

Optimizacija fizikalno-kemijskih procesa kod obrade sintetskih otpadnih voda

Larma, Lucija

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:022271>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Lucija Larma

OPTIMIZACIJA PARAMETARA FIZIKALNO-KEMIJSKIH PROCESA KOD OBRAD
SINTETSKIH OTPADNIH VODA

Završni rad

Rijeka, 2018.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Lucija Larma

OPTIMIZACIJA PARAMETARA FIZIKALNO-KEMIJSKIH PROCESA KOD OBRAD
SINTETSKIH OTPADNIH VODA

Završni rad

Rijeka, 2018.

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

Završni rad obranjen je dana _____ na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci

pred povjerenstvom u sastavu:

1. doc.dr.sc.Dalibor Broznić, dipl.san.ing.
2. prof.dr.sc.Ivana Gobin, dipl.san.ing.
3. izv.prof.dr.sc. Marin Tota, mr.ph.

Rad ima 71 stranicu, 24 slike, 7 tablica, 57 literaturnih navoda.

Zahvaljujem tvornici KontrolKem d.o.o. na doniranim kemikalijama za pročišćavanje. Također, zahvaljujem se mentorici doc.dr.sc. Mirni Petković Didović i ko-mentoru doc.dr.sc. Daliboru Brozniću, na stručnom vodstvu i pomoći koju su mi pružili tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem se svim djelatnicima Nastavnog Zavoda za javno zdravlje Primorsko – goranske županije na angažmanu oko prikupljanja uzoraka industrijske otpadne vode. Također se zahvaljujem i mr.sc. Orjenu Petkoviću na pruženoj pomoći prilikom konstrukcije Jar uređaja, tehničarima Zavoda za kemiju i biokemiju te obitelji i prijateljima koji su mi pružili iznimnu podršku.

SAŽETAK

Veliki problem današnjice je onečišćenje voda teškim metalima koji su izrazito toksični za okoliš i ljudsko zdravlje. Razvoj tehnološke i poljoprivredne industrije rezultira velikom količinom bakrenih iona u otpadnim vodama. S ciljem njihovog uklanjanja primjenjuju se različite biološke, kemijske i fizikalno-kemijske metode. Radi lakšeg i učinkovitijeg provođenja procesa obrade otpadnih voda simuliraju se realne otpadne vode koje prate parametre stvarnih otpadnih voda.

U ovom radu opisana je primjena fizikano-kemijskih metoda uklanjanja iona bakra iz sintetskih otpadnih voda putem optimizacije parametara u procesima koagulacije i flokulacije. Uspješnost optimizacije određena je praćenjem brzine taloženja jasno formirane linije taloga nakon dodatka određenog volumena koagulanta i flokulanta, mjerenjem postotka uklanjanja zamućenja, određivanjem mase suhog taloga te spektrofotometrijskim određivanjem koncentracije zaostalog bakra. Dobiveni rezultati pokazali su da postoji optimalni volumen koagulanta i flokulanta koji dovode do najboljeg uklanjanja bakra iz sintetskih otpadnih voda. Metodom JAR testa provedeno je laboratorijsko ispitivanje optimalnih uvjeta koji će dovesti do najboljih rezultata u obradi otpadnih voda. Najbrže taloženje bakra događa se dodatkom 1,12 mL koagulanta natrijeva dimetilditiokarbamata. Navedeni koagulant rezultira bržim uklanjanjem bakra ukoliko je u kombinaciji s poli(aluminijevim kloridom). Optimalni volumen poli(aluminijeva klorida) iznosio je 2,50 mL. U eksperimentalnom dijelu rada uočeno je da poliakrilamid kao flokulant ne rezultira učinkovitim taloženjem iona bakra. Uspoređujući utjecaj kemikalija poli(aluminijeva klorida) i poliakrilamida na brzinu taloženja suspendiranih čestica, odnosno iona bakra, zaključeno je da poli(aluminijev klorid) u kombinaciji s natrijevim dimetilditiokarbamatom dovodi do bržeg uklanjanja bakra. Odabir

optimalne doze koagulanta i flokulanta ovise i o drugim parametrima kao što su pH otpadne vode, početna koncentracija iona bakra i drugi.

Ključne riječi: otpadne vode, sintetske otpadne vode, ioni bakra, obrada otpadne vode, fizikalno-kemijske metode obrade, koagulacija, flokulacija

ABSTRACT

The big problem today is water pollution with heavy metals that are extremely toxic to the environment and human health. The development of the technology and agriculture industry results in a large amount of copper ions in wastewater. Different biological, chemical and physico-chemical methods are used to remove them. For the simpler and more efficient implementation of the wastewater treatment process, real wastewater is monitored, which follows the parameters of real waste water.

This study describes the application of physico-chemical methods of removing copper ions from synthetic wastewaters by optimizing parameters in coagulation and flocculation processes. The optimization success was determined by tracking the deposition rate of a clearly formed eluting line after addition of a specific volume of coagulant and flocculant, by measuring the percentage of cloud removal, by determining the mass of the dry precipitate, and by spectrophotometric determination of the residual copper concentration. The results obtained show that there is an optimum volume of coagulant and flocculants that lead to the best removal of copper from synthetic wastewaters. Method JAR test was conducted laboratory testing optimal conditions that will lead to the best results in the treatment of wastewater. The fastest precipitation of copper occurs by addition of 1,12 mL of sodium dimethyldithiocarbamate coagulant. Said coagulant is obtained by faster removal of copper if it is combined with poly(aluminum chloride). The optimum volume of poly(aluminum chloride) was 2,50 mL. In the experimental part of the study it was noted that polyacrylamide as a flocculant does not result in efficient deposition of copper ions. Compared to the influence of poly(aluminum chloride) and polyacrylamide chemicals on the deposition rate of suspended particles or copper ions, it was concluded that poly(aluminum chloride) in combination with sodium dimethyldithiocarbamate leads to faster copper removal. Optimal

dosage of the coagulant and flocculant depend on other parameters such as pH of the waste water, initial concentration of copper ions and others.

Key words: waste water, synthetic waste water, copper ion, waste water treatment, physico-chemical treatment methods, coagulation, flocculation

SADRŽAJ

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA	1
1.1. Uvod.....	1
1.2. Otpadne vode	3
1.2.1. Karakteristike otpadnih voda	3
1.2.2. Podjela otpadnih voda.....	4
1.2.2.1. Porijeklo otpadnih voda	4
1.2.2.1.1. Industrijske otpadne vode	5
1.2.2.2. Realne i sintetske otpadne vode	6
1.3. Procesi obrade otpadnih voda.....	7
1.3.1. Faze pročišćavanja otpadnih voda	7
1.3.2. Fizikalno – kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda	10
1.3.2.1. Koagulacija	10
1.3.2.2. Flokulacija.....	12
1.3.2.3. Jar test	14
1.4. Uklanjanje teških metala	15
1.4.1. Natrijev dimetilditiokarbamat (DMDTC).....	16
1.4.2. Poli(aluminijev klorid) (PAC)	18
1.4.3. UV/VIS spektroskopija.....	21
1.5. Parametri za određivanje optimalnih uvjeta.....	23
1.5.1. Brzina taloženja.....	23
1.5.2. Uklanjanje zamućenja	24
1.5.3. Sadržaj suhe tvari	26
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	27
3. MATERIJALI I METODE.....	28
3.1. Priprema uzorka sintetske otpadne vode.....	28
3.2. Kemikalije i uređaji	29
3.3. Konstrukcija uređaja za JAR test	30
3.4. Konstrukcija tube sa secchi diskom	31
3.5. Postupak optimizacije fizikalno-kemijskih parametara.....	33

4. REZULTATI	36
4.1. Optimalni volumen dimetilditiokarbamata (DMDTC)	36
4.2. Optimalni volumen poliakrilamida (PAM).....	40
4.3. Optimalni volumen poli(aluminijeva klorida) (PAC)	42
4.4. Utjecaj poliakrilamida i poli(aluminijeva klorida) na brzinu taloženja suspendiranih čestica	44
4.5. Određivanje turbiditeta	45
4.6. Određivanje mase suhog taloga	46
4.7. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije zaostalog bakra	48
5. RASPRAVA	50
6. ZAKLJUČAK	53
7. LITERATURA	55
ŽIVOTOPIS	62

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

1.1. Uvod

Današnje vrijeme popraćeno je brzim razvojem industrije i tehnologije što je izravno povezano s onečišćenjem voda koje posljedično sadržavaju veliku količinu toksičnih i nerazgradivih sastojaka. Među najzastupljenijim jesu teški metali koji opterećuju industrijske otpadne vode i predstavljaju jedan od glavnih problema današnjice. Bez prethodne obrade, takve se vode ne smiju ispuštati u kanalizacijske sustave ili izravno u prirodu kako ne bi uzrokovale negativne učinke na okoliš i zdravlje ljudi.

Bakar je zbog svojih svojstava otpornosti na koroziju te električnoj i toplinskoj vodljivosti najčešći teški metal u upotrebi raznih industrija. [1] U 21. stoljeću, informatička tehnologija nemilosrdno napreduje. Mikroprocesori se koriste kao dijelovi računala, robota, mobitela, automobila i drugih predmeta koje koristimo u svakodnevnoj uporabi. Oni su velikim dijelom sastavljeni od bakra te su tako postali jedan od glavnih izvora iona u otpadnim vodama. [2] Općenito, bakar se nalazi u otpadnim vodama jer je sastavni dio nekih pesticida koji se koriste u poljoprivredne svrhe. Ta kemijska sredstva primjenjuju se za brži rast i razvoj poljoprivrednih kultura i danas predstavljaju veliki problem u zemljama s visoko razvijenom poljoprivredom. Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda koriste se razne kemijske metode kao što je koagulacija, flokulacija, flotacija, ionska izmjena i sl.. Danas postoje brojne studije koje se bave pitanjem teških metala u otpadnim vodama i proučavaju koje su najbolje metode koje će dovesti do njihovog uklanjanja. U svrhu lakšeg ispitivanja simuliraju se realne otpadne vode kako bi bilo jednostavnije laboratorijsko proučavanje. Takve sintetske otpadne vode nemaju negativnog utjecaja po zdravlje ljudi i okoliš. [3]

U skladu s gore opisanim, svrha ovog rada je proučavanje fizikalno-kemijskih metoda uklanjanja iona bakra iz sintetskih otpadnih voda putem optimizacije parametara u procesima koagulacije i flokulacije.

1.2. Odpadne vode

Otpadne vode su vode čija je kvaliteta smanjena zbog njihovog korištenja u nekom procesu te iz tog razloga ne mogu biti ponovno korištene ili ispuštene u okoliš prije odgovarajuće obrade zbog njihovog promijenjenog kemijskog, fizikalnog i mikrobiološkog sastava. Onečišćenja vode događaju se svakodnevno te se mogu odvijati prirodnim putem ili aktivnostima čovjeka. Vode u kojima je narušena kvaliteta i u kojima se pojavljuju tvari u koncentracijama iznad dopuštenih, ne smiju biti korištene za ljudsku uporabu jer mogu predstavljati opasnost po zdravlje ljudi i životinja te opasnost za okoliš. [4]

1.2.1. Karakteristike otpadnih voda [4]

Karakteristike otpadnih voda dijele se na fizikalne, kemijske i biološke. [5]

Najvažnija fizikalna svojstva jesu temperatura, koncentracija krutih tvari, turbiditet, boja i miris. Temperatura utječe na biološke procese koji se događaju unutar vode te na brzinu kemijskih reakcija. Ona ovisi o godišnjem dobu, ali u pravilu iznosi 10 – 20 °C. Krute tvari mogu biti u obliku ukupnih suspendiranih čestica (engl. *total suspended solids*, TSS) i hlapljivih suspendiranih čestica (engl. *volatile suspended solids*, VSS) koje utječu na rad uređaja za pročišćavanje. Turbiditet se odnosi na zamućenost vode zbog prisutnosti suspendiranih koloidnih čestica te se može odrediti pomoću nespektrofotometrijskih metoda – turbidimetrijom i nefelometrijom. U ovom je radu korištena metoda turbidimetrije pomoću Secchi diska, što je detaljnije opisano u poglavlju 1.5.2. [5]

Kemijske karakteristike otpadnih voda odnose se na određivanje organskih i anorganskih tvari, plinovitih čestica i pH vrijednosti. Anorganske tvari u otpadnim vodama jesu teški metali (ioni nikla, mangana, bakra, olova, kroma, kadmija, žive) i druge toksične tvari

(klorirani ugljikovodici, poliklorirani bifenili, halogeni organski spojevi). Ioni teških metala se u vodama najčešće određuju spektrofotometrijskim metodama. Za mjerenje organskih tvari koriste se parametri: biokemijska potrošnja kisika (BPK), kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni organski ugljik (engl. *total organic carbon*, TOC), teorijska potrošnja kisika (engl. *Theoretical Oxygen demand*, ThOD) i biološka potrošnja kisika (engl. *Biological Oxygen Demand*, BOD). Kisik i ugljikov dioksid su najzastupljeniji plinovi u otpadnim vodama, no mogu biti prisutni i drugi poput dušika, metana, amonijaka i sumporovodika. pH vrijednost ima važnu ulogu prilikom kemijske obrade voda budući da utječe na djelovanje kemikalija za obradu otpadnih voda. Svaka kemikalija djeluje pri optimalnoj pH vrijednosti, što izravno utječe na učinkovitost procesa koagulacije i flokulacije. [5]

Biološke karakteristike obuhvaćaju prisutnost mikroorganizama koji su razlagači organske tvari i mikroorganizama koji dolaze iz probavnog sustava čovjeka i životinja. [5]

1.2.2. Podjela otpadnih voda

1.2.2.1. Porijeklo otpadnih voda

Prema porijeklu, otpadne se vode mogu podijeliti na kućanske, komunalne, industrijske, poljoprivredne i oborinske otpadne vode. [6]

Kućanske otpadne vode su otpadne vode iz kućanstva i obrta. Tako onečišćene vode nastaju tijekom pranja, kupanja i ispiranja. [6] Najčešće sadržavaju fekalije, metale, enzime, fenole, organske spojeve te nepatogene i patogene mikroorganizme među kojima se obično nalaze najvažniji ljudski patogeni poput onih iz grupa *Salmonella*, *Shigella* i *Vibrio*. [7]

Komunalne otpadne vode – obuhvaćaju otpadne vode iz kućanstva i otpadne vode dobivene iz industrije i obrta. [6]

Poljoprivredne otpadne vode – nastale su kao višak nakon ispiranja i navodnjavanja poljoprivrednih površina. Također, to su sve vode koje su dobivene iz štala, farmi i uzgoja životinja. [6] One su bogate mineralnim gnojivima (fosforom, nitratima, nitrozaminom), pesticidima (herbicidima, insekticidima, fungicidima, rodenticidima itd.), mineralnim uljima itd.. [3]

Oborinske otpadne vode – nastale su od oborina (kiše, snijega) koje ispiru učvršćene površine poput cesta, krovova i trgova te neučvršćene površine poput vrtova i zelenih površina. Sve oborinske vode koje ulaze u kanalizacijsku mrežu smatraju se otpadnim vodama. [6]

Industrijske otpadne vode – nastale su iz industrijskih pogona tijekom proizvodnje, čišćenja i hlađenja. Sadržavaju veće količine organskih i mineralnih tvari. Također, mogu biti obojene te biti ekstremnih temperatura i pH vrijednosti. Stoga je nužna njihova obrada prethodno otpuštanju u kanalizacijsku mrežu. [6]

1.2.2.1.1. Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode nastaju tijekom procesa proizvodnje u industrijskim pogonima. Takva vrsta otpadnih voda ovisno o tehnologiji te polaznim sirovinama može sadržavati kiseline, baze, metale, cijanide, suspendirane čestice, mineralna ulja, fenole, itd. Općenito se dijele na:

- biološki razgradive ili kompatibilne otpadne vode – otpadne vode koje imaju mogućnost miješanja s gradskim otpadnim vodama te se zatim odvede putem zajedničke kanalizacije. U većini otpadnih voda prehrambene industrije (podrijetlom iz prerade mlijeka, prerade šećerne repe, prerade mesa, proizvodnje piva) prisutni su

sastojci poput bjelančevina, alkohola i aminokiselina koji su lako razgradivi pomoću različitih vrsta mikroorganizama. [7]

- biološki nerazgradive ili inkompatibilne otpadne vode – vode koje se prvotno pročišćavaju te se zatim miješaju s gradskom otpadnom vodom. Takve otpadne vode najčešće su iz kemijskih i metalnih industrija. U otpadnim vodama podrijetlom iz kemijske industrije nalaze se organski sastojci koji se teško biološki razgrađuju. Nadalje, njihovom razgradnjom mogu nastati još teže razgradljivi kemijski spojevi. Tako primjerice razgradnjom naftalena nastaje salicilna kiselina koja je teško biorazgradivi sastojak. [7]

U svijetu, oko 20% industrijskih otpadnih voda odnosi se na kemijsku industriju, 25% na crnu metalurgiju, 14% na industriju celuloze i papira, 14% na prehrambenu industriju te 8% na industriju obojenih metala. [7]

1.2.2.2. Realne i sintetske otpadne vode

Realne otpadne vode dobivene su nakon što je prirodna voda iskorištena u nekom procesu i time je ona postala onečišćena. One se koriste za određene namjene u industrijama, kućanstvima, poljoprivredi, itd. Ovisno o namjeni, otpadne vode su različitog kompleksnog sastava. Potrebno ih je pročistiti kako bi se opet mogle koristiti. Stoga se za bolje i lakše proučavanje obrade realnih otpadnih voda simuliraju i stvaraju sintetske otpadne vode.

Sintetske otpadne vode služe za lakše provođenje istraživanja procesa obrade otpadnih voda i utvrđivanja učinkovitosti kemikalija koje se u njima koriste. Postoji više formulacija za različite vrste otpadnih voda. Primjerice, za komunalne otpadne vode postoji jedanaest sintetskih formulacija. Kriteriji prema kojima se odabiru pojedine formulacije jesu njihova

namjena, koja zatim određuje učestalost korištenja, složenost, jednostavnost formulacije i troškove. Sve sintetski stvorene otpadne vode variraju u pogledu pH, omjeru nutrijenata, biološkoj potrošnji kisika, prisutnosti metala, i sl. Cilj je simulirati realne otpadne vode tako da prate parametre stvarnih otpadnih voda. U ovom radu su napravljene sintetske vode koje prate parametre realnih voda u pogledu maksimalne dopuštene koncentracije bakra. Sintetske otpadne vode imaju brojne prednosti: moguća ponovljivost; mogući sterilni uvjeti bez patogena stoga nema negativnog utjecaja za okoliš i zdravlje ljudi; manje neugodnog mirisa od realnih otpadnih voda. S druge strane, realne otpadne vode ne zahtijevaju dodatne troškove za pripremu, stoga se to izdvaja kao njihova prednost. Međutim, neke studije zagovaraju da sintetske otpadne vode ne mogu zadovoljiti sastav pravih, tj. realnih otpadnih voda. [8]

1.3. Procesi obrade otpadnih voda

Kvaliteta voda koje su onečišćene raznim otpadom iz ruralnih i urbanih sredina može se održati primjenom raznih postupaka pročišćavanja. Postoje četiri faze koje se koriste za čišćenje otpadnih voda: prethodno čišćenje, prvi stupanj pročišćavanja, drugi stupanj pročišćavanja i treći stupanj pročišćavanja. [9]

1.3.1. Faze pročišćavanja otpadnih voda

Prethodno čišćenje otpadnih voda – služi za odstranjivanje plutajućih krutih tvari kao što su plastika, komadi drveća, lišće, plastične vrećice, limenke, pijesak, šljunak i sl. Navedeni otpad uklanja se pomoću rešetki i sita kako ne bi nastale smetnje unutar uređaja za pročišćavanje odnosno kako bi se zaštitili crpke, cjevovodi i drugi dijelovi uređaja. Krupne tvari se ponekad i usitnjavaju te kao takve idu u daljnju preradu. [10]

Prvi stupanj pročišćavanja – naziva se još mehanički ili primarni stupanj pročišćavanja. U tom se stupnju koriste postupci taloženja, isplivavanja i cijedenja otpadnih voda s ciljem uklanjanja raspršenih tvari. Također se koriste i fizikalno-kemijski procesi obrade, koji uklanjaju do 50% raspršenih tvari, a među kojima su najznačajniji procesi koagulacije i flokulacije. Naime, otpadne vode obrađuju se u taložnicama ili spremnicima gdje se raspršene tvari talože zbog gravitacijske sile i tvore mulj na dnu uređaja. Na Slici 1. vidljiv je spremnik za primarni proces obrade otpadnih voda. Postupci koagulacije ili zgrušavanja te postupci flokulacije ili pahuljičenja koriste se s ciljem boljeg taloženja. Koagulanti su kemikalije koje se koriste za neutralizaciju naboja otpadnih tvari u koloidnoj formi dok flokulanti vežu neutralizirane otpadne tvari i tvore veće pahuljice koje se bolje i brže talože što je detaljnije opisano u poglavlju 1.3.2.1. i 1.3.2.2.. Nadalje, uređaji za isplivavanje koriste se u primarnom procesu gdje se odvijaju postupci isplivavanja, tj. flotacije. Navedenim postupkom odvajaju se čestice na temelju razlike u gustoći. Proces je koristan u obradi industrijskih i komunalnih otpadnih voda koje sadrže veće količine masti i ulja. Prirodni put isplivavanja odvija se ukoliko su čestice manje gustoće te zbog toga dolaze na površinu voda odakle se uklanjaju pomoću pregrada. Isplivavanje se može postići umjetnim putem propuštanjem zraka kroz otpadnu vodu uz primjenu tlaka kako bi došlo do boljeg isplivavanja. [9]



Slika 1. Prikaz spremnika za primarni proces obrade otpadnih voda

Drugi stupanj pročišćavanja – naziva se još biološki ili sekundarni stupanj razgradnje. Njime se uklanjaju biorazgradive organske tvari. Sam proces može se odvijati nakon prethodnog ili nakon primarnog procesa razgradnje. U navedenom stupnju biološke razgradnje odvijaju se isti procesi kao u prirodnim uvjetima, samo što su oni ubrzani i kontrolirani. Najvažniju ulogu imaju mikroorganizmi koji svojim radom razgrađuju organske tvari tvoreći biomasu, plinove i nerazgradive ostatke. Proces se mogu događati uz prisutnost kisika (aerobna razgradnja) ili bez prisutnosti kisika (anaerobna razgradnja) te ovisno o tome konačni produkti su mulj, ugljikov dioksid, voda i nerazgradivi ostatak ili metan, ugljikov dioksid, voda i biomasa. Kolika će biti djelotvornost mikroorganizama u razgradnji organskih tvari ovisi o temperaturi i kiselosti otpadne vode koja se obrađuje. Važnost biološke razgradnje ponajprije leži u uklanjanju dušikovih i fosfornih spojeva kako ne bi došlo do procesa eutrofikacije nakon ispuštanja obrađenih otpadnih voda u prirodne vode. Najčešći procesi u biološkoj obradi jesu pročišćavanje aktivnim muljem u biološkim spremnicima (vidljivo na Slici 2.), prokapnicima, lagunama i stabilizacijskim barama. [11]



Slika 2. Prikaz spremnika za biološku obradu otpadnih voda

Treći ili tercijarni stupanj pročišćavanja – odnosi se na primjenu fizikalnih, kemijskih i bioloških metoda obrade otpadnih voda s ciljem dobivanja visoke kvalitete vode prije njezinog otpuštanja u prirodne vode. Korištenjem fizikalnih metoda obrade poput adsorpcije i membranske filtracije dobiva se voda bez neugodnog mirisa, okusa, mutnoće, boje, toksičnih tvari i mikroorganizma. Najviše korišteni kemijski postupci u tercijarnom stupnju obrade su ionska izmjena, kemijsko obaranje i oksidoredukcijske reakcije. Stoga se kemijsko obaranje koristi za omekšavanje vode, ionska izmjena za uklanjanje iona metala te oksido-redukcijskim reakcijama postiže se dezinfekcija vode. Biološki postupci odnose se na korištenje heterotrofnih bakterija s ciljem uklanjanja spojeva dušika i fosfora. [11]

1.3.2. Fizikalno – kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda

1.3.2.1. Koagulacija [12]

Koagulacija je proces koji se zajedno s procesom flokulacije koristi za razbistravanje otpadnih voda. U otpadnim vodama postoje tvari koje su dovoljno krupne da se mogu statički taložiti i tvari koje su u stanju suspenzije te se iz tog razloga ne mogu taložiti. Većina netaloživih tvari koje se nalaze u otpadnim vodama su koloidne čestice koje na sebi imaju negativni električni naboj, zbog kojeg dolazi do odbijanja među susjednim česticama što uzrokuje nemogućnost taloženja. Negativan naboj koloida uzrokuje odbijanje čestica te sprječava njihovo sljepljivanje i stvaranje čestica veće mase, tj. pahuljica. Kemikalije, koagulanti i flokulanti, svojim mehanizmom djelovanja utječu na suspendirane čestice te na taj način povećavaju njihovu brzinu taloženja. [12]

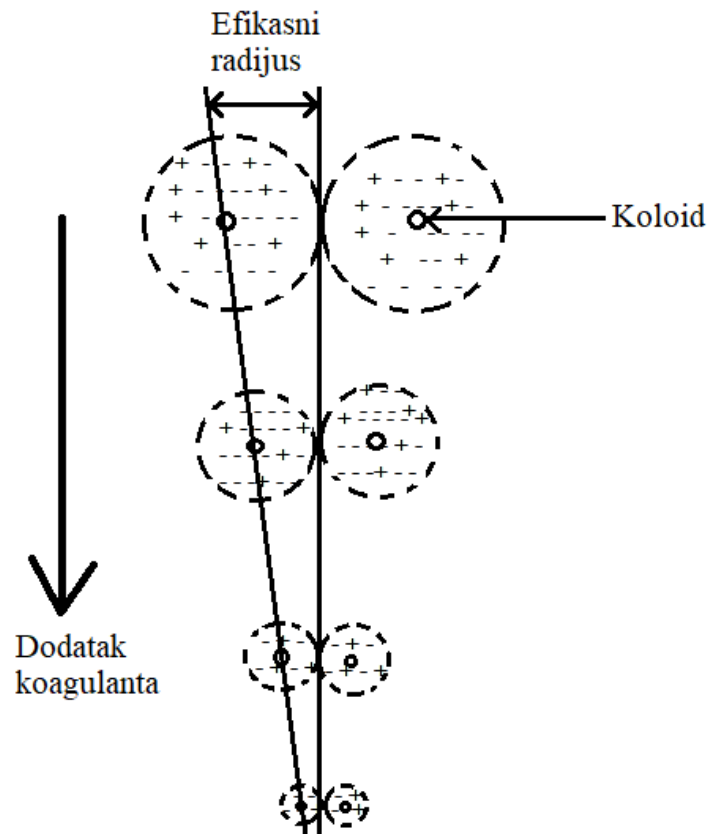
Koagulacija je dakle proces neutralizacije negativnog ili pozitivnog naboja na površini koloidnih čestica. Najčešće koloidne čestice u otpadnim vodama su glina, teški metali, boje,

ostaci uginulih mikroorganizama, čvrste organske tvari, itd.. Mogu se podijeliti na hidrofobne i hidrofilne. Hidrofobne koloidne čestice, poput prirodne gline, ne reagiraju s vodom. S druge strane, tvari koje uzrokuju promjenu boje vode su hidrofilne, što znači da reagiraju s vodom. Jedino hidrofilne koloidne čestice mogu (kemijski) reagirati s koagulantom u tijeku obrade. Koagulanti neutraliziraju naboj i tako smanjuju količinu naboja koji okružuje koloidne čestice. Na Slici 3. je vidljiv prikaz utjecaja koagulanta na smanjenje količine negativnog naboja koloida, što omogućuje približavanje dvaju čestica. Na taj način dolazi do povećanja granulometrijskog sastava koloida, što izravno utječe na povećanje brzine taloženja. Kod objašnjavanja mehanizma djelovanja koagulanta često se spominje zeta potencijal, koji – pojednostavljeno – predstavlja mjeru snage naboja na površini koloidne čestice. Što je veći zeta potencijal, to je snaga negativnog naboja na površini koloidne čestice veća. Koagulanti utječu na smanjenje zeta potencijala i omogućuju približavanje čestica i povećanje vjerojatnosti sudara. Drugim riječima, dovode do narušavanja snage naboja do trenutka kada Van der Waalsove sile počnu prevladavati, što rezultira stvaranjem aglomerata.[13]

Koagulacija se može postići kada je zeta potencijal izrazito malen, odnosno vrlo blago negativan, što znači da ne mora doći do potpune neutralizacije naboja na česticama. Ukoliko se kod obrade vode koriste prevelike količine koagulanta, površina čestica će postati pozitivno nabijena, tj. doći će do pozitivnog zeta potencijala. Optimalna količina koagulanta određuje se Jar testom (poglavlje 1.3.2.3.). Osim doziranja koagulanta, važan parametar u procesu koagulacije je miješanje kojim se narušava stabilnost koloidnog sustava. Najbolje je postići brzo miješanje (100 okretaja/min.) kako bi se koagulant bolje raspodijelio i na taj način poboljšao uspješnost sudara među česticama. [12]

Koagulanti se mogu podijeliti na anorganske i organske. Metalni koagulanti, poput aluminijeva sulfida i željezovog(III) klorida, anorganske su prirode. Općenito, metalni koagulanti su vrlo osjetljivi na promjene pH vrijednosti. Organski koagulanti su polielektroliti

male molekulske mase te se u široj primjeni koristi dimetilditiokarbamat(DMDTC) dok se od anorganskih koagulanta ističe poli(aluminijev poliklorid)(PAC). Detaljan opis strukture i djelovanja DMDTC-a i PAC-a dani su u poglavljima 1.4.1., 14.2..

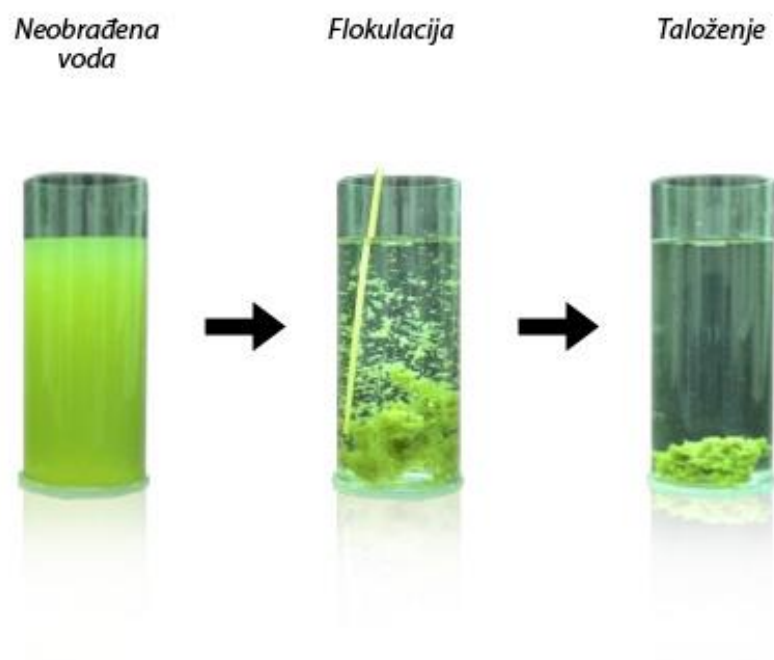


Slika 3. Prikaz djelovanja koagulanta na smanjenje snage negativnog naboja oko koloidnih čestica

1.3.2.2. Flokulacija

Flokulanti se mogu definirati kao „katalizatori“ koagulacije i flokulacije jer se koriste za ubrzavanje navedenih procesa. U procesu flokulacije događa se fizička adsorpcija koloidnih čestica na flokulant koja rezultira stvaranjem pahuljica. Učinkovitost flokulanta očituje se u brzini flokulacije i kvaliteti nastalih pahuljica. Dobar flokulant je onaj koji rezultira bržom flokulacijom i stvaranjem kohezivnih i čvršćih pahuljica (Slika 4.). Postoji

nekoliko podjela flokulanta: s obzirom na sastav mogu biti organski i anorganski, s obzirom na porijeklo mogu biti prirodni i sintetski, a s obzirom na električni naboj mogu biti anionski, kationski i neutralni. Optimalna doza flokulanta laboratorijski se određuje Jar testom. [14] Važan parametar kod procesa flokulacije je brzina miješanja: ona mora biti malena (30 – 50 okretaja/min.) kako bi pahuljice došle u kontakt. Veća brzina dovodi do razbijanja pahuljica i narušavanja granulometrijskog sastava, nakon čega je teško uspostaviti prethodno stanje. Postoje i drugi čimbenici koji utječu na proces flokulacije: veličina molekula flokulanta, geometrija molekula flokulanta i polarne veze unutar molekula neutralnog flokulanta. Smatra se da su neutralni flokulanti vrlo učinkoviti u većini sustava obrade otpadnih voda jer imaju veliku molekulsku masu zbog koje mogu vezati više čestica unutar lanca. Općenito, kationski polimeri pogodni su za obradu voda pri niskim pH vrijednostima dok su anionski polimeri pogodni za obradu voda pri visokim pH vrijednostima. Ostale vrste široko primjenjivanih flokulanata su glina, aktivni ugljen, škrob, kalcijev karbonat, itd.. [12]



Slika 4. Prikaz procesa flokulacije i taloženje nastalih pahuljica

1.3.2.3. *Jar test* [15]

JAR test je metoda koja se koristi za laboratorijsko ispitivanje optimalnih uvjeta koji će dovesti do najboljih rezultata u postrojenju obrade otpadnih voda. Na Slici 5. prikazan je uređaj za JAR test u kojem se testiranje vrši u uzorcima vode istih volumena koji se nalaze u više čaša ili posuda. Njima se dodaje određena količina koagulanta uz veliku brzinu miješanja te se nakon toga može dodati flokulant uz malu brzinu miješanja. Takav proces rezultira stvaranjem flokula koje se talože, što omogućava praćenje brzine taloženja. Prije svega, potrebno je provesti niz testova koji služe za usporedbu učinkovitosti raznih doza kemikalija na raznim pH vrijednostima. Osim doze kemikalije i pH vrijednosti, mogu se regulirati i drugi parametri – brzina miješanja, razina aeracije, vrijeme aeracije i sl.. Na kraju se uspoređuju učinci u svim posudama te se određuje koja je kombinacija parametara rezultirala najvećom brzinom taloženja flokula, najvećom bistrinom vode i najmanjim volumenom stvorenog taloga. Ovaj tip testiranja u nekim postrojenjima odvija se sezonski, mjesečno ili tjedno. Testiranje je nužno ukoliko postrojenje odluči promijeniti kemikaliju za obradu voda ili ukoliko se mijenjaju dijelovi uređaja kao što su crpke, cijevi, motori za miješanje i sl.. Što se učestalije radi ispitivanje, to je sigurnije da će postrojenje efikasnije raditi. [15]



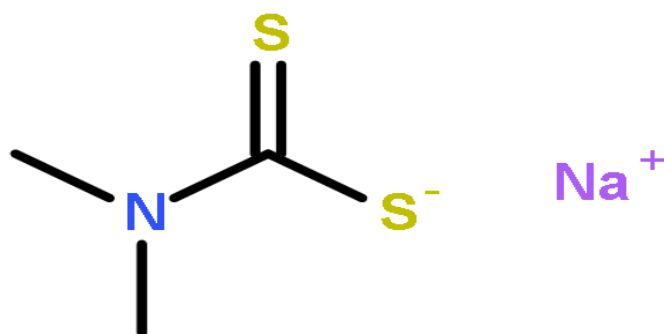
Slika 5. Prikaz uređaja za JAR test

1.4. Uklanjanje teških metala

Teški metali u otpadnim vodama imaju različitu toksičnost za ljude i organizme u vodenom ekosustavu. Najzastupljeniji teški metali u otpadnim vodama su bakar, kositar i nikel. Četiri su bitna čimbenika koji utječu na taloženje metala: optimalni reagens, temperatura, valencija iona metala i zeta potencijal koloidnog taloga. [16] U svrhu njihova taloženja korišteni spojevi natrijev tritiokarbamat, natrijev dimetilditiokarbamat, natrijev dietilditiokarbamat i sl. U ovom radu korišten je natrijev dimetilditiokarbamat, čija su struktura i djelovanje detaljnije opisani u poglavlju 1.4.1.. Ukoliko se u realnim otpadnim vodama nalazi amonijak, tada je gotovo nemoguće taloženje bakra jer se stvaraju kompleksni spojevi koji onemogućuju sam postupak. Kompleksni spojevi onemogućuju precipitaciju metalnih hidroksida, stoga se takvi spojevi moraju razgraditi. Međutim, hoće li se ioni bakra taložiti ovisi o pH vrijednosti, koncentraciji amonijaka, koncentraciji bakrenih iona i prisutnosti drugih kemikalija u vodi. Rezultati se dobivaju spektrofotometrijskim utvrđivanjem prije i poslije obrade. [17] Ukoliko je u vodi prisutna veća koncentracija bakrenih iona, tada je njihovo uklanjanje olakšano. Također, pomoću krivulje topljivosti određuje se optimalna pH vrijednost za uklanjanje bakra koja iznosi 8,2; pH vrijednost regulira se dodatkom natrijeva hidroksida. Pri višem pH prisutna je veća količina hidroksidnih iona koji zajedno s ionima metala tvore metalne hidrokside. [18]

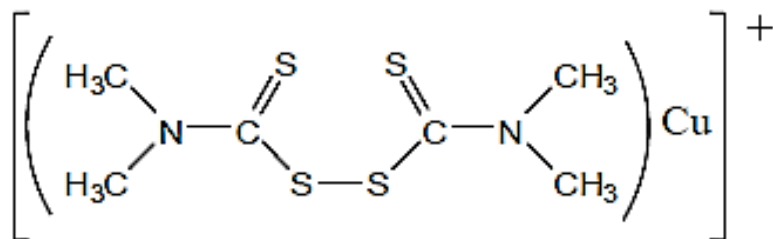
1.4.1. Natrijev dimetilditiokarbamat (DMDTC)

Natrijev dimetilditiokarbamat je kationski koagulant koji se primjenjuje za uklanjanje teških metala u otpadnim vodama čija je struktura prikazana na Slici 6.



Slika 6. Struktura natrijeva dimetilditiokarbamata(DMDTC)

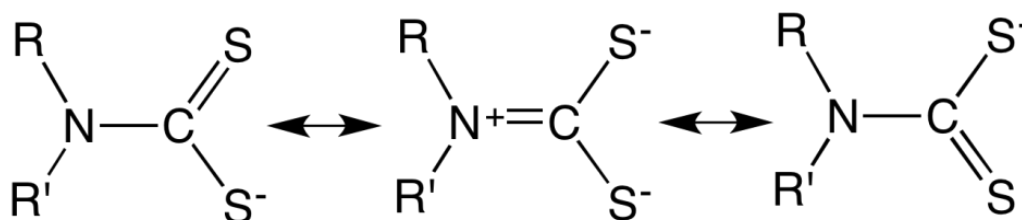
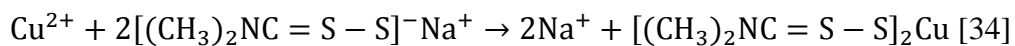
Koristi se u obliku tekućine i najbolje djeluje pri lužnatim pH vrijednostima. Organskog je porijekla i sadrži nabijene funkcionalne skupine. DMDTC, kao ligand formira komplekse s teškim metalima (Cu^{2+}). Stoga dodatkom natrijeva dimetilditiokarbamata dolazi do stvaranja kompleksa $[\text{Cu}(\text{DMDTC})]^+$ (Slika 7.) koji se u suvišku bakra vrlo brzo razgrađuje. Nizom reakcija hidrolize dovodi do taloženja bakra i do 99%. [19]



Slika 7. Prikaz kompleksa $[\text{Cu}(\text{DMDTC})]^+$

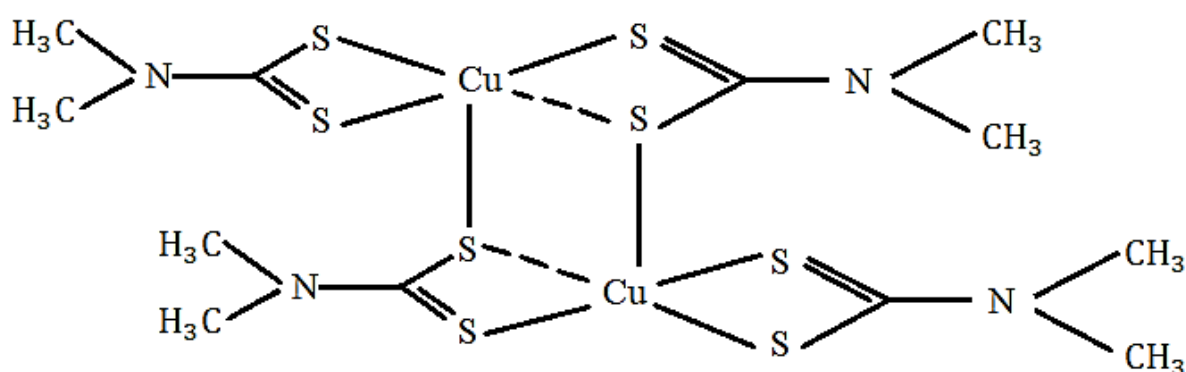
Ditiokarbamati zbog svoje rezonantne strukture, imaju različitu lokalizaciju elektrona kao što je vidljivo na Slici 8.. Prilikom elektronske delokalizacije dušika iz aminske skupine, bazični

spojevi ditiokarbamata imaju mogućnost vezivanja s drugim ligandom što uzrokuje stvaranje bidentatnih ili dvozubih liganada. Kao takvi, koriste se za kelatiranje metala. [20] Natrijev dimetilditiokarbamat uklanja bakar iz otpadnih voda prema sljedećoj reakciji:



Slika 8. Rezonantne strukture ditiokarbamata

DMDTC djeluje mehanizmom koji uzrokuje koordinacijske reakcije između metalnih iona i funkcionalne skupine ditiokarbamata koji služi kao ligand. Zbog svojih svojstava može dovesti do povezivanja više funkcionalnih skupina ditiokarbamata te na taj način može ukloniti više metala bakra kako je prikazano na Slici 9. [20]



Slika 9. Prikaz povezivanja dimetilditiokarbamata i bakra

1.4.2. Poli(aluminijev klorid) (PAC)

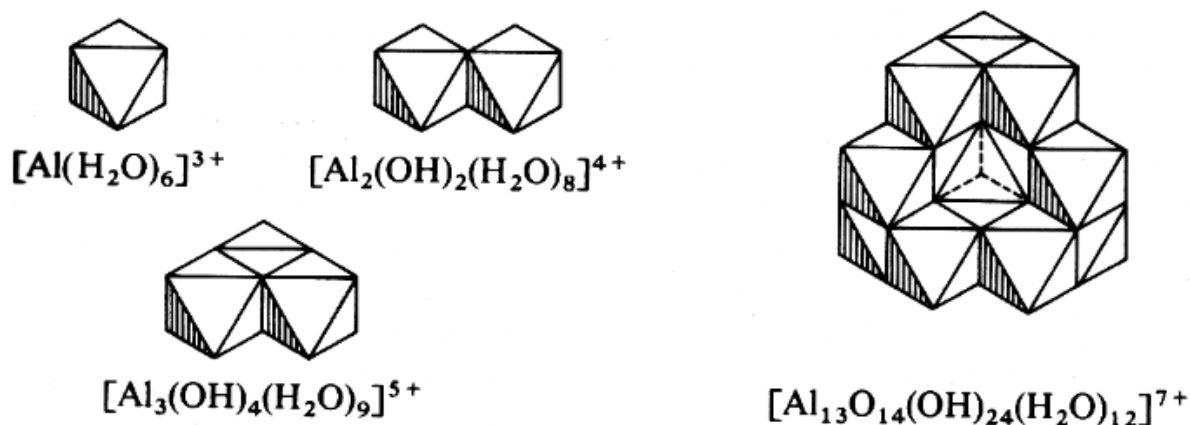
Poli(aluminijev klorid) je kationski koagulant koji se koristi u obradi otpadnih voda. PAC je anorganskog porijekla i njegova opća formula glasi $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$. Dostupan je u obliku tekućine i kao takav se koristi za obradu otpadnih voda. Vrlo je pogodna kemikalija zbog djelovanja u širokom rasponu pH vrijednosti. Međutim, češće se koristi u lužnatijim vodenim sustavima. [21] Provedena su istraživanja u kojima je dokazano da je PAC djelotvoran pri niskim pH vrijednostima, pri kojima u razrijeđenim otopinama tvori stabilne aluminijeve polimere. Njihova struktura ostaje nepromijenjena, pa stvaraju čvrste taloge što rezultira niskom mutnoćom tretirane vode. Također, utvrđeno je da je PAC manje osjetljiv na promjenu temperature glede topljivosti taloga i zamućenja vode. [22]

U zadnje vrijeme pojavio se veliki interes za razvoj predhidroliziranih anorganskih koagulanata koji se koriste kako bi uzrokovali određeni stupanj hidrolize. PAC sadrži prepolimerizirane komplekse aluminijeva hidroksida koji djeluju u širokom rasponu pH i temperatura te dovode do boljih interakcija naboja koagulanta i koloidnih čestica. [23] Ostale prednosti PAC-a jesu: potrebne su niže doze za željeni učinak, kraće vrijeme miješanja i taloženja, stvara se manji talog i manje metalnih ostataka. Relativna bazičnost PAC-a kreće se od 30 do 80 % i sadržaj aluminija iznosi od 5 do 12 %. [24] Danas se koristi za uklanjanje boja, teških metala i zamućenost vode. [25]

Budući da se obični metalni koagulanti brzo hidroliziraju u vodi te stvaraju niz metalnih hidroliziranih vrsta zato su napravljeni predpolimerizirani koagulanti čiji je cilj dovesti do određene vrste reakcije hidrolize budući da su polinuklearne vrste već prisutne u tom koagulantu čiji je lanac djelomično hidroliziran. Predpolimerizirani aluminijски koagulanti sadrže:

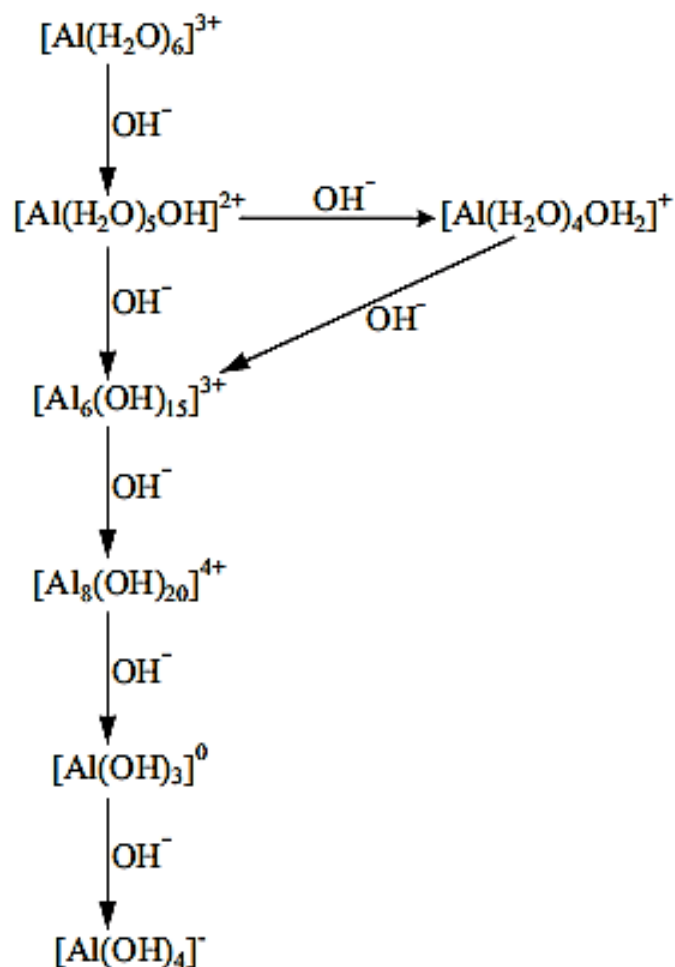
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$; $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$; $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$; $\text{AlO}_4[\text{Al}(\text{OH})_2]_{12}^{7+}$; $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$; $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$.

Glavna komponenta PAC-a je $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$. Metalni ioni aluminija koji su prisutni u PAC-u tvore koordinacijske spojeve s molekulama vode da se dobije spoj: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ koji ujedno sudjeluje u stvaranju glavne komponente PAC-a kako je prikazano na Slici 10. [24]



Slika 10. Prikaz glavne komponente PAC-a

U tretiranoj vodi, između liganda i molekula vode događa se reakcija stupnjevite supstitucije čiji je glavni cilj dovesti do taloženja aluminijeva(III) hidroksida. Reakcija hidrolize prikazana je shemom na Slici 11. Metalni ioni, u vodi djeluju kao slabe kiseline što se vidi prema sljedećoj reakciji: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$. Iz ovog razloga, PAC kao metalni koagulant djeluje mehanizmom destabilizacije što znači da dovodi do neutralizacije naboja i stvara precipitat aluminijevog(III)hidroksida. [24] Proces hidrolize praćen je koagulacijom, adsorpcijom i taloženjem. [26]



Slika 11. Prikaz reakcije hidrolize

Donorska sposobnost liganda ne iscrpljuje se nakon koordinacije na ionski metal. Stoga je moguće stvaranje koordinativne veze s drugim metalnim ionima. U tom slučaju, ligand djeluje kao most između dva središnja iona. PAC djeluje i drugim mehanizmom – mehanizmom adsorpcije tijekom premoščivanja. Kao metalni koagulant ima izraženu tendenciju za polimerizaciju tijekom reakcije hidrolize. Što je veći stupanj hidrolize, dovodi do stvaranja viših polinuklearnih vrsta. Polimerizacijom takvih spojeva postiže se opsežnija adsorpcija koloidnih čestica. [24]

1.4.3. UV/VIS spektroskopija

Spektroskopija je eksperimentalna tehnika koja se bavi proučavanjem učinka emisije i apsorpcije elektromagnetskog zračenja. Daje rezultate u obliku apsorpcijskog (rjeđe emisijskog) spektra karakterističnog za pojedinu tvar. Ultraljubičasta i vidljiva apsorpcijska spektroskopija koristi se za kvantitativnu i kvalitativnu analizu. [27]

Primjenom spektroskopskih tehnika provodi se spektrometrijska analiza u svrhu dobivanja informacija o identifikaciji i količini tvari u nekom uzorku. Spektrofotometri su instrumenti kojima se provode navedene analize. [28] Rade u vidljivom i ultraljubičastom spektru te mogu kvantitativno odrediti optička svojstva tvari u ispitivanom uzorku. UV/VIS spektrofotometrija najčešće se koristi za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih tvari. [29]

Kada svjetlost prolazi kroz uzorak tada će se intenzitet svjetla smanjiti (vidljivo na Slici 12.). UV/VIS dio spektra elektromagnetskog zračenja odgovoran je za pobuđivanje elektrona u molekulama. Zato vanjski elektroni prelaze iz osnovnog u pobuđeno stanje što rezultira apsorpcijom. Ona je proporcionalna koncentraciji tvari koja apsorbira svjetlost i debljini apsorbirajućeg sloja kojim prolazi svjetlost. [30] Koncentracija ispitivane tvari može se odrediti preko Beer – Lambertovog zakona, koji glasi:

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon c L; (1)$$

gdje su:

A – apsorbancija;

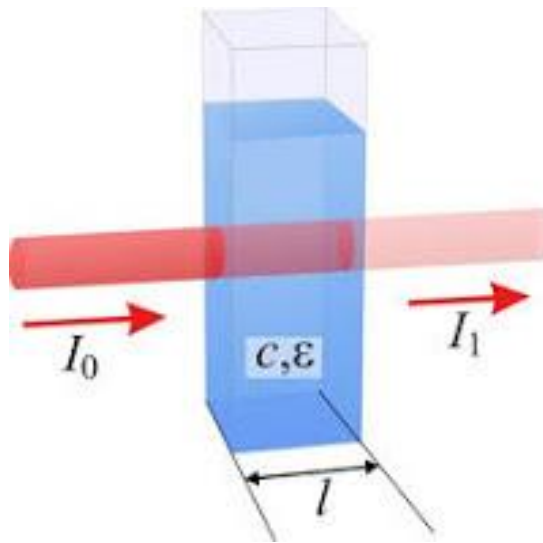
I_0 – intenzitet upadnog svjetla;

I – intenzitet propuštenog svjetla;

ε – molarni apsorpcijski koeficijent;

c – koncentracija;

L – duljina kivete. [22]

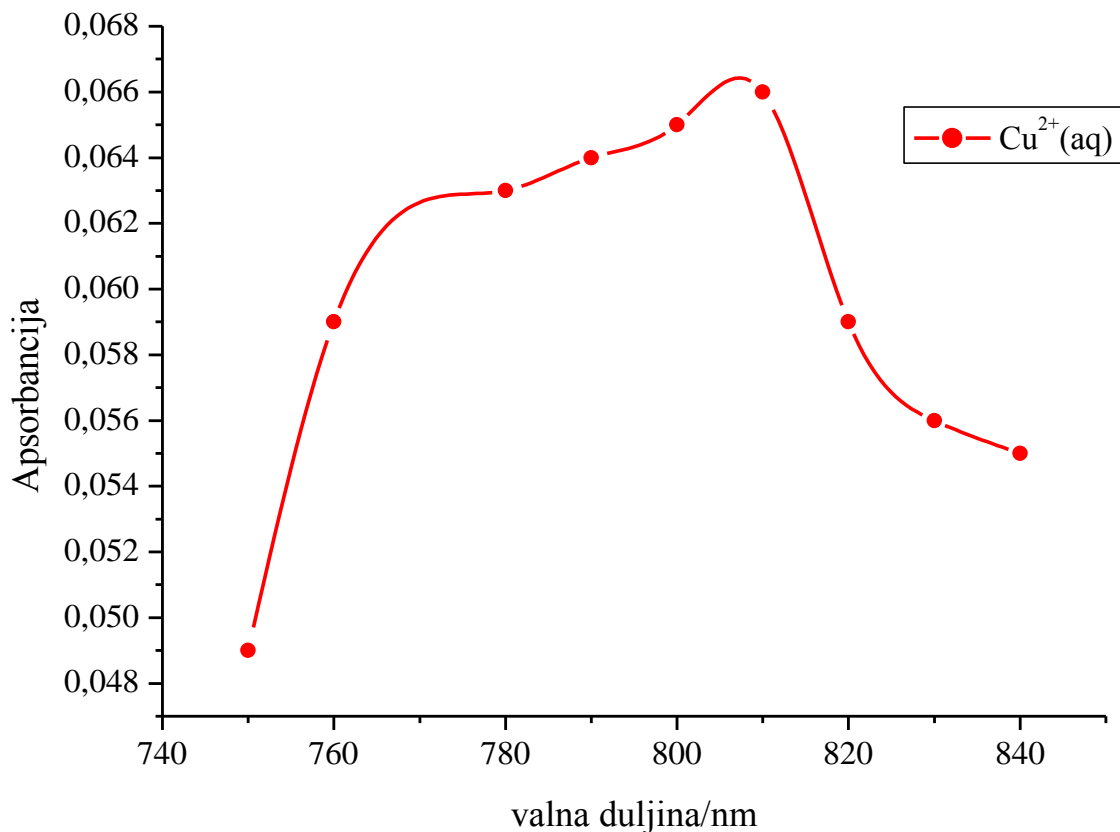


Slika 12. Parametri procesa apsorpcije povezani Beer-Lambertovim zakonom

Osnovni princip na kojem radi spektrofotometar je uspoređivanje intenziteta svjetla koji je prošao kroz uzorak s intenzitetom upadnog svjetla. Naime, određuje se koliko se intenzitet upadnog svjetla smanjio zbog apsorpcije od strane tvari u analiziranoj otopini. Njegovi glavni dijelovi su izvor svjetlosti (žarulja), monokromator, držač kivete u kojoj se nalazi uzorak i detektor (fotoćelije češće fotomultiplikator). Spektrofotometri mogu biti s jednim ili dva snopa zraka svjetla. Instrument korišten u ovom radu je s jednostrukom zrakom koji radi na sljedećem principu: zraka se propušta od izvora zračenja, lećama se usmjerava na kivetu te dolazi do monokromatora (koji omogućuje razdvajanje zračenja po valnim duljinama), zraka odlazi do detektora u kojemu se fotostruje pretvaraju u spektar. Bitno je da se prije snimanja spektra uzorka, snimi spektar otapala, tj. slijepe probe. [29]

Boja tvari ovisi o tome apsorbiraju li molekule zračenje u vidljivom dijelu spektra. Propuštanjem bijele svjetlosti kroz obojenu otopinu modre galice, apsorbirati će se određene

valne duljine. Ljudsko oko uočit će plavu boju otopine jer otopina modre galice apsorbira crveno svjetlo, a propušta plavo. Apsorbirana količina crvene svjetlosti izravno je proporcionalna koncentraciji $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ iona. [31] Očekivani apsorpcijski maksimum otopine modre galice je pri 800 – 810 nm što odgovara apsorpciji narančastog ili crvenog svjetla (vidljivo na Slici 13.). [32]



Slika 13. Prikaz apsorpcijskog maksimuma pri 810 nm za otopinu modre galice

1.5. Parametri za određivanje optimalnih uvjeta

1.5.1. Brzina taloženja

Brzina taloženja ovisi o veličini formiranih flokula. Što su flokule veće, to će taloženje biti brže te sam proces obrade vode će biti učinkovitiji. Iz tog razloga treba se odrediti

najoptimalnija doza koagulanta i flokulanta koja će rezultirati najboljem taloženju. Kemikalije i njihove doze određuju se s obzirom na kemiju otpadne vode koja se tretira te na koncentracije čestica koje se trebaju ukloniti. S druge strane, potrebno je paziti na brzinu miješanja tijekom koagulacije i flokulacije kako bi procesi bili učinkovitiji i kako bi rezultirali stvaranjem većih flokula. Na brzinu taloženja utječe i pH vrijednost te temperatura vode. Tretirana voda treba imati određenu pH vrijednost kako bi neki koagulant ili flokulant mogao najbolje djelovati. Povećanjem temperature povećava se kinetička ener čestica u tretiranoj vodi što rezultira većim brojem sudara i boljem formiranju pahuljica. [33]

1.5.2. Uklanjanje zamućenja

Turbiditet se odnosi na zamućenost vode zbog prisutnosti suspendiranih koloidnih čestica koje apsorbiraju ili raspršuju svjetlost koja prolazi kroz vodu (Slika 14.). Suspendirani materijali odnose se na alge, planktone, čestice tla i sl.. Mjerenjem turbiditeta određuje se kvaliteta vode. Veće zamućenje vode dovodi do povećanja temperature jer tada suspendirane čestice apsorbiraju više topline. Uzročno – posljedičnom vezom smanjuje se količina otopljenog kisika i smanjuje se intenzitet svjetlosti koji prodire u vodu. To uzrokuje usporenje procesa fotosinteze i smanjenje proizvodnje kisika. Ispitivanje zamućenosti koristi se za procjenu učinkovitosti obrade otpadnih voda. [34]



Slika 14. Prikaz turbiditeta u uzorcima vode

Zamućenost se mjeri pomoću uređaja koji se naziva turbidimetar ili nefelometar, a izražava se preko nefelometrijskih jedinica mutnoće (NTU). Turbidimetrom se mjeri intenzitet svjetlosti koji prolazi kroz uzorak dok se nefelometrom mjeri intenzitet raspršenog svjetla. [35]

Ovim istraživanjem zamućenje se mjerilo korištenjem modeliranog secchi diska. Općenito, takvom metodom prati se vidljivost crno-bijelog diska kroz vodeni stup, tj. uzorak otpadne vode. Vidljivost diska ovisi o količini svjetlosti koja prolazi kroz uzorak otpadne vode, odnosno o količini raspršenih čestica i o oku promatrača. [36]



Slika 15. Prikaz secchi diska u menzuri koji se koristi za mjerenje turbiditeta u laboratoriju

1.5.3. Sadržaj suhe tvari

Prije ispuštanja otpadnih voda u prirodu, potrebno ih je obraditi i ukloniti mulj koji štetno može utjecati na okoliš i zdravlje. Sadržaj suhe tvari je koncentracija suhe mase, a jedinica je g/L. Određuje se na način da se filtrira određena količina vode kroz filter papir odgovarajuće veličine pora. Zatim se filter papir stavlja u sušionik na 108 °C. Masa suhe tvari se određuje na temelju razlike u masi – čistog filter papira prije filtracije i filter papira s talogom poslije filtracije i sušenja. Što je je manji sadržaj suhe tvari, to je učinkovitost kemikalija bolja. Time je bolji stupanj pročišćavanja i bolja je kvaliteta vode. [37]

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja je optimizacija fizikalno-kemijskih parametara, odnosno određivanje količine koagulanta i flokulanta koji dovode najboljem pročišćavanju uzorka sintetskih otpadnih voda koje sadrže bakrene ione. Takve vode pripremljene su u laboratorijskim uvjetima, sa svrhom simulacije realne otpadne vode u kojima se nalazi maksimalno dopuštena koncentracija bakra. Uspješnost optimizacije utvrđivana je praćenjem brzine taloženja jasno formirane linije taloga nakon dodatka određene količine koagulanta i flokulanta, mjerenjem postotka uklanjanja zamućenja, određivanjem mase suhog taloga te spektrofotometrijskim određivanjem koncentracije zaostalog bakra.

Ispitivane su koagulacijske sposobnosti DMDTC-a i PAC-a te flokulacijske sposobnosti poliakrilamida(PAM). Navedene kemikalije odabrane su na temelju proučavanja drugih istraživanja u kojima su PAC i ditiokarbamati korišteni za uklanjanje bakra iz otpadnih voda. [38] Prema istim istraživanjima, PAM nema velikog utjecaja na taloženje iona bakra već doprinosi boljoj flokulaciji. [2] Stoga, kao posljednji cilj bio je proučiti kemizam djelovanja navedenih kemikalija te usporediti njihovu kemijsku strukturu s dobivenim rezultatima optimizacije parametara.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Priprema uzorka sintetske otpadne vode

Kao uzorak sintetskih otpadnih voda koje sadrže bakar korištena je otopina $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ koncentracije 0,004 mol/L. Odabir upravo ove koncentracije utvrđen je činjenicom da je uobičajena koncentracija $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ iona u otpadnim vodama od 1 do 250 mg/L. [39] Uzorak je pripremljen razrjeđenjem otopine modre galice koncentracije 0,01 mol/L koja je prethodno pripravljena iz 4,9944 g soli modre galice (proizvođač Kemika, Zagreb, Hrvatska). Budući da je takva otopina sadržavala bakar u koncentraciji 635 mg/L, ona se razrijedila s ciljem dobivanja bakra u koncentraciji od 250 mg/L. Izračun postupka je sljedeći:

a) Ishodna otopina

$$c(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$M(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) = 249,70 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 250,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$c = \frac{n}{V} \quad \gamma = \frac{m}{V} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{V}{1}} = \frac{m}{M \times V} = \frac{\gamma}{M}$$

$$\gamma = c \times M$$

$$\gamma^\circ(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) \times M(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O})$$

$$\gamma^\circ(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 250,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,50 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\gamma^\circ(\text{Cu}) = c(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) \times M(\text{Cu}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 63,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 635 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

b) Priređena otopina

$$\gamma(\text{Cu}) = 250,00 \text{ mg/L}$$

$$\gamma^\circ(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) : \gamma^\circ(\text{Cu}) = 4$$

$$2500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} : 625 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 4$$

$$\gamma(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) : \gamma(\text{Cu}) = 4$$

$$\gamma(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}) = 250,00 \text{ mg/L} * 4 = 1000 \text{ mg/L} = 1,00 \text{ g/L}$$

$$c = \frac{\gamma(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,00 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{250,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,004 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

3.2. Kemikalije i uređaji

Tijekom eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- natrijev dimetilditiokarbamat; $\gamma(\text{DMDTC}) = 0,48 \text{ g/mL}$
- poli(aluminijev klorid); $\gamma(\text{PAC}) = 0,22 \text{ g/mL}$
- poliakrilamid, $\gamma(\text{PAM}) = 0,08 \text{ g/mL}$
- natrijev hidroksid, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

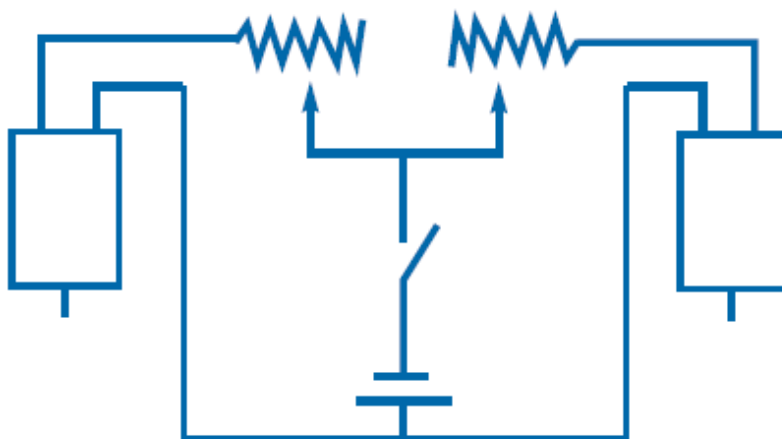
Proizvođač kemikalija natrijeva dimetilditiokarbamata, poli(aluminijeva klorida) i poliakrilamida je tvornica KontrolKem (Samobor, Hrvatska) koja ih je ljubazno donirala za provođenje ovog istraživanja. Otopina natrijeva hidroksida proizvođača Kemika (Zagreb, Hrvatska) dobivena je otapanjem NaOH(s).

Tijekom eksperimenta korišteni su sljedeći uređaji:

- ručno izrađen JAR test uređaj
- ručno izrađena tuba sa secchi diskom za mjerenje turbiditeta
- spektrofotometar PhotoLab 7600 UV-VIS
- pH elektroda s ugrađenim termometrom

3.3. Konstrukcija uređaja za JAR test

Uređaj za JAR test konstruiran je s ciljem optimizacije fizikalno-kemijskih parametara na način ekvivalentan onome u realnim postrojenjima za obradu otpadnih voda. Uređaj je izrađen po shemi prikazanoj na Slici 16. Za izradu uređaja korišteni su motori napona 1,5 V, alkalna baterija, otpornici, bakrene žice, plastična razvodna kutija i plastični dijelovi (redne kleme) koji su služili za konstrukciju miješalica. Dijelovi su spojeni u paralelni strujni krug pomoću bakrenih žica. Dva takva sustava pričvršćena su za stativ pomoću klema i mufa. Tako konstruirani uređaj za JAR test ima mogućnost obrade dva uzorka istovremeno. Regulacija brzine okretaja provedena je povećanjem ili smanjenjem otpora na otporniku. Broj okretaja u minuti dobiven je brojanjem okretaja u 10 sekundi i množenjem izbrojane vrijednosti sa 6. Kako bi se postigla manja brzina (30 – 50 okretaja/min.) okretaja tada je broj okretaja u 10 sekundi iznosio 8, a za veću brzinu (100 okretaja/min.) iznosio je 16 okretaja u 10 sekundi.



Slika 16. Prikaz sheme JAR testa

3.4. Konstrukcija tube sa secchi diskom

U svrhu određivanja turbiditeta konstruirane su dvije tube. Prva je korištena za uzorak od 500 mL, sačinjena od menzure od 500 mL i secchi diska. Budući da su u radu korišteni uzorci od 250 mL kojima je vrlo uspješno uklanjanje zamućenja, konstruirana je alternativna tuba koja je sastavljena od dvije staklene birete. Na dno jedne birete umetnut je secchi disk dok je na nju učvršćena druga bireta kojoj je prethodno odrezano dno kako bi se osigurao slobodan protok uzorka. Na mjestu spajanja bireta, učvršćivanje je postignuto pomoću ljepljive trake koja je naknadno oblijepljena parafilmom kako ne bi došlo do propuštanja uzorka. Secchi disk napravljen je s obzirom na promjer menzure/birete koji je ucrtan na papir na kojima su se naknadno označila crno-bijela polja. Nakon rezanja i laminiranja secchi diska, s donje strane stavljen je komad olova kako bi se disk otežao i kako bi ostao na dnu menzure/birete. Turbiditet se mjerio propuštanjem uzorka u konstruiranu menzuru/biretu do visine kada disk više nije vidljiv te se zabilježila razina vode u centimetrima. Nakon toga, slijedilo je preračunavanje centimetara (cm) u jedinice zamućenja(NTU) prema Tablici 1. i formuli:

$$Dubina\ u\ centimetrima = 244,13 * (turbiditet\ u\ NTU)^{-0,662} \quad (2) \quad [39]$$

Tablica 1. Prikaz preračunavanja visine u centimetrima (cm) u jedinice zamućenja (NTU) [31]

Centimetri/cm	NTU
6,7	240
7,3	200
8,9	150
11,5	100
17,9	50
20,4	40
25,5	30
33,1	21
35,6	19
38,2	17
40,7	15
43,3	14
45,8	13
48,3	12
50,9	11
53,4	10
85,4	5

3.5. Postupak optimizacije fizikalno-kemijskih parametara

U radu je ispitivana koagulacijska djelotvornost DMDTC-a i PAC-a te flokulacijska djelotvornost PAM-a u uzorcima sintetske otpadne vode. Praćena je učinkovitost uklanjanja bakra s obzirom na doze koagulantata i flokulantata u lužnatoj sredini.

Prvi određeni parametar bila je utvrditi optimalnu količinu DMDTC-a. Zatim je na optimalnu količinu DMDTC-a dodan određeni volumen PAM-a, temeljem čega je utvrđena optimalna količina flokulantata kao drugi parametar. Nadalje, kao treći je parametar na isti način utvrđen optimalni volumen PAC-a.

S ciljem utvrđivanja optimalne količine DMDTC-a i PAC-a kao koagulantata, uzeti su volumeni 0,90 mL; 1,12 mL; 1,39 mL DMDTC-a (volumeni odgovaraju 20, 25, 30 kapi DMDTC-a) te 1,00 mL; 2,50 mL; 7,50 mL; 12,50 mL PAC-a. Optimalna pH vrijednost (pH = 10 – 11) regulirana je dodatkom odgovarajuće količine NaOH(aq) koncentracije 2,0 mol/L (1,19 mL). Za određivanje optimalne količine PAM-a kao flokulantata, uzeti su volumeni 2,50 mL; 7,50 mL i 12,50 mL PAM-a. Navedeni volumeni odabrani su temeljem preliminarnih ispitivanja na malom volumenu uzoraka.

U eksperimentu je obrađeno ukupno 10 uzoraka. U prvom dijelu mjerenja, određena je optimalna količina DMDTC-a prema sljedećem postupku:

1. uzorku od 250 mL sintetske otpadne vode određena je pH vrijednost pomoću pH elektrode,
2. uzorku je izmjerena apsorbancija cijelog spektra,
3. miješanje uzorka 2 – 3 minute na 100 okretaja/min pomoću JAR uređaja,
4. u uzorak se dodaje određeni volumen DMDTC-a,
5. smanji se brzina miješanja na 30 – 50 okretaja/min,

6. uzorku se dodaje 1,19 mL NaOH(aq),
7. mjeri se pH vrijednost,
8. uzorak se prelije u menzuru od 500 mL,
9. prati se visina taloga u određenom vremenskim razmacima (10 – 30 s),
10. sadržaj menzure se filtrira kroz prethodno vagani čisti filter papir,
11. filter papir se osuši na 105 °C i izvaže,
12. mjeri se apsorbancija cijelog spektra supernatanta.

Tablica 2. Prikaz obrađenih uzoraka za optimizaciju količine dimetilditiokarbamata (DMDTC)

Broj uzorka	V(DMDTC(aq))/mL	V(NaOH(aq))/mL
1.	0,90	1,19
2.	1,12	1,19
3.	1,39	1,19

U drugom dijelu mjerenja, određena je optimalna količina PAM-a prema prethodno opisanom postupku. Naime, u uzorak je dodana optimalna količina DMDTC-a (1,12 mL) te je dodana određena količina NaOH(aq) (1,19 mL) s ciljem regulacije pH vrijednosti. Nadalje, dodavao se PAM u različitim volumenima i pratilo se koji volumen daje najbolje rezultate.

Tablica 3. Prikaz obrađenih uzoraka za optimizaciju količine poliakrilamida (PAM)

Broj uzorka	V(DMDTC(aq))/mL	V(NaOH(aq))/mL	V(PAM(aq))/mL
1.	1,12	1,19	2,50
2.	1,12	1,19	7,50
3.	1,12	1,19	12,50

U trećem dijelu mjerenja, određena je optimalna količina PAC-a prema prethodno opisanom postupku. Naime, u uzorak je dodana optimalna količina DMDTC-a (1,12 mL) te je dodana određena količina NaOH(aq) (1,19 mL) s ciljem regulacije pH vrijednosti. Nadalje, dodavao se PAC u različitim volumenima i pratilo se koji volumen daje najbolje rezultate.

Tablica 4. Prikaz obrađenih uzoraka za optimizaciju količine poli(aluminijeva klorida) (PAC)

Broj uzorka	V(DMDTC(aq))/mL	V(NaOH(aq))/mL	V(PAC(aq))/mL
1.	1,12	1,19	1,00
2.	1,12	1,19	2,50
3.	1,12	1,19	7,50
4.	1,12	1,19	12,50

4. REZULTATI

Tijekom istraživanja, obrađeno je sveukupno 10 uzoraka sintetske otpadne vode. Uzorci su se međusobno razlikovali po količini dodanog flokulacijskog/koagulacijskog sredstva te su podijeljeni u tri serije:

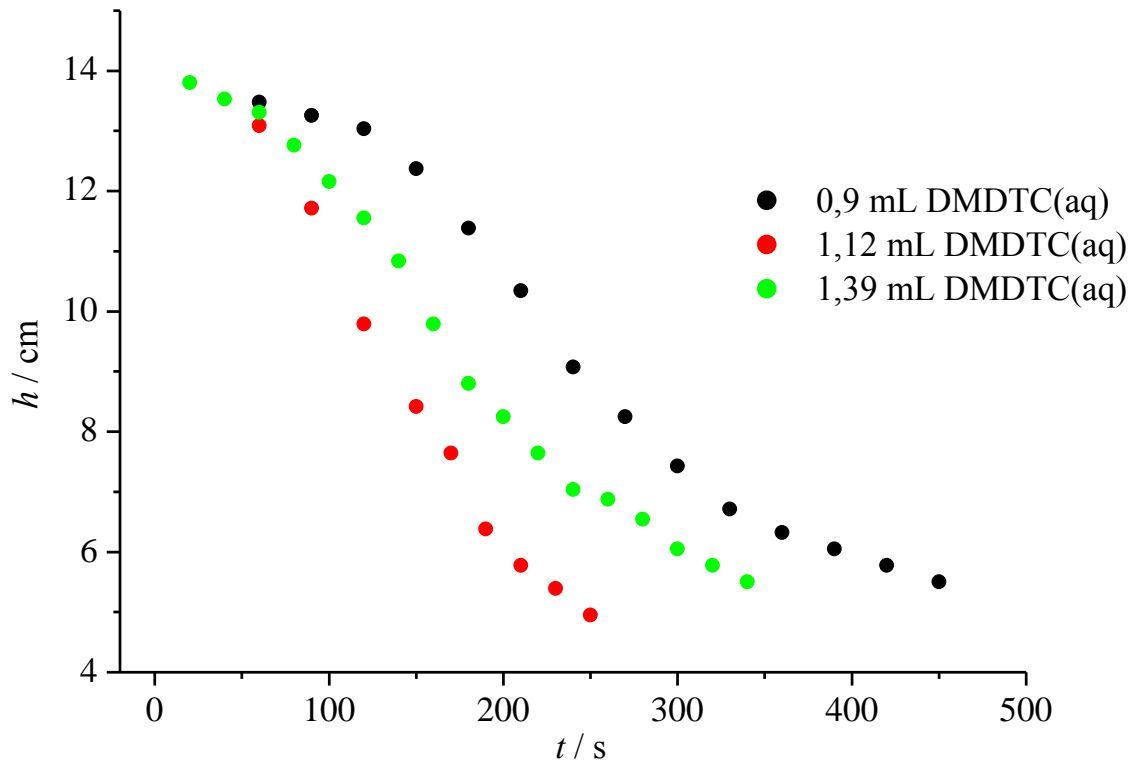
1. uzorci u kojima je promatran utjecaj koagulacijske aktivnosti DMDTC-a uz konstantnu količinu natrijeva hidroksida,
2. uzorci u kojima je promatran utjecaj flokulacijske sposobnosti PAM-a uz konstantnu optimalnu količinu DMDTC-a i natrijeva hidroksida,
3. uzorci u kojima je promatran utjecaj koagulacijske aktivnosti PAC-a uz konstantnu optimalnu količinu DMDTC-a i natrijeva hidroksida.

S ciljem određivanja optimalnih uvjeta pročišćavanja otpadnih voda, tijekom istraživanja pratila se brzina taloženja suspendiranih čestica s obzirom na volumene koagulantata i flokulanta. U uzorcima, do podatka o brzini taloženja došlo se praćenjem visine jedinstvene linije taloga u vremenu, a rezultati su prikazani u daljnjem tekstu.

4.1. Optimalni volumen dimetilditiokarbamata (DMDTC)

Koagulacijska djelotvornost DMDTC-a ispitana je u ukupno tri uzoraka uz konstantan volumen natrijeva hidroksida (1,19 mL), a volumeni dodanog koagulantata iznose: 0,9 mL; 1,12 mL; 1,29 mL. Rezultati su prikazani grafovima na Slikama 17. i 18..

A) Visina taloga u vremenu s obzirom na dodatak DMDTC-a



Slika 17. Prikaz visine stvorenog taloga u vremenu uz dodatak navedenih količina dimetilditiokarbamata(DMDTC) i 1,19 mL natrijeva hidroksida(NaOH(aq))

Zapažanja tijekom mjerenja: Nakon dodatka DMDTC-a, jasno se formirao talog u sva tri slučaja te je otopina poprimila smeđe – žutu boju. Najbrže padanje taloga događa se nakon dodatka 1,12 mL DMDTC-a.

Kako bi se utvrdila optimalna količina DMDTC-a, potrebno je odrediti brzinu taloženja suspendiranih čestica s obzirom na dodani volumen koagulanta. Brzina taloženja određena je koeficijentom smjera pravca, odnosno njegovim nagibom koji se dobiva jednadžbom pravca čiji opći izraz glasi: $y=ax+b$. Slika 17. prikazuje graf na kojemu se nalaze tri sigmoidalne krivulje sastavljene od niza točaka koje prikazuju tri linearna „pod-područja“, koja superpozicijom daju jednu sigmoidalnu. Prvo linearno pod-područje je prvih par točaka,

drugo linearno pod-područje čine središnje točke (najstrmiji dio krivulje), a treće čine završnih nekoliko točaka. Tablica 5. prikazuje uzete točke pojedinih „pod-područja“ svake sigmoidalne krivulje.

Tablica 5. Prikaz uzetih točaka pojedinih „pod-područja“ svake sigmoidalne krivulje

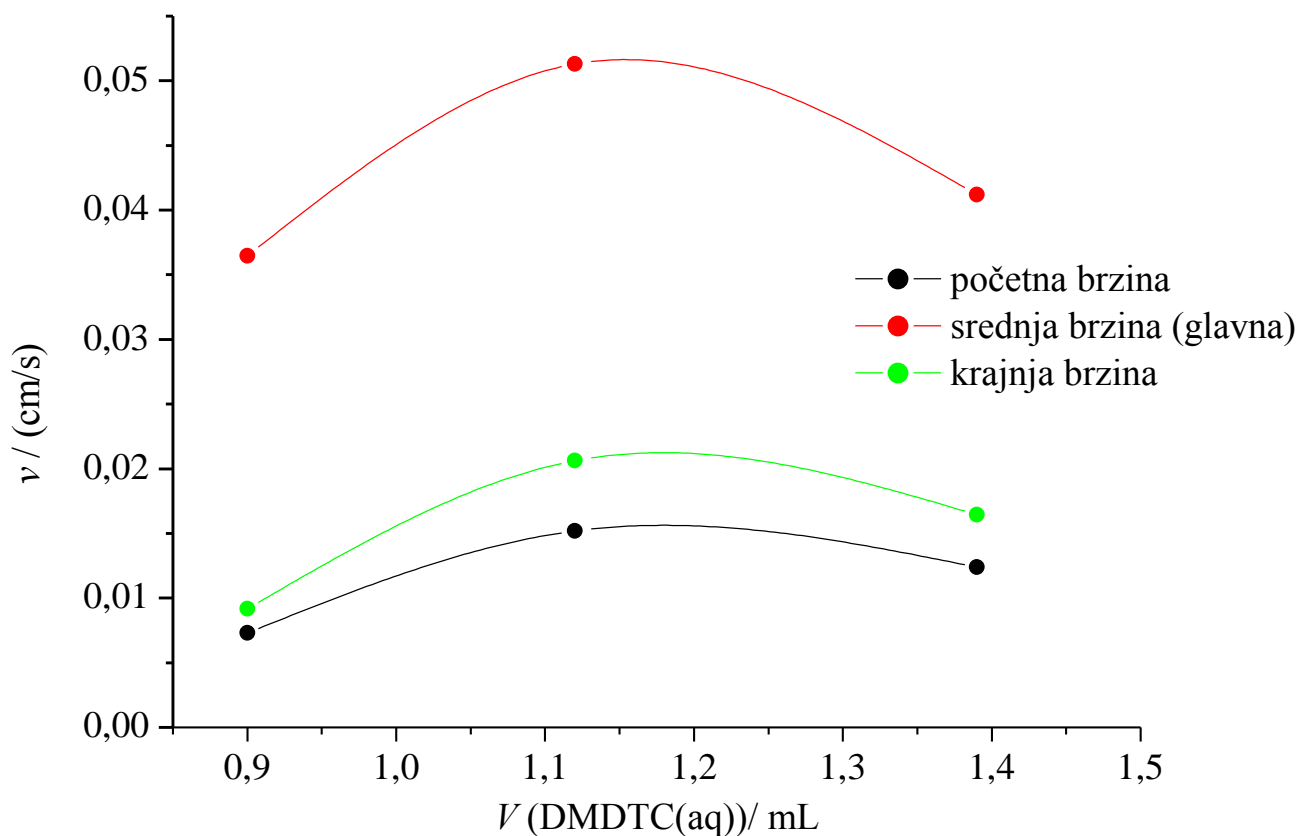
Volumen DMDTC-a/ mL	Točke 1. linearnog „pod-područja“		Točke 2. linearnog „pod-područja“		Točke 3. linearnog „pod-područja“	
	x	y	x	y	x	y
0,9	60	13,475	150	12,375	390	6,050
	90	13,255	180	11,385	420	5,775
	120	13,035	210	10,340	450	5,500
			240	9,075		
1,12	0	14,000	60	13,090		
	60	13,090	90	11,715	210	5,775
			120	9,790	230	5,390
			150	8,415	250	4,950
			170	7,645		
			190	6,380		
1,39	20	13,805	100	12,155	240	7,040
	40	13,530	120	11,550	260	6,875
	60	13,310	140	10,835	280	6,545
			160	9,790	300	6,050
			180	8,800	320	5,775
			200	8,250	340	5,500

Napravljena je linearna regresija na točkama koje čine pojedino „pod-područje“ te je tako iz nagiba dobivena početna, srednja i krajnja brzina taloženja. Tablica 6. prikazuje dobivene nagibe pojedinih „pod-područja“ sigmoidalnih krivulja. Iz navedenih podataka konstruiran je graf na Slici 18.

Tablica 6. Prikaz nagiba pojedinih „pod-područja“ sigmoidalnih krivulja

Volumen DMDTC-a/mL	Nagib 1. linearnog „pod-područja“	Nagib 2. linearnog „pod-područja“	Nagib 3. linearnog „pod-područja“
0,9	0,0073	0,0364	0,0091
1,12	0,0152	0,0513	0,0206
1,39	0,0123	0,0412	0,0164

B) Brzina taloženja suspendiranih čestica u ovisnosti o dodatku DMDTC-a



Slika 18. Brzina taloženja suspendiranih čestica u ovisnosti o 0.9 mL, 1.12 mL i 1.39 mL dimetilditiokarbamata(DMDTC)

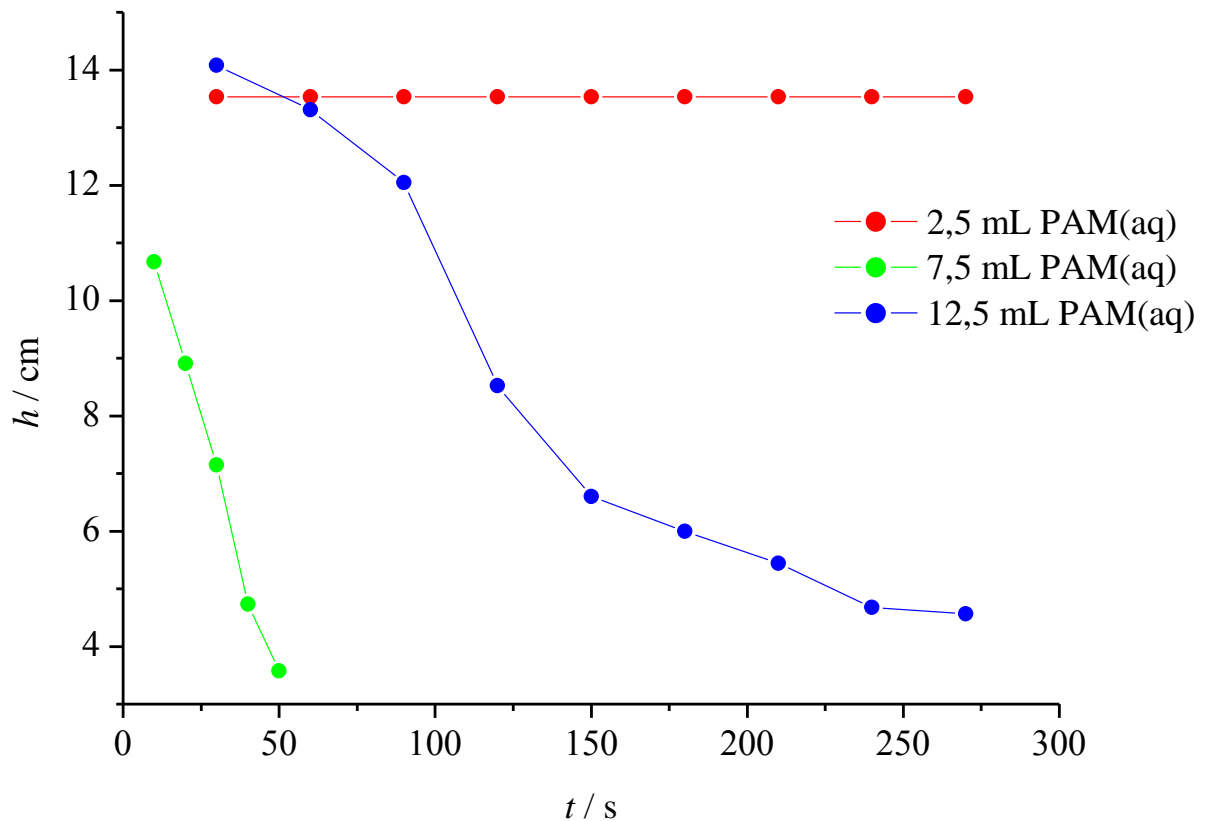
Iz prikazanog grafa na Slici 18. može se zaključiti da je brzina taloženja suspendiranih čestica najveća pri dodatku 1,12 mL DMDTC-a.

4.2. Optimalni volumen poliakrilamida (PAM)

Flokulacijska djelotvornost PAM-a ispitana je u ukupno tri uzoraka uz konstantnu količinu natrijeva hidroksida (1,19 mL), a volumeni dodanog koagulanta iznose: 2,5 mL; 7,5

mL; 12,5 mL. Grafovima, na Slikama 19. i 20., može se odrediti volumen flokulanta koji ima najveći učinak.

A) Visina taloga u vremenu s obzirom na dodatak PAM-a

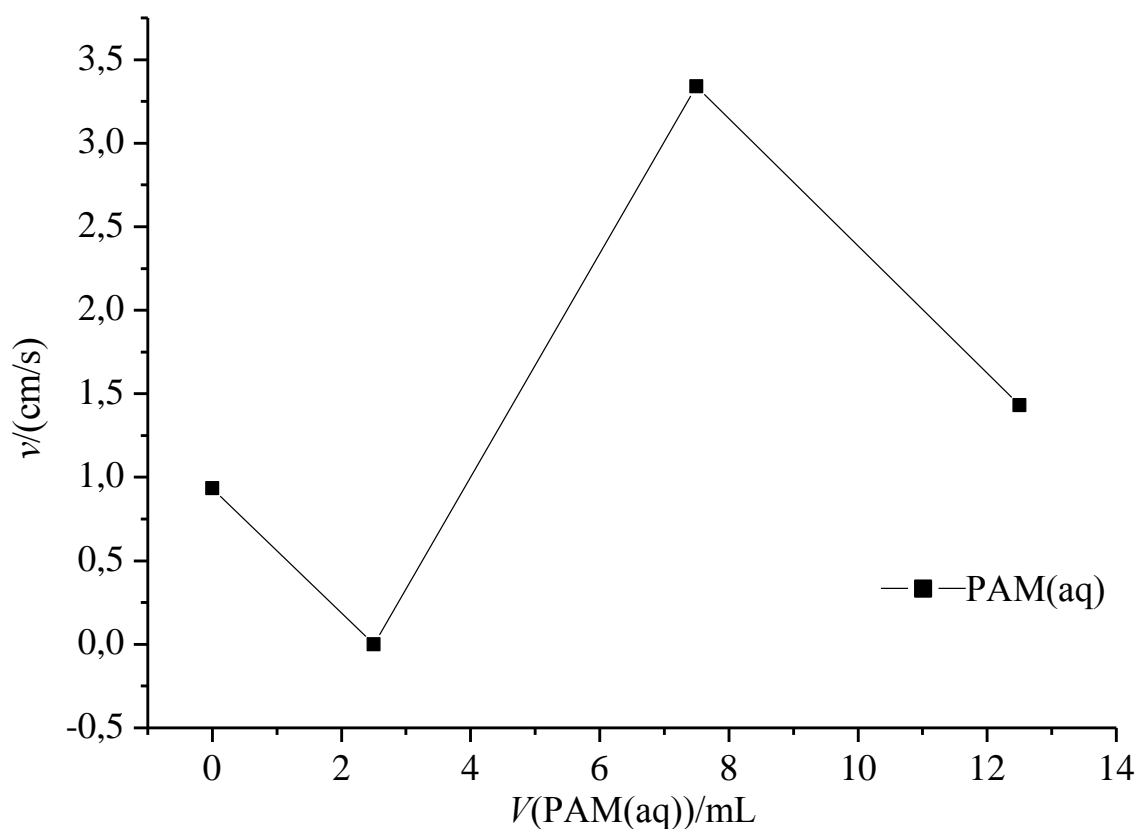


Slika 19. Prikaz visine stvorenog taloga u vremenu uz dodatak navedenih količina poliakrilamida(PAM) i 1,19 mL natrijeva hidroksida(NaOH(aq))

Zapažanja tijekom mjerenja: Dodatkom PAM-a ne dolazi do učinkovitog taloženja. Nakon 2,5 mL PAM-a, ostaje maksimalna visina taloga. Dodatkom 7,5 mL i 12,5 mL PAM-a, talog je predifuzan zbog čega je bilo teško pratiti visinu taloga.

Kako bi se uvidio utjecaj PAM-a na brzinu taloženja, potrebno je napraviti graf ovisnosti brzine taloženja o dodanom volumenu PAM-a. Brzina taloženja određena je po već prethodno opisanom postupku.

B) Brzina taloženja suspendiranih čestica u ovisnosti o dodatku PAM-a



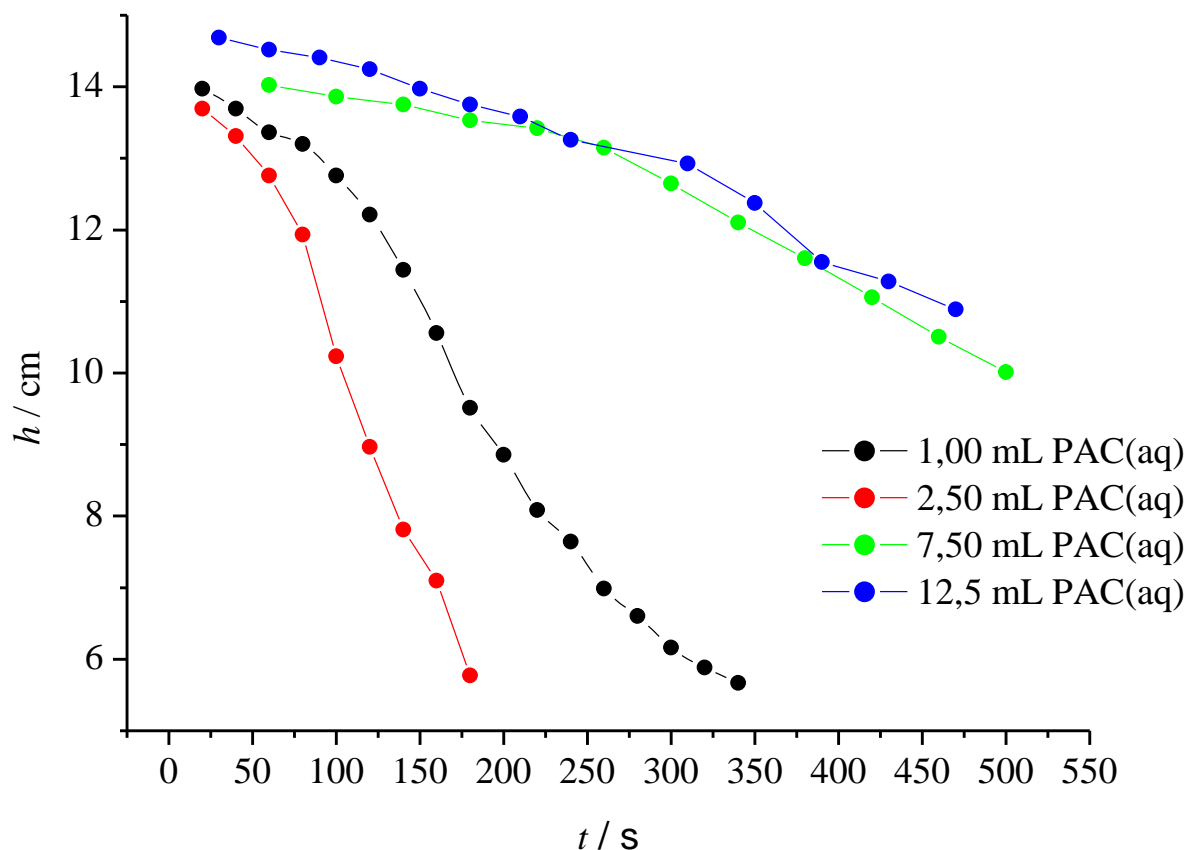
Slika 20. Brzina taloženja suspendiranih čestica u ovisnosti o dodatku 0,0 mL; 2,5 mL; 7,5 mL poliakrilamida(PAM)

Iz prikazanog grafa na Slici 20. može se zaključiti da je je brzina taloženja suspendiranih čestica najveća pri dodatku 7,5 mL PAM-a.

4.3. Optimalni volumen poli(aluminijeva klorida) (PAC)

Koagulacijska djelotvornost PAC-a ispitana je u ukupno četiri uzorka uz konstantni volumen natrijeva hidroksida (1,19 mL), a volumeni dodanog koagulanta iznose: 1,0 mL; 2,5 mL; 7,5 mL; 12,5 mL. Na Slikama 21. i 22. može se odrediti najučinkovitiji volumen PAC-a.

A) Rezultati praćenja visine taloga u vremenu s obzirom na dodatak PAC-a

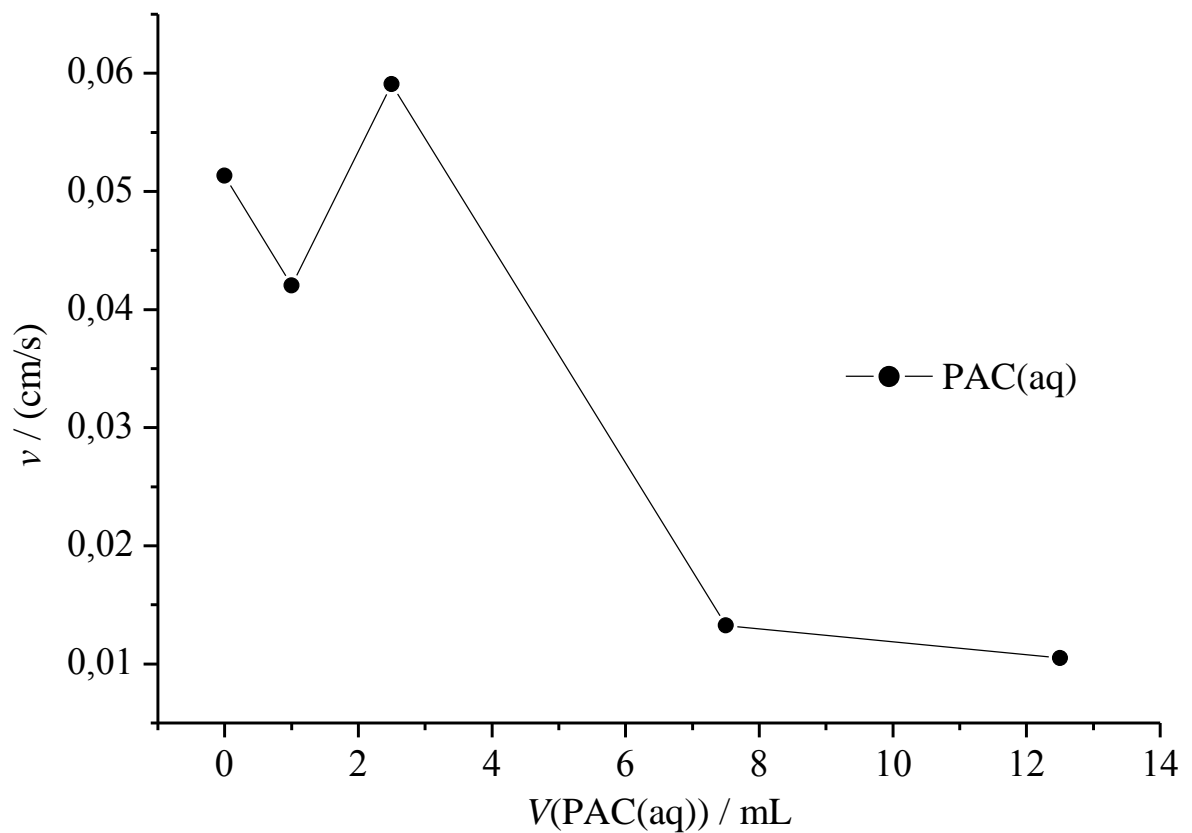


Slika 21. Prikaz visine stvorenog taloga u vremenu uz dodatak navedenih količina poli(aluminijeva klorida)(PAC) i 1,19 mL natrijeva hidroksida(NaOH(aq))

Zapažanja tijekom mjerenja: U sva četiri mjerenja, jasno se formirala linija taloga te je otopina poprimila blago žutu boju. Dodatkom 12,5 mL i 7,5 mL PAC-a, talog je sporo padao. Najbrže padanje taloga nastalo je dodatkom 2,5 mL.

Pomoću grafa koji prikazuje ovisnost brzine taloženja o dadanom volumenu PAC-a, određuje se utjecaj PAC-a na brzinu taloženja. Prethodno opisanim načinom određena je brzina taloženja koja je prikazana grafom na Slici 22.

B) Brzina taloženja suspendiranih čestica u ovisnosti o dodatku PAC-a



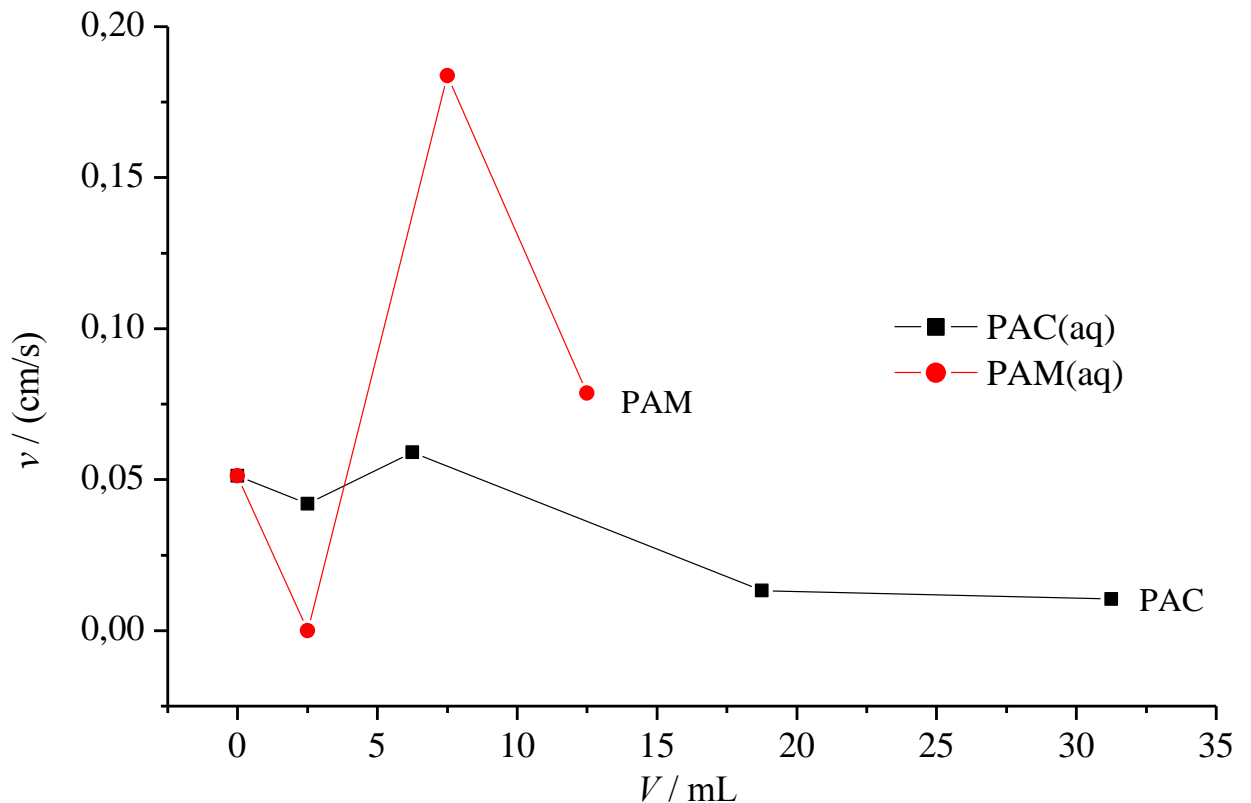
Slika 22. Brzina taloženja suspendiranih čestica u ovisnosti o 0,0 mL; 2,5mL; 7,5 mL; 12,5 mL poli(aluminijeva klorida)(PAC)

Iz grafa prikazanog na Slici 22. može se zaključiti da je je brzina taloženja suspendiranih čestica najveća pri dodatku 2,5 mL PAC-a.

4.4. Utjecaj poliakrilamida i poli(aluminijeva klorida) na brzinu taloženja suspendiranih čestica

Pomoću grafa prikazanog na Slici 23. može se zaključiti da je PAC učinkovitija kemikalija u obradi otpadnih voda. Najbrže taloženje događa se nakon dodatka 7,5 mL PAM-

a. U druga dva mjerenja s PAM-om taloženje je jako sporo (12,5 mL) ili se uopće ne događa (2,5 mL). Dodatkom PAC-a, taloženje se događa u sva tri mjerenja. Budući da je u eksperimentu rađeno s 2,5 puta većom koncentracijom PAC-a zato je vrijednost volumena pomnožena s 2,5 radi lakše usporedbe brzine taloženja.



Slika 23. Usporedba utjecaja poliakrilamida(PAM) i poli(aluminijeva klorida)(PAC) na brzinu taloženja

4.5. Određivanje turbiditeta

Nakon provedenog postupka za optimizaciju fizikalno-kemijskih parametara, uslijedila je ocjena kvalitete obrađene vode. Kvaliteta uzorka otpadne vode sagledana je preko stupnja замуćenja prije i poslije njene obrade. Početni i krajnji turbiditet uzorka izmjeren je pomoću

secchi diska u konstruiranoj tubi s dvije birete. Naime, secchi disk je bio vidljiv u svim uzorcima prije i poslije obrade vode stoga nije bilo potrebe za daljnjim mjerenjem.

4.6. Određivanje mase suhog taloga

Nakon obrade vode koagulantima i flokulantima, filtracijom i sušenjem se odredila masa suhe tvari i time se utvrdio stupanj pročišćavanja otpadne vode. Masa suhe tvari odredila se na temelju razlike u masi – čistog filter papira prije filtracije (m_1) i filter papira s talogom poslije filtracije i sušenja na 108 °C (m_2), a izvage su iznosile (Tablica 7.)

Tablica 7. Prikaz mase suhe tvari u obrađenim uzorcima

Redni broj	Uzorak	m_1 (čisti filter papir)/g	m_2 (filter papir s talogom)/g	$(m_2 - m_1)/g$
1.	0,9 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq)	1,1892	1,3541	0,1649
2.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq)	1,3178	1,4701	0,1523
3.	1,39 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq)	1,2262	1,3756	0,1494
4.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq) + 2,5 mL PAM(aq)	1,4782	-	-
5.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL	1,4613	-	-

	NaOH(aq) + 7,5 mL PAM(aq)			
6.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq) + 12,5 mL PAM(aq)	1,2049	-	-
7.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq) + 1,0 mL PAC(aq)	1,2150	1,2685	0,0535
8.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq) + 2,5 mL PAC(aq)	1,2278	1,5186	0,2908
9.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq) + 7,5 mL PAC(aq)	1,3540	1,4973	0,1433
10.	1,12 mL DMDTC(aq) + 1,19 mL NaOH(aq) + 12,5 mL PAC(aq)	1,1248	1,4857	0,3609

Prema dobivenim rezultatima, zaključuje se da se količina suhe tvari smanjuje povećanjem doze koagulanta DMDTC-a. Tijekom filtracije uzoraka koji su sadržavali PAM, došlo je do začepjenja filtera papira što je onemogućilo određivanje taloga. Uzorci koji su sadržavali PAC, zbog 2,5 puta veće koncentracije od ostalih kemikalija, može se zaključiti da je volumen od 7,5 mL doveo do stvaranja najmanje količine taloga. Smatra se da je količina navedenog volumena ujedno najbolja i optimalna budući da dovodi do najveće brzine taloženja što je u skladu s provedenim eksperimentom.

4.7. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije zaostalog bakra

Završetkom filtracije sedam navedenih uzoraka, dobiven je supernatant kojem je mjeren cijeli spektar apsorbancija u ovisnosti o valnoj duljini. U šest uzoraka, apsorbancija je jednaka nuli te je bakar 100%-tno otklonjen. Uzorku s 1,12 mL DMDTC-a, 1,19 mL natrijeva hidroksida i 12,5 mL PAC-a, određen je maksimum apsorbancije na 810 nm što odgovara apsorbanciji bakra. Boja supernatanta bila je zelene boje zbog izrazito velike količine PAC-a koji je žute boje i $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ koji je plave boje. Slika 24. prikazuje detektirane spektre otopina supernatanata.

Prema formuli Beer – Lambertova zakona, moguće je odrediti koncentraciju detektiranog bakra na sljedeći način:

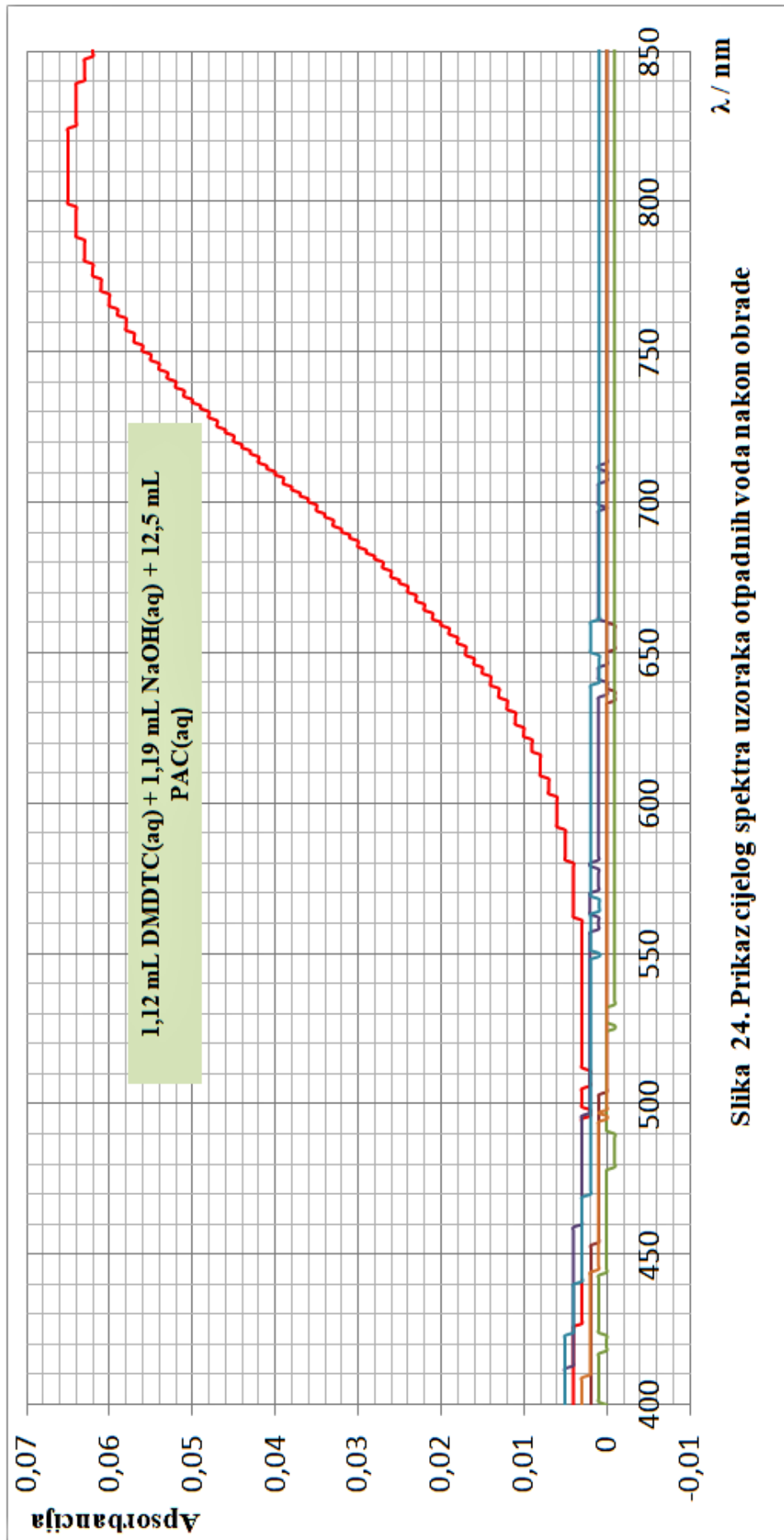
$$A = 0,0645$$

$$L = 16 \text{ mm} = 1,6 \text{ cm}$$

$$\varepsilon = 11820 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} [30]$$

$$A = \varepsilon c L$$

$$c = \frac{A}{\varepsilon L} = \frac{(0,0645)}{(11820 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})(1,6 \text{ cm})} = 0,00000341 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 3,41 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$



Slika 24. Prikaz cijelog spektra uzoraka otpadnih voda nakon obrade

5. RASPRAVA

Provedenim istraživanjem, određene su optimalne količine kemikalija koje će uzrokovati najbolje taloženje i uklanjanje bakra iz otpadnih voda. Sintetski pripravljena otopina metala bakra s maksimalnom dopuštenom koncentracijom od 250 mg/L, tretirana je natrijevim dimetilditiokarbamatom koji je doveo do taloženja bakra. Optimalna količina navedene kemikalije bila je 1,12 mL što odgovara 25 kapi. Budući da se natrijev dimetilditiokarbmat koristi kao fungicid, razrijeđen je s 41% na 5%. Takva kemikalija s navedenim masenim udjelom korištena je u dalje opisanom radu znanstvenika iz Iilinoisa u Sjedinjenim Američkim Državama. Autori, R.E.Wing i W.E.Rayford, u svom radu proveli su istraživanje uklanjanja bakra koncentracija u rasponu koncentracija od 1 do 250 mg/L u sintetskim otpadnim vodama bakra. Dokazali su da je ditiokarbamat koristan u postizanju niskih koncentracija teških metala. Za postizanje dobrih rezultata, koncentracija bakra morala je biti veća od 10 mg/L dok je pH vrijednost mogla sezati od kiselih do bazičnih vrijednosti (3 – 10). Njihovo istraživanje koje je zadovoljavalo navedene uvjete, rezultiralo je stvaranjem većih flokula koje će se brže taložiti, uklanjanjem zamućenja i taloženjem bakra stvarajući netopljivi mulj. Dimetilditiokarbamati djeluju kao kelati metala, stvaraju komplekse i talože bakar. [38] Rezultate koje su dobili znanstvenici Wing i Rayford, u skladu su s ovim istraživanjem gdje se dimetilditiokarbamat koristio u bazičnoj sredini za uklanjanje bakra u koncentraciji od 250 mg/L. Također, tretiranje s navedenom kemikalijom rezultiralo je stvaranjem većih flokula koje su imale veću brzinu taloženja, dobrim uklanjanjem zamućenja i uklanjanjem bakra.

Prema istraživanju koje je provedeno od strane Yijiu Li i suradnika, praćen je utjecaj količine ditiokarbamata i poliakrilamida te pH vrijednosti na uklanjanje bakra i brzinu flokulacije. Dokazano je da je količina ditiokarbamata glavni faktor koji utječe na uklanjanje bakra, a

količina poliakrilamida ima veći utjecaj na proces flokulacije što je u skladu s provedenim istraživanjem u ovom radu. Dodatkom prevelike količine poliakrilamida dolazi do smanjenja brzine taloženja i manjeg uklanjanja bakra. Znanstvenici su zaključili da povećavanjem vrijednosti ditiokarbamata dolazi do većeg uklanjanja bakra te da je najbolja pH vrijednost između 10 – 11,5 koja dovodi do najefikasnijeg taloženja metalnog hidroksida. [2] U ovom radu, nađena je optimalna količina dimetilditikarbamata (1,12 mL) koja je u bazičnoj sredini (pH=10,61) uzrokovala najbolje uklanjanje bakra. Povećanjem količine kemikalije, dalje je dolazilo do taloženja no nije bilo učinka glede povećanja same brzine taloženja. Korištenjem poliakrilamida, stvorene su veće flokule i difuznija sredina zbog čega je teško određena brzina taloženja. U skladu s navedenim istraživanjem, prevelika količina poliakrilamida dovela je do smanjenja brzine taloženja.

Poli(aluminijev klorid) korišten je u radu autora Farajnezhad H. i Gharbani P. za tretiranje otpadnih voda s ciljem uklanjanja boje i suspendiranih čestica. Kemikalija koja ima visoku koagulacijsku učinkovitost i potiče bolju flokulaciju. Studijom je dokazano da je PAC jako učinkovita kemikalija za uklanjanje boje te da ne postoji značajna promjena u postotku uklanjanja boje s obzirom na pH vrijednost. Dokazano je da povećanjem doze koagulant dolazi do smanjenja učinkovitosti uklanjanja boje. [40] Rezultati u ovom radu podudaraju se s rezultatima opisanog istraživanja. Korištenjem optimalne količine PAC-a dolazi do najboljeg uklanjanja boje modre galice. Povećanjem doze poli(aluminijevog klorida) iznad optimalne količine, njegova učinkovitost slabi.

U istraživanju koje su proveli Fattah A., Bakar A. i Halim A.A korišten je poli(aluminijev klorid) u kombinaciji s anionskim polimerom, poliakrilamidom s ciljem uklanjanja teških metala. U studiji je dokazano da je PAC najučinkovitiji koagulant za uklanjanje teških metala koji destabilizira naboje koloidnih čestica i dovodi do njihovog taloženja. [41] Takav polimerizirani oblik metalnog koaguanta ima prednosti u stvaranju manje količine taloga što

je u skladu s dobivenim rezultatima u ovom radu gdje je pri optimalnom volumenu od 7,5 mL poli(aluminijeva klorida) stvorena najmanja količina taloga. Dokazali su da poli(aluminijev klorid) učinkovitije uklanja teške metale u kombinaciji s poliakrilamidom. Međutim, u ovom radu korišteni su zasebno.

Dimetilditiokarbamat i poli(aluminijev klorid) su izrazito dobre kemikalije za uklanjanje teških metala kao što je bakar. To se očituje zbog njihove kemijske strukture i mehanizma djelovanja. Ditiokarbamati stvaraju koordinacijske reakcije s bakrom te formiraju komplekse koji se nizom reakcije hidrolize talože u obliku hidroksida. Poli(aluminijev klorid) destabilizira naboj bakra vezujući ga koordinativnom vezom te tako adsorbira bakar na svoje ligande, što na kraju rezultira taloženjem. Zbog svojih karakteristika, navedene kemikalije koriste se u brojnim istraživanjima uklanjanja teških metala iz otpadnih voda.

6. ZAKLJUČAK

Provedbom istraživanja optimizacije parametara fizikalno-kemijskih procesa kod obrade sintetskih otpadnih voda, dobiveni su rezultati na temelju kojih se može zaključiti:

1. Sintetske otpadne vode imaju veliku važnost u lakšem provođenju istraživanja procesa obrade otpadnih voda i utvrđivanja učinkovitosti kemikalija koje se u njima koriste.
2. Fizikalno-kemijski procesi obrade otpadnih voda, koagulacija i flokulacija, neophodni su kod obrade industrijskih otpadnih voda, tj. kod voda koje sadrže teške metale.
3. Kemikalije, koagulanti i flokulanti, koriste se za obradu otpadnih voda kod kojih je bitno određivanje optimalne količine djelovanja te pH vrijednost u kojima imaju najefikasnij učinak.
4. Za određivanje optimalnih količina kemikalija, provodi se JAR test prije stvarne primjene u procesu obrade. Koagulanti korišteni u JAR testu, miješaju se velikom brzinom (100 okretaja/min.) s ciljem što boljeg kontakta s koloidnim česticama dok se flokulanti koriste pri malim brzinama (30 – 50 okretaja/min.) miješanja kako ne bi došlo do razaranja aglomerata.
5. Prevelike količine koagulanta i flokulanta (natrijeva dimetilditiokarbamata, poli(aluminijeva klorida), poliakrilamida) smanjuju brzinu taloženja bakra.
6. Učinkovitost obrade otpadnih voda očituje se u dobrom uklanjanju zamućenja, velikoj brzini taloženja i stvaranju male mase suhog taloga.
7. Spektrofotometrijskim metodama određuje se koliki je stupanj uklanjanja teških metala, tj. bakra.
8. Učinkovite kemikalije za uklanjanje bakra jesu koagulanti natrijev dimetilditiokarbamat i poli(aluminijev klorid).

9. Poli(aluminijev klorid) uzrokovao je najbolje uklanjanje bakra u pogledu stvaranja najmanje količine suhe mase taloga.

10. Flokulant, poliakrilamid nema velikog utjecaja na uklanjanje bakra nego ima veći učinak na proces flokulacije tijekom obrade otpadnih voda.

S ciljem očuvanja ljudskog zdravlja i okoliša, sve više se koriste sintetske otpadne vode u brojnim istraživanjima koja koriste svoje rezultate kao plan za rukovanje prije stvarne primjene. Dokazano je da su sintetske otpadne vode korisne u svrhu istraživanja obrade otpadnih voda. Potrebno je načiniti sintetsku otpadnu vodu s istim koncentracijama tvari koje se nalaze u realnim otpadnim vodama koje se žele pročistiti. Nadalje, JAR metodom prati se doza kemikalija i pH vrijednosti u kojoj učinkovito uklanjaju pojedinu tvar. Određivanjem optimalnih volumena, primjenjuju se na realna postrojenja obrade otpadnih voda. Koagulanti i flokulanti koriste se za ubrzanje fizikalno-kemijskih procesa koagulacije i flokulacije s ciljem uklanjanja suspendiranih čestica i teških metala iz otpadnih voda. Na taj način se može poboljšati sama kvaliteta navedenih voda te se kao takve mogu uporabiti u druge svrhe, kao primjerice navodnjavanje, što je od velike važnosti za razvoj poljoprivrede i ruralnog područja. Kako ne bi došlo do uništavanja okoliša, uzročno s tim i zdravlja jedinki, potrebno je pročišćavanje otpadnih voda i poticanje istraživanja na tu temu kako bi se jednog dana saznala što adekvatnija metoda koja će rezultirati učinkovitim, brzim i jeftinim pročišćavanjem.

7. LITERATURA

1. A. Fateh, M. Aliofkhazraei, and A.R. Rezvani, "Review of Corrosive Environments for Copper and Its Corrosion Inhibitors," *Arabian Journal of Chemistry*, June 2017, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.
2. Yijiu Li et al., "Study on the Treatment of Copper-Electroplating Wastewater by Chemical Trapping and Flocculation," *Separation and Purification Technology* 31, no. 1 (April 2003): 91–95, [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00162-4).
3. Darko Mayer, *Voda: od nastanka do upotrebe* (Zagreb: Prosvjeta, 2004)., str.181. – 183.
4. Nevenko Herceg, *Okoliš i održivi razvoj: Environment and sustainable development* (Zagreb: Synopsis, 2013)., str.82.
5. Dr. Fahid Rabah, „Physical, chemical and biological Characteristics of Wastewater“, *bilješke s predavanja, The Islamic University of Gaza- Civil Engineering Department Advanced Sanitary Engineering*, URL: <http://site.iugaza.edu.ps/halnajar/files/2010/02/unit-1.-Introduction-to-wastewater-treatment.pdf>
6. Erwin Stier, Hannes Felber, and Manfred Fischer, *Klärwörter-Taschenbuch*, 3., völlig neu bearb. Aufl (München: Hirthammer, 1974)., str.33. – 34.
7. Nevenko Herceg, *Okoliš i održivi razvoj: Environment and sustainable development* (Zagreb: Synopsis, 2013)., str.80.
8. E. O’Flaherty and N. F. Gray, "A Comparative Analysis of the Characteristics of a Range of Real and Synthetic Wastewaters," *Environmental Science and Pollution Research* 20, no. 12 (December 2013): 8813–30, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1863-y>.
9. Domagoj Đikić, ed., *Ekološki Leksikon* (Zagreb: Barbat, 2001).,str. 67.

10. Fedor Valić, Zdravstvena ekologija (Zagreb: Medicinska naklada, 2001)., str.172.
11. Domagoj Đikić, ed., Ekološki Leksikon (Zagreb: Barbat, 2001)., str. 68. – 70.
12. Frank N Kemmer, Nalkov priručnik za vodu (Beograd: Jugoslovenska inženjerska akademija : Savez inženjera i tehničara Srbije : Građevinska knjiga, 2005)., str.197. – 207.
13. Obrada vode, URL:
http://rudar.rgn.hr/~fkapor/nids_fkapor/Sadrzaj/Obradba%20vode.pdf, Pristupljeno: srpanj 2018.
14. Degrémont, s.a, ed., Water Treatment Handbook, 5th English ed (New York: Halsted Press, 1979)., str.127.
15. Satterfield Z., „*Jar Testing*“. Tech Brief. (2005)., Vol. 5, issue 1. Published by the *National Environmental Services Center*
16. Frank N Kemmer, Nalkov priručnik za vodu (Beograd: Jugoslovenska inženjerska akademija : Savez inženjera i tehničara Srbije : Građevinska knjiga, 2005)., str.296 – 299.
17. Maciej Thomas, Barbara Białocka, and Dariusz Zdebik, “Removal of Copper, Nickel and Tin from Model and Real Industrial Wastewater Using Sodium Trithiocarbonate. The Negative Impact of Complexing Compounds” (Polish Academy of Sciences, 2018), <https://doi.org/10.24425/118179>.
18. „Removing Heavy Metals From Wastewater by Hydroxide Precipitation“, URL:
<http://wilsonemi.com/wp-content/uploads/2016/07/Removing-Heavy-Metals-From-Wastewater.pdf> , *Wilson Environmental*, Pristupljeno: srpanj 2018
19. Olga M.S. Filipe et al., “Effect of Copper Ions on the Degradation of Thiram in Aqueous Solution: Identification of Degradation Products by HPLC–MS/MS,”

- Journal of Hazardous Materials* 279 (August 2014): 125–32,
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.051>.
20. *Dithiocarbamate*, URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Dithiocarbamate>, Pristupljeno: kolovoz 2018.
21. *Polyaluminum chloride*, URL:
<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/inorganic/POLYALUMINIUM%20CHLORIDE.htm>, Pristupljeno: srpanj 2018.
22. John E. Van Benschoten and James K. Edzwald, “Chemical Aspects of Coagulation Using Aluminum Salts—I. Hydrolytic Reactions of Alum and Polyaluminum Chloride,” *Water Research* 24, no. 12 (December 1990): 1519–26,
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90086-L](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90086-L).
23. Idit Zarchi, Eran Friedler, and Menahem Rebhun, “Polyaluminium Chloride as an Alternative to Alum for the Direct Filtration of Drinking Water,” *Environmental Technology* 34, no. 9 (May 2013): 1199–1209,
<https://doi.org/10.1080/09593330.2012.743594>.
24. John Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, Third edition (London: IWA Publishing, 2016).
25. Polyaluminum chloride, URL: <http://hr.junchemicals.com7news/poly-aluminium-chloride-pac-characterist-3194483.html>; prisupljeno: kolovoz 2018.
26. Polyaluminum chloride, URL: <http://hr.chinachemicalmaterials.com/chloride-powder/aluminium-chloride/poly-aluminium-chloride.html>, pristupljeno: kolovoz 2018.
27. Spektrometrija, URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Spektrometrija>, pristupljeno: kolovoz 2018.

28. UV VIS Spektrophotometer, URL: <https://www.labcompare.com/Spectroscopy/107-UV-VIS-Spectrophotometer-UV-Spectrophotometer/>, pristupljeno: srpanj 2018.
29. Spektroskopske metode, URL: <https://www.scribd.com/presentation/10165378/Spektroskopske-Metode>, pristupljeno: srpanj 2018.
30. S.Valić, M.Petković Didović, I.Dubrović (2017.) *Priručnik za vježbe iz fizikalne kemije*, Rijeka
31. „Beer's Law: Colorimetry of Copper(II) Solutions“, Illinois Central College, URL: <http://faculty.icc.edu/bcook/30XP11VB.pdf>, pristupljeno: kolovoz 2018.
32. Doe J., Smith S. (2013.) „Using Absorbance to Determine the Concentration of CuSO₄“, URL: <http://webs.anokaramsey.edu/chemistry/Chem1061/Labs/SampleReport/Sample%20Lab%20Report-S13.pdf>, pristupljeno: kolovoz 2018.
33. Rozema E., Visser B. (2015.) „Coagulation & Flocculation“, URL: http://www.hmgawater.ca/uploads/1/7/2/8/17281360/003_coagulation_&_flocculation.pdf; pristupljeno: srpanj 2018.
34. Farman Ali Shah S., Aftab A., Soomro N., Shah Nawaz M., Vafai K (2015.) „Waste Water Treatment-Bed of Coal Fly Ash for Dyes and Pigments Industry“, *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*
35. The Editors of Encyclopaedia Britannica (1998.), URL: <https://www.britannica.com/science/nephelometry>, pristupljeno: srpanj 2018.
36. Instrumentalna i procesna analiza, Turbidimetrija i nefelometrija, URL: <https://www.scribd.com/doc/139599658/1-vjezba-turbidimetrija>, pristupljeno: srpanj 2018.

37. Erwin Stier, Hannes Felber, and Manfred Fischer, *Klärwörter-Taschenbuch*, 3., völlig neu bearb. Aufl (München: Hirthammer, 1974)., str.177. – 178.
38. Wing R.E., Rayford W.E. (1978) „*Heavy Metal Removal Using Dithiocarbamates*“, Northern Regional Research Center, Science and Education Administration, P&SF
39. Myre E., Shaw R. (2006) „*The Turbidity Tube: Simple and Accurate Measurement of Turbidity in the Field*“, Department of Civil and Environmental Engineering, Master's International Program, Michigan Technological University
40. Farajnezhad H., Gharbani P. (2012) „*Coagulation tretment of wastewater in petroleum industry using poly aluminum chloride and ferric chloride*“, Department of chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Iran
41. Abdul Fattah Abu Bakar and Azhar Abdul Halim, “Treatment of Automotive Wastewater by Coagulation-Flocculation Using Poly-Aluminum Chloride (PAC), Ferric Chloride (FeCl₃) and Aluminum Sulfate (Alum)” (THE 2013 UKM FST POSTGRADUATE COLLOQUIUM: Proceedings of the Universiti Kebangsaan Malaysia, Faculty of Science and Technology 2013 Postgraduate Colloquium, Selangor, Malaysia, 2013), 524–29, <https://doi.org/10.1063/1.4858708>.

Popis slika

1. Wastewater Tretment Process, Primary Clarifier Tanks (URL: <http://www.manitowoc.org/518/Wastewater-Treatment-Process>), pristupljeno: kolovoz 2018.
2. Biological wastewater tretment (URL: <http://www.kuzugrup.com/en/iski-pasakoy-advanced-biological-wastewater-treatment-plant>), pristupljeno: kolovoz 2018.
3. Frank N Kemmer, Nalkov priručnik za vodu (Beograd: Jugoslovenska inženjerska akademija : Savez inženjera i tehničara Srbije : Građevinska knjiga, 2005)., str.198.

4. Dekloranti i precipitatori (URL: <https://aquavmv.hr/dekoloranti-i-precipitatori/>), pristupljeno: kolovoz 2018.
5. Jar Test, (URL: <https://www.ovan.es/en/products/flocculators/jar-test>), pristupljeno: kolovoz 2018.
6. Sodium Dimethyldithiocarbamate (URL: www.chem960.com/cas/128041/), pristupljeno: kolovoz 2018.
7. Olga M.S. Filipe et al., “Effect of Copper Ions on the Degradation of Thiram in Aqueous Solution: Identification of Degradation Products by HPLC–MS/MS,” *Journal of Hazardous Materials* 279 (August 2014): 125–32, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.051>.
8. Dithiocarbamate (URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Dithiocarbamate>), pristupljeno: kolovoz 2018.
10. Isopolyoxo Ions (URL: http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chem364_denk/pdf/6_4%20to%206_5%20Main%20Group.pdf), pristupljeno: kolovoz 2018.
11. John Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, Third edition (London: IWA Publishing, 2016)., str. 46
12. Lambert-Beerov zakon (URL: <http://equipo8quimicanalitica302.blogspot.com/2015/11/practica-15-comprobacion-experimental.html>), pristupljeno: kolovoz 2018.
14. Turbiditeta u uzorcima vode (URL: <https://coyotegulch.blog/category/colorado-water/page/24/>), pristupljeno: kolovoz 2018.
15. Science First Fieldmaster Turbidity Tube (URL: https://store.schoolspecialty.com/OA_HTML/ibeCCTpItmDspRte.jsp?minisite=10029&item=30507), pristupljeno: kolovoz 2018.

16. Satterfield Z., „Jar Testing“, Tech Brief (2005.), Vol. 5, issue 1. Published by the
National Environmental Services Center

ŽIVOTOPIS

Moje ime je Lucija Larma, rođena sam 06.12.1994. godine u Zagrebu. Živim u Daruvaru, na adresi Zagrebačka 83, 43500 Daruvar. Od 2001. do 2009.godine, pohađala sam Osnovnu školu Vladimira Nazora u Daruvaru. Po završetku osnovnoškolskog obrazovanja, upisujem Gimnaziju Daruvar, koju pohađam do 2013. godine. Nakon položene državne mature, 2015. godine upisala sam Preddiplomski sveučilišni studij sanitarnog inženjerstva na Medicinskom fakultetu u Rijeci, čija sam studentica i danas.