

Pročišćavanje otpadnih voda internih i individualnih sustava odvodnje elektrokemijskim procesima

Hana Posavčić¹, doc.dr.sc. Ivan Halkijević²

¹ Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, hposavcic@grad.hr

² Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, halkijevic@grad.hr

Sažetak

Elektrokoagulacija i elektrokemijski napredni oksidacijski procesi dokazano učinkovito uklanjaju različite vrste onečišćenja. Međutim, većina dosadašnjih ispitivanja provedena je na uređajima malih kapaciteta, a nedostaju i ispitivanja kombinacije oba procesa. Istovremeno, interni sustavi odvodnje imaju niz nedostataka te zahtijevaju alternativno rješenje. Stoga bi buduća istraživanja trebala biti usmjerena na razvoj novih tržišno kompetitivnih elektrokemijskih naprednih oksidacijskih tehnologija pročišćavanja.

Ključne riječi: elektrokoagulacija, napredni oksidacijski procesi, interni sustavi odvodnje, pilot uređaj, elektrokemija

Wastewater treatment of internal and individual drainage systems by electrochemical processes

Abstract

The electrocoagulation and electrochemical advanced oxidation processes have been proven to effectively remove various types of contamination. However, most previous research has been conducted on small-scale units, while testing involving the combination of the two processes is still quite insufficient. At the same time, internal wastewater drainage systems exhibit a number of deficiencies and require an alternative solution. Therefore, future research should be focused on the development of new commercially competitive electrochemical advanced oxidation technologies.

Key words: electrocoagulation, advanced oxidation processes, internal drainage systems, pilot device, electrochemistry

1 Uvod

Nemar i nepotrební gubici u vodoopskrbnom sustavu, štetne tvari iz industrije i poljoprivrede te nepročišćene otpadne vode iz kućanstva ugrožavaju izvorišta vode gradova i naselja. Ove štetne tvari ulaze u ciklus kruženja vode te tako nepovratno narušavaju ravnotežu ekosustava. Ispuštanje otpadnih voda u prijamnike (vodna tijela) bez prethodnog pročišćavanja ugrožava prije svega zdravlje i život čovjeka, ali i opstanak mnogih biljnih i životinjskih vrsta. Pročišćavanje otpadnih voda obavlja se primjenom fizikalnih, bioloških, kemijskih i fizikalno-kemijskih postupaka, i to do granice kada koncentracija pojedinih onečišćenja postaje neopasna za život i zdravlje ljudi te ne uzrokuje nepoželjne promjene u okolišu [1, 2]. Međutim, potreba za ekološki i ekonomski prihvatljivijim te učinkovitijim procesima pročišćavanja dovela je do razvoja tehnološki naprednijih procesa kao što su elektrokemijske i napredne oksidacijske tehnologije. Visoka učinkovitost, niski operativni troškovi i mogućnost uklanjanja različitih vrsta onečišćenja samo su neke od prednosti tih tehnologija zbog čega se primjenjuju u svim fazama pročišćavanja, od predtretmana otpadnih voda do završnih obrada mulja [3].

U Hrvatskoj danas više od 40 % ukupnog stanovništva živi u naseljima manjim od 2000 stanovnika gdje je odvodnja otpadnih voda riješena internim sustavima [4]. U većini slučajeva takve sustave zbog tehničkih i/ili ekonomskih razloga nije opravdano spojiti na sustave javne odvodnje te se kao alternativa standardnim metodama pročišćavanja otpadnih voda, nameću upravo elektrokemijski i napredni oksidacijski procesi (NOP). Stoga ciljevi budućih istraživanja vezani uz pročišćavanje otpadnih voda internih sustava odvodnje, ali i manjih naselja, otoka i dislociranih objekata trebaju biti usmjereni upravo na razvoj ovakvih tehnologija.

2 Općenito o elektrokemijskim procesima

2.1 Elektrokemijski napredni oksidacijski procesi

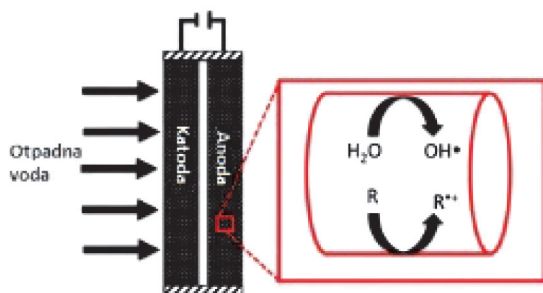
Napredni oksidacijski procesi (NOP) koriste slobodne radikale za razgradnju postojećih organskih i neorganskih onečišćivača [5]. Slobodni radikali su atomi ili molekule koji su sposobni samostalno postojati te posjeduju jedan ili više nesparenih (slobodnih) elektrona, a neki od njih su superoksidni radikali ($O_2^{\cdot-}$), hidroperoksilni radikali (HO_2^{\cdot}), hidroksilni radikali ($\cdot OH$) i alkoksilni radikali (RO^{\cdot}). Smatra se da hidroksilni radikali imaju ključnu ulogu u pročišćavanju otpadnih voda NOP-ima [6].

Elektrokemijski napredni oksidacijski procesi (ENOP) su vrsta NOP-a koji se temelje na elektrokemijskim tehnologijama. Glavni ENOP-i uključuju anodnu oksidaciju, gdje se na anodi generiraju heterogeni hidroksilni radikali, kao i elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton i sonoelektrokemiju, kada se u otopini proizvode homogeni

hidroksilni radikali. Također, za proizvodnju heterogenih i homogenih hidroksilnih radikala moguće je kombinirati ove procese [7]. Hidroksilni radikali nastaju oksidacijom vode na površini anode (jednadžba 1, slika 1.) [8]:



Pokazalo se da direktne reakcije prijenosa elektrona predstavljaju dodatni mehanizmi za oksidaciju spojeva, pri čemu se elektron prenosi direktno od onečišćivala (R) do anode (jednadžba 2, slika 1.) [8]:



Slika 1. Elektrokemijski napredni oksidacijski proces [8]

Kako bi se ubrzala proizvodnja radikala i spriječilo otpuštanje kisika, elektrode su najčešće napravljene od platine, ugljika ili grafita, iridijevog dioksida, rutenijevog dioksida, kositrovog dioksida, dijamanta obogaćenog borom, olovo (IV) oksida, titanovog dioksida i dr. Među njima, dijamant obogaćen borom se pokazao kao najučinkovitiji materijal [7].

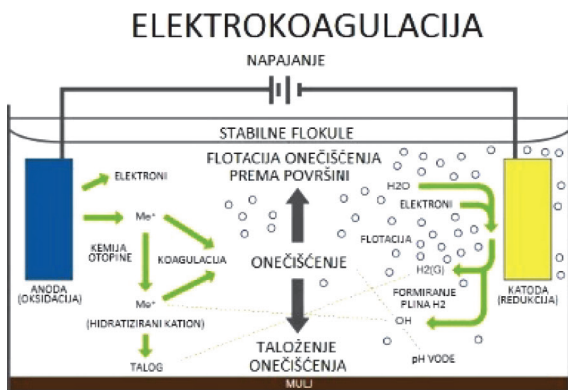
Neke od prednosti ENOP-a su: energetska učinkovitost, automatizacija procesa, potrebna je jednostavna oprema, sigurnost zbog upravljanja u blagim klimatskim uvjetima (sobna temperatura i tlak), primjenjivi su za različite vrste onečišćenja te su zbog izostanka dodavanja kemikalija ekološki prihvatljiviji od drugih NOP-a. Međutim, velika potrošnja električne energije, niska provodljivost većine otpadnih voda i kratkotrajnost materijala elektroda neki su od nedostataka ove metode [5, 7]. Učinkovitost i raznolikost ENOP-a dokazane su njihovim korištenjem za uklanjanje različitih vrsta onečišćenja iz sintetičkih otopina koje sadrže fenole, boje, pesticide i lijekove, ali i iz stvarnih industrijskih otpadnih voda. Unatoč velikom broju publikacija na ovu temu i dobrim rezultatima dobivenim laboratorijskim ispitivanjima, nedostaje praktične primjene uklanjanja organskog onečišćenja. No, intenzivna istraživanja poboljšala su elektrokatalitičku aktivnost i stabilnost materijala elektroda te optimizirala geometriju reaktora što je dovelo do razvoja prvih pilot uređaja, pa čak i komercijaliziranih uređaja za dezinfekciju i pročišćavanje voda onečišćenih organskim spojevima [7].

2.1 Proces elektrokoagulacije

Pojam elektrokoagulacija (EK) se pojavio davne 1889. godine u opisu londonskog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, gdje se elektrokemijski tretman koristio pri miješanju kućanske otpadne vode i morske vode. Prva primjena aluminijskih i željeznih elektroda dogodila se 1909. u SAD-u kada je patentirana elektroliza za pročišćavanje otpadnih voda [9]. Sličan proces se koristio 1956. u Velikoj Britaniji gdje su se željezne elektrode koristile za tretman onečišćenih rijeka [9].

U ranijim istraživanjima, EK se koristila za uklanjanje suspendiranih tvari, teških metala, proizvoda obrade nafte, boja, fluora i otpadnih voda iz sustava javne odvodnje. U zadnja dva desetljeća primjena EK se proširila na različite vrste otpadnih voda koje sadrže metale, hranu, ulje, tekstilne boje, arsen i sl. [9].

Proces EK (slika 2.) podrazumijeva stvaranje koagulanata upotrebom električnog polja i žrtvujućih elektroda radi izdvajanja, agregiranja i taloženja onečišćenja iz otpadne vode te uključuje tri faze: elektrolitsku oksidaciju žrtvujućih elektroda, formiranje koagulanata u otopini i adsorpciju otopljenih čestica na koagulate te njihovo uklanjanje sedimentacijom ili flotacijom [10, 11].



Slika 2. Proces elektrokoagulacije [12]

Elektrode su najčešće napravljene od željeza (Fe) ili aluminija (Al). Prema jednačinama (3) i (4), željezni i aluminijski kationi otapaju se s anoda [13]:



dok se na katodi otpušta vodik, izraz (5):



U otopini, pozitivno nabijeni ioni se privlače s negativno nabijenim hidroksidima te proizvode ionske hidrokside koji se snažno privlače sa disperziranim česticama te uzrokuju koagulaciju [13].

Prema Mollah i sur. [14], prednosti EK procesa su: izostanak dodavanja kemikalija, dobivena voda je čista, bez boje i mirisa, generira se manja količina mulja u usporedbi sa sličnim tehnologijama, formirane flokule su veće, stabilnije, otporne na kiseline i sadrže manje vode nego one dobivene kemijskom koagulacijom zbog čega ih je lakše ukloniti, a oprema je jednostavna te ju je lako održavati. Međutim, elektrode treba redovito održavati i mijenjati, potrebna je visoka provodljivost otopine, može doći do formiranja nepropusnog inhibirajućeg filma (sloja) na katodi što može dovesti do smanjenja učinkovitosti postupka te su mogući visoki troškovi električne energije [9, 14].

3 Smjernice za daljnja istraživanja

Razvoj komunalne infrastrukture u Hrvatskoj u velikoj mjeri zaostaje za razvijenim zemljama zapadne i srednje Europe, kao i za ostalim razvijenim zemljama svijeta. U Hrvatskoj danas više od 1.5 milijuna stanovnika, tj. oko 40 % od ukupnog stanovništva, živi u naseljima manjim od 2000 stanovnika, što čini ukupno 469 evidentiranih aglomeracija koje nisu obuhvaćene programom osnovnih mjera kontrole onečišćenja iz točkastih izvora onečišćenja (izgradnja uređaja za pročišćavanje za aglomeracije veće od 2000 ES) [15]. U tim je naseljima odvodnja otpadnih voda riješena individualnim/internim sustavima te je očito da, nakon završetka provedbe osnovnih mjera kontrole kakvoće vodnih tijela, kod znatnog broja naselja neće biti postignuto najmanje dobro stanje voda [4].

Individualni i interni sustavi odvodnje otpadnih voda čine skup građevina koje nisu dio sustava javne odvodnje otpadnih voda, a kojim se prikupljaju, transportiraju i na odgovarajući način pročišćavaju sanitarne i biorazgradive tehnološke otpadne vode prije ispuštanja u prijamnik (kopnene i priobalne vode) ili sustav javne odvodnje. Kod ovakvih sustava ujedno ne postoji fizička mogućnost spajanja na sustave javne odvodnje zbog dislociranog smještaja (ruralna naselja, manja naselja na otocima, autokampovi, individualni objekti parkova prirode i nacionalnih parkova i sl.) ili ih zbog tehničkih i/ili ekonomskih razloga nije opravdano spojiti (NN 3/11) [16].

Odgovarajući načini pročišćavanja ovakvih sustava propisani su Odlukom o odvodnji otpadnih voda koju donose jedinice lokalne samouprave. Pri tome se kao odgovarajući način (stupanj) pročišćavanja propisuje taloženje u sabirnim i septičkim jamama, ili se zahtijeva da po ispuštanju u prijamnik ili sustav javne odvodnje, koncentracije onečišćujućih tvari ne prekoračuju dopuštene granične vrijednosti propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15 i 3/16) [17].

U odnosu na brojne nedostatke sabirnih i septičkih jama, kao što su neugodan miris, problem stabilnosti u područjima s visokim razinama podzemne vode, potreba praćenja razine punjenja spremnika, itd. [18-20], pred svjetsku istraživačku zajednicu postavljen je velik izazov vezan za razvoj novih ekonomski prihvatljivih tehnologija, visoke učinkovitosti pročišćavanja uz mogućnost ponovnog korištenja pročišćene vode, jednostavnog pogona i održavanja, energetske neovisnijih, smanjene emisije CO₂ uz generiranje manjih količina otpada kao nusproizvoda u postupku pročišćavanja te pozitivnih povratnih reakcija od strane krajnjih korisnika.

Prema novijim istraživanjima, metode EK i NOP-a pokazuju se kao izrazito učinkovite metode u uklanjanju različitih otpadnih tvari u procesima kondicioniranja pitkih voda i pročišćavanja različitih vrsta otpadnih voda [14, 21-23]. Obje metode se u pročišćavanju sanitarnih otpadnih voda intenzivnije istražuju posljednjih 30-ak godina, pri čemu nedostaju terenska istraživanja na pilot uređajima i studije slučaja s optimizacijom procesa, kao i povećanje stupnja dezinfekcije u odnosu na specifičan sastav otpadnih voda. Većina dosadašnjih ispitivanja primjene EK i NOP provedena je u laboratorijskim uvjetima na vrlo malim uređajima (reaktorima) kapaciteta do 5 litara, pri čemu procesni parametri i dobiveni rezultati (učinkovitost pročišćavanja i pokazatelji operativnih troškova), uslijed različitih metodoloških pristupa laboratorijskog modeliranja samog postupka (različite postavke i veličine reaktora u kombinaciji s pojedinim sintetiziranim onečišćenjima), nisu direktno primjenjivi u realnim uvjetima, tj. u uvjetima pročišćavanja većih količina otpadnih voda različitog sastava [21, 23-25]. Veliki nedostatak postojećih istraživanja EK i ENOP tehnologije vezan je uz izostanak ispitivanja kombinacija oba procesa te primjenu šaržnih reaktora, čija je primjena manjkava u uvjetima većeg dotoka sanitarnih otpadnih voda [26, 27].

U skladu s navedenim, cilj je budućih istraživanja razviti novu tržišno kompetitivnu elektrokemijsku naprednu oksidaciju tehnologiju pročišćavanja sanitarnih otpadnih voda, koja se temelji na kombinaciji EK i ENOP-a. U tom smislu planira se nadogradnja postojećeg pilot EK uređaja koji se nalazi u laboratoriju Zavoda za hidrotehniku na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (slika 3.).



Slika 3. Pilot EK uređaj instaliran u hidrotehničkom laboratoriju Građevinskog fakulteta u Zagrebu

Novi, nadograđeni, uređaj uključivat će komponente ENOP-a i dodatne komponente koje će omogućiti energetski autonoman rad (solarni paneli i vjetrogeneratori). Tako nadograđeni uređaj prikladan je za individualna kućanstva, a uz mogućnost modularne izvedbe i za manja naselja veličine do 2000 ekvivalent stanovnika (ES). Visoka učinkovitost takvog uređaja omogućila bi ponovno korištenje pročišćene vode, npr. kao tehnološke (ispiranje zahoda, zalijevanje zelenih površina, navodnjavanje u slučaju kada postoji manjak raspoloživih količina pitke vode (npr. priobalje i otoci u ljetnim mjesecima) i dr. Za razliku od konvencionalnih metoda, za smještaj ovakvog uređaja potreban je znatno manji prostor, a djelomično ili potpuno autonomno pročišćavanje otpadnih voda omogućava smještaj uređaja na lokacijama gdje ne postoji priključak na električnu infrastrukturu. Nadalje, ponovnim korištenjem pročišćene vode moguće je već na razini jednog kućanstva ostvariti značajno smanjenje potrošnje pitke vode (osobito u ljetnim mjesecima, kada mnoga područja oskudijevaju vodom), a time i ekonomske uštede. U budućnosti, uređaj se može koristiti kao završni stupanj pročišćavanja otpadnih voda na postojećim uređajima s konvencionalnim tehnologijama i za obradu mulja s ciljem dobivanja mulja manjih količina i povoljnijih karakteristika.

4 Zaključak

S obzirom na niz prednosti, ENOP i proces EK koriste se za uklanjanje različitih vrsta onečišćenja, kao što su suspendirane tvari, metali i ulja. Međutim, većina dosadašnjih ispitivanja provedena je u laboratorijskim uvjetima na vrlo malim uređajima zbog čega dobiveni rezultati nisu primjenjivi u stvarnim uvjetima, odnosno u uvjetima pročišćavanja većih količina otpadnih voda. Stoga je potrebno provesti veći broj ispitivanja na pilot-uređajima sa stvarnim karakteristikama otpadnih voda. Također, veliki nedostatak dosadašnjih ispitivanja EK i ENOP tehnologije vezan je uz izostanak ispitivanja kombinacija obaju procesa. U budućim istraživanjima planira se nadogradnja postojećeg pilot EK uređaja jednim od ENOP-a i ispitivanje učinkovitosti pročišćavanja komunalnih otpadnih voda s ciljem utvrđivanja procesnih parametara i operativnih troškova u realnim uvjetima dotoka i sastava otpadnih voda. Između ostalog, takav uređaj bi se mogao koristiti kao alternativa internim i individualnim sustavima odvodnje koji zahtijevaju učinkovitije pročišćavanje otpadnih voda. Očekuje se da će rezultati budućih istraživanja rezultirati tehnologijom pročišćavanja koja će se, osim pročišćavanja internih i individualnih sustava odvodnje, moći koristiti i za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda otoka i manjih naselja koji nisu sastavni dijelovi identificiranih aglomeracija za odvodnju otpadnih voda u Republici Hrvatskoj. Također, taj će se uređaj moći koristiti i za pročišćavanje otpadnih voda dislociranih objekata kod kojih veći zahvati na izgradnji sustava odvodnje nisu ekološki prihvatljivi, primjerice kao što su planinarski domovi, pojedinačni objekti u nacionalnim parkovima i parkovima prirode i sl. Osim toga, očekuje se da će visoka učinkovitost uklanjanja onečišćenja omogućiti ponovnu upotrebu pročišćenih otpadnih voda, a karakteristike dobivenog mulja omogućiti rješenje problema njegovog trajnog odlaganja.

Literatura

- [1] Zelena energija, Biološko pročišćavanje otpadnih voda, <http://www.zelenaenergija.org/clanak/biolosko-prociscavanje-otpadnih-voda/410>
- [2] Tušar, B.: Pročišćavanje otpadnih voda, Zagreb, Hrvatska: Kigen d.o.o, 2009.
- [3] Feng, Y., Yang, L., Liu, J., Logan B.E.: Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2 (2016), pp. 800-831.
- [4] Strategija upravljanja vodama, Zagreb, Hrvatska: Hrvatske vode, 2009.
- [5] Fang, C., Megharaj, M., Naidu, R.: Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOP) to degrade per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 20 (2017) 2, <https://doi.org/10.1515/jaots-2017-0014>

- [6] Wang, J.L., Xu, L.J.: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (2012), pp. 251-325.
- [7] Sires, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M.: Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow, *Environ Sci Pollut Res*, 21 (2014), pp. 8336-8367.
- [8] Chaplin, B.P.: Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16 (2014), pp. 1182-1203.
- [9] Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O.: Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environmental Technology Reviews*, 1 (2012), pp. 2-45.
- [10] Gardić, V.: Primena elektrohemijskih metoda za pročišćavanje otpadnih voda. Deo I – elektrodepozicija i elektrokoagulacija, *Zaštita materijala*, 48 (2007), pp. 49-58.
- [11] Ozyonar, F.: Treatment of Train Industry Oily Wastewater by Electrocoagulation with Hybrid Electrode Pairs and Different Electrode Connection Modes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016), pp. 1456-1471.
- [12] Electrocoagulation Technology, <https://www.crs-reprocessing.com/en/crs-solutions/electrocoagulation/>
- [13] Naje, A.S., Abbas, S.A.: Electrocoagulation Technology in Wastewater Treatment: A review of Methods and Applications, *Civil and Environmental Research*, 3 (2013), pp. 29-42.
- [14] Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L.: Electrocoagulation (EC) – science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84 (2001), pp. 29-41.
- [15] Plan upravljanja vodnim područjima 2016. – 2021., Zagreb, Hrvatska: Hrvatske vode, 2016.
- [16] Pravilnik o tehničkim zahtjevima za građevine odvodnje otpadnih voda, kao i rokovima obvezne kontrole ispravnosti građevina odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, Zagreb, Hrvatska, Narodne novine (NN 3/11) 2011.
- [17] Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Zagreb, Hrvatska, Narodne novine (NN 3/16) 2016.
- [18] Advantages and Disadvantages of Septic Tanks, <http://marketingvisible.com>
- [19] Advantages and Disadvantages of Septic Tanks, <http://civildelights.blogspot.com>
- [20] Pawlita-Posmyk, M., Wzorek, M.: Domestic sewage treatment plant or ecological septic tank, *Technical Transactions*, 5 (2017), pp. 195-203

- [21] Sahu, O., Mazumdar, B., Chaudhari, P.K.: Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review, *Environ Sci Pollut Res*, 21 (2014), pp. 2397-2413
- [22] Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M., Al-Marri, M.J.: A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges, *Journal of Environmental Management*, 186 (2017), pp. 24-41
- [23] Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P.: Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202 (2017), pp. 217-261
- [24] Butler, E., Hung, Y.-T., Yeh, R.-L., Suleiman Al Ahmad, M.: Electrocoagulation in Wastewater Treatment, *Water*, 3 (2011), pp. 495-525.
- [25] Kuokkanen, V., Lassi, U.: Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater – A Review, *Green and Sustainable Chemistry*, 3 (2013), pp. 89-121.
- [26] Aziz, A.R.A., Asaithambi, P., Daud, W.M.A.B.W.: Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent, *Process Safety and Environmental Protection*, 99 (2016), pp. 227-235.
- [27] Garcia-Segura, S., Eiband, M.M.S.G., de Melo, J.V., Martinez-Huitle, C.A.: Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801 (2017), pp. 267-299.