

# Elektrokemijske metode obrade otpadnih voda

---

Karačić, Leonarda

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:943566>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-08**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
Prijediplomski studij geološkog inženjerstva

**ELEKTROKEMIJSKE METODE OBRADE OTPADNIH VODA**

Završni rad

Leonarda Karačić

G2210

Zagreb, 2023.



KLASA: 602-01/23-01/59  
URBROJ: 251-70-15-232  
U Zagrebu, 14.09.2023.

**Leonarda Karačić, studentica**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/59, URBROJ: 251-70-15-231 od 22.05.2023. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

### ELEKTROKEMIJSKE METODE OBRADJE OTPADNIH VODA

Za mentoricu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Izv.prof.dr.sc. Gordana Bilić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Gordana Bilić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Doc.dr.sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje  
Pašić

(titula, ime i prezime)

## ELEKTROKEMIJSKE METODE OBRADNE OTPADNIH VODA

Leonarda Karačić

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za Kemiju  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

### Sažetak

Potreba za pitkom vodom i izazovi vezani za vodoopskrbu postaju sve značajniji, a posljedica su porasta populacije, rasta i razvoja gradova, brzog razvoja industrije, intenziviranja poljoprivrede, značajnog širenja navodnjavanog zemljišta, poboljšanja životnog standarda, klimatskih promjena i drugih čimbenika. Razvoj i primjena elektrokemijskih metoda, koje postaju učinkovita alternativa klasičnim fizikalno-kemijskim postupcima obrade otpadnih voda, postaju progresivni trend u tehnologiji pročišćavanja voda. U ovom radu navedene su i opisane elektrokemijske metode obrade otpadnih voda.

Ključne riječi: Otpadne vode, elektrokemijske metode, fizikalno-kemijske metode

Završni rad sadrži: 40 stranice, 9 slika, i 33 reference.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentori: Dr. sc. Gordana Bilić, izvanredni profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Gordana Bilić, izvanredni profesor RGNF  
Dr. sc. Frankica Kapor, redoviti profesor RGNF  
Dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1. Izvori onečišćenja .....	2
1.2. Klasifikacija onečišćenja .....	4
1.3. Klasifikacija elektrokemijskih procesa obrade otpadnih voda .....	5
1.4. Osnove elektrokemijskih procesa u obradi vode .....	8
<b>2. ELEKTROKEMIJSKE METODE OBRADE OTPADNIH VODA</b> .....	<b>9</b>
2.1. Elektrokemijska oksidacija .....	9
2.1.1. Elektrokemijska oksidacija organskih spojeva .....	9
2.1.2. Elektrokemijska oksidacija anorganskih spojeva .....	12
2.2. Elektrokemijska dezinfekcija .....	13
2.2.1. Elektrodezinfekcija kisikom .....	13
2.2.2. Elektrodezinfekcija plinovima kisika i hipokloritnim ionima .....	13
2.2.3. Elektrodezinfekcija ozonom .....	14
2.2.4. Elektodezinfekcija srebrom .....	14
2.3. Elektrokemijska redukcija .....	15
2.3.1. Elektrokemijska redukcija metala .....	15
2.3.2. Elektrokemijska redukcija anorganskih dušikovih spojeva .....	16
2.3.3. Elektrokemijska redukcija organskih dušikovih spojeva .....	18
2.3.4. Elektrokemijska redukcija kloriranih ugljikovodika .....	18
2.3.5. Elektrokemijska redukcija aldehida i ketona .....	19
2.4. Elektrokoagulacija .....	19
2.4.1. Teorija koagulacije elektrolita .....	20
2.4.2. Načela elektrokoagulacija .....	21
2.4.3. Praktična primjena elektrokoagulacije .....	22
2.5. Elektroflotacija .....	23
2.6. Elektrodijaliza .....	24
2.7. Elektrodeionizacija .....	26
2.8. Elektro-Fentonova metoda .....	28
2.9. Foto-elektro kataliza .....	34
2.10. Sono-elektrokataliza .....	34
<b>3. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>36</b>
<b>4. POPIS LITERATURE</b> .....	<b>37</b>

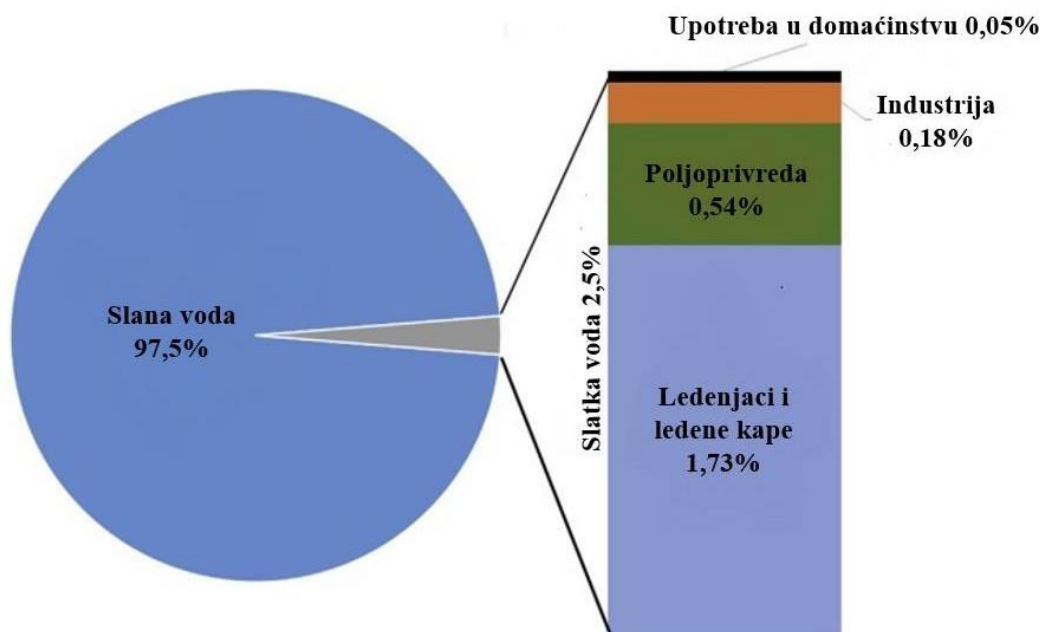
## POPIS SLIKA

Slika 1-1. Raspodjela vode na zemlji.....	1
Slika 1-2. Vrste podzemnih vodonosnika.....	3
Slika 1-3. Klasifikacija elektrokemijskih metoda prema mehanizmu obrade.....	6
Slika 2-1. Izravni i neizravni mehanizmi elektrokemijske oksidacije organskih spojeva.....	10
Slika 2-2. Privlačenje, odbijanje i ukupna energija međudjelovanja čestica.....	20
Slika 2-3. Shematski dijagram procesa elektroflotacije.....	24
Slika 2-4. Shematski prikaz jednostavnog elektrodijalizatora s neaktivnom poroznom membranom... ..	25
Slika 2-5. Princip rada jedinice za elektrodeionizaciju... ..	27
Slika 2-6. Shematski prikaz podijeljenih i nepodijeljenih elektrokemijskih ćelija postavljenih za provođenje Elektro-Fentonovog procesa.....	32

## 1 UVOD

Voda je jedinstvena, neizostavna komponenta svih živih bića koja ima ulogu otapala, metabolita, temperaturnog pufera i životnog okoliša. Dobro je poznata činjenica da se ljudsko tijelo sastoji od 50-75% vode, pri čemu je gornja vrijednost od 75% sadržaj vode kod novorođenčadi, a donja vrijednost od 50% je kod starijih osoba. Ljudi mogu preživjeti bez hrane oko 45-60 dana kada piju slatku vodu, ali izostanak unosa vode (ili gubitak 20% vode) dovodi do smrti unutar tjedan dana.

Voda je najzastupljeniji spoj na Zemlji. Oko 71% Zemljine površine prekriveno je akumuliranom vodom, na primjer, u oceanima, morima, jezerima, rijekama i ledu. Ukupni volumen vodnih resursa iznosi 1386 milijuna m<sup>3</sup> od čega je 97,5% slana voda, a 2,5% slatka (engl. United States Geological Survey - USGS, 2016.). Većina slatke vode sadržana je u ledenjacima i ledenim kapama (oko 68,7%), a samo oko 30,7% slatke podzemne, riječne i jezerske vode dostupno je za ljudsku upotrebu, od čega se oko 70% koristi u poljoprivredi, 23% se troši u industriji, a samo 7% ostaje za upotrebu u domaćinstvu (Weforum, 2008.). Ukratko, od ukupne količine vode akumulirane na Zemlji, samo oko 0,8% slatke vode dostupno je za ljudsku upotrebu (slika 1-1).



**Slika 1-1.** Raspodjela vode na Zemlji (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

Svjetska populacija ubrzano raste tako da je i potreba za svježom pitkom vodom sve veća. Trenutni broj stanovnika na zemlji iznosi nešto više od 8 milijardi ljudi, a godišnji porast svjetske populacije je oko 83 milijuna ljudi. Pri tome se korištenje slatke vode povećalo 17 puta za razdoblje u kojem je svjetska populacija utrostručena. Prema nekim predviđanjima očekuje se da će se potrošnja slatke vode kroz 20 godina utrostručiti. Svaki šesti čovjek na Zemlji nema pristup pitkoj vodi. Rast gradova, brzi razvoj industrije, intenziviranje poljoprivrede, značajno širenje navodnjavanog zemljišta, poboljšanje životnog standarda, klimatske promjene i drugi čimbenici povećavaju probleme vodoopskrbe.

Uz nedostatak slatke vode, glavni problem koji značajno smanjuje postojeće resurse slatke vode je antropogeno onečišćenje. Tome doprinose industrijske emisije i ispusti, otjecanje gnojiva s polja, kao i prodor slane vode u slatkovodne vodonosnike u blizini obalnih područja zbog prepumpavanja podzemnih voda.

Novi pravci racionalnog korištenja prirodnih vodenih resursa, kao što su bolje iskorištavanje i proširenje slatkovodnih resursa, kao i razvoj novih tehnoloških rješenja za sprječavanje onečišćenja vodenih tijela i minimalizaciju potrošnje vode, trenutno su u stalnom razvoju (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

U ovom radu prikazane su elektrokemijske metode obrade otpadnih voda kao mogućnost učinkovite alternative konvencionalnom mehaničkim, biološkim, kemijskim, i fizikalno-kemijskim metodama.

### **1.1. Izvori slatke vode**

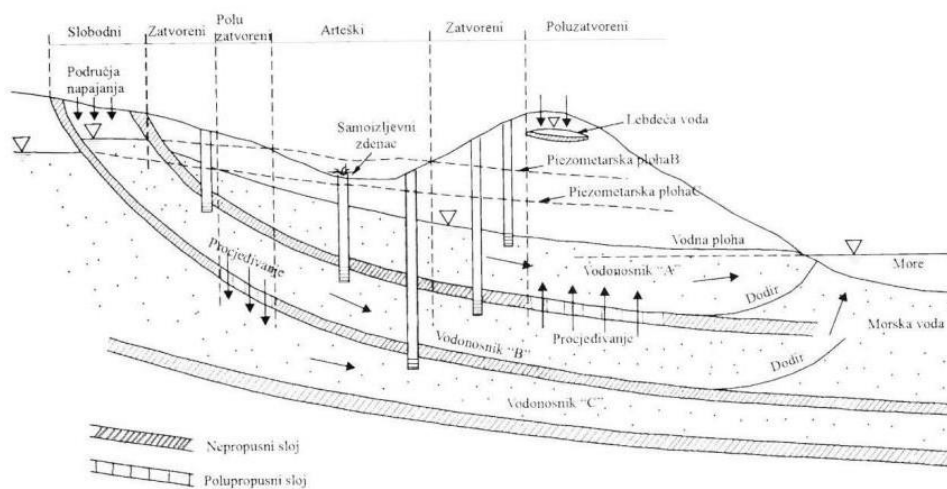
Od 2,5% slatke vode na Zemlji, 0,62% nalazi se duboko u podzemlju kao visoko mineralizirana i termalna voda. Obično je podzemna voda manje onečišćena od površinskih voda i koristi se za vodoopskrbu bez pročišćavanja i dezinfekcije, najčešće u slučaju dubokih vodonosnika. Zbog toga su izvori podzemne vode poželjniji u odnosu na površinske vode.

Podzemna voda se nakuplja u vodonosnicima iznad nepropusnog sloja. Vodonosnici su propusne stijene kroz koje se voda kreće s lakoćom u smislu dotoka vode u zdenac za potrebe vodoopskrbe. Kada se voda jednom infiltrira u podzemlje ona se uglavnom dalje giba, a s obzirom na sile koje uzrokuju to gibanje tok podzemne vode može biti: pelikularni, kapilarni i gravitacijski (Bačani, 2006.). Najčešći vodonosnici su pijesci, pješčenjaci, vapnenci, šljunak itd. Kroz slabopropusni sloj voda se može procjeđivati iz jednog vodonosnog sloja u drugi. Stijene poput lapora, glina, glinenih škriljavaca, kompaktnih gustih vapnenaca, cementirani slabo sortirani pješčenjaci i konglomerati su slabopropusne stijene. Prolaskom



kroz tlo voda se filtrira i pročišćava od zamućenosti, onečišćenja, bakterija, mirisa i boja. Općenito, što je dublja razina podzemne vode, manji je antropogeni utjecaj na vodonsnike te se očekuje manje problema sa kakvoćom vode.

Tipovi vodonosnih slojeva su (slika 1-2): zatvoreni, poluzatvoreni i otvoreni vodonosni sloj. Otvoreni vodonosnik je propusni sloj samo djelomično ispunjen vodom, leži na nepropusnoj podlozi. Gornja granica saturiranog dijela je vodno lice pod atmosferskim tlakom. Razina vode u piezometru uglavnom se podudara s vodnim licem (Bačani, 2006.). Tlo ispod vodnog lica potpuno je zasićeno vodom, što se naziva freatska voda. Freatske vode napajaju se infiltracijom atmosferskih oborina i površinskih voda, kondenzacijom vodene pare, isparavanjem vode iz tla i dotokom iz dubljih vodonosnika. Razina freatske podzemne vode nije konstantna i uglavnom ovisi o količini oborina. Dubina freatske vode, temperatura, salinitet i protok vode podložni su sustavnim fluktuacijama koje se u pravilu javljaju u rasponu od dana do godine ili par godina. Tlo iznad razine freatske vode naziva se zona aeracije ili vadozna zona. Kada vadozna zona sadrži nepropusne ili slabopropusne stijene, iznad tih stijena formira se lebdeći vodonosnik. U usporedbi s freatskom vodom, lebdeća voda ima ograničeno područje distribucije i nema hidrauličku vezu s površinskom vodom. Obično nije prikladna za kontinuiranu opskrbu vodom i lako se zagađuje. Kvaliteta freatske vode također može varirati. Općenito, zbog nepostojanja nepropusnog sloja iznad otvorenog vodonosnika, freatska voda je osjetljiva na onečišćenje koje se infiltrira kišom i vodom koja sadrži, na primjer, procjedne vode s deponija i poljoprivrednih polja ili vode s autoceste. Bakterijski sustav u otvorenom vodonosniku ovisi o onečišćenju tla zone aeracije (Sillanpää i Shestakova, 2017.).



**Slika 1-2.** Vrste podzemnih vodonosnika (Urumović, 2003.)

Oštećene kanalizacijske cijevi i drenažna polja smještena u blizini vodocrpilišta, mogu biti izvor onečišćenja vodonosnika. Što je veći kapacitet filtracije tla, to je sporije širenje biološkog onečišćenja podzemnih voda. Zatvoreni vodonosnik je potpuno zasićen propusni sloj smješten između nepropusnih stijena. Voda koja se nalazi u takvom vodonosniku je pod stalnim tlakom, koji je veći od atmosferskog, tako da je piezometarska razina viša od vodnog lica (Bačani, 2006.). Ako voda ima dovoljno velik tlak, tada će ona izvirati iz bušotine, a takvu bušotinu u zatvorenom vodonosniku nazivamo izljevni ili arteški zdenac. Prihranjivanje vodonosnika odvija se na udaljenim mjestima u odnosu na područje korištenja. Arteška voda u pravilu ima dobra organoleptička svojstva kao što su prozirnost, odsutnost mirisa, okus i obično ne sadrži bakterije. Arteška voda je čišća od vode iz kopnenih izvora, ali to ne znači da se može konzumirati bez pročišćavanja. Poluzatvoreni vodonosnik je potpuno saturirani vodonosni sloj s slabopropusnim slojem u krovini i/ili podini.

Površinski izvori vode, koji zadovoljavaju većinu potreba za slatkom vodom, čine 1,2% ukupne količine slatke vode na Zemlji. Svi izvori površinske vode mogu se podijeliti u dvije kategorije, a to su protočni izvori vode kao što su rijeke i umjetni kanali, te stajaća ili sporo tekuća vodna tijela kao što su jezera i ribnjaci.

Za razliku od podzemnih voda, površinske se vode uvijek moraju pročišćavati i dezinficirati. Površinska voda ima loša organoleptička svojstva i sadrži velike količine mikroba i onečišćivača. Voda iz površinskih izvora sadrži znatno manje mineralnih soli u usporedbi s podzemnom vodom. Onečišćenje površinskih voda posebno je intenzivno za vrijeme poplava, kada se prljavština, bakterije i organske tvari ispiru s površine tla. Onečišćenje površinskih voda također je često uzrokovano izlivanjem i ispuštanjem industrijskih otpadnih voda (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

## **1.2. Klasifikacija onečišćenja i metode obrade otpadnih voda**

Metode pročišćavanja otpadnih voda mogu se podijeliti na mehaničke, kemijske, fizikalno-kemijske, biološke i kombinirane metode (u slučaju zajedničke primjene nekoliko metoda). Korištenje odgovarajuće metode u pojedinom slučaju ovisi o prirodi onečišćujućih tvari i njihovoj opasnosti.

Mehanička obrada se obično koristi kao preliminarni postupak uklanjanja onečišćujućih tvari (Kolmetz i dr., 2008.). Bit mehaničkih metoda obrade vode je uklanjanje mehaničkih nečistoća metodama gravitacije, separacije i filtracije. Suspendirane krute tvari, ovisno o veličini i gustoći, hvataju se pomoću rešetki, sita, komora za pijesak, septičkih jama, hvatača

masti, taložnika, filtara i sl. Mehanička obrada omogućuje uklanjanje oko 60% - 75% netopivih nečistoća iz komunalne otpadne vode i do 95% iz industrijskih otpadnih voda (Arntzen, 2001.).

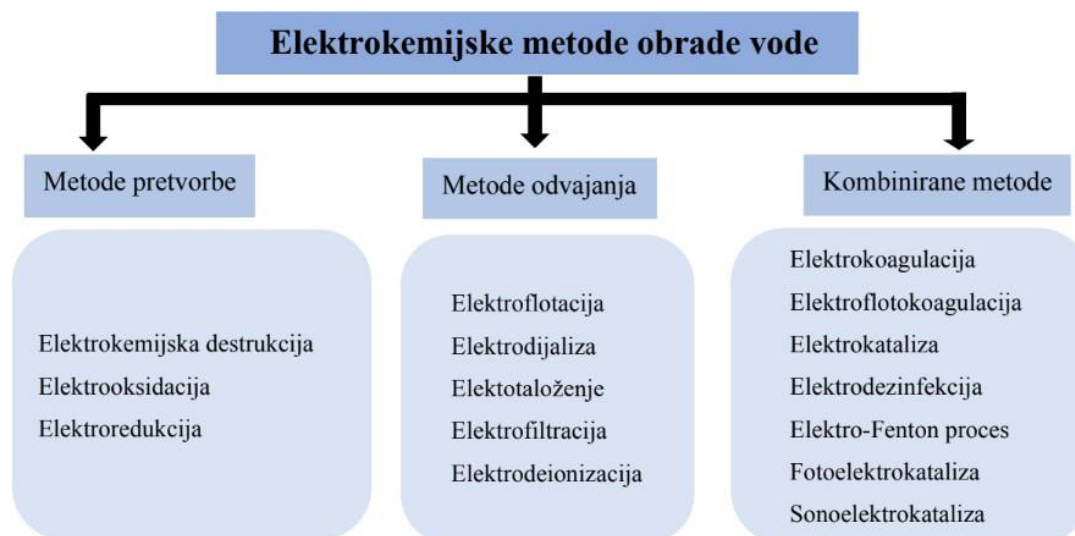
Kemijsku obradu karakterizira dodavanje kemijskih reagensa, koji reagiraju s onečišćivačima pri čemu nastaju netopljivi talozi. Može se koristiti kao predtretman, primarni tretman ili sekundarni tretman. Kemijske metode pročišćavanja otpadnih voda uključuju neutralizaciju, oksidaciju i redukciju.

Fizikalno-kemijskim metodama pročišćavanja otpadnih voda uklanjaju se fino raspršene i otopljene anorganske nečistoće, razgrađuju se organske tvari i otporni spojevi, izlučuju se metali itd. Najraširenije fizikalno-kemijske metode su koagulacija, flotacija, kristalizacija, elektrokemijska obrada, sorpcija, ekstrakcija, ultrazvuk i ionska izmjena.

Biološka obrada je primarna metoda obrade i uklanja otopljene hranjive tvari kao što su dušik i fosfor te organske onečišćivače pomoću mikroorganizama (bakterija i protozoa) ili glista, koje se nazivaju aktivni mulj ili biofilm. Rezultat obrade je smanjenje kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK) u vodi. U tom procesu obrade se mogu koristiti i aerobni i anaerobni mikroorganizmi. S tehničkog gledišta, postoji nekoliko metoda biološke obrade. Trenutačno su glavne aktivni mulj (aeracijski spremnici), biofilteri, digestivni spremnici, membranski bioreaktori i izgrađena močvarna područja.

### **1.3. Klasifikacija elektrokemijskih metoda obrade otpadnih voda**

Elektrokemijska obrada vode povezana je s fizikalno-kemijskim metodama obrade vode. Karakterizira je višestupanjska kombinacija fizikalnih i kemijskih procesa koji se odvijaju u elektrokemijskim reaktorima. Mehanizam i brzina odvijanja pojedinih stupnjeva reakcije ovise o mnogim čimbenicima koji se moraju definirati kako bi se odredio optimalni dizajn reaktora i uvjeti za njegov rad. Na temelju fizikalno-kemijskih svojstava, elektrokemijske metode za primjenu u pročišćavanju otpadnih voda mogu se podijeliti u tri glavne kategorije. To su metode pretvorbe, metode odvajanja i kombinirane metode (slika 1-3.) (Sillanpää i Shestakova, 2017.).



**Slika 1-3.** Klasifikacija elektrokemijskih metoda prema mehanizmu obrade (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

Metode pretvorbe omogućuju promjenu fizikalno-kemijskih i faznih karakteristika raspršenih onečišćujućih tvari u pogledu njihove neutralizacije, modificiranja i uklanjanja iz otpadnih voda. Transformacija nečistoća može proći kroz niz uzastopnih faza, počevši od elektrostatske interakcije topivih spojeva i završavajući promjenom elektropovršinskih i volumnih karakteristika suspendiranih tvari sadržanih u otpadnoj vodi. Elektrooksidacija, elektroredukcija i elektrokoagulacija uobičajene su metode pretvorbe. Elektrooksidacija i elektroredukcija koriste se za obradu vode otopljenih nečistoća kao što su cijanidi, tiocijanati, amini, alkoholi, aldehidi, nitro spojevi, azo boje, sulfidi i tioli. Procesi elektrokemijske oksidacije dovode ili do potpune razgradnje spojeva prisutnih u otpadnoj vodi na  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , vodu ili do stvaranja jednostavnih netoksičnih tvari, koje se mogu ukloniti drugim metodama. Kao anode koriste se različiti netopivi vodljivi materijali kao što su grafit ili elektrode od miješanih metalnih oksida (olovni dioksid, mangan, rutenij, iridij i drugi, nanaseni na podlogu od titanija). Katode su obično izgrađene od molibdena, legure volframa sa željezom i niklom, grafita, nehrđajućeg čelika i drugih metala i metalnih legura (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

Metode odvajanja koriste se za koncentriranje onečišćujućih tvari u određenom volumenu otopine bez značajnih promjena njihove faze ili fizikalno-kemijskih svojstava. Odvajanje tih nečistoća iz vode odvija se uglavnom elektrogeneriranim plinskim mjehurićima u

elektroflotaciji ili djelovanjem električnog polja, koje osigurava transport nabijenih čestica u vodi tijekom elektrodijalize.

Kombinirane metode elektrokemijske obrade otpadnih voda uključuju jednu ili više metoda pretvorbe i odvajanja u jednom reaktoru. Metoda elektrokoagulacije temelji se na procesu elektrolize pomoću čeličnih ili aluminijskih anoda podvrgnutih elektrolitičkom otapanju. Otopljeni ioni željeza ili aluminijski prelaze u otopinu elektrolita gdje reagiraju s onečišćivačima stvarajući pahuljice koje se potom talože. Općenito, tijekom elektrokoagulacije onečišćivači gube svoju stabilnost i kao rezultat toga podliježu sedimentaciji, tj. razdvajanju faza. Međutim, osim razdvajanja faza, koagulat može uzrokovati promjenu oksidacijskog stanja onečišćivača. Na primjer, otopljeni ioni Fe(II) reduciraju ione Cr(VI) u Cr(III) ione tijekom procesa koagulacije.

Svi elektrokemijski procesi elektrolitskog članka odvijaju se na elektrodama pod djelovanjem istosmjerne električne struje koja prolazi kroz otopinu elektrolita. Elektrokemijske metode mogu se koristiti za pročišćavanje vode za piće i otpadnih voda. U slučaju pročišćavanja otpadnih voda postoji mogućnost izdvajanja vrijednih komponenata iz vode relativno jednostavnim tehnološkim postupkom bez uporabe kemikalija. Glavni nedostatak ovih metoda je velika potrošnja energije. Ovisno o željenom učinku obrade vode, može se odabrati odgovarajuća elektrokemijska metoda i reaktor.

Elektrolizeri za elektrokemijsku obradu vode mogu se klasificirati prema sljedećim karakteristikama:

- kinetici protoka (kontinuirani protok ili šaržno);
- hidrodinamičkom radu (pod tlakom ili bez dodatnog tlaka);
- tipu reaktora (otvoreni, zatvoreni, dijafragma ili membranska ćelija);
- smjeru kretanja vode između elektroda (horizontalno, pod kutom, okomito uz uzlazni i silazni tok vode);
- vrsti utjecaja na onečišćivače (električno polje, elektrodni proces, električno pražnjenje ili složeni učinci).

Učinkovitost elektrokemijskih metoda procjenjuje se nizom parametara kao što su gustoća struje, prenapon, strujna učinkovitost i potrošnja energije (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

#### **1.4. Osnove elektrokemijskih procesa**

Budući da su kemijske reakcije obično povezane s preraspodjelom nabijenih čestica kao što su elektroni i atomske jezgre, kemijski i električni fenomeni usko su povezani. Elektrokemijske reakcije imaju veliki praktični značaj.

Kemijski izvor struje kao što su baterije koriste se u svakodnevnom životu. Elektroliza se koristi u metalurgiji obojenih metala, kemijskoj industriji, obradi vode itd. Galvanizacija srebrom, zlatom, kromom, mesingom, broncom i drugim metalima i legurama naširoko se koristi za zaštitu čeličnih proizvoda od korozije, u dekorativne svrhe, te za proizvodnju električnih konektora i tiskanih pločica u električnoj industriji. Elektrokemijski procesi temelj su mnogih suvremenih analitičkih metoda. Elektrokemijske metode koriste se: za visokopreciznu dimenzijsku obradu metala i legura, stvaranje zaštitnih oksidnih filmova na površini metala anodizacijom, za proizvodnju tvari elektrokemijskom sintezom, dobivanje metala elektroekstrakcijom itd (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

U ovom radu elektrokemijski procesi biti će prikazani u smislu njihove primjene prilikom obrade otpadnih voda.

## **2. ELEKTROKEMIJSKE METODE OBRADNE OTPADNIH VODA**

Brzi industrijski razvoj i rast broja stanovništva dovodi do stalnog onečišćenja toksičnim spojevima, eutrofikacije i iscrpljivanja slatke vode u vodenim tijelima. U tom smislu, postoji potreba za pronalaženjem novih metoda obrade vode jer konvencionalni procesi kao što su biološka obrada, neutralizacija i metode separacije više se ne mogu nositi s količinom vode za obradu i visokim koncentracijama onečišćujućih tvari. Velika prednost elektrokemijskih metoda je ta što ne zahtijevaju dodavanje kemikalija za obradu industrijske otpadne vode.

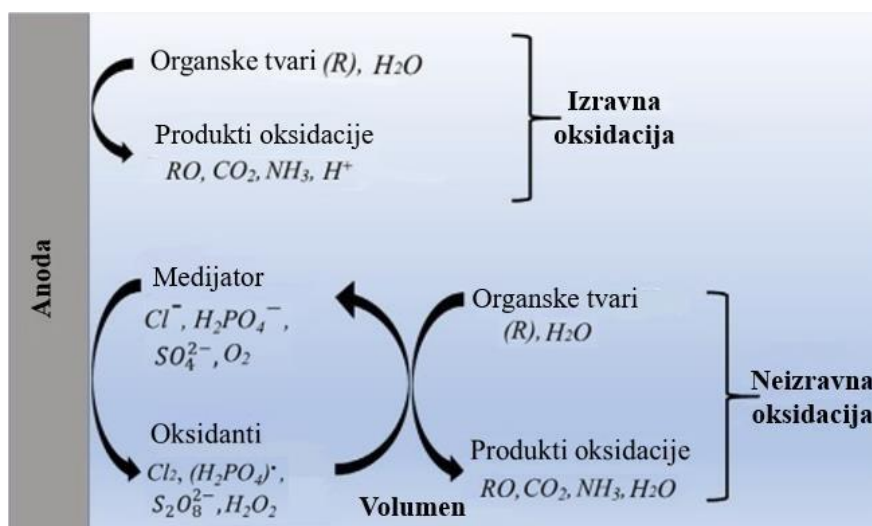
Elektrokemijske metode obrade vode su fizikalno-kemijske metode. Glavni elektrokemijski procesi obrade vode uključuju anodnu oksidaciju, katodnu redukciju, elektrokoagulaciju, elektroflotaciju (EF) i elektrodijalizu (ED). Navedeni elektrokemijski procesi mogu se koristiti kao neovisni procesi obrade ili u kombinaciji s drugim tehnologijama (kemijskim, fizikalnim i biološkim) i to kao glavni proces obrade ili kao dio predtretmana ili naknadnog tretmana. Također, obrada vode elektrokemijskim metodama može se provoditi povremeno ili kontinuirano. Elektrokemijska obrada primjenjiva je za obojene i zamućene vode, koje se ne mogu tretirati UV i fotokatalitičkim metodama razgradnje, te nisu osjetljive na toksične spojeve (za razliku od bioloških procesa obrade gdje ti toksični spojevi mogu ubiti mikroorganizme) (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

### **2.1. Elektrokemijska oksidacija**

Elektrokemijska oksidacija (EO) je kemijska reakcija koja uključuje gubitak jednog ili više elektrona od strane atoma ili molekule na površini anode. Anoda je napravljena od materijala koji ujedno ima djelovanje katalizatora reakcije te s katodom i otopinom elektrolita zatvara strujni krug kojim prolazi istosmjerna električna struja.

#### **2.1.1. Elektrokemijska oksidacija organskih spojeva**

Postoje dva glavna mehanizma za EO organskih spojeva u vodi (Slika 2-1.). To su izravni i neizravni mehanizmi (Martínez-Huitle i Ferro, 2006., Murphy i Hitchens, Kaba i Verostko, 1992., Valero i dr., 2004.).



**Slika 2-1.** Izravni i neizravni mehanizmi elektrokemijske oksidacije organskih spojeva. (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

Kod neizravne oksidacije, različite elektroaktivne vrste nastale tijekom elektrolize uključene su u proces oksidacije. Najčešći proces neizravne oksidacije organskih spojeva je stvaranje visoko reaktivnih hipokloritnih iona. Na primjer, ako otopina elektrolita sadrži natrijev klorid, tada se na anodi stvara plinoviti klor (2-1) koji reagira s molekulama vode stvarajući hipokloritnu i klorovodičnu kiselinu (2-2) (Deborde i von Gunten, 2008., March i Gual, 2009.).



Hipokloritna kiselina djelomično disocira na hipokloritni anion i vodikov kation (2-3).



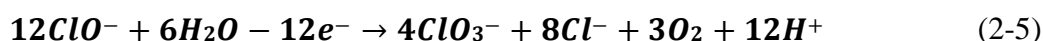
U neutralnom i bazičnom mediju hidroksidni ioni stvoreni na katodi reagiraju s hipokloritnom kiselinom neutralizirajući je i generirajući hipokloritne ione (2-4).





Neutralizacija HClO će dovesti do pomicanja (2-2) kemijske ravnoteže udesno. To znači da, prilikom dobrog prijenosa tvari i brzog prijenosa hidroksilnog radikala s katode prema nastaloj HClO, uz popratnu neutralizaciju kiseline, može doći do potpunog prekida oslobađanja plinovitog klora na anodi. Proces stvaranja hipokloritnih iona može biti prekinut sporednim reakcijama, npr. ClO<sup>-</sup> ioni mogu prijeći u kloratni (na anodi) (2-5) odnosno kloridni (na katodi) ion (2-6).

Na anodi:



Na katodi:

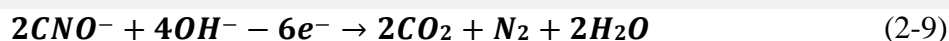
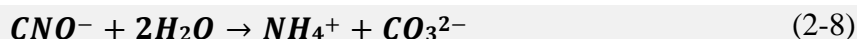
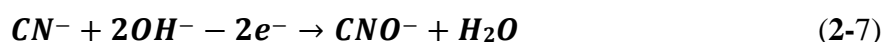


Stvaranje hipokloritnih iona ovisi o mnogim parametrima kao što su: koncentracija kloridnih iona u otopini elektrolita, temperatura otopine elektrolita, primijenjena gustoća struje, materijal anode i katode. Na primjer, veća koncentracija kloridnih iona (obično veća od 3 g/L) u otopini elektrolita dovodi do većeg stvaranja hipokloritnih iona; viša temperatura otopine elektrolita dovodi do većeg oslobađanja kisika, što je neželjena reakcija i rezultira manjim stvaranjem ClO<sup>-</sup>. U tom smislu, tijekom neizravne EO treba provoditi kontrolu temperature i koncentracije natrijevog klorida. Anodni materijali trebaju imati nizak prenapon za razvijanje klora, što dovodi do veće proizvodnje ClO<sup>-</sup> (Nordin i dr., 2013.). Katodni materijali trebaju biti inertni za reakcije ClO<sup>-</sup> iona.

Jedan od glavnih nedostataka EO organskih tvari s elektrogeneriranim ClO<sup>-</sup> ionima je stvaranje toksičnih kloriranih međuprodukata, posebno tijekom rada u kiselom mediju (Aquino Neto i dr., 2009.). Stoga je EO drugih reaktivnih vrsta od interesa. Neizravna EO organskih spojeva može biti pojačana elektro-Fentonovim reakcijama (Celebi i dr., 2015.), elektrogeneracijom vodikovog peroksida, peroksodisulfata, peroksidifosfata (Sa´nchez i dr., 2013.) i ozona (Juttner i dr., 2000.).

### 2.1.2. Elektrokemijska oksidacija anorganskih spojeva

Anodna oksidacija nekih anorganskih spojeva kao što su cijanidi, tiocijanat i sulfidi, koji su ujedno poznati po svojim toksičnim svojstvima, omogućuje potpuno prevođenje tih onečišćivača u netoksične spojeve. EO se može koristiti za obradu otpadnih voda nakon galvanizacije koje sadrže cijanide željeza, cinka i bakra. Anodna oksidacija cijanida dovodi do stvaranja manje toksičnih cijanata, amonijaka i dušikovih spojeva zajedno s plinom CO<sub>2</sub> i karbonatnim ionima kako prikazuju sljedeće jednadžbe:



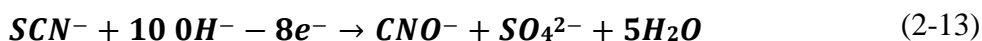
Obično se EO cijanida provodi u elektrolizerima kontinuiranog i šaržnog načina rada upotrebom grafitnih, olovo-oksidnih ili magnetnih anoda i čelične katode uz primijenjenu gustoću struje u rasponu od 30-40 mA/cm<sup>2</sup> pri pH od 8-9. Učinkovitost uklanjanja je gotovo 100% (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

Cijanidi se također mogu neizravno oksidirati s produktima anodne reakcije, odnosno s izlučenim klorom kao što prikazuju reakcije:



Prednost EO cijanida u usporedbi s konvencionalnim metodama kemijske neutralizacije je istodobno izlučivanje metala taloženjem na katodi.

EO tiocijanata dovodi do stvaranja manje toksičnih cijanata koji se mogu dalje oksidirati do karbonata, CO<sub>2</sub> i plina N<sub>2</sub> (13).

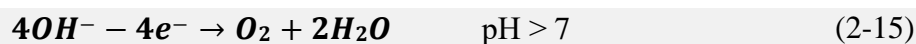
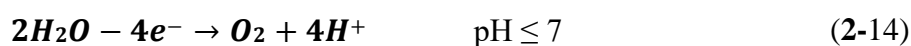


## 2.2. Elektrokemijska dezinfekcija

EO u elektrodezinfekciji temelji se na anodnom stvaranju jakih oksidansa kao što su kisik, ozon ili hipoklorit tijekom elektrolize vode. Slično klasičnoj kemijskoj dezinfekciji, elektrodezinfekcija se može koristiti za uklanjanje i deaktivaciju različitih mikroorganizama iz vode i često je učinkovitija od kemijske dezinfekcije. Glavne prednosti elektrokemijske dezinfekcije u usporedbi s konvencionalnom kemijskom dezinfekcijom su stalni radni prostor za skladištenje i doziranje kemijskih tvari; kompaktni reaktori koji omogućuju rad „in situ“ glavne linije postrojenja za pročišćavanje i nema popratnog stvaranja opasnih nusprodukata, koji su tipični za kemijsku dezinfekciju (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

### 2.2.1. Elektrodezinfekcija kisikom

Anodna proizvodnja kisika, koja pokazuje određeno germicidno djelovanje, koristi se uglavnom za uklanjanje neugodnog mirisa iz vode u malim postrojenjima gdje je nastajanje produkata na bazi klora nepoželjno (Kraft, 2008.). Najčešće korištenje elektrode za oslobađanje kisika su Pt anode. Anodna proizvodnja kisika prikazana je u sljedećim jednadžbama:



### 2.2.2. Elektrodezinfekcija plinovitim klorom i hipokloritnim ionima

Korištenje elektrokemijskog stvaranja hipoklorita povoljno je kada koncentracija kloridnih iona u vodi prelazi 19 g/L (na primjer, u morskoj vodi). Anode koje se koriste za proces elektrodezinfekcije hipokloritnim ionima trebaju imati nizak prenapon za razvijanje plinovitog klora, a takva je Pt. Međutim, čiste Pt anode se ne koriste u industrijskim primjenama zbog njihove visoke cijene. Tradicionalne elektrode za razvijanje plinovitog kora su PbO<sub>2</sub> i elektrode koje su mješavina nekoliko vrsta oksida.

Aktivni oblici klora učinkoviti su za dezinfekciju vode koja sadrži bakterije, viruse, gljivice i spore. Na primjer, gljivice *Candida albicans* umiru unutar 30 sekundi dok su izložene 5% otopini NaOCl (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

### 2.2.3. Elektrodezinfekcija ozonom

Drugi oksidans, koji se može elektrokemijski generirati na anodi, je ozon. Ozon se može izdvojiti na anodi koja ima visok prenapon za reakciju izlučivanja kisika, kakva je na primjer borom dopirana dijamantna elektroda. Elektrodna reakcija anodnog stvaranja O<sub>3</sub>:



Baktericidni učinak ozona povezan je s njegovim visokim oksidacijskim potencijalom (2,076 V) i lakoćom difuzije kroz stanične stijenke mikroorganizama. Na primjer, polio virus umire unutar 2 minute kada je koncentracija ozona 0,45 mg/L, dok klor ubija virus tek nakon 3 sata u koncentraciji od 2 mg/L. Ozon ima razoran učinak na alge, pijavice, mekušce, koliformne bakterije i dr. Međutim, kironomidi i vodene grinje nisu osjetljivi ni na ozon ni na klor. Osim toga, ozon poboljšava organoleptička svojstva vode.

Budući da su i ozon i klor vrlo korozivni, za izradu opreme i cjevovoda treba koristiti materijale otporne na koroziju (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

### 2.2.4. Elektrodezinfekcija srebrom

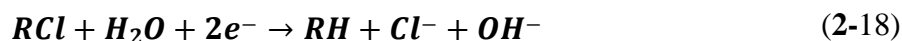
Uz spojeve kisika, ozona i klora, ioni srebra imaju visoka antibakterijska svojstva prema stafilokoku, streptokoku, tifusu, dizenteriji i koliformnim bakterijama. Postoji nekoliko hipoteza koje objašnjavaju mehanizam antibakterijskih svojstava srebra. Jedan od mehanizama je da srebro stupa u interakciju s enzimima bakterijskih stanica i narušava staničnu izmjenu tvari s okolinom te ih na taj način uništava. Drugi mehanizam tvrdi da ioni srebra uništavaju bakterije tako što prodiru u stanicu i vežu se za protoplaste stanica. Također, pretpostavka je da se srebro adsorbira na površini stanica i katalizira reakcije oksidacije stanične plazme kisikom. Anodno otapanje srebrnih anoda događa se prema mehanizmu koji prikazuje reakcija (Sillanpää i Shestakova, 2017.):



### 2.3. Elektrokemijska redukcija

Elektrokemijska redukcija (ER) je kemijska reakcija pri kojoj atomi ili molekule na površini katode primaju jedan ili više elektrona tijekom prolaska istosmjernje električne struje kroz elektrokemijski sustav (anoda, katoda i otopina elektrolita).

Elektrokemijska redukcija se može koristiti za organske spojeve koji su otporni na oksidaciju ili za ione teških metala kao što su Pb(II), Sn(II), Hg(II), Cu(II), As(II) i Cr(II). Nataloženi na katodi, metali se mogu dalje obrađivati. ER različitih organskih spojeva u otpadnim vodama je korisna kada do izravne anodne oksidacije tih spojeva ili ne dolazi ili zahtjeva veliku potrošnju električne energije, te ako su produkti nastali tijekom katodne redukcije organskih spojeva netoksični (ili niske toksičnosti) ili relativno lako podliježu daljnjoj oksidativnoj razgradnji. Povećana toksičnost organskih tvari objašnjava se prisutnošću atoma halogena, aldehidnih, amino, nitro i nitroznih skupina u strukturi njihove molekule. Tako će na primjer gubitak atoma halogena ili redukcija aldehida i ketona, dovesti do stvaranja alkohola ili ugljikovodika, koji su manje toksični. Mehanizam izravne ER organskih spojeva može se prikazati kroz sljedeće reakcije (gdje R predstavlja organski dio onečišćivača) (Sillanpää i Shestakova, 2017.):



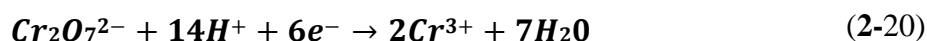
#### 2.3.1. Elektrokemijska redukcija metala

Elektrokemijska obrada otpadnih voda koje sadrže toksične metale uglavnom se provodi elektrokoagulacijom s topljivim anodama. Elektrokemijsko taloženje metala iz otpadnih voda danas nailazi na sve veću primjenu zbog mogućnost daljnje obrade i izdvajanja vrijednih sirovina. Uz to, najčešće nema potrebe za dodavanjem kemikalija, proces je selektivan i operativni troškovi su niski. Zajedno s obnavljanjem metala, voda se može dezinficirati pomoću nastalih elektroaktivnih vrsta. Kao i svaki proces, elektrokemijska redukcija ima nedostatke. Učinkovitost procesa ovisi o sastavu otpadne vode i lako ga ometaju sporedne reakcije stvaranja vodika i reakcije kisika.

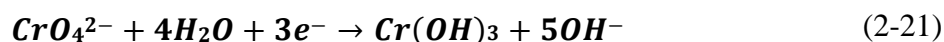
Pročišćavanje otpadnih voda koje sadrže Hg(II), Pb(II), Cd(II) i Cu(II) obično se provodi u kiselim uvjetima na katodama od mješavine ugljika i sumpora s različitim omjerom C:S koji varira od 20:80 do 80:20. Redukcijom dolazi do taloženja metala u obliku netopljivih sulfida ili bisulfida, koji se potom uklanjaju mehanički.

Izravne ER metode koje koriste netopljive anode posebno su učinkovite za neutralizaciju otpadnih voda koje sadrže krom s visokom koncentracijom Cr(VI), obično iznad 2 g/L i omogućuju smanjenje sadržaja Cr(VI) za približno tri reda veličine. Optimalni medij za redukciju Cr(VI) je kiseli, s pH = 2 i primijenjenom gustoćom struje između 2 i 20 mA/cm<sup>2</sup>. Ovisno o pH vrijednosti, redukcija Cr(VI) može se prikazati sljedećim reakcijama (Sillanpää i Shestakova, 2017.):

Kiseli medij:



Blago alkalna sredina:

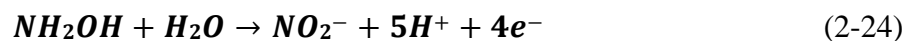
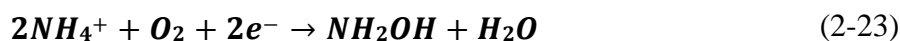


### 2.3.2. Elektrokemijska redukcija anorganskih dušikovih spojeva

Anorganski dušik u prirodnim vodama nastaje procesom amonifikacije organskih dušikovih spojeva sadržanih u uginulim biljkama i životinjama. Neki oblici bakterija mogu vezati atmosferski dušik i reducirati ga u NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u skladu sa sljedećom jednadžbom:



Nastali amonijak može se dalje podvrgnuti nitrifikaciji koju vrše bakterije stvarajući nitrite na sljedeći način:



Povećanje poljoprivredne i industrijske aktivnosti pridonose dodatnom onečišćenju otpadnih i prirodnih voda dušikovim spojevima, što uzrokuje eutrofikaciju vodnih tijela, smanjenje kvalitete vode i prirodnog rasta vodene biote, zakiseljuje površinske vode, povećava sadržaj atmosferskog ozona itd.

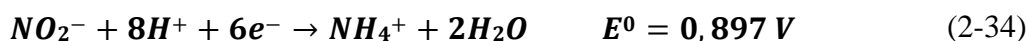
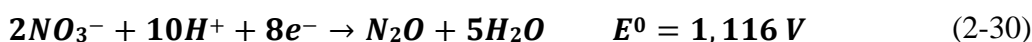
Glavni cilj ER anorganskog dušika je provesti denitrifikaciju N-spojeva, uz stvaranje inertnog plina N<sub>2</sub>, a u prirodi je provode „anammox“ (anaerobna amonijeva oksidacija) bakterije:



Međutim, u praksi je teško provesti ER dušikovih spojeva zbog širokog spektra stabilnih spojeva u kojima se pojavljuje dušik, kao što su NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> i N<sub>4</sub><sup>+</sup>, s oksidacijskim stanjem koja variraju od -3 do +5. U tom smislu, potrebna je uporaba elektrokatalitičkog materijala za poboljšanje procesa denitrifikacije. Najpovoljnija reakcija je redukcija nitrata i nitrita do plinovitog N<sub>2</sub> (Figueiredo, 2012.):



Međutim, u praksi se nitrati i nitriti obično reduciraju u druge termodinamički povoljne spojeve, kao što su NO, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O, itd., u skladu sa sljedećim reakcijama:



Jedan od najselektivnijih katalizatora prema stvaranju N<sub>2</sub> iz nitrata je platinsko-bakrena elektroda. Trenutno, ne postoji katalizator koji bi omogućio potpunu konverziju nitrata i nitrita u plinoviti N<sub>2</sub>. Većina redukcijskih mehanizama dovodi do stvaranja intermedijarnog plina NO zbog čega postoji težnja za pronalaskom učinkovitih katalitičkih materijala za ER NO.

Amonijev nitrat može se reducirati na grafitnoj elektrodi u amonijev nitrit, koji se zagrijavanjem razgrađuje na dušik i vodu (Sillanpää i Shestakova, 2017.):

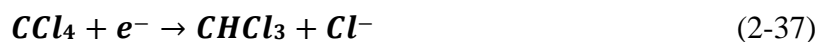


### 2.3.3. Elektrokemijska redukcija organskih dušikovih spojeva

ER organskih spojeva koji sadrže dušik kao što su nitrobenzen i trinitrotoluen provodi se korištenjem katoda od olova, cinka, bakra i nehrđajućeg čelika u elektrolizerima s dva odjeljka gdje su anodne i katodne komore odvojene membranom. Prvo se nitrobenzen i trinitrotoluen podvrgavaju katodnoj reakciji uz stvaranje amina, koji se dalje elektrokemijski oksidiraju u anodnom odjeljku do netoksičnih spojeva. Štoviše, amini su vrijedni međuprodukti koji imaju primjenu u proizvodnji boja i lijekova, te se mogu reciklirati (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

### 2.3.4. Elektrokemijska redukcija kloriranih ugljikovodika

Klorirani ugljikovodici kao što su poliklorirani bifenili, diklorodifenil, trikloroetan, trikloretilen, klorirani benzeni i drugi vrlo su otrovni i karcinogeni spojevi koji mogu ugroziti biotu okoliša. ER omogućuje smanjenje toksičnosti kloriranih ugljikovodika kroz postupni redukcijski proces u kojem se postupno oduzimaju atoma klora. Kao primjer elektrokemijskog dekloriranja, prikazan je mehanizam katodne redukcije ugljikovog tetraklorida (Gui, 1996):





### 2.3.5. Elektrokemijska redukcija aldehida i ketona

Aldehidi i ketoni su organski spojevi koji u strukturi molekule sadrže karbonilnu skupinu,  $>C = O$ . Karbonilni ugljik aldehida je povezan na atom vodika i organsku skupinu R (opća formula,  $RHC = O$ ), a karbonilni ugljik ketona povezan je s dvije organske skupine (opća formula,  $R_2C = O$ ). Obje skupine su toksični spojevi koji imaju iritirajuće i neurotoksične učinke. Neki od ovih spojeva mogu imati mutagena i kancerogena svojstva. Mehanizam redukcije karbonilnih spojeva sastoji se od više faza kao što su hidratacija, dehidratacija, ketoenolne ravnoteže, interakcije s radikalnim anionima itd., što rezultira stvaranjem alkohola kroz proces prijenosa dva elektrona ili stvaranjem pikanola kao rezultat procesa prijenosa jednog elektrona (Zuman, 2006.). Opći mehanizam ER alifatskih aldehida prikazan je na sljedeći način (Zuman, 2006.):



Mehanizam redukcije benzaldehida je složeniji, ovisi o pH vrijednosti medija i uključuje stvaranje slobodnih radikala. Redukcija fenilnih ketona provodi se u alkalnom mediju i smanjuje joj se učinkovitost s porastom broja ugljikovodičnih skupina na karbonilnom ugljiku.

## 2.4. Elektrokoagulacija

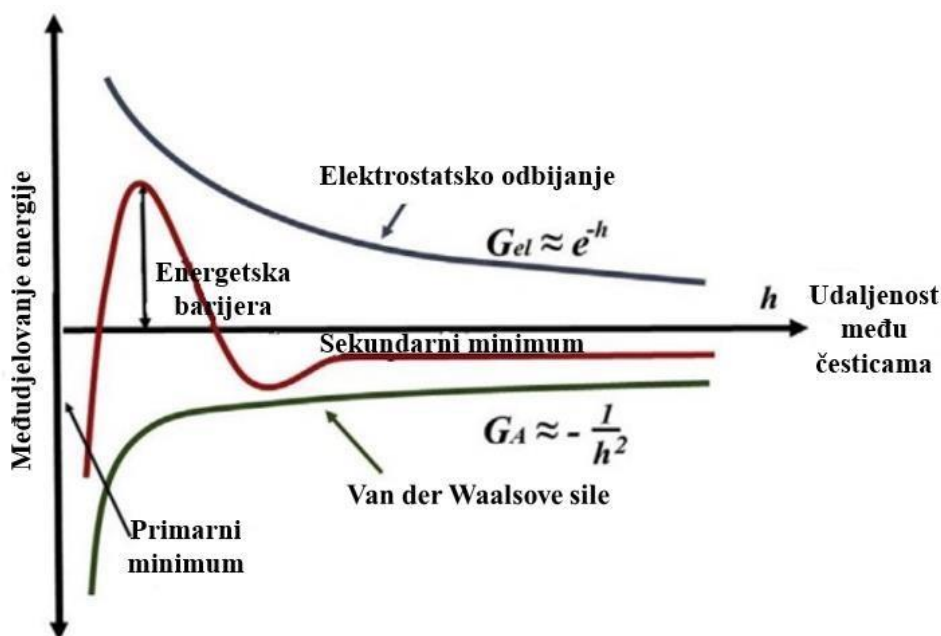
Elektrokoagulacija se temelji na fizikalno-kemijskom procesu koagulacije koloidnih sustava pod djelovanjem istosmjerne električne struje. Pri provođenju elektrolize otpadnih voda s čeličnim ili aluminijskim anodama dolazi do elektrokemijskog otapanja anodnog metala. Otopljeni kationi aluminijski i željezni hidroliziraju i djeluju kao koagulansi, koji pokreću nakupljanje čestica onečišćivača u agregate. Općenito, koagulacija znači gubitak stabilnosti agregata u disperziranim sustavima koji dovode do razdvajanja faza. Širok raspon onečišćujućih tvari može se ukloniti iz vode pomoću procesa elektrokoagulacije. To su patogeni mikroorganizmi, cijanobakterije, organski polutanti, gline i drugi anorganski koloidi, od kojih je većina negativno nabijena. U tom smislu, dodavanje pozitivno nabijenih kationa može neutralizirati i destabilizirati koloidne čestice pri čemu dolazi do njihove koagulacije.

Obično se elektrokoagulacija s aluminijskim elektrodama koristi za pročišćavanje koncentriranih otpadnih voda koje sadrže ulje (maksimalna koncentracija ulja do 10 g/L) i organskih zagađivača. Otpadne vode koje sadrže veće koncentracije ulja treba prethodno

razrijediti, po mogućnosti kiselim otpadnim vodama. Koncentracija rezidualnog ulja obično ne prelazi 25 mg/L. Elektrokoagulacija čeličnim elektrodama često se koristi za uklanjanje Cr(VI) i drugih obojenih metala kao što su Zn, Cu, Ni, Cd, Cr(III) itd., iz otpadnih voda čiji protok ne prelazi 50 m<sup>3</sup>/h; koncentracija Cr(IV) je do 100 mg/L; a ukupna koncentracija obojenih metala do 100 mg/L. Minimalni ukupni sadržaj soli u otpadnoj vodi treba biti 300 mg/L, a maksimalne koncentracije suspendiranih krutih tvari ne smiju prelaziti 50 mg/L (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

#### 2.4.1. Teorija koagulacije elektrolita

Energija privlačenja obrnuto je proporcionalna kvadratu udaljenosti između čestica. Pozitivna elektrostatska energija odbijanja eksponencijalno opada s udaljenošću. Djelovanje privlačenja i odbijanja ovisi o udaljenosti između čestica i ukupnoj energiji međudjelovanja čestica (slika 2-2)  $G = G_A + G_{el}$ , gdje su:  $G$  – ukupna energija međudjelovanja čestica,  $G_{el}$  – energija elektrostatskog odbijanja,  $G_A$  – energija privlačenja (Van der Waalsove privlačne sile). Sile međudjelovanja između čestica mogu se raspodijeliti na udaljenosti do nekoliko stotina nanometara.



**Slika 2-2.** Privlačenje, odbijanje i ukupna energija međudjelovanja čestica. (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

Kao što se može vidjeti na slici 2-2, privlačne sile prevladavaju na malim udaljenostima između čestica ( $h \rightarrow 0$ ,  $G_A \rightarrow -\infty$ ), i dolazi do adhezije čestica. Sile privlačenja također dominiraju na relativno velikim udaljenostima između čestica jer eksponencijalni član (u izrazu za energiju elektrostatskog odbijanja) opada mnogo brže od funkcije privlačenja što dovodi do privlačenja čestica kroz tekući medij. Na srednjim udaljenostima ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) mogu prevladavati odbojne sile koje karakteriziraju maksimum na krivulji ukupne energije (energetska barijera) i sprječavaju nakupljanje čestica (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

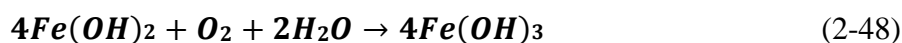
#### 2.4.2. Načela elektrokoagulacije

Mehanizam elektrokemijskog otapanja metala sastoji se od dva procesa. To su anodno otapanje metala primjenom električne struje i kemijsko otapanje uslijed interakcije metala s medijem. Najčešći mehanizmi koagulacije pri uporabi aluminijskih i željeznih anoda su:

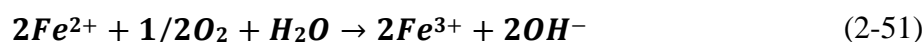
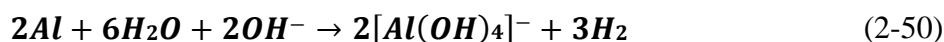
- Anodno otapanje metala:



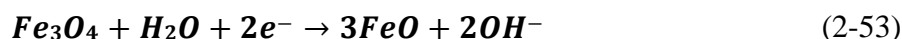
- Stvaranje hidroksida:



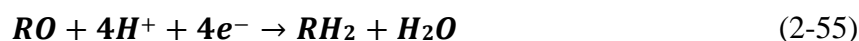
- Kemijska reakcija s vodom:



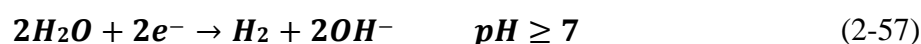
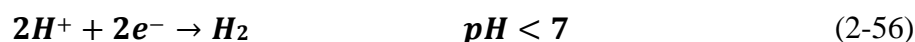
- Katodna redukcija metala i metalnih filmova:



- Katodna redukcija organskih spojeva:



- Katodne reakcije elektrolize vode:



Na konačnu kvalitetu elektrokoagulacijom pročišćene vode utječu materijali anoda, udaljenost između anoda, brzina protoka vode između elektroda, temperatura, pH vrijednost, anionski i kationski sastav medija, učestalost promjene polariteta, gustoća struje itd (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

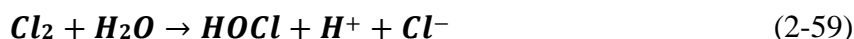
#### 2.4.3. Praktična primjena elektrokoagulacije

Elektrokoagulacija se može učinkovito koristiti za uklanjanje različitih organskih i anorganskih onečišćivača kao i mikroorganizama:

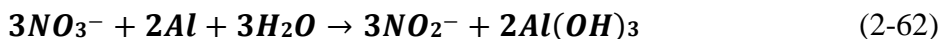
- kroma i drugih metala;
- sulfida;
- fluorida;
- arsena;
- boja, organskih tvari i mutnoće;
- cijanobakterija i bakterija;
- dušika iz amonijaka i nitrata.

Amonijak je vrlo čest onečišćivač u otpadnim vodama poljoprivredne i kožarske industrije, od uzgoja stoke, kućnim otpadnim vodama itd. Dušikovi spojevi su glavni zagađivači koji uzrokuju eutrofikaciju vodnih tijela, što zauzvrat dovodi do iscrpljivanja

ribljih resursa. Postoje dva načina na koja se amonijačni dušik može ukloniti iz otpadne vode tijekom elektrokoagulacije. Prvi način je isparavanje u alkalnim uvjetima ( $\text{pH} > 9,5$ ). Drugi način je razgradnja amonijaka na plinoviti dušik hipokloritnom kiselinom i hipokloritnim ionima, koji pak nastaju in situ iz plinovitog klora prema reakcijama (2-56.-2-59.) (Feng i dr., 2007.):

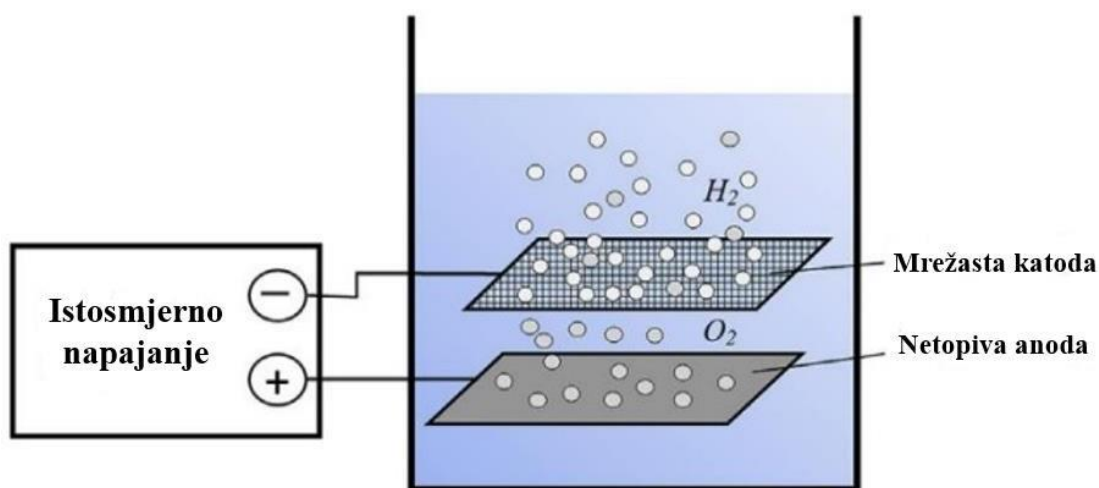


Nitrati se uklanjaju u reakciji s anodnim aluminijem i to putem redukcije nitrata u nitrite, a potom nitrita u amonijak i plinoviti dušik (2-60.-2-61.) (Kabdasli i dr., 2012):



## 2.5. Elektroflotacija

Elektroflotacija (EF) je fizikalno-kemijska metoda obrade vode od netopljivih (dispergiranih) tvari. Metoda se temelji na provođenju elektrolize vode s netopljivim elektrodama i efektu flotacije (slika 2-3). Tijekom elektrolize vode na anodi se izlučuje plinoviti kisik, a na katodi plinoviti vodik. Kada se mjehurići plina dižu na površinu tekućine zbog razlike u gustoći između plinovite i tekuće faze, nailaze na raspršene čestice onečišćenja, prijanjaju uz njih i odnose ih na površinu vode gdje se stvara stabilan sloj flotacijskog mulja, koji se kasnije uklanja skimerima ili drugim mehaničkim uređajima. Iako se stvaraju mjehurići i vodika i kisika, mjehurići vodika koji nastaju na katodi igraju glavnu ulogu u procesu flotacije. Visoka učinkovitost uklanjanja otopljenih spojeva može se postići kod otpadnih voda s optimalnom koncentracijom onečišćujućih tvari između 10 i 100 mg/L i maksimalnom koncentracijom ispod 200 mg/L (Kolesnikov i Kudryavtsev, 1995.).



**Slika 2-3.** Shematski dijagram procesa elektroflotacije (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

Učinkovitost EF ( $\alpha$ , %) ovisi o mnogim parametrima kao što su primijenjena gustoća struje, materijal anoda, kiselost i sastav medija, veličina mjehurića i raspršenih čestica, površinski naboj čestica, raspored elektroda unutar reaktora za elektroflotaciju, protok otopine itd. Može se izračunati pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\alpha(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (2-65)$$

gdje su  $C_0$  – početna koncentracija disperzne faze u vodenoj otopini, i  $C_t$  – konačna koncentracija disperne faze nakon  $t$  vremena trajanja elektroflotacije.

## 2.6. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza (ED) je metoda uklanjanja elektrolita iz vode prijenosom iona elektrolita kroz ionsko-izmjenjivačke membrane u drugu otopinu pod utjecajem konstantne istosmjerne struje (DC) usmjerene okomito na ravninu membrane. Pokretačka snaga procesa je gradijent električnog potencijala (Mohammadi i Malayeri, 2016.). ED se temelji na fenomenu elektrolitičke disocijacije soli, usmjerenom kretanju iona u električnom polju i selektivnom prijenosu iona kroz ionsko-izmjenjivačke membrane.

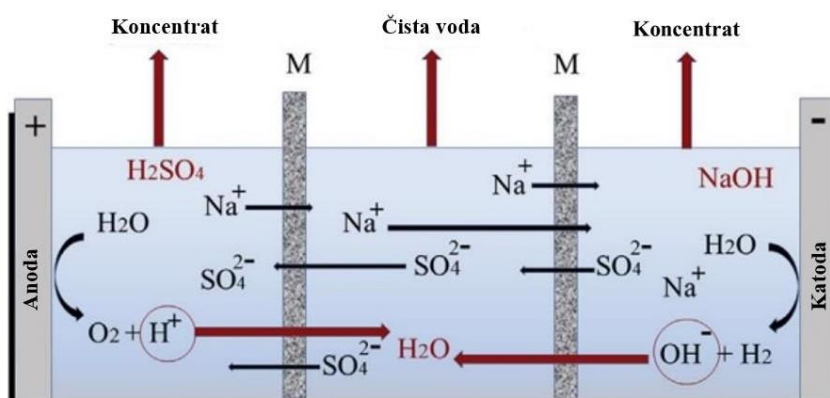
Najjednostavnija ED ćelija (elektrodijalizator, slika 2-4) sastoji se od anode i katode odvojene s dvije membrane, koje dijele volumen reaktora na tri odjeljka. Kod korištenja

neaktivne porozne membrane, povećanje kiselosti i lužnatosti u komorama u blizini elektroda uzrokuje migraciju viška  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  iona kroz membrane prema suprotno nabijenim elektrodama. Dok prolaze u srednju komoru  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  ioni se neutraliziraju stvarajući vodu. Proces prijenosa iona  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  u srednju komoru ometat će transport iona elektrolita uzrokujući tako gubitak korisne struje. U tom pogledu uporaba membrana za selektivnu ionsku izmjenu omogućuje povećanje trenutne učinkovitosti (CE) i smanjenje potrošnje energije (EC) za proces ED zbog transporta željenih iona s pozitivnim ili negativnim nabojem. Pri korištenju poroznih membrana, trenutna učinkovitost ED obično ne prelazi 20%. Suprotna uporaba membrana za ionsku izmjenu može osigurati 100%-tnu trenutnu učinkovitost. Trenutna učinkovitost procesa ED može se izračunati slično kao i kod drugih elektrokemijskih procesa na temelju Faradayeva zakona pomoću sljedeće jednadžbe:

$$CE = \frac{(C_0 - C_t)VF}{It} \quad (2-66)$$

gdje su  $C_0$  i  $C_t$  početna i konačna (nakon  $t$  vremena obrade) koncentracija elektrolita, a  $V$  je volumen pročišćene vode. Što je viši CE, to je učinkovitiji proces ED.

Kako bi se izbjeglo anodno otapanje metala i prijenos metalnih iona u srednji odjeljak kroz anodnu membranu, posebnu pozornost treba posvetiti odabiru anodnog materijala. Obično se anode izrađuju od Pt nanesenog na titan, olovni oksid ili grafit. Katode mogu biti izrađene od različitih metala, a često se koriste elektrode od nehrđajućeg čelika ili titana.



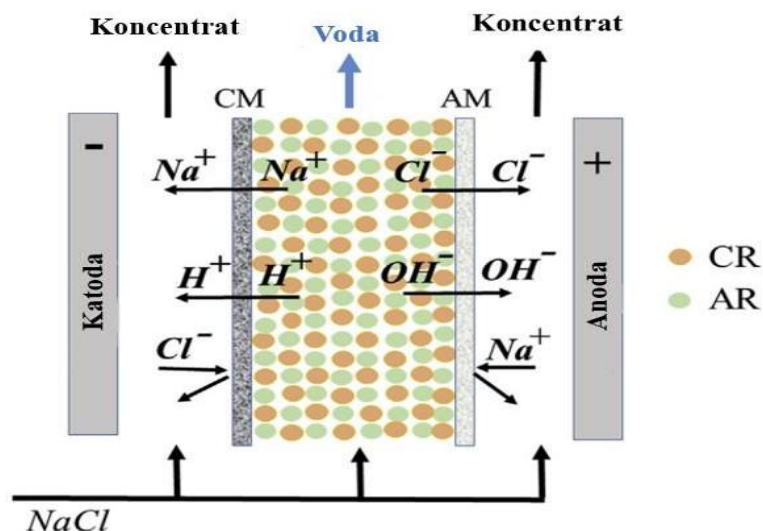
**Slika 2-4.** Shematski prikaz jednostavnog elektrodijalizatora s neaktivnim poroznim membranama (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

Učinkovitost elektrodijalize ovisi o parametrima kao što se vrsta i materijal membrana, udaljenost između membrana, primijenjena gustoća struje itd. Membrane moraju imati mali električni otpor, visoku selektivnost, umjereno bubrenje i dovoljnu mehaničku čvrstoću. Optimalni razmak između membrana je oko 1-2 mm. ED omogućava dobivanje vode veće kvalitete od kvalitete destilirane vode dobivene reverznom osmozom (Sillanpää i Shestakova, 2017.).

## **2.7. Elektrodeionizacija**

Elektrodeionizacija (EDI) je postupak električne obrade vode koji kombinira svojstva ionsko-izmjenjivačkih smola i ionsko-selektivnih (ionsko-izmjenjivačkih) membrana za deionizaciju vode (slika 2-5). Proces se provodi u "elektrodijalizatoru" kojeg čine odjeljci ispunjeni smolama za ionsku izmjenu, čime se osigurava sinergijski učinak elektrodijalize i procesa ionske izmjene za još učinkovitiju demineralizaciju vode. Smole za ionsku izmjenu ugrađene u odjeljke EDI jedinice poboljšavaju pokretljivost iona i osiguravaju dodatni električni put za ione zbog poboljšane električne vodljivosti, čime se povećava trenutna učinkovitost (CE) procesa. To omogućava dobivanje velikih količina vode visoke čvrstoće (do 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) bez značajnog utroška reagensa potrebnih za regeneraciju materijala za ionsku izmjenu. EDI nalazi primjenu u farmaceutskoj industriji, elektronici, energetici, automobilskoj industriji i drugim područjima ljudske djelatnosti. Učinkovitost metode ovisi uglavnom o početnoj koncentraciji onečišćivača u vodi, protoku permeata u sustavu, preliminarnim postupcima predobrade, radnom tlaku u sustavu (1,5-4 atm), te iznosu primijenjene gustoće struje ili razlike potencijala (Sillanpää i Shestakova, 2017.).





**Slika 2-5.** Princip rada jedinice za elektrodeionizaciju. AM, anionsko-izmjenjivačka membrana; AR, anionska smola; CM, kationska izmjenjivačka membrana; CR, kationska smola. (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

Mehanizam elektrodeionizacije može se podijeliti u tri faze:

- izmjena iona između ionsko-izmjenjivačke smole i otopine;
- prijenos iona kroz smolu pod djelovanjem električnog polja i
- elektrolitička regeneracija smole.

Jednostavna EDI jedinica sastoji se od tri odjeljka (slika 2-5) gdje je srednji odjeljak odvojen membranom za ionsku izmjenu. Slično postupku elektrodijalize, anionsko-izmjenjivačka membrana postavlja se sa strane anode, čime se formira odjeljak za anodni koncentrat, a kationsko-izmjenjivačka membrana se postavlja sa strane katode, čime se formira odjeljak za katodni koncentrat/permeat. Prostor formiran između dvije membrane je razrijeđeni odjeljak, gdje se odvija pročišćavanje vode. Ovisno o sastavu vode i željenoj kvaliteti vode, sva tri odjeljka ili samo srednji odjeljak ispunjeni su mješavinom kationskih i anionskih smola. Onečišćena voda može se dovoditi u sve odjeljke ili samo u srednji. U tom slučaju odjeljci u blizini elektroda su isprani slanom otopinom. Princip rada deionizacije vode može se zorno vidjeti na primjeru uklanjanja iona natrija i klora pomoću jednostavne EDI jedinice gdje je smolom napunjen samo razrijeđeni odjeljak (slika 2-5).

Onečišćena voda dovodi se u sve odjeljke, dva toka vode prolaze kroz odjeljke koncentrata, a jedan se dovodi u odjeljak za pročišćavanje. Mješovita smola za anionsku i kationsku izmjenu adsorbira otopljene ione u odjeljku za razrjeđivanje. Kada se između

elektroda primjeni razlika potencijala, omogućeno je kontinuirano kretanje iona kroz ionsko-izmjenjivačku smolu prema odgovarajućoj elektrodi. Anioni se kreću kroz anionsko-izmjenjivačku membranu prema anodi, a kationi prolaze kationsko-izmjenjivačku membranu i kreću se prema katodi. Kao rezultat toga, voda u srednjem odjeljku postaje čista, a ioni se koncentriraju u odjeljcima u blizini elektrode, stvarajući dva toka vode visokog saliniteta. Istovremeno s kretanjem iona u EDI jedinici pod djelovanjem istosmjerne struje, u odjeljku smole (na površini zrna smole) odvija se razlaganje vode na ione vodika i hidroksilne ione (Prato i Gallagher, 2010.). Nastali  $H^+$  kationi i  $OH^-$  anioni zbog svoje velike mobilnosti izmjenjuju se s adsorbiranim ionima, čime se omogućuje kontinuirana regeneracija smole. Vodikovi i hidroksilni ioni, koji nisu ušli u reakciju izmjene sa smolom, transportiraju se u tok koncentrata zajedno s otopljenim solima i spajaju se u molekule vode. Proces regeneracije smole može se intenzivirati ili intenziviranjem hidrolize molekula vode ili povećanjem vodljivosti u odjeljcima koncentrata. Brzina hidrolize vode kontrolirana je svojstvima smole i membrane za ionsku izmjenu kao i debljinom sloja smole. Vodljivost otopine u odjeljcima koncentrata postiže se punjenjem odjeljaka smolom ili doziranjem otopine jakog elektrolita u njih. Budući da se smola kontinuirano regenerira kada se primjeni električna struja, EDI proces može se provoditi u neprekidnom načinu rada. Proces koji se izvodi na takav način naziva se kontinuirana elektrodeionizacija ili CEDI.

## 2.8. Elektro-Fentonova metoda

Elektro-Fenton (EF) proces je napredni oksidacijski proces koji može mineralizirati organske onečišćivače kao što su lijekovi, pesticidi, boje, fenoli i fenolni spojevi putem reakcija koje uključuju postojanje slobodnih radikala. Smatra se da hidroksilni radikali najviše pridonose razgradnji spojeva zbog svog visokog standardnog redukcijskog potencijala ( $E^0_{OH/H_2O} = 2,8 V$ ). EF proces je modifikacija konvencionalne Fentonove reakcije (sinergijsko djelovanje  $H_2O_2$  i željeza kao katalizatora) pomoću in situ elektrogneracije Fentonovog reagensa. Vodikov peroksid može nastati na katodi propuštanjem plinovitog kisika kroz kiselu otopinu nakon čega slijedi njegova redukcija u  $H_2O_2$  (65) (Brillas i dr., 2009.). Elektrokemijsko stvaranje Fe(II) iona događa se reakcijom anodnog otapanja materijala (68) ili katodne redukcije Fe(III) iona. Općenito postoje četiri kombinacije kako se Fentonova reakcija može izvesti elektrokemijski (Pignatello i dr., 2006). To su:

### 1. Konvencionalni EF proces

Postupak podrazumijeva katodno in situ stvaranje  $H_2O_2$  uz dodatak  $Fe(II)$  iona. Ovaj postupak se smatra uobičajenim EF procesom, u kojem se anodni i katodni procesi mogu opisati sljedećim reakcijama:

Anoda:



Katoda:



### 2. Katodno in situ stvaranje $Fe^{2+}$ i vanjski dodatak $H_2O_2$

Proces je opisan na sljedeći način:

Anoda:



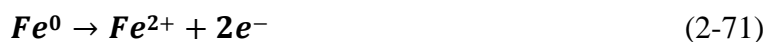
Katoda:



### 3. Proces elektrokemijske peroksidacije

U procesu se odvija anodno in situ generiranje  $Fe^{2+}$  i dodavanje  $H_2O_2$ :

Anoda:



Katoda:



### 4. Proces preoksikoagulacije

Odvija se anodno elektrogeneriranje  $Fe^{2+}$  i katodno stvaranje  $H_2O_2$ :

Anoda:



Katoda:



Redukcija katodnog stvaranja  $H_2O_2$  u kiselim uvjetima može biti kompetitivna reakciji redukcije kisika u vodi što prikazuje polureakcija:



Elektrogenerirani vodikov peroksid može podlijeći daljnjoj redukciji na površini katode ili se raspasti na plinoviti kisik i vodu:



U neodijeljenim ćelijama,  $H_2O_2$  se može potrošiti sporednim anodnim reakcijama kao što su:



a, Fe(II) se može oksidirati u Fe(III):



Djelotvornost primijenjene struje, CE, kod elektrogeneriranja  $H_2O_2$  može se izračunati na sljedeći način:

$$CE = \frac{z \cdot F \cdot C_{H_2O_2} \cdot V}{M_{H_2O_2} \cdot q} \quad (2-81)$$

gdje su:  $C_{H_2O_2}$  koncentracija akumuliranog  $H_2O_2$ ;  $V$  je volumen tretirane otopine;  $M$  je molarna masa  $H_2O_2$ ;  $q$  je naboj;  $z$  je broj izmijenjenih elektrona, a  $F$  je Faradayeva konstanta.

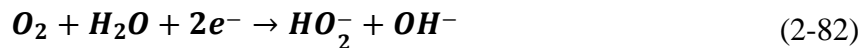
Elektro-Fenton proces ima brojne prednosti u odnosu na konvencionalnu Fenton reakciju.

To su:

- in situ stvaranje reakcijskih reagensa eliminira potrebu za skladištenjem i doziranjem kemikalije;
- anodno otapanje željezne elektrode moguće je provesti pri neutralnom pH; međutim i dalje preostaje problem prekomjernog stvaranja mulja željezovog hidroksida;
- jednostavnost implementacije i automatizacije;
- kontinuirana katodna regeneracija  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$ ;
- veće stope mineralizacije organskih spojeva u usporedbi s konvencionalnim Fentonovim reakcijskim procesima zbog dodatne elektrokatalitičke generacije OH radikala na anodi.

Među nedostacima EF procesa mogu se istaknuti:

- Korozivno kiseli medij što zahtjeva elektrode otporne na koroziju. Kiseli medij je poželjan uvjet za elektrogeneraciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  jer se u alkalnim medijima redukcija  $\text{O}_2$  odvija kroz sljedeće reakcije:

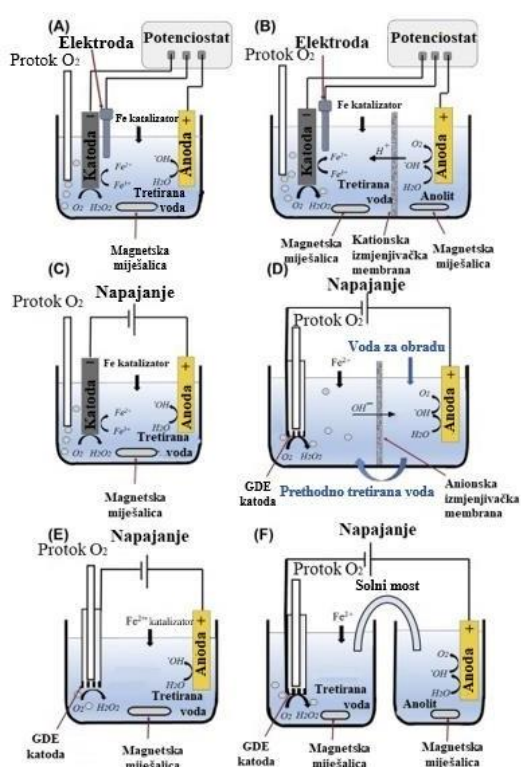


- Stvaranje mulja željezovog(III) oksid-hidroksida. U tom smislu, opciju in situ redukcije Fe(III) u Fe(II) bi bila najbolja opcija da se izbjegne prekomjerna proizvodnja mulja. Međutim, brzine reakcija su prihvatljive ako je pH vrijednost ispod 2,5. Drugi način smanjenja stvaranja mulja je korištenje čvrstog željeznog katalizatora u obliku sita, čestica i željeznih oksida, koji se mogu lako ukloniti iz tretirane otopine.
- Relativno niske stope elektrokemijskog stvaranja  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ali to se može riješiti primjenom porozne plinske elektrode.
- Velika kiselost tretirane vode, koju treba neutralizirati što zahtjeva korištenje dodatnih kemikalija.

Učinkovitost EF procesa ovisi o mnogim parametrima kao što su pH i temperatura, otopina elektrolita, konfiguracija elektrokemijske ćelije, vrsta materijala elektrode,

vrijednost primijenjenog potencijala ili struje, koncentracija željeznog katalizatora, količina elektrogeneriranog vodikovog peroksida, vrsta željeznog katalizatora, brzina miješanja, koncentracija organskih zagađivača i stupanj zasićenja otopine elektrolita kisikom,  $O_2$ . kako bi se zadržao visok stupanj zasićenosti otopine kisikom, kroz otopine se kontinuirano propušta čisti  $O_2$  ili zrak. Što je veći protok plina kao i miješanje otopine, to je veći stupanj homogenizacije, odnosno razvijanje veće količine  $H_2O_2$ , razgradnja organskih spojeva i učinkovitost EF procesa. Temperatura otopine elektrolita u rasponu od 35 do 40 °C smatra se optimalnom temperaturom za EF proces.

Na slici 2-6 dan je shematski prikaz elektrokemijskih ćelija za provođenje opisanog Electro-Fentonovog procesa (Sillanpää i Shestakova, 2017.).



**Slika 2-6.** Shematski prikaz podijeljenih i nepodijeljenih elektrokemijskih ćelija postavljenih za provođenje Electro-Fentonovog procesa, gdje su:

GDE – plinska difuzijska elektroda,

(A) – nepodijeljeni sustav s tri elektrode,

(B) – podijeljen s troelektrodnim sustavom s kationskom izmjenjivačkom membranom,

(C) – nepodijeljeni sustav s dvije elektrode,

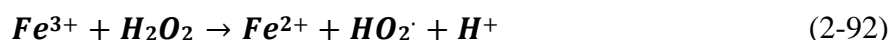
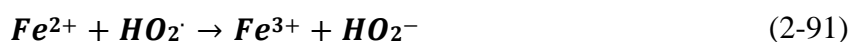
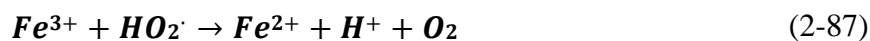
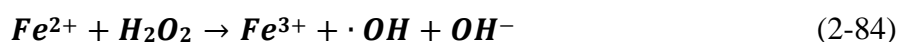
(D) – podijeljen s dvoelektrodnim sustavom s anionskom izmjenjivačkom membranom s GDE katodom,

(E) – nepodijeljeni dvoelektrodni sustav s GDE katodom i

(F) – podijeljen solnim mostom dvoelektrodni sustav s GDE katodom. (Sillanpää i Shestakova, 2017.)

### Fentonova reakcija

Fentonova reakcija dobila je ime po Henryju Johnu Horstmanu Fentonu koji je otkrio specifičan prijenos elektrona u nekim metalima. Prva studija koju je proveo Fenton bila je posvećena razgradnji vinske kiseline pomoću  $H_2O_2$  u prisutnosti Fe(II) 1876. godine (Fenton, 1894.). Konvencionalni Fentonov proces koristi se za oksidaciju onečišćujućih tvari u vodi i temelji se na korištenju Fentonovog reagensa (mješavina vodikovog peroksida koji djeluje kao oksidans i soli Fe(II) koja djeluje kao katalizator). Tijekom interakcije, Fe(II) se oksidira u Fe(III) stvarajući hidroksilne radikale, koji dalje reagiraju s organskim spojevima i razgrađuju ih ili reagiraju s Fe(III) i  $H_2O_2$  stvarajući međuprodukte (Pignatello i dr., 2006):



Optimalni uvjeti za gore prikazane transformacije su kiseli mediji s pH od 2,8 do 4,0 i  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] \sim 0,5/25$ . Kada je  $[Fe^{2+}] > [H_2O_2]$ , Fentonov mehanizam uključuje samo oksidaciju Fe(II) u Fe(III) prema reakcijama (2-84 i 2-85). Kada je  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  u rasponu između 200 i 104 tada se razgradnja  $H_2O_2$  odvija uglavnom prema reakcijama (2-84 i 2-86.-

2-88.) uz oslobađanje molekularnog kisika i istovremeno brzo nakupljanje  $\text{Fe}^{3+}$  u otopini (Fenton, 1876.).

## **2.9. Fotoelektrokataliza**

Fotoelektrokataliza (PEC) je ubrzanje kemijske reakcije uzrokovano zajedničkim djelovanjem katalizatora aktiviranog svjetlosnim zračenjem i električnim poljem. Fotoelektrokemijske reakcije odvijaju se na sučelju dviju vodljivih faza s različitim karakterom vodljivosti, kao što su elektronska i ionska vodljivost. PEC u obradi vode koristi se za učinkovitu oksidaciju organskih spojeva, redukciju anorganskih iona i dezinfekciju (Dominguez-Espínola i dr., 2009., Paschoal i dr., 2009., Brugnera i dr., 2010.). Tijekom PEC-a, pozitivan potencijal primjenjuje se na fotokatalitičku elektrodu, čime se stvaraju parovi elektron-šupljina i kreću se u suprotnim smjerovima. To sprječava visoki stupanj rekombinacije parova elektron-šupljina i niski stupanj iskorištavanja svjetlosti što je karakteristično za sam fotokatalitički proces (Meng i dr., 2015.). Kao rezultat, mogu se postići i visoke stope mineralizacije organskih spojeva. Štoviše, PEC eliminira korak odvajanja fotokatalizatora iz tretirane otopine koji se koristi u fotokatalizi. U PEC-u, čestice fotokatalizatora su pričvršćene na vidljivi čvrsti supstrat, tako da nema potrebe za odvajanjem katalizatora iz otopine. Fotokatalitičke elektrode se mogu jednostavno izvući iz otopine ili se otopina može ispumpati iz reaktora.

## **2.10. Sonoelektrokataliza**

Jedan od glavnih nedostataka elektrokemijske metode je polarizacija i pasivizacija elektroda zbog slabog prijenosa mase. Polarizacija također može biti uzrokovana nakupljanjem plina u blizini površine elektrode i kao rezultat iscrpljivanja zagađivača u graničnom sloju elektrode (Lee i dr., 2016.). Pasivizacija može biti uzrokovana taloženjem produkata reakcije na površini elektroda, što rezultira smanjenjem učinkovitosti procesa.

Ultrazvučna (UZ) tehnologija je neselektivna; stoga je prikladna za primjenu u obradi industrijskih otpadnih voda. Ne zahtjeva dodavanje kemikalija u proces obrade i može se lako automatizirati. Međutim, sam ultrazvuk često ne može postići potpunu mineralizaciju organskih zagađivača i ima niske stope razgradnje. Kako bi se osigurali sinergijski učinci i bolja učinkovitost razgradnje organskih zagađivača, UZ se kombinira s drugim metodama obrade kao što su Fentonovi procesi, ozonizacija, dodavanje oksida, kataliza, fotoliza i



elektrokemijske metode. Ultrazvuk u kombinaciji s postupkom elektrokemijske razgradnje (sonoelektrokemija ili SEC), eliminira onečišćenje elektrode zbog kontinuiranog učinka mehaničkog čišćenja stvaranjem i kolapsom mjehurića (kavitacije) u blizini površine elektrode. Štoviše, UZ može smanjiti polarizaciju povećanjem prijenosa mase elektroaktivnih vrsta u blizini površine elektrode i može aktivirati katalitička svojstva površine elektroda. Proces je lako automatizirati. SEC razgradnja organskih zagađivača je metoda u razvoju. Osim aktivnim radikalima, može osigurati potpunu oksidaciju onečišćujućih tvari formiranim oksidativnih vrsta i toplinskom razgradnjom.

### 3. ZAKLJUČAK

Razvoj i primjena elektrokemijskih metoda progresivni je trend u tehnologiji pročišćavanja voda. Elektrokemijsko čišćenje učinkovita je alternativa konvencionalnim mehaničkim, biološko-kemijskim i fizikalno-kemijskim metodama obrade vode, koje često rezultiraju nedovoljnim stupnjem razgradnje onečišćujućih tvari ili se ne mogu koristiti zbog nedostatka radnog prostora, složenosti isporuke i upotrebe kemikalija ili iz drugih razloga. Ove metode omogućuju poboljšanje svojstava vode pročišćene fizikalno-kemijskim metodama, koncentriranje i ekstrakciju vrijednih kemijskih produkata i metala iz vode, mineralizaciju organskih onečišćivača i biološku sigurnost kroz dezinfekciju. Elektrokemijske metode su ekološki prihvatljive, budući da ne dolazi do sekundarnog onečišćenja vode anionskim i kationskim ostacima, koji su tipični za tehnologije kemijske obrade vode.

Do danas je postignut značajan napredak u razvoju anodnih i katodnih materijala, kao i dizajnu reaktora za elektrokemijsku obradu vode i omogućuju pročišćavanje vode s visokom učinkovitošću.

Elektrokemijska obrada vode može se kombinirati u jednom reaktoru s drugim metodama pročišćavanja vode, kao što su filtracija, sedimentacija, flotacija, kada nije moguće postići željeni stupanj uklanjanja onečišćivača iz vode ili zbog očuvanja radnog prostora. Također, elektrokemijske metode poželjno je kombinirati s drugim fizikalno-kemijskim metodama, u zatvorenim, skućenim uvjetima (kakvi su sustavi vodoopskrbe), budući da ih karakteriziraju povoljne maseno-volumenske karakteristike i kompaktnost opreme. Osim toga, elektrokemijske metode lako je automatizirati zbog čega je potrebna minimalna kontrola operatera.

Unatoč velikom prodoru u području elektrokemijske obrade vode, stalni razvoj novih metoda pročišćavanja postavlja pred istraživače i inženjere nove izazove u smislu razvoja novih elektrodnih materijala, konstruktivnog rješenja reaktora i njihovog proračuna, kvantitativnog određivanja kinetičkih parametara procesa kod pročišćavanja i drugih parametara koji doprinose unaprijeđenu elektrokemijskih metoda u obradi voda.

#### 4. POPIS LITERATURE

- AQUINO NETO, S., DE ANDRAD, A. 2009. *Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect*. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2039-2045.
- ARNTZEN, R. 2001. *Gravity Separator Revamping*. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology.
- BAČANI, A., 2006. *Hidrogeologija I*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, RGNf
- BRILLAS, E., SIRES, I., OTURAN, M. 2009. *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*. *Chemical Reviews*, 109, 6570-6631.
- BRUGNERA, M., RAJESHWAR, K., CARDOSO, J., BOLDIN ZANONI, M. 2010. *Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubular array electrodes*. *Chemosphere*, 78(5), 569-575.
- CELEBI, M., OTURAN, N., ZAZOU, H., HAMDANI, M., OTURAN, M. 2015. *Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology*. *Separation and Purification Technology*, 156(3), 996-1002.
- DEBORDE, M., VON GUNTEN, U. 2008. *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - kinetics and mechanisms: a critical review*. *Water Research*, 42, 13-51.
- DOMINGUEZ-ESPIÑDOLA, R., VARIA, J., ALVAREZ-GALLEGOS, A., ORTIZ-HERNANDEZ, M., PENACAMACHO, J., SILVA-MARTÍNEZ, S. 2017. *Photoelectrocatalytic inactivation of faecal coliform bacteria in urban wastewater using nanoparticulated films of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Ag*. *Environmental Technology*, 38(5), 606-614.
- FENTON, H. 1876. *On a new reaction of tartaric acid*. *Chemical News*, 33, 190.
- FENTON, H. 1894. *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. *Journal of the Chemical Society*, 65, 899-910.
- FENG, J., SUN, Y., ZHENG, Z., ZHANG, J., LI, S., TIAN, Y. 2007. *Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation*. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1409-1415.
- FIGUEIREDO, M. 2012. *Electrocatalytic Reduction of Nitrogen Containing Compounds on Platinum Surface*. Alicante: University of Alicante.
- GUI, J. 1996. *Method for Destruction of Chlorinated Hydrocarbons*. USA Patent US5569809A.

- JUTTNER, K., GALLA, U., SCHMIEDER, H. 2000. *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2575-2594.
- KABDASLI, I., ARSLAN-ALATON, I., ÖLMEZ-HANCI, T., TÜNAY, O. 2012. *Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review*. *Environmental Technology Reviews*, 1(1), 2-45.
- KOLESNIKOV, V., KUDRYAVTSEV, V. 1995. *Theoretical & applied aspects of using electroflotation method for wastewater treatment in the surface finishing industry*. Baltimore: Proceedings of the Aesf Annual Technical Conference.
- KRAFT, A. 2008. *Electrochemical water disinfection: a short review*. *Platinum Metals Review*, 52(3), 177-185.
- LEE, B., PARK, H.-Y., CHOI, I., CHO, M., KIM, H., YOO, S.J., HENKENSMEIER, D., KIM, J., NAM, S., PARK, S., LEE, K., JANG, J.H. 2016. *Polarization characteristics of a low catalyst loading PEM water electrolyzer operating at elevated temperature*. *Journal of Power Sources*, 309, 127-134.
- MARCH, J., GUAL, M. 2009. *Studies on chlorination of greywater*. *Desalination*, 249, 317-322.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C., FERRO, S. 2006. *Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes*. *Chemical Society Reviews*, 35, 1324-1340.
- MENG, X., ZHANG, Z., LI, Z. 2015. *Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 83-101.
- MOHAMMADI, K., MALAYERI, M. 2016. *Curved electrodialysis membranes: an innovative approach to enhance ion separation in EDMEM stacks*. *Desalination Water Treatment*, 57(29), 13367-13376.
- MURPHY, O.J., HITCHENS, G., KABA, L., VEROSTKO, C. 1992. *Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment*. *Water Research*, 26(4), 443-451.
- NORDIN, N., AMIR, F., RIYANTO, OTHMAN, M. 2013. *Textile industries wastewater treatment by electrochemical oxidation technique using metal plate*. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 11403-11415.

PASCHOAL, F., PEPPING, G., BOLDIN ZANONI, M., ANDERSON, M. 2009. *Photoelectrocatalytic removal of bromate using Ti/TiO<sub>2</sub> coated as a photocathode*. Environmental Science & Technology, 43, 7496-7502.

PIGNATELLO, J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. 2006. *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 1-84.

PRATO, T., GALLAGHER, C. 2010. *Using EDI to meet the needs of pure water production*. GE Power Water. Water Process Technol. TP1078EN.doc, 1-5.

SAÑCHEZ, A., LLANOS, J., SAÍEZ, S., CANIZARES, P., RODRIGO, M. 2013. *On the applications of peroxodiphosphate produced by BDD-electrolyses*. Chemical Engineering Journal, 233, 8-13.

### Web izvori:

1. KOLMETZ, K., SIDNEY D., SOM A., A.M., PHAIK SIM C., MUSTAFFA M., 2008. *Benchmarking Waste Water Treatment Systems*. URL: <http://www.klmtechgroup.com/%20PDF/Articles/articles/WWT-Paper-Expanded.pdf>. (20.6.2023)
2. SILLANPÄÄ, M., SHESTAKOVA, M. 2017. *Electrochemical Methods for Water Treatment: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*. Butterworth–Heinemann. URL: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128114629/electrochemical-water-treatment-methods>. (15.6.2023)
3. U.S. Department of the Interior. 2016. *The World's water*. U.S. Geolo. Surv. URL: <https://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>. (20.6.2023.)
4. VALERO, D., GARCÍA-GARCÍA, V., EXPOSITO, E., ALDAZ, A., MONTIEL, V. 2014. *Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: direct connection to a PV generator*. Separation and Purification Technology, 123, 15-22. URL: <https://tinyurl.com/ytm1949t> (20.6.2023.)
5. WorldEcon.Forum. 2008. *Managing our future water needs for agriculture, industry, human health and the environment. Discussion document for the world economic forum annual meeting*. URL: [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_ManagingFutureWater%20Needs\\_Discussion\\_Document\\_2008.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_ManagingFutureWater%20Needs_Discussion_Document_2008.pdf). (20.6.2023.)

**Izvori slika:**

1. SILLANPÄÄ, M., SHESTAKOVA, M. 2017. *Electrochemical Methods for Water Treatment: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*. Butterworth–Heinemann. URL: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128114629/electrochemical-water-treatment-methods> . (20.6.2023.)
2. URUMOVIĆ, K., 2003. Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet.