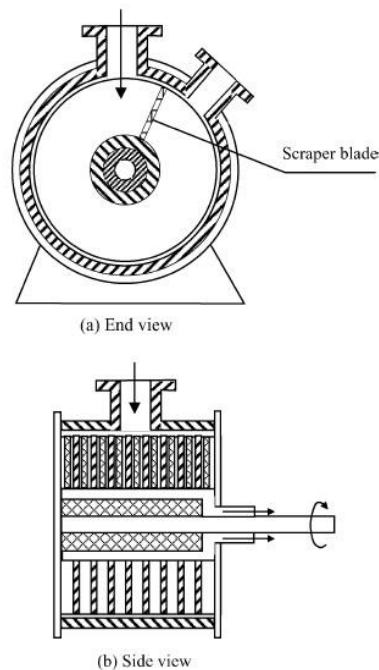


Slika 5. EK ćelije: horizontalni tok (lijevo) i vertikalni tok (desno) [5]

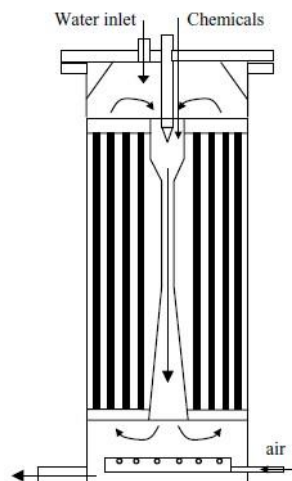


Slika 6. Način protoka vode: višestruki kanal (gore) i jedan kanal (dolje) [5]

Na slici 7 prikazan je uređaj sa cilindričnim elektrodama koji se obično koristi za pročišćavanje pitke vode. Uređaj sa cilindričnim dizajnom vrlo učinkovito odvaja suspendirane krute tvari (SS) od pročišćene vode. Kako bi se spriječilo začepljenje sustava, oštrice strugača se stavljaju u cilindar. Alternativa cilindričnog dizajna prikazana je na slici 8. To je uređaj s Venturijevom cijevi postavljenom u središte cilindra s vodom i koagulantima koji teku unutar nje kako bi se postiglo dobro miješanje [5].



Slika 7. Jedinica za elektrokoagulaciju: cilindrične elektrode: tlocrt (gore) i bokocrt (dolje) [5]



Slika 8. EK uređaj s Venturijevom cijevi [5]

2.4 Prednosti i nedostaci procesa elektrokoagulacije

Prednosti procesa elektrokoagulacije:

- EK uključuje jednostavnu opremu i jednostavna je za korištenje,
- niski troškovi ulaganja, održavanja, energije i obrade u odnosu na druge, jednako učinkovite postupke pročišćavanja,
- održavanje svedeno na minimum s obzirom da se elektrolitičkim procesima u EK ćeliji upravlja električno bez pokretnih dijelova,
- otpadne vode obrađene procesom EK daju bistru vodu bez okusa, boje i mirisa,
- EK se proizvode manje količine mulja (30 do 60 % manje u usporedbi s biološkim postupcima). Mulj dobiven ovim procesom uglavnom se sastoji od metalnih oksida/hidroksida zbog čega se lako uklanja,
- u postupku EK nisu potrebne dodatne kemikalije, pa time ne postoji problem neutralizacije viška kemikalija,
- flokule koje se stvaraju procesom EK slične su kemijskim flokulama, međutim skupine flokula dobivenih EK su mnogo veće, otporne su na kiseline i čvršće, sadrže manje vezane vode te kao takve lakše se mogu odvojiti filtracijom,
- ponovna upotreba otpadnih voda pročišćenih ovim procesom pridonosi manjem trošku obrade vode jer sadržava manju količinu otopljenih krutih tvari (TDS) u odnosu na kemijske obrade,

- mjehurići plina nastali u vrijeme elektrolize mogu usmjeriti flokule prema površini otopine odakle se jednostavno uklanjaju,
- EK tehnologija može se koristiti u ruralnim područjima gdje je onemogućen pristup električnoj energiji, budući da solarna ploča pričvršćena na jedinicu može biti dovoljna za izvođenje procesa [2, 4, 6, 9].

Nedostaci procesa elektrokoagulacije:

- žrtvene anode se uslijed oksidacije otapaju u otopini i potrebno ih je redovno mijenjati,
- potrebna je visoka provodljivost otpadnih voda,
- u nekim slučajevima postoji mogućnost otapanja hidroksida,
- električna energija u nekim je područjima skupa i nije lako dostupna,
- učinkovitost EK jedinice smanjuje se zbog nepropusnog oksidnog filma oblikovanog na katodi,
- nije učinkovita pri uklanjanju laganih organskih tvari i netaloživih anorganskih onečišćenja [4, 9].

3. DIZAJN EKSPERIMENTALNOG DIJELA

3.1. Materijali i metode

Cilj ovog rada bio je proučiti utjecaj materijala elektroda i početne koncentracije teških metala na proces elektrokoagulacije te odrediti optimalno operativno vrijeme. Eksperimenti su provedeni u šaržnom reaktoru ukupnog volumena 3 litre. Sam reaktor sačinjen je od posude polietilenskog materijala u koju su uranjane elektrode pločastog oblika spojene na napajanje, slika 9. Magnetska miješalica s radom od 300 okretaja u minuti korištena je za miješanje. Na slici 10 prikazan je reaktor zajedno s magnetnom miješalicom. U eksperimentima je korištena sintetska otopina koja sadrži teške metale: kadmij (Cd), krom (Cr), kobalt (Co), mangan (Mn) i nikal (Ni). Ispitivanja su provedena korištenjem tri različite koncentracije sintetske otopine od 0,1, 1 i 10 ppm (mg/L).

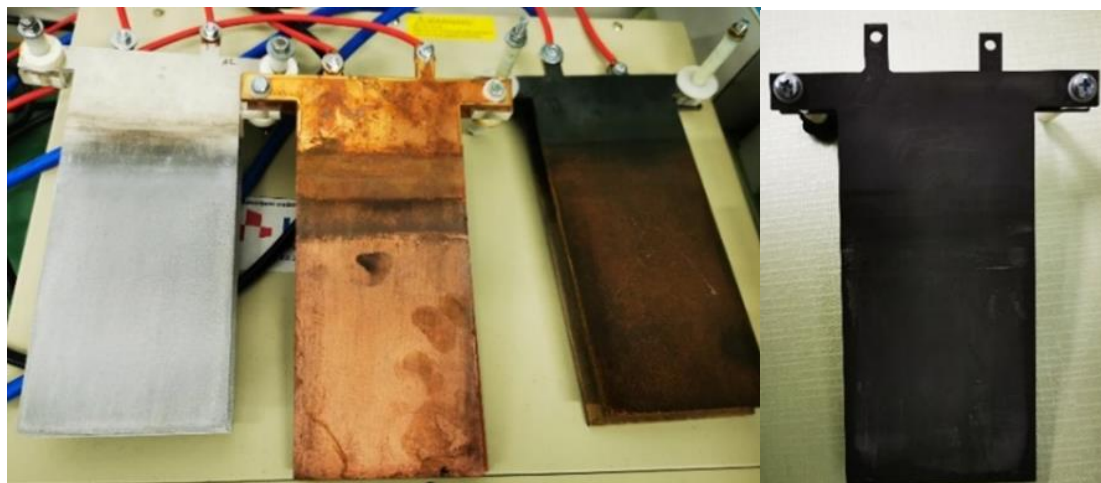


Slika 9. Uređaj za laboratorijsko napajanje



Slika 10. Magnetska miješalica i reaktorska posuda

Također, ispitivanja su provedena i za različite elektrodne materijale: aluminij (Al), željezo (Fe), bakar (Cu) te grafit (C). Upotrijebljena su 4 različita para anode i katode: Al/Al, Fe/Fe, Cu/Cu i C/C. Jedan par elektroda čine dvije pločice, međusobno razmaknute 1 cm te ukupne uronjene površine od 119 cm². Elektrode su prikazane na Slici 11.



Slika 11. Aluminijska, bakrena, željezna i grafitna elektroda

Svi parametri, osim početne koncentracije te materijala elektroda, bili su konstantni. Temperatura na kojoj je proveden eksperiment je sobna temperatura od 25 °C. Početni pH otopine nije mijenjan prije početka eksperimenta. Jakost struje je varirala od 4,2 do 8,2 A ovisno o vrsti elektrode i koncentraciji iona u otopini. Napon od 60 V održavan je cijelo vrijeme konstantnim. Nadalje, nikakav dodatni elektrolit nije unesen u sustav. Operativno vrijeme EK procesa je 2 min. Prije pokretanja EK procesa, uzet je početni uzorak, a ostalih 8 uzoraka uzeto je nakon svakih 15 sekundi procesa. Uzorkovanje se provelo špricom volumena 15 mL te su uzorci filtrirani kroz 0,45 μm PES filter u PET bočicu u koju se na kraju dodao HNO₃ i HCl kako bi se uzorak konzervirao. Navedeni pribor prikazan je na slici 12.

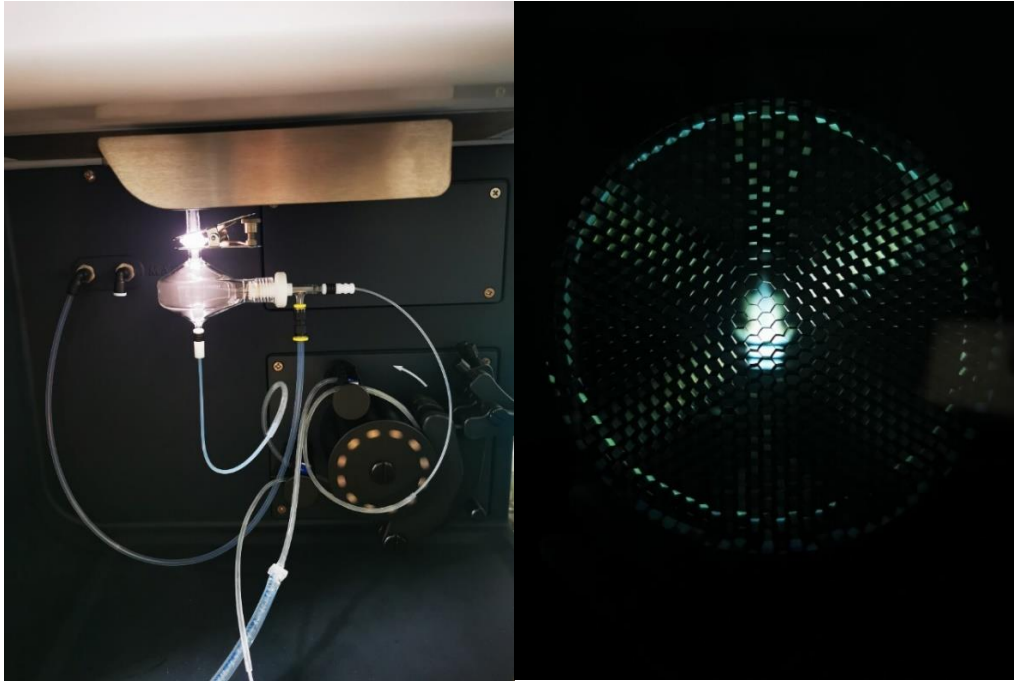


Slika 12. Šprice od 15 ml i PET bočice korištene u eksperimentu

Za elementarnu analizu korišten je ICP OES sustav (optički emisijski spektrometar s induktivno spregnutom plazmom). Sustav je prikazan na slici 13. Analiza se temelji na činjenici da atomi i ioni apsorbiraju energiju koja služi za prijelaz elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje. Nadalje, kada se tako pobuđeni atomi vrate na nižu energetska razinu, oslobađaju svjetlost na određenim valnim duljinama. Količina oslobođene svjetlosti, tj. intenzitet zračenja na pojedinoj valnoj duljini proporcionalan je koncentraciji tog elementa u uzorku. Izvor energije potreban za pobuđivanje atoma i iona dolazi od plazme argona na 10000 K. Detalji ICP-OES sustava poput plamenika i komore za raspršivanje prikazani su na slici 14.



Slika 13. ICP – OES sustav



Slika 14. Komora za raspršivanje i plamenik (plazma argona)

Popratna mjerenja provedena su na Agilent 5900 SVDV ICP-OES sustavu opremljenim Seaspray koncentričnim staklenim nebulizatorom i dvoprolaznom staklenom komorom za raspršivanje. Korišteni radni uvjeti prikazani su u tablici 1. Simulatni aksijalni i radijalni način prikaza korišteni su za određivanje elemenata, a ugrađena pozadinska korekcija korištena je za mjerenje analitičkog signala. Mjerenje intenziteta ponovljeno je tri puta. Kvantifikacija je provedena linearnom ponderiranom regresijom kalibracijskih krivulja. Odgovarajuće linije emisije odabrane su pomoću značajke IntelliQuant Screening u softveru ICP Expert, koja omogućuje mjerenje kompletnog spektra svakog uzorka i procjenu koje valne duljine daju najbolji rezultat. Odabrane valne duljine su prikazane u tablici 2.

Tablica 1. Instrumentalni uvjeti

Pikseli	2.00
Brzina pumpe (o/min)	12.00
Vrijeme usisa uzorka (s)	25.00
Vrijeme očitavanja (s)	5.00
RF snaga (kW)	1.20
Vrijeme stabilizacije (s)	15.00
Protok nebulizatora (L min ⁻¹)	0.70
Protok plazme (L min ⁻¹)	12.00
Aux protok (L min ⁻¹)	1.00

Tablica 2. Odabrane valne duljine

Element	Valna duljina/nm
Al	396,152
Cd	214,439
Co	228,615
Cr	267,716
Cu	324,754
Ni	231,604
Mn	293,305
Fe	239,563

Standardi za kalibraciju (0,01, 1, 10 mg/L) pripremljeni su razrjeđivanjem 10 mg/L standardnih više elementnih otopina (71A i 71B, Inorganic Ventures, SAD) u 2% HNO₃ i 1% HCl. Sva korištena otapala i reagensi su analitičke čistoće i proizvedeni su od strane VWR Chemicals BDH (SAD). Laboratorijsko posuđe i bočice za uzorke koji su korišteni za potrebe ovih eksperimenata prethodno su očišćeni potapanjem 48 sati u 10% otopini HNO₃, isprani ultra čistom vodom te osušeni prije upotrebe. Sve upotrijebljene otopine prikazane su na slici 15.



Slika 15. Otopine Ni, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, HNO₃ i HCl

4.LABORATORIJSKA ISPITIVANJA I OBRADA REZULTATA

Teški metali koji su uklonjeni ovim procesom su kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), nikal (Ni) i mangan (Mn). Učinkovitost njihova uklanjanja je mjerena svakih 15 sekundi u vremenskom periodu od 2 minute. Učinkovitost na kraju procesa prikazana je u tablici 3. Prikazani su postoci uklanjanja za pojedini element uz korištenje elektroda željeza, aluminija, bakra i grafita.

Tablica 3. Učinkovitost na kraju procesa za pojedini materijal

Materijal elektrode	Početna konc. metala	Cd	Co	Cr	Ni	Mn
	[ppm]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Fe	0.1	89.63	66.20	99.55	57.93	0.00
	1	16.57	9.59	93.65	9.31	21.34
	10	13.09	7.76	94.78	8.95	6.88
Al	0.1	78.52	54.63	97.89	36.89	0.00
	1	76.27	68.33	99.77	53.21	29.49
	10	31.06	33.17	99.96	28.18	9.48
Cu	0.1	92.57	64.29	99.66	67.97	51.91
	1	85.12	57.96	99.90	58.19	42.31
	10	59.79	45.28	99.98	44.89	32.56
C	0.1	4.90	2.68	55.37	2.38	16.67
	1	6.16	6.10	56.16	5.67	17.05
	10	6.77	7.01	57.28	9.19	7.76

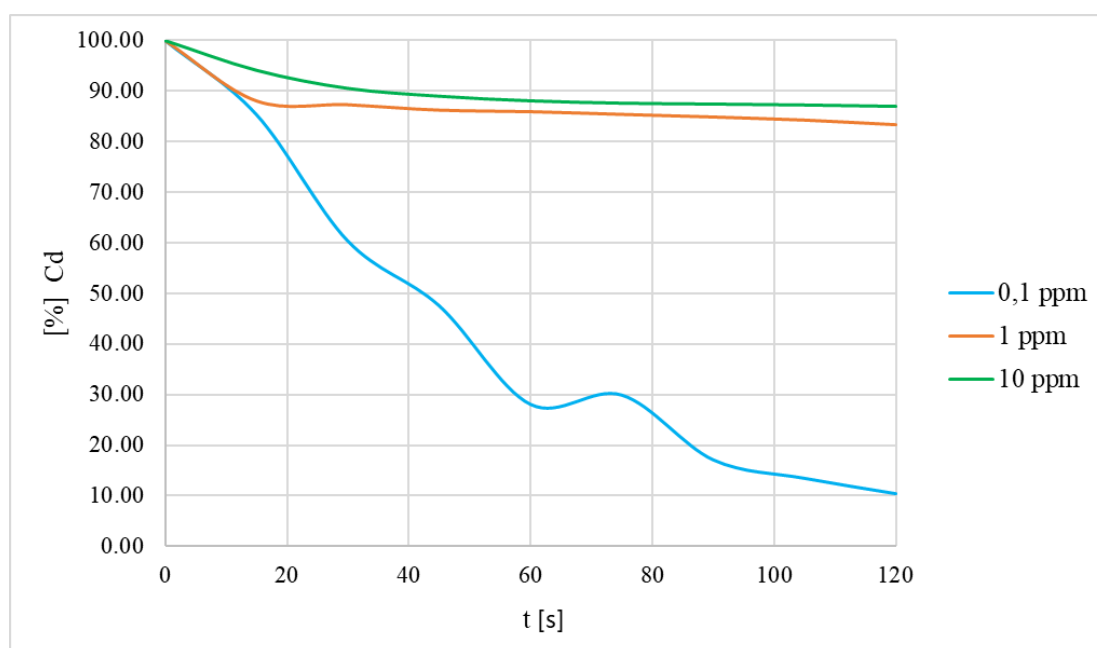
Općenito, visoka učinkovitost procesa za kadmij, kobalt i nikal postignuta je korištenjem elektroda željeza, aluminija i bakra i to pri niskim početnim koncentracijama, dok je pri većim početnim koncentracijama ta učinkovitost puno manja. Različito u procesu je kod elementa mangana koji se korištenjem željeznih i aluminijskih elektroda, pri niskoj početnoj koncentraciji, uopće nije uklonio. Također, i pri većim početnim koncentracijama učinkovitost uklanjanja mangana nije bila zadovoljavajuća. Ponašanje mangana moguće je objasniti time što se mangan u elektrodama nalazi kao nečistoća, te se otpušta tijekom procesa, što je posebno izraženo pri niskim početnim koncentracijama. Proces uklanjanja kroma je, također pokazao drugačiji trend od ostalih elemenata s puno bržim uklanjanjem te učinkovitostima od gotovo 100 % u slučaju svih metalnih elektroda. Više od 50 % kroma uklonjeno je i u slučaju grafitnih elektroda, koje su se općenito pokazale kao nedovoljno učinkovite za uklanjanje teških metala.

U nastavku će se na primjeru uklanjanja kadmija dodatno objasniti utjecaj početne koncentracije onečišćenja i korištenog materijala elektroda na učinkovitost EK.

4.1 Utjecaj početne koncentracije onečišćenja

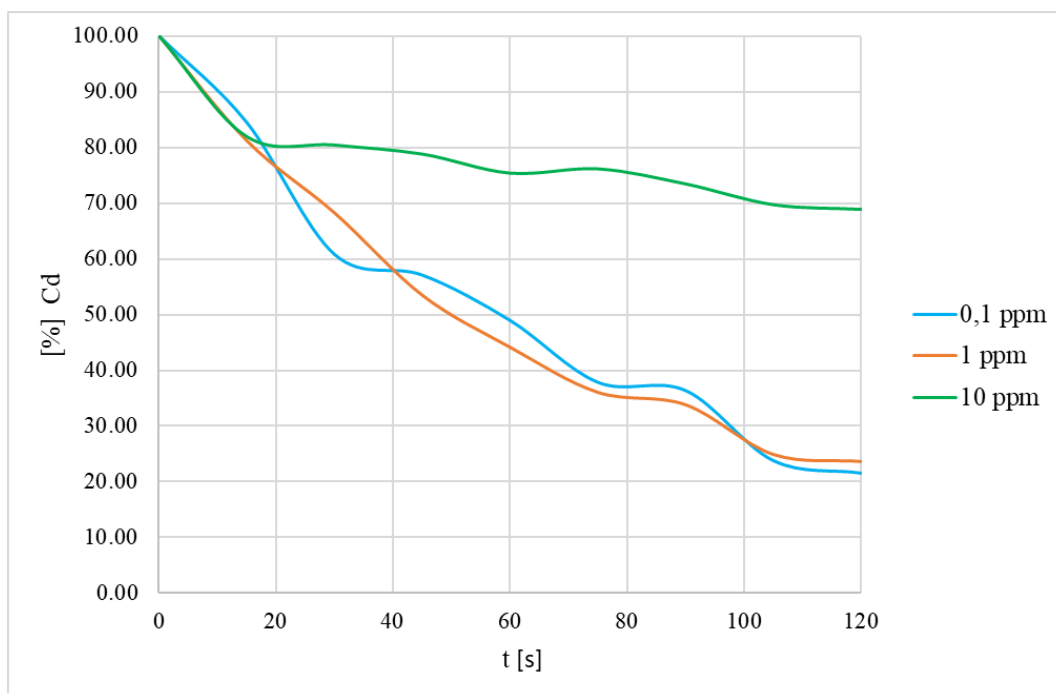
Koncentracija metalnih iona u otopini je veoma značajan parametar u EK procesu. U literaturi se mogu pronaći brojne studije o utjecaju početne koncentracije onečišćenja na efikasnost njihova uklanjanja. Primjerice, Chen i suradnici [17] su na studiji EK uklanjanja cinka, primijetili kako su veće učinkovitosti procesa postignute pri nižim inicijalnim koncentracijama cinka. Također, primijećeno je da je brzina uklanjanja cinka bila puno veća na početku procesa, a zatim se smanjivala s vremenom. Takav je trend vidljiv i za eksperimente provedene u ovom radu.

Uočene pojave se mogu objasniti činjenicom da se pri istoj struji za isto vrijeme generira jednaka količina metalnih hidroksida, odnosno koagulanata, neovisno o početnoj koncentraciji onečišćenja [18]. Odnosno, u slučaju većih početnih koncentracija teških metala, pri istim uvjetima, ne nastane dovoljno koagulanata koji bi uklonili sve ione prisutnih metala. To znači da bi za bolje uklanjanje visokih koncentracija teških metala, bilo potrebno duže vrijeme procesa ili veća gustoća struje, što u konačnici dovodi do veće potrošnje energije i većih troškova. [16] Učinkovitost uklanjanja prikazana je postotkom sadržaja kadmija u vremenskom periodu od 120 sekundi korištenjem četiri različite elektrode i pri početnim koncentracijama od 0,1, 1 i 10 ppm.



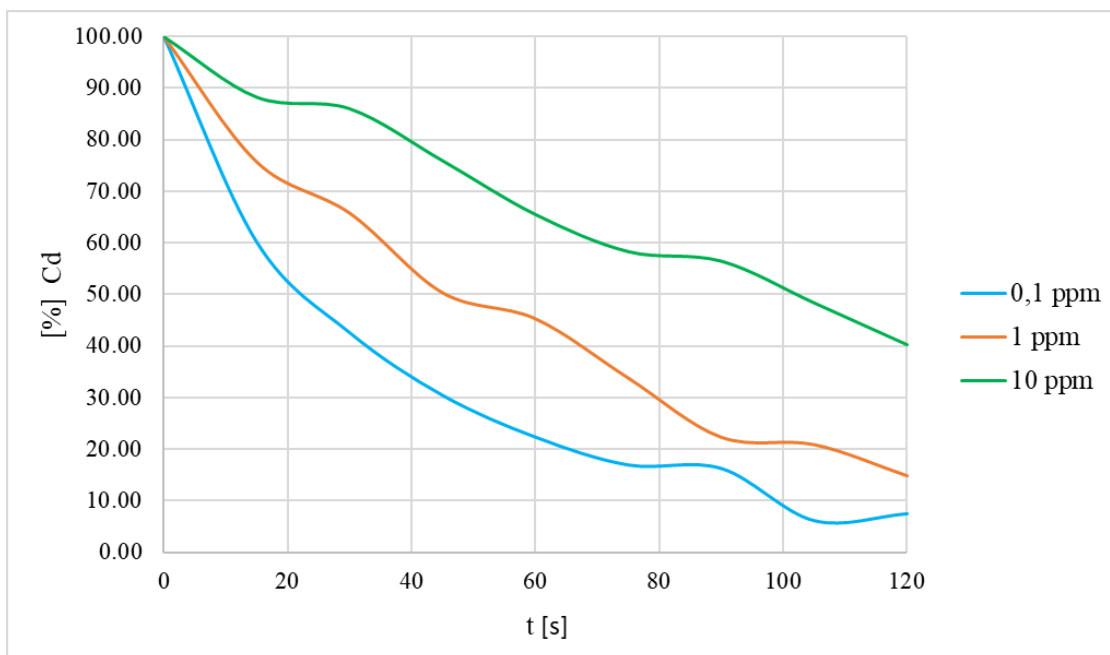
Slika 16. Grafički prikaz uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu željeznom elektrodom

Na slici 16 je prikazana promjena koncentracije kadmija (Cd) u vremenu korištenjem željezne elektrode pri tri različite početne koncentracije (0,1, 1 i 10 ppm). Postotak kadmija preostalog u otopini nakon procesa, najmanji je pri početnoj koncentraciji od 0,1 ppm, dok je pri početnim koncentracijama od 1 i 10 ppm sadržaj kadmija ostao visok. Stoga, najbolja učinkovitost uklanjanja postiže se pri početnoj koncentraciji od 0,1 ppm.



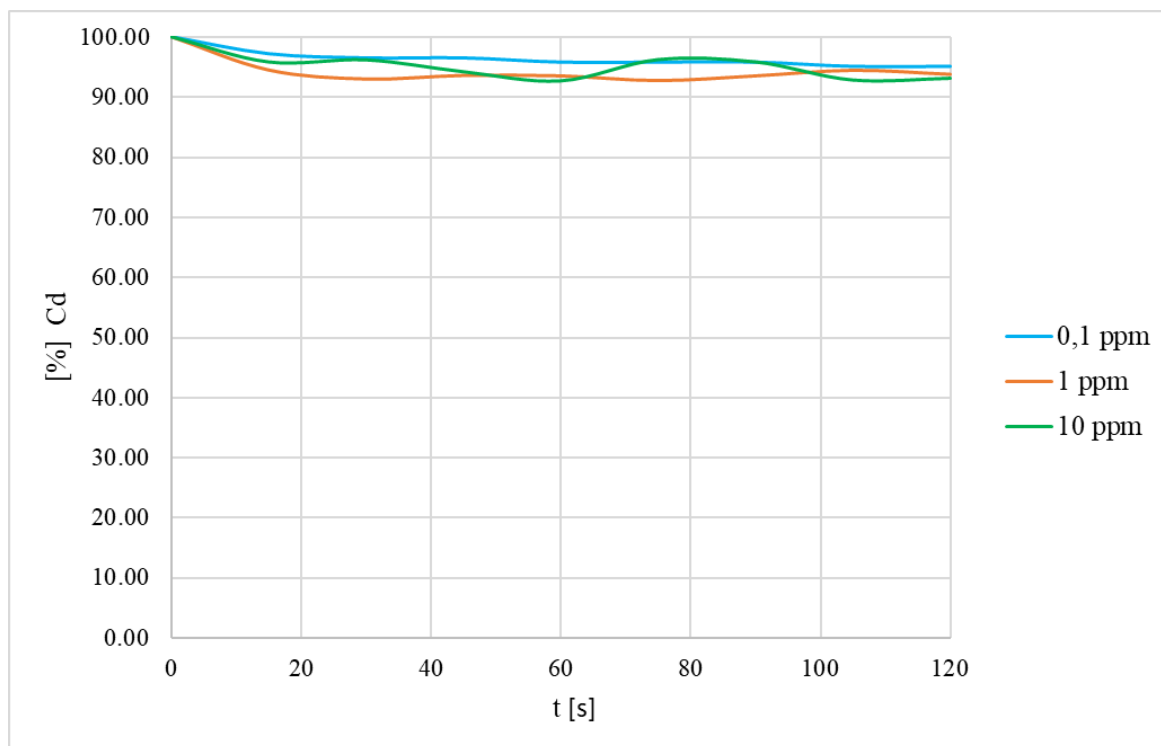
Slika 17. Grafički prikaz uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu koristeći aluminijevu elektrodu

Na slici 17 prikazana je promjena koncentracije kadmija (Cd) u vremenu korištenjem aluminijske elektrode pri tri različite početne koncentracije (0,1, 1 i 10 ppm). Postotak neuklonjenog kadmija na kraju procesa najmanji je pri početnoj koncentraciji od 0,1 i 1 ppm, dok je pri početnoj koncentraciji od 10 ppm sadržaj kadmija ostao visok. Stoga, najbolja učinkovitost uklanjanja postiže se pri početnoj koncentraciji od 0,1 i 1 ppm.



Slika 18. Grafički prikaz i uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu koristeći bakrenu elektrodu

Na slici 18 prikazana je promjena koncentracije kadmija (Cd) u vremenu korištenjem bakrene elektrode pri tri različite početne koncentracije (0,1 ,1 i 10 ppm). Postotak prisutnosti kadmija najmanji je pri početnoj koncentraciji od 0,1 i 1 ppm, dok pri početnoj koncentraciji od 10 ppm uklonjeno je oko 60 % kadmija. Stoga, najbolja učinkovitost uklanjanja postiže se pri početnoj koncentraciji od 0,1 i 1 ppm, međutim, i korištenjem veće početne koncentracije može se postići dobra učinkovitost uklanjanja.



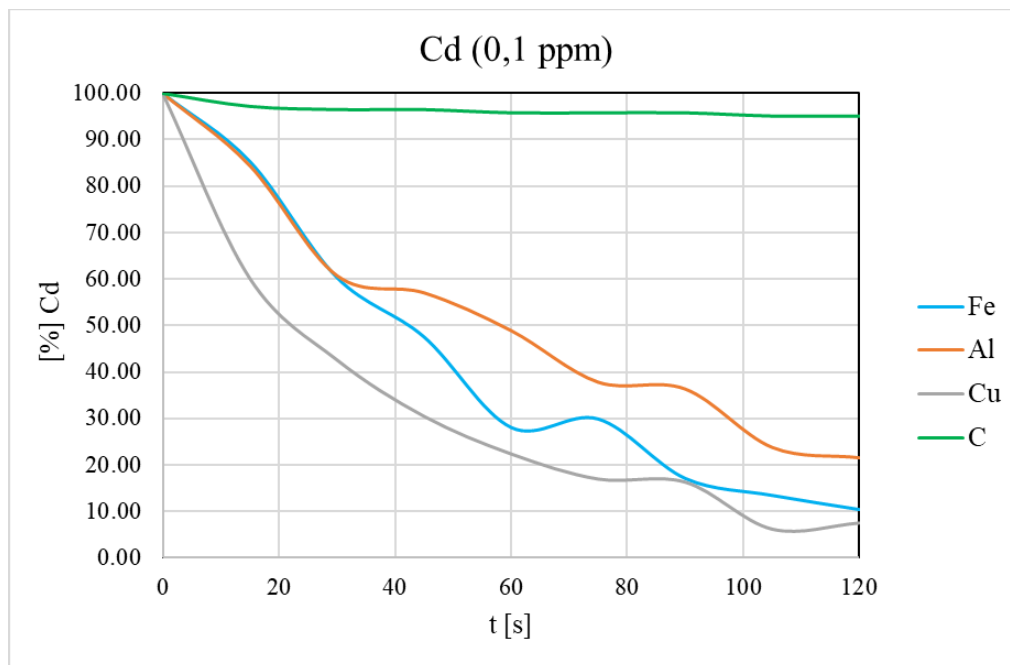
Slika 19. Grafički prikaz uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu koristeći grafitnu elektrodu

Na slici 19 prikazana je promjena koncentracije kadmija (Cd) u vremenu korištenjem grafitne elektrode pri tri različite početne koncentracije (0,1 ,1 i 10 ppm). Izlazna koncentracija kadmija je ostala dosta visoka pri sve tri početne koncentracije i time se grafit pokazao kao dosta neučinkovit materijal kod uklanjanja onečišćenja.

Utjecaj početne koncentracije je bitan faktor u procesu elektrokoagulacije. Najveći utjecaj tog parametra možemo vidjeti kod uklanjanja korištenjem željezne elektrode gdje se vidi najveća razlika pri različitim početnim koncentracijama. Pri niskoj početnoj koncentraciji od 0,1 ppm sadržaj kadmija je pao ispod 10 % dok je pri početnim koncentracijama od 1 i 10 ppm taj sadržaj ostao preko 90%. Iako manje, korištenjem aluminijske elektrode također se može vidjeti ta razlika gdje se pri nižim početnim koncentracijama ostvaruje veća učinkovitost, dok pri višoj početnoj koncentraciji sadržaj kadmija je ostao dosta visok. Nadalje, korištenjem bakrene elektrode razlika uklanjanja pri različitim početnim koncentracijama je puno manje vidljiva s obzirom da je pri svim početnim koncentracijama sadržaj kadmija bio približan, međutim iako je sadržaj bio sličan i dalje je veća učinkovitost bila pri nižoj početnoj koncentraciji. Korištenjem grafitne elektrode ne primjećuje se značajan utjecaj početne koncentracije s obzirom da je sadržaj kadmija i nakon 120 sekundi ostao poprilično visok. Izuzmemo li rezultate dobivene u slučaju korištenja grafitnih elektroda, korištenjem preostalih elektroda dokazano je da se pri nižim početnim koncentracijama postiže bolja učinkovitost uklanjanja.

4.2 Utjecaj materijala

Utjecaj materijala elektrode na učinkovitost EK procesa ovisi o više čimbenika, a ponajviše o fizikalno – kemijskim svojstvima materijala. Naime, elektrodni materijali se razlikuju po veličini iona, brzini kretanja iona kroz otopinu, oksidacijskom potencijalu, polarnosti ion-OH veze i sl. S obzirom da koagulanti (metalni hidroksidi) imaju različite strukture, razlikuju se i njihovi kapaciteti za adsorpciju onečišćenja [19]. Odnosno, materijal elektroda određuje kemijski sastav i adsorpcijski kapacitet koagulanata te veličinu flokula, što izravno utječe na učinkovitost elektrokoagulacijskog procesa [19]. U ovom radu ispitana su tri konvencionalna materijala: aluminij, željezo i bakar te grafit, kao netopljiva anoda. Međusobna usporedba procesa uklanjanja kadmija sa sva četiri materijala, prikazana je na slici 20.



Slika 20. Grafički prikaz učinkovitosti uklanjanja kadmija (Cd) u vremenu pri početnoj koncentraciji od 0,1 ppm za četiri različite korištene elektrode

Prikazana je učinkovitost uklanjanja kadmija u vremenskom periodu od 120 sekundi pri početnoj koncentraciji od 0,1 ppm. Najbolja učinkovitost postiže se korištenjem bakrene elektrode gdje je učinkovitost uklanjanja preko 90 %. Nešto manju, ali i dalje dobru učinkovitost uklanjanja pokazuju elektrode željeza i aluminija s učinkovitostima uklanjanja od 80 do 90 %. Korištenjem grafitne elektrode učinkovitost uklanjanja je manja od 5 %, stoga je kao takav grafit neučinkovit materijal. Sukladno literaturi, pokazalo se kako je odabir elektrodnog materijala izuzetno važan za konačnu učinkovitost uklanjanja teških metala EK procesom. Također, prilikom izbora materijala potrebno je voditi računa i o čistoći elektroda te mogućim onečišćenjima koja bi se mogla otpustiti u vodu.

4.3 Određivanje optimalnog vremena i kemijska kinetika uklanjanja teških metala

Kinetičke analize i određivanje reda reakcije temelje se na mjerenju koncentracija nekog reaktanta ili reakcijskog produkta u toku reakcije, te uvrštavanju dobivenih analitičkih rezultata u odgovarajuće izraze za specifičnu brzinu. Reakcija je onog reda čiji izraz daje stalne vrijednosti specifične brzine za cijeli tok reakcije.

Kako bi se opisao postupak uklanjanja teških metala (Ni, Co, Mn i Cd) provedeni su testovi kemijske kinetike za optimalne uvjete rada, tj. za uvjete koji su rezultirali najvećom učinkovitošću (Cu 0,1 ppm). S obzirom da su reakcije koje se događaju prilikom procesa elektrokoagulacije izrazito složene, postoji više kinetičkih modela koji se mogu koristiti za opisivanje kemijske kinetike elektrokoagulacijskog procesa uklanjanja teških metala. Ovi modeli uključuju: kinetiku prvog reda, kinetiku drugog reda, kinetika pseudo-prvog reda, kinetika pseudo-drugog reda i Elovichevu kinetiku. [20] U ovom su radu provedene kinetički testovi za nulti, prvi i drugi red kemijske reakcije.

Za elektrokoagulacijski proces, očuvanje mase iona slijedi iz jednadžbe (15) gdje je r_D brzina uklanjanja iona metala, c koncentracija iona metala, a t vrijeme (min).

$$-\frac{dc}{dt} = r_D \quad (15)$$

Za nulti red, brzina uklanjanja definirana je jednadžbom (16) gdje je k konstanta nultog reda.

$$r_D = -k \quad (16)$$

Kinetika prvog reda opisana je jednadžbom (17), gdje je k_1 konstanta prvog reda. Integrirani oblik jednadžbe (17) za početne uvjete $C(0) = C_0, t = 0$ prikazan je jednadžbom (18).

$$r_D = -k_1 C \quad (17)$$

$$c(t) = C_0 e^{-k_1 t} \quad (18)$$

Kinetika drugog reda opisana je jednadžbom (19), gdje je k_2 konstanta drugog reda. Nakon integracije s istim početnim uvjetima koji su gore navedeni, koncentracija ovisna o vremenu t dobiva se iz jednadžbe (20).

$$r_D = -k_2 C^2 \quad (19)$$

$$\frac{1}{c(t)} = \frac{1}{c_0} + k_2 t \quad (20)$$

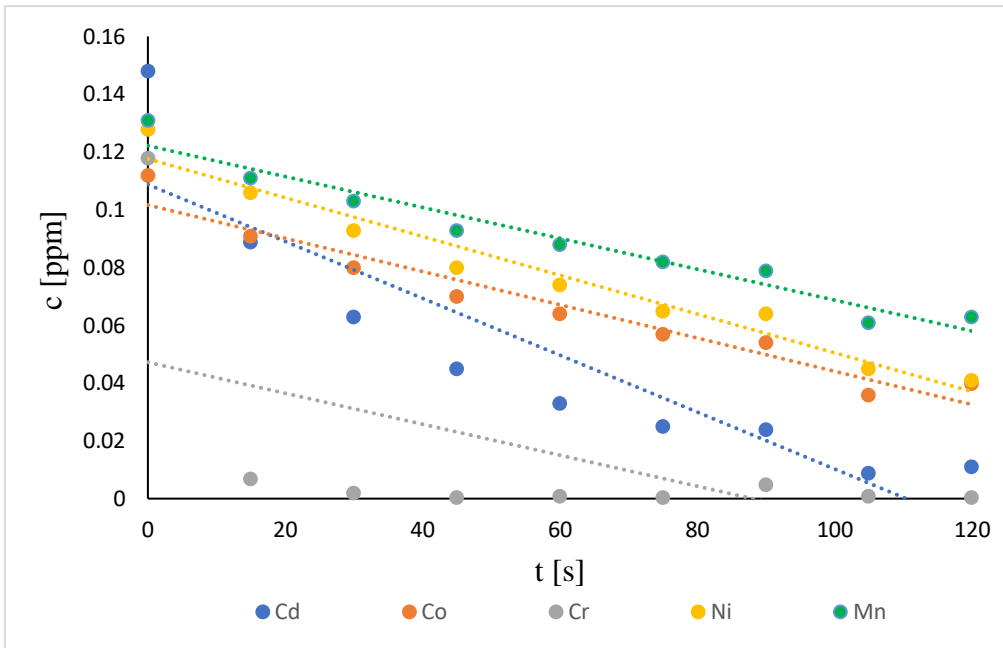
Kako bi se odredio odgovarajući red reakcije, smanjenje koncentracije Ni, Cr, Co, Mn i Cd prikazano je u vremenu i modelirano kao kinetika nultog, prvog i drugog reda. Za kinetičke

testove su korišteni linearizirani oblici jednadžbi (16), (18) i (20), pri čemu je konstanta brzine reakcije jednaka nagibu pravca. Najprikladniji model odabran je na temelju vrijednosti pripadajućeg koeficijenta korelacije (R^2). R^2 nam pokazuje koliko je slaganje između vrijednosti izračunatih modelom i izmjerenih vrijednosti, odnosno što je vrijednost R^2 bliže 1 to se model bolje poklapa s eksperimentalno dobivenim vrijednostima. Kinetički parametri modela nultog, prvog i drugog reda zajedno s vrijednostima R^2 prikazani su u tablici 4. Iako se obično ne koristi za opisivanje EK procesa, kinetika nultog reda testirana je zbog studija poput one Garcia-Carillo i sur. [21] u kojem se koristila za opisivanje uklanjanja srebra i zlata procesom elektrokoagulacije.

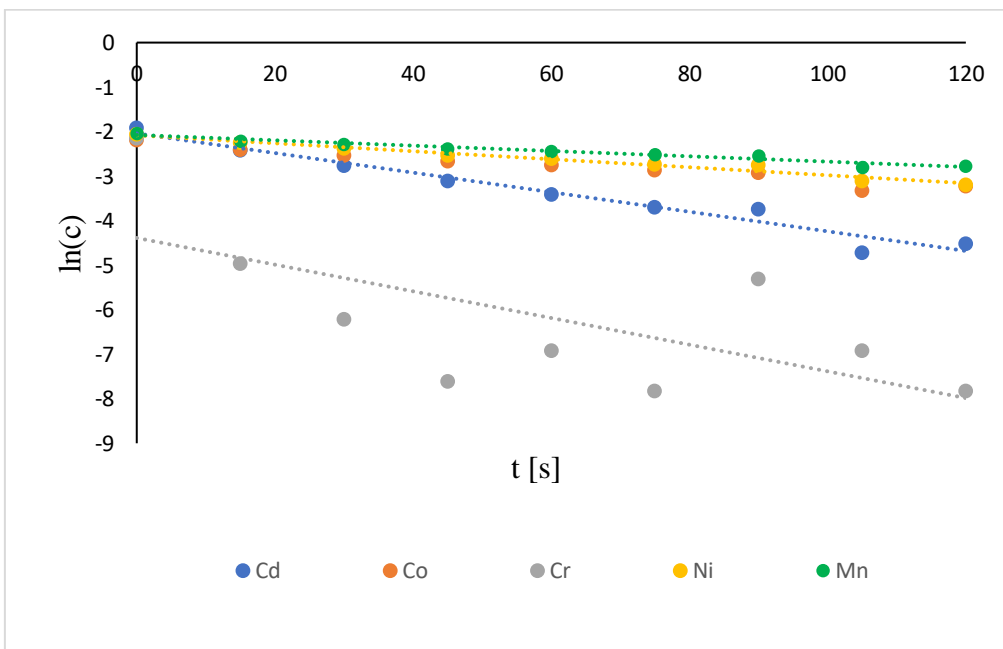
Tablica 4. Predviđene konstante brzine reakcije i odgovarajuće vrijednosti R^2 za kinetičke modele

Red	0.		1.		2.	
	k	R^2	k	R^2	k	R^2
	[ppm s ⁻¹]		[s ⁻¹]		[ppm ⁻¹ s ⁻¹]	
Cd	0.0010	0.8121	0.0220	0.9597	0.7840	0.7854
Co	0.0006	0.9421	0.0088	0.9542	0.1444	0.8987
Cr	0.0005	0.3241	0.0300	0.4477	13.8195	0.3212
Ni	0.0007	0.9578	0.0090	0.9720	0.1303	0.9219
Mn	0.0005	0.9500	0.0060	0.9603	0.0694	0.9374

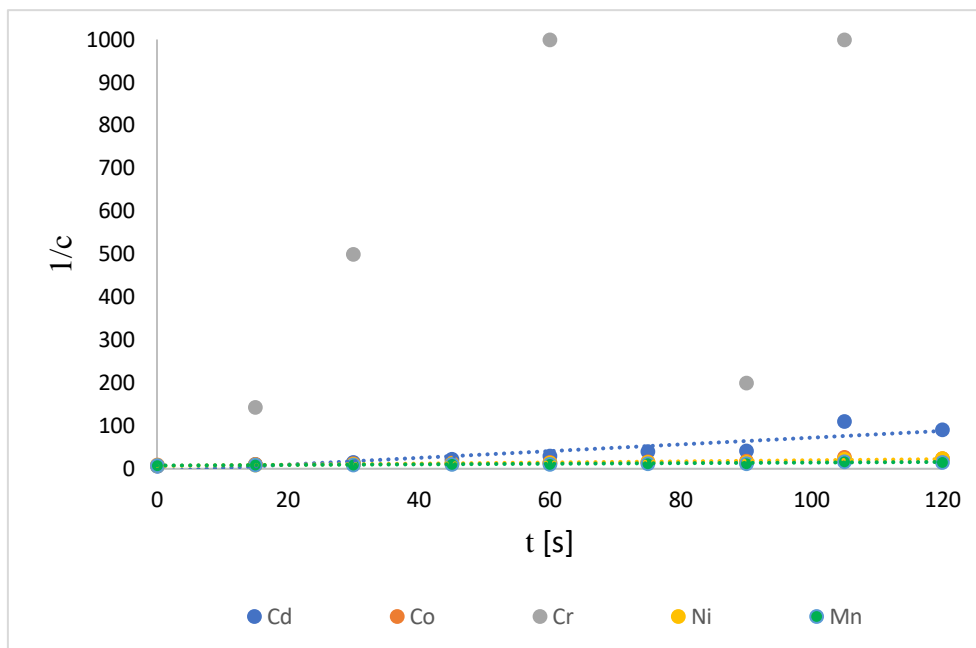
Kao što se može vidjeti, uklanjanje kobalta, nikla, kadmija i mangana slijedi kinetiku prvog reda. Nijedan od testiranih modela ne može primjereno opisati uklanjanje kroma s obzirom da se prebrzo uklanja.



Slika 21. Grafički prikaz kinetike nultog reda



Slika 22. Grafički prikaz kinetike prvog reda



Slika 23. Grafički prikaz kinetike drugog reda

U reakcijama prvog reda, količina ili koncentracija tvari koja reagira opada eksponencijalno s vremenom te je vrijeme potrebno za 50% reakcije definirano izrazom (21).

$$t_{1/2} = \frac{2,303 \cdot \log 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (21)$$

Računski dobivena vremena potrebna za uklanjanje 50% početne količine teških metala u tretiranoj otopini, poprilično se slažu s eksperimentalnim zapažanjima. Pa je tako modelom kinetike 1. reda u optimalnim uvjetima (0,1 ppm, Cu) za uklanjanje 50% kadmija potrebna 31 s, za kobalt 79 s, za nikal 77 s te za mangan 116 s. S obzirom da ponašanje kroma nije moglo biti modelirano kinetikom prvog reda, nije bilo moguće izračunati vrijeme potrebno za njegovo 50%-tno smanjenje. No, kao što su eksperimentalni podaci pokazali, uklanjanje kroma je bilo izuzetno brzo te je pri optimalnim uvjetima bilo potrebno samo 15 sekundi EK tretmana kako bi se koncentracija kroma smanjila preko 94%.

Kemijska kinetika može biti koristan alat za određivanje optimalnog operativnog vremena EK procesa. Što je konstanta brzine reakcije manja, reakcija je sporija te će biti potrebno više vremena za uklanjanje onečišćenja. Vrijeme trajanja EK procesa je ključan parametar jer je količina elektrolizom nastalog koagulanta izravno ovisna o vremenu i električnom naboju dodanom po jedinici volumena. Što proces dulje traje, stvara se više metalnih kationa i hidroksidnih aniona što znači da je nastalo više metalnih hidroksida na koje se onečišćenja mogu adsorbirati. Učinkovitost EK procesa raste s vremenom trajanja, ali do određene točke kada dođe do zasićenja [19]. Dakle, za uspješan EK proces nužno je optimizirati operativno

vrijeme, odnosno osigurati dovoljno vremena za nastanak koagulanata, adsorpciju onečišćenja, formiranje flokula i njihovo taloženje. U ovome radu su provedeni eksperimenti u trajanju od 2 minute, što se ispostavilo nedovoljnim za potpuno uklanjanje teških metala iz otopine, osim u slučaju kroma. No, rezultati su ipak zadovoljavajući te upućuju na to da bi se potpuno uklanjanje moglo postići produžetkom trajanja EK procesa i/ili korištenjem veće struje.

5.ZAKLJUČAK

Najbolja učinkovitost procesa za uklanjanje teških metala postigla se korištenjem elektroda željeza, aluminija i to pri niskim početnim koncentracijama, dok je pri većim početnim koncentracijama učinkovitost puno manja. Mangan se povećao pri niskim početnim koncentracijama korištenjem željeznih i aluminijskih elektroda što nije uopće iznenađujuće s obzirom da se općenito u elektrodama nalazi kao nečistoća. Drugačije ponašanje vidi se i kod kroma koji se brzo i jednostavno uklanja te mu je učinkovitost bila skoro 100 % za sve elektrode. Grafitne elektrode pokazale su se općenito neučinkovite.

Jedan od bitnijih faktora koji je ispitan u ovom radu bila je i početna koncentracija onečišćenja. U radu je prikazana promjena koncentracije kadmija u vremenu korištenjem elektroda željeza, aluminija, bakra i grafita pri tri različite koncentracije (0,1, 1 i 10 ppm). Najveći utjecaj početne koncentracije možemo vidjeti korištenjem željezne i aluminijske elektrode, te, nešto manje, bakrene elektrode. Potvrđeno je, kao što se može pronaći i u literaturi, da se pri nižim početnim koncentracijama postiže bolja učinkovitost uklanjanja. U slučaju grafitne elektrode, taj utjecaj nije značajan s obzirom da je i nakon 120 sekundi sadržaj kadmija ostao visok.

Nadalje, utjecaj materijala također je bitan faktor koji utječe na učinkovitost procesa. U ovom radu prikazana je učinkovitost uklanjanja kadmija u vremenu pri početnoj koncentraciji od 0,1 ppm za četiri različite elektrode. Visoka učinkovitost postignuta je za elektrode aluminija, željeza i bakra. Učinkovitost uklanjanja kadmija za aluminij i željezo iznosila je 80 do 90 %, a za bakar preko 90 %, dok se grafit pokazao kao neučinkovit materijal s učinkovitosti uklanjanja manjom od 5 %.

Kako bi se odredilo odgovarajuće trajanje tretmana za uklanjanje teških metala (Ni, Co, Mn i Cd), provedeni su testovi kemijske kinetike za optimalne uvjete rada (Cu 0,1 ppm). Na temelju konstante R^2 odabrana je kinetika 1. reda. Nadalje, izračunato je vrijeme potrebno za uklanjanje 50 % početne količine teških metala i prema rezultatima element koji se najbrže uklanja je kadmij, a najsporije mangan. Jedini element koji se nije mogao opisati kinetikom 1. reda je krom s obzirom da se prebrzo uklanja. Kao što je u literaturi navedeno, učinkovitost EK procesa raste s vremenom trajanja, zbog čega je nužno optimizirati operativno vrijeme. Na temelju svega navedenog može se zaključiti da je trajanje eksperimenta od 2 minute nedovoljno za potpuno uklanjanje teških metala, osim u slučaju kroma. Bez obzira na navedeno rezultati su zadovoljavajući jer su u pojedinim slučajevima postignute učinkovitosti uklanjanja bile više od 90 %.

LITERATURA

- [1] Revathi M., Saravanan M., Chiya A.B. and Velan M. Removal of copper, nickel, and zinc ions from electroplating rinse water. *CLEAN–Soil, Air, Water*. 2012; 40 (1): 66-79.
- [2] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R. and Cocke D.L. Electrocoagulation (EC) science and applications, *Journal of hazardous materials*. 2001; 84 (1): 29-41
- [3] Moussa, D.T., et al., A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges, *Journal of Environmental Management* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- [4] Halkijević, I. Elektrokoagulacija, predavanje na Građevinskom fakultetu, Zagreb, 2021.
- [5] Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*. 2004; 38: 11–41,
- [6] Ali E., Yaakob Z., Electrocoagulation for Treatment of Industrial Effluents and Hydrogen Production, Edited by Janis Kleperis and Vladimir Linkov. 2012; 227
- [7] Chouhan A., Thakur L. S., Patidar K., Varma A.K. A Review on Removal of Heavy Metals from Water/Wastewater by Electrocoagulation Process, *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2018; 5 (12): 934-944
- [8] Nađ K. Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa, doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet; 2015.
- [9] Sangle J., Parmar A., Thakkar Y., Shah M., Kokane S., Use of Electrocoagulation for Waste Water Treatment, *International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology*. 2022; 2 (1): 457-465
- [10] Kabdaşlı I., Arslan-Alaton I., Ölmez-Hancı T., Tünay O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environmental Technology Reviews*. 2012; 1(1): 2-45
- [11] Publication V, Kuokkanen V, Kuokkanen T, Rämö J, Lassi U. Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances. *Water Research*. 2015; 79: 79–87.
- [12] Demirci, Y., Pekel, L.C., Alpbaz, M. Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment, *Int. J. Electrochem. Sci*. 2015; 10: 2685-2693.

- [13] Golder A.K., Samanta A.N., Ray S. Removal of Cr_3^+ by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations, *J. Hazard. Mater.* 2007; 141 (3): 653-661
- [14] Ghosh D., Medhi C.R., Purkait M.K. Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections, *Chemosphere.* 2008; 73 (9): 1393-1400.
- [15] Kobya M., Can O.T, Bayramoglu M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials.* 2003; 100(1-3): 163-178.
- [16] Feng Y., Yang L., Liu J., Logan B.E. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation, *Environmental Science: Water Research & Technology.* 2016; 2 (5): 800-831.
- [17] Chen X., Ren P., Li T., Tremblay J.P., Liu X. Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2018; 349: 358-367
- [18] Genawi N.M., Ibrahim M.H., El-Naas M.H., Alshaik A.E. Chromium removal from tannery wastewater by electrocoagulation: Optimization and sludge characterization, *Water.* 2020; 12: 1374
- [19] Khan S. U., Khalid M., Hashim K., Hassanvand M., Mousazadeh M., Basheer F. Farooqi I.H. Efficacy of Electrocoagulation Treatment for the Abatement of Heavy Metals: An Overview of Critical Processing Factors, Kinetic Models and Cost Analysis, *Sustainability.* 2023; 15(2): 1708; <https://doi.org/10.3390/su15021708>
- [20] Al-Qodah Z., Al-Shannag M. Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review, *Separation Science and Technology.* 2017; 52: 2649-2676
- [21] Garcia-Carrillo C., Parga-Torres J., Moreno-Casillas H., Sellschopp-Sanchez F.S. Kinetics and energy consumption for a three-stage electrocoagulation process for the recovery of Au and Ag from cyanide leachates, *Metals.* 2019; 9 (7): 1-10