

OPTIMIZACIJA PARAMETARA FIZIKALNO KEMIJSKIH PROCESA U OBRADI REALNIH OTPADNIH VODA

Crepulja, Antonela

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:184:029455>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Antonela Crepulja

OPTIMIZACIJA PARAMETARA FIZIKALNO - KEMIJSKIH PROCESA U OBRADI
REALNIH OTPADNIH VODA

Završni rad

Rijeka, 2018.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Antonela Crepulja

OPTIMIZACIJA PARAMETARA FIZIKALNO - KEMIJSKIH PROCESA U OBRADI
REALNIH OTPADNIH VODA

Završni rad

Rijeka, 2018.

Mentor rada: doc. dr. sc. Mirna Petković Didović, dipl. ing. kemije

Komentor rada: izv. prof. Marin Tota, mag. pharm.

Završni rad obranjen je dana 21. rujna na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv.prof. Marin Tota, mag. pharm.
2. doc.dr.sc. Dalibor Broznić, dipl.sanit.ing.
3. doc.dr.sc. Damir Klepac, dipl.sanit.ing.

Rad ima 62 stranice, 31 sliku, 6 tablica, 69 literaturnih navoda.

Zahvaljujem tvornici Kontrolkem d.o.o. iz Samobora na doniranim kemikalijama za pročišćavanje otpadnih voda. Zahvaljujem se mentorici doc.dr.sc. Mirni Petković Didović i ko-mentorima izv.prof. Marinu Toti na stručnom vodstvu i pomoći tijekom izrade ovog rada. Također se zahvaljujem i svim djelatnicima Nastavnog Zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije na pomoći oko prikupljanja uzoraka industrijske otpadne vode kao i tehničarima zavoda za kemiju i biokemiju na angažiranosti oko izrade rada. Zahvaljujem mr.sc. Orjenu Petkoviću na pomoći prilikom izrade JAR test uređaja kao i svojoj obitelji na podršci koja mi je pružena tijekom studiranja.

SAŽETAK

Sve veća količina industrije u svijetu te posljedično i stvaranje velike količine otpada i otpadnih voda, problem su koji se mora sustavno riješavati. Stoga se kao cilj ovog rada nametnulo ispitivanje djelotvornosti željezovog(III) klorida i poliakrilamida (PAM) u procesima koagulacije i flokulacije, određivanje njihove optimalne doze te ispitivanje utjecaja pH vrijednosti i temperature vodenog sustava na procese taloženja. Ispitivanje je izvršeno na uzorku otpadne vode iz rafinerije nafte u Urinju pomoću metode JAR testa. Optimalna doza željezovog(III) klorida i poliakrilamida utvrđena je mjerenjem brzine taloženja formiranih flokula. Usporedbom rezultata brzine taloženja flokula u ovisnosti o dodatku 0,90, 1,35 i 1,80 ml željezovog(III) klorida, zaključeno je da je optimalna doza željezovog(III) klorida 1,35 ml. Među uzorcima u kojima je dodano 10, 15 i 20 ml poliakrilamida, najbolji rezultati postignuti su pri dodatku 15 ml PAM. pH vrijednost sustava regulirana je dodatkom 0, 0,25, 0,50 i 1,0 ml dušične kiseline, a rezultati su pokazali da snižavanje pH vodenog medija usporava procese taloženja. Ovisnost brzine taloženja ispitana je na temperaturi od 22 °C i 4 °C te je pokazano da niska temperatura ne pogoduje procesima taloženja. Kvaliteta otpadne vode ispitana je mjerenjem turbiditeta pomoću menzure i secchi diska prije i poslije njene obrade. Početni turbiditet iznosio je 151,86 NTU. Nakon obrade, gotovo svi uzorci pokazali su se potpuno bistrima. Ipak, u dva uzorka na temperaturi od 4 °C zamućenje nije u potpunosti uklonjeno. Razlog je vjerojatno u neodgovarajućoj dozi upotrebljenih kemikalija čija je djelotvornost dodatno umanjena pri niskim temperaturama. Optimizacija fizikalno kemijskih parametara nužno je i svakodnevno, ali i moćno sredstvo u obradi realnih otpadnih voda.

Ključne riječi: željezov(III) klorid, poliakrilamid, proces koagulacije/flokulacije, brzina taloženja, JAR test, turbiditet.

SUMMARY

The increasing amount of industry in the world and the consequent production of waste and wastewater treatment is a problem that needs to be solved systematically. Therefore, the aim of this study was to investigate the effectiveness of iron chloride and polyacrylamide (PAM) in coagulation and flocculation processes, to determine optimal dosages and to find out the influence of pH value and temperature of water medium on sedimentation processes. The examination was carried out on sample of wastewater from oil refinery in Urinje using JAR test. The optimal dosage of iron chloride and polyacrylamide has been established by measuring the settling velocity of formed flocs. By comparing the results of settling velocity in dependence on addition of 0,90, 1,35 and 1,80 ml of iron chloride, it was concluded that 1,35 ml is the optimal dose of iron chloride. Among the samples in which was added 10, 15 and 20 ml of polyacrylamide, the best results were achieved at 15 ml of PAM. The pH value was regulated by the addition of 0, 0,25, 0,50 and 1,0 ml of nitric acid. Results showed that sedimentation processes are slowed down by lowering the pH value. Dependence of settling velocity of formed flocs on temperatures of 22 °C and 4 °C was also investigated and it was shown that low temperature does not improve sedimentation processes. The quality of wastewater was determined by measuring turbidity with measuring cylinder and secchi disk. Turbidity of untreated wastewater was 151,86 NTU. After treatment, almost all samples were completely transparent. However, in two samples treated on temperature of 4 °C cloudiness wasn't completely reduced which is probably due to inappropriate dosage of treating chemicals whose effectiveness is further reduced at low temperatures. Optimization of physicochemical parameters is necessary, daily but also a powerful tool in real wastewater treatment.

Keywords: iron chloride, polyacrylamide, coagulation/flocculation process, settling velocity, JAR test, turbidity.

SADRŽAJ

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA.....	1
1.1. VRSTE OTPADNIH VODA.....	3
1.2. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA.....	4
1.2.1. Fizikalne karakteristike.....	4
1.2.2. Kemijske karakteristike.....	5
1.3. PARAMETRI KOJI SE PRATE U OTPADNIM VODAMA	6
1.3.1. Turbiditet.....	7
1.3.2. Ukupna suspendirana tvar	9
1.4. PROCESI OBRADNE OTPADNIH VODA	10
1.5. FIZIKALNO - KEMIJSKI PROCESI U PROČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA	12
1.5.1. Koloidne čestice.....	12
1.5.2. Proces koagulacije.....	14
1.5.2.1. Koagulacijska svojstva željezovog(III) klorida.....	16
1.5.3. Proces flokulacije.....	17
1.5.3.1. Flokulacijska svojstva poliakrilamidai ostalih polimera.....	18
1.6. JAR test.....	20
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	22
3. MATERIJALI I METODE	23
3.1. KEMIKALIJE I UREĐAJI	23
3.2. KONSTRUKCIJA UREĐAJA ZA JAR TEST.....	23
3.3. MATERIJAL ZA ODREĐIVANJE TURBIDITETA	25
3.4. POSTUPAK OPTIMIZACIJE FIZIKALNO-KEMIJSKIH PARAMETARA.....	26
4. REZULTATI	28
4.1. ODREĐIVANJE OPTIMALNE KOLIČINE ŽELJEZOVOG(III) KLORIDA	29
4.2. PRAĆENJE UTJECAJA DUŠIČNE KISELINE.....	36
4.3. ODREĐIVANJE OPTIMALNE KOLIČINE POLIAKRILAMIDA	42
5. RASPRAVA.....	47
5.1. ODREĐIVANJE OPTIMALNE KOLIČINE ŽELJEZOVOG(III) KLORIDA	47
5.2. ODREĐIVANJE OPTIMALNE KOLIČINE POLIAKRILAMIDA	49
5.3. UTJECAJ pH I TEMPERATURE NA BRZINU TALOŽENJA FLOKULA	51
6. ZAKLJUČCI	53
7. LITERATURA	54
ŽIVOTOPIS.....	62

1. Uvod i pregled područja istraživanja

Današnje doba obilježeno je snažnim porastom industrijalizacije i modernizacijom raznih tehnoloških procesa. Takvi procesi uvelike olakšavaju potrebe ljudske populacije i unaprjeđuju kvalitetu života, no s druge strane, ostavljaju trag na okoliš u obliku onečišćenja zraka, tla ili vode. Razvojem industrije dolazi do stvaranja velikih volumena otpadne vode koji se najčešće izravno otpuštaju u prirodne ekosustave.

Kemijske industrije svakodnevno proizvode pozamašne količine otpadne vode u čiji je sastav uključen velik broj toksičnih tvari kao što su teški metali i razni produkti složene strukture. Kadmij, nikal, bakar i arsen samo su neki od metala koji se redovito nalaze u industrijskim otpadnim vodama, a za sobom ostavljaju ozbiljne zdravstvene probleme.[1] Farmaceutske industrije zagađuju vode produktima složene strukture koji se trajno ugrađuju u okoliš. Tijekom devedesetih godina prošlog stoljeća u otpadnim vodama diljem Europe pronađeni su ostaci velikog broja farmaceutskih pripravaka kao što su analgetici, antibiotici, hormoni i antiseptici.[2]

S ciljem sprječavanja štetnih posljedica, velika je pažnja posvećena istraživanju koagulacijskih i flokulacijskih sredstava u svrhu pročišćavanja otpadnih voda. Njihova se djelotvornost ogleda u taloženju štetnih čestica koje je nemoguće ukloniti uobičajenim procesima sedimentacije. Koagulacijska sredstva djeluju na način da neutraliziraju naboj sitnih čestica, a flokulacijska sredstva potom osiguravaju taloženje. Željezov(III) klorid, aluminijev sulfat i kalcijev hidroksid jedni su od najpoznatijih koagulanata. Znanstvenici C.S.Poon i C.W.Chu uvidjeli su da je s optimalnom dozom željezovog(III) klorida moguće ukloniti i do 80% suspendiranih čestica.[3] A.L. Ahmad i suradnici dokazali su da je aluminijev sulfat odlično sredstvo za uklanjanje zamućenja (99,8%) i suspendiranih tvari (99,5%).[4] E.S. Aktas i suradnici u svom su radu pokazali efikasnost kalcijevog hidroksida u uklanjanju nitrata

(~80%) i ulja (~95%).[5] Nadalje, polimerni spojevi zbog svoje velike molekulske mase i raznih reaktivnih skupina sredstva su izbora u procesima flokulacije. Među njima su najpoznatiji poliakrilamid, poliamini i poliakrilna kiselina. Wong i suradnici istražili su djelotvornost poliakrilamida i otkrili da optimalna doza polimera umanjuje zamućenje vode za 95% i prisutnost suspendiranih čestica za 98%. [6] Q.Y. Yue i sur. dokazali su da su poliamini vrlo efikasni u uklanjanju boja (89 - 90%). [7] M.I. Sanchis i sur. ispitali su flokulacijsku djelotvornost poliakrilne kiseline i dobili obećavajuće rezultate: 88,90%-tno uklanjanje organske tvari i 96,50%-tno uklanjanje suspendiranih čestica. [8]

Iako sva navedena kemijska sredstva pokazuju odlične rezultate u uklanjanju onečišćenja, željezov(III) klorid zbog svoje niske cijene i efikasnosti u širokom rasponu pH smatra se superiornim koagulantom, a poliakrilamid zbog svoje velike molekularne mase i velikog broja amidnih skupina s visokom kemijskom aktivnosti idealnim flokulantom.

Svrha ovog rada stoga je ispitati djelotvornost željezovog(III) klorida i poliakrilamida u pročišćavanju industrijske otpadne vode, odrediti optimalne doze kao i uvidjeti utjecaj pH i temperature sustava na procese pročišćavanja.

1.1. Vrste otpadnih voda

Otpadne vode su sve vode koje su onečišćene prilikom ljudskog djelovanja. To su one vode koje su nastale prilikom kućanskih, industrijskih, komercijalnih ili poljoprivrednih djelatnosti, površinskog otjecanja te bilo kakvog dotoka ili infiltracije kanalizacije.[9]

Prema svom porijeklu i karakteru zagađenja obično se dijele na četiri osnovne skupine: kućanske(komunalne) otpadne vode, industrijske otpadne vode, oborinske otpadne vode i procjedne otpadne vode.

Kućanske otpadne vodedolaze iz stambenih naselja, a obično nastaju onečišćenjem vode prilikom ispuštanja otpada iz domaćinstava. U ovu skupinu ubrajaju se vode od pranja, kupanja i ispiranja, uključujući i fekalije i urin. [10]

Industrijske otpadne vodeposljedica su raznih tehnoloških postupaka. Mogu sadržavati sastojke koji su biološki lako razgradljivi (primjerice bjelančevine, masti i ugljikohidrati iz prehrambene industrije), ali i komponente koje se teško biološki razgrađuju (razni otpadni produkti složene strukture iz kemijske ili farmaceutske industrije).

Oborinske otpadne vodesu vode koje nastaju kao oborine u obliku kiše, tuče ili snijega. Onečišćene su raznim, ali ponajviše mineralnim tvarima. Ako dođe do ispiranja štetnih tvari, u sastavu takve vode mogu se pronaći i poneke organske tvari,a u blizini industrijskih pogona takva voda se može znatno onečistiti onečišćenjem zraka ili emisije prašine.[10]

Procjedne otpadne vodenastaju prolaskom vode kroz slojeve odlagališta otpada. Visoko su zagađene jer pri svom prolasku kroz otpad apsorbiraju velike količine otopljenih i suspendiranih tvarizajedno s produktima biokemijskih reakcija.[11]

1.2. Karakteristike otpadnih voda[12]

Karakteristike otpadnih voda usko su povezane s njenim porijeklom i karakterom zagađenja. Međutim, svi tipovi otpadnih voda sadržavaju iste ili slične fizikalne i kemijske osobitosti.

1.2.1. Fizikalne karakteristike

U fizikalne karakteristike otpadnih voda ubrajaju se boja, miris, temperatura i krute čestice.

Boja. Otpadne vode iz kućanstava obično su sivog obojenja zbog otpada iz sanitarnih čvorova. Industrijske otpadne vode također su obojene, a boja im varira ovisno o različitim komponentama koje se nalaze u vodenom mediju.

Miris. Specifičan miris također je jedna od osobitosti otpadnih voda. Pripisan je produkciji raznih plinova koji nastaju raspadom organske tvari. Kućanskim otpadnim vodama specifičan miris daje vodikov sulfid (H_2S) nastao djelovanjem anaerobnih bakterija. Otpadne vode iz industrija mogu poprimiti razne mirise ovisno o vrsti industrije iz koje voda dolazi.

Temperatura. Kod obrade otpadnih voda, temperatura je jedan od važnijih parametara koje treba pratiti: visoka temperatura će prouzročiti rast nepoželjnih planktonskih vrsta, dok će niska temperatura otežati procese pročišćavanja. Njena vrijednost ovisi o geografskom području i godišnjim dobima, no obično se kreće od 10–21°C.

Krute čestice. Razlikuju se ukupne krute čestice i suspendirane čestice. U ukupne krute čestice uključene su sve čestice koje zaostaju nakon uparavanja otpadne vode na 103 – 105°C, dok su suspendirane čestice one čestice koje je moguće ukloniti filtracijom. Najčešći su uzrok stvaranja velike količine mulja i povećanja turbiditeta, a o tome će biti riječi u daljnjem tekstu.

1.2.2. Kemijske karakteristike

Kemijske karakteristike otpadnih voda uključuju prisutnost organskih i anorganskih tvari te plinova.

Organske tvari. Najzastupljenije organske tvari koje se nalaze u otpadnim vodama jesu bjelančevine, ugljikohidrati, masti i ulja. Osim toga, u vodi mogu biti prisutni i sintetski organski spojevi koji za sobom povlače dva ozbiljna problema: smanjenje koncentracije kisika uslijed prisustva biorazgradivih spojeva te otežavanje procesa pročišćavanja, što je slučaj kod nerazgradivih spojeva.

Anorganske tvari. Od anorganskih tvari u otpadnim vodama najčešće su prisutni vodikovi ioni, kloridi, dušik, fosfor, sumpor i teški metali. Poseban problem stvaraju dušik i fosfor, koji u previsokim koncentracijama dovode do eutrofikacije, odnosno prekomjernog stvaranja organske tvari.

Plinovi. Plinoviti dušik, kisik, ugljikov(IV)oksid, vodikov sulfid, amonijak i metan karakteristični su za sastav otpadnih voda. Osim navedenih plinova, u sastavu otpadne vode mogu se pronaći i cijanidi koji su vrlo otrovni, a u vodeni medij dospijevaju iz metalnih industrija gdje se koriste za čišćenje metala.[13]



Slika 1. Prikaz otpadne vode s muljem nastalim od eutrofikacije [14]

1.3. Parametri koji se prate u otpadnim vodama

Otpadne vode, posebice one koje svoje porijeklo vuku iz kućanstava ili industrija, pri svom povratku u hidrosferu zahtijevaju strogo praćenje raznih parametara. Razlog tomu je što one nerijetko u svom sastavu sadržavaju toksične komponente koje mogu nepogodno utjecati na razne ekosustave i pri tome ugroziti velik broj biljnih i životinjskih vrsta. Osim toga, otpadne vode često sadrže i veliku količinu organske tvari koja predstavlja glavni hranjivi izvor za mnoge patogene mikroorganizme.[15]

U sljedećoj tablici navedeni su tipični parametri koji se prate u netretiranim otpadnim vodama:

Tablica 1. Prikaz parametara i njihovih graničnih vrijednosti koji se prate u otpadnim vodama

PARAMETAR	GRANIČNA VRIJEDNOST
Biološka potrošnja kisika	250 mg/L
Kemijska potrošnja kisika	500 mg/L
Ukupna taloživa tvar	720 mg/L
Ukupni fosfor	8 mg/L
Ukupni dušik	40 mg/L
pH	6,8

Osim parametara navedenih u prethodnoj tablici, prilikom ispitivanja stupnja onečišćenja otpadne vode, svakako je potrebno izmjeriti i njen turbiditet te količinu ukupne suspendirane tvari o čemu će biti riječi u sljedećem poglavlju.

1.3.1. Turbiditet

Turbiditet je optičko svojstvo tekućine koje uzrokuje apsorpciju i raspršenje zraka svjetlosti umjesto njene transmisije.[16] Riječ je zapravo o zamućenju vodenog medija uzrokovanog koloidnim česticama. Mjerenje turbiditeta je jedan od važnijih testova za određivanje kvalitete vode: što je zamućenost vode veća, to je njena kvaliteta lošija.



Slika 2. Turbiditet u različitim uzorcima vode [17]

Parametri koji najčešće utječu na povećanje turbiditeta u vodi su:

- fitoplankton
- sedimenti nastali erozijom
- ispuštanje otpada
- rast algi

Posljedice visokog turbiditeta su doista ozbiljne, a obuhvaćaju porast temperature vodenog medija ismanjenje koncentracije kisika. Porast temperature rezultat je apsorpcije sunčeve svjetlosti od strane koloidnih čestica. Nadalje, kako s apsorpcijom svjetlosti istodobno dolazi i do njezinog raspršenja, proces fotosinteze je onemogućen, a posljedično dolazi i do smanjenja koncentracije otopljenog kisika.[18]

Turbiditet se mjeri u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (NTU), pomoću instrumenta koji se naziva turbidimetar ili nefelometar. Princip određivanja zamućenosti bazira se na mjerenju intenziteta svjetlosti raspršene na 90°C dok zraka svjetlosti prolazi kroz vodeni medij.[18] Za mjerenje turbiditeta na terenu obično se koristi tzv. secchi disk.



Slika 3. Secchi disk za mjerenje turbiditeta [19]

Radi se o crno-bijelom disku koji se spušta u vodu pomoću užeta. Prilikom mjerenja zamućenosti vode ovom metodom, bitno je zabilježiti onu dubinu na kojoj više nije moguće uočiti disk. Dobiveni rezultat se zatim preračunava u NTU jedinice sljedećom formulom[20]:

$$Dubina / cm = 244,13 \times (turbiditet u NTU)^{-0,662}$$

Secchi disk je također moguće upotrijebiti i u laboratorijskim ispitivanjima. Riječ je o vrlo jednostavnom postupku u kojem se disk postavlja na dno menzure određenog volumena (ovisno o stupnju zamućenosti vode) u koju se potom ulijeva uzorak vode. Kod određivanja turbiditeta na ovaj način, važno je zabilježiti onu visinu vodenog stupca pri kojoj više nije moguće zapaziti razliku između bijelih i crnih dijelova diska. Visina se obično mjeri u centimetrima i zatim preračunava u nefelometrijske jedinice mutnoće po danoj formuli.



Slika 4. Prikaz menzure i secchi diska za određivanje turbiditeta u laboratoriju [21]

1.3.2. Ukupna suspendirana tvar

Ukupna suspendirana tvar je količina čvrste faze koja se iz otpadne vode odvaja filtriranjem. Može biti organskog ili anorganskog porijekla te se izražava u miligramima po litri uzorka otpadne vode.[22]Određuje se na način da se sadržaj otpadne vode filtrira kroz filter papir kojemu je prethodno izmjerena masa. Nakon filtracije, filter papir se suši u sušioniku pri temperaturi od 105 °C i ponovno izvažuje. Količina ukupne suspendirane tvari u otpadnoj vodi dobiva se iz razlike mase filter papira prije filtracije i mase filter papira nakon sušenja. Količina suspendirane tvari važan je parametar kod određivanja kvalitete vode: što je njena vrijednost niža to je kvaliteta vode bolja, a procesi pročišćavanja uspješniji.

1.4. Procesi obrade otpadnih voda

Zbog svog sastava koji uključuje razne toksične komponente, sve otpadne vode prije ispuštanja u okoliš trebaju se podvrgnuti procesima obrade i pročišćavanja. Obrada otpadnih voda ovisi o njihovom karakteru i porijeku, ali općenito prolazi tri stupnja: primarni, sekundarni i tercijarni.

Primarni proces obrade otpadnih voda još se naziva i fizikalno-kemijskim procesom, a bazira se na uklanjanju suspendiranih čestica. Proces se odvija nakon filtracije većih kontaminanata iz vode, a uključuje prolaz otpadnih voda kroz nekoliko spremnika i filtera. Ulje, masti i pjena odvajaju se isplivavanjem (flotacijom), dok se suspendirane čestice poput pijeska i mulja uklanjaju djelovanjem gravitacijske sile u postupku sedimentacije.[23] Proces sedimentacije je vrlo često potpomognut dodatkom kemijskih tvari koje imaju ulogu koagulacije i flokulacije, a mehanizam njihova djelovanja bit će objašnjen u daljnjem tekstu.



Slika 5. Prikaz spremnika u kojem se odvija primarni proces obrade otpadnih voda [24]

Sekundarni ili biološki proces obrade voda slijedi nakon primarnog pročišćavanja, apodrazumijeva obradu otpadne vode pomoću mikroorganizama. Među mikroorganizmima koji se upotrebljavaju u biološkom procesu obrade otpadnih voda, najvažnije su aerobne i anaerobne bakterije. Svoju djelotvornost duguju sposobnosti aglomeracije u veće strukturne jedinice kao što su flokule, biofilmovi ili granule.[25] Sudjeluju u uklanjanju organske materije koju koriste kao izvor hranjivih tvari, razgrađujući ih pritom do stabilnih spojeva kao što su ugljikov dioksid, amonijak i metan.



Slika 6. Prikaz spremnika za biološku obradu otpadnih voda [26]

Tercijarni proces obrade otpadnih voda je zadnji stupanj pročišćavanja vode prije njenog povratka u okoliš. U ovom procesu razlikuju se tri postupka: fizikalni, kemijski i biološki. Fizikalnim postupcima moguće je ukloniti uzročnike mutnoće, okusa, mirisa, boje, otopljene soli i mikroorganizme. Kemijski postupci obuhvaćaju omekšavanje vode, uklanjanje iona metala, smanjenje slanosti i lužnatosti te dezinfekciju, dok se biološki postupci primjenjuju za smanjenje dušikovih i fosfornih spojeva upotrebom heterotrofnih bakterija.[23]

1.5. Fizikalno - kemijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda

1.5.1. Koloidne čestice

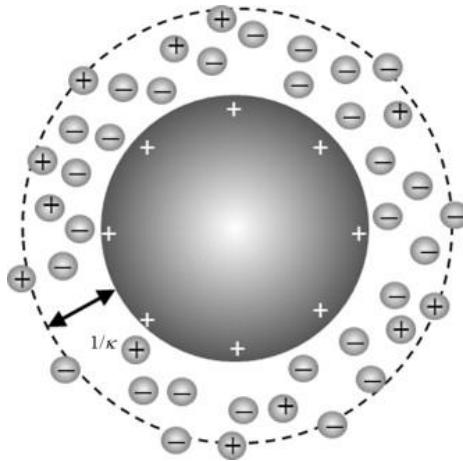
Primarnim procesom obrade otpadnih voda moguće je ukloniti velik broj kontaminanata. Međutim, prilikom sedimentacije odvajaju se samo veće čestice, dok one sitnije i dalje ostaju u sastavu vode. Riječ je o koloidnim česticama. Koloidne čestice su sitne čestice nevidljive golim okom i svjetlosnim mikroskopom. U ovu skupinu ubrajaju se sve čestice čiji je promjer između 10^{-9} i 10^{-6} m.[27] Zbog svoje male dimenzije i mase ne mogu se odvojiti postupcima filtracije već ostaju lebdjeti u otopini. Za ovakve čestice karakteristična je i pojava Tyndallovog efekta, odnosno raspršenja svjetlosti u raznim smjerovima uslijed kontakta s istima.[28]

Koloidne čestice mogu biti prisutne u sva tri agregatna stanja: plinovitom, tekućem ili čvrstom, a dijele se na[29] :

- soli (raspršenje čvrstih čestica u tekućini)
- emulzije (raspršenje tekućine u tekućini)
- gelove (mrežasta struktura koaguliranih koloida)
- aerosole (raspršenje tekućih/čvrstih čestica u plinu)
- pjene (raspršenje plina u čvrstoj/tekućoj fazi)

Osim male mase, sedimentacija koloidnih čestica onemogućena je zbog još jedne važne karakteristike- električne nabijenosti. Naime, jezgra koloidne čestice okružena je električnim dvoslojnim omotačem. Prvi sloj omotača je kondenziran i priljubljen uz samu jezgru, dok drugi, difuzniji i pokretniji sloj, predstavlja ionsku atmosferu koja okružuje nabijenu česticu. Jezgra koloidne čestice s tako nastalim dvostrukim električnim slojem iona naziva se micela.

Sam naboj koloidne čestice potječe iz difuznog, pokretnog sloja. Gradijent tog sloja poznat je kao zeta ili elektrokinetički potencijal.[30] Zeta potencijal se obično određuje tehnikom mikroelektroforeze. Ono što se mjeri u ovoj tehnici je brzina kojom koloidne čestice putuju do suprotno nabijene elektrode budući da je ista proporcionalna jakosti njihovog električnog potencijala.[31]



Slika 7. Prikaz građe koloidne čestice [32]

Kada se dvije koloidne čestice istovrsnog naboja nađu blizu jedna drugoj dolazi do odbijanja što naposljetku onemogućuje njihovo taloženje. Kako bi se ipak omogućilo uklanjanje takvih čestica, u vodu je potrebno dodati kemijske tvari sa svojstvima koagulacije i flokulacije. Te tvari će pospješiti taloženje koloidnih čestica savladavanjem njihovog elektrokinetičkog potencijala.

Da bi se postigli najbolji rezultati taloženja vrlo je važno odrediti optimalne koncentracije koagulacijskih/flokulacijskih sredstava. U praksi se za to upotrebljava prethodno navedena tehnika mikroelektroforeze te JAR test metoda koja je iskorištena u ovom radu.

Mjerenjem zeta potencijala lako se dolazi do odgovarajuće količine kemijskog sredstva: ako je izmjereni zeta potencijal previše negativan to upućuje na prekomjernu dozu kemikalije, a ako je vrijednost zeta potencijala puno viša od nule to znači da je dodana količina koagulacijskog/flokulacijskog sredstva nedovoljna.

Iako je ova metoda puno automatiziranija, objektivnija i brža (trajanje ispitivanja: 30 – 60 sekundi), danas se za ispitivanje optimalne doze koagulacijskog/flokulacijskog sredstva češće koristi JAR test metoda o kojoj će biti riječi u daljnjem tekstu.[33]

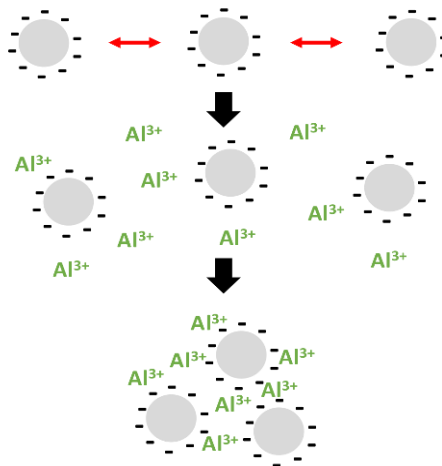
1.5.2. Proces koagulacije[30]

Koagulacija je fizikalno-kemijski proces u kojem dolazi do destabilizacije koloidnih čestica mijenjanjem svojstava njihove površine.[34] Bazira se na neutralizaciji električnog naboja koloida kako bi se omogućilo njihovo povezivanje i olakšalo taloženje.

Mehanizam koagulacije. Mehanizam koagulacije je predmet brojnih istraživanja pa tako danas postoje četiri različite teorije koagulacije: teorija topljivosti, teorija orijentacije i kondenzacije, teorija adsorpcije i teorija koeficijenta aktiviteta. Teorija topljivosti najstarija je od četiriju navedenih teorija. Pobornici ove teorije vjeruju da su koloidne čestice zapravo kompleksni ioni nastali ionizacijom kompleksnih elektrolita, pri čemu je koagulacija proces koji proizlazi iz reakcije tih kompleksnih koloidnih elektrolita s dodanim koagulantom. U teoriji orijentacije i kondenzacije proces koagulacije odvija se u dva koraka:orijentacija i kondenzacija.Orijentacija je stadij u kojem se čestice nalaze u minimalnim energetske pozicijama međusobno se neometajući, nakon čega se, u drugom koraku odvija sažimanje tih čestica kontrolirano električnim silama. Teorija koeficijenta aktiviteta razvijena je za koagulaciju neutralnim solima. Među navedenim teorijama, najistaknutijaje ipak teorija adsorpcije. U teoriji adsorpcije pretpostavljeno je da koloidne čestice svoj naboj duguju ionima iz dvostrukog elektronskog sloja. Dodatkom koagulanta, dolazi do adsorpcije iona suprotnog naboja na površinu koloidne čestice. Ovaj proces snižava zeta potencijal do kritične vrijednosti dovodeći tako do koagulacije.

Kinetika koagulacije. Kinetika koagulacije dijeli se na dva tipa: brzi i spori tip. Brza koagulacija bazira se na gotovo potpunom uklanjanju naboja koloidne čestice pri čemu je zeta potencijal jednak nuli. Drugi, spori tip ogleda se u djelomičnoj neutralizaciji naboja pri čemu

zeta potencijal nije jednak nuli, ali je dostignut kritični potencijal. Brzom koagulacijom obično nastaju sitne, kompaktne čestice koje se vrlo brzo talože. S druge strane, sporiji tip koagulacije dovodi do stvaranja većih i lakših aglomerata čije je taloženje relativno sporo.



Slika 8. Prikaz destabilizacije naboja koloidnih čestica upotrebom koagulant [35]

Učinkovitost koagulacije ovisi o vrsti koagulant koji se koristi, njegovoj koncentraciji i masi, pH i turbiditetu.[36]Međutim, neovisno o svojstvima, svaki koagulant mora posjedovati tri važne karakteristike: polivalenciju, netopivost u području neutralnog pH i netoksičnost. Naime, u vodenom mediju, prisutno je mnoštvo koloidnih čestica, a kako bi se potaklo njihovo taloženje, potrebno je ubrzati proces neutralizacije. To se najčešće postiže dodatkom dvovalentnog ili trovalentnog koagulacijskog sredstva budući da je u tom slučaju adsorpcija iona na površinu koloidne čestice uvećana za dva do tri puta. Netopivost u području neutralnog pH smanjuje mogućnost naknadnog onečišćenja uslijed zaostajanja iona u obrađenoj vodi, a netoksičnost koagulant važno je za sigurnost obrađene vode.

U obradi otpadnih voda najčešće se koriste tri koagulant, a to su aluminijev sulfat $[Al_2(SO_4)_2]$, željezov(III) klorid ($FeCl_3$) i kalcijev hidroksid $[Ca(OH)_2]$. [15]

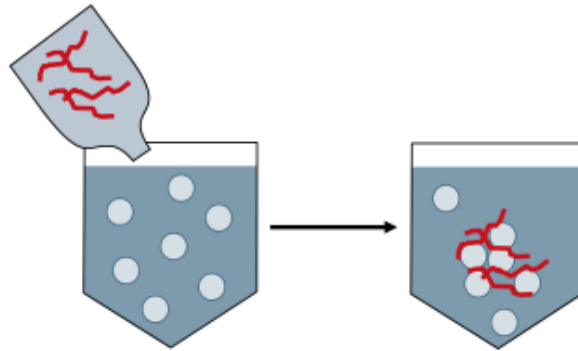
Kako je u raduispitivana djelotvornost željezovog(III) klorida slijedi kratak opis njegovih svojstava.

1.5.2.1. Koagulacijska svojstva željezovog(III) klorida

Željezov(III) klorid(FeCl_3) jesol kiselih i korozivnih svojstava, dostupna u obliku otopine, kristala ili bezvodnih formi.[37] U procesima koagulacije, najčešće se koristi u obliku otopine. Proizvodi se u velikoj količini industrijskim putem, a zbog svoje dostupnosti i niske cijene, danas se vrlo često upotrebljava u pročišćavanju otpadnih voda. Svoju primjenu nalazi u obradi industrijskih i kućanskih otpadnih voda, taloženju metala te uklanjanju boja, ulja i mulja. Kada se otapa u vodi, FeCl_3 odmah disocira što dovodi do stvaranja koordinacijskih spojeva s molekulama vode. Takav hidratizirani kompleks zatim prolazi niz hidrolitičkih reakcija u kojima dolazi do postupne zamjene molekula vode OH^- ionima, pri čemu priroda stvorenog kompleksa ovisi o pH vrijednosti medija.[38] Formiranje ovakvog višestruko nabijenog polinuklearnog kompleksa obilježeno je snažno izraženim adsorpcijskim karakteristikama što je dakle, i razlog efikasnosti ovog koagulanta. Široko upotrebljavane aluminijske soli ostvaruju neutralizaciju koloidnih čestica na sličan način, no u usporedbi sa solima željeza pokazuju nešto lošije rezultate. James DeWolfe navodi da je željezov(III) klorid bolje koagulacijsko sredstvo od aluminijskog sulfata jer je za uspješnu koagulaciju potrebno dodati znatno manju količinu FeCl_3 nego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. [39] David T. Yonge u svom radu ukazuje na činjenicu da su željezove soli, osobito FeCl_3 efikasne u širokom rasponu pH, za razliku od aluminijskih soli koje su nešto osjetljivije na varijacije u pH vrijednosti.[40] Još jedna prednost željezovih soli naspram soli aluminija očituje se u karakteristici stvorenih flokula. Miklas Scholz objašnjava da su flokule stvorene koagulacijom pomoću iona željeza teže te se posljedično i brže talože od flokula stvorenih pomoću aluminijskih iona.[41]

1.5.3. Proces flokulacije

Nakon koagulacije, odnosno mehanizma destabilizacije koloidnih čestica, slijedi proces flokulacije. Flokulacija je postupak pri kojem dolazi do akumuliranja destabiliziranih čestica u nakupinu koju je potom moguće istaložiti.[15]



Slika 9. Flokulacija [42]

U procesu flokulacije razlikuju se dvije faze: perikinetička i ortokinetička faza.

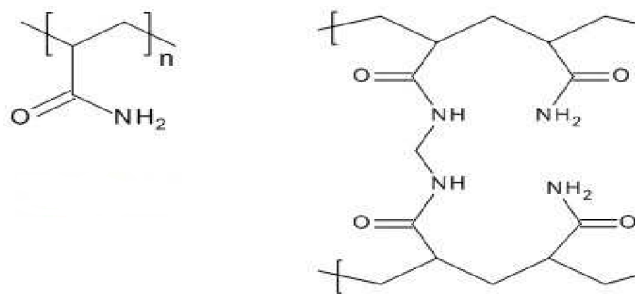
Perikinetička faza. Perikinetička faza je slučajan proces u kojem dolazi do sudara među destabiliziranim česticama koloida, odnosno Brownovog gibanja (nasumično gibanje sitnih čestica suspendiranih u tekućem mediju kao posljedica sudara s molekulama koje se brzo kreću). Započinje odmah iza destabilizacije koloidnih čestica, a traje svega nekoliko sekundi, odnosno dok se ne formira flokula one veličine kod koje će Brownovo gibanje biti zaustavljeno.[38] Kako bi se potakla perikinetička flokulacija, potrebno je osigurati brzo, intenzivno miješanje vode u kojoj se nalaze koloidne čestice sa flokulacijskim sredstvom.

Ortokinetička faza. Nakon perikinetičke slijedi i ortokinetička faza. U ovoj fazi koloidne čestice slijede gibanje fluida. Takvo gibanje rezultira stvaranjem gradijenata brzine koji će omogućiti dodatan kontakt između čestica.[38][43] Rezultat toga jest stvaranje reprezentativnih flokula koje je zatim moguće odvojiti iz vodenog medija koji se obrađuje. Kako bi se postigla ortokinetička faza potrebno je osigurati polagano kretanje vode.

Za procese flokulacije obično se upotrebljavaju sredstva velike molekulske mase, a najčešće su to sintetski ili prirodni polimeri. U ovom radu upotrebljen je poliakrilamid (PAM) kao polimer sintetskog porijekla.

1.5.3.1. Flokulacijska svojstva poliakrilamida i ostalih polimera

Poliakrilamid(PAM) je polimer nastao povezivanjem akrilamidnih podjedinica(-CH₂CHCONH₂-).Može biti sintetiziran u obliku jednostavne strukture linearnog lanca ili unakrsno povezan pomoću N, N'-metilenbisakrilamida.[44]



Slika 10. Linearna (lijevo) i unakrsno povezana (desno) struktura poliakrilamida [45]

PAM je okarakteriziran netoksičnošću i izrazitom topljivošću u vodi. Zbog svojih dobrih adhezijskih svojstava, vrlo dobro prijanja uz mnogo čvrstih površina i otopljenih čestica. Njegove flokulacijske sposobnosti ogledaju se u stvaranju mostova među koloidnim česticama, a to se očituje na način da se dugi lanac polimera protegne unutar dvostrukog električnog sloja koloidnih čestica. Na taj način dolazi donarušavanja strukture električnog dvosloja i privremene destabilizacije koloida, a posljedica toga je međusobno povezivanje čestica.[46]Njegovoj efikasnosti pogoduje miješanje koje nikako ne smije biti presnažno kako ne bi došlo do degradacije lanca. Flokulacijska sposobnost poliakrilamida ovisna je o samom naboju polimera. Govoreći o tome, razlikuju se neionski, anionski i kationski PAM. Zbog svoje iznimno namotane strukture, neionski PAM ne može potaknuti željene interakcije među koloidnim česticama pa je stoga loš izbor za procese flokulacije. Visoko anionski PAM

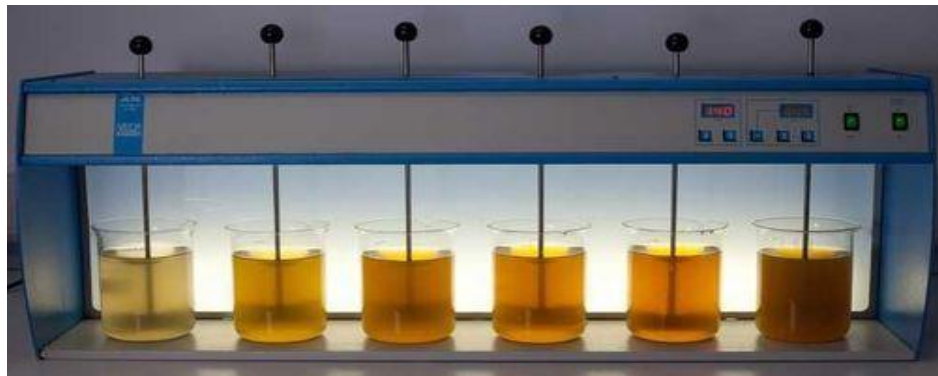
također nije preporučljiv zbog međusobnog odbijanja negativnih grupa koje su dio njegove strukture. Pri tome se, srednje anionski PAM smatra najefektivnijim. Kationski oblik poliakrilamida također se pokazao dobrim flokulacijskim sredstvom, no zbog svoje toksičnosti na vodene ekosustave njegova upotreba nije za preporuku.[47]

Osim poliakrilamida, u grupi organskih sintetskih flokulanata također se nalaze i poliakrilna kiselinate poliamini. Poliakrilna kiselina jedan je od polimera koji se proizvode u velikoj mjeri, a svoju primjenu nalazi u raznim industrijama, poljoprivredi i medicini. Radi se o slabom polielektrolitu čija se flokulacijska aktivnost ogleda u formiranju vodikovih mostova zaslužnih za adsorpciju na površinu koloida te neutralizaciji naboja istih.[48] Poliamini se koriste kao flokulanti i sredstva za neutralizaciju naboja u industriji celuloze gdje postižu dobre rezultate u uklanjanju boja i zamućenja. Učinkovito djeluju pri širokom rasponu pH te su vrlo topivi u vodenim sustavima.[49]

Iako su sintetski polimeri vrlo efikasni u procesima flokulacije i koagulacije, njihovi nedostaci se očituju u visokoj cijeni i onečišćenju okoliša. Iz tog razloga, danas se sve više pažnje posvećuje upravo flokulantima biološkog porijekla. Među njima su najzanimljiviji kitosan i celuloza. Kitosan je linearni hidrofilni amino - polisaharid čvrste strukture nastao deacetilacijom hitina. Netopiv je u vodi, a dobro topiv u razrijeđenim organskim kiselinama. Zbog velike gustoće naboja, dugih polimernih lanaca i velike molekularne mase smatra se vrlo efektivnim flokulantom koji nalazi primjenu u tvornicama celuloze i tekstila.[46] Celuloza je široko rasprostranjeni polisaharid koji se zbog visokog stupnja polimerizacije i potencijalnih kemijskih modifikacija smatra odličnim kandidatom za flokulacijske procese. Dobar primjer pruža natrijeva karboksimetil celuloza, hidrosolubilni derivat celuloze, koja pokazuje obećavajuće rezultate u ulozi anionskog flokulacijskog sredstva.[50]

1.6. JAR test

Kako bi se postigli najbolji rezultati u taloženju koloidnih čestica, izrazito je važno odrediti optimalnu količinu flokulacijskog sredstva. Taj podatak moguće je odrediti isključivo eksperimentalnim putem, iz rezultata dobivenih JAR testom. JAR test je vrlo jednostavna i učinkovita metoda koja stimulira procese koagulacije i flokulacije u obradi otpadnih voda. Na taj se način omogućava stvaranje slike o načinu na koji određeno kemijsko sredstvo ostvaruje učinke u pročišćavanju otpadne vode. Vrijeme potrebno za koagulaciju/flokulaciju ovisi o kakvoći vode, vrsti i koncentraciji koloidnih čestica, temperaturi i pH vrijednosti sustava, kao i o vrsti i količini dodanog sredstva za flokulaciju.[51]



Slika 11. Uređaj za JAR test [52]

JAR test podrazumijeva određivanje optimalne razine flokulanta koji se dodaje u otpadnu vodu, a postupak je sljedeći:

1. određeni broj staklenih čaša se popuni istim volumenom otpadne vode koja se tretira,
2. u svaku staklenu čašu s uzorkom dodaje se različita količina flokulanta, regulira se pH, razina i vrijeme aeracije,

3. uzorci se zatim miješaju određenom brzinom (prvo brzo, a zatim sporije) kako bi se omogućilo stvaranje flokula,

4. nakon miješanja, uzorke je potrebno usporediti kako bi se odredili optimalniji uvjeti flokulacije.

Uz nedovoljnu količinu flokulanta uzorak vode bit će mutan, a stvaranje flokula bit će nikakvo ili tek neznatno. Ako je pak dodana prevelika količina flokulanta flokule će plutati u vodenoj suspenziji. U uzorku kojem je dodana optimalna količina sredstva za flokulaciju, flokule će se istaložiti na dno, a otopina iznad taloga bit će bistra.[53] Za uspješno pročišćavanje otpadnih voda, potrebno je JAR test provoditi što češće. Obično se preporuča sezonsko, mjesečno, tjedno ili dnevno testiranje, a neizbježno je i pri svakom uvođenju novih kemikalija ili promjena u sustavu uređaja.

2. Cilj istraživanja

Cilj ovog završnog rada je optimizacija fizikalno-kemijskih parametara (dodatak koagulanta/flokulanta, pH i temperatura) u svrhu pročišćavanja uzorka industrijske otpadne vode. Uspješnost optimizacije utvrđena je određivanjem brzine taloženja flokula nakon dodatka određene količine koagulanta/flokulanta pri određenoj pH vrijednosti i temperaturi sustava. Kvaliteta obrađene vode ocijenjena je mjerenjem turbiditeta prije i poslije obrade.

Plan istraživanja je sljedeći:

- ispitivanje koagulacijske i flokulacijske sposobnosti željezovog klorida i poliakrilamida,
- utvrđivanje optimalne količine koagulanta i flokulanta, uspostava optimalne pH vrijednosti i ispitivanje utjecaja temperature na uspješnost koagulacije/flokulacije,
- procjena kvalitete obrađene vode mjerenjem turbiditeta prije i poslije obrade.

3. Materijali i metode

Za provedbu istraživanja, od Nastavnog Zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije dobiveni su uzorci industrijske otpadne vode iz rafinerije nafte u Urinju.

3.1. Kemikalije i uređaji

Tijekom eksperimenta korištene su slijedeće kemikalije:

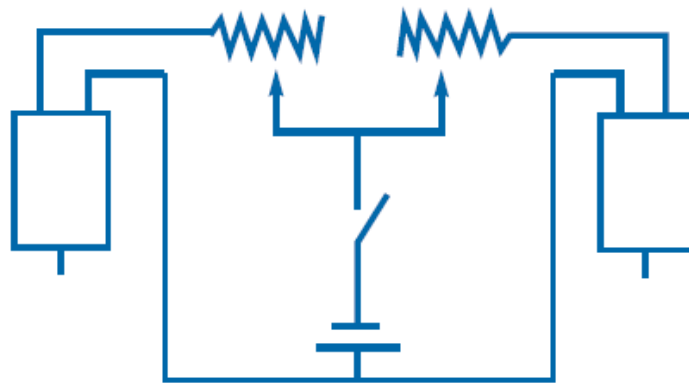
- 4%-tna otopina željezovog(III)klorida dobivena deseterostrukim razrjeđenjem 40%-tne otopine željezovog(III) klorida (proizvođač: Kontrolkem d.o.o., Samobor)
- 0,2%-tna otopina anionskog poliakrilamida dobivena otapanjem 0,200g kristalnog poliakrilamida (proizvođač: Kontrolkem d.o.o., Samobor) u 100 ml destilirane vode
- dušična kiselina ($c=0,1 \text{ mol/dm}^3$)
- destilirana voda

Tijekom eksperimenta korišteni su sljedeći uređaji:

- ručno izrađeni JAR test uređaj
- ručno izrađena tuba sa secchi diskom za mjerenje turbiditeta
- pH elektroda s ugrađenim termometrom

3.2. Konstrukcija uređaja za JAR test

Za potrebe optimizacije fizikalno-kemijskih parametara u pročišćavanju otpadne vode vrlo je važno odrediti one količine koagulanta/flokulanta koje će dovesti do najboljih rezultata. Iz tog razloga je, prilikom istraživanja, konstruiran JAR test uređaj. Za izradu ovog uređaja korišteni su mali motori napona 1,5 V, otpornici, alkalna baterija, bakrene žice, plastična razvodna kutija i luster kleme za konstrukciju miješalica. Baterija, mali motori i otpornici spojeni su u paralelni strujni krug te su pomoću bakrenih žica povezani s luster klemama koje predstavljaju miješalice. Svi dijelovi su potom pomoću klemata i mufa pričvršćeni za metalni stalak. Tako izrađeni JAR test uređaj ima mogućnost obrade dva uzorka istovremeno. Brzina okretaja kontrolirana je povećanjem ili smanjenjem otpora na otporniku, a broj okretaja u minuti dobiven je brojanjem okretaja u vremenskom periodu od 10 sekundi i množenjem izbrojane vrijednosti sa 6.



Slika 12. Shematski prikaz strujnog kruga iz ručno izrađenog JAR test uređaja [53]

3.3. Materijal za određivanje turbiditeta

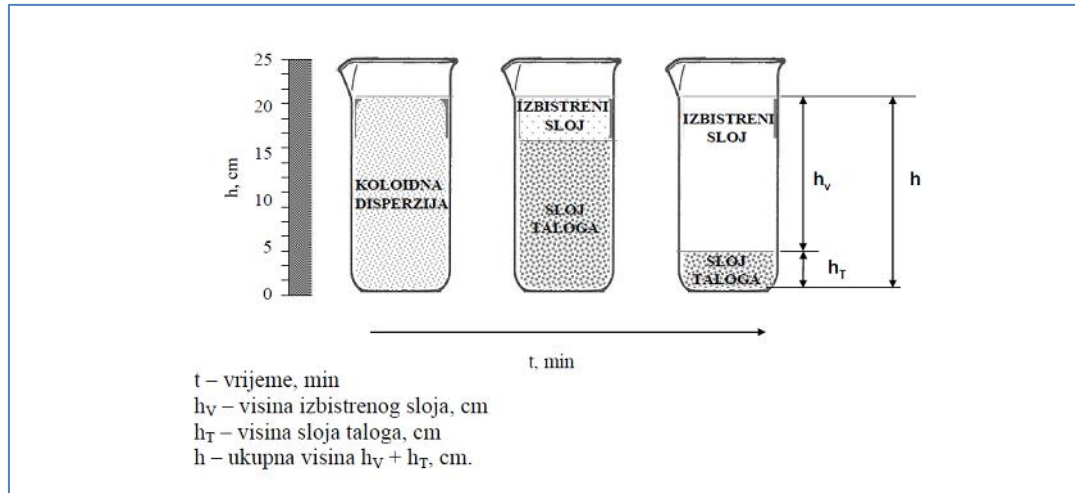
Kako bi se odredio stupanj turbiditeta u uzorku otpadne vode korištena je menzura volumena 500ml, secchi disk i dvije birete. Menzura volumena 500ml poslužila je za određivanje turbiditeta uzorka prije same obrade. Pretpostavljeno je da će nakon tretiranja uzorka koagulantom i flokulantom stupanj zamućenja biti manji, pa su za mjerenje turbiditeta u ovom dijelu ispitivanja korištene dvije birete, međusobno povezane prozirnom ljepljivom trakom. Secchi disk je napravljen od komadića papira izrezana u oblik kruga čiji promjer odgovara širini otvora menzure/birete. Na njemu su potom markerom iscrtana crna i bijela polja nakon čega je plastificiran. Kako bi tako oblikovani secchi disk ostao na dnu prilikom ulijevanja vode u menzuru/biretu, na njegovu donju stranu priljepljena je kovanica koja mu je dala potrebnu težinu.

3.4. Postupak optimizacije fizikalno - kemijskih parametara

U radu je izvršeno ispitivanje koagulacijske i flokulacijske aktivnosti željezovog(III) klorida i poliakrilamida u obradi uzorka otpadne vode. Također je utvrđena i optimalna količina koagulanta i flokulanta, uspostavljena je optimalna pH vrijednost sustava te je ispitan utjecaj temperature na procese pročišćavanja. U istraživanju su uzeti uzorci otpadne vode iz Urinja volumena 500 ml. S ciljem utvrđivanja optimalne količine željezovog(III) klorida kao koagulanta i poliakrilamida kao flokulanta uzeti su volumeni od 0,90 ml, 1,35 ml i 1,80 ml FeCl_3 te volumeni od 10ml, 15ml i 20ml poliakrilamida. Optimalna pH vrijednost sustava regulirana je dodatkom dušične kiseline ($c=0,1 \text{ mol/dm}^3$): sagledan je utjecaj pH na procese koagulacije i flokulacije bez dodatka dušične kiseline te s dodatkom 0,25 ml, 0,50ml i 1,0 ml HNO_3 . Uspješnost navedenih procesa ispitana je na $22 \text{ }^\circ\text{C}$ i $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Postupak optimizacije sastojao se od sljedećih faza:

1. uzorku od 500 ml otpadne vode odredi se pH pomoću pH elektrode i početni turbiditet pomoću secchi diska i menzure volumena 500ml.
2. u uzorak se dodaje određeni volumen FeCl_3 ,
3. odredi se pH sustava,
4. uzorak se miješa 2-3 minute na 100 okretaja/min pomoću JAR test uređaja,
5. dodaje se određeni volumen poliakrilamida,
6. brzina miješanja smanji se na 30-50 okretaja/min,
7. uzorku se dodaje određeni volumen HNO_3 ,
8. odredi se pH sustava,
9. uzorak se prelije u menzuru od 500 ml,
10. prati se visina taloga određeni vremenski period (svakih 5-10 sekundi) do konstantnog,

11. supernatantu se odredi turbiditet pomoću secchi diska i dvije međusobno spojene birete.



Slika 13. Shematski prikaz praćenja brzine puštanja taloga u vremenu [51]

4. Rezultati

Tijekom istraživanja, obrađeno je sveukupno 13 uzoraka otpadne vode. Uzorci su se međusobno razlikovali po količini dodanog flokulacijskog/koagulacijskog sredstva te dušične kiseline, pa su prema tome podijeljeni u tri serije:

1. uzorci na 22 °C i 4 °C u kojima je promatran utjecaj koagulacijske aktivnosti željezovog(III) klorida uz konstantnu količinu flokulanta (poliakrilamida) i bez dodatka dušične kiseline,
2. uzorci na 22 °C i 4 °C u kojima je promatran utjecaj dušične kiseline na procese koagulacije i flokulacije uz konstantne količine željezovog(III) klorida i poliakrilamida,
3. uzorci na 22 °C u kojima je promatran utjecaj flokulacijske aktivnosti poliakrilamida uz konstantnu količinu željezovog(III) klorida i bez dodatka dušične kiseline.

Kako bi se odredili optimalni uvjeti pročišćavanja otpadne vode, tijekom istraživanja je bilo potrebno izmjeriti brzinu taloženja flokula s obzirom na parametre kao što su volumen koagulanta i flokulanta, pH vrijednost i temperatura. Budući da ni u jednom uzorku nije došlo do stvaranja jedinstvene linije taloga, do podatka o brzini taloženja došlo se praćenjem visine tri reprezentativne flokule u vremenu, a rezultati su prikazani u daljnjem tekstu.

4.1. Određivanje optimalne količine željezovog(III) klorida

Koagulacijska djelotvornost željezovog(III) klorida ispitana je u ukupno šest uzoraka (tri uzorka na 22 °C i tri uzorka na 4°C), a volumeni dodanog koagulanta prikazani su u sljedećim tablicama:

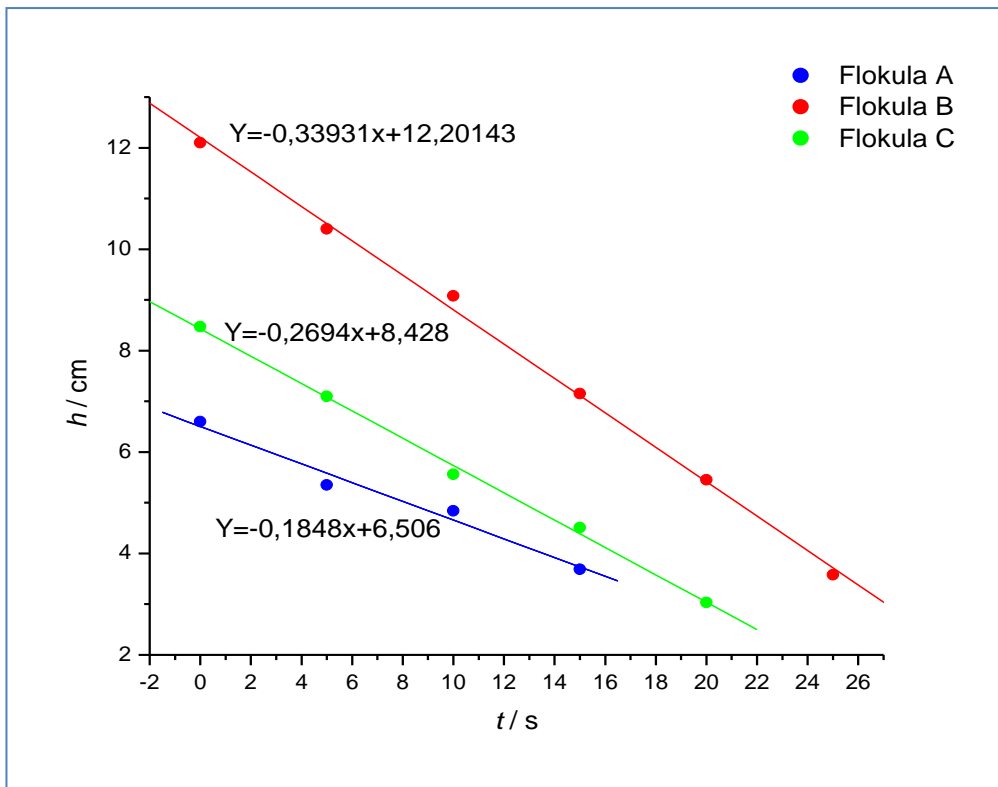
Tablica 2. Prikaz uzoraka na 22 °Cu kojima je određivana optimalna količina željezovog(III) klorida

Uzorak br.	Dodana količina FeCl ₃ i PAM	Početni pH	pH nakon dodatka FeCl ₃ i PAM
1.	0,90ml FeCl ₃ +15ml PAM	8,41	5,64
2.	1,35 ml FeCl ₃ +15ml PAM	7,50	4,35
3.	1,80 ml FeCl ₃ +15ml PAM	8,13	3,35

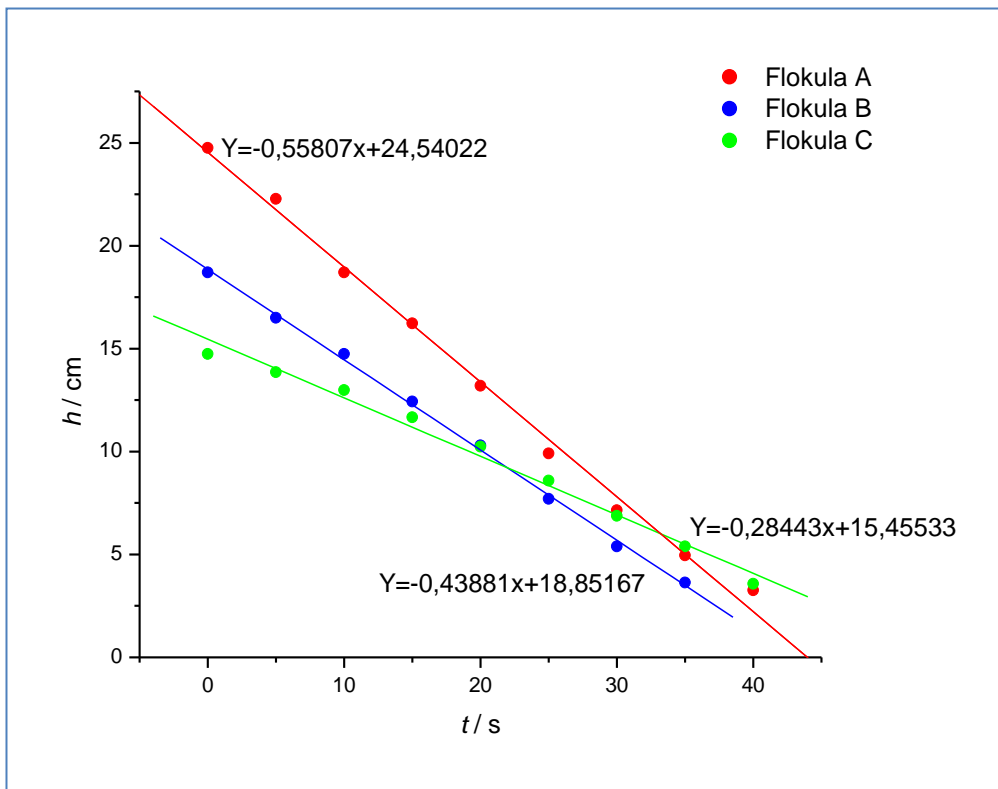
Tablica 3. Prikaz uzoraka na 4°C u kojima je određivana optimalna količina željezovog(III) klorida

Uzorak br.	Dodana količina FeCl ₃ i PAM	Početni pH	pH nakon dodatka FeCl ₃ i PAM
1.	0,90ml FeCl ₃ +15ml PAM	9,20	6,75
2.	1,35 ml FeCl ₃ +15ml PAM	9,33	4,46
3.	1,80 ml FeCl ₃ +15ml PAM	6,11	3,09

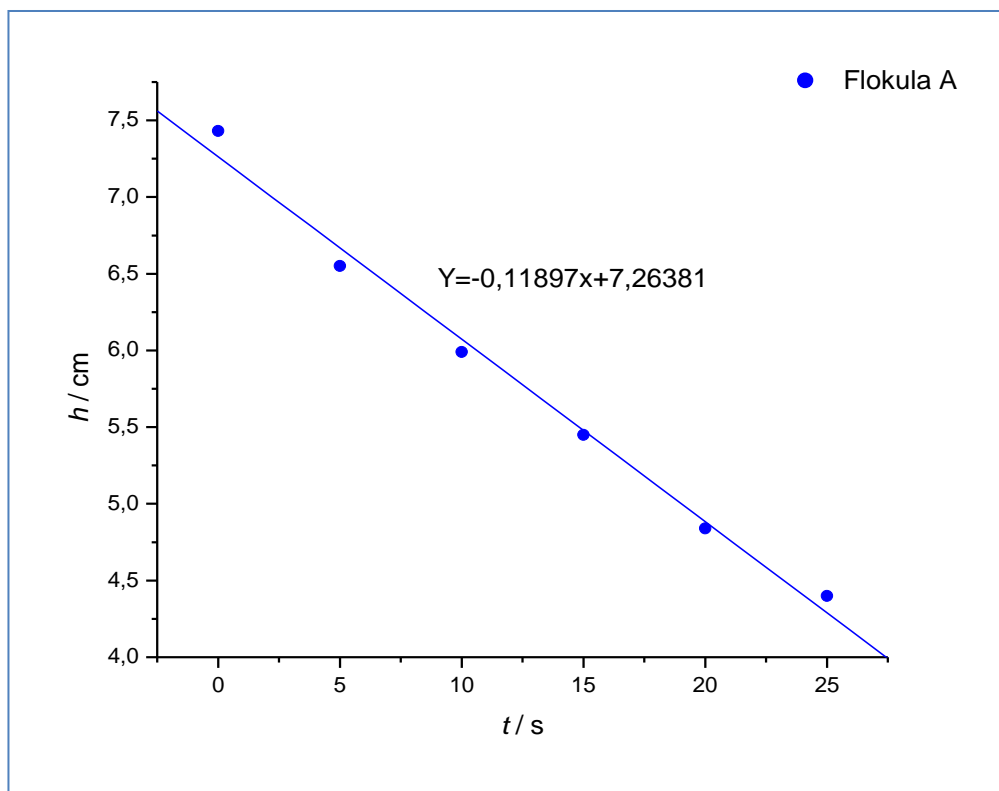
A) Rezultati praćenja visine flokula u vremenu s obzirom na dodatak FeCl_3 na 22 °C



Slika 14. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 0,90 ml FeCl_3 i 15 ml PAM



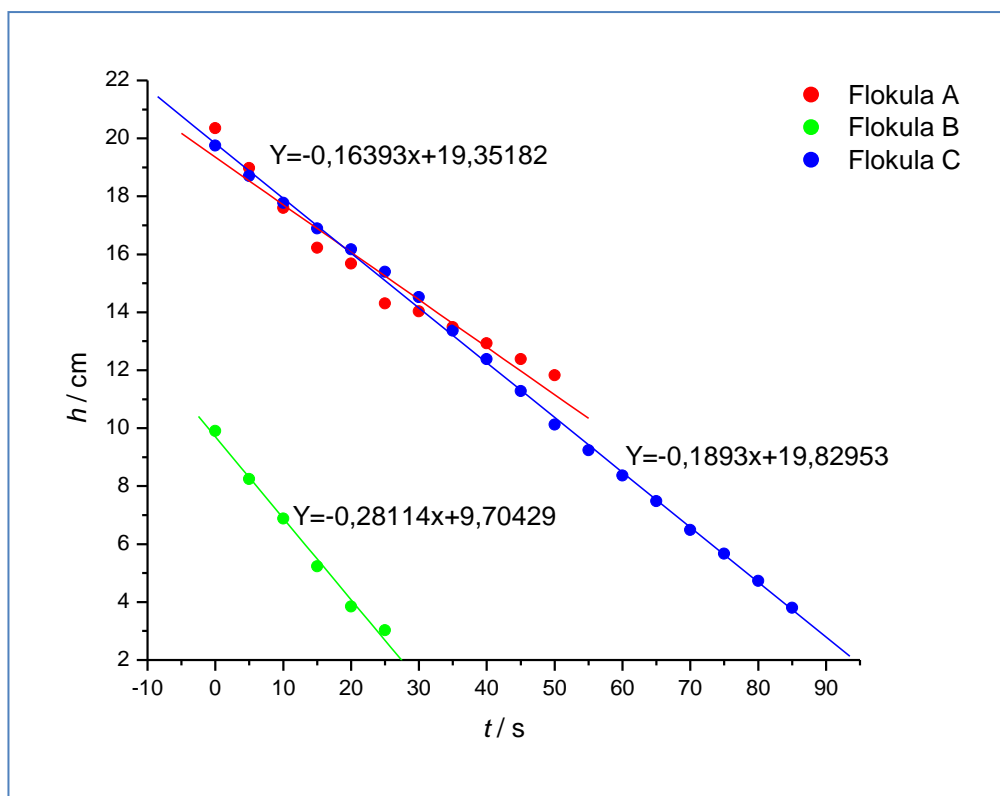
Slika 15. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl_3 i 15 ml PAM



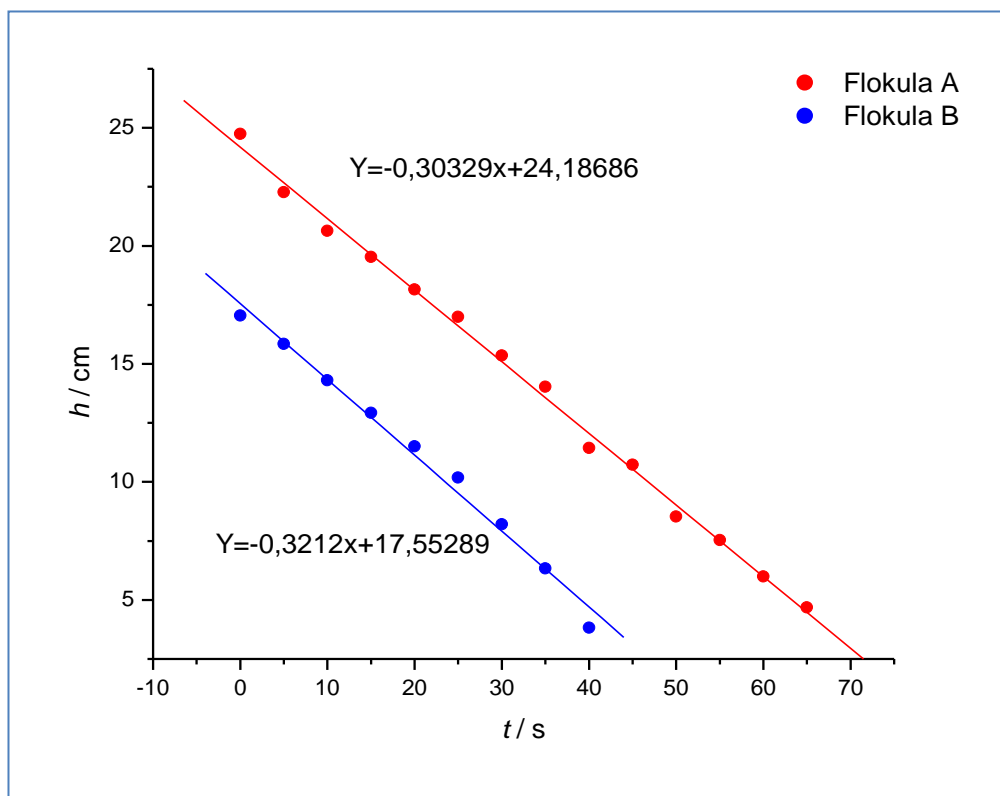
Slika 16. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,80 ml FeCl₃ i 15 ml PAM

Slike 14, 15 i 16 prikazuju visinu flokula u vremenu s obzirom na dodatak 0,90 ml, 1,35 ml i 1,80 ml željezovog(III) klorida pri 22 °C. Prema vrijednostima nagiba iz navedenih slika, jasno je da su njihovi iznosi najveći pri dodatku 1,35 ml FeCl₃. Nagib pravca najblaži je pri 1,80 ml FeCl₃ što ukazuje na dodatak prekomjernog volumena koagulanta. Tome u prilog govori i činjenica da je pri dodatku 1,80 ml FeCl₃ formirana samo jedna reprezentativna flokula čije se taloženje moglo pratiti (iz istog razloga, na slici 16 nalazi se samo jedna linearna regresija).

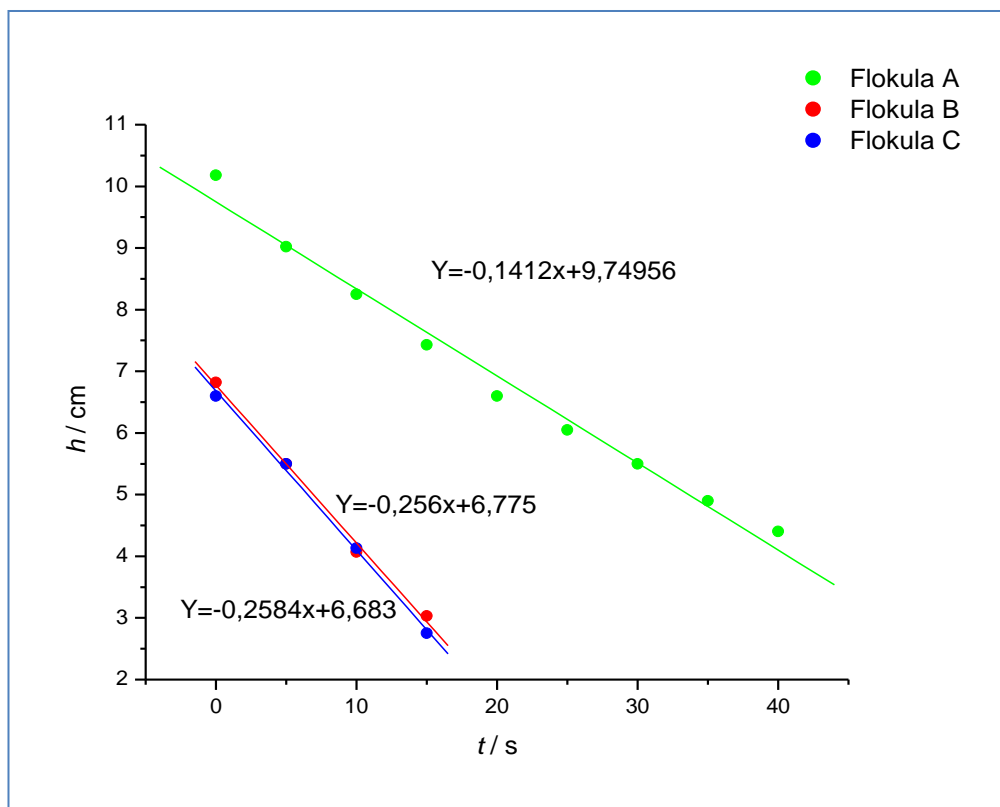
B) Rezultati praćenja visine flokula u vremenu s obzirom na dodatak FeCl_3 na 4°C



Slika 17. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 0,90 ml FeCl_3 i 15 ml PAM



Slika 18. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl_3 i 15 ml PAM



Slika 19. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,80 ml FeCl₃ i 15 ml PAM

Slike 17, 18 i 19 prikazuju visinu flokula u vremenu s obzirom na dodatak 0,90 ml, 1,35 ml i 1,80 ml željezovog(III) klorida pri temperaturi od 4 °C. Kad je riječ o dodanom volumenu koagulant, rezultati su slični onima na temperaturi od 22 °C: i u ovom slučaju, nagibi pravaca najstrmiji su za volumen od 1,35 ml FeCl₃, dok su pri dodanih 1,80 ml oni najblaži. Za razliku od prethodnih rezultata, vidljivo je da su vrijednosti nagiba u ovom slučaju nešto niže, što se može pripisati smanjenju temperature medija.

Kako bi se saznala optimalna količina željezovog(III) klorida, potrebno je odrediti brzinu taloženja flokula s obzirom na dodani volumen koagulant. Brzina taloženja određena je koeficijentom smjera pravca, odnosno njegovim nagibom koji se dobiva jednadžbom pravca iz slika 14-16 za 22 °C i slika 17-19 za 4 °C, a čiji opći izraz glasi:

$$y = ax + b$$

gdje je:

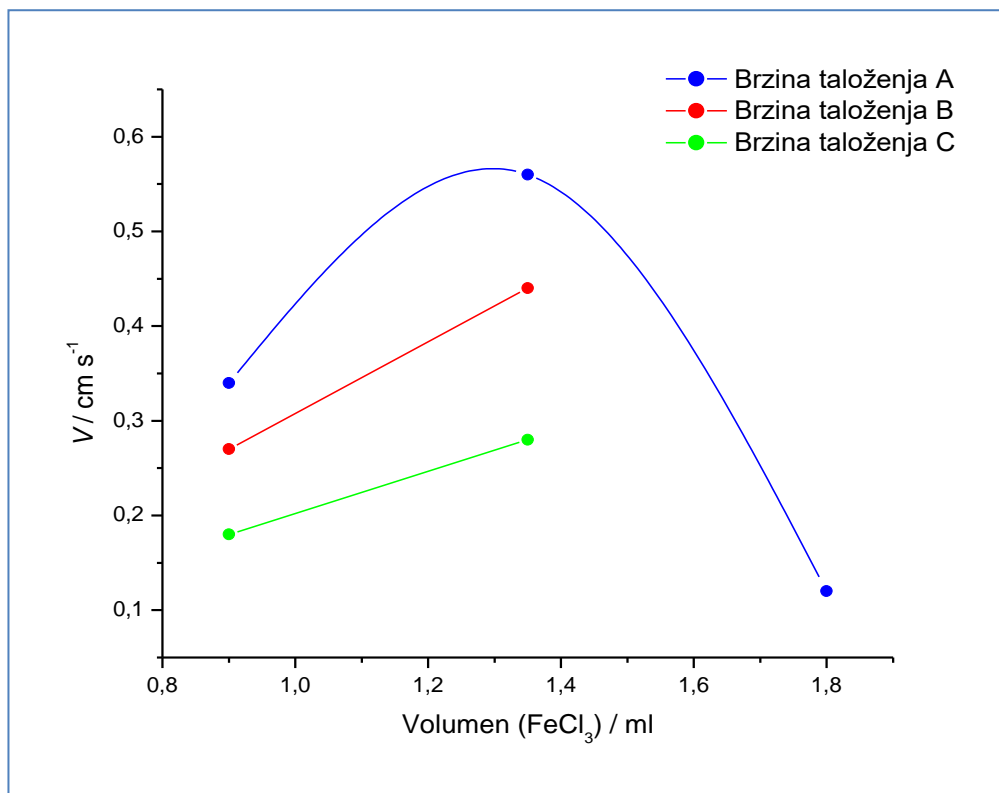
a- koeficijent smjera pravca ili nagib

x –argument funkcije

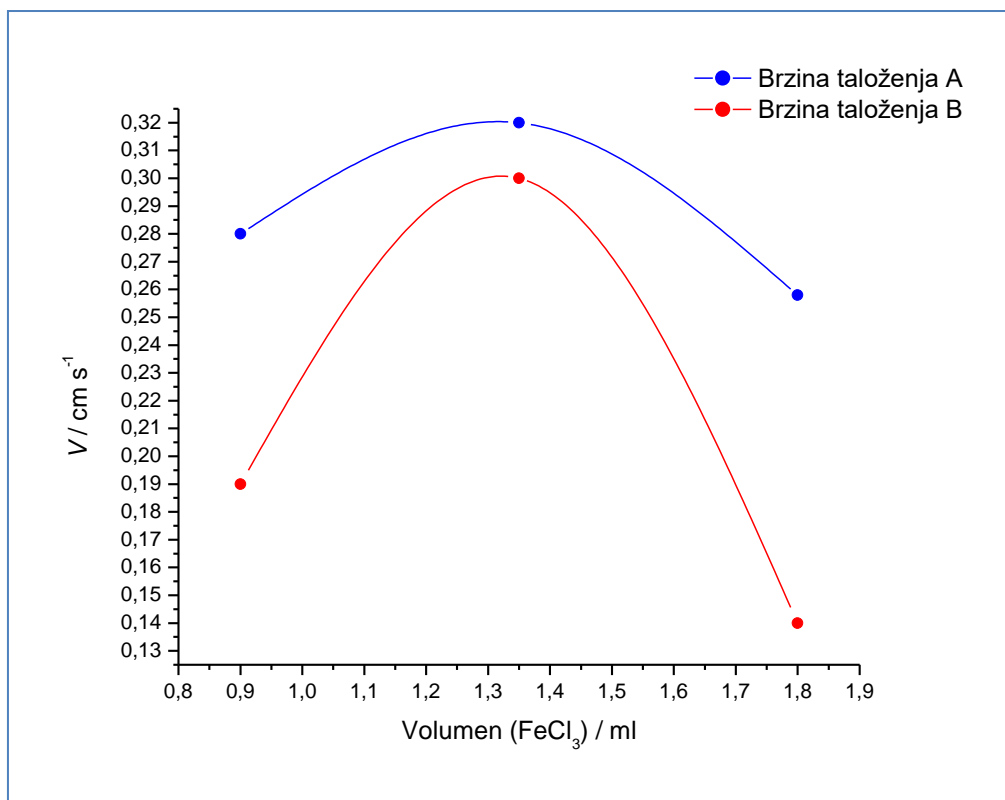
b-odsječak na osi y

Kako slike 14-16 i 17-19 sadržavaju više od jedne linearne regresije, u slikama koje prikazuju brzine taloženja flokula u ovisnosti o dodatku željezovog(III) klorida uvršteni su svi nagibi, pa je tako brzina taloženja flokula prikazana kroz dvije ili tri krivulje.

C) Brzina taloženja flokula u ovisnosti o dodatku željezovog(III) klorida



Slika 20. Brzina taloženja flokula u ovisnosti o 0,90 ml, 1,35ml i 1,80 ml FeCl_3 na 22 °C



Slika 21. Brzina taloženja flokula u ovisnosti o 0,90 ml, 1,35 ml i 1,80 ml FeCl_3 na 4 °C

Iz slika 20 i 21 može se zaključiti da je brzina taloženja flokula najveća pri dodatku 1,35 ml željezovog(III) klorida. Također, vidljivo je da je brzina taloženja skoro dvostruko veća pri 22 °C nego pri 4 °C.

4.2. Praćenje utjecaja dušične kiseline

Tijekom istraživanja utjecaja dušične kiseline na procese koagulacije i flokulacije sagledani su uzorci iz sljedećih tablica:

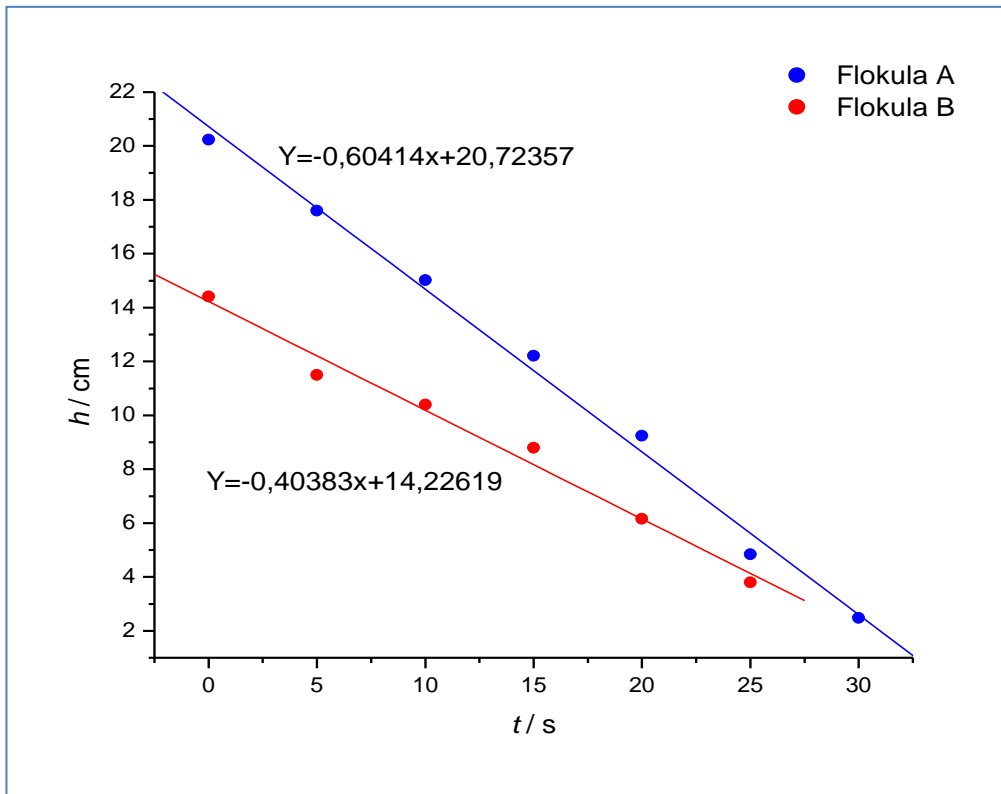
Tablica 4. Prikaz uzoraka na 22 °C u kojima je praćen utjecaj dušične kiseline

Uzorak br.	Dodana količina FeCl ₃ , PAM i HNO ₃	Početni pH	pH nakon dodatka FeCl ₃ , PAM i HNO ₃
1.	1,35ml FeCl ₃ +15ml PAM+0,25ml HNO ₃	7,44	3,83
2.	1,35 ml FeCl ₃ + 15ml PAM+0,50 ml HNO ₃	7,63	3,61
3.	1,35 ml FeCl ₃ +15ml PAM+1ml HNO ₃	8,43	3,50

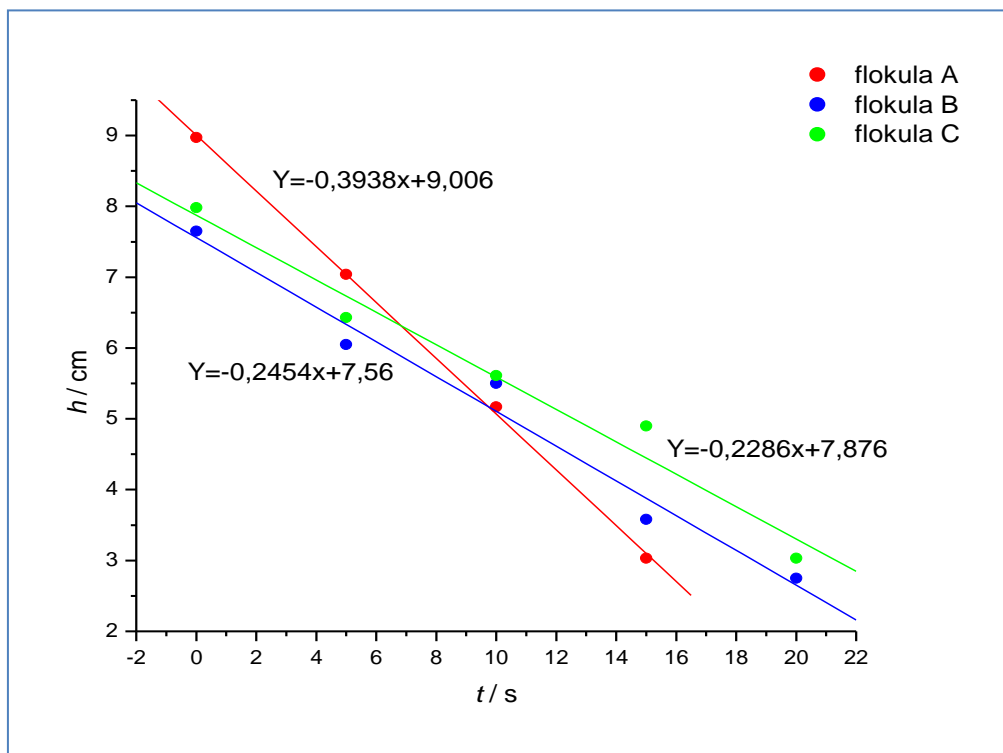
Tablica 5. Prikaz uzoraka na 4 °C u kojima je praćen utjecaj dušične kiseline

Uzorak br.	Dodana količina FeCl ₃ , PAM i HNO ₃	Početni pH	pH nakon dodatka FeCl ₃ , PAM i HNO ₃
1.	1,35ml FeCl ₃ +15ml PAM+0,25ml HNO ₃	9,21	4,20
2.	1,35 ml FeCl ₃ +15ml PAM+0,50 ml HNO ₃	6,10	3,22

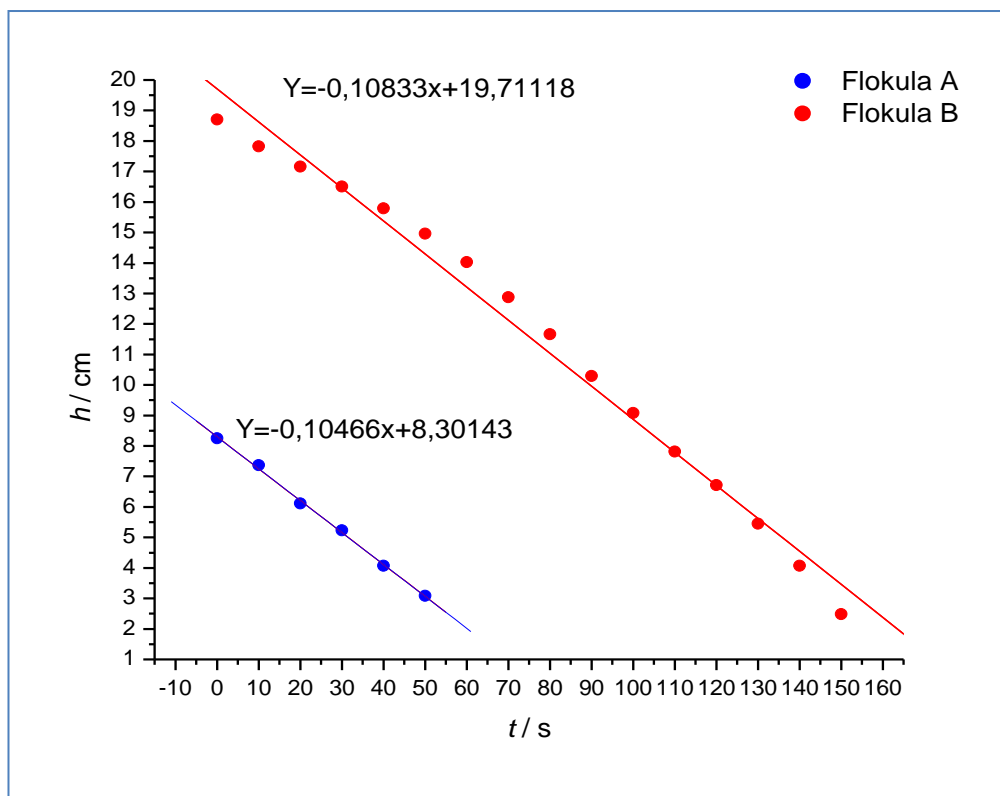
A) Rezultati praćenja visine flokula u vremenu s obzirom na dodatak HNO₃ na 22 °C



Slika 22. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl₃, 15 ml PAM i 0,25 ml HNO₃



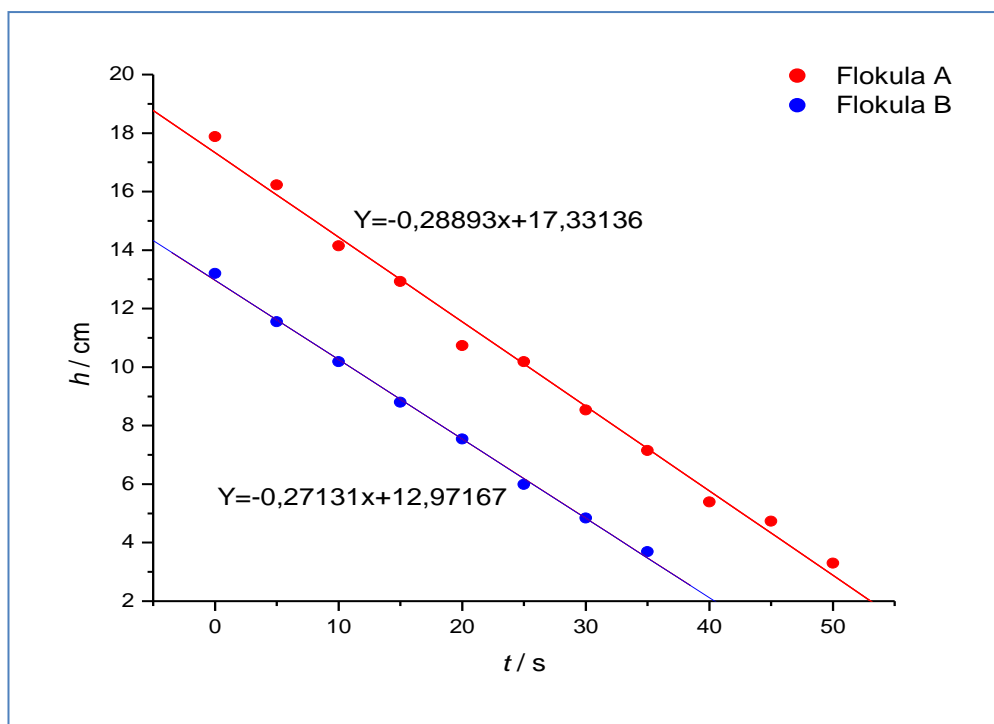
Slika 23. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl₃, 15 ml PAM i 0,50 ml HNO₃



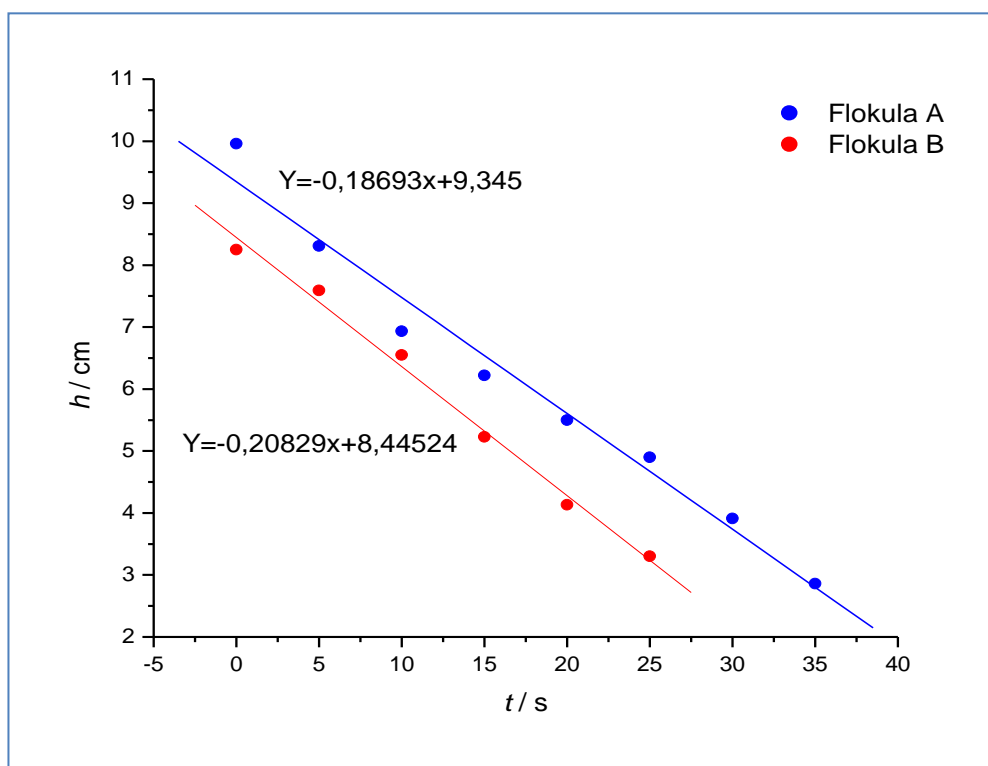
Slika 24. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl_3 , 15 ml PAM i 1,0 ml HNO_3

Slike 22, 23 i 24 prikazuju visinu stvorenih flokula u vremenu s obzirom na dodatak 0,25 ml, 0,50 ml i 1,0 ml dušične kiseline pri temperaturi od 22 °C. Nagibi pravaca najstrmiji su pri dodatku 0,25 ml HNO_3 , a povećavanjem doze kiseline oni postaju sve blaži. Usporedbom vrijednosti nagiba iz slika 15 i 22 vidljivo je da je vrijednost nagiba pravca nešto manja uz dodatak 0,25 ml HNO_3 naspram vrijednosti iste bez dodatka kiseline. Iz navedenog se zaključuje da sniženje pH u vidu dodatka HNO_3 ne pogoduje procesima koagulacije i flokulacije.

B) Rezultati praćenja visine flokula u vremenu s obzirom na dodatak HNO_3 na 4°C



Slika 25. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl_3 , 15 ml PAM i 0,25 ml HNO_3

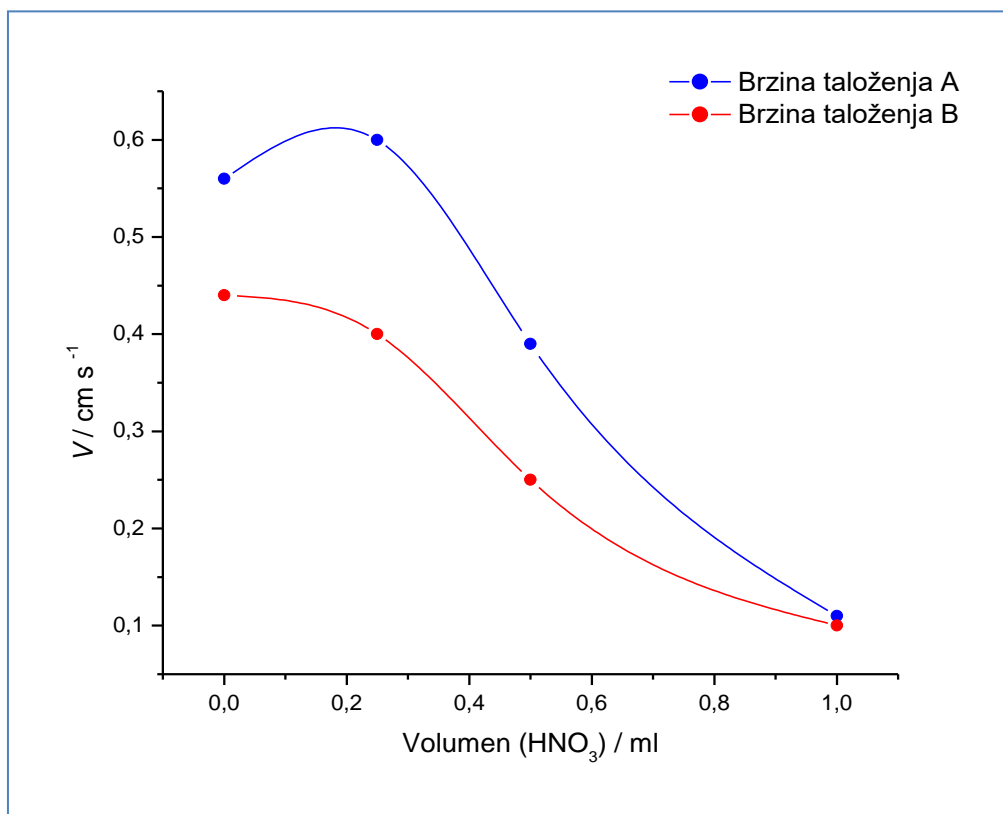


Slika 26. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl_3 , 15 ml PAM i 0,50 ml HNO_3

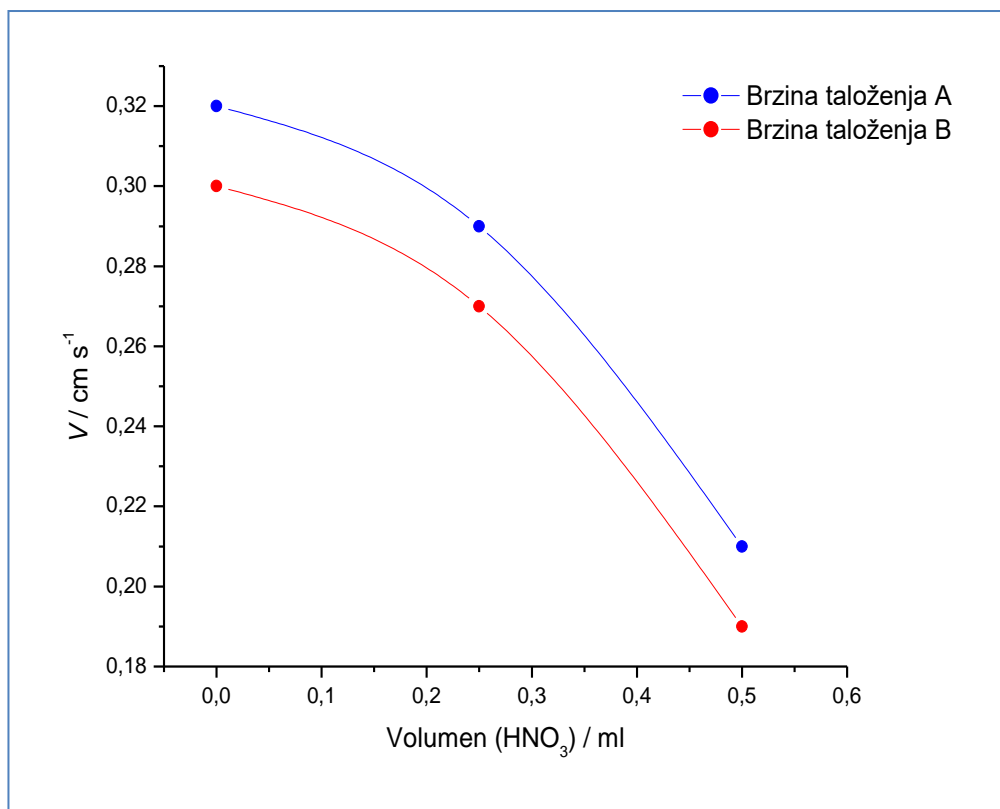
Slike 25 i 26 prikazuju visinu stvorenih flokula u vremenu s obzirom na dodatak 0,25 ml i 0,50 ml dušične kiseline na temperaturi od 4°C. Vrijednosti nagiba se i u ovom slučaju smanjuju povećanjem dodane količine HNO₃. U usporedbi s rezultatima koje prikazuju slike 22,23 i 24 vidljivo je da su ovdje nagibi blaži, a ta činjenica se ponovno pripisuje sniženju temperature medija.

Kako bi se mogao uvidjeti utjecaj dušične kiseline na brzinu taloženja flokula i ovdje je, kao i kod ocjene djelotvornosti željezovog(III) klorida, potrebno napraviti graf ovisnosti brzine taloženja o dodanom volumenu dušične kiseline. Brzina taloženja određena je koeficijentom smjera pravca, odnosno njegovim nagibom koji se dobiva jednadžbom pravca iz slika 15 te 22-24 za 22 °C i slika 18, 25, 26 za 4 °C.

C) Brzina taloženja flokula u ovisnosti o dodatku dušične kiseline



Slika 27. Brzina taloženja flokula u ovisnosti o 0 ml, 0,25 ml, 0,50 ml i 1,0 ml HNO₃ na 22 °C



Slika 28. Brzina taloženja flokula u ovisnosti o 0 ml, 0,25 ml i 0,50 ml HNO₃ na 4 °C

Slike 27 i 28 prikazuju ovisnost brzine taloženja flokula o dodatku 0 ml, 0,25 ml, 0,50 ml i 1,0 ml dušične kiseline pri 22 °C i 4 °C. Iz rezultata je vidljivo da je brzina taloženja najveća bez dodatka dušične kiseline, a da se vrijednost iste snižava povećanjem dodanog volumena navedene kiseline. I u ovom slučaju, brzina taloženja je gotovo dvostruko veća pri 22 °C nego pri 4 °C.

4.3. Određivanje optimalne količine poliakrilamida

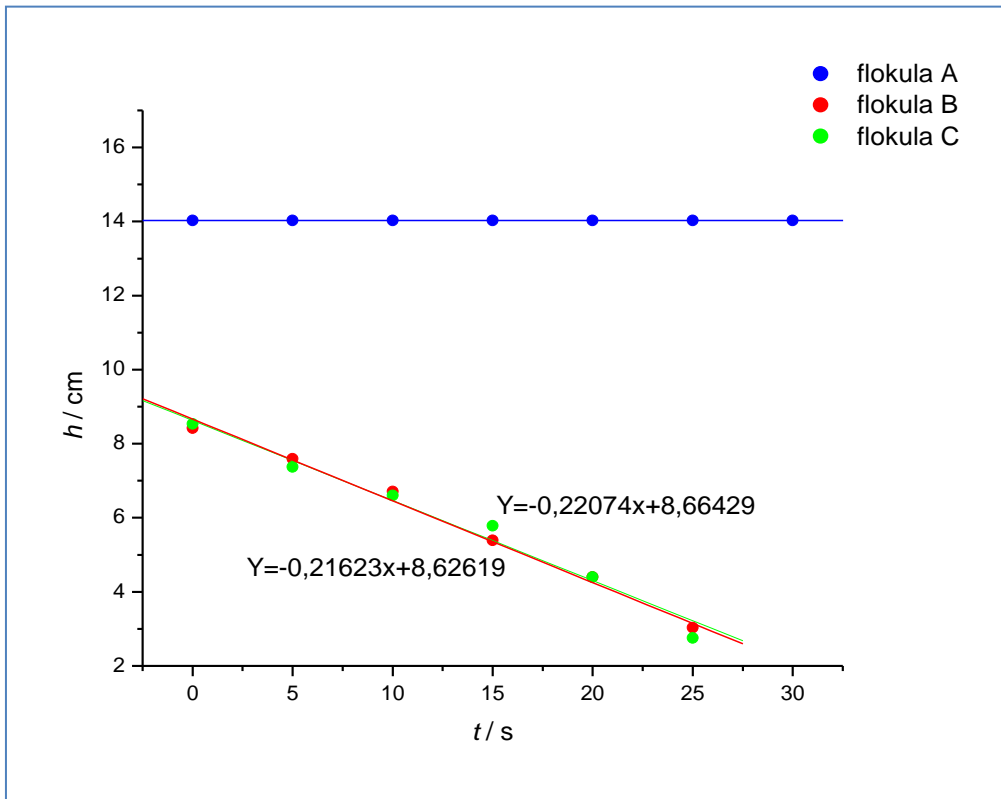
Iz prethodnih rezultata vidljivo je da je brzina taloženja najveća pri dodatku 1,35 ml FeCl_3 i bez dodatka dušične kiseline. Uz to, vrijednosti brzine taloženja na 22 °C vidljivo su veće od onih pri 4 °C. Iz tog razloga, djelotvornost poliakrilamida ispitana je samo na 22 °C, uz dodatak 1,35ml FeCl_3 i bez zakiseljavanja vodenog medija dušičnom kiselinom.

U sljedećoj tablici dan je prikaz uzoraka u kojima je praćeno djelovanje flokulacijske aktivnosti poliakrilamida:

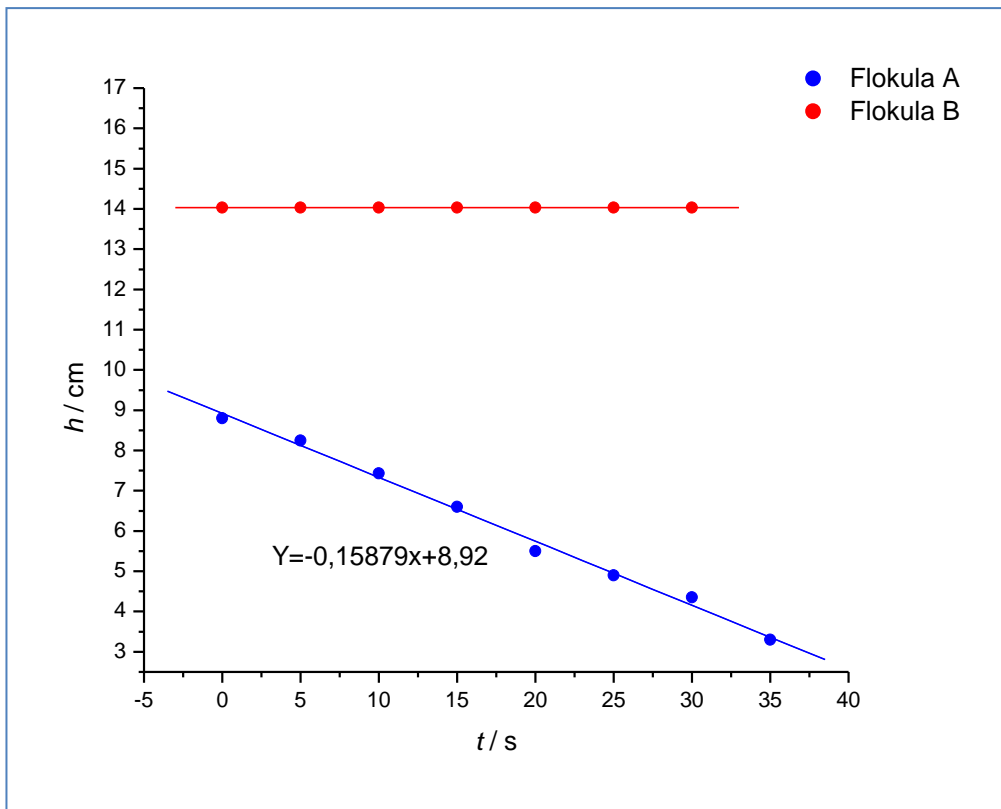
Tablica 6. Prikaz uzoraka u kojima je određivana optimalna količina poliakrilamida

Uzorak br.	Dodana količina FeCl_3 i PAM	Početni pH	pH nakon dodatka FeCl_3 i PAM
1.	1,35 ml FeCl_3 +10ml PAM	6,67	3,27
2.	1,35 ml FeCl_3 +15ml PAM	7,50	4,35
3.	1,35 ml FeCl_3 +20ml PAM	6,61	3,35

A) Rezultati praćenja visine flokula u vremenu s obzirom na dodatak poliakrilamida



Slika 29. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl_3 i 10 ml PAM

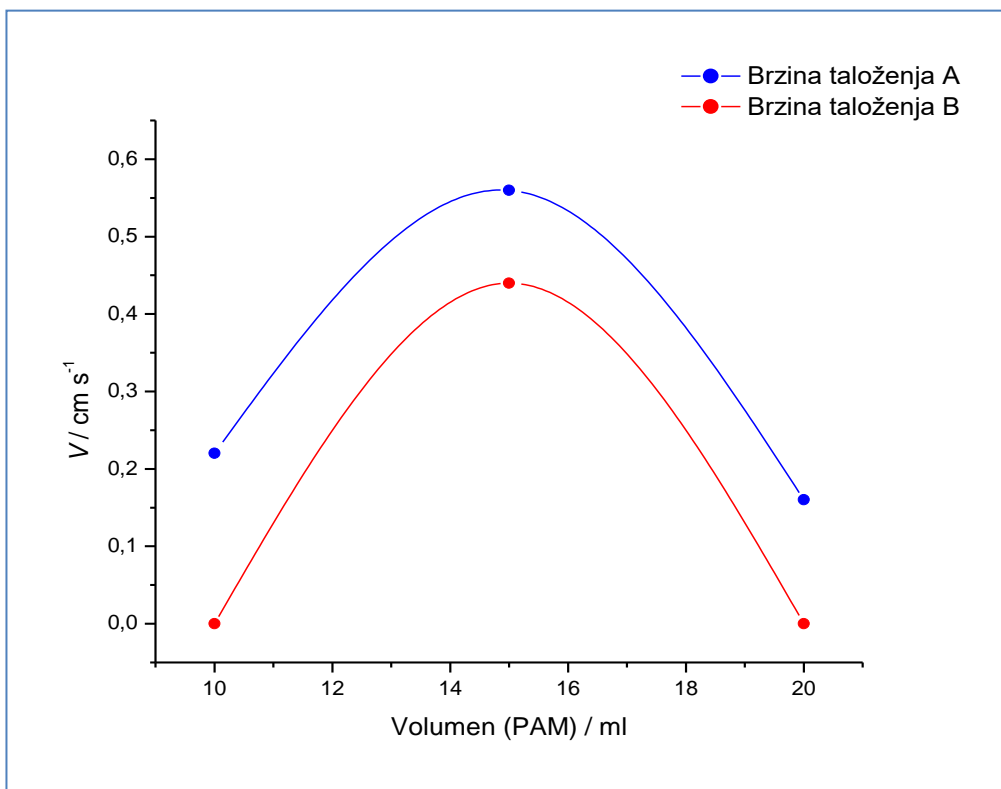


Slika 30. Prikaz visine stvorenih flokula u vremenu uz dodatak 1,35 ml FeCl_3 i 20 ml PAM

Slike 29 i 30 prikazuju visinu stvorenih flokula u vremenu s obzirom na dodatak 10 i 20 ml poliakrilamida. Vrijednosti nagiba puno su veće pri dodatku od 10 ml PAM, no ipak znatno niže od onih uz dodanih 15 ml PAM (slika 15).

Kako bi se mogao saznati utjecaj poliakrilamida na brzinu taloženja flokula, potrebno je napraviti graf ovisnosti brzine taloženja o dodanom volumenu poliakrilamida. Brzina taloženja određena je koeficijentom smjera pravca, odnosno njegovim nagibom koji se dobiva jednadžbom pravca iz slika 15, 29, 30.

B) Brzina taloženja flokula u ovisnosti o dodatku poliakrilamida



Slika 31. Brzina taloženja flokula u ovisnosti o 10 ml, 15 ml i 20 ml PAM

Iz slike 31 vidljivo je da je brzina taloženja najniža uz dodatak 20ml poliakrilamida. Bolji rezultati su postignuti dodatkom 10 ml poliakrilamida. Uz dodanih 15 ml poliakrilamida, dobivene su najbolje vrijednosti taloženja.

4.4. Određivanje turbiditeta

Nakon što je izvršena optimizacija fizikalno-kemijskih parametara, uslijedila je i ocjena kvalitete obrađene vode. Kvaliteta uzorka otpadne vode sagledana je preko stupnja zamućenja prije i poslije njene obrade. Početni turbiditet uzorka izmjeren je pomoću secchi diska u menzuri volumena 500ml.

Na visini od 8,78cm secchi disk više nije bio uočljiv pa je taj podatak uvršten u jednadžbu:

$$\text{Visina vodenog stupca/ cm} = 244,13 \times (\text{turbiditet u NTU})^{-0,662}$$

Iz navedene jednadžbe dobivena je vrijednost početnog turbiditeta u iznosu od 151,86 NTU prema sljedećem postupku:

$$8,78 = 244,13 \times \text{NTU}^{-0,662}$$

$$\frac{244,13}{\text{NTU}^{0,662}} = 8,78$$

$$\frac{244,13}{\text{NTU}_{1000}^{0,662}} = 8,78$$

$$\frac{244,13}{\text{NTU}_{1000 \div 2}^{0,662 \div 2}} = 8,78$$

$$\frac{244,13}{\text{NTU}_{500}^{0,331}} = 8,78 / \times \text{NTU}_{500}^{0,331}$$

$$244,13 = 8,78 \times \text{NTU}_{500}^{0,331}$$

$$8,78 \times \text{NTU}_{500}^{0,331} = 244,13 / \div 8,78$$

$$\text{NTU}_{500}^{0,331} = 27,805$$

$$(\text{NTU}_{500}^{0,331})^{331} = 27,805^{331}$$

$$\text{NTU} = 27,805^{500}$$

$$\text{NTU} = 151,86$$

Nakon obrade, 11 uzoraka otpadne vode pokazalo se potpuno bistrima pa mjerenje turbiditeta nije bilo potrebno. U dvama uzorcima na 4°C ipak je zapaženo određeno zamućenje koje je

izmjereno pomoću secchi diska i dvije birete međusobno spojene prozирnom ljepljivom trakom, a rezultati su sljedeći:

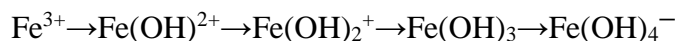
- 1) turbiditet uzorka kojem je dodano 1,80 ml FeCl_3 i 15 ml PAM—11,71 NTU,
- 2) turbiditet uzorka kojem je dodano 1,35 ml FeCl_3 , 15 ml PAM i 0,50 ml HNO_3 — 9,12 NTU.

5. Rasprava

5.1. Određivanje optimalne količine željezovog(III) klorida

Na slikama 20 i 21 prikazane su ovisnosti brzine taloženja stvorenih flokula u odnosu na dodatke 0,90 ml, 1,35 ml i 1,80 ml željezovog(III) klorida pri 22 °C i 4 °C. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je brzina taloženja gotovo dvostruko veća na 22 °C nego na 4 °C. Također, jasno je da se dodatkom 1,35 ml željezovog(III) klorida, u oba slučaja stvorene flokule talože najvećom brzinom, a da je vrijednost iste najmanja uz dodatak 1,80 ml željezovog(III) klorida. Švicarski znanstvenici Olena Oriekhova i Serge Stoll također su izvijestili o sličnim rezultatima. Dobiveni rezultati objašnjeni su mehanizmom neutralizacije naboja koloidnih čestica. Naime, Fe^{3+} ioni nastali hidrolizom željezovog(III) klorida u vodenom mediju imaju za cilj umanjiti negativan naboj koloidnih čestica i potaknuti njihovu agregaciju. U prisutnosti nedovoljne količine željezovih iona, površinski naboj velikog broja čestica ostat će negativan, zbog čega će se iste i dalje odbijati i na taj način usporavati procese taloženja. U slučaju da je dodano previše željezovog(III) klorida, više će Fe^{3+} iona dospjeti u vodeni medij što će onda uzrokovati inverziju površinskog naboja koloidnih čestica iz negativnog u pozitivni. Promjena naboja dovest će do stvaranja odbojnih sila u svrhu ponovne stabilizacije čestica, čime će procesi flokulacije i taloženja biti usporeni. [54]

Osim što ovisi o dozi, sposobnost željezovog(III) klorida uvelike ovisi i o pH vrijednosti medija. Naime, prilikom otapanja željezovih soli u vodi, molekule vode vrlo brzo okružuju Fe^{3+} ione. Kako su ti metalni ioni visoko nabijeni, tako su molekule vode u primarnoj hidratacijskoj ljusci polarizirane. Zahvaljujući tome, molekule vode se mogu postupno zamijeniti OH^- ionima što dovodi do smanjenja pozitivnog naboja stvorenog kompleksa prema sljedećoj jednačini:



Povišenjem pH vrijednosti, prikazana reakcija ići će s lijeva na desno do stvaranja slabotopivog, nenabijenog željezovog hidroksida $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ čiji precipitat ima značajnu ulogu u procesu koagulacije. Dodatnim povišenjem pH formirat će se $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ koji zbog svoje anionske prirode više nije u mogućnosti destabilizirati negativno nabijene koloidne čestice.[55]

Osim, željezovog(III) klorida, u procesima koagulacije popularna su i druga kemijska sredstva poput aluminijevog sulfata $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ i kalcijevog hidroksida $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Mehanizam njihovog djelovanja ne razlikuje se bitno od mehanizma djelovanja željezovog(III) klorida, no različitosti u njihovoj efikasnosti su značajne. Sva tri koagulacijska sredstva svoju primjenu nalaze u raznim vrstama otpadnih voda gdje se koriste za uklanjanje teških metala (primjerice, kadmij, bakar, olovo, cink i krom), organskih molekula i fosfata. Z. Chaouki i suradnici u svom su istraživanju usporedili efikasnost triju koagulanata u uklanjanju teških metala na uzorku procjedne otpadne vode. U usporedbi s aluminijevim sulfatom, kalcijev hidoksid i željezov(III) klorid pokazali su bolje rezultate. Iako je $\text{Ca}(\text{OH})_2$ postigao najbolji postotak uklanjanja (~90 %), najefikasnijim koagulacijskim sredstvom smatra se ipak FeCl_3 s obzirom na činjenicu da svoje djelovanje ostvaruje pri znatno manjoj količini nego što je to slučaj kod dvaju drugih koagulanata.[56] Osim toga, FeCl_3 djeluje u širem rasponu pH, dok su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ puno osjetljiviji. D. J. Naghan i suradnici istražili su efikasnost FeCl_3 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u uklanjanju boja i organskih tvari na uzorku industrijske otpadne vode te su također donijeli slične zaključke. I u ovom slučaju, FeCl_3 sa 60%-tnim uklanjanjem organske tvari i 90%-tnim ulanjanjem boja pokazao se superiornim nad $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ koji je ostvario 36% uklanjanje organskih onečišćenja i 70%-tno uklanjanje obojenja.[57]

5.2. Određivanje optimalne količine poliakrilamida

Slika 31 prikazuje ovisnost brzine taloženja formiranih flokula o dodatku 10, 15 i 20 ml poliakrilamida pri 22 °C. Prema dobivenim rezultatima zaključeno je da je volumen od 15 ml poliakrilamida optimalna doza u obradi otpadne vode budući da je pri toj količini flokulanta taloženje flokula najbrže. Volumeni od 10 i 20 ml poliakrilamida pokazali su se neodgovarajućima jer je brzina taloženja flokula u tim slučajevima gotovo triput sporija od one uz dodatak 15 ml. Navedeni rezultati su u skladu s rezultatima dobivenim u istraživanju provedenom od strane kineskih znanstvenika Z. Shi , G. Zhang, G. Pei i G.Y. Zhang. U oba istraživanja dokazano je da brzina taloženja flokula nedvojbeno ovisi o količini flokulanta. Navedena činjenica može se objasniti na sljedeći način: pri dodatku nedovoljne količine poliakrilamida, dolazi do nejednake raspodjele istog u vodenom mediju. Time je ograničen kontakt flokulacijskog sredstva s koloidnim česticama, pa je i sam proces taloženja usporen. S druge strane, prilikom dodatka prevelike količine poliakrilamida, proces taloženja flokula se usporava zbog namotavanja polimernih molekula oko flokula koje na taj način dobivaju svojevrsnu zaštitu od flokulacije.[58] Temperatura vodenog medija također ima snažan utjecaj na flokulacijsku moć poliakrilamida. Naime, povišenje temperature pospješuje adsorpciju polimera na koloidne čestice, a objašnjenje je sljedeće: porast temperature rezultira pucanjem vodikovih veza između polimernih jedinica i molekula vode čime se osigurava polimer - polimer interakcija. Na taj se način ostvaruje kompaktnija konformacija polimera koja ima veću moć adsorpcije na čestice koloida.[59] Chibowski S. istražio je utjecaj pH na flokulacijsku efikasnost poliakrilamida u usporedbi s poliakrilnom kiselinom. Iako djelotvornost polimera ovisi o pH medija, rezultati su pokazali da je poliakrilamid znatno otporniji na promjene u pH vrijednosti sustava, zahvaljujući prisutnosti dviju različitih funkcionalnih skupina ($-NH_2$ i $-COOH$) u svojoj strukturi.[60] Zbog svoje mase, neosjetljivosti na pH i mogućnosti tvorbe velikih, kompaktnih flokula, poliakrilamid danas

ima široku primjenu u raznim tipovima otpadnih voda gdje u kombinaciji s drugim kemikalijama ostvaruje sjajne rezultate. K.E. Lee i suradnici u svom su istraživanju sintetizirali FeCl_3 – PAM hibridni polimer kojim je moguće ostvariti 89%-tnu redukciju organske tvari te 99%-tno smanjenje obojenja.[61] H. Liu i suradnici kreirali su hibridni flokulant spajanjem PAM i bambusove celuloze koji omogućuje 98%-tno smanjenje turbiditeta.[62]

Osim poliakrilamida, u postupcima pročišćavanja popularni su i neki drugi sintetski polimeri poput poliamina i dialil dimetil amonijevog klorida (DADMAC). Poliamin se široko upotrebljava u industrijskim otpadnim vodama za uklanjanje raznih obojenja. Riječ je o kationskom polimeru čija se flokulacijska aktivnost očituje u neutralizaciji naboja koloidnih čestica, odnosno u smanjenju njihova zeta potencijala. Vrijednost zeta potencijala je pritom, obrnuto proporcionalna molekulskoj masi poliamina budući da s porastom mase raste i gustoća naboja polimera (to znači da će poliamin veće molekulske mase uzrokovati veće smanjenje zeta potencijala čime će proces flokulacije biti uspješniji).[49] DADMAC je također kationski polimer čije je flokulacijsko djelovanje istovjetno djelovanju poliamina. Kako je promjer polimernog svitka manji od koloidne čestice, DADMAC se može adsorbirati na njenu površinu pomoću nabijenih grupa uzrokujući tako neutralizaciju naboja koloida. [63] Ovaj mehanizam flokulacije još se naziva i elektrostatskim mehanizmom. Kada je riječ o prirodnim polimerima, danas se najčešće spominje kitosan. Zahvaljujući velikom broju amino grupa u svojoj strukturi, u prisustvu H^+ iona u vodenom mediju, kitosan poprima kationska svojstva te kao takav svoju flokulacijsku aktivnost vrši adsorpcijom na koloidne čestice neutralizirajući njihov naboj. S druge strane, zbog velike molekulske mase kitosan je u mogućnosti tvoriti polimerne mostove (poput PAM) između koloidnih čestica uzrokujući tako njihovo povezivanje.[46]

5.3. Utjecaj pH i temperature na brzinu taloženja flokula

Slike 27 i 28 prikazuju ovisnost brzine taloženja formiranih flokula o pH vrijednosti, odnosno o dodatku 0, 0,25, 0,5 i 1,0 ml dušične kiseline. Dobiveni rezultati pokazuju da se bez zakiseljavanja vodenog medija stvorene flokule talože najvećom brzinom, a da se pri svakom daljnjem dodatku dušične kiseline vrijednost brzine taloženja snižava. C.BaiChuan i suradnici objašnjavaju navedenu činjenicu na sljedeći način: ako je vodeni medij zakiseljen, višak H^+ iona reagirat će sa suspendiranim česticama, tj. adsorbirati se na njihovu površinu čime će ona poprimiti pozitivan naboj. Takva promjena naboja uzrokovat će stvaranje odbojnih sila između koloidnih čestica i iona koagulacijskog sredstva što će onda onemogućiti reakciju istih.[64] Dean Gregory i Kenneth Carlson objašnjavaju utjecaj niske vrijednosti pH na kinetiku stvaranja flokula na sljedeći način: pri niskom pH, koloidne čestice destabilizirane su manjim brojem visoko nabijenih soli što rezultira nejednakim površinskim nabojem i smanjenom mogućnosti uspješnih sudara među česticama.[65] Iz tog razloga, doći će do ometanja procesa flokulacije, a time i do usporavanja brzine taloženja. Osim pH vrijednosti, na brzinu taloženja snažno utječe i temperatura vodenog medija. U svim dobivenim rezultatima dokazano je da je brzina taloženja flokula znatno veća na 22 °C nego na 4 °C. U disertaciji autora Omara Alshikhadano je objašnjenje za navedenu činjenicu. Naime, sniženjem temperature dolazi do porasta viskoznosti vode. Porast viskoznosti uzrokuje povećanje zeta potencijala koloidnih čestica čime je osigurana njihova stabilnost.[66] Hamidi Abdul Aziz i suradnici navode da je na nižim temperaturama usporeno Brownovo gibanje zbog čega se smanjuje topljivost koagulacijskog/flokulacijskog sredstva u vodenom mediju kao i broj sudara koloida s upotrebjenom kemikalijom.[67] Nadalje, niske temperature vodenog medija onemogućuju stvaranje velikih flokula što rezultira povišenjem rezidualnih koncentracija upotrebjenog koagulant.[68] F. Xiao i suradnici navode da niska temperatura sustava također dovodi i do formiranja flokula nepravilne strukture zbog povećanja njihove

poroznosti.[69] Iz svega navedenog, pad temperature vodenog medija će usporiti procese koagulacije i flokulacije te samo taloženje koloidnih čestica, a što će onda rezultirati nepotpunim uklanjanjem zamućenja kao što je prikazano u rezultatima.

6. Zaključci

Optimizacijom parametara fizikalno kemijskih procesa u obradi realnih otpadnih voda dobiveni su rezultati na temelju kojih su doneseni sljedeći zaključci:

- 1.fizikalno – kemijski procesi neophodni su u obradi industrijske otpadne vode u svrhu uklanjanja koloidnih čestica,
- 2.u obradi otpadne vode koriste se kemikalije sa sposobnošću koagulacije i flokulacije,
3. radi određivanja optimalne količine kemikalija za pročišćavanje potrebno je provesti JAR test prije stvarne obrade otpadnih voda,
- 4.nedovoljne ili prekomjerne količine kemikalija za pročišćavanje usporit će procese uklanjanja koloidnih čestica,
- 5.željezov(III) klorid učinkovito djeluje u procesu koagulacije uzrokujući neutralizaciju naboja koloidnih čestica,
- 6.poliakrilamid učinkovito djeluje u procesu flokulacije stvaranjem polimernih mostova,
- 7.zakiseljavanje vodenog medija usporit će procese koagulacije i flokulacije zbog reakcije vodikovih iona sa koloidnim česticama,
- 8.sniženje temperature vodenog medija usporit će procese koagulacije i flokulacije zbog povećanja viskoznosti vode i smanjenja vjerojatnosti sudara čestica,
- 9.sniženje temperature vodenog medija rezultirat će nepotpunim uklanjanjem zamućenja zbog usporavanja procesa koagulacije i flokulacije,
- 10.učinkovitost obrade otpadnih voda očituje se u velikoj brzini taloženja flokuliranih čestica i potpunom uklanjanju zamućenja.

7. Literatura

1. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011. 4 (4), pp. 361-377
2. Stackelberg P.E. i sur. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. *Science of Total Environment*. 2004. 329 (1-3), pp. 99-113
3. Poon C.S., Chu C.W. The use of ferric chlorid and anionic polymer in the chemically assisted primary sedimentation process. *Chemosphere*. 1999. 39 (10), pp. 1573-1582.
4. Ahmad A.L., Wong S.S., Teng T.T., Zuhairi A. Improvement of alum and PACI coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2008. 137 (3), pp. 510-517.
5. Aktas E.S., Imre S., Ersoy L. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water research*. 2001. 35(9), pp. 2336-2340.
6. Najafpour G., Zuhairi A., Ahmad A.L., Teng T.T. , Wong S.S. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. 135(1-3), pp. 378-388.
7. Yue Q.Y. i sur. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. 152(1), pp.221-227.
8. Sanchis M.I.A, Saez J., Llorens M.,Soler A.,Ortuno J.F. Particle size distribution in slaughterhouse wastewater before and after coagulation- flocculation. *Environmental progress&Sustainable energy*. 2003. 22(3),pp. 183-188.
9. Tilley E., Ulrich L., Luthi C.,Reymond Ph., Zurbrugg C.*Compendium of Sanitation Systems and Technologies*.2.izd. Duebendorf: IWA. 2016.
- 10.Stier E., Felber H., Fischer M.Klärwärter-Taschebuch,3., völlig neu bearb. Aufl. München: Hirthammer, 1974. , pp.33 – 34.

11. Petković M.: Hibridni proces obrade procjedne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita.[Internet]. Split:Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet;2017. [pristupljeno: lipanj 2018.]. Dostupno na: <https://zir.nsk.hr/islandora/object/ktfst%3A176/datastream/PDF/view>
12. Muttamara S. Wastewater characteristics.*Resources, Conservation and Recycling*. 1996. 16(1-4), pp. 145-159
- 13.Munter R.:*Industrial Wastewater Characteristics*. 1.izd. Sida: Baltic University Programme Publication. 2000.
- 14.Shutterstock. Dostupno na: <https://www.shutterstock.com/image-photo/image-wastewater-pond-scum-on-top-718752382> . Pristupljeno: lipanj 2018.
- 15.Gary W. vanLoon i Stephen J. Duffy : Environmental chemistry- a global perspective. 2 izd. New York: Oxford University Press, 2005
- 16.Hudson A. Turbidity and suspended solids in drinking water. *Measurment &control*. 2010. 43 (1), pp. 22-23.
- 17.NYU Hudson. Dostupno na: http://steinhardtapps.es.its.nyu.edu/nyuhudson/?page_id=168. Pristupljeno: lipanj 2018.
- 18.Boyd C.E.: *Pond Aquaculture Water Quality Management*.1. izd. Mississippi: Kluwer Academic Publishers, 1998. Str. 374-375.
- 19.Lenntech. Dostupno na: [.https://www.lenntech.Com/turbidity.htm](https://www.lenntech.Com/turbidity.htm). Pristupljeno: lipanj 2018.
- 20.Myre E., Shaw R.: The Turbidity Tube:Simple and Accurate Measurementof Turbidity in the Field. Department of Civil and Environmental Engineering. Master's International Program. Michigan Technological University, travanj 2006.
- 21.School Specialty Canada. Dostupno na:https://store.schoolspecialty.com/OA_HTML/ibeCCtpItmDspRte.jsp?minisite=10224&ite

m=30507.Pristupljeno:lipanj 2018.

22.Kulić M.: Pročišćavanje otpadnih voda grada Belog Manastira [Internet].Osijek:Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet; 2016. [Pristupljeno:

lipanj 2018.]. Dostupno na: <https://repositorij.unios.hr/islandora/object/ptfos:1075/preview>

23.Valić F.i sur.:*Zdravstvena ekologija*. 2. izd. Zagreb: Medicinska naklada. 2001. str. 172-175.

24.Thermaxx Jackets. Dostupno na: <https://www.thermaxxjackets.com/wastewater-treatment-plant-insulation/> Pristupljeno: lipanj 2018.

25.Sperling V. M.: *Basic Principles of Wastewater Treatment*. 2.izd. London: IWA Publishing. 2007. Ch.2.

26.URL: <https://www.indiamart.com/proddetail/biological-wastewater-treatment-plant-13678403748.html>. Pristupljeno: lipanj 2018.

27.Hiemenz P.C., Rajagopalan R.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3.izd. New York: Marcel Dekker. 1997. str. 1-2

28.Kraemer E.O., Dexter S.T.The Light-Scattering Capacity (Tyndall Effect) and Colloidal Behavior of Gelatine Sols and Gels. *The Journal of Physical Chemistry*. 1927. 31(5),pp. 764-782.

29.Foschio D.: Postupci koagulacije i flokulacije kao važni tehnološki koraci u obradi otpadnih industrijskih voda.[Internet]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje;2010. [Pristupljeno: lipanj 2018.]. Dostupno na: http://repositorij.fsb.hr/1059/1/09_07_2010_zavrsni_Foschio.pdf

30.Folger Tuller E.: Coagulation of colloids by electrolytes as a function of charge and relative concentrations. Doctoral dissertation. Iowa: Iowa State College. 1946.

31. Kaszuba M., Corbett J., Watson F. M., Jones A. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Philosophical Transactions of Royal Society*. 2010. 368(1927), pp. 4439-4451.
32. Ohshima H., Makino K.: *Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development*. 1. izd. Amsterdam: Elsevier, 2014.
33. Fulbright B, Vaisman A., Krumrine H., Watson K., Morfesis A. Online zeta potential measurement provides water treatment control, cost reduction.[internet]. 2014. Dostupno na: <https://www.waterworld.com/articles/print/volume-30/issue-10/features/automation-technology/online-zeta-potential-measurement-provides-water-treatment-control-cost-reduction.html>. Pristupljeno: kolovoz 2018.
34. Tzoupanos N.D., Zouboulis I. A.: Coagulation-flocculation processes in water/ wastewater treatment: The application of new generation of chemical reagents. Division of Chemical Technology, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki; Grčka, 2008.
35. Science buddies. Dostupno na: https://www.sciencebuddies.org/science-fair-projects/project-ideas/EnvEng_p039/environmental-engineering/clean-drinking-water-flocculation#background Pristupljeno: lipanj 2018
36. Jiang J.Q.: The role of coagulation in water treatment. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2015. Vol 8, pp. 36-44
37. PubChem. Open chemistry database. Dostupno na: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ferric_chloride#section=Top . Pristupljeno: lipanj 2018.
38. Bratby J.: *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. 3. izd. London: IWA Publishing. 2016. Str. 33-38; 315-319
39. DeWolfe J. et.al: *Guidance manual for coagulant changeover*. Denver: AWWA Research Foundation and American Water Works Association. 2003.

40. Yonge D.T. A comparison of aluminium and iron-based coagulants for treatment of surface water in Sarasota county, Florida. Doctoral dissertation. Florida: University of Central Florida. 2012.
41. M. Scholz. *Wetland systems to control urban runoff*. 1.izd. Edinburgh: Elsevier. 2006.
42. Aquarden technologies. Dostupno na: <http://aquarden.com/technology/coagulation-and-flocculation/>. Pristupljeno: lipanj 2018.
43. Mikić A.: Primjena koagulacije/flokulacije za pročišćavanje otpadnih voda nastalih u procesu obrade pirolitičkih dimnih plinova. [Internet] Zagreb: Sveučilište u Zagrebu. Geotehnički fakultet; 2012. [Pristupljeno: lipanj 2018.] Dostupno na: http://www.gfv.unizg.hr/modules/m_gfv/zavrzni_diplomski_radovi/Aleksandra_Mikic_diplomski.pdf
44. Polymer properties database. Dostupno na: <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyacrylamide%20type.html>. Pristupljeno: lipanj 2018.
45. URL: https://www.researchgate.net/figure/The-chemical-structure-of-linear-polyacrylamide-left-and-gel-forming-polyacrylamide_fig1_305426231. Pristupljeno: lipanj 2018.
46. Lee S.C., Robinson J., Fong Chong M. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 2014. 92(6), pp. 489-508
47. Green V.S., Stott D.E. Polyacrylamide: A review of the use, effectiveness, and cost of a soil erosion control amendment. In: D.E. Stott, R.H. Mohtar, G.C. Steinhardt, eds. *Sustaining the global farm. Selected papers from the 10th International Soil Conservation Organization Meeting held May 24-29, 1999 at Purdue University and the USDA-ARS National Soil Erosion Research Laboratory*, pp. 387-392.
48. Wisniewska M., Urban T., Grzadka E., Zarko V.I., Gun'ko V.M. Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica-alumina. *Colloid and Polymer Science*. 2014. 292(3), pp. 699-705.

49. Choi J.H. i sur. Application of synthetic polyamine flocculants for dye wastewater treatment. *Separation science and technology*. 2001. 36(13), pp.2945-2958.
50. Kono H. Cationic flocculants derived from native cellulose: preparation, biodegradability, and removal of dyes in aqueous solution. *Resource-Efficient Technologies*. 2017. 3(1), pp. 55-63.
51. Perić J., Vukojević Medvidović N., Nuić I.: Inženjerstvo otpadnih voda, Priručnik za laboratorijske vježbe. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu; 2012.
52. URL: [https:// www. indiamart. com/ proddetail /jar- test-apparatus -9398163130.html](https://www.indiamart.com/proddetail/jar-test-apparatus-9398163130.html).
Pristupljeno: lipanj 2018.
53. Satterfield Z.: Jar Testing. Tech Brief. *National environmental services center*. 2005. 5(1).
54. Oriekhova O., Stoll S. Investigation of FeCl₃ induced coagulation processes using electrophoretic measurement, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering: Importance of pH and colloid surface charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014. Vol. 461. pp. 212-219.
55. Sahu O.P., Chaudhari P.K. Review on chemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2013. 17(2)., pp. 241-257.
56. Chaouki Z., Mrabet E.I., Khalil F., Hicham Z. Use of coagulation-flocculation process for the treatment of landfill leachates of Casablanca city (Morocco). *Journal of Materials and Environmental Science*. 2017. 8(8), pp. 2781-2791.
57. Naghan D. J. i sur. Efficiency comparison of alum and ferric chloride coagulants in removal of dye and organic material from industrial wastewater - a case study. *Bulgarian Chemical Communications*. 2015. Vol.47, pp. 206-210.
58. Shi Z., Zhang G., Pei G., Zhang G.: Predicting the floc characteristics and settling velocity of flocs under variable dosage of polyacrylamide. *Engineering journal*, 2017. 21(3), pp. 113-122.

59. Guezzenec A.G i sur. Transfer and degradation of polyacrylamide based flocculants in hydrosystems: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. 22(9), pp. 6390-6406.
60. Chibowski S. Effect of functional groups of polyacrylamide and polyacrylic acid on their adsorption onto TiO₂ surface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990. 140(2), pp. 444-449.
61. Lee K.E.,Teng T.T.,Morad N.,Poh B.T.,Mahalingam M. Flocculation activity of novel ferric chloride – polyacrylamide (FeCl₃ – PAM) hybrid polymer. *Desalination*. 2011. 266(1-3), pp.
- 62.Liu H., Yang X.,Zhang Y.,Zhu H,Yao J. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from *Phyllostachys heterocycla*: An efficient and eco-friendly flocculant. *Water Research*. 2014. 59(1), pp. 165 – 171.
63. Heitner H.I. Flocculating agents. In: Kroschwitz JI.,Howe grant M. eds.*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Wiley and Sons; 2004., pp.623-647.
- 64.BaiChuan C.,BaoYu G.,ChunHua XU.,Ying FU.,Xin Liu.:Effects of pH on coagulation behavior and floc properties in Yellow River water treatment using ferric based coagulants. *Chinese Science Bulletin*, 2010., 55(14), pp. 1382-1387.
65. Gregory D.,Carlson K. Relationship of pH and Floc Formation Kinetics to Granular Media Filtration Performance. *Environmental Science Technology*. 2003. 37(7)., pp. 1398-1403.
- 66.Alshikh O.: Parameters affecting coagulation/flocculation of drinking water under cold temperatures. Doctoral dissertation. Windsor: Windsor University.2007.
- 67.Aziz H., Alias S., Assari F.,Adlan MN. The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, colour and COD from semi-

aerobic landfill leachate at controlled pH. *Waste Management Resoures*. 2007. 25(6)., pp. 556-565.

68. Dolejs P. The effects of temperature, pH and rapid mixing gradient on the formation of particles in treatment of humic acid. In: Klute R.,Hahn H,eds. *Chemical water and wastewater treatment*. 1.izd. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1992.

69. Xiao F.Huang J.C.H, Zhang B.J., Cui C.Effects of low temperature on coagulation kinetics and floc surface morphology using alum. *Desalination*. 2009., 237(1-3), pp. 201-213.

Životopis

Moje ime je Antonela Crepulja, rođena sam 09.01.1997. godine u Puli. Od 2003. do 2011. godine, pohađala sam Osnovnu školu Kaštanjer u Puli. Po završetku osnovnoškolskog obrazovanja, upisujem Gimnaziju u Puli, opći smjer, koju pohađam do 2015. godine. Nakon položene državne mature, 2015.godine upisala sam Preddiplomski sveučilišni studij sanitarnog inženjerstva na Medicinskom fakultetu u Rijeci, čija sam studentica i danas.