

UTJECAJ MATERIJALA ELEKTRODA, JAKOSTI STRUJE I PH-VRIJEDNOSTI NA UČINKOVITOST PROČIŠĆAVANJA ZAULJENIH OTPADNIH VODA ELEKTROKEMIJSKIM POSTUPCIMA

Morana Drušković mag. appl. chem.
Indeloop d.o.o.
Slavonska avenija 22 G,
Zagreb, Hrvatska
morana.druskovic@dok-ing.hr

izv. prof. dr. sc. Dražen Vouk
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
Fra Andrije Kačića-Miošića 26,
Zagreb, Hrvatska

izv. prof. dr. sc. Mario Šiljeg
Institut za vode Josip Juraj
Strossmayer
Ulica grada Vukovara 220
Zagreb, Hrvatska

Robert Kollar
Indeloop d.o.o.
Slavonska avenija 22 G,
Zagreb, Hrvatska

dr. sc. Karlo Nađ
Institut Ruđer Bošković
Zavod za eksperimentalnu fiziku
Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

U ovom radu ispitana je učinkovitost elektrokemijskog postupka na učinkovitost pročišćavanja zauljenih otpadnih voda mineralnog porijekla. Zauljene otpadne vode koje su korištene u ovom radu generiraju se u sustavu pročišćavanja sinteznih plinova (mokrom skruberu) u sklopu pilot postrojenja za uplinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Zauljene vode iz mokrog skrubera karakteriziraju visoke vrijednosti kemijske potrošnje kisika (2200 mg/dm^3), ukupnih ugljikovodika (143 mg/dm^3), ukupnog organskog ugljika (314 mg/dm^3) te pH-vrijednosti oko 9. U svrhu optimizacije procesa u radu je ispitan utjecaj vrste elektroda (željezo, aluminij, nehrđajući čelik) i njihove kombinacije, učinkovitost jakosti struje (30 - 150 A) te pH-vrijednosti (4-9) na uklanjanje ukupnih ugljikovodika, kemijske potrošnje kisika (KPK) i ukupnog organskog ugljika (UOU). Elektrode od nehrđajućeg čelika pokazale su se vrlo učinkovite u uklanjanju KPK-a (veće od 70 %) i ukupnih ugljikovodika (veće od 65 %). Elektrode od željeza i aluminijske pokazale su nešto manju učinkovitost 25 % i 11 %. Serijskim povezivanjem faza (reakcija) pročišćavanja uz primjenu elektroda u nizu od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminijske dobivene su učinkovitosti uklanjanja ukupnih ugljikovodika 99,9 %, KPK-a 96 % i UOU-a 73 % čime su zadovoljeni uvjeti za ispuštanje površinske vodna tijela.

Ključne riječi: zauljene otpadne vode, elektrokemijski postupci pročišćavanja, elektrode, jakost struje, pH – vrijednost

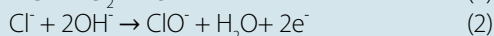
1. UVOD

Obrada i zbrinjavanje viška mulja koji nastaje u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) sve je aktualniji problem današnjice zbog ekoloških, ekonomskih i regulatornih razloga. Stoga se mnogo pažnje poklanja razvoju i korištenju različitih postupaka za obradu ovog otpadnog materijala (Dean i Suess, 1985; Frišták i sur. 2018). Uplinjavanje mulja s UPOV-a jedan je od toplinskih postupaka obrade mulja, tijekom kojeg nastaju dimni plinovi koje je potrebno pročititi prije ispuštanja u atmosferu. Za vrijeme čišćenja

plinova u skruberu (mokra pročišćavanje) nastaje zauljena otpadna voda koja sadrži visoke koncentracije organskog opterećenja i krutih čestica nastalih kontaktom kontaminiranog plina s kapljevinom (Balas i sur. 2014; Sgherza i sur. 2021, Catizzone i sur. 2021, Bubalo i sur. 2022, Arnif i sur. 2018; Skorek-Osikowska i sur. 2017). Kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš, prirodu, a posredno i ljudsko zdravlje, koriste se različiti fizikalno-kemijski postupci obrade ovog tipa efluenta kao što su primjerice adsorpcija, flokulacija, membranske metode i ionska izmjena. U zadnjih

desetak godina značajnu ulogu igraju elektrokemijski postupci kao alternativa fizikalno-kemijskim postupcima obrade otpadnih voda koje sadrže organska zagađivala (Akhlas i sur., 2017; Cali i sur., 2020., Bubalo i sur., 2020., Drušković i sur., 2021 a.). Činjenica da se tvari potrebne za obradu voda generiraju elektrokemijski u reaktoru (*in situ*), da ne ovise o temperaturnim promjenama ulaznog efluenta i ne zahtijevaju dodavanje kemikalija daje značajnu prednost ovim metodama u odnosu na biološke i kemijske metode (Drušković i sur., 2021 b. Emamjomeh i Sivakumar, 2009.).

Elektrokemijski postupci podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. U reakcijskoj posudi (elektrokemijskom reaktoru) se pod utjecajem električnog polja iz žrtvujuće anode oslobađaju kationi M^{n+} potrebni za koagulaciju/flokulaciju onečišćenja prisutnih u vodi uz istodobnu oksidaciju vode u O_2 i H^+ ione. Istodobno na katodi dolazi do redukcije vode, pri čemu nastaju H_2 i OH^- ioni. Kationi M^{n+} i OH^- ioni reagiraju i nastaju raznovrsne monomerne vrste hidroksida što ovisi o pH-vrijednosti otopine i povezuju se u flokule koje imaju veliku površinu koja pogoduje brzom adsorpciji otopljeni ili organskih komponenti, suspendiranih čestica, iona metala i emulgirane tvari. Flokule su potom uklonjene sutaloženjem s hidroksidima metala te taloženjem odgovarajućih hidroksida metala i flotacijom uz pomoć H_2 mjehurića proizvedenih na katodi (Vepsalainen i sur., 2012, Degremont i sur. 1991, Kobya i sur. 2006, Yousuf i sur. 2001). U prisutnosti većih koncentracija klorida u otpadnoj vodi, oksidacijsko-redukcijskim reakcijama na anodi i katodi nastaju slobodni klor i hipoklorit (Jednadžbe 1 i 2) koji su vrlo jaki oksidansi i uzrokuju neizravnu oksidaciju organske tvari (Yan i sur., 2011., Oreščanin i sur., 2012.).



U ovom radu ispitan je utjecaj reakcijskih parametara (pH – vrijednosti i jakosti struje) te vrste elektroda (željezo, aluminij, nehrđajući čelik, ugljik) na učinkovitost uklanjanja organskog onečišćenja elektrokemijskim postupcima iz otpadne vode nastale pranjem plinova iz procesa uplinjavanja mulja iz UPOV-a.

Vouk i sur., 2022. u svojem istraživanju prikazali su primjenu elektrokoagulacije na pročišćavanje zauljenih otpadnih voda generiranih u sustavu pročišćavanja sinteznog plin (mokri skruber). Rezultati istraživanja pokazali su da se primjenom elektrokoagulacije mogu postići učinkovitost uklanjanja KPK-a 50 % pri pH-vrijednosti od 6 do 8 i vremenu trajanja reakcije 15 minuta. Nešto manje učinkovitosti KPK-a oko 30 % postignute su tijekom 20 minuta obrade, a najmanje KPK-a 10% tijekom 10 minuta obrade zauljene otpadne vode elektrokemijskim procesom obrade.



Slika 1: Pilot uređaj za pročišćavanje zauljenih otpadnih voda iz mokrog skruberu elektrokemijskim postupcima

Drušković i sur. 2021b, ispitali su primjenu elektro-Fenton procesa za uklanjanje organskog onečišćenja i teških metala iz otpadne vode prikupljene sa separatora ulja i masti koji pročišćavaju otpadne vode s prometnih površina. Primjenom jakosti struje 15 A dobivena je učinkovitost za KPK 50 % i ukupne ugljikovodike 73 %. Provedeni su pokusi pri jakosti struje 110 A i postignuta je učinkovitost za KPK 96 % i ukupne ugljikovodike 90 %. Ovim istraživanjem postignute su visoke učinkovitosti uklanjanja malih koncentracija teških metala (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn, Zn).

Ibrahim i sur. (2013) postupkom elektrokoagulacije pročišćavali su otpadnu vodu iz rafinerije nafte. Primjenom elektroda od mekog čelika i aluminija uspješno su uklonili 87 % KPK i 90 % TSS (ukupno suspendirana krutina) pri pH-vrijednosti 8, gustoći struje 9 mA/cm² i vremenu trajanja procesa pročišćavanja 40 minuta.

Chavalparit i Ongwandee (2009) u svojem istraživanju koristili su otpadnu vodu opterećenu biodizelom za optimizaciju procesa elektrokoagulacije primjenom Box-Behnken dizajna. Ispitan je utjecaj početne pH-vrijednosti, napon i trajanja reakcije na uklanjanje KPK, ulja i masti, i suspendirana tvar (SS). Eksperimentalni rezultati pokazali su da se pri pH-vrijednosti 6,06, primijenjenom naponu 18,2 V i vremenu reakcije 23,5 minuta mogu postići učinkovitosti uklanjanja KPK 55,43 %, ulja i masti 98,42 %, i suspendirane tvari 96,59 %.

Yavuz i sur. (2010) koristili su kombinaciju elektro-Fenton procesa i elektrokoagulacije primjenom elektroda od željeza za obradu otpadnih voda iz rafinerije nafte. Kombinacijom ovih procesa postili su učinkovitost uklanjanja 98,74% fenola nakon 6 minuta i 75,71 % KPK nakon 9 minuta obrade.

Ulucan i Kurt, (2015) su pri pročišćavanju otpadne kaljužne vode ispitali kombinaciju elektrokoagulacije/elektroflotacije, i elektro-Fenton procesa. Ispitivanjem elektroda od aluminija dobivene su učinkovitosti za KPK 64,8 % i ulja i masti 57 %; dok su elektrodama od željeza postignute učinkovitosti 36,2 % KPK-a i 12,5 % ulja i masti. Nešto bolje učinkovitosti pokazala je primjena elektro-

Fenton procesa i to za KPK 71 %, odnosno 69 % za ulja i masti.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Obrada otpadnih voda iz mokrog skrubera elektrokemijskim postupcima

Uređaj za pročišćavanje zauljenih otpadnih voda iz mokrog skrubera je pilot mjerila (pilot postrojenje) i sastoji se od reakcijske posude od nehrđajućeg čelika (inox) u kojoj je na dno postavljen set elektroda kojim su se vršila ispitivanja. Set elektroda zatim je spojen na laboratorijski ispravljač marke Mean Well RSP-3000-12. Svi eksperimenti su se provodili šaržno volumenom otpadne vode 80 dm³ (slika 1).

Set elektroda od željeza (0,4 x 0,04 x 0,003 m), aluminija (0,4 x 0,04 x 0,007 m) i nehrđajućeg čelika (0,4 x 0,04 x 0,002 m) sastojao se od 12 pravokutnih paralelno postavljenih elektroda (aktivna površina 0,01467 m²) odvojenih plastičnim izolatorom, dok se set elektroda od ugljika sastojao od 7 ploča (0,4 x 0,04 x 0,008 m). Obje strane elektrode predstavljale su aktivnu površinu. S ciljem postizanja homogenosti suspenzije, tijekom provođenja svih eksperimenata otpadna se voda miješala zrakom koji se upuhivao pomoću pumpe TetraTec APS 400.

Uzorci otpadne vode čuvani su u plastičnim spremnicima na sobnoj temperaturi 22–25 °C. Zauljena otpadna voda sadrži i krute čestice, te je prije provođenja svakog eksperimenta 10 minuta lagano izmiješana, zatim je ostavljena da se istaloži 30 minuta te je dekantirano 80 dm³ za svaku šaržu koja je potom podvrgnuta postupku elektrokemijskog pročišćavanja. Uzorci pročišćene vode su ostavljeni da se istalože 20 minuta prije svake analize. Parametri električna vodljivost, otopljeni kisik i temperatura mjereni su pomoću multisonde marke Hanna instruments HI98194, a pH-vrijednost Mettler Toledo FiveEasy pH/mV bench meter. Koncentracija ukupnih ugljikovodika određena je uređajem marke Nexis GC-2030 Shimadzu uz prethodnu pripremu uzorka postupkom ekstrakcije. Koncentracija kemijske potrošnje kisika (KPK) je mjerena pomoću Macherey-Nagel NANOCOLOR 500 D Digital Photometer Wavelength, Thermoblock Macherey-Nagel

NVC 0779, dok je koncentracija ukupnog organskog ugljika (UOU) određena pomoću uređaja Shimadzu TOC-V CSH Analyzer.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Karakteristike otpadne vode iz mokrog skrubera

Otpadna voda iz mokrog skrubera sadrži plivajuće i suspendirane krute čestice, karakterizira ju neugodan miris, povišene vrijednosti ukupnih ugljikovodika, KPK-a i UOU-a. U tablici 1 prikazane su vrijednosti organskog opterećenja sirove zauljene otpadne vode prije elektrokemijske obrade i granične vrijednosti za ispuštanje u površinska vodna tijela prema relevantnoj zakonskoj regulativi.

3.2. Pročišćavanje otpadnih voda iz mokrog skrubera

3.2.1. Ispitivanje utjecaja vrste elektroda

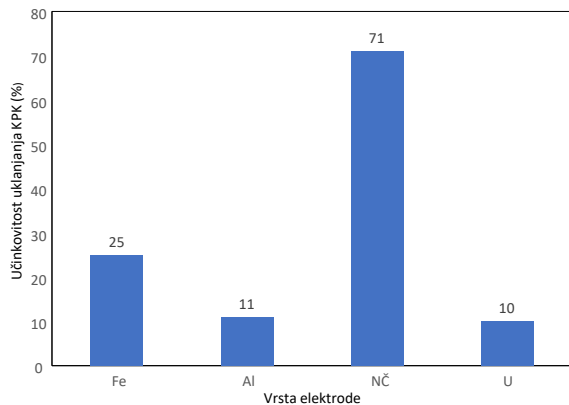
Odabir odgovarajućeg materijala koji se koristi za izradu elektroda najvažniji je korak pri upotrebi elektrokemijskih naprednih oksidacijskih postupaka za pročišćavanje otpadnih voda. U okviru dosadašnje svjetske prakse, najčešće korišteni materijali su željezo i aluminij. Razlog tome je to što su lako dostupni, imaju relativno nisku cijenu i dokazanu učinkovitost u pročišćavanju različitih vrsta otpadnih voda (Yan i sur. 2011, Chen i sur. 2004, Safari i sur. 2016, Linares-Hernández i sur. 2009, Asselin i sur. 2008, Bayramoglu i sur. 2006). U ovom istraživanju ispitana je učinkovitost četiri vrste elektroda od željeza (Fe), aluminija (Al), nehrđajućeg čelika (NČ) i ugljika (U) na učinkovitost uklanjanja ukupnih ugljikovodika, KPK-a i UOU-a iz otpadne vode nastale u mokrom skruberu. Ovaj korak je proveden kako bi se odabrao najpovoljniji slijed elektroda kojima će se postići najveće učinkovitosti pročišćavanja uz najkraće vrijeme trajanja procesa i najmanju potrošnju električne energije.

Na slici 2 prikazan je utjecaj vrste elektroda na učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda iz mokrog skrubera. Početna koncentracija KPK-a iznosila je 2200 mg/dm³, pH-vrijednost 9, a vrijeme trajanja reakcije 15

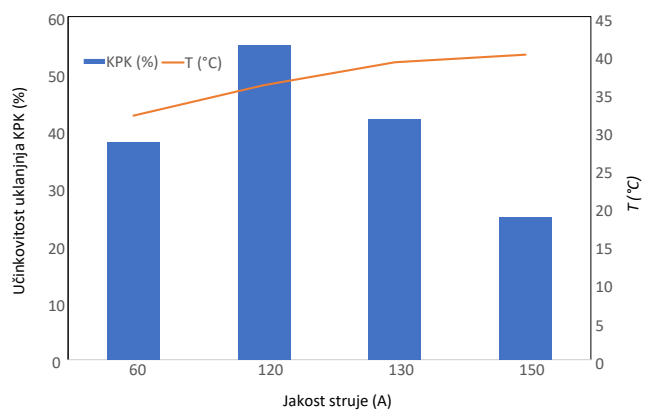
Tablica 1: Fizikalno-kemijske karakteristike sirove zauljene otpadne vode prije elektrokemijske obrade i granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari za ispuštanje u površinska vodna tijela

Parametar	Sirova otpadna voda	Granične vrijednosti za ispuštanje u površinska vodna tijela*
pH	9,17	6,5 - 9,0
Ukupni ugljikovodici (mg/dm ³)	143,37	10
KPK (mg/dm ³)	2200	125
UOU (mg/dm ³)	314,56	30

* Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (Narodne novine broj 26/2020)



Slika 2: Učinkovitost uklanjanja KPK korištenjem elektroda od željeza (Fe), aluminija (Al), nehrđajućeg čelika (NČ) i ugljika (U) tijekom 15 minuta obrade i jakosti struje 100 A



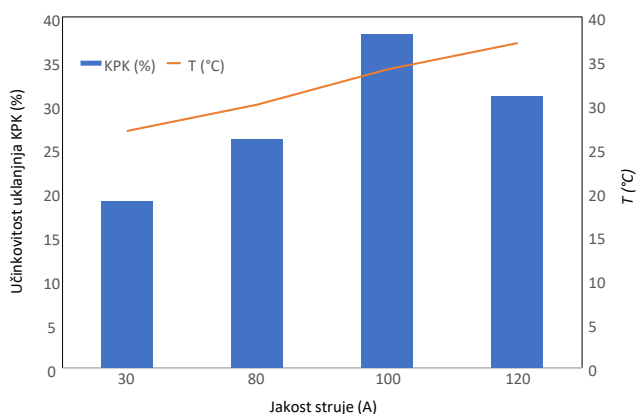
Slika 3: Utjecaj jakosti struje na učinkovitost uklanjanja KPK i temperaturu otpadne vode iz mokrog skrubera korištenjem elektroda od željeza tijekom 20 minuta elektrokemijske obrade

minuta.

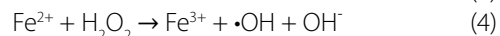
Elektroda od nehrđajućeg čelika pokazala je najveću učinkovitost od 70 % u 15 minutnom testu, dok su elektrodama od željeza, aluminija i ugljika, dobivene učinkovitosti 25 %, 11 % i 10 %.

Kako primjenom elektrode od ugljika u 15 minutnom testu nije dobivena značajna učinkovitost uklanjanja KPK-a (od 10%). Zbog toga daljnja ispitivanja nisu uključivala primjenu ove vrste elektroda za pročišćavanje zauljenih otpadnih voda iz mokrog skrubera.

Elektroda od željeza pokazala je učinkovitost uklanjanja KPK-a od 25 % te je u nastavku ispitivanja korištena kao drugi korak u postupku pročišćavanja za dodatnu elektrodukciju/elektrokoagulaciju organskog opterećenja. U istraživanju Yan i sur. prikazano je kako primjena elektrode od željeza za pročišćavanje otpadnih voda i kombinacija elektroda od željeza i zraka utječe na povećanje učinkovitosti uklanjanja KPK-a. S elektrodom od željeza u kombinaciji sa O₂ dobivene su učinkovitosti od 90 %, dok je primjenom samo elektroda od željeza dobivena učinkovitost od 70 %. Razlog tome je što Fe²⁺ u prisustvu O₂ oksidira u Fe³⁺, dok H₂O₂ nastaje redukcijom O₂ iz zraka.



Slika 4: Utjecaj jakosti struje na učinkovitost uklanjanja KPK i temperaturu otpadne vode iz mokrog skrubera korištenjem elektroda od aluminija tijekom 20 minuta elektrokemijske obrade

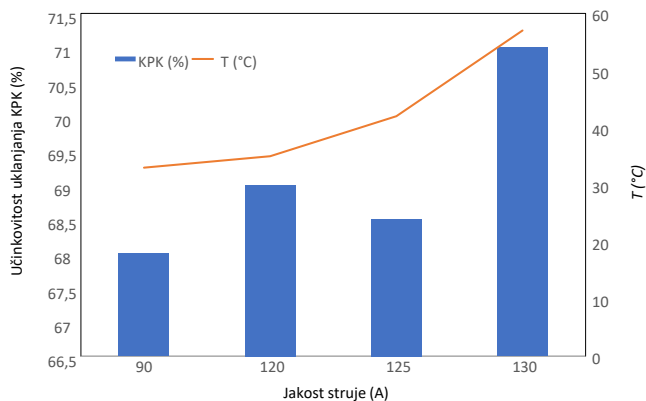


Iz rezultata dosadašnjih istraživanja elektroda od aluminija pokazala se učinkovitom u elektrokoagulaciji i uklanjanju boje te je ona korištena kao posljednja faza pročišćavanja otpadnih voda iz mokrog skrubera (Adhoum N. i Monser, 2004, Oreščanin i sur. 2015).

3.2.2. Ispitivanje utjecaja jakosti struje

Ispitivanje utjecaja jakosti struje na učinkovitosti pročišćavanja zauljenih otpadnih voda provedeno je pri određenim rasponima jakosti struje (30-150 A) za svaki od tri analizirana materijala elektroda. Na slici 3 prikazana je učinkovitost uklanjanja KPK-a i promjena temperature (do koje je došlo tijekom provođenja eksperimenta) korištenjem elektroda od željeza pri jakostima struje od 60 A, 120 A, 130 A i 150 A. Najveća učinkovitost od 55 % postignuta je pri jakosti struje 120 A. Danjim povećanjem jakosti struje na 130 A, odnosno 150 A došlo je do smanjenja učinkovitosti uklanjanja KPK-a na 42 % i 25 %. Naime, primjenom velikih jakosti struje dolazi do pretvorbe električne energije u toplinsku energiju čime dolazi do zagrijavanja otpadne vode koja se pročišćava što je negativna nuspojava procesa. Brzina otpuštanja metala (koagulant/flokulant) s elektroda, tj. učinkovitost samog elektrokemijskog/elektrokoagulacijskog postupka pročišćavanja, ovisi o jakosti struje i površini elektrode (Drušković i sur. 2021a). Smanjena učinkovitost uklanjanja KPK pri višim temperaturama može se objasniti smanjenom topivosti elektrokemijski generiranih reaktivnih vrsta kisika (klor, hipoklorit, vodikov peroksid, ozon) (Oreščanin i sur. 2012, Oreščanin 2015).

Slika 4 prikazuje učinkovitost uklanjanja KPK-a i promjenu temperature korištenjem elektroda od aluminija pri jakostima struje od 30 A, 80 A, 100 A i 120 A. Maksimalna učinkovitost uklanjanja KPK-a od 38 % dobivena je pri jakosti struje 100 A, dok je daljnjim



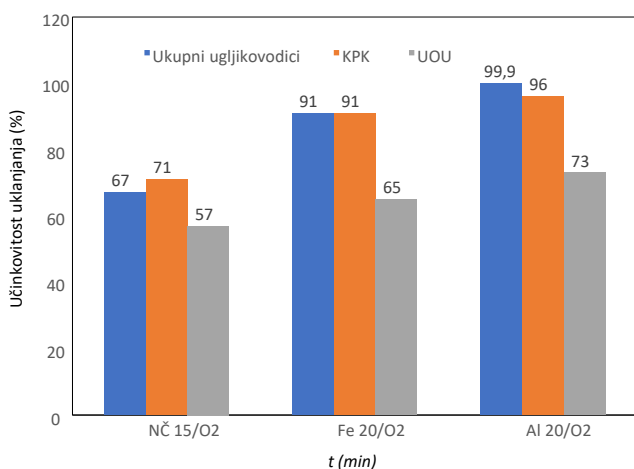
Slika 5: Utjecaj jakosti struje na učinkovitost uklanjanja KPK i temperaturu otpadne vode iz mokrog skrubera korištenjem elektroda od nehrđajućeg čelika tijekom 20 minuta elektrokemijske obrade

povećanjem jakosti struje na 120 A došlo do smanjenja učinkovitosti na 31 % i dodatnog zagrijavanja vode što nije poželjna pojava tijekom postupka pročišćavanja.

Na **slici 5** prikazana je učinkovitost jakosti struje (90-130 A) na uklanjanje KPK-a i promjenu temperature zauljenih otpadnih voda iz mokrog skrubera upotrebom elektroda od nehrđajućeg čelika primjenom jakosti struje od 90 A, 120 A, 125 A i 130 A, KPK je uklonjen za 68 %, 69 %, 68,5 % i 90 %. Pri jakosti struje od 130 A došlo je do zagrijavanja otpadne vode na 57 °C. Kako bi daljnjim porastom temperature došlo do dodatnog zagrijavanja otpadne vode zbog toga nisu provedena ispitivanja pri većim jakostima struje.

3.2.3. Ispitivanje utjecaja pH-vrijednosti

Utjecaj pH-vrijednosti na učinkovitost uklanjanja KPK-a iz zauljenih otpadnih voda iz mokrog skrubera korištenjem različitih vrsta elektroda (željezo, aluminij, nehrđajući čelik) prikazana je na **slici 6**. Iz rezultata je vidljivo da pri niskoj pH-vrijednosti (pH 4) najveća učinkovitost uklanjanja KPK-a od 29 % je postignuta

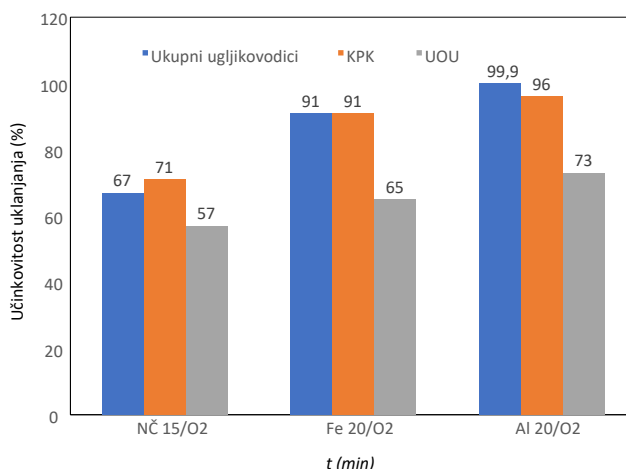


Slika 6: Učinkovitost uklanjanja KPK korištenjem elektroda od željeza, aluminija i nehrđajućeg čelika pri različitim pH-vrijednostima i jakosti struje 50 A tijekom 30 minuta elektrokemijske obrade

korištenjem elektroda od aluminija, dok su elektrode od željeza pokazale nešto manju učinkovitost od 13 % i nehrđajući čelik je imao najmanju učinkovitost od oko 2 %. Porastom pH-vrijednosti od 5 do 8 došlo je do povećanja učinkovitosti pročišćavanja za elektrode od željeza i nehrđajućeg čelika, dok se učinkovitost elektrode od aluminija značajno smanjila (< 5 %). Maksimalna učinkovitost od 45% za nehrđajući čelik je dobivena pri pH-vrijednosti 6. Za elektrode od željeza pri pH-vrijednosti od 6, 7, 8, 9 nije bilo značajnih promjena u učinkovitosti uklanjanja KPK-a koje je iznosilo 19%, 17 %, 18 % i 20 %.

3.2.4. Ispitivanje utjecaja slijeda reakcija na elektrodama nehrđajući čelik, željezo, aluminij na učinkovitosti pročišćavanja

Na **slici 7** prikazana je učinkovitost uklanjanja ukupnih ugljikovodika, KPK-a i UOU-a tijekom pojedinih serijski povezanih faza (reakcija) pročišćavanja zauljenih otpadnih voda iz mokrog skrubera uz primjenu elektroda u nizu od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminija. Nakon prve faze pročišćavanja otpadne vode iz mokrog skrubera korištenjem elektroda od nehrđajućeg čelika učinkovitost uklanjanja ukupnih ugljikovodika iznosila je 67 %, KPK-a 71 %, UOU-a 57 %. Uspoređujući dobiveni rezultat za KPK s pročišćavanjem na pojedinačnim elektrodama u prethodnim testovima (poglavlje 4.2.2.) potvrđena je učinkovitost elektroda od nehrđajućeg čelika. Dobivene učinkovitosti oko 70 % mjerodavne su za uklanjanje organskog opterećenja pri jakosti struje 125 A. Zatim je nastavljena obrada otpadne vode korištenjem elektroda od željeza nakon čega je došlo do dodatnog povećanja učinkovitosti sva tri praćena parametra i to za ukupne ugljikovodike 91 %, KPK-a 91 % i UOU-a 65 %. Nakon druge faze učinkovitost uklanjanja ukupnih ugljikovodika, KPK -a i UOU-a još se dodatno povećala za 24 %, 20 % i 8 % u odnosu na prvu fazu pročišćavanja. Treća, ujedno i posljednja faza pročišćavanja uključivala je primjenu



Slika 7: Učinkovitost uklanjanja ukupnih ugljikovodika, KPK i UOU iz otpadne vode iz mokrog skrubera pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika (NČ) tijekom 30 minuta elektrokemijske obrade i jakosti struje 125 A, željeza (Fe) tijekom 20 minuta elektrokemijske obrade i jakosti struje 120 A i aluminija (Al) tijekom 20 minuta elektrokemijske obrade i jakosti struje 100 A

elektroda od aluminija nakon koje su još dodatno povećane učinkovitosti uklanjanja za sva tri parametra. Kombinacija elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminija u serijski provedenim fazama pročišćavanja (reakcijama) bila je učinkovita za potpuno uklanjanje ukupnih ugljikovodika u iznosu 99,9 %. Postignute su i značajne učinkovitosti uklanjanja KPK od 96 %, dok je za UOU bio nešto manji, ali zadovoljavajući i iznosio je 73 %.

4. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju ispitan je utjecaj pojedinačnih vrsta elektroda (željezo, aluminij, nehrđajući čelik i ugljik) kao i njihove kombinacije na pročišćavanje zauljene otpadne vode iz mokrog skrubera. Elektrode od ugljika u 15 minutnom testu nisu pokazale značajnu učinkovitost uklanjanja KPK-a, svega 10 % te se ne preporuča njihova primjena u praksi. Elektrode od nehrđajućeg čelika pokazale su najbolje učinkovitosti uklanjanja KPK-a 71%, dok je učinkovitost uklanjanja KPK-a primjenom elektroda od željeza bila 25 %. Primjenom elektroda od aluminija nisu dobivene značajne učinkovitosti uklanjanja KPK -a svega 11 %, međutim pokazale su se izrazito učinkovite u uklanjanju boje. Tijekom ispitivanja pratio se utjecaj jakosti struje na promjenu temperature i učinkovitost uklanjanja KPK-a. Pri jakosti struje 130 A korištenjem elektroda od nehrđajućeg čelika temperatura otpadne vode narasla je na 57 °C, dok je

porast temperature korištenjem željeznih i aluminijevih elektroda bio nešto manji i iznosio je ~ 40 °C pri 150 A, odnosno ~ 37 °C pri 120 A. Ispitivanjem jakosti struje određene su maksimalne učinkovitosti uklanjanja KPK-a za svaki materijal elektrode i to za nehrđajući čelik 125 A (71 %), željezo 120 A (55 %) i aluminij 100 A (38 %). Također, određen je optimalan raspon pH-vrijednosti pri kojoj je postignuta maksimalna učinkovitost uklanjanja KPK-a. Za elektrode od nehrđajućeg čelika i željeza maksimalna učinkovitost postignuta je pri pH od 6 do 8, a za elektrodu od aluminija pri pH 4. Kombinacijom elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminija u serijski provedenim fazama (reakcijama) pročišćavanja, vrijednosti izlaznih koncentracija ukupnih ugljikovodika u iznosu 0,16 mg/dm³, KPK-a 97 mg/dm³, UOU-a 86 mg/dm³ i pH-vrijednost 8,9 bile su znatno niže u odnosu na propisane granične vrijednosti pri ispuštanju u površinska vodna tijela. Sama elektrokemijska tehnologija se u konkretnom slučaju pokazala kao vrlo jednostavan, prilagodljiv i učinkovit proces pri uklanjanju pojedinih onečišćujućih tvari u zauljenim otpadnim vodama.

Zahvala: Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost u okviru projekta "IP-2019-04-1169-Zbrinjavanje pročišćenih zauljenih otpadnih voda i mulja s UPOV-a u opekarskoj industriji – proizvodnja novog opekarskog proizvoda u okviru kružne ekonomije".

LITERATURA

Adhoum, N.; Monser, L. 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1281-1287.

Akhlis J.; Bertuccio A.; Ruggeri F.; Collodi G. 2017. Treatment of Wastewater from Syngas Wet Scrubbing: Model-Based Comparison of Phenol Biodegradation Basin Configurations. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(9), 1-9.

Arnif I.; Indartono Y.S.; Susanto H.; Adriansyah W. 2018. Experimental Study of Gas Cleaning System on Biomass Gasification. *AIP Conference Proceedings 1984*, 030004-1-8.

Asselin M.; Drogui P.; Brar S. K.; Benmoussa H.; Blais J.F. 2008. Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 446-455.

Balas M.; Lisy M.; Kubicek J.; Pospisil J. 2014. Syngas cleaning by wet scrubber. *Wseas transactions on heat and mass transfer*, 9, 195-204.

Bayramoglu M.; Koby M.; Eyvaz M.; Senturk E. 2006. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Separation and Purification Technology*, 51(3), 404-408.

Bubalo A.; Drušković M.; Hrenović J. 2020. Elektrokemijska dezinfekcija bolničke otpadne vode.

Hrvatske vode, 28(114), 269-279.

Bubalo A.; Vouk D.; Maljković D.; Bolanča T. 2022. Gasification of Sewage Sludge in a Rotary Kiln Reactor – A Case Study with Incorporation of Sewage Sludge Ash in Brick Production. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 36(1), 77-87.

Calli G.; Deiana P.; Bassano C.; Meloni S.; Maggio E.; Mascia M.; Pettinau A. 2020. Syngas Production, Clean-Up and Wastewater Management in a Demo-Scale Fixed-Bed Updraft Biomass Gasification Unit. *Energies*, 13(10), 2594.

Catizzone E.; Sposato C.; Romanelli A.; Barisano D.; Cornacchia G.; Marsico L.; Cozza D.; Migliori M. 2021. Purification of Wastewater from Biomass-Derived Syngas Scrubber Using Biochar and Activated Carbons. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(8), 4247.

Chavalparit O.; Ongwandee M. 2009. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, 21(11), 1491-1496.

Chen G.H. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.

Dean R.; Suess M. 1985. The risk to health of chemicals in sewage sludge applied to land. *Waste Management*

Resources, 3(3), 251-278.

Degremont, G. 1991. *Water Treatment Handbook*. Springer-Verlag, New York, SAD.

Drušković M.; Vouk D.; Posavčić H.; Halkijević I.; Nađ K. 2021a The application of electrochemical processes in oily wastewater treatment: a review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A - Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 56(13), 1373-1386.

Drušković M.; Vouk D.; Šiljeg M.; Maldini K. 2021b Treatment of wastewater from separators for rainfall runoff using electrochemical oxidation processes. *Environmental engineering - Inženjerstvo okoliša*, 8(1-2), 32-38.

Emamjomeh M. M.; Sivakumar M. 2009. Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Flotation Processes. *Journal of Environmental Management*, 90(5), 1663-1679.

Frišták V.; Pipiška M.; Soja G. 2018. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 172(20), 1772-1778.

Ibrahim D.S.; Lathalakshmi M.; Muthukrishnaraj A.; Balasubramanian N. 2013. An alternative treatment process for upgrade of petroleum refinery wastewater using electrocoagulation. *Petroleum Science*, 10, 421-430.

Kobya M.; Hiz H.; Senturk E.; Aydiner C.; Demirbas E. 2006. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190(1-3), 201-211.

Linares-Hernández I.; Barrera-Díaz C.E.; Roa-Morales G.; Bilyeu B. 2009. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal*, 148(1), 97-105.

Oreščanin V. 2015. Obrada otpadnih voda iz proizvodnje tiskanih pločica pomoću crvenog mulja i ozona. *Hrvatske Vode*, 23(93), 191-200.

Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K. (2015.): Kemijska/elektrokemijska obrada otpadnih voda od prerade

maslina. *Hrvatske Vode*, 23(94), 267-276.

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.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/20).

Sgherza D.; Pentassuglia S.; Altieri V.G.; Mascolo G.; De Sanctis M.; Di Iaconi C. 2021. Integrating biodegradation and ozone-catalysed oxidation for treatment and reuse of biomass gasification wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102297.

Skorek-Osikowska A.; Uchman W.; Werle S. 2017. Modeling of energy crops gasification based on experimental data. *Architecture Civil Engineering Environment*, 10 (3), 127-141.

Ulucan K.; Kurt U. 2015. Comparative study of electrochemical wastewater treatment processes for bilge water as oily wastewater: a kinetic approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 104-111.

Vepsäläinen M. 2012. Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *Espoo, VT Science*, 19, 96-146.

Vouk D.; Drušković M.; Banovec S.; Kučić Grgić D. 2022. The influence of different process parameters on the efficiency of organic load removal from oily wastewater using electrochemical treatment. *Water Management and Hydraulic Engineering WMHE 2022*, 159-166.

Yan L.; Ma H.; Wang B.; Wang Y.; Chen Y. 2011. Electrochemical Treatment of Petroleum Refinery Wastewater with Three-Dimensional Multi-Phase Electrode. 276(1-3), 397-402. Yousuf M.; Mollah A.; Schennach R.; Parga J.R.; Cocke D.L. 2001. Electrocoagulation— science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.

Yavuz Y.; Koprak A.S.; Oğutveren U.B. 2010. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, 258(1-3), 201-205.

IMPACT OF ELECTRODE MATERIALS AND CURRENT INTENSITY ON THE EFFICIENCY OF OILY WASTEWATER TREATMENT USING ELECTROCHEMICAL PROCEDURES

Abstract. The paper examines the efficiency of a hybrid electrochemical procedure with electrodes made of iron, aluminium, stainless steel and carbon in the treatment of oily wastewater of mineral origin. The impact of current intensity on the efficiency of the applied treatment process is also examined. Oily wastewater in the paper is generated in a syngas treatment system (wet scrubber) within the pilot gasifier of sludge from a wastewater treatment plant. In order to optimise the process, the paper examined the impact of electrode types connected in series and their combinations on the efficiency of the removal of individual water quality indicators. The purpose of the examination was to achieve a satisfactory efficiency of the removal of total hydrocarbons, mineral oils, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) from oily wastewater. The wastewater that is the subject of this research is characterised by high concentrations of COD (2200 mg/L), total hydrocarbons (150 mg/L) and a pH value of about 9.0. Stainless steel electrodes proved very efficient in the removal of COD (over 70%) and total hydrocarbons (over 65%). Iron and aluminium electrodes showed a lower efficiency, i.e. 25% and 11%, respectively. A serial connection of treatment phases (reactions) using stainless steel, iron and aluminium electrodes connected in series resulted in the removal of total hydrocarbons of 99.9%, COD of 96% and TOC of 73%.

Key Words: oily wastewater, wet scrubber, electrochemical treatment procedures, electrodes, current intensity, COD, TOC, total hydrocarbons, mineral oils

DER EINFLUSS VON ELEKTRODENMATERIAL UND STROMSTÄRKE AUF DIE EFFIZIENZ DER BEHANDLUNG VON ÖLHALTIGEM ABWASSER MITTELS ELEKTROCHEMISCHER VERFAHREN

Zusammenfassung. In diesem Beitrag wurde die Effizienz des hybriden elektrochemischen Prozesses mit Eisen-, Aluminium-, Edelstahl- und Kohlenstoffelektroden auf die Effizienz der Behandlung von ölhaltigem Abwasser mineralischen Ursprungs untersucht sowie der Einfluss der Stromstärke auf die Effizienz des angewandten Reinigungsprozesses. Das bei dieser Studie verwendete ölhaltige Abwasser entsteht in der Behandlungsanlage für Synthesegas (Nasswäscher – Wet Scrubber) im Rahmen der Pilotanlage zur Vergasung von Schlamm aus der Kläranlage. Um den Prozess zu optimieren, wurde der Einfluss des Elektrodentyps mit reihenschaltung untersucht, sowie ihrer Kombination auf die Effizienz der Beseitigung bestimmter Indikatoren und wie sich diese auf die Wasserqualität auswirkt. Ziel dieser Forschungsarbeit ist es, eine zufriedenstellende Effizienz bei der Beseitigung des Gesamtwertes von Kohlenwasserstoff, Mineralöl, des chemischen Sauerstoffverbrauchs (COC) und des gesamten organischen Kohlenstoffs (UOC) aus dem ölhaltigen Abwasser zu erreichen. Das Abwasser, das Gegenstand dieser Untersuchung ist, zeichnet sich durch hohe CSB-Konzentrationen (2200 mg/L), des Gesamtkohlenwasserstoffwertes (150 mg/L) und einen pH-Wert von etwa 9,0 aus. Die Edelstahlelektroden haben sich bei der Beseitigung von CSB (mehr als 70 %) und von den Gesamtkohlenwasserstoffen (mehr als 65 %) als sehr wirksam erwiesen. Elektroden aus Eisen und Aluminium wiesen einen etwas geringeren Effizienzgrad auf, 25 % und 11 %. Durch die Reihenschaltung der Behandlungsphasen (Reaktionen) unter Verwendung von Edelstahl-, Eisen- und Aluminiumelektroden wurde bei der Kohlenwasserstoffentfernung ein Effizienzgrad von 99,9 %, CSB 96 % und UOU 73 % erreicht.

Schlüsselwörter: ölhaltiges Abwasser, Nasswäscher, elektrochemisches Behandlungsverfahren, Elektroden, Stromstärke, CSB, UOU, Gesamtkohlenwasserstoff, Mineralöl