

OBRADA OTPADNE VODE IZ PROIZVODNJE STRELJIVA KOMBINIRANIM PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE I ADSORPCIJE

DRAŽEN VOUK¹, KATARINA LICHT¹, MAJA BEŠLIĆ¹, ANTONELA MITROVIĆ¹, LUKA ZELIĆ¹, DOMAGOJ NAKIĆ¹, HANA POSAVČIĆ¹, IVAN HALKIJEVIĆ¹

¹ Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska

Sažetak

Otpadne vode iz proizvodnje streljiva složenog su sastava (metali, sulfati/nitrati, organsko opterećenje) te zbog niske pH-vrijednosti i visoke kemijske potrošnje kisika, zahtijevaju naprednu obradu. U radu je ispitana kombinacija elektrokoagulacije (EK) i adsorpcije na biougljenu (3 g/L) na realnoj otpadnoj vodi (3 L), pri različitom redosljedu procesa (ads→EK, EK→ads, simultano) te različitim uvjetima procesa (početna pH-vrijednost, vrijeme i jakost struje). U cilju procjene učinkovitosti procesa, praćeni su fiziklano-kemijski parametri te koncentracije sulfata, bakra i cinka. Kombinacija EK i adsorpcije pokazala se učinkovitim metodom za uklanjanje metala, uz gotovo potpuno uklanjanje bakra i cinka (95–100 %), pri čemu je postupak EK imao ključnu ulogu. Učinkovitost uklanjanja organske tvari kretala se u rasponu od 2 do 63 %, pri čemu su najbolji rezultati postignuti u sekvencijalnom postupku, osobito u konfiguraciji EK→ads, dok je simultana primjena često pokazivala slabiju učinkovitost. Sulfati su se pokazali najtežima za uklanjanje (učinkovitosti uglavnom manje od 20 %), uz bolju učinkovitost pri nižoj pH-vrijednosti. Zaključno, EK u kombinaciji s adsorpcijom na biougljenu ima visok potencijal za obradu ovakvih industrijskih voda, posebno za uklanjanje metala, dok je za uklanjanje organske tvari i sulfata potrebna dodatna optimizacija procesa.

Ključne riječi

Elektrokoagulacija, adsorpcija, biougljen, teški metali, sulfati

1 Uvod

Otpadne vode koje nastaju u proizvodnji streljiva često su izrazito kompleksnog sastava (Bhanot i sur., 2020). Obično sadrže teške metale (olovo, bakar, cink), sulfate, nitrane, organske spojeve poput nitroaromata i pogonskih goriva, kao i razne druge onečišćujuće tvari koje potječu iz procesa čišćenja, galvanizacije i odmaščivanja (Anotai i sur., 2017). Takve vode obično imaju nisku pH i visoku KPK vrijednost te je učinkovita obrada neophodna. Odnosno, potrebno je primijeniti učinkovite, ali i ekonomski prihvatljive tehnologije obrade, koje se mogu prilagoditi specifičnom sastavu tih otpadnih voda. Klasične metode obrade često nisu dovoljne zbog složenosti onečišćenja, pa se sve više istražuju elektrokemijski procesi (Doppalapudi, Sorial i Maloney, 2002). Elektrokemijski procesi pokazuju velik potencijal jer istovremeno omogućuju razgradnju organskih spojeva, uklanjanje teških metala i ostataka eksploziva, kao i njihov oporavak (Syam Babu i sur., 2020). Jedan od najčešće primjenjivanih elektrokemijskih postupaka je elektrokoagulacija (EK). U ovom se procesu koriste električna energija i metalne elektrode (najčešće željezne, aluminijske ili čelične) za uklanjanje raznih onečišćenja poput metala, ulja, suspendiranih i organskih tvari (Simon i sur., 2018). Na anodi se otapaju metalni ioni i oslobađa kisik, dok se na katodi stvara vodik i hidroksidni ioni (OH⁻), pri čemu može doći i do redukcije teških metala (Hakizimana i sur., 2017). Ioni željeza ili aluminijski reagiraju s OH⁻ i tvore metalne hidrokside koji služe kao koagulanti. Oni neutraliziraju čestice u vodi te potiču stvaranje flokula, koji dalje

vežu onečišćenja. Nastale flokule mogu se ukloniti taloženjem ili flotacijom pomoću mjehurića plina koji se generiraju uslijed elektrolize vode (Sillanpaa, 2020). Prednosti elektrokoagulacije su jednostavna i kompaktna oprema, mogućnost istovremenog uklanjanja različitih onečišćenja, manja količina mulja i izostanak dodatnih kemikalija. Nedostatci su uglavnom vezani uz potrošnju energije i pasivaciju elektroda (Garcia-Segura i sur., 2017).

Adsorpcija je veoma poznata, često korištena i učinkovita metoda za uklanjanje onečišćujućih tvari, ali ima određena ograničenja poput zasićenja adsorbensa, visokih troškova i dugog trajanja. Upotreba povoljnih adsorbensa često ne postiže zadovoljavajuće učinkovitosti uklanjanja onečišćenja iz voda. Kombiniranjem s EK poboljšava se učinkovitost, smanjuju troškovi i postiže bolje uklanjanje onečišćujućih tvari (Graća i Rodrigues, 2022; Twizerimana i Wu, 2024). Takav hibridni sustav naglašava i kombinira prednosti pojedinačnih procesa. EK smanjuje opterećenje vode i koncentraciju suspendiranih tvari, čime se usporava pojava zasićenja adsorbensa te se tako produžava njegov životni vijek (Qu i sur., 2022). Istovremeno, primjena adsorpcije kao naknadnog koraka rezultira smanjenjem potrošnje energije smanjujući zahtjeve za uklanjanjem u EK dijelu integriranog procesa, čime se smanjuje potrebni napon/struja za provođenje postupka. Ovakva je integracija u skladu s principima intenzifikacije procesa jer korištenje jedne kompaktne jedinice smanjuje potreban prostor i poboljšava mobilnost, čime se povećava svestranost sustava (Graća i Rodrigues, 2022). Integracija također smanjuje potrošnju energije, a time i operativne troškove. Osim toga, mogućnost korištenja jeftinih materijala za adsorpciju u kombiniranom sustavu smanjuje investicijske troškove povezane s njegovom implementacijom (Graća i Rodrigues, 2022).

U ovom radu istražena je mogućnost obrade otpadnih voda iz tvornice streljiva primjenom kombinacije EK i adsorpcije na biougljenu. Cilj istraživanja bio je utvrditi kako redoslijed primjene ovih tehnologija (adsorpcija prije EK (Ads→EK), EK prije adsorpcije (EK→Ads), simultana primjena (EK+Ads)), početna pH vrijednost te radni uvjeti EK procesa (vrijeme obrade i jakost struje) utječu na učinkovitost uklanjanja organskog onečišćenja (KPK), teških metala bakra (Cu) i cinka (Zn) te sulfata.

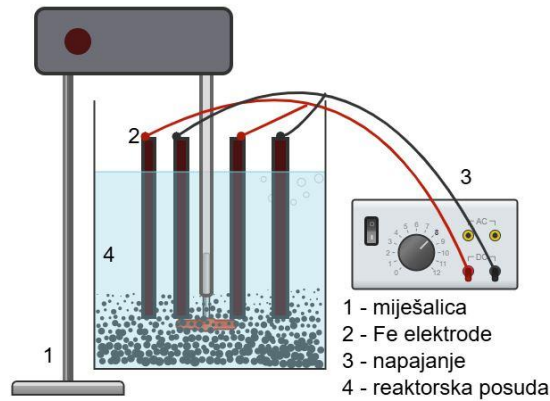
2 Metode

Eksperimenti su provedeni s ciljem ispitivanja učinkovitosti EK, adsorpcije na biougljenu te njihove kombinacije u uklanjanju onečišćenja iz otpadne vode iz tvornice streljiva. Plan eksperimenata izrađen je pomoću softvera Design Expert, primjenom D-optimalnog dizajna, čime je omogućeno ispitivanje utjecaja odabranih faktora i njihovih međusobnih interakcija. U istraživanju su varirani sljedeći parametri: trajanje procesa EK, početna pH vrijednost i jakost električne struje, svaki na tri razine, dok je redoslijed primjene metoda (EK prije adsorpcije ili obrnuto te simultani proces) uključen kao kategorički faktor (tablica 1). Parametar na temelju kojeg se provodila optimizacija je postotak uklanjanja pojedinih onečišćenja. Eksperimentalni plan prikazan je u tablici 3. Svi rezultati su analizirani pomoću softvera Design Expert, koji je omogućio procjenu pojedinačnih utjecaja varijabli, kao i njihovih međusobnih interakcija. Učinkovitost procesa ocjenjivana je na temelju postotka uklanjanja onečišćenja u različitim kombinacijama ispitivanih metoda i eksperimentalnih uvjeta.

Tablica 1. Odabrani faktori i razine eksperimentalnog dizajna

Oznaka	Parametar	jedinica	Tip faktora	Minimum	Srednja razina	Maksimum
A (t)	Vrijeme EK obrade	min	numerički	10	20	30
B (I)	Jakost el. energije	A	numerički	5	10	15
C (pH)	pH-vrijednost		numerički	2	6	10
D	Metoda obrade		kategorički	Ads→EK	EK→Ads	EK+Ads

Za svako pojedino ispitivanje korišteno je 3 L stvarne otpadne vode iz postrojenja, koja je ulivena u reaktor od pleksiglasa. U reaktoru su bile uronjene 4 željezne, perforirane, pločaste elektrode, postavljene na međusobnoj udaljenosti od 1 cm. Elektrode su bile spojene na laboratorijsko napajanje MC Power LBN-1990 (0-60 A, 900 W), čime se regulirala jakost struje u skladu s eksperimentalnim planom. Shematski prikaz aparature se nalazi na slici 1. Tijekom procesa otopina se kontinuirano miješala radi održavanja homogenosti. Početna pH vrijednost otopine podešavana je dodatkom NaOH ili HCl sukladno eksperimentalnom planu, nakon čega su izmjereni osnovni parametri poput pH, vodljivosti, ukupnih otopljenih tvari i temperature pomoću multimetra HI 9829 (Hanna Instruments). Prosječne vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara tretirane vode, ovisno o inicijalnom pH, nalaze se u tablici 2.



Slika 1. Shematski prikaz korištene aparature

Tablica 2. Fizikalno-kemijski parametri otpadne vode

Parametar	pH 2	pH 6	pH 10
TDS [mg/L]	3593,5	1665,3	1831,5
k [μ S/cm]	7184	3330,7	3662,5
KPK [mg O ₂ /L]	2158	1718	1663
Sulfati [mg/L]	2075	1796,3	2015
Cu [mg/L]	71,9	28,7	33,6
Zn [mg/L]	102	43,3	12,6

Kao adsorbens je korišten biougljen dobiven uplinavanjem mulja s UPOV-a. Korištena je doza od 3 g/L (suha tvar), odnosno ukupno 9 g. Kada je adsorpcija prethodila EK, proces je proveden tijekom jednog sata uz stalno miješanje. Po završetku adsorpcije otopina je filtrirana kroz filter papir kako bi se uklonio biougljen te je vraćena u prethodno isprani reaktor na daljnju EK obradu. Isto tako, ukoliko je prvo primijenjena EK, nakon završetka EK obrade voda je profiltrirana kako bi se uklonio mulj te vraćena u reaktor na sat vremena adsorpcije. U slučaju simultanog procesa, adsorbens je dodan u reaktor na samom početku, a EK je provedena prema uvjetima definiranim eksperimentalnim planom. Po završetku predviđenog vremena EK, napajanje je isključeno, dok je otopina ostavljena u kontaktu s biougljenom do isteka ukupnog vremena obrade od 1 h. Na taj je način osigurano da ukupno trajanje procesa adsorpcije uvijek iznosi jedan sat, neovisno o duljini trajanja EK dijela postupka.

Početni uzorci, kao i uzorci nakon svakog koraka kombiniranog procesa su uzeti špricom i filtrirani kroz 0,45 μ m PES filter. Analitičke metode korištene u ovom istraživanju obuhvaćale su određivanje KPK fotometrom NANOCOLOR 500D (Macherey Nagel) uz uporabu reagensa NANOCOLOR CSB 1500 u rasponu od 100 do 1500 mg/L O₂, pri čemu je digestija provedena u termobloku NANOCOLOR VARIO compact. Koncentracija sulfata određivana je spektrofotometrijski na uređaju Cary 60 UV-Vis, metodom taloženja barijevim kloridom uz uporabu gotovih reagensa. Za određivanje koncentracija metala Cu i Zn korišten je optički emisijski spektrometar s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES, Agilent 5900).

3 Rezultati

Fizikalno-kemijski parametri, poput električne vodljivosti i ukupnih otopljenih tvari (TDS), pokazali su jasnu ovisnost o procesnim uvjetima, a posebice o početnoj pH vrijednosti. Najveće smanjenje vodljivosti i TDS-a zabilježeno je u pokusima s niskim početnim pH (2), primjerice u pokusima 2, 3, 4 i 7, gdje su smanjenja iznosila 65 - 69 %. Ovi rezultati upućuju na to da kiseli uvjeti pogoduju uklanjanju iona iz vode, pri čemu dolazi do intenzivnijeg taloženja i vezanja aniona na formirane flokule. Nasuprot tome, pri višim početnim pH vrijednostima (10) promjene vodljivosti i TDS-a bile su znatno manje ili zanemarive. Sličan trend potvrđen je i u pokusima pri neutralnom pH (oko 6), gdje su najveća zabilježena smanjenja vodljivosti i TDS-a iznosila 34 – 41 %. Uzrok tome je, što se dodatkom lužine prije početka obrade vode kojoj je stvarna početna pH vrijednost oko 2, unose dodatni ioni koji mogu utjecati na ravnotežu u otopini te uzrokovati povećanje vodljivosti i TDS-a ili primjerice taloženje nekih spojeva i metala. Općenito, smanjenje električne vodljivosti i TDS-a poželjno je jer ukazuje na smanjenje ukupnog broja iona i time na učinkovitost uklanjanja onečišćenja. Međutim, treba naglasiti da u pojedinim slučajevima može doći i do privremenog povećanja vrijednosti zbog otpuštanja iona s elektroda, što dodatno potvrđuje kompleksnu dinamiku ovih parametara tijekom EK obrade. Rezultati eksperimentalnog istraživanja pokazuju da kombinirani proces EK i adsorpcije daje različite učinke za različite tipove onečišćenja, ovisno o redoslijedu primjene i uvjetima obrade. Ukupne učinkovitosti uklanjanja organskog onečišćenja i teških metala kombiniranim postupkom, prikazane su u tablici 3.

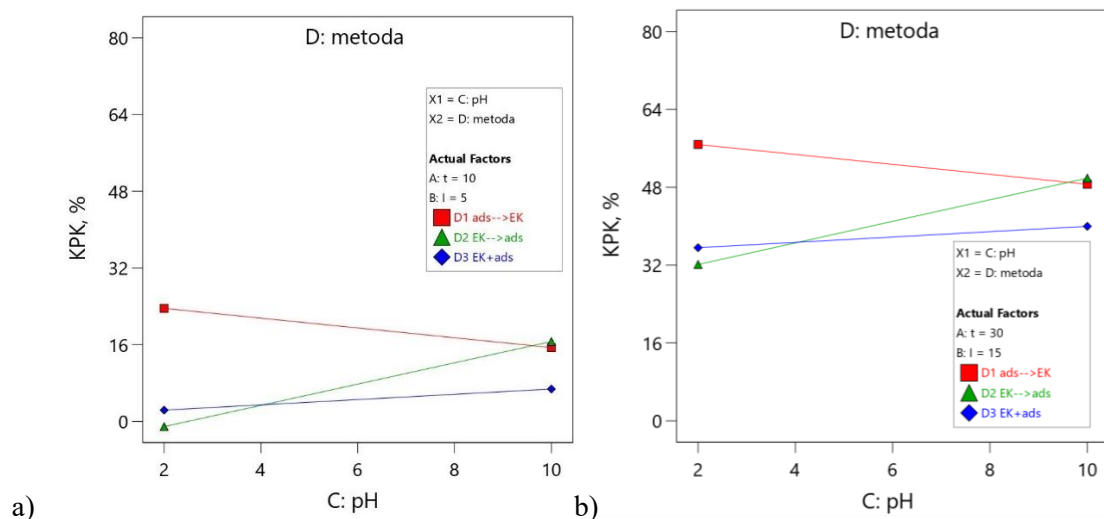
Tablica 3. Eksperimentalni dizajn i ukupne učinkovitosti

Pokus	A:t	B:I	C:pH	D:metoda	KPK	Zn	Cu	sulfati
1	30	5	2	EK+ads	32,57	5,56	99,13	6,06
2	20	5	10	EK-->ads	24,85	99,89	100,00	17,98
3	30	5	10	EK+ads	40,98	59,85	67,91	11,54
4	30	10	2	ads-->EK	54,82	99,78	99,97	8,97
5	10	5	6	EK+ads	2,75	85,25	99,87	6,81
6	30	5	2	EK-->ads	40,96	99,89	90,78	17,00
7	10	10	6	EK-->ads	24,07	96,37	88,42	3,40
8	20	15	2	EK-->ads	30,03	99,98	97,92	10,23
9	10	15	6	ads-->EK	53,22	94,77	80,39	10,64
10	30	15	6	EK+ads	27,64	79,39	57,17	5,00
11	30	15	10	ads-->EK	44,68	98,74	98,95	12,85
12	20	5	2	ads-->EK	40,32	30,39	98,84	6,00
13	10	15	2	EK+ads	40,74	98,63	98,66	23,93
14	30	15	10	EK-->ads	63,12	100,00	100,00	12,00
15	10	10	10	ads-->EK	35,74	100,00	95,60	10,45
16	20	10	6	EK+ads	35,21	99,80	100,00	9,00
17	30	10	6	EK-->ads	36,4	99,95	99,94	11,05
18	20	10	6	EK+ads	37,45	100,00	99,80	8,70
19	30	5	6	ads-->EK	48,09	73,48	16,34	15,44
20	10	15	10	EK+ads	41,13	99,96	99,88	8,78
21	20	10	6	ads-->EK	57,38	99,94	99,95	17,71
22	20	10	6	EK-->ads	31,04	99,35	100,00	21,05
23	20	10	6	EK+ads	34,57	99,90	99,98	8,38

U gotovo svim pokusima postignuto je vrlo učinkovito uklanjanje teških metala, pri čemu su se vrijednosti uglavnom kretale u rasponu 95 - 100 %. Iznimke su zabilježene u pojedinim slučajevima, primjerice kod pokusa 12 i 19, gdje je uklanjanje Zn i Cu bilo slabije, što ukazuje na osjetljivost ovih metala na specifične kombinacije pH vrijednosti, jakosti struje i vremena. EK obrada je u ovom slučaju imala ključnu ulogu.

Adsorpcija je sama po sebi bila slabo učinkovita za metale, ali je u kombinaciji s EK mogla pridonijeti dodatnoj stabilizaciji i smanjenju zaostalih koncentracija. Ovakvi rezultati u skladu su s literaturom, gdje se EK navodi kao jedna od najučinkovitijih metoda za uklanjanje prijelaznih metala zbog stvaranja hidroksidnih flokula koje adsorbiraju i talože katione (Mollah *i sur.*, 2004; Hakizimana *i sur.*, 2017). Važno je napomenuti da su bolje učinkovitosti uklanjanja metala u alkalnim uvjetima očekivane, jer već samom promjenom inicijalne pH vrijednosti tretirane vode prema lužnatom, dolazi do njihovog djelomičnog taloženja čime se eliminiraju iz otopine i prije početka same obrade.

Uklanjanje organskog opterećenja pokazalo je znatno veću varijabilnost. Najviše vrijednosti postignute su u pokusima sa sekvencijalnim redoslijedom, posebice kada je EK prethodila adsorpciji pa je tako, primjerice, u pokusu 14 postignuto smanjenje KPK vrijednosti za 63 % (EK→Ads, 30 min, 15 A, pH 10). Suprotno tome, simultana primjena (EK+ads) u pravilu je davala skromnije rezultate u smislu smanjenja KPK vrijednosti, osim u nekoliko slučajeva kada je kombinacija više pH vrijednosti i veće struje dovela do poboljšanja (npr. pokus 20). To ukazuje na sinergijski učinak kada se adsorpcija i koagulacija nadopunjuju, dok istovremeno odvijanje procesa može dovesti do kompetitivnih mehanizama i smanjenja efikasnosti. U interakcijskim grafovima uočava se da je učinkovitost uklanjanja organskog opterećenja značajno veća pri duljim vremenima obrade i višim vrijednostima jakosti struje, osobito u alkalnim uvjetima (slika 2). To se može povezati s povećanom generacijom koagulacijskih flokula i povoljnijom površinskom kemijom biougljena u bazičnim uvjetima.



Slika 2. Utjecaj interakcije faktora pH i metode na smanjenje KPK u slučaju kada su vrijeme i struja a) na najnižoj razini i b) na najvišoj razini

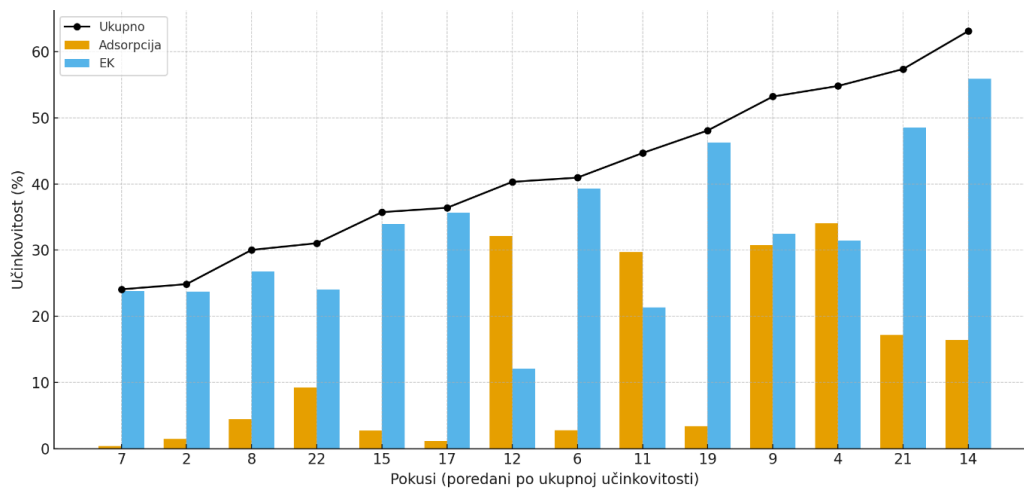
Uklanjanje sulfata pokazalo se najizazovnijim. Učinkovitost je rijetko prelazila 20 %, pri čemu se kao ključan faktor istaknula početna pH vrijednost. Najbolji rezultati postignuti su u pokusima 13 i 22, gdje su postignute vrijednosti od oko 24 % odnosno 21 %. Dakle, najveće učinkovitosti su postignute u kiselim uvjetima, posebice pri simultanoj primjeni EK i adsorpcije, što se može objasniti povećanom protonacijom površine i većom sposobnošću vezanja aniona na pozitivno nabijene flokule željeza. Ovi nalazi potvrđuju izvješća iz literature da je uklanjanje sulfata pomoću EK otežano zbog visoke topljivosti sulfata i konkurencije s drugim anionima (Mamelkina *i sur.*, 2017; Vepsäläinen i Sillanpää, 2020), te da su potrebne specifične prilagodbe procesa ili kombinacije s dodatnim metodama kako bi se postigla veća učinkovitost.

3.1 Doprinos pojedinačnih procesa

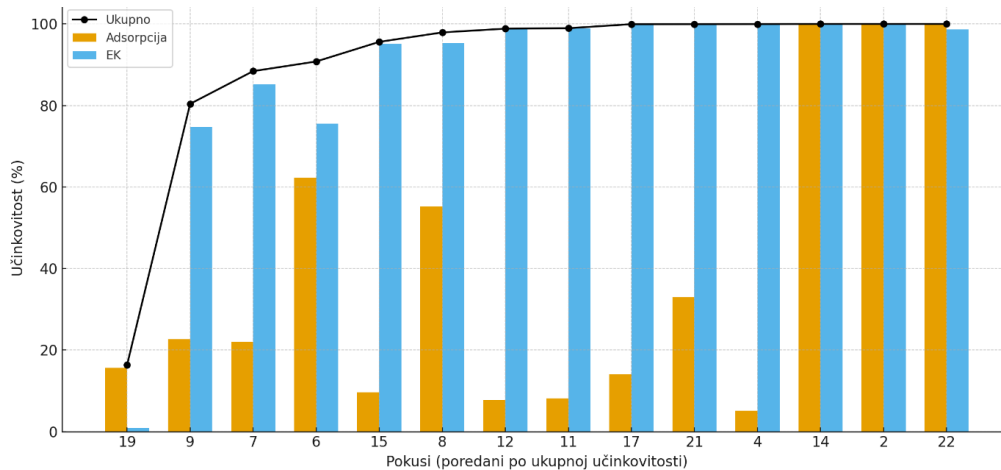
U postupku EK koloidne organske tvari se uklanjaju „sweep“ koagulacijom i flokulacijom, ali može doći i do njihove oksidacije. Učinkovitost uklanjanja organskog opterećenja, izraženog kroz KPK vrijednost, povećava

se s povećanjem pH vrijednosti zbog stabilnosti Fe hidroksida i bolje agregacije. Nadalje, povećava se i s duljim vremenom obrade jer se za istu jakost struje generira više koagulanta te je više vremena za vezanje onečišćenja u flokule. Također, i porast jakosti struje pogoduje uklanjanju organskog opterećenja, jer se za isto vrijeme rada stvara veća doza *in-situ* koagulanta. To se najbolje vidi u pokusu 14, gdje je postignut maksimum uklanjanja od 63 % (EK→ads pri $t=30$ min, $I=15$ A, $pH=10$).

Iako generalno pokazuje slabije učinkovitosti, adsorpcija može znatno doprinjeti ukupnom uklanjanju onečišćujućih tvari. U postupku adsorpcije dolazi do boljeg "hvatanja" otopljene organske tvari, posebno nakon što se postupkom EK ukloni koloide. Zato su sekvencijalne sheme učinkovite i u obrnutom redosljed, na primjer u pokusu 21 (ads→EK pri $t=20$ min, $I=10$ A, $pH=6$) gdje je vrijednost KPK smanjena za 57 %. Prvi korak ukloni dio onečišćenja, čime se omogućuje bolja učinkovitost u drugom koraku. Doprinos pojedinog postupka u odnosu na ukupnu učinkovitost je prikazan na slici 3.



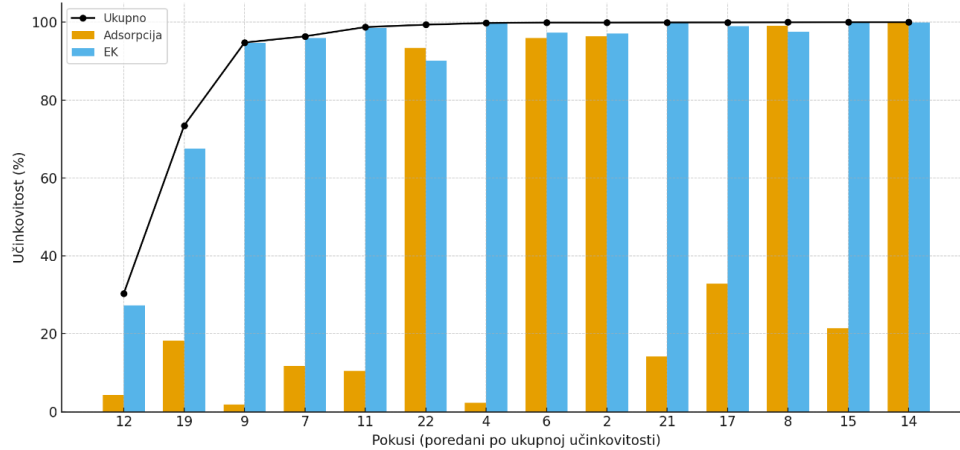
Slika 3. Učinkovitosti uklanjanja KPK po pojedinačnom procesu



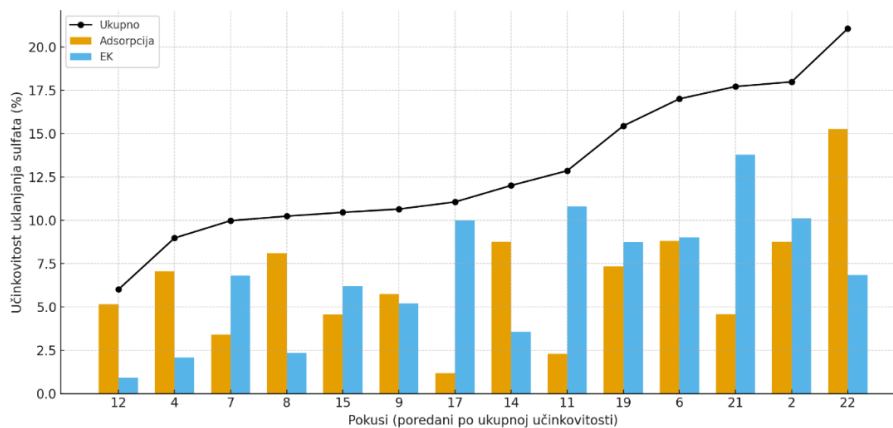
Slika 4. Učinkovitosti uklanjanja Cu po pojedinačnom procesu

Na slikama 4 i 5 mogu se vidjeti usporedbe učinkovitosti pojedinačnih procesa u odnosu na ukupnu učinkovitost za uklanjanje Cu, odnosno Zn. Kod uklanjanja metala jasno se vidi da je EK dominantni postupak u odnosu na adsorpciju. Za uklanjanje Zn, učinkovitost EK je gotovo uvijek oko 100 % zahvaljujući koprecipitaciji i adsorpciji Zn(II) na željezne flokule, dok je doprinos adsorpcije zanemariv i u pravilu manji od 10 - 20 %. Stabilnost procesa je visoka, a redosljed primjene tehnologija postaje manje važan kada je jakost struje dovoljno velika. Iznimke se javljaju tek pri nižim vrijednostima struje (5 A) i kraćem vremenu obrade, kada dolazi do značajnijeg pada učinkovitosti. Kod uklanjanja Cu, EK se, također, pokazala dominantnim postupkom uz 95 - 100 % uklanjanja, osobito pri alkalnim pH vrijednostima, višim jakostima struje i duljem

trajanju procesa. Adsorpcija u tom slučaju može imati manju ili umjerenu ulogu, ponajprije kao završni "polish" korak kojim se osigurava potpuna eliminacija, no ne može nadomjestiti nedovoljno učinkovit postupak EK. To se najbolje vidi u anomalnom slučaju (pokus 19), gdje je pri niskoj struji i neutralnoj pH vrijednosti doprinos postupka EK bio gotovo zanemariv, a ukupna učinkovitost pala na svega 16 %. Sekvencijalne konfiguracije, osobito EK→ads, pokazale su se najstabilnijima i najrobusnijima za oba metala. U slučaju upravo EK→ads, adsorpcijski korak pokazuje najveće relativne učinkovitosti jer je koncentracija metala zaostalih nakon EK koraka neznatna. U praktičnom smislu, za postizanje gotovo potpunog uklanjanja Zn i Cu dovoljno je osigurati jakost struje od najmanje 10 A, vrijeme obrade od 20 - 30 minuta te pH vrijednostima u rasponu 6 - 10, dok adsorpciju valja promatrati kao pomoćnu fazu koja dodatno potvrđuje već visoku učinkovitost EK.



Slika 5. Učinkovitosti uklanjanja Zn po pojedinačnom procesu



Slika 6. Učinkovitosti uklanjanja sulfata po pojedinačnom procesu

Uklanjanje sulfata pokazalo se daleko izazovnijim u usporedbi s metalima i organskim tvarima, budući da se radi o visoko topljivom i stabilnom anionu koji se teško uklanja klasičnom elektrokoagulacijom. Ukupne učinkovitosti rijetko su prelazile 20 %, a najviše vrijednosti (22 - 24 %) postignute su u pokusima pri kiselim uvjetima i uz istovremenu primjenu EK i adsorpcije, što upućuje na važnu ulogu protonacije površine biougleda i stvaranja pozitivno nabijenih flokula sposobnih vezati anione. Doprinos adsorpcije je u većini slučajeva bio nizak, no raste na nižoj pH vrijednosti, dok je učinak EK nešto izraženiji pri višim jakostima struje i duljem vremenu obrade, ali i dalje ograničen. U sekvencijalnim konfiguracijama uklanjanje je stabilnije, no ukupni doprinos nije značajan jer se procesi samo djelomično nadopunjuju. Sveukupno, za sulfate se pokazuje da su kiseliji uvjeti jedini konzistentan pozitivan faktor, dok redoslijed tehnologija i povećanje struje daju ograničene učinke, što potvrđuje da je za značajnije uklanjanje ovih aniona potrebna dodatna optimizacija procesa ili kombinacija s drugim metodama.

4 Zaključak

Najveća učinkovitost uklanjanja organskog opterećenja, 63,12 %, postignuta je u lužnatim uvjetima, primjenom 30 min EK na 15 A te uz naknadnu adsorpciju sat vremena na biougljenu. Potpuno uklanjanje Cu i Zn (100 %) također je postignuto primjenom adsorpcije nakon EK koraka, dok je simultana primjena EK i adsorpcije u kiselim inicijalnim uvjetima, rezultirala s najvećom učinkovitosti uklanjanja sulfata (23,93 %). Sveukupno, može se zaključiti da kombinacija EK postupaka i adsorpcije predstavlja vrlo učinkovit pristup za uklanjanje teških metala, dok za uklanjanje organskog opterećenja i sulfata zahtijeva pažljivu optimizaciju procesa. Za uklanjanje organskog opterećenja i sulfata najvažniji se pokazao redoslijed primjene tehnologija i početna pH vrijednost, dok su vrijeme obrade i jakost struje relevantni uglavnom u interakciji s pH vrijednošću. U slučaju metala i organskog opterećenja, preporučuje se primjena sekvencijalnih metoda pri višim pH vrijednostima i optimalnoj jakosti struje, dok simultana primjena može imati prednosti za uklanjanje sulfata u kiselim uvjetima. Ovi rezultati otvaraju mogućnost daljnjeg istraživanja hibridnih konfiguracija te primjene optimizacijskih alata radi postizanja uravnoteženog uklanjanja svih ciljnih onečišćivala.

Zahvala

Ovo istraživanje provedeno je u okviru Institucionalnog istraživačkog projekta za podizanje znanstvene izvrsnosti na Sveučilištu u Zagrebu Građevinskom fakultetu – “Napredno pročišćavanje otpadnih voda iz proizvodnje streljiva primjenom integriranih elektrokemijskih i adsorpcijskih tehnologija” (akronim: Armor), a koji je sufinanciran sredstvima iz Nacionalnog plana oporavka i otpornosti 2021. – 2026. Financiira Europska unija – NextGenerationEU. Izneseni stavovi i mišljenja samo su autorova i ne odražavaju nužno službena stajališta Europske unije ili Europske komisije. Ni Europska unija ni Europska komisija ne mogu se smatrati odgovornima za njih.

Literatura

- Anotai, J., Tanvanit, P., Garcia-Segura, S. and Lu, M.-C. (2017) ‘Electro-assisted Fenton treatment of ammunition wastewater containing nitramine explosives’, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, pp. 429–436.
- Bhanot, P., Celin, S.M., Sreekrishnan, T.R., Kalsi, A., Sahai, S.K. and Sharma, P. (2020) ‘Application of integrated treatment strategies for explosive industry wastewater—A critical review’, *Journal of Water Process Engineering*, 35, p. 101232.
- Doppalapudi, R.B., Sorial, G.A. and Maloney, S.W. (2002) ‘Electrochemical Reduction of Simulated Munitions Wastewater in a Bench-Scale Batch Reactor’, *Environmental Engineering Science*, 19(2), pp. 115–130.
- Garcia-Segura, S., Eiband, M.M.S.G., de Melo, J.V. and Martínez-Huitle, C.A. (2017) ‘Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies’, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, pp. 267–299.
- Graça, N.S. and Rodrigues, A.E. (2022) ‘The Combined Implementation of Electrocoagulation and Adsorption Processes for the Treatment of Wastewaters’, *Clean Technologies*, 4(4), pp. 1020–1053.
- Hakizimana, J.N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P. and Naja, J. (2017) ‘Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches’, *Desalination*, 404, pp. 1–21.
- Mamelkina, M.A., Cotillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Tuunila, R., Sillanpää, M., Häkkinen, A. and Rodrigo, M.A. (2017) ‘Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation’, *Separation and Purification Technology*, 182, pp. 87–93.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D.L. (2004) ‘Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation’, *Journal of Hazardous Materials*,

114(1), pp. 199–210.

Qu, J., Zhang, X., Liu, S., Li, X., Wang, S., Feng, Z., Wu, Z., Wang, L., Jiang, Z. and Zhang, Y. (2022) ‘One-step preparation of Fe/N co-doped porous biochar for chromium(VI) and bisphenol a decontamination in water: Insights to co-activation and adsorption mechanisms’, *Bioresource Technology*, 361, p. 127718.

Sillanpää, M. (ed.) (2020) *Advanced water treatment: electrochemical methods*. Cambridge: Elsevier.

Simon, R.G., Stöckl, M., Becker, D., Steinkamp, A.D., Abt, C., Jungfer, C., Weidlich, C., Track, T. and Mangold, K.M. (2018) ‘Current to Clean Water – Electrochemical Solutions for Groundwater, Water, and Wastewater Treatment’, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 90(11), pp. 1832–1854.

Syam Babu, D., Anantha Singh, T.S., Nidheesh, P.V. and Suresh Kumar, M. (2020) ‘Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process’, *Separation Science and Technology*, 55(17), pp. 3195–3227.

Twizerimana, P. and Wu, Y. (2024) ‘Overview of integrated electrocoagulation-adsorption strategies for the removal of heavy metal pollutants from wastewater’, *Discover Chemical Engineering*, 4(1), p. 14.

Vepsäläinen, M. and Sillanpää, M. (2020) *Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters*, *Advanced Water Treatment: Electrochemical Methods*. Elsevier Inc.