

# DINAMIČKI MODEL SMANJENJA FOSFATA U VODI UPORABOM ELEKTROKOAGULACIJSKOG UREĐAJA

**prof. dr. sc. Goran Lončar,  
dipl. ing. grad.**  
Građevinski fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu  
Kačićeva 26, 10000 Zagreb  
gloncar@grad.hr

**doc. dr. sc. Ivan Halkijević,  
dipl. ing. grad.**  
Građevinski fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu  
Kačićeva 26, 10000 Zagreb

**Hana Posavčić, mag. ing. aedif.**  
Građevinski fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu  
Kačićeva 26, 10000 Zagreb

**doc. dr. sc. Dražen Vouk,  
dipl. ing. grad.**  
Građevinski fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu  
Kačićeva 26, 10000 Zagreb

Provedeno je istraživanje učinka elektrokoagulacijskog procesa s aluminijevim (Al) i željezovim (Fe) elektrodama na smanjenje masene koncentracije fosfata u vodi. Primijenjene su gustoće struje od 30, 75 i 150 A m<sup>-2</sup> te inicijalna koncentracija fosfata od 27 mg dm<sup>-3</sup> ( $PO_4^-$ -P). Postignuta je učinkovitost uklanjanja od 86% (Al) i 82% (Fe) nakon 90 min rada reaktora s ugrađenim Al i Fe elektrodama pri gustoći struje od 75 A m<sup>-2</sup> i uz inicijalnu koncentraciju  $NaCl$  od 2 g dm<sup>-3</sup>. Osim koncentracije fosfata ( $PO_4^-$ -P), u komori elektrokoagulacijskog laboratorijskog pilot uređaja praćene su i promjene koncentracije otopljenog kisika ( $DO$ ), te promjene temperature vode i  $pH$ . 3D numerički model primjenjen je za simulaciju polja strujanja i koncentracije fosfata u komori elektrokoagulacijskog uređaja. Modelom pronosa fosfata obuhvaćeni su procesi generiranja i taloženja flokula, te adsorpcije fosfata na flokule. Modelska parametrizacija temelji se na rezultatima mjerena. Rezultati mjerena i numeričkih simulacija upućuju na linearnu ovisnost koeficijenta uklanjanja fosfata o jakosti struje u slučaju primjene aluminijeve elektrode.

**Ključne riječi:** elektrokoagulacija, pilot uređaj, numerički model, fosfat

## 1. UVOD

Prisutnost fosfora u otpadnim vodama u najvećoj je mjeri posljedica ljudskih aktivnosti poput industrije, poljoprivrede i stočarstva (Dura, 2013.). Uobičajeni raspon koncentracije fosfora u otpadnim vodama domaćinstava i industrije kreće se od 3 do 15 mg dm<sup>-3</sup> (Sincero, 2003.), pri čemu je uobičajeni uvjet maksimalno dopuštenih koncentracija ukupnog fosfora u vodi efluenta iz uređaja za pročišćavanje 1.0 mg P<sub>tot</sub> dm<sup>-3</sup>. Smjernice EU (EU Directive 91/271/ EEC) prema kriteriju efluenta definiraju graničnu vrijednost ukupnog fosfora u funkciji veličine uređaja za pročišćavanje (2.0 mg P<sub>tot</sub> dm<sup>-3</sup> za <10 000 ES i 1.0 mg P<sub>tot</sub> dm<sup>-3</sup> za >100 000 ES).

Uobičajene forme fosfata u otopini uključuju ortofosfate, polifosfate i organske fosfate. (Tchobanoglous i sur., 1991.). Dominantni oblik fosfora u otpadnim vodama je ortofosfat s manjom primjesom organskog fosfora (Grubb i sur., 2000.). Tehnike uklanjanja fosfora su kemijska adsorpcija i taloženje (Yıldız, 2004., İrdemez i sur., 2006.a), te ionska izmjena, elektrodijaliza, membranska filtracija i elektrokoagulacija. Uklanjanje fosfata iz tekućina svodi se na konverziju otopljenih fosfata u netopivu čvrstu fazu. Nastala netopiva faza može se naknadno otkloniti sedimentacijom i filtracijom. Najčešće tehnike obrade otpadnih voda oslanjaju se na taloženje fosfata uz prisustvo otopljenih kationa  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ , te u manjoj mjeri  $Fe^{2+}$ . Poznato je da su željezo

i aluminij prisutni u vodi u formi  $FePO_4$  i  $AlPO_4$  kod  $pH < 6.5$ , dok se pri  $pH > 6.5$  željezo i aluminij pojačano konvertiraju u okside i hidrokside (Irdemez i sur., 2006.a).

Obzirom na pojačane standarde i legislative regulacije postavljene na kakvoću vode efluenta, elektrokemijske tehnologije zauzimaju sve veći interes u domeni postupaka pročišćavanja otpadnih voda (Hakizimana, 2017.). Sugerirano je da te metode potencijalno mogu zamijeniti neke od klasičnih postupaka pročišćavanja (Mollah i sur., 2001.).

Elektrokoagulacija je proces koji se sastoji od generiranja flokula metalnog hidroksida putem elektrodisolucije topive anode, uobičajeno izrađenih od aluminija ili željeza. Razlika između elektrokoagulacije i kemijske koagulacije je u načinu dobave metalnih iona. U elektrokoagulaciji koagulacija i taloženje nisu vodene kroz unošenje kemikalija (koagulanata u sustav), već putem procesa na elektrodama položenim u tijelu reaktora. Uspješnost procesa elektrokoagulacije očituje se kroz djelovanje strujom generiranih iona na koloide, suspenzije i emulzije putem neutralizacije površinskog naboja, te posljedičnog kombiniranja nekoliko čestica u veće aglomerate.

Postupak elektrokoagulacije sastoji se u tome da se u reakcijskoj posudi (elektrokemijskom reaktoru) pod utjecajem električnog polja iz žrtvujućih anoda oslobođaju kationi (npr.  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) potrebeni za postupak koagulacije/flokulacije onečišćenja prisutnih u vodi, uz istovremenu oksidaciju vode u kisik i  $H^+$  ione. Istovremeno na katodi dolazi do redukcije vode, pri čemu nastaje vodik i  $OH^-$  ioni. Reakcijom kationa i  $OH^-$  iona nastaju stabilni hidroksidi željeza i aluminija. Uklanjanje suspendiranih i otopljenih onečišćujućih tvari vrši se koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski stvorenih kationa željeza i aluminija, sataloženjem s hidroksidima željeza i aluminija te taloženjem odgovarajućih hidroksida metala. Miješanje suspenzije se vrši elektrokemijski generiranim plinovima ( $H_2$ ,  $O_2$ ) koji transportiraju nečistoće na površinu efluenta stvarajući gustu pjenu (Oreščanin i sur. 2011.; Oreščanin i sur. 2012.; Oreščanin, 2013.; Oreščanin, 2014.)

Općenito, Al elektrode imaju viši stupanj efikasnosti uklanjanja i troše manje energije od Fe elektroda (Irdemez i sur., 2006.b). Efluent je nakon obrade Al elektrodama vrlo čist i stabilan, dok Fe elektrode početno daju zelenkastu boju, a nakon toga žutu boju. Zelena i žuta boja ukazuju na generirane ione  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  (Chen i sur., 2000.). Iстaloženi sloj flokula pri uklanjanju fosfata elektrokoagulacijskim postupkom bez dodatnih elektrolita (poput  $NaCl$ ) uobičajeno je mješavina  $Al(OH)_3$  i  $AlPO_4$ , uz količinsku dominaciju  $AlPO_4$  (Eckenfelder, 1989.).

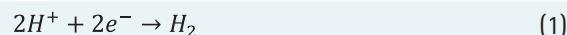
U radu Irdemez i sur. (2006.a, 2006.b) izloženi su rezultati istraživanja utjecaja  $pH$ , gustoće struje i inicijalne koncentracije fosfata na učinkovitost uklanjanja fosfata s Al i Fe elektrodama. Zaključeno

je da je pH ključni parametar, te da se najveći učinak ostvaruje primjenom Al elektroda pri  $pH = 3$ . Utjecaj koncentracije klorida u procesu elektrokoagulacije analiziran je u radovima Chen (2004.) te Kabdasli (2012.), a zaključeno je da osim pozitivnog efekta povećanja emisije  $Al^{3+}$  iona uslijed povećanja provodnosti otopine, postoji i sekundarni poželjni efekt u vidu onemogućenja formacije izolacijskog sloja na površini Al elektrode.

Osnovni je cilj istraživanja u ovom radu da se odredi stupanj efikasnosti uklanjanja fosfata u inovativnom elektrokoagulacijskom uređaju s Al i Fe elektrodama, te da se komparativno odrede troškovi primjene Al i Fe elektroda uz uvjet postizanja sličnog učinka uklanjanja fosfata. Sekundarni cilj istraživanja je testiranje mogućnosti primjene 3D numeričkog modela za potrebe opisa polja strujanja i koncentracije fosfata u komori elektrokoagulacijskog uređaja.

## 2. TEORIJSKA POSTAVKA ELEKTROKOAGULACIJE

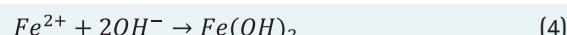
Elektrokoagulacijski proces odvija se kroz tri suksesivne faze. U prvoj fazi formira se koagulant putem elektrolitske oksidacije žrtvujuće elektrode, odnosno anode. Djelovanje istosmjerne struje na elektrode u elektrokemijskoj čeliji rezultira oksidacijom anode i redukcijom na katodi. Na katodi dolazi do generiranja vodika i iona  $OH^-$  (jednadžbe 1 i 2):



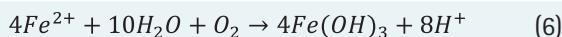
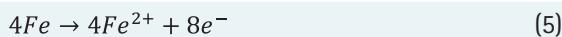
Istovremeno s redukcijom vode na katodi nastupa i oksidacija vode na anodi, pri čemu nastaju  $H^+$  ioni, te se uspostavlja  $pH$  balans. Nadalje,  $OH^-$  ioni reagiraju s kationima željeza i/ili aluminija prisutnih u otopini pa dolazi do stvaranja i taloženja hidroksida. Zbog svega toga su promjene  $pH$  otopine kroz cijeli postupak obrade neznatne, a što je i jedna od bitnih prednosti elektrokoagulacije u odnosu na klasičnu koagulaciju/flokulaciju.

Ukoliko se koristi Fe za materijal anode, dolazi do produkcije željeznog hidroksida  $Fe(OH)_n$ , ( $n = 2$  ili 3). Mollah i sur. (2001.) predložili su dva mehanizma za opis produkcije  $Fe(OH)_n$ :

Mehanizam 1

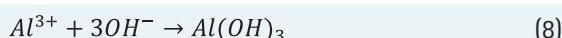


## Mehanizam 2

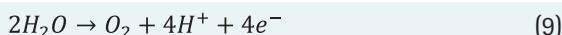


U oba slučaja,  $Fe^{2+}$  je generiran oksidacijom željeza, a  $Fe(OH)_3$  nastaje reakcijom između  $Fe^{2+}$  i  $OH^-$ , dok uz prisustvo otopljenog kisika dolazi do formiranja  $Fe(OH)_3$ .

Kod Al anode kemijska reakcija za produkciju  $Al(OH)_3$  definirana je jednadžbama 7 i 8:



Na anodi je moguće i generiranje kisika (jednadžba 9):



Poznato je da količina generiranog adsorbenta (flokula) primarno ovisi o materijalu elektroda, vremenu i gustoći struje (Golder i sur., 2006.; İrdemez i sur., 2006.). Faradayev 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 (jednadžba 10):

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

gdje je:  $m$  masa metala (g),  $t$  vrijeme rada elektrode (h),  $I$  jakost struje (A),  $M$  molekularna masa za Al ili Fe ( $g\ mol^{-1}$ ),  $z$  broj transferiranih elektrona (2 ili 3),  $F$  Faradayeva konstanta ( $96487\ C\ mol^{-1}$ ),  $\phi$  korekcijski koeficijent efikasnosti otapanja. Potrebno je napomenuti da efikasnost otapanja može biti i veća od 100 %, tj. veća od one određene Faradayevim zakonom (Mollah i sur., 2001.).

Ioni  $Fe^{2+}$  i  $Al^{3+}$  (jednadžbe 3, 5, 7) trenutno podliježu daljnjoj spontanoj reakciji do produkcije odgovarajućeg hidroksida (jednadžbe 4, 6 i 8). Osim navedenih hidroksida  $Fe^{2+}$  i  $Al^{3+}$  ioni također formiraju monomere i polimere, ovisno o rasponu  $pH$  (Kobya i sur., 2003.).

Nakon toga nastupa destabilizacija koloida i formiranje flokula (Pizzi, 2010.). Mehanizam, odnosno model flokulacije detaljnije je opisan u radu Webera (1972.). U procesu elektrokoagulacije, koagulacija i flokulacija odvijaju se istovremeno za razliku od procesa kemijske koagulacije.

## 3. MATERIJALI I METODE

Pilot elektrokoagulacijski uređaj napravljen je u hidrotehničkom laboratoriju Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Shematski prikaz i slika uređaja prikazani su na [slici 1](#). Geometrija komore i reaktora, uključujući pozicije ponora (usisa) i izvora (unosa), istovjetna je za fizikalni i numerički model ([slika 2](#)). Pozicije usisa u cirkulacijsku cijev koja vodu provodi kroz reaktor, tj. elektrode, te ponovnog unosa vode u komoru nakon prolaza kroz reaktor s aluminijevim i željeznim elektrodama, definirane su izvedbom samog fizikalnog modela ([slika 1](#)) i ostaju nepromijenjene tijekom istraživanja.



**Slika 1:** Elektrokoagulacijski pilot uređaj instaliran u Hidrotehničkom laboratoriju Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, (lijevo - slika uređaja s prednje strane, desno - slika uređaja sa stražnje strane)

Raspored i međusoban razmak elektroda određuju odnos površine (A) i radnog volumena (V) elektrode ( $A/V$  odnos) koji direktno utječe na proces elektrokoagulacije. Ovaj odnos je jedini parametar pri projektiranju uređaja koji omogućava potpun razvoj laboratorijske opreme uz isti međusoban razmak elektroda.  $A/V$  odnos korištenog pilot uređaja iznosi  $450 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ . Rastom  $A/V$  odnosa smanjuje se potrebno trajanje tretmana i vrijednost optimalne gustoće struje (Mameri, 1998.).

Cjelokupni proces pročišćavanja vode podijeljen je u nekoliko faza. Primarna komora se puni vodom iz vodovodnog sustava Grada Zagreba do dubine  $h = 0.275 \text{ m}$  ( $90 \text{ dm}^3$ , slika 1). Nakon unosa i miješanja 85 postotne otopine  $H_3PO_4$  (3.1 ml) do postizanja homogene inicijalne koncentracije  $PO_4-P$  od  $27 \text{ mg dm}^{-3}$ , te unosa i miješanja odgovarajuće količine  $NaCl$  do postizanja homogene inicijalne koncentracije od  $2 \text{ g dm}^{-3}$ , aktivira se pumpa  $P1$  s kojom se ostvaruje usis vode u pridnenom sloju i njezino provođenje kroz odgovarajući reaktor, bilo s Al ili Fe elektrodama. Nakon prolaska vode kroz elektrodnji reaktor s protokom  $0.05 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  voda se vraća u površinski sloj vode u komori na poziciji naznačenoj na sliči 2 (unos). Trajanje protjecanja kroz uključeni reaktor s elektrodama je 90 minuta. Nakon isteka tih 90 minuta voda se ostavlja u mirovanju tijekom nastavnih 30 minuta (taloženje). Nakon isteka 120 minuta aktivira se pumpa  $P2$  s kojom se voda prebacuje u drugu komoru, tj. komoru za pražnjenje uređaja. Jakost struje kontrolirana je laboratorijskim ispravljačem snage 900 W (MC Power LBN 1990) s rasponom jakosti struje od 0 - 60 A.

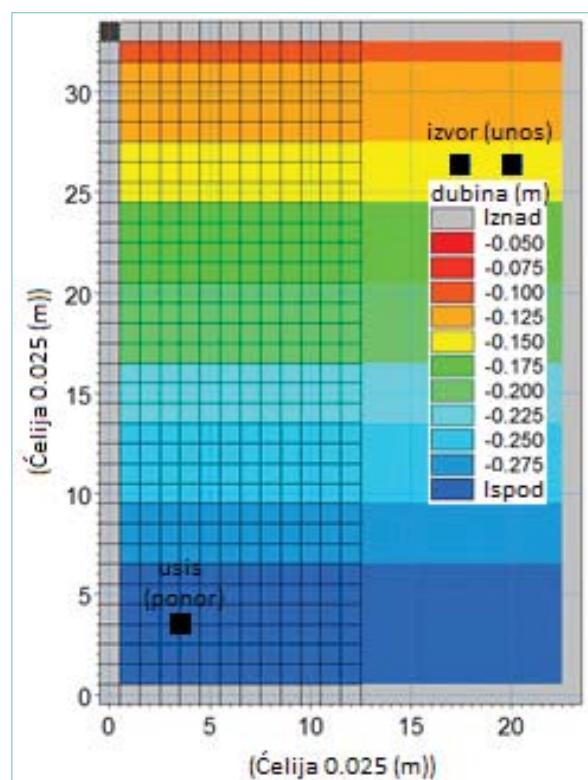
Uzorci vode za mjerjenje koncentracija uzimaju se neposredno prije aktivacije reaktora (početno stanje), te svakih 30 minuta. Mjere se koncentracije fosfata ( $PO_4-P$ ) i otopljenog kisika te promjene temperature vode i  $pH$ . Mjerjenje brzina provedeno je na 3 mjerne točke, na dubini 3 cm. Registracija brzina se odvija u trajanju od 1 minute na svakoj mjerenoj točki. Za mjerjenje koncentracije  $PO_4-P$  korišten je digitalni fotometar NANOCOLOR 500D (proizvođač Eutech) fotometrijske točnosti  $\pm 1 \text{ \%}$ . Primjenjene su metode 0055 (Test 0-55, ref 985 055), za koncentracije  $5.0 - 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$   $PO_4$ , te 0076 (Test 0-76, ref 985 076), za koncentracije  $0.2 - 5.0 \text{ mg dm}^{-3}$   $PO_4$ . Mjerjenje protoka provedeno je ultrazvučnim mjeračem FLUXUS F601 (proizvođač Flexim). Multisonda CyberScan PCD 650 (proizvođač Eutech) korištena je za mjerjenje temperature vode,  $pH$  (rezolucija i točnost:  $0.001 \text{ pH}, \pm 0.002 \text{ pH}$ ) i koncentracije otopljenog kisika (rezolucija i točnost:  $0.01 \text{ mg dm}^{-3}, \pm 0.2 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Brzine su mjerene 3D akustičkim mjeračem Vectrino, proizvođača Nortek (promjer volumena uzorkovanja 6 mm, raspon brzina od  $\pm 0.03$  do  $\pm 4 \text{ m s}^{-1}$ , točnost  $\pm 0.5 \text{ \%}$ ).

Za provedbu numeričkih simulacija korišten je 3D numerički model Mike 3 ([www.dhigroup.com](http://www.dhigroup.com)). Model je zasnovan na metodi konačnih diferencija, sa „z“ koordinatnim sustavom u vertikalnom smjeru uz strukturiranu prostornu diskretizaciju. U horizontalnom smjeru prostorna domena (slika 2) diskretizirana je

ekvidistantnim korakom  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.025 \text{ m}$  ( $22 \times 32 \times 11$  čelija). Modelska sustav jednadžbe kontinuiteta, količine gibanja i konvektivno-disperzivnog pronosa za analizu skalarnih polja detaljnije je objašnjen u radu (Lončar i sur., 2019.).

Za rubne uvjete na vertikalnim granicama (stranicama) primijenjena je stacionarna i homogena vrijednost brzine 0 za horizontalne komponente i gradijent brzine u smjeru vanjske normale 0, dok je na dnu i površini vertikalna komponenta brzine jednaka 0. Početni uvjet je definiran stanjem mirovanja. Zatvaranje modela turbulencije oslanja se na  $k-\epsilon$  formulaciju (Ferziger, 1987.; Rodi, 1993.) u vertikalnom smjeru i Smagorinsky koncept (Smagorinsky, 1993.) u horizontalnom smjeru. Rubni uvjeti na dnu i površini za  $k$  i  $\epsilon$  dobiveni su temeljem pretpostavke o uspostavljenom logaritamskom graničnom sloju, te lokalnoj ravnoteži između produkcije i disipacije turbulentne kinetičke energije.

Parametrizacija hidrodinamičkog dijela numeričkog modela (kalibracija) provedena je temeljem rezultata mjerena brzina strujanja na tri mjerne točke, a kako je to detaljnije prikazano u radu Lončar i sur. (Lončar i sur., 2019.).



Slika 2: Prostorna diskretizacija domene modela (strukturirana proračunska mreža)

Modelom pronosa simulirana je dinamika procesnih varijabli u procesu pročišćavanja vode elektrokoagulacijskim postupkom s Al i Fe elektrodama. Ovim modelom obuhvaćeni su procesi generiranja i taloženja flokula, te adsorpcije fosfata na flokule

(kompleksacija i taloženje s metalnim hidroksidima i/ili adsorbcija na njih, Hakizimana i sur., 2017.). Pretpostavljeno je da se koncentracija fosfata u vodi nalazi u dvije frakcije: otopljenoj ( $PO_4-P_D$ ) i vezanoj na čestice formiranih flokula ( $PO_4-P_S$ ). Stoga se definiraju tri procesne varijable: koncentracije otopljenje  $PO_4-P_D$  i adsorbirane  $PO_4-P_S$  frakcije u stupcu vode, te koncentracija suspendiranih čestica – flokula u stupcu vode  $\gamma_S$ . Za svaku procesnu varijablu definirana je i pripadna diferencijalna jednadžba brzine njene promjene.

Jednadžba dinamike koncentracije fosfata otopljenog u stupcu vode  $PO_4-P_D$  glasi:

$$\frac{d(PO_4 - P_D)}{dt} = -K_A(PO_4 - P_D)\gamma_S \quad (11)$$

$$K_A = k_a/\gamma_S \quad (12)$$

gdje su:  $k_a$  koeficijent adsorpcije  $PO_4-P$  na flokule,  $K_A$  koeficijent adsorptivne brzine.

Nadalje, jednadžba dinamike koncentracije  $PO_4-P_S$  adsorbiranog na flokulama u stupcu vode (jednadžba 13) sadrži i član taloženja (sedimentacije) (jednadžba 14):

$$\frac{d(PO_4 - P_S)}{dt} = K_A(PO_4 - P_D)\gamma_S - sed(PO_4 - P_S) \quad (13)$$

$$sed(PO_4 - P_S) = w_s \frac{(PO_4 - P_S)}{dz} \quad (14)$$

gdje je:  $w_s$  brzina taloženja flokula,  $dz$  debljina proračunske ćelije:

Promjena masene koncentracije flokula u vremenu  $d\gamma_S/dt$  izražena je jednadžbom 15, također uključujući proces taloženja (jednadžba 16):

$$\frac{d\gamma_S}{dt} = -sed(\gamma_S) + S\gamma_S \quad (15)$$

$$sed(\gamma_S) = w_s \frac{\gamma_S}{dz} \quad (16)$$

Član  $S\gamma_S$  u jednadžbi 15 predstavlja lokalni izvor ponor suspendiranih flokula u stupcu vode.

Kako bi se za numeričke simulacije usvojila racionalna vrijednost  $S\gamma_S$  (jednadžba 15) provedeno je nekoliko koraka. Prvo je primjenom Faradayevog zakona (jednadžba 10) određena količina otopljenog metala dospjelog anodnom oksidacijom. Za  $t$  (vrijeme rada elektrode) usvojeno je 90 minuta, za  $I$  (jakost struje)

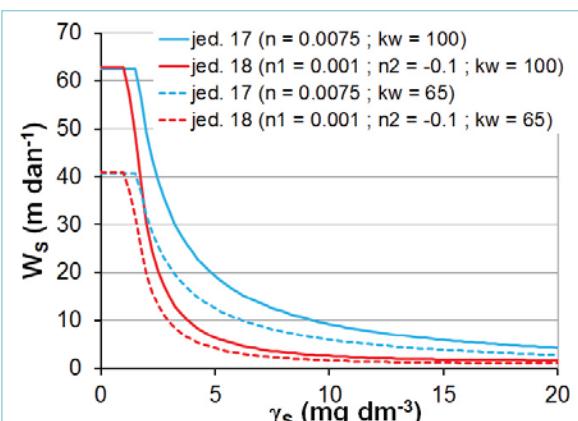
usvojeno je 2 A, 5 A i 10 A, za  $M$  (molekularne mase za Al i Fe) usvojene su vrijednosti 27 i 59 g mol<sup>-1</sup>, za  $z$  (broj transferiranih elektrona) usvojeno je 3 za Al i 2 za Fe), za  $F$  (Faradayeva konstanta) usvojeno je 96487 C mol<sup>-1</sup>, za  $\varphi$  (korekcijski koeficijent) usvojena je vrijednost 1. Primjerice, primjenom usvojenih vrijednosti dobiva se  $m = 2.5$  g Al za 90 minuta rada Al elektrode, odnosno intenzitet izvora usvaja se s vrijednosti  $S\gamma_S = 18.7$  mg dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (za izvor intenziteta 0.05 dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> i jakost struje 10 A). Za brzinu taloženja  $w_s$  (jednadžbe 14 i 16) korištene su eksponencijalne formulacije (jednadžbe 17 i 18) prema Chen i Sheng (2004.):

$$w_s = k_w \exp(-n\gamma_S)/\gamma_S \quad (17)$$

$$w_s = \frac{k_w (1 - n_1 \gamma_S)^4}{\gamma_S} * \exp(-n_2 \gamma_S)/\gamma_S \quad (18)$$

gdje je:  $k_w$  i  $n$ ,  $n_1$  i  $n_2$  parametri-konstante modela taloženja.

Na [slici 3](#) prikazana je usporedba brzina taloženja u ovisnosti o masenoj koncentraciji flokula  $\gamma_S$ . Sa [slike 3](#) je vidljivo da formulacija brzine taloženja prema jednadžbama 17 i 18 rezultira kontinuiranim smanjenjem brzine taloženja s prirastom koncentracije. Za određivanje optimalnih vrijednosti modelskih konstanti  $K_A$ ,  $k_w$ ,  $n$ ,  $n_1$  i  $n_2$  (modelska parametrizacija) korišteni su rezultati mjerena na elektrokoagulacijskom uređaju.



**Slika 3:** Usporedba brzine taloženja u ovisnosti o masenoj koncentraciji flokula  $\gamma_S$  i formulaciji prema jednadžbama 17 i 18

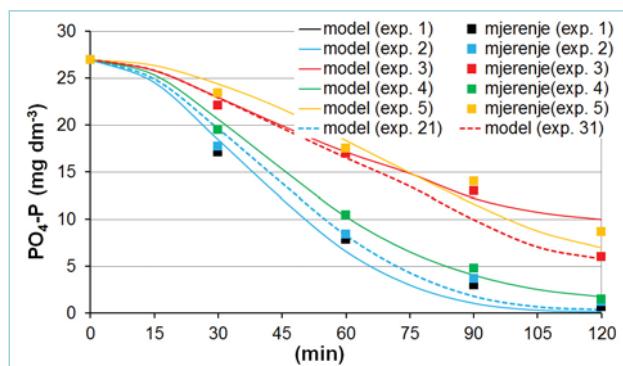
#### 4. REZULTATI MODELIRANJA I MJERENJA

Na pilot uređaju provedeno je 5 eksperimenata ([tablica 1](#)). Izmjerene vrijednosti koncentracije  $PO_4-P$  koriste se za usvajanje odgovarajućih vrijednosti konstanti u modelu kinetike (parametrizacija numeričkog modela pronosa).

**Tablica 1:** Nomenklatura provedenih eksperimenata na fizičkom modelu s rezultatima smanjenja inicijalne koncentracije  $PO_4-P = 27 \text{ mg dm}^{-3}$  nakon 90 minuta rada Al i Fe reaktora ( $Q$  – protok kroz reaktor,  $I$  – jakost struje,  $i$  – gustoća struje)

Eksp.	Q (dm <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	elektroda	I (A)	i (A m <sup>-2</sup> )	smanjenje $PO_4-P$ (%) ( $C_o \rightarrow C_{90\text{min}} ; \Delta C_{90\text{min}}$ )
1	0.05	Al	10	150	89 (27 → 3.0 ; 24.0 mg dm <sup>-3</sup> )
2	0.05	Al	5	75	86 (27 → 3.7 ; 23.3 mg dm <sup>-3</sup> )
3	0.05	Al	2	30	52 (27 → 13.0 ; 14.0 mg dm <sup>-3</sup> )
4	0.05	Fe	5	75	82 (27 → 4.8 ; 22.2 mg dm <sup>-3</sup> )
5	0.05	Fe	2	30	48 (27 → 14.1 ; 12.9 mg dm <sup>-3</sup> )

Na [slici 4](#) prikazane su izmjerene vrijednosti i modelirane vremenske serije koncentracije  $PO_4-P$  ( $X = 8 \text{ cm}$ ,  $Y = 0 \text{ cm}$ ,  $Z = -3.5 \text{ cm} \rightarrow 3.5 \text{ cm}$  ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata ([tablica 1](#)).



**Slika 4:** Izmjerene vrijednosti i modelirana vremenska serija koncentracije  $PO_4-P$  na poziciji  $X = 8 \text{ cm}$ ,  $Y = 0 \text{ cm}$ ,  $Z = -3.5 \text{ cm}$  (3.5 cm ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 1-5

Rezultati mjeranja ([tablica 1](#) i [slika 4](#)) ukazuju na malo povećanje učinka elektrokoagulacijskog procesa s aluminijskom elektrodom pri povećanju gustoće struje sa  $75 \text{ A m}^{-2}$  na  $150 \text{ A m}^{-2}$ . Dobiveni rezultat je najvjerojatnije posljedica varijabiliteta efikasnosti otapanja (Mollah i sur., 2001.) koji je u Faradayevom zakonu (jednadžba 10) izražen koeficijentom  $\varphi$ . Obzirom na izmjerene vrijednosti koncentracije  $PO_4-P$ , te usvajanjem pretpostavke da je

pri gustoći struje  $75 \text{ A m}^{-2}$  na aluminijskim elektrodama  $\varphi = 1$ , primjena gustoće struje  $150 \text{ A m}^{-2}$  rezultira s vrijednosti  $\varphi = 0.6$ . S druge strane, promjena učinka je izražena pri smanjenju gustoće struje od  $75 \text{ A m}^{-2}$  na  $30 \text{ A m}^{-2}$ . Tada dolazi do pada učinka za 34% (s 86% na 52%) nakon 90 minuta rada Al elektrode, odnosno za 16% (s 96% na 80%) nakon završetka taloženja (kraj cijelokupnog procesa od 120 minuta).

Numeričke simulacije provedene su za raspon modelskih konstanti  $K_A$ ,  $k_w$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  prikazanih u [tablici 2](#). Za usvajanje optimalnih vrijednosti konstanti korišten je kriterij srednje greške. U [tablici 2](#) prikazane su i vrijednosti konstanti s kojima je ostvaren minimum srednje greške ( $SG_{\min}$ ). Usvajanjem navedenih optimalnih vrijednosti dobiveni su rezultati numeričkih simulacija prikazani na [slici 4](#).

Interesantno je uočiti da su optimalni koeficijenti  $n_1$  i  $n_2$  istovjetni za Al i Fe elektrode, dok je optimalna vrijednost koeficijenta  $k_w$  za primjenu Fe elektroda dvostruko manja od vrijednosti za Al elektrode. Ovo upućuje na zaključak da je brzina taloženja flokula generiranih radom Al elektroda dvostruko veća, a što je načelno i prepoznato tijekom vizualnog praćenja taloženja flokula u mjernoj menzuri. Ovdje se, međutim, radi o manjoj brzini adsorpcije fosfata na Fe flokule s jedne strane (vidi vrijednosti  $K_A$  u [tablici 2](#)), te veće koncentracije Fe flokula s druge strane, a što za posljedicu ima dulje vrijeme taloženja Fe flokula. Nadalje, primjena jednadžbe 18 za brzinu taloženja flokula rezultira točnjim rezultatima numeričkog proračuna, nego primjena jednadžbe 17.

**Tablica 2:** Primjenjeni rasponi vrijednosti konstanti  $K_A$  i  $k_w$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  u modelu pronosa ( $K_{A\min}$  – minimalna vrijednost u analiziranom rasponu,  $K_{A\max}$  – maksimalna vrijednost u analiziranom rasponu,  $\Delta K_A$  – korak promjene u analiziranom rasponu  $\Delta K_A$ ;  $A_{OPT}$  – redak s optimalnim vrijednostima koeficijenata za simulaciju rada s Al elektrodama,  $F_{OPT}$  – redak s optimalnim vrijednostima koeficijenata za simulaciju rada s Fe elektrodama)

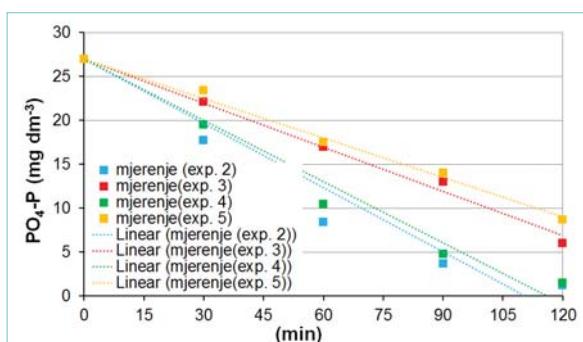
	$K_{A\min} / K_{A\max}$ $\Delta K_A (\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ dan}^{-1})$	$k_w\min / k_w\max$ $\Delta k_w (1)$	$n_1\min / n_1\max$ $\Delta n_1 (1)$	$n_1\min / n_1\max$ $\Delta n_1 (1)$	$n_2\min / n_2\max$ $\Delta n_2 (1)$	$SG$ (mg dm <sup>-3</sup> )
Al	0.8E+7 / 1.6E+7 0.2E+7	40 / 130 30	0.0025/0.01 0.0025	0.001/0.007 0.003	-0.05/-0.15 0.05	0.06 (18)
<b><math>A_{OPT}</math></b>	<b>1.2E+7</b>	<b>100</b>	-	<b>0.001</b>	<b>-0.1</b>	<b>jedn. 18</b>
Fe	1.1E+6 / 2.0E+6 0.3E+6	25/75 25	0.0025/0.01 0.0025	0.001/0.007 0.003	-0.05/-0.15 0.05	0.22 (18)
<b><math>F_{OPT}</math></b>	<b>1.7E+6</b>	<b>50</b>	-	<b>0.001</b>	<b>-0.1</b>	<b>jedn. 18</b>

Obzirom na prethodno navedeni komentar o varijabilnosti koeficijenta efikasnosti otapanja  $\varphi$  potrebno je analizirati značenje vrijednosti  $\varphi > 1.0$  u slučaju rada Al elektroda s  $30 \text{ A m}^{-2}$ . Prethodno su pretpostavljene vrijednosti  $\varphi = 0.6$  (za  $150 \text{ A m}^{-2}$ ), te  $\varphi = 1.0$  (za  $75 \text{ A m}^{-2}$ ). Uz pretpostavku linearne promjene koeficijenta  $\varphi$  u analiziranom rasponu gustoće struje (od  $30 \text{ A m}^{-2}$  do  $150 \text{ A m}^{-2}$ ) za slučaj primjene  $30 \text{ A m}^{-2}$  dobiva se  $\varphi = 1.25$ . U tom slučaju intenzitet izvora  $S\gamma_S$  u numeričkoj simulaciji povećava se za 25%. Ta promjena rezultira povećanjem proračunske greške ukoliko se zadrže sve optimalne vrijednosti konstanti modela pronosa iz tablice 2 ( $K_A$ ,  $k_W$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$ ). Međutim, usvajanjem vrijednosti konstante  $K_A = 1E+7$ , umjesto prethodno definirane optimalne vrijednosti  $K_A = 1.2E+7$ , greška rezultata numeričke simulacije se smanjuje na minimalnu razinu (slika 4, isprekidane linije rezultata za exp 21 i exp 31). Rezultati modelske simulacije exp 21 dobiveni su primjenom vrijednosti  $\varphi = 1.0$  i  $K_A = 1E+7$  (za  $75 \text{ A m}^{-2}$ ), a rezultati modelske simulacije exp 31 dobiveni su primjenom vrijednosti  $\varphi = 1.25$  i  $K_A = 1E+7$  (za  $30 \text{ A m}^{-2}$ ).

Ista logika primijenjena je i u numeričkim simulacijama rada Fe elektroda, no odmak koeficijenta  $\varphi$  od vrijednosti 1.0 rezultira povećanjem greške simulacije, bez obzira na dodatnu promjenu vrijednosti  $K_A$ .

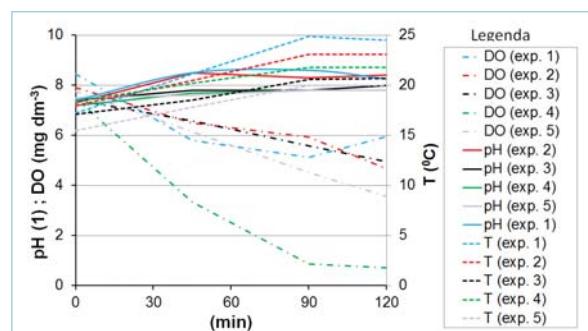
Krivulje rezultata numeričkih proračuna pokazuju blago smanjenje koncentracije tijekom prvih 10–15 minuta, dok se u nastavnih 45–55 minuta koncentracije smanjuju brže i približno linearne. Nakon 65–70 minuta rada elektroda pad koncentracije se ponovno usporava kod gustoće struje  $75 \text{ A m}^{-2}$ . Ovakva dinamika koncentracije odstupa od rezultata dobivenih mjerjenjem na klasičnim šaržnim reaktorskim posudama kada je najbrži pad koncentracija registriran upravo u inicijalnim fazama elektrokoagulacijskog procesa (Namasivayam i Prathap, 2005.). Potrebno je napomenuti da pilot uređaj korišten u ovom istraživanju sadrži značajno veću količinu vode u komori, te da je voda koja izlazi iz reaktora s elektrodama na određenoj fizičkoj udaljenosti od pozicije ekstrakcije rezultata numeričkih proračuna, odnosno uzorkovanja (vidi sliku 2). Zbog toga numerički model tijekom prvih 10-tak minuta procesa pokazuje relativno mali pad koncentracije na poziciji ekstrakcije rezultata.

Primjena linearne interpolacije na rezultate mjerjenja pri gustoći struje od  $30 \text{ A m}^{-2}$  na Al i Fe elektrodama (slika 5, eksperimenti 3 i 5) rezultira manjom greškom od dobivene numeričkom simulacijom s optimalnim vrijednostima koeficijenata u modelu pronosa. S druge strane, linearna interpolacija daje veliku grešku ukoliko se primjeni na rezultate mjerjenja za gustoću struje  $75 \text{ A m}^{-2}$  (slika 5, eksperimenti 2 i 4). Ovakvi rezultati pokazuju da pri  $30 \text{ A m}^{-2}$  nije postignuta saturacija raspoložive površine adsorbenta fosfatom, a koja se postiže primjenom gustoće struje  $> 75 \text{ A m}^{-2}$  i  $< 100 \text{ A m}^{-2}$ , najvjerojatnije  $\approx 90 \text{ A m}^{-2}$ .



Slika 5: Linearna interpolacija rezultata mjerjenja pri gustoći struje od  $30 \text{ A m}^{-2}$  (eksperimenti 3 i 5) i  $75 \text{ A m}^{-2}$  (eksperimenti 2 i 4) na Al (eksperimenti 2 i 3) i Fe (eksperimenti 4 i 5) elektrodama

Na slici 6 prikazane su izmjerene vrijednosti koncentracije  $DO$ , te temperature vode i  $pH$  na poziciji  $X = 8 \text{ cm}$ ,  $Y = 0 \text{ cm}$ ,  $Z = -3.5 \text{ cm}$  (3.5 cm ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 1 – 5 (tablica 1). Prikazane vrijednosti odnose se na početno stanje, stanje nakon 45 i 90 minuta te nakon 120 minuta (30 minuta taloženja).



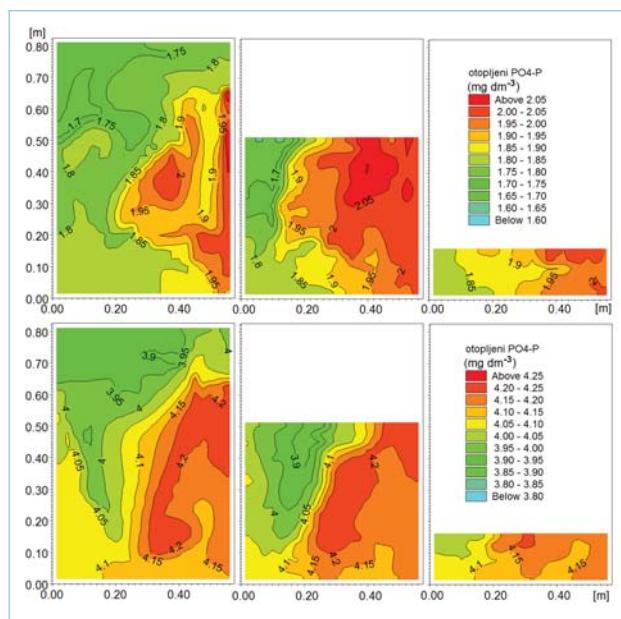
Slika 6: Izmjerene vrijednosti koncentracije  $DO$  te temperature vode i  $pH$  na poziciji  $X = 8 \text{ cm}$ ,  $Y = 0 \text{ cm}$ ,  $Z = -3.5 \text{ cm}$  (3.5 cm ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 1 – 5

U provedenim eksperimentima zamjetan je blagi porast  $pH$  vrijednosti nakon 45 minuta i zadržavanje ovakvih povećanih vrijednosti do kraja eksperimenata. Porast temperature je linearan za vrijeme rada reaktora, dok se najveća potrošnja kisika događa u eksperimentima 4 i 5 uslijed vezanja trovalentnih iona željeza s kisikom.

Na slikama 7 i 8 prikazana su modelska horizontalna polja koncentracije  $PO_4^{2-}P$  suspendiranih čestica (floksula) nakon 90 minuta rada reaktora s Al i Fe elektrodama.

Sa slikama 7 i 8 može se uočiti da pozicije smanjene koncentracije floksula korespondiraju s pozicijama povećane koncentracije otopljene frakcije fosfata, primarno kao posljedica ograničene adsorpcije u uvjetima smanjene koncentracije raspoloživih floksula.

Polja koncentracije sa slikama 7 pokazuju relativno visoki stupanj homogenosti. Ovime se potvrđuje reprezentativnost uzorkovanja na samo jednoj točki. Razlike minimalnih i maksimalnih vrijednosti koncentracija  $PO_4^{2-}P$  nalaze se u rasponu u rasponu od 1.6 do 2.1  $\text{mg dm}^{-3}$  (Al elektroda), odnosno od 3.8 do 4.3  $\text{mg dm}^{-3}$  (Fe elektroda). U prilog



Slika 7: Modelska horizontalna polja koncentracije  $\text{PO}_4\text{-P}$  u površinskom (-1 cm, lijevo), srednjem (-13 cm, sredina) i pridnenom (-27 cm, desno) sloju nakon 90 minuta rada Al (gore) i Fe (dole) reaktora (gustoća struje  $75 \text{ A m}^{-2}$ )

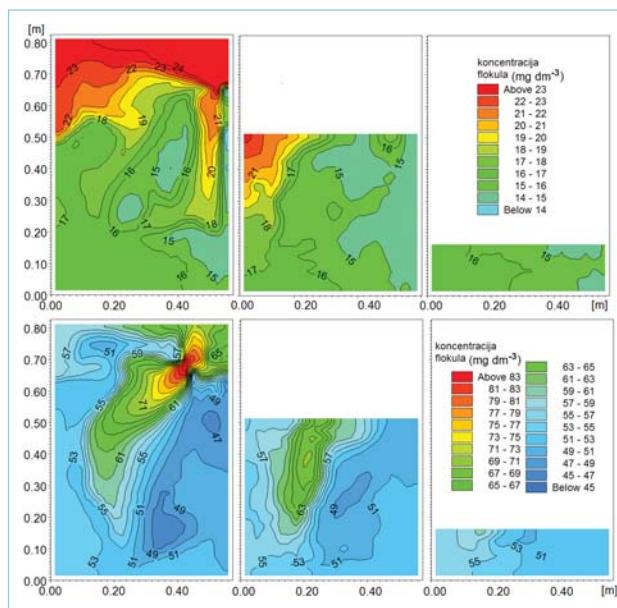
ovoj tvrdnji idu i rezultati mjerjenja koncentracije  $\text{PO}_4\text{-P}$  na dodatne dvije pozicije u površinskom sloju vode u komori (slika 7). Rezultati mjerjenja su  $3.9 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{PO}_4\text{-P}$  (točka 1) i  $4.1 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{PO}_4\text{-P}$  (točka 2), a što je samo  $+0.2 \text{ mg dm}^{-3}$  (točka 1) i  $+0.4 \text{ mg dm}^{-3}$  (točka 2) u odnosu na izmjerenu koncentraciju od  $3.9 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{PO}_4\text{-P}$  na poziciji uzorkovanja KV (slika 7).

## 5. PROCJENA OPERATIVNIH TROŠKOVA ZA RAD ELEKTROKOAGULACIJSKOG UREĐAJA

U nastavku je dana procjena operativnih troškova provedenih eksperimenata koji obuhvaćaju materijal (elektrode) te troškove električne energije prema izrazu:

$$\text{Operativni troškovi} = a C_{\text{energija}} + b C_{\text{elektroda}} \quad (19)$$

gdje su:  $C_{\text{energija}}$  ( $\text{kWh m}^{-3}$ ) troškovi električne energije izraženi po  $1 \text{ m}^3$  volumena reaktora i  $C_{\text{elektroda}}$  ( $\text{kg Al m}^{-3}$ ,  $\text{kg Fe m}^{-3}$ ) troškovi potrošenog materijala elektroda izraženi



Slika 8: Modelska horizontalna polja koncentracije suspendiranih čestica (flokula) u površinskom (-1 cm, lijevo), srednjem (-13 cm, sredina) i pridnenom (-27 cm, desno) sloju nakon 90 minuta rada Al (gore) i Fe (dole) reaktora (gustoća struje  $75 \text{ A m}^{-2}$ )

po  $1 \text{ m}^3$  volumena reaktora.  $a$  je usvojen prosječan iznos cijene električne energije od  $0.95 \text{ kn kWh}^{-1}$  prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo, dok je  $b$  prosječna tržišna cijena aluminija u iznosu  $11.6 \text{ kn kg}^{-1}$ , tj.  $0.55 \text{ kn kg}^{-1}$  za željezo. Trošak električne energije ( $\text{kWh m}^{-3}$ ) računa se prema sljedećem izrazu:

$$C_{\text{energija}} = \frac{U \times I \times t_{\text{EK}}}{V} \quad (20)$$

gdje je:  $U$  napon izvora struje ( $V$ ),  $I$  jakost struje ( $A$ ),  $t_{\text{EK}}$  trajanje EK procesa ( $s$ ),  $V$  efektivni volumen reaktora ( $\text{m}^3$ ).

Utrošak materijala elektrode ( $\text{kg/m}^3$ ) određuje se prema Faradayevom zakonu:

$$C_{\text{elektroda}} = \frac{I \times t \times M_w}{z \times F \times V} \quad (21)$$

gdje je:  $M_w$  molekularna masa ( $26.98 \text{ g mol}^{-1}$  za Al;  $55.85 \text{ g mol}^{-1}$  za Fe),  $z$  broj prenesenih elektrona ( $z = 3$ ),  $F$  Faradayjeva konstanta ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ) (Ahmadian i sur., 2012.).

Tablica 3: Procjena operativnih troškova za provedene eksperimente

EKSP.	U	I	a	$C_{\text{energija}}$	b	$C_{\text{elektroda}}$	OPERATIVNI TROŠKOVI
	V	A	$\text{kn kWh}^{-1}$	$\text{kWh m}^{-3}$	$\text{kn kg}^{-1}$	$\text{kg m}^{-3}$	$\text{kn m}^{-3}$
1	39	10	0.95	6.5	11.6	0.11	7.47
2	24	5	0.95	2.0	11.6	0.06	2.55
3	11	2	0.95	0.4	11.6	0.02	0.61
4	3.9	5	0.95	0.3	0.55	0.17	0.40
5	2.3	2	0.95	0.1	0.55	0.07	0.11

S obzirom na vrijednosti operativnih parametara korištenih u eksperimentima, broju elektroda u reaktoru (dvije elektrode) i radnom volumenu komore ( $V = 0.09 \text{ m}^3$ ) potrošnja električne energije, iznosi i njen trošak iznosi dani su u tablici 3.

## 6. ZAKLJUČAK

Sukladno provedenim eksperimentima utvrđeno je da se nešto bolji učinak uklanjanja fosfata, ali uz znatno više troškove, postiže primjenom Al elektroda. Dobiveni rezultati su u skladu s aktualnim istraživanjima te u njima leži opravdanost primjene Fe elektroda u pročišćavanju otpadnih voda, dok je primjena Al elektroda prvenstveno namijenjena za elektrokoagulacijski proces kondicioniranja vode kada je potrebna visoka učinkovitost uklanjanja onečišćenja.

Dobiveni rezultati pokazuju da se za iste vrijednosti protoka i gustoće struje najbolji omjer učinkovitosti i operativnih troškova postiže primjenom Fe elektrode. U ovom slučaju učinak smanjenja koncentracije fosfata (pri gustoći struje od  $75 \text{ A m}^{-2}$ ) manji je za svega 4 % u odnosu na primjenu Al elektrode, dok su operativni troškovi manji za više od 6 puta.

Predložene jednadžbe za modeliranje dinamike koncentracije fosfata, tj. njihovo generiranje, adsorpciju i taloženje, je uz primjenu proširene eksponencijalne jednadžbe taloženja flokula (jednadžba 18) pokazalo zadovoljavajuće podudaranje s mjerenim vrijednostima. Navedeno navodi na zaključak o ispravnosti provedene parametrizacije hidrodinamičkog dijela numeričkog modela. Naime, u provedenim eksperimentima, za razliku od prethodnih istraživanja koja su temeljena na laboratorijskim uređajima vrlo malih radnih volumena, osnovni pokretač formiranih metalnih hidroksida upravo i je radni protok elektrokoagulacijskog uređaja, čija vrijednost značajno utječe i na samu učinkovitost elektrokoagulacijskog procesa.

Također, primjenom Al elektroda je u provedenim eksperimentima potvrđeno da vrijednost koeficijenta efikasnosti otapanja  $\varphi$  može biti veća od 1.0 te je utvrđena njegova linearna ovisnost s jakosti struje. Dodatno, utvrđene promjene koncentracije otopljenog kisika, promjene temperature vode i  $pH$  pokazuju tipičan karakter elektrokoagulacijskog procesa pri primjeni Al i Fe elektroda. ■

## LITERATURA

- Chen, X.; Chen, G.C.; Yue, P.L. (2000.): Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.*, 19, str. 65–76.
- Chen, G.H. (2004.): Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38, pp. 11–41.
- Dura, A. (2013.): *Electrocoagulation for Water Treatment: the Removal of Pollutants using Aluminium Alloys, Stainless Steels and Iron Anodes*, Doctor Thesis, National University of Ireland Maynooth, 306 str.
- Eckenfelder Jr., W.W. (1989.): *Industrial Water Pollution Control*, 2nd ed., McGraw-Hill, 584 str.
- European Commission (1991.): Council directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment, *Off. J. Eur. Union L135*, str. 40 – 52.
- Ferziger, J.H. (1987.): Simulation of Incompressible Turbulent Flows, *J. Comp. Physics*, 69, str. 1–48.
- Golder, A. K.; Samantha, A. N.; Ray, S. (2006.): Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Calcined Metal Hydroxides Sludge Waste Generated from Electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 52, str. 102–109.
- Grubb, D.G.; Guimaraes, M.S.; Valencia, R. (2000.): Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash, *J. Hazard. Mater.*, 76, str. 217– 236.
- Hakizimana, J.N.; Gourich, B.; Chafi, M.; Stiriba, Y.; Vial, C.; Drogui, P.; Naja, J. (2017.): Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches, *Desalination*, 404, str. 1–21.
- Irdemez, S.; Demircioglu, N.; Yildiz, Y. S.; Bingul, Z. (2006.): The Effects of Current Density and Phosphate Concentration on Phosphate Removal from Waste Water by Electro Coagulation Using Aluminum and Iron Plate Electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, 52, str. 218–223.
- Irdemez, S.; Yildiz, Y.S.; Tosunoglu, V. (2006.): Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Separation and Purification Technology*, 52, str. 394–401.
- Irdemez, S.; Demircioglu, N.; Yildiz, Y.S.; Bingul, Z. (2006.): The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes, *Separation and Purification Technology*, 52, str. 218–223.
- Kabdasli, I.; Arslan-Alaton, I.; Olmez-Hancı, T.; Tunay, O. (2012.): Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environmental Technology Reviews* 1(1), str. 2 – 45.
- Kobia, M.; Can, O.T.; Bayramoglu, M. (2003.): Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, str. 16– 178.
- Lončar, G.; Halkijević, I.; Posavčić, H.; Ban, I. (2019.): Primjena elektrokoagulacijskog uređaja s ciljem smanjenja koncentracije amonijaka, *Hrvatske vode*, 27 (108), str. 129–142.
- Mollah, M.Y.A.; Schennach, R.; Parga, J.R.; Cocke, D.L. (2001.): Electrocoagulation (EC) -science and application, *J. Hazard. Mater. B*, 84, 29 – 41.
- Namasivayam, C.; Prathap, K. (2005.): Recycling Fe(III)/Cr(III) Hydroxide, an Industrial Solid Waste for the Removal of Phosphate from Water. *J. Hazard. Mater.*, 123B, str. 127–134.

- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ, K. (2011.): 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), str. 1611-1618.
- 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), str. 462-469.
- Oreščanin, V. (2013.): Arsen u vodama – porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja, *Hrvatske vode*, 22 (83), str. 7-16.
- Oreščanin, V. (2014.): Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, *Hrvatske vode*, 22 (87), str. 1-12.
- Phadke M.S. (1989.): Quality Engineering Using Robust Design, Prentice Hall, New Jersey, str. 61-292.
- Pizzi, N.G. (2010.): *Water Treatment*, American Water Works Association, 512 str.
- Rodi, W. (1993.): *Turbulence Models and Their Application in Hydraulics - A State of the Art Review*, IAHR Monographs, CRC Press, 124 str.
- Sincero, G.A. (2003.): *Physical-chemical Treatment of Water and Wastewater*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 832 str.
- Smagorinsky, J. (1993): Some historical remarks on the use of nonlinear viscosities, In: *Large eddy simulations of complex engineering and geophysical flows* (B. Galperin and S. Orszag Eds.), Cambridge Univ. Press, 1993, str. 1-34.
- Tchobanoglou, G.; Burton, F.L. (1991.): *Wastewater Engineering*, McGraw-Hill, 1819 str.
- Yıldız, E. (2004.): Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration, *Sep. Purif. Technol.*, 35, str. 241-252.
- Weber, W.J. (1972.): *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley, 640 str.

### **Dynamic model for phosphate reduction in water using an electrocoagulation device**

**Abstract.** An investigation was carried out into the impact of the electrocoagulation process with aluminium (Al) and iron (Fe) electrodes on the reduction of mass concentration of phosphate in water. The current densities of 30, 75 and 150 A m<sup>-2</sup> and the initial phosphate concentration of 27 mg dm<sup>-3</sup> ( $PO_4$ -P) were applied. The removal efficiency of 86% (Al) and 82% (Fe) was achieved after a 90-minute operation of the reactor with installed Al and Fe electrodes at the current density of 75 A m<sup>-2</sup> and initial  $NaCl$  concentration of 2 g dm<sup>-3</sup>.

In addition to phosphate ( $PO_4$ -P) concentration, changes in the concentrations of dissolved oxygen ( $DO$ ), water temperature and  $pH$  were also monitored in the chamber of the electrocoagulation laboratory pilot device. A 3D numerical model was implemented for simulation of the electric field and phosphate concentration in the chamber of the electrocoagulation device. The model of phosphate transfer included the processes of generation and sedimentation of flocs and the adsorption of phosphate on the flocs. The model parametrization is based on the measurement results.

The results of measurements and numerical simulations indicate a linear dependency of the phosphate removal coefficient on the current strength when aluminium electrodes are implemented.

**Key words:** electrocoagulation, pilot device, numerical model, phosphate

### **Ein dynamisches Modell zur Reduzierung des Phosphatgehaltes im Wasser unter Anwendung einer Elektrokoagulationsvorrichtung**

**Zusammenfassung.** Die Auswirkung des Prozesses der Elektrokoagulation mit Aluminium- und Eisenelektroden auf die Reduzierung des Phosphatgehaltes im Wasser wurde untersucht. Die Stromdichten waren 30, 75 und 150 A m<sup>-2</sup>, und die Anfangsphosphatkonzentration war 27 mg dm<sup>-3</sup> ( $PO_4$ -P). Nach 90 Minuten des Al- bzw. Fe-Elektrodenreaktorbetriebes wurden unter Anwendung der Stromdichte von 75 A m<sup>-2</sup> und mit der Anfangskonzentration von  $NaCl$  von 2 g dm<sup>-3</sup> Reduzierungen von 86% (Al) und 82% (Fe) erreicht.

Neben der Phosphatkonzentration ( $PO_4$ -P) wurden in der Kammer der Labor-Elektrokoagulationsvorrichtung auch die Änderungen der Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff ( $DO$ ) sowie die Änderungen der Wassertemperatur und der pH-Werten gemessen. Durch die Anwendung eines 3D numerischen Modells wurden die Strömungsfelder und die Phosphatkonzentrationen in der Kammer der Elektrokoagulationsvorrichtung simuliert. Das Modell des Phosphattransports umfasst die Verfahren der Flockenebildung und -fällung sowie die Adsorption von Phosphat und Flocken. Die Modellparametrisierung beruht auf den Messungsergebnissen.

Im Falle der Verwendung der Aluminiumelektrode weisen die Ergebnisse der Messungen und numerischen Simulationen auf eine lineare Abhängigkeit des Koeffizienten für Phosphatbeseitigung von der Stromstärke hin.

**Schlüsselwörter:** Elektrokoagulation, Pilotvorrichtung, numerisches Modell, Phosphat