

ELEKTROKEMIJSKA OBRADA OTPADNIH VODA IZ PROCESA POVRŠINSKE ZAŠTITE METALA

dr. sc. Višnja Oreščanin

OREŠČANIN j.d.o.o.
A. Jakšića 30, 10000 Zagreb
vorescanin@gmail.com

Robert Kollar

Napredna energija d.o.o.
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

Karlo Nađ

Napredna energija d.o.o.
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

U radu je ispitana mogućnost primjene elektrokemijskih metoda (elektroredukcije, elektrokoagulacije, indirektna anodna oksidacije) korištenjem željezovog i aluminijevog seta elektroda sa ili bez dodatka elektrolita za obradu otpadne vode koja nastaje u procesu površinske zaštite metala. Otpadna voda je karakterizirana visokim vrijednostima cinka (2029 mg dm^{-3}) i željeza ($78,4 \text{ mg dm}^{-3}$) te povišenim vrijednostima Cr(VI) ($5,4 \text{ mg dm}^{-3}$) i kemijske potrošnje kisika (820 mg dm^{-3}) koje premašuju granične vrijednosti za ispust u okoliš za 1014, 39, 56, odnosno 6,6 puta. U svrhu optimizacije procesa u radu je ispitan utjecaj vrste elektroda (željezo, aluminij), kontaktnog vremena (5-30 minuta), mase elektrolita (0,5-1,5 g NaCl) te jakosti struje (20-50 A) na stupanj uklanjanja navedena četiri pokazatelja. Između dvije testirane elektrode, željezova se pokazala značajno efikasnijom u uklanjanju svih mjerenih pokazatelja, a naročito Cr(VI) i KPK. Statistički značajno bolji rezultati u uklanjanju KPK za obje elektrode su postignuti dodatkom elektrolita te porastom jakosti struje s 20 na 40 A. Najveći udio anorganskog onečišćenja se ukloni u prvih 5 minuta obrade. Najbolji rezultati su postignuti kombinacijom dviju elektroda uz dodatak klorida kao elektrolita. Nakon 15 minuta elektroredukcije/elektrokoagulacije/indirektna anodna oksidacije pomoću željezovih elektroda, 15 minuta elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda te 20 minuta koagulacije/flokulacije i oksidacije zrakom uklonjeno je 99,79% Cr(VI), 99,97% Fe, 98,23% Ni, 99,23% Cu, 99,999% Zn, 98,00% Pb i 86,46% KPK a svi mjereni pokazatelji su zadovoljavali uvjete za ispust u okoliš, dok su se izlazne koncentracije teških metala kretale od 0,009 do $0,023 \text{ mg dm}^{-3}$.

Ključne riječi: aluminijeve elektrode, elektrokoagulacija, elektroredukcija, otpadne vode, površinska zaštita metala, željezove elektrode

1. UVOD

Mnogi industrijski procesi generiraju vrlo kisele otpadne vode koje zahtijevaju neutralizaciju prije ispuštanja u okoliš ili ponovno korištenje. Među njima postrojenja za površinsku zaštitu metala spadaju među najznačajnije izvore kiselih efluenta. Galvanizacija i drugi procesi površinske zaštite predstavljaju značajan izvor otpadnih voda vrlo opterećenih teškim metalima kao što su Zn, Fe, Cr, Ni, Cd i Cu, Au (Oreščanin i dr., 2004.).

Galvanske otpadne vode značajno pridonose onečišćenju tla, površinskih i podzemnih voda. Ove vode s niskom pH vrijednošću i koncentracijama teških metala i do tisuću puta višim od graničnih vrijednosti za ispušt u okoliš često se ispuštaju u okolno poljoprivredno tlo i vodotoke (Oreščanin i dr., 2004.). Posljedično, kisele otpadne vode u dodiru s tlom/sedimentom mobiliziraju teške metale i druga onečišćivala uzrokujući onečišćenje izvora pitke vode, odnosno povećavaju biodostupnost teških metala te njihovo nagomilavanje u prehrambenom lancu.

Jak citotoksični i genotoksični potencijal ovih voda je potvrđen na bakterijama (Durgo i dr., 2005.), biljnim test sustavima (Horvat i dr., 2007.) i ljudskim stanicama (Durgo i dr., 2005.; Oreščanin i dr., 2009.).

Kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš, prirodu, a posredno i ljudsko zdravlje, do sada su razvijene brojne metode obrade ovog tipa efluenta kao što su: fizikalno-kemijska obrada, membranske metode, ionska izmjena, a u zadnje vrijeme značajnu ulogu preuzimaju elektrokemijske metode kao alternativa fizikalno-kemijskoj obradi (Juttner et al., 2000.; Kurniawan i dr., 2006.; Oreščanin et al., 2013.).

Između elektrokemijskih metoda za obradu galvanskih otpadnih voda najčešće se koristi elektrokoagulacija pomoću aluminijskih elektroda (Adhoum et al., 2004.; Zaroual et al., 2009.; Lekhlif et al., 2014.) elektrodukcija/elektrokoagulacija pomoću željezovih elektroda (Gao et al., 2005.; Heidmann i Calmano, 2008.; Rodríguez et al., 2009.; Dermentzis et al., 2011.) te kombinacija ovih dviju elektroda (Akbal i Camci, 2011.; Oreščanin et al., 2013.). Od ostalih elektrokemijskih metoda dobri rezultati su također postignuti primjenom elektrodijalize (Chen et al., 2009.) i elektrolize (Dutra et al., 2008.).

Svrha ovog rada je odabir i primjena optimalnog seta elektrokemijskih metoda obrade otpadne vode nastale u procesu površinske zaštite metala postupkom pocinčavanja te optimizacija svih operativnih parametara u svrhu postizanja izlaznih vrijednosti pokazatelja značajno nižih u odnosu na propisane granične vrijednosti. Cilj je postići izlazne vrijednosti statistički značajno niže od onih koje mogu izazvati toksični učinak na najosjetljivijim test sustavima, a uz što niži utrošak energije i vremena po jedinici obrađene vode.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje

Otpadna voda iz procesa pocinčavanja je prikupljena iz sabirnog bazena glavane iz Zagrebačke županije. Za potrebe analize i laboratorijskih testova pročišćavanja uzeto je 300 dm^{-3} otpadne vode koja je u laboratoriju čuvana na $+4^\circ\text{C}$ do analize i obrade. Homogenost uzoraka je postignuta miješanjem na $600 \text{ okr. min}^{-1}$ tijekom 10 minuta (Oreščanin et al., 2012.).

2.2. Elektrokemijska obrada

2.2.1. Utjecaj vrste elektroda i kontaktnog vremena

U radu je ispitana učinkovitost dvije vrste setova elektroda i to od željeza (Fe) i aluminijska (Al). Svaki od navedena dva seta elektroda se sastojao od 20 kvadratnih ($100 \times 250 \text{ mm}$), jedan milimetar debelih, međusobno paralelno postavljenih elektroda, odvojenih elektroizolatorom. Svaka neparna ploča je predstavljala katodu, a parna anodu. Razmak između elektroda je iznosio 10 mm. Obje strane elektroda su predstavljale aktivnu površinu. Set elektroda od željeza ili aluminijska je postavljen okomito na dno reakcijske posude volumena 20 dm^3 u koju je dodano 10 dm^3 otpadne vode. Elektrokemijska obrada svakom od navedenih setova elektroda je vršena pod sljedećim uvjetima: $I = 20 \text{ A}$, $U = 10 \text{ V}$, kontaktno vrijeme 30 minuta. Svakih 5 minuta je uziman uzorak vode za kemijsku analizu. Miješanje je vršeno elektrokemijski generiranim plinovima. Svi eksperimenti su provedeni u triplicatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti od ova tri mjerenja. Za sve parametre relativna standardna devijacija je bila manja od 10%.

2.2.2. Utjecaj dodanog elektrolita

U svrhu utvrđivanja utjecaja dodanog elektrolita na stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja pročišćavanje je provedeno pomoću ista dva seta elektroda uz dodatak $0,5 \text{ g dm}^{-3}$, 1 g dm^{-3} ili $1,5 \text{ g dm}^{-3}$ NaCl kao elektrolita u trajanju od 15 minuta. Svi ostali operativni parametri su bili identični onima opisanim u poglavlju 2.2.1.

2.2.3. Utjecaj jakosti struje

U svrhu utvrđivanja utjecaja jakosti struje na stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja pročišćavanje je provedeno pomoću ista dva seta elektroda u trajanju od 15 minuta uz jakost struje 30, 40 ili 50 A, dok su svi ostali operativni parametri bili identični kao u prethodno opisanom poglavlju 2.2.1..

2.2.4. Kombinirana elektrokemijska obrada

U reakcijsku posudu je dodano 10 dm^3 otpadne vode i 10 g NaCl. Otpadna voda je podvrgnuta elektrokemijskoj obradi pomoću seta željezovih

elektroda u trajanju od 15 minuta ($I = 40 \text{ A}$; $U = 10 \text{ V}$), nakon čega je slijedila 15-minutna obrada pomoću seta aluminijskih elektroda ($I = 30 \text{ A}$; $U = 10 \text{ V}$). Istovremeno s elektrokoagulacijom pomoću aluminijskih elektroda vršeno je i miješanje zrakom. Nakon završene elektrokemijske obrade suspenzija vode i elektrokemijski generiranih flokula je lagano miješana zrakom sljedećih 20 minuta, dok je taloženje trajalo 30 minuta, nakon čega je uzet uzorak vode za analizu.

2.4. Kemijska analiza

Kemijska potrošnja kisika (KPK) i Cr (VI) su određeni HACH DR 890 kolorimetrom (Hach, Loveland, CO). Za digestiju uzoraka korišten je DRB 200 reaktor (Hach). pH vrijednost je određena pomoću PHT-027 – multiparametar monitora (Kelilong Electron Co Ltd, Fuan Fujian, Kina) (Oreščanin et al., 2012.). Teški metali su određeni EDXRF metodom nakon prekoncentracije i pripreme u formi tankih meta. Metoda je detaljno opisana u prethodnim radovima (Oreščanin et al., 2011. a; Oreščanin et al., 2013.).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Karakteristike otpadne vode

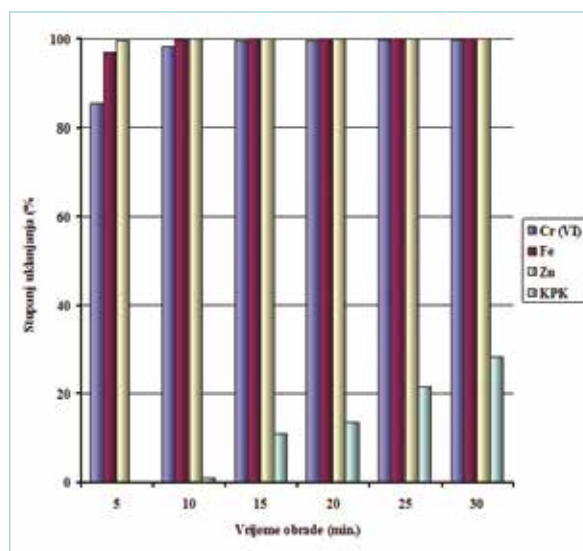
Otpadna voda je okarakterizirana blago kiselom pH vrijednošću te koncentracijom cinka 1014 puta većom od granične propisane za vode koje se smiju ispustiti u okoliš (Tablica 1). Visoke vrijednosti su također utvrđene za šesterovalentni krom i željezo koji su prekoračivali granične vrijednosti 51, odnosno 39 puta. Od ostalih teških metala jedino su vrijednosti olova zadovoljavale za ispust u okoliš, dok su koncentracije bakra i nikla bile više od graničnih za 5,4, odnosno 1,2 puta. Osim teških metala povišena je vrijednost također utvrđena za KPK koja je bila 6,6 puta veća od granične. S obzirom na činjenicu da gotovo 100 puta niže koncentracije teških metala u usporedbi s

vrijednostima iz ovog rada mogu uzrokovati značajne citotoksične, mutagene i genotoksične učinke na bakterijama (Durgo et al., 2005.), biljnim test sustavima (Horvat et al., 2007.) kao i humanim stanicama (Durgo et al., 2005.; Oreščanin et al., 2009.) od izuzetne je važnosti razviti efikasan sustav uklanjanja kritičnih pokazatelja ispod graničnih vrijednosti, odnosno vrijednosti koje mogu izazvati toksični učinak na bilo kojem od navedenih test sustava.

3.2. Utjecaj vrste elektroda

3.2.1. Željezove elektrode

Slika 1 prikazuje stupanj uklanjanja četiriju karakterističnih pokazatelja elektrodukcijom/elektrokoagulacijom pomoću seta željezovih anoda u ovisnosti o kontaktnom vremenu. Iz slike je vidljiva visoka učinkovitost procesa za uklanjanje anorganskih



Slika 1: Stupanj uklanjanja Cr(VI), Fe, Zn i kemijske potrošnje kisika (KPK) pomoću seta željezovih elektroda ovisno o vremenu obrade. Eksperimentalni parametri: 10 dm³ vode; $I = 20 \text{ A}$; $U = 10 \text{ V}$; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

Tablica 1: Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja u otpadnoj vodi iz površinske zaštite metala prije i nakon pročišćavanja kombinacijom elektrokemijskih metoda, granične vrijednosti (GV) pokazatelja za ispust u okoliš i stupanj uklanjanja pokazatelja.

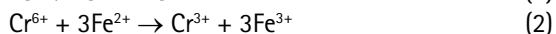
Pokazatelj	Prije obrade	Nakon obrade	GV*	Stupanj uklanjanja (%)
pH	5,32	7,21	6,5-9	-
Cr (VI) (mg/L)	5,12	0,011	0,1	99,79
Fe (mg/L)	78,4	0,023	2	99,97
Ni (mg/L)	0,62	0,011	0,5	98,23
Cu (mg/L)	2,71	0,021	0,5	99,23
Zn (mg/L)	2028,51	0,016	2	100,00
Pb (mg/L)	0,45	0,009	0,5	98,00
KPK (mg/L)	820	111	125	86,46

* Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Narodne novine broj 80/13, 43/14, 27/15 i 3/16)

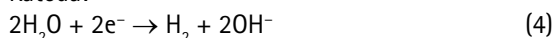
pokazatelja, pri čemu je već nakon 5 minuta obrade uklonjeno 85,4% Cr(VI), 96,8% Fe te čak 99,6% Zn. Međutim, zbog visokih ulaznih koncentracija vrijednosti Cr(VI) i Zn bile su još uvijek oko 7,5 puta, a željeza 1,3 puta više od graničnih. Deset minutnom obradom sva tri pokazatelja su spuštena ispod graničnih vrijednosti, a nakon 15 minuta obrade te vrijednosti su bile i statistički značajno niže ($p < 0,05$) u odnosu na granične i iznosile su $0,022 \text{ mg dm}^{-3}$ za Cr(VI), $0,037 \text{ mg dm}^{-3}$ za željezo i $0,073 \text{ mg dm}^{-3}$ za Zn. Daljnjim porastom vremena obrade nije uočen značajan porast stupnja uklanjanja niti jednog od navedena tri pokazatelja. Iz navedenog je moguće zaključiti da je efikasnost procesa najveća u prvih pet minuta, dok je za optimalno uklanjanje sva tri pokazatelja pri navedenim operativnim uvjetima bilo potrebno 15 minuta.

Mehanizam uklanjanja Cr(VI) je elektoredukcija pomoću elektrokemijski generiranog Fe(II) u esencijalni, stabilni Cr(III) koji se uklanja iz otopine taloženjem u formi stabilnog hidroksida. Istovremeno, Fe(II) se oksidira u stabilno Fe(III), a na katodi dolazi do redukcije vode, pri čemu nastaje vodik i OH^- ioni. Reakcijom kationa i OH^- iona nastaju stabilni hidroksidi. Osim taloženja odgovarajućih hidroksida, potencijalni mehanizmi uklanjanja teških metala su također koagulacija/flokulacija pomoću elektrokemijski stvorenih kationa željeza te sutaloženje s hidroksidima željeza. Miješanje suspenzije se vrši elektrokemijski generiranim plinovima (H_2 , O_2), a sve navedeno odvija se prema sljedećim reakcijama (Oreščanin et al., 2011.a, b):

Anoda:



Katoda:



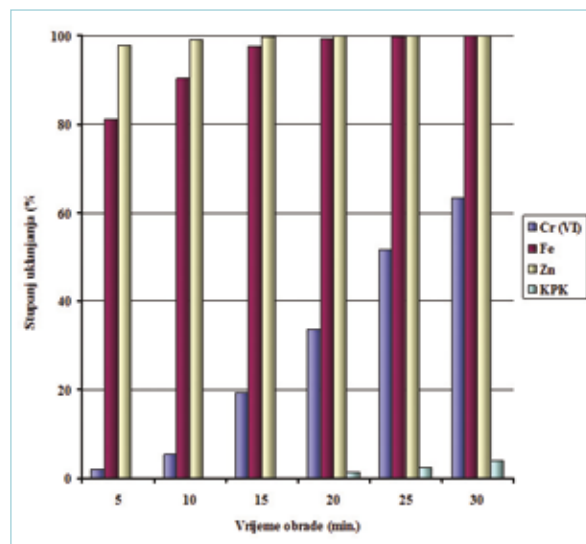
Sutaloženje:



Što se tiče organskih pokazatelja izraženih kao KPK stupanj uklanjanja je nizak i nakon 15 minuta obrade vrijednost KPK smanjena je za svega 11%, dok je nakon 30 minuta uklonjeno 28,1% organske tvari iz čega je moguće zaključiti da je za učinkovitije uklanjanje organske tvari potrebno provesti odgovarajući postupak oksidacije.

3.2.1. Aluminijeve elektrode

Slika 2 prikazuje stupanj uklanjanja četiriju karakterističnih pokazatelja elektrokoagulacijom pomoću seta aluminijevih anoda u ovisnosti o



Slika 2: Stupanj uklanjanja Cr(VI), Fe, Zn i kemijske potrošnje kisika (KPK) pomoću seta aluminijevih elektroda ovisno o vremenu obrade. Eksperimentalni parametri: 10 dm^3 vode; $I = 20 \text{ A}$; $U = 10 \text{ V}$; 20 elektroda ($100 \times 250 \times 1 \text{ mm}$); razmak elektroda = 10 mm

kontaktnom vremenu. Iz rezultata je vidljivo da je aluminijev set elektroda pri istim operativnim parametrima pokazao značajno nižu učinkovitost u uklanjanju sva četiri pokazatelja. Slično kao i kod korištenja željezovih elektroda, najveća učinkovitost uklanjanja cinka (97,6%) i željeza (81,2%) je postignuta u prvih 5 minuta obrade. Međutim, vrijednosti niže od graničnih za ispušt u okoliš u slučaju željeza su postignute nakon 15-minutne obrade, dok je za cink bilo potrebno 20 minuta elektrokoagulacije. Optimalne vrijednosti koje su i statistički niže od graničnih za oba pokazatelja ($\text{Fe} = 0,042 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{Zn} = 0,147 \text{ mg dm}^{-3}$) su postignute nakon 30 minuta elektrokoagulacije. Nakon 30-minutne elektrokoagulacije pomoću aluminijevih anoda uklonjeno je 63,5% Cr(VI), a njegova koncentracija od $1,87 \text{ mg dm}^{-3}$ je još uvijek bila 18,7 puta viša od granične vrijednosti za ispušt u okoliš. Stupanj uklanjanja organske tvari nakon 30-minutne elektrokoagulacije je iznosio svega 4%. Ovako niska učinkovitost uklanjanja može se objasniti mogućim stvaranjem topljivih organskih kompleksa (Geng et al., 2014.) s elektrokemijski generiranim ionima aluminija, čime se također smanjuje dostupnost Al^{3+} iona za koagulaciju i/ili sutaloženje anorganskih onečišćivala. Na taj se način može objasniti značajno niži stupanj uklanjanja Zn i Fe za isto vrijeme obrade aluminijevim elektrodama u odnosu na željezove elektrode. Isto tako prema Faraday-evom zakonu elektrokemijskom korozijom žrtvujućih anoda za istu jakost struje, isto kontaktno vrijeme i volumen efluenta oslobodi se gotovo 3 puta više Fe^{2+} u odnosu na Al^{3+} ione, a niža doza proizvedenog koagulant rezultira i nižim stupnjem uklanjanja onečišćivala. Značajno niži stupanj uklanjanja Cr(VI) aluminijevih u odnosu na željezove elektrode se može objasniti razlikama u

mehanizmu uklanjanja. Naime, u slučaju korištenja aluminijevih elektroda uklanjaju se topljivi bikromati postupkom koagulacije i/ili sutaloženja, dok se u slučaju korištenja željezovih elektroda vrši redukcija bikromata u trovalentni krom koji stvara slabo topljive hidrokside, a također se lagano uklanja iz otopine postupcima koagulacije i/ili sutaloženja pomoću elektrokemijski stvorenih Fe^{3+} / $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vrsta kao što je to prikazano u poglavlju 3.2.1.

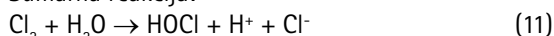
3.3. Utjecaj mase elektrolita

Slika 3 prikazuje stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja elektrokemijskom obradom pomoću seta željezovih i aluminijevih anoda nakon 15-minutne obrade u ovisnosti o masi dodanog NaCl kao elektrolita. Obzirom na nizak stupanj uklanjanja organske tvari, kako aluminijevim tako i željezovim setom elektroda, u radu je ispitana mogućnost njenog uklanjanja indirektnom anodnom oksidacijom pomoću elektrokemijski generiranih oksidansa iz dodanih klorida. Naime, u prisutnosti klorida u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama na anodi i katodi nastaju slobodni klor i hipoklorit koji su vrlo jaki oksidansi i uzrokuju indirektnu oksidaciju organske tvari, što pridonosi značajnom sniženju KPK (Oreščanin et al, 2012.). Nastanak slobodnog klora i hipoklorita može se prikazati sljedećim setom reakcija:

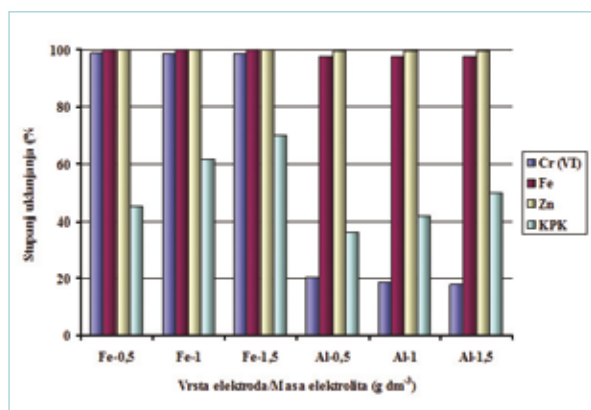
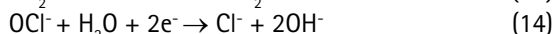
Anoda



Sumarna reakcija:



Katoda:

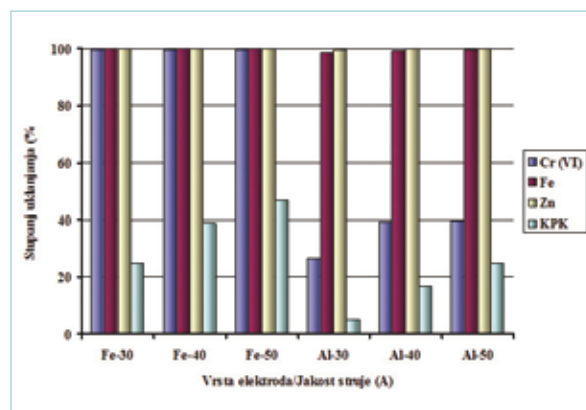


Slika 3: Stupanj uklanjanja Cr(VI), Fe, Zn i kemijske potrošnje kisika (KPK) pomoću seta željezovih (Fe) i aluminijevih (Al) elektroda ovisno o masi dodanog NaCl. Eksperimentalni parametri: 10 dm³ vode; t = 15 minuta; I = 20 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

Iz slike 3 je vidljivo značajno poboljšanje učinkovitosti uklanjanja organske tvari za oba seta elektroda koja je rasla s porastom mase dodanog elektrolita. Dodatkom 1,5 g dm⁻³ NaCl vrijednost KPK je smanjena za 69,8% u slučaju korištenja željezovih elektroda, odnosno 50% u slučaju obrade efluenta pomoću aluminijevih elektroda. Što se tiče anorganskih pokazatelja, dodatak elektrolita nije imao statistički značajan utjecaj na stupanj uklanjanja ni za jedan pokazatelj, bez obzira na vrstu korištenih elektroda. Iz navedenog je moguće zaključiti da je dodatak relativno male količine jeftinog elektrolita vrlo učinkovito rješenje za brzo uklanjanje organske tvari iz galvanskih otpadnih voda.

3.4. Utjecaj jakosti struje

Slika 4 prikazuje stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja elektrokemijskom obradom pomoću seta željezovih i aluminijevih anoda nakon 15-minutne obrade u ovisnosti o jakosti struje. U slučaju obje elektrode uočen je porast stupnja uklanjanja s porastom jakosti struje. U slučaju anorganskih pokazatelja taj porast nije statistički značajan, osim za Cr(VI) nakon obrade aluminijevim setom elektroda. Suprotno tome, KPK pokazuje statistički značajno smanjenje vrijednosti s porastom jakosti struje za obje elektrode, pri čemu se željezov set elektroda ponovo pokazao učinkovitijim u odnosu na aluminijev. Povećanjem jakosti struje s 30 na 40 A stupanj uklanjanja organske tvari pomoću željezovih elektroda se udvostručio, a porastom za sljedećih 10 A stupanj uklanjanja je porastao za 1,6 puta, dok porastom struje sa 40 na 50 A učinkovitost uklanjanja se povećala za svega 1,2 puta. Sličan trend je uočen i u slučaju aluminijevog seta elektroda, što je moguće objasniti činjenicom da se na višim strujama energija troši na zagrijavanje vode te da povećanje jakosti struje iznad 40 A nije ekonomski isplativo. Sukladno navedenom za daljnje eksperimente odabrana je jakost struje od 40 A.



Slika 4: Stupanj uklanjanja Cr(VI), Fe, Zn i kemijske potrošnje kisika (KPK) pomoću seta željezovih (Fe) i aluminijevih (Al) elektroda ovisno o jakosti struje. Eksperimentalni parametri: 10 dm³ vode; t = 15 minuta; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

3.5. Kombinirana elektrokemijska obrada

Obzirom da se ni jednim setom elektroda zasebno pod ispitanim eksperimentalnim uvjetima nisu postigle izlazne vrijednosti KPK pogodno za ispust u okoliš primijenjen je kombinirani pristup koji je uključivao elektrokemijsku obradu pomoću oba seta elektroda uz dodatak elektrolita. Izlazne vrijednosti višestupanjske obrade i učinkovitost uklanjanja su prikazani u tablici 1. Elektrotredukcijom/elektrokoagulacijom/indirektnom anodnom oksidacijom pomoću seta željezovih elektroda, elektrokoagulacijom pomoću aluminijevog seta elektroda te završnom koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminijske oksidacijom zrakom postignute su izlazne vrijednosti anorganskih pokazatelja koje su od 9,1 (Cr(VI)) do 125 puta (Zn) bile niže od graničnih za ispust u okoliš te niže od onih koje bi mogle izazvati toksični učinak na biljnim testovima (Horvat et al., 2007.) ili humanim stanicama (Oreščanin et al., 2009.). Kombiniranom obradom i vrijednosti KPK su spuštene ispod graničnih. Najviši stupanj uklanjanja je postignut za cink (99,999%), Fe (99,97) i Cr(VI) (99,79%), tj. za pokazatelje s najvišom ulaznom vrijednošću. U usporedbi s literaturnim podatcima, stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja dobiven u ovom radu se nalazi unutar raspona ili je bolji u odnosu na dostupne podatke iz svjetske prakse. Usporedba rezultata može biti samo generalna, obzirom da su korišteni bitno različiti operativni parametri i različite koncentracije pokazatelja, ali može dati bitan uvid u učinkovitost elektrokemijskih metoda za obradu otpadnih efluenta iz površinske zaštite metala.

Adhoum et al., 2004. su elektrokoagulacijom pomoću aluminijevog seta elektroda nakon svega 5 minuta obrade snizili koncentracije bakra i cinka ispod graničnih vrijednosti, dok je za zadovoljavajuće uklanjanje Cr(VI) bilo potrebno 20 minuta elektrokoagulacije. Općenito, učinkovitost uklanjanja se povećavala s porastom gustoće struje i pH. Maksimalna efikasnost uklanjanja Cr(VI) je iznosila 64 %.

Lekhlif et al., 2014. elektrokoagulacijom pomoću aluminijeve anode ($U = 12$ V; $pH = 8,15$; $t = 210$ min.) su uklonili 66% ukupnog kroma, 88% nikla i 77% KPK iz galvanskih otpadnih voda.

Elektrokoagulacijom pomoću aluminijeve anode uklonjeno je 91% Cr(III) iz galvanske otpadne vode nakon 10 minuta obrade pri $pH 4,23$ i naponu $9,14$ V (Zaroual et al., 2009.).

Akbal i Camcı (2011.) korištenjem elektrokoagulacije kombinacijom Fe–Al elektroda su postigli 100 %-tno uklanjanje Cu, Cr i Ni nakon 20 minuta obrade pri gustoći struje od 10 mA cm^{-2} a efikasnost uklanjanja je rasla s porastom gustoće struje, pH vrijednosti i vodljivosti efluenta.

Primjenom elektrodijalize na $pH 2,2$ Chen et al., 2009. su uklonili 91% Cr(VI) iz galvanskih otpadnih voda.

Nakon pet sati elektrolize uklonjeno je 99,9% bakra iz galvanske otpadne vode ulazne koncentracije 26 g/L (Dutra et al., 2008.).

Gotovo 100 %-tno uklanjaju Cr(VI) iz sintetske galvanske vode je postignuto kombinacijom elektrotredukcije/elektrokoagulacije pomoću čeličnog seta elektroda (Heidmann i Calmano, 2008.).

99,9% Cr(VI) i 65,5% KPK je uklonjeno iz galvanske otpadne vode elektrokoagulacijom pomoću željezove anode pri gustoći struje 40 mA cm^{-2} i vremenu obrade 50 minuta (Dermentzis et al., 2011.).

Gao et al., 2005. kombinacijom elektrotredukcije i elektrotredukcije pomoću željezovog seta elektroda su uspjeli postići izlazne vrijednosti Cr(VI) u galvanskoj otpadnoj vodi ispod $0,5 \text{ mg/L}$, nakon 1,2 sata obrade na $pH 8$.

Smanjenje koncentracije Cr(VI) s 500 mg/L na $0,5 \text{ mg/L}$ je postignuto elektrokoagulacijom u pilot postrojenju korištenjem kružnih rotirajućih željezovih elektroda (Rodríguez et al., 2009.).

Nakon kombinirane elektrokemijske obrade galvanske otpadne vode u pilot-postrojenju, uključujući elektrotredukciju pomoću željezovih setova elektroda, elektrokoagulaciju/ozonizaciju pomoću aluminijevog seta elektroda te završnog ozoniranja stupanj uklanjanja teških metala se kretao od 95,86 % do 100 %, dok je uklanjanje ukupnog organskog ugljika i KPK bilo više od 93 % (Oreščanin et al., 2013.). Nastali otpadni mulj, obzirom na sastav eluata, može se klasificirati kao inertni otpad.

Iz provedenog istraživanja te dostupnih literaturnih podataka moguće je zaključiti da se željezovim anodama postiže značajno bolja učinkovitost u uklanjanju Cr(VI) u odnosu na aluminijeve elektrode. Još bolji rezultati se postižu kombinacijom obje elektrode. Učinkovitost uklanjanja kako anorganskih tako i organskih pokazatelja raste s porastom jakosti struje, gustoće struje, vodljivošću i pH vrijednošću otopine. Kod anorganskih pokazatelja stupanj uklanjanja raste s porastom koncentracije pokazatelja.

4. ZAKLJUČAK

Između dvije testirane elektrode, željezova se pokazala značajno efikasnijom u uklanjanju Cr(VI) i KPK. Statistički značajno bolji rezultati u uklanjanju KPK za obje elektrode su dobiveni dodatkom elektrolita te porastom jakosti struje s 20 na 40 A. Najveći udio anorganskog onečišćivala se ukloni u prvih 5 minuta obrade, dok se povećanjem kontaktnog vremena iznad 15 minuta i struje iznad 50 A ne postiže značajniji porast stupnja uklanjanja. Najbolji rezultati su postignuti kombinacijom dviju elektroda uz dodatak klorida kao elektrolita. Nakon 15 minuta elektrotredukcije/elektrokoagulacije/indirektno anodne oksidacije pomoću željezovih elektroda, 15 minuta elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda te 20 minuta koagulacije/flokulacije i oksidacije zrakom uklonjeno je 99,79% Cr(VI), 99,97% Fe, 98,23% Ni, 99,23% Cu, 99,999% Zn, 98,00% Pb i 86,46% KPK, a svi mjereni pokazatelji su zadovoljavali uvjete za ispust u okoliš. ■

LITERATURA

- Adhoum N.; Monser L.; Bellakhal N.; Belgaid, J-E. (2004.): Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Material*, 112(3), 207-213.
- Akbal F.; Camcı, S. (2011.): Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269 (1-3), 214-222.
- Chen S-S.; Li C-W.; Hsu H-D.; Lee P-C.; Chang Y-M.; Yang, C-H. (2009.): Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes. *Journal of Hazardous Material*, 161(2-3), 1075-1080.
- Dermentzis K.; Christoforidis A.; Valsamidou E.; Lazaridou A.; Kokkinos, N. (2011.): Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by electrocoagulation with iron electrodes. *Global NEST Journal*, 3(4), 412-418.
- Dutra A.J.B.; Rocha G.P.; Pombo, F.R. (2008.): Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. *Journal of Hazardous Material*, 152(2), 648-655.
- Durgo K.; Horvat T.; Oreščanin V.; Mikelić L.; Franekić Čolić J.; Lulić, S. (2005.): Cytotoxicity and mutagenicity study of waste and purified water samples from electroplating industries prepared by use of ferrous sulfate and wood fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40(5), 949-957.
- Gao P.; Chen X.; Shen F.; Chen, G. (2005.): Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Separation Purification Technology*, 43(2), 117-123.
- Geng C.-X.; Cao C.-P.; Zhang B.-H.; Li, S.-X. (2014.): Treatment of aluminum containing organic wastewater by chemical precipitation. *Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry*, 34(9), 82-84.
- Heidmann I.; Calmano, W. (2008.): Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation Purification Technology*, 61(1), 15-21.
- Horvat T.; Vidaković-Cifrek Z.; Oreščanin V.; Tkalec M.; Pevalek-Kozlina, B. (2007.): Toxicity assessment of heavy metal mixtures by Lemna minor L. *The Science of the Total Environment*, 384/1-3, 229-238.
- Juttner K.; Galla U.; Schmieder, H. (2000.): Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45, 2575-2594.
- Lekhlif B.; Oudrhiri L.; Zidane F.; Drogui P.; Blais, J.F. (2014.): Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). *Journal of Material Environmental Science*, 5 (1), 111-120.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Lovrenčić Mikelić I.; Nad, K. (2013.): Electroplating wastewater treatment by the combined electrochemical and ozonation methods. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(11), 1450-1455.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ, K. (2012.): Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47(3), 462-469.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ, K. (2011. a): The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used for human consumption. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(14), 1611-1618.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K.; Lovrenčić Mikelić I.; Kollar, I. (2011.b): Characterization and treatment of water used for human consumption from six sources located in the Cameron/Tuba city abandoned uranium mining area. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(6), 627-635.
- Oreščanin V.; Kopjar N.; Durgo K.; Elez L.; Findri Guštek Š.; Franekić Čolić, J. (2009.): Citotoxicity Status of Electroplating Wastewater prior/after Neutralization/Purification with Alkaline Solid Residue of Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 44(3), 273-278.
- Oreščanin V.; Mikelić L.; Lulić S.; Nad K.; Mikulić N.; Rubčić M.; Pavlović, G. (2004.): Purification of electroplating waste waters utilizing waste by-product ferrous sulfate and wood fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39 (9), 2437-2446.
- Rodríguez RM.G.; Mendoza V.; Puebla H.; Martínez, D. S.A. (2009.): Removal of Cr(VI) from wastewaters at semi-industrial electrochemical reactors with rotating ring electrodes. *Journal of Hazardous Material*, 163(2-3), 1221-1229.
- Zaroual Z.; Chaair H.; Essadki A.H.; El Ass K.; Azzi, M. (2009.): Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 148 (2-3), 488-495.

Electrochemical treatment of wastewater from the process of surface protection of metals

Abstract. The paper investigated a possibility of implementing electrochemical methods (electroreduction, electrocoagulation, indirect anodic oxidation) by using iron and aluminium electrode sets, with or without the addition of electrolytes for treatment of wastewater generated in the process of surface protection of metals. The wastewater is characterized by high values of zinc (2029 mg dm^{-3}) and iron (78.4 mg dm^{-3}) as well as increased values of Cr(VI) (5.4 mg dm^{-3}) and chemical oxygen demand (820 mg dm^{-3}) that exceed limit values for discharge into the environment by 1014, 39, 56 and 6.6 times, respectively. In order to optimize the process, the paper investigated the impact of electrode type (iron, aluminium), contact time (5–30 minutes), electrolyte mass (0.5–1.5 g NaCl) and amperage (20–50 A) on the removal level of the stated four indicators. Of the two tested electrode types, iron electrodes proved to be significantly more efficient in the removal of all measured indicators, in particular Cr(VI) and COD. A statistically significant improvement of the results in COD removal for both electrode types was achieved by the addition of electrolytes and increased amperage from 20 to 40 A. The majority of inorganic pollution is removed in the first 5 minutes of treatment. The best results are achieved by a combination of the two electrode types, with the addition of chloride as an electrolyte. After 15 minutes of electroreduction / electrocoagulation / indirect anodic oxidation by iron electrodes, 15 minutes of electrocoagulation by aluminium electrodes and 20 minutes of coagulation / flocculation and oxidation by air, 99.79% Cr(VI), 99.97% Fe, 98.23% Ni, 99.23% Cu, 99.999% Zn, 98.00% Pb and 86.46% COD were removed. All measured indicators complied with the conditions for discharge into the environment whereas all output concentrations of heavy metals ranged from 0.009 to 0.023 mg dm^{-3} .

Key words: aluminium electrodes, electrocoagulation, electroreduction, wastewater, surface protection of metals, iron electrodes

Elektrochemische Behandlung der im Verfahren des Oberflächenschutzes von Metallen entstandenen Abwässer

Zusammenfassung. Im Artikel wird die Möglichkeit der Anwendung elektrochemischer Methoden (Elektroreduktion, Elektrokoagulation, indirekte Anodenoxidation) mit Eisen- und Aluminiumelektroden mit oder ohne Elektrolytenzusatz zur Behandlung von Abwässern untersucht, die im Verfahren des Oberflächenschutzes von Metallen entstehen. Das Abwasser ist durch hohe Zink- (2029 mg dm^{-3}) und Eisenkonzentration ($78,4 \text{ mg dm}^{-3}$) sowie durch erhöhte Werte von Cr(VI) ($5,4 \text{ mg dm}^{-3}$) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (820 mg dm^{-3}) charakterisiert, die die für den Eintrag in die Umwelt vorgeschriebene Grenzwerte 1014, 39, 56 bzw. 6,6 mal überschreiten. Um das Verfahren zu optimieren, wurde die Auswirkung der Elektrodenart (Eisen- und Aluminiumelektroden), Kontaktzeit (5–30 Minuten), Elektrolytenmasse (0,5–1,5 g NaCl) und Stromstärke (20–50 A) auf den Grad der Entfernung der vier angegebenen Parameter untersucht. Die Eisenelektrode zeigte sich wesentlich wirkungsvoller in der Entfernung aller gemessenen Parameter, namentlich von Cr(VI) und CSB. In der CSB-Entfernung wurden die Ergebnisse für beide Elektroden statistisch signifikant besser, wenn Elektrolyte zugegeben wurden und die Stromstärke von 20 A auf 40 A erhöht wurde. Der größte Teil der anorganischen Verschmutzung wird in den ersten 5 Minuten der Behandlung entfernt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Kombination von zwei Elektroden mit Zusatz von Chlorid als Elektrolyt eingesetzt wurde. Nach 15 Minuten Elektroreduktion/Elektrokoagulation/indirekter Anodenoxidation mit Eisenelektroden, nach 15 Minuten Elektrokoagulation mit Aluminiumelektroden und 20 Minuten Koagulation/Flockung und Luftoxidation wurde 99,79% Cr(VI), 99,97% Fe, 98,23% Ni, 99,23% Cu, 99,999% Zn, 98,00% Pb und 86,46% CSB entfernt. Alle gemessenen Parameter erfüllten die Kriterien für den Eintrag in die Umwelt, während die Ausgangskonzentrationen an Schwermetallen zwischen $0,009$ und $0,023 \text{ mg dm}^{-3}$ waren.

Schlüsselwörter: Abwasser, Aluminiumelektroden, Eisenelektroden, Elektrokoagulation, Elektroreduktion, Metalloberflächenschutz