

Optimizacija koagulacije obrade tekstilne otpadne vode

Bošnjak, Jelena

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:846322>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Bošnjak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Bošnjak

OPTIMIZACIJA KOAGULACIJE OBRADNE TEKSTILNE OTPADNE
VODE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

doc. dr. sc. Vilko Mandić

dr. sc. Marko Racar

Zagreb, rujan 2020.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2019./2020.*

Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na pruženoj prilici da izradim završni rad pod Vašim mentorstvom. Također se zahvaljujem na Vašoj strpljivosti i razumijevanju na moje brojne upite.

Zahvaljujem se svim prijateljima i prijateljicama na iskazanoj podršci i prijateljstvu.

Veliko hvala obitelji i bližnjima na strpljenju i razumijevanju. Najviše se zahvaljujem svojim roditeljima koji su vjerovali u mene onda kada ja nisam. Hvala vam na beskonačnoj ljubavi i podršci.

Hvala svima koji su na bilo koji način pridonijeli izradi ovog rada.

SAŽETAK

Kompleksni sastav i toksičnost otpadnih voda nastalih u tekstilnoj industriji predstavlja veliki izazov u njenoj obradi. Jedan od postupaka koji se primjenjuje je kemijska koagulacija čija optimizacija ima znatnu ulogu u njenoj učinkovitosti.

Cilj ovog rada je pronalaženje kombinacije optimalnih uvjeta pH i koncentracije koagulanta željezova(III) klorida za učinkovito uklanjanje ukupnog organskog ugljika (TOC), smanjenje mutnoće, intenziteta obojenja i električne provodnosti uz završnu pH vrijednost blizu neutralnoj.

Kao uzorak se koristila otpadna voda tekstilne tvrtke Galeb d.d. iz Omiša (Hrvatska). Koagulacija je provedena JAR – testom i parametri od interesa (mutnoća, električna provodnost, intenzitet obojenja, pH nakon koagulacije, ukupni ugljik, anorganski ugljik i TOC) obrađeni su metodom odzivnih površina. Rezultati su pokazali kako je optimalna vrijednost pH 5,83 i koncentracija željezova(III) klorida 11,88 mM čime je postignuta vrijednost TOC – a od 242,5 mg L⁻¹, mutnoća vode 74,1 NTU, električna provodnost od 4,7261 mS cm⁻¹, pH nakon koagulacije 5,27 i intenziteta obojenja od 8,01.

Ključne riječi: koagulacija, optimizacija, JAR – test, mutnoća, TOC

Optimization of coagulation of textile wastewater

SUMMARY

The complex composition and toxicity of wastewater generated in the textile industry is a major challenge in its treatment. One of the procedures applied is chemical coagulation whose optimization plays a significant role in its efficiency.

The aim of this work is to find a combination of optimal pH conditions and concentration of iron(III) chloride coagulant for efficient removal of total organic carbon (TOC), reduction of turbidity, color intensity and electrical conductivity with a final pH value close to neutral.

Wastewater from the textile company Galeb d.d. from Omiš (Croatia) is used as a sample. Coagulation was performed by JAR - test and parameters of interest (turbidity, electrical conductivity, colour intensity, pH after coagulation, total carbon, inorganic carbon, and TOC) were processed by the response surface method. The results showed that the optimal pH value was 5.83 and the concentration of iron(III) chloride 11.88 mM, which achieves a TOC value of 242.5 mg L⁻¹, water turbidity 74.1 NTU, electrical conductivity of 4.7261 mS cm⁻¹, pH after coagulation 5.27, and color intensity 8.01.

Key words: coagulation, optimization, JAR - test, turbidity, TOC

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Problematika tekstilne industrije	3
2.2. Obrada industrijskih otpadnih voda	4
2.3. Koloidi.....	5
2.3.1. Klasifikacija koloida.....	5
2.3.2. Zeta potencijal	6
2.4. Koagulacija.....	7
2.4.1. Sredstva za kemijsku koagulaciju.....	8
2.4.2. Kemijska koagulacija sa željezovim(III) kloridom	9
2.4.3. Utjecaj pH na kemijsku koagulaciju	10
2.4.4. Utjecaj koncentracije koagulantna na kemijsku koagulaciju	11
2.5. Glavni pokazatelji karakteristika tekstilnih otpadnih voda	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Osnovne karakteristike tekstilne otpadne vode	14
3.2. Provedba JAR – testa.....	14
3.3. Analitičke metode	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
5. ZAKLJUČAK	28
6. POPIS SIMBOLA	29
7. REFERENCE.....	30

1. UVOD

Tekstilna industrija nalazi se među vodećim industrijama u svijetu prema količini otpadnih voda čime tekstil postaje sve veća ekološka prijetnja. Velike količine vode koriste se u procesu proizvodnje tekstila uz znatne utroške kemikalija i bojila. Sastav tekstilne otpadne vode ovisi o sirovini i posljedično o procesima i kemikalijama koje se primjenjuju u proizvodnji. Kao takva, tekstilna otpadna voda je u većini slučajeva opterećena visokim sadržajem tvari anorganskog i organskog podrijetla. Prilikom ispuštanja iz postrojenja, ona je visoke temperature i zamućenja, alkalna i obojena te opterećena visokim koncentracijama soli, tenzida i polimera. Zagađena slabo biorazgradivim i nerijetko toksičnim tvarima, tekstilna otpadna voda iznimno je opterećena zagađivalima koji se moraju ukloniti prije ispuštanja u okoliš. Tekstilna industrija je izuzetno globalizirana industrija koja neprestano raste, ali zajedno s njom rastu i ekološki izazovi. Daljnji razvoj tekstilne industrije mora biti usmjeren na razvijanju proizvoda s održivim razvojem odnosno na proizvodnju sa što manjim negativnim utjecajem na ekosustav jer je zaštita prirodnih vodnih resursa nacionalan prioritet.

Granične vrijednosti pokazatelja kakvoće industrijskih otpadnih voda koje se ispuštaju u vode ili u sustav javne odvodnje u Hrvatskoj su propisane *Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda*. Otpadna industrijska voda ne smije se direktno ispustiti u okoliš već se mora podvrgnuti određenoj metodi obrade ili skupini metoda. Danas se za pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije primjenjuje veliki broj mehaničkih, kemijskih, fizikalno-kemijskih i bioloških metoda obrade. U postupcima obrade vode vrlo je važan proces koagulacije. Koagulacija je fizikalno-kemijski proces predobrade otpadne vode kemijskim uklanjanjem koloidnih čestica i makromolekula za dobivanje bistre vode. Temelji se na dodatku koagulant koji u vodi hidrolizira i neutralizira negativno nabijene čestice što izaziva njihovo udruživanje i posljedično njihovo taloženje. Najčešće primjenjivani koagulanti su aluminijske i željezove soli koje destabiliziraju koloidne čestice u agregate koje se zatim uklanjaju kao mulj. Optimalna koncentracija koagulant je najniža koncentracija koagulant koja daje zadovoljavajuće taloženje i ovisi o pH – vrijednosti, karakteristikama i kvaliteti vode koju je potrebno postići. Optimalna koncentracija koagulant se određuje u laboratoriju JAR – testom. Sirova voda stavlja se u šest čaša od 1 L kojima se doda određena količina koagulant, provodi se miješanje zatim se ostavljaju do potpune koagulacije i taloženja mulja. Kemijskom analizom tretirane vode pronalaze se optimalni uvjeti koagulacije.

Cilj ovog rada bila je optimizacija koagulacije obrade tekstilne otpadne vode. Pri provođenju JAR – testa korišten je koagulant željezov(III) klorid pri različitim pH vrijednostima otpadne vode. Uzorak vode koji je korišten za provođenje eksperimenta je otpadna voda tekstilne tvrtke Galeb d.d. u Omišu, Hrvatska.

2. OPĆI DIO

2.1. Problematika tekstilne industrije

Tekstil je bitna sastavnica našeg života i sveprisutan je u svakom području ljudskog djelovanja. Kako raste broj stanovnika i životni standard, tekstilno tržište neprestano raste, proizvode se novi materijali što rezultira nedovoljnim apeliranjem na utjecaj proizvodnje tekstila na okoliš.

Ljudsko zdravlje znatno ovisi o kvaliteti vode stoga je održavanje i očuvanje vodenih ekosustava od ključne važnosti. Osim što je koristimo za piće i u higijenske svrhe, voda je najpoznatije otapalo i medij. Zbog svoje rasprostranjenosti i strukture, ona je najraširenije otapalo za organske i anorganske tvari i česti medij za mnoštvo reakcija ili sama sudjeluje u njima.

Voda se uvelike iskorištava u industrijama gdje se nakon iskorištavanja izbacuje kao otpadna voda pri čemu se rijetko regenerira za ponovnu upotrebu. Jedna od takvih industrija je tekstilna industrija koja znatno utječe na zagađenje i opterećenje okoliša u pogledu iskorištavanja velikih količina vode i kemikalija u tekstilnim proizvodnim procesima. Najveći izvor onečišćenja vode u tekstilnoj industriji je tekstilno oplemenjivanje. Tekstilno oplemenjivanje je skup procesa koji se primjenjuju na tekstilnom materijalu u svrhu postizanja zahtijevane kvalitete i optimalne uporabne vrijednosti tekstilnog materijala (Soljačić i sur., 1992). Ono uključuje procese pranja, iskuhavanja, bijeljenja u kojima se materijal priprema za daljnje procese poput bojadisanja i tiska te završni proces apreture. Otpadna voda tekstilne industrije kompleksnog je sastava koji ovisi o vrsti tekstila koji se koristi, procesima tijekom proizvodnje i prerade tekstila te kemikalijama koje se primjenjuju. Takva otpadna voda velikog je organskog opterećenja poput lipida, voskova, polisaharida kao što je celuloza i pektin, organskih kiselina i tenzida te sadrži anorganska zagađivala poput kiselina, lužina, soli, teških metala i slično. Potencijalno opasni za ljudsko zdravlje, teški metali su nerijetko korišteni samostalno ili kao sastavnica bojila u postupcima oplemenjivanja tekstila (Mudrovčić, 2014).

Karakteristike tekstilne otpadne vode su i pH – vrijednosti između 11 i 13 (Soljačić i sur., 1992), intenzivno obojenje vode nakon bojadisanja pri čemu može ostati i do 40 % nevezanog bojila (Soljačić i sur., 1992), visoka mutnoća i električna provodnost (κ) te iznimna organska opterećenost. Mutnoća i obojenje vode su fizičke manifestacije onečišćenja. Mutnoća vode uzrokovana je prisutnošću suspendiranih tvari i koloidnih čestica koje je potrebno ukloniti kako bi se zadovoljila kvaliteta voda za ispuštanje u prijemnik. Obojenje vode uzrokovano je

otopljenim i suspendiranim tvarima i koloidnim česticama. Problem obojenja vode je smanjenje prodiranja svjetlosti u dubinu vode čime se narušava flora i fauna prijemnika. Visoka električna provodnost rezultat je primjene znatne količine soli u ulozi elektrolita poput natrijeva klorida ili Glauberove soli u procesu bojadisanja. Soli se u procesu bojadisanja u tekstilnim tvornicama diljem svijeta ispuštaju u otpadne vode u količinama koje iznose i do 800 mil. kg godišnje (Parac – Osterman i sur., 2010). Visoke pH vrijednosti uzrokovane su alkalnim procesima tijekom oplemenjivanja tekstila. Prema literaturi, otopina natrijeva hidroksida se koristi u procesu bijeljenja pamuka jer je oštećenje najmanje, u iskuhavanju i mercerizaciji pamuka za osiguravanje sjaja i čvrstoće materijala (Soljačić i sur., 1992). Osim što primjenjuje velike količine sredstava, tekstilna industrija jedna je od najvećih potrošača vode i nalazi se na prvom mjestu prema količini otpadnih voda. Zbog toga je potrebno staviti veliki naglasak na korištenje sredstava koja su biološki razgradiva, na štednji energije te regeneraciji i/ili uporabi kemikalija i otpadne vode.

Zakonom se dozvoljava ispuštanje otpadnih voda u površinske vodotokove i mora nakon što se koncentracije onečišćenja prije ispuštanja u okoliš svedu na maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK). Cilj odgovarajućeg pročišćavanja otpadnih voda je očuvanje stanja vode i okoliša prijemnika.

2.2. Obrada industrijskih otpadnih voda

Otpadna voda se definira kao upotrijebljena voda iz naselja i industrije kojoj su promijenjena fizikalna, kemijska i biološka svojstva tako da se ne može koristiti u poljoprivredi niti u druge svrhe (Jurac, 2009). Otpadna voda prije ispuštanja u prijemnik prolazi kroz proces pročišćavanja radi smanjenja koncentracije nečistoća čime postaje bezopasna za ljudsko zdravlje i okoliš. Postupci obrade otpadne vode ovise o količini i sastavu otpadne vode, zahtijevanoj kvaliteti vode i ekonomičnosti postupka (Višić i sur., 2015). Pri njoj obradi primjenjuju se mehanička, kemijska, fizikalno – kemijska i biološka obrada (Višić i sur., 2015). Navedeni postupci obrada mogu se primjenjivati zasebno ili kombinirati u svrhu veće učinkovitosti.

Mehanički procesi obrade podrazumijevaju uklanjanje grubih tvari (drvo, kamenje, šljunak i sl.) pomoću rešetki i sita različitih dimenzija, korištenje pjeskolova i mastolova (uklanjanje masti i ulja), filtraciju i sedimentaciju.

Kemijski procesi obrade uključuju dodavanje kemikalija u svrhu primjerice ionske izmjene, neutralizacije radi podešavanja pH vrijednosti otpadne vode, kemijske oksidacije uz primjenu oksidacijskih sredstava poput vodikova peroksida, klora ili ozona kojima se djeluje dezinfekcijski na otpadnu vodu.

Fizikalno – kemijski procesi primjenjuju se s ciljem uklanjanja suspendiranih tvari, koloidnih čestica, teških metala, boja i ostalih organskih i anorganskih tvari. Proces koji spadaju u tu obradu su koagulacija i flokulacija, dva međusobno ovisna procesa, čija je svrha bistrenje otpadne vode, adsorpcija, taloženje i filtracija.

Biološki procesi obrade dijele se na anaerobne i aerobne procese razgradnje organskih otpadnih tvari.

2.3. Koloidi

Tekstilna otpadna voda kontaminirana je anorganskim i organskim koloidima poput tenzida, bojila, lipida, polisaharida koji utječu na zamućenje i obojenost vode.

Koloidi su aglomerati nekoliko stotina atoma ili molekula čija je veličina toliko mala da gravitacija nema gotovo nikakav utjecaj na njihovo taloženje stoga ostaju u suspenziji (Sincero i Sincero, 2003). Nemoguće ih je odijeliti filtriranjem zbog male veličine raspona od 1 do 100 nm. Njihova stabilnost u suspenziji uzrokovana je odbojnim silama koje onemogućuju udruživanje u veće nakupine te sedimentaciju. Svojstvo međusobnog odbijanja koloidnih čestica posljedica je električnih sila odnosno postojanje naboja na površini koloidnih čestica (Sincero i Sincero, 2003). Prema literaturi, ti naboji nastaju disocijacijom polarnih grupa i/ili preferencijalnom adsorpcijom iona iz otopine (Bratby, 1980; Sincero i Sincero, 2003). Uz postojanje naboja, stabilnost koloida odnosno njihova nemogućnost udruživanja u veće nakupine uzrokovano je i vezanjem molekula otapala na površinu koloidnih čestica.

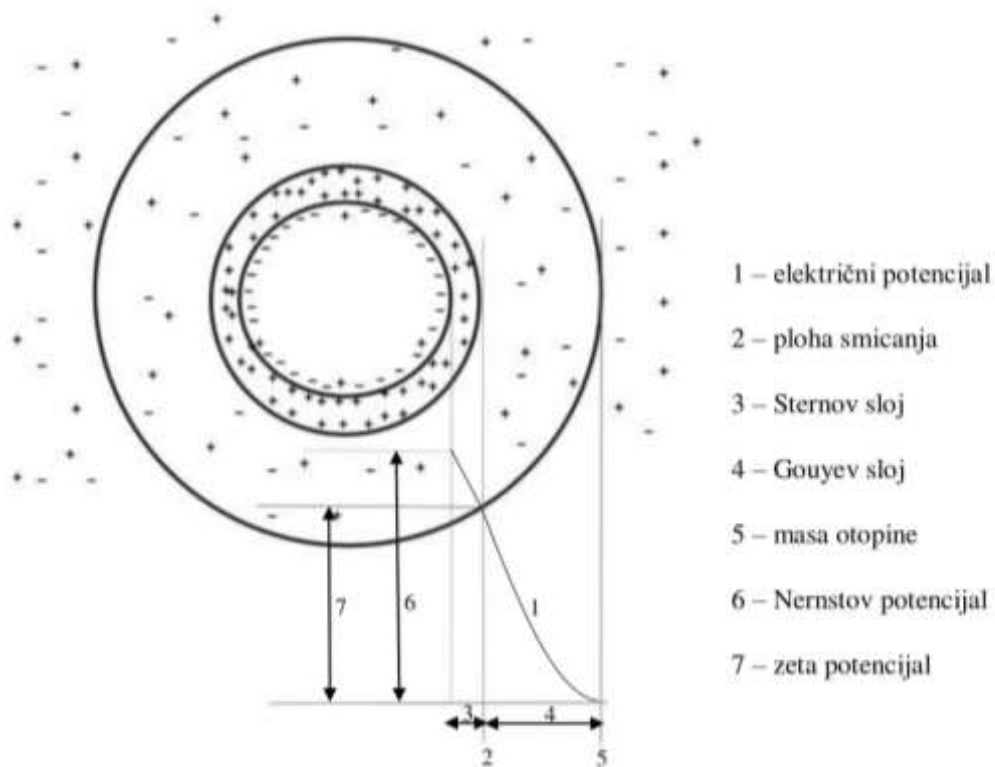
2.3.1. Klasifikacija koloida

Koloidi se klasificiraju obzirom na afinitet koloidnih čestica prema molekulama otapala na liofobne i liofilne koloide, a u vodi odnosno otpadnoj vodi nazivaju se hidrofobni i hidrofilni koloidi. U otpadnoj vodi mogu postojati obje klase koloida stoga je iznimno teško klasificirati vodu kao hidrofilnu ili hidrofobnu koloidnu disperziju (Bratby, 1980). Hidrofobni koloidi imaju niski afinitet prema vodi dok hidrofilni koloidi imaju visok afinitet prema vodi zbog karakterističnih (polarnih) grupa poput karboksilne, amino i hidroksilne (Sincero i Sincero,

2003). Stabilnost hidrofilnih koloida uzrokovana je slojem molekula vode koji ih drži u otopini. Naboji hidrofilnih koloida uzrokovani su većim dijelom disocijacijom polarnih grupa i ovisni su o pH vrijednosti. Naboji hidrofobnih koloida uzrokovani su preferencijalnom adsorpcijom iona iz otopine čime postaju koloidni ioni s istovrsnim nabojem koji onemogućava njihovo udruživanje (Sincero i Sincero, 2003).

2.3.2. Zeta potencijal

Površinski naboj utječe na distribuciju bliskih iona u otopini (Bratby, 1980). Primarni naboj na koloidu može biti negativan ili pozitivan i privlači suprotno nabijene ione, protuione. Adsorbiranjem protuiona formira se nepomičan kompaktan Sternov sloj. Protuioni privlače vlastite protuione odnosno koione primarnog naboja formirajući sekundarni tzv. Gouyev (difuzni) sloj. Budući da na koione djeluju elektrostatička privlačna sila i termalno Brownovo gibanje okolne tekućine (Metikoš Huković, 2009), naboji u sekundarnom sloju su difuzno raspoređeni. Svi naboji u Sternovom dijelu dvosloja gibaju se s koloidom zbog čega je sloj nepomičan. U Gouyevom dijelu dvosloja, dio sloja ostaje više ili manje nepomičan s koloidom pri čemu se formira ploha smicanja pokretnih i nepokretnih naboja na kojoj se javlja potencijal. Taj potencijal smicanja naziva se zeta potencijal. Zeta potencijal je mjera stabilnosti koloidnih čestica – što je vrijednost zeta potencijala veća, veća je sila odbijanja i koloid je stabilniji i ostaje dispergirani u vodi. Proces kojim se destabiliziraju koloidne čestice je koagulacija. Svrha koagulacije je smanjenje zeta potencijala dodatkom elektrolita čiji ioni izravno utječu na smanjenje veličine električnog dvosloja čime omogućuju destabilizaciju koloidnih čestica i njihovo udruživanje. Na Slici 1. slikovito je prikazana koloidna čestica i zeta potencijal (Roš i sur., 2005).



Slika 1. Koloidna čestica i zeta potencijal (Roš i sur., 2005)

2.4. Kemijska koagulacija

Zbog istoimenog naboja koloidi se međusobno odbijaju i ostaju dispergirani u vodi. Dodatkom kemijskog reagensa ostvaruje se oslabljenje odbojnih sila koje ih drže raspršenima u vodi. Kemijska koagulacija je fizikalno – kemijski proces primjene sredstava koji destabiliziraju koloidne čestice i omogućuje njihovo udruživanje u veće nakupine (agregate) koji se sedimentiraju. Posljedica kemijske koagulacije je pravi dvofazni sustav. Destabilizacija koloida provodi se dodavanjem tvari sa suprotno naelektriziranim nabojima odnosno neutralizacijom primarnih naboja što rezultira reduciranjem odbojnih sila između čestica.

Prema literaturi postoje 4 mehanizma destabilizacije (Bratby, 1980; Sincero i Sincero, 2003):

1. kompresija dvosloja – dodatkom indiferentnog elektrolita dolazi do povećanja ionske jakosti i povećanja koncentracije protuiona zbog čega se privlačne sile primarnih naboja i protuiona povećavaju čime se dvosloj komprimira (smanjuje) i dolazi do smanjenja međučestičnih odbijanja (slijedi Schulze – Hardyjevo pravilo i

Gouy – Chapmanov opis dvosloja prema kojem se u elektrolitu formira isključivo difuzni sloj naboja).

2. neutralizacija naboja adsorpcijom – naboj koloida se može direktno reducirati i posljedično neutralizirati dodavanjem iona suprotnog naboja koji imaju mogućnost adsorbiranja na površinu koloida čime se susjedne čestice međusobno ne odbijaju (sličan efekt kompresiji dvosloja). Isto tako, može se koristiti koloid suprotnog naboja pod uvjetom da ne dolazi do kemijske reakcije. Adsorpcija može dovesti do promjene površinskog naboja koloida.
3. premošćivanje (eng. *bridging*) – metalni ioni tijekom hidrolize imaju tendenciju polimerizirati i adsorpcija tako nastale polimerne specije omogućava formiranje koagulacijskog mosta između susjednih čestica što promiče destabilizaciju. Polielektroliti su skloni mehanizmu premošćivanja.
4. stvaranje taloga – metalni ioni poput Al(III) i Fe(III) pri određenoj koncentraciji i pH hidroliziraju i formiraju talog (metalni hidroksid). Kao centar taloženja posluhuje koloidna čestica koja ostaje zarobljena kako se talog stvara. Ako je više koloida zarobljeno i međusobno blizu, koagulacija će se ostvariti direktnim spajanjem.

2.4.1. Sredstva za kemijsku koagulaciju

Sredstva za kemijsku koagulaciju nazivaju se koagulantima. To su elektroliti i polielektroliti koji zbog svojeg naboja koaguliraju i talože koloidne. Schulze – Hardyjevo pravilo govori o snazi koaguliranja indiferentnog elektrolita i tvrdi kako na koagulaciju koloida utječe protuion čiji efekt koagulacije raste s nabojnim brojem. Prema podatku iz knjige (Sincero i Sincero, 2003) koja uspoređuje snagu koagulacije aluminijeva klorida i aluminijeva sulfata, u koagulaciji pozitivnih koloida, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ je 30 puta učinkovitiji koagulant u odnosu na AlCl_3 jer sulfat ima 2 negativna naboja dok klorid ima jedan. U kemijskoj koagulaciji negativnih koloida, oba koagulantima bi imala gotovo jednaku snagu koagulacije. Schulze – Hardyjevo pravilo ne uzima u obzir destabilizaciju adsorpcijom iona stoga se pravilo primjenjuje pri niskoj koncentraciji koagulantima jer je adsorpcija zanemariva i destabilizacija čestica slijedi mehanizam kompresije dvosloja (Bratby, 1980).

Metalne soli često su korišteni koagulantima od kojih se najviše primjenjuju lako dostupne, cjenovno prihvatljive i moćne soli aluminijske i željezne primjerice aluminijev klorid (AlCl_3), aluminijev sulfat (Al_2SO_4), željezov(III) klorid (FeCl_3) i željezov(III) sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Destabilizacija metalnim koagulantima ne može se isključivo opisati jednim mehanizmom jer u nekim slučajevima ona može biti potpomognuta s više mehanizama. Metalne soli

neutraliziraju naboj negativno nabijenih koloida produktima kationske hidrolize i isto tako hidroliziraju stvarajući talog u kojima se zarobljava koloidna čestica (Gregory i Duan, 2001). Sagledavajući hidrolizu metalnih soli kao koagulanata, disociranjem u vodi metalni ioni formiraju komplekse s vodom. Ovisno o pH otopine, može doći do supstitucije koordiniranog liganda (molekula vode) slobodnim ligandom (OH^-) u otopini. Reakcija supstitucije molekule vode s hidroksidnim ionom pokazuje kako se metalni kompleksi u vodi ponašaju kao slabe kiseline zbog čega se povećanjem pH vrijednosti reakcija pomiče prema stvaranju slabo topljivog taloga – metalnog hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, tj. $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Polielektroliti (prirodni i sintetički) su makromolekule kod kojih ponavljajuće konstitucijske jedinice nose ionizirajuće grupe. Oni su polimeri koji na polimernom lancu sadrže funkcionalne grupe koje se mogu ionizirati (Bratby, 1980). Ovisno o funkcionalnim grupama, disociranjem polielektrolit može biti negativno ili pozitivno nabijen. Polielektrolit koji nosi i negativno i pozitivno nabijene grupe naziva se poliamfolit. Prema tome, destabilizacija koloidnih čestica omogućena je zbog posjedovanja naboja. Isto tako, funkcionalne grupe imaju mogućnost adsorbiranja zbog čega destabilizacija polielektrolitima slijedi i mehanizam adsorbiranja (Bratby, 1980).

2.4.2. Kemijska koagulacija sa željezovim(III) kloridom

Željezov(III) klorid komercijalno je dostupan kao 40 % - tna vodena otopina tamnosmeđe boje i nadražujućeg mirisa. Burno reagira s metalima i lužinama, ali je stabilan u normalnim uvjetima okoline. U industriji, koristi se kao koagulant u pročišćavanju otpadnih voda procesom kemijske koagulacije.

Trovalentne soli željeza poput (FeCl_3) i ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) često se primjenjuju u procesu kemijske koagulacije prilikom obrade otpadnih voda jer u uvjetima otpadnih voda koloidi imaju gotovo uvijek negativan površinski naboj (Bratby, 1980; Faust i Aly, 1998). Kada se ti koagulanti otope u vodi, disociraju i tvore hidratizirane produkte $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Hidroliza takvog kompleksnog iona tumači se ili kao supstitucija molekule vode s drugim ligandom, hidroksidnim ionom ili kao deprotonacija molekule vode. S obzirom na to da dolazi do oslobađanja vodikovih iona, hidroliza metalnih kompleksnih iona je kisela i povećanje pH vrijednosti prema La Chatelierovom principu pomiče reakciju prema stvaranju metalnog hidroksida: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$. Daljnje povećanje pH uzrokuje ponovno stvaranje kompleksnih iona kao što je $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$. Imajući na umu da je željezo u trovalentnom stanju, hidrolizom ne nastaju samo topljive mononuklearne vrste (Fe_a). Visoko

nabijeni ioni metala imaju mogućnost stvaranja polinuklearnih kompleksa (Fe_b) primjerice binuklearnih vrsta: $2[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftharpoons [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$. Smatra se da su metalni ioni u polinuklearnim vrstama povezani preko hidroksno mostova (Bratby, 1980). Kemija ravnoteže Fe^{3+} -iona u vodi objašnjena je nastajanjem pet monomera (Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ (molekula) i $Fe(OH)^{4-}$), dimera ($Fe_2(OH)_2^{4+}$), trimera ($Fe_3(OH)_4^{5+}$) i krutog taloga ($Fe(OH)_3$) (Jiang i Graham, 1998). Uz njih, nastaju i topljive polimerne vrste sa srednjom i visokom molekularnom masom te koloidne i istaložene vrste (Fe_c) (Jiang i Graham, 1998; Zouboulis i Moussas, 2007; Liang i sur., 2009). Budući da hidrolizom soli željeza(III) nastaju kationski produkti, može se tumačiti kako je neutralizacija naboja jedan od mehanizama destabilizacije koloida u slučaju željezova(III) klorida. Kompleksni ioni svojim visokim pozitivnim nabojem destabiliziraju koloide neutraliziranjem primarnog naboja. Kao što je navedeno, pod odgovarajućim uvjetima koncentracije koagulantata i pH u vodenoj otopini dolazi do stvaranja metalnih hidroksida koji se talože. Prilikom taloženja većim dozama koagulantata dolazi do zarobljavanja koloidnih čestica i destabilizacije. Prema literaturi, taj proces naziva se *sweep* koagulacija i učinkovitiji je od destabilizacije neutralizacijom naboja kao takvom (Gregory i Duan, 2001). Važno je napomenuti kako prekomjerne količine koagulantata mogu uzrokovati promjenu površinskog naboja koloida i nastupa proces koji se naziva restabilizacija.

Precizni mehanizmi kemijske koagulacije metalnim koagulantima se još uvijek ne razumiju u potpunosti, ali se njihovo djelovanje prilikom uklanjanja nečistoća svodi na neutralizaciju naboja negativno nabijenih koloida produktima kationske hidrolize i njihovu agregaciju te zarobljavanje nečistoća u talog metalnog hidroksida.

2.4.3. Utjecaj pH na kemijsku koagulaciju

Mehanizmi na kojima se temelji kemijska koagulacija ovisi o pH i koncentraciji koagulantata. pH ima znatnu ulogu u uspješnosti destabilizacije i određuje se eksperimentalno JAR – testom.

Kao što je već navedeno, hidroliza željezovog(III) klorida ovisi o pH vrijednosti. Kada se željezov(III) klorid doda u vodu, nastupa hidroliza i koncentracija produkata hidrolize ovisit će o pH vrijednosti vode. Povećanjem pH vrijednosti vode dolazi do nastajanja slabo topljivog željezovog(III) hidroksida i njegova topljivost je minimalna pri optimalnom pH. U slučaju povećanja pH iznad vrijednosti optimalnog pH nastaju negativno nabijeni kompleksi iona, a smanjenje pH ispod optimalnog uzrokuje nastajanje pozitivnih otopljenih vrsta željeza (Sillanpää i sur., 2017).

Različite studije pokazale su kako je utjecaj pH na koagulaciju Fe^{3+} - ionima nedvojen. Naime, uklanjanjem huminskih kiselina (organskih kiselina) solima Fe(III) u modelnoj vodi optimalni pH raspon iznosio je 4,5 do 6,3 (Park i Yoon, 2009). Prilikom uklanjanja otopljenog organskog ugljika (eng. *Dissolved Organic Carbon, DOC*) i bojila iz koncentrata komunalne otpadne vode visokog saliniteta za povratnu osmozu, optimalni pH iznosio je 5 (Umar i sur., 2015). Efektivno uklanjanje organskih tvari i reduciranje mutnoće u otpadnoj vodi klanice postignuto je u rasponu pH 5 i 6 (Boughou i sur., 2018). Zaključno, može se tvrditi kako je optimalan pH koagulacije Fe(III) solima između 4,5 i 6,3.

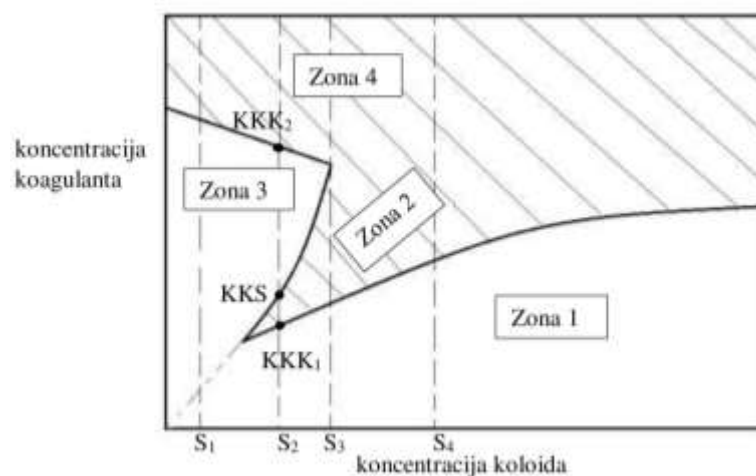
Optimalni pH za uklanjanje otopljenih organskih tvari niži je od onog za uklanjanje suspendiranih tvari (Gregory i Duan, 2001). Razlog tomu je što organske tvari posjeduju negativno nabijene funkcionalne skupine stoga je niži pH, koji omogućuje nastajanje veće količine pozitivnih otopljenih vrsta koagulantata, optimalan za njihovu destabilizaciju. Važno je imati na umu kako se optimalni pH mijenja ovisno o karakteristikama vode i koncentraciji koagulantata.

2.4.4. Utjecaj koncentracije koagulantata na kemijsku koagulaciju

Utjecaj koncentracije koagulantata na kemijsku koagulaciju ovisan je o mehanizmu destabilizacije. Ako se promatra sustav u kojem je samo jedan mehanizam destabilizacije prisutan, primjerice, ako se koagulacija provodi mehanizmom kompresije dvosloja, povećanje koncentracije protuiona dodatkom indiferentnog elektrolita dovodi do smanjivanja dvosloja. Kada se dostigne kritična koncentracija koagulantata, povećavanje koncentracije koagulantata nema nikakav utjecaj na smanjivanje dvosloja odnosno destabilizaciju (Bratby, 1980).

S obzirom na to da destabilizacija realnih uzoraka nije uzrokovana samo jednim mehanizmom, važno je uzeti u obzir kako utjecaj koncentracije koagulantata na koagulaciju ovisi o koncentraciji koloida. Ovisnost koncentracije koagulantata o koncentraciji koloida pri nekoj vrijednosti pH prikazana je na Slici 2. (Bratby, 1980). Iscrktano područje je područje destabilizacije. Na slici se nalaze četiri zone; zona 1 predstavlja područje u kojem je nemoguća destabilizacija zbog premale koncentracije koagulantata, zona 2 predstavlja područje u kojem se odvija destabilizacija, zona 3 je područje u kojem se odvila destabilizacija, zatim restabilizacija zbog prekomjerne koncentracije koagulantata i zona 4 je područje *sweep* koagulacije zbog dovoljno visoke koncentracije koagulantata. Prema slici je vidljivo ako je koncentracija koloida niska (S_1), dovoljno visokom koncentracijom koagulantata dolazi do destabilizacije mehanizmom taloženja. Za nešto više koncentracije koloida (S_2), mehanizam destabilizacije je

adsorpcija jer se koncentracija koagulanta nalazi između kritične koncentracije koagulanta (KKK_1) i kritične koncentracije stabilizacije (KKS). Povećanjem koncentracije koagulanta iznad KKS odvija se restabilizacija zbog promjene površinskog naboja koloida. Značajno uklanjanje koloida za koncentracije koagulanta veće od kritične koncentracije stabilizacije događa se samo kada se doda količina koagulanta dovoljna za taloženje (KKK_2). Pri visokim koncentracijama koloida (S_3 , S_4 i više) već pri nižim koncentracijama koagulanta dolazi do destabilizacije koloida i nema restabilizacije. U takvom slučaju može se zaključiti kako se odvijaju dva mehanizma; prvi je kompresija dvosloja niskom koncentracijom koagulanta, a povećanjem koncentracije destabilizacija mehanizmom taloženja (Bratby, 1980).



Slika 2. Ovisnost koncentracije koagulanta o koncentraciji koloidnih čestica (Bratby, 1980)

2.5. Glavni pokazatelji karakteristika tekstilnih otpadnih voda

Karakterizacija otpadnih tekstilnih voda provodi se kemijskom analizom i na temelju nje se zaključuje koji je postupak pročišćavanja optimalan. U slučaju kemijske koagulacije glavni pokazatelji karakteristika tekstilnih otpadnih voda su:

pH vrijednost – ukazuje na sadržaj kiselina i lužina u otpadnim vodama.

Električna provodnost – govori o sposobnosti vođenja električne struje i uvjetovana je postojanjem nosioca električnog naboja, iona. Električna provodnost vode ovisi o koncentraciji iona i njihovoj pokretljivosti stoga je ona pokazatelj opterećenja otpadne vode solima, kiselinama i lužinama.

Ukupan organski ugljik (eng. *Total Organic Carbon, TOC*) – zbroj organski vezanog ugljika prisutnog u vodi, vezanog za otopljenu ili suspendiranu tvar izražen u mg L^{-1} (Damjanović, 2018). TOC je parametar kojim se određuje opterećenje otpadne vode organskim tvarima.

Mutnoća – optičko svojstvo vode koje uzrokuje raspršenje elektromagnetskog zračenja na suspendiranim i koloidnim česticama u vodi. Raspršenje zračenja ne ovisi samo o koncentraciji čestica već i o veličini i obliku čestica, odnosu indeksa loma čestice i okolnog medija te valnoj duljini ulaznog zračenja (Horvat i Margeta, 2009). Mutnoća je osnovni indikator kakvoće vode i izražava se u mjernoj jedinici NTU (eng. *Nephelometric Turbidity Units*).

Intenzitet obojenja – parametar koji opisuje onečišćenje bojilima. Vizualno, čovjeku najuočljivije onečišćenje uzrokovano je bojilima. Intenzitet obojenja određen je integralom apsorpcijskog spektra koji se odnosi na raspon valnih duljina snimanja. S obzirom na to da se za slijepu probu koristi demineralizirana voda čiji integral iznosi 0, želi se postići što bliža vrijednost intenziteta obojenja koja odgovara slijepoj probi kako se tretirana otpadna voda ne bi ispuštala obojena u prijemnik.

Karakterizacija otpadnih tekstilnih voda temelji se na analizi gore navedenih pokazatelja. Kemijska koagulacija ima vrlo važnu ulogu u pročišćavanju tekstilnih otpadnih voda pri čemu utječe na spomenute pokazatelje. Izbor optimalne vrste i koncentracije koagulanta te pH vrijednosti za bilo koju testiranu vodu se vrši na laboratorijskoj razini. Optimalna koncentracija koagulanta je najniža koncentracija koagulanta koja daje zadovoljavajuće taloženje i ovisi o pH vrijednosti, karakteristikama vode i kvaliteti vode koju je potrebno postići. Optimizacija koagulacije tekstilne otpadne vode podrazumijeva efektivno uklanjanje TOC, minimalnu mutnoću, intenzitet obojenja i električnu provodnost te konačnu pH vrijednost vode jednaku neutralnoj.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Osnovne karakteristike tekstilne otpadne vode

Eksperiment je proveden s tekstilnom otpadnom vodom tvrtke Galeb d.d. iz Omiša serijom eksperimenata (JAR – testovi) s ciljem određivanja optimalnih uvjeta koagulacije odnosno postizanje minimalnog stupnja zamućenja i obojenja te maksimalnog stupnja uklanjanja organskog ugljika uz što manju potrošnju koagulanta pri pH vrijednosti blizu neutralnoj. Eksperiment je proveden uz upotrebu 40 %-tnog željezova(III) klorida (Brenntag, Njemačka) s 1 L otpadne vode pri različitim pH vrijednostima. U Tablici 1. prikazane su srednje vrijednosti i vrijednosti standardne devijacije (broj mjerenja, $N = 8$) fizikalno – kemijskih parametara tekstilne otpadne vode.

Tablica 1. Prosječne vrijednosti parametara tekstilne otpadne vode tvrtke Galeb d.d. iz Omiša

Parametar	Srednja vrijednost	Standardna devijacija $N = 8$
pH	7,31	0,06
Električna provodnost, mS cm^{-1}	4,21	0,03
Mutnoća, NTU	104	21,3
TC, mg L^{-1}	524,2	39,7
IC, mg L^{-1}	119,5	14,0
TOC, mg L^{-1}	423,1	20,9
Intenzitet obojenja	19,37	3,47

3.2. Provedba JAR – testa

Automatizirana aparatura JAR – testa sastoji se od šest čaša od 1 L i šest rotirajućih lopatica. Šaržu čine šest čaša kojima se ulije po 1 L uzorka vode i doda se određeni volumen 40 %-tnog željezova(III) klorida. Prije samog dodatka koagulanta potrebno je podesiti pH vrijednost šarže. U ovom radu ispitivanja su rađena pri pH 3,5; 4,5; 5,5; 7,3 i 8,5. Prvi korak je intenzivno miješanje pri 220 o min^{-1} u trajanju od 3 min kako bi se koagulant dispergirao, a zatim 30 min sporog miješanja pri 40 o min^{-1} kako bi se osigurala koagulacija. Nakon sporog miješanja uzorci vode se talože u trajanju od 30 min. Uzorci od 100 mL tretirane vode pažljivo su uzeti iz sredine čaša, tj. minimalno oko 2 cm ispod razine vode za određivanje parametara.

Parametri za određivanje optimizacije koagulacije otpadne tekstilne vode su pH vrijednost, električna provodnost, mutnoća, ukupni ugljik (TC), anorganski ugljik (IC), TOC i intenzitet obojenja.

3.3. Analitičke metode

Određivanje pH vrijednosti i električne provodnosti

pH vrijednost i električna provodnost su parametri određeni uzorcima vode prije i nakon obrade željezovim(III) kloridom prijenosnim SI Analytics HandyLab 680 (Njemačka).

Određivanje mutnoće

Metoda mjerenja mutnoće korištena u ovom radu naziva se turbidimetrija čija se vrijednost iskazuje u mjernoj jedinici NTU. Mjerenje mutnoće provedeno je na prijenosnom uređaju WTW Turb 430 (Njemačka) te je za svaki uzorak pet puta provedeno mjerenje mutnoće vode te se kao rezultat uzimala srednja vrijednost.

Određivanje TC – a, IC – a i TOC – a

TC i IC mjereni su uređajem Carbon Analyzer Shimadzu TOC-V_{WS} (Japan) koji se temelji na fotokemijskoj oksidaciji – organski spojevi se pomoću ultraljubičastog zračenja (pri temperaturi od 80 °C) prevode u ugljični dioksid primjenom katalizatora persulfata. Izmjerena koncentracija ugljičnog dioksida istovjetna je koncentraciji ugljika u uzorku. Softver sam preračunava koncentraciju ugljika u mg L⁻¹ ovisno o površini pika koji je registriran na detektoru prema odabranoj kalibracijskoj krivulji. Razlika vrijednosti TC i IC je vrijednost TOC. Na Slici 3. prikazan je TOC analizator koji se koristio u ovom radu.



Slika 3. TOC analizator Shimadzu TOC-V_{WS} (Japan)

Određivanje intenziteta obojenja

Za određivanje parametra intenzitet obojenja korišten je Hach DR3900 spektrofotometar (Njemačka) mjernog područja od 340 nm do 900 nm. Intenzitet obojenja određen je integralom apsorpcijskog spektra koji se odnosi na raspon valnih duljina snimanja. Prije snimanja apsorpcijskog spektra uzorka vode potrebno je snimiti apsorpcijski spektar slijepe probe (demineralizirana voda), a zatim se uzorak vode filtrira 0,45 µm filterom CHROMAFIL Xtra 45/25 direktno u staklenu kivetu radi uklanjanja suspendiranih čestica. Staklena kiveta s uzorkom vode pažljivo se čisti od nečistoća, masti i ulja te se stavlja u predviđeno mjesto u spektrofotometru te se odabire opcija za snimanje cijelog apsorpcijskog spektra.

Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (engl. *Response Surface Methodology, RSM*) je matematička i statistička metoda za eksperimentalni dizajn, predviđanje ponašanja čimbenika u sustavu i postizanje optimalnih uvjeta čime se smanjuje broj eksperimenata (Trinh i Kang, 2011). Kako bi se pronašli optimalni uvjeti procesa kemijske koagulacije u ovom radu provodio se niz JAR – testa i rezultati su se statistički obradili RSM metodom. Cilj RSM metode bio je odrediti na koji način koncentracija koagulanta i pH utječu na odzive i odrediti optimalne uvjete koncentracije koagulanta i pH za učinkovito uklanjanje TOC – a, smanjenje mutnoće, intenziteta obojenja i električne provodnosti uz završnu pH vrijednost blizu neutralnoj. Koncentracija koagulanta i pH optimizirani su RSM metodom s obzirom na 7 odziva: mutnoća, TC, IC, TOC, električna provodnost, intenzitet obojenja i pH nakon koagulacije. Odzivi su opisani kubičnim regresijskim modelom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati kemijske analize tekstilne otpadne vode nakon kemijske koagulacije nalaze se u Tablicama 2. - 6. U šaržama pH vrijednosti 7,35 i oko 8,5, TOC i intenzitet obojenja nisu analizirani jer su uzorci bili intenzivno crno obojeni. Uz pretpostavku da nije došlo do koagulacije i da je crno obojenje uzrokovano željezovim(III) kloridom, analizom TOC – a dobivene vrijednosti bile bi jednake vrijednostima uzorka netretirane, sirove otpadne vode. Analizom uzoraka na spektrofotometru, vrijednosti intenziteta obojenja bile bi velike isključivo radi željezova(III) klorida.

Tablica 2. Rezultati kemijske analize tekstilne otpadne vode pri pH oko 3,5 nakon kemijske koagulacije

pH	$c(\text{FeCl}_3)$, mM	Mutnoća, NTU	Završni pH	κ , mS cm^{-1}	TC, mg L^{-1}	IC, mg L^{-1}	TOC, mg L^{-1}	Intenzitet obojenja
3,57	0,35	150	3,78	4,91	458,0	56,51	401,5	25,0
3,54	0,69	29,9	3,28	5,14	313,8	50,28	263,5	8,97
3,51	1,04	20,7	3,13	5,32	306,3	45,01	261,3	8,38
3,49	1,38	19,8	3,24	5,33	280,6	43,04	237,6	7,54
3,56	1,73	18,3	3,01	5,51	304,0	37,98	266,0	7,58
3,56	2,07	13,8	2,99	5,63	292,2	35,60	256,6	8,55
3,53	2,42	6,16	2,89	5,67	283,8	37,80	246,0	20,4
3,52	2,76	6,52	2,83	5,80	285,0	42,66	242,3	28,3
3,51	3,10	5,86	2,84	5,87	283,3	36,65	246,7	35,2
3,55	3,45	7,36	2,80	5,94	285,4	37,61	247,8	46,2
3,55	3,79	6,65	2,77	6,02	282,7	33,02	249,7	53,9
3,50	4,48	9,14	2,75	6,14	275,6	29,73	245,9	74,9

Tablica 3. Rezultati kemijske analize tekstilne otpadne vode pri pH oko 4,5 nakon kemijske koagulacije

pH	c(FeCl ₃), mM	Mutnoća, NTU	Završni pH	κ , mS cm ⁻¹	TC, mg L ⁻¹	IC, mg L ⁻¹	TOC, mg L ⁻¹	Intenzitet obojenja
4,52	0,35	193	4,44	4,70	416,1	41,70	374,4	32,0
4,49	0,69	45,2	4,23	4,81	304,5	40,28	264,2	11,7
4,54	1,04	27,8	4,14	4,86	278,2	37,37	240,8	9,62
4,50	1,38	23,4	3,93	4,95	267,1	36,17	230,9	9,09
4,53	1,73	19,9	3,88	4,99	280,6	49,61	231,0	8,91
4,55	2,07	4,89	3,64	5,08	293,8	59,87	233,9	13,2
4,52	2,42	12,1	3,66	5,14	295,5	61,26	234,2	9,13
4,52	2,76	9,07	3,44	5,22	287,8	59,89	227,9	9,03
4,51	3,10	4,91	3,27	5,40	286,1	61,00	225,1	14,8
4,53	3,45	5,71	3,24	5,41	274,5	47,42	227,1	20,0
4,43	3,79	4,10	3,10	5,61	279,9	45,25	234,7	34,4
4,54	4,48	3,71	3,08	5,65	279,9	39,79	240,1	52,3

Tablica 4. Rezultati kemijske analize tekstilne otpadne vode pri pH oko 5,5 nakon kemijske koagulacije

pH	c(FeCl ₃), mM	Mutnoća, NTU	Završni pH	κ , mS cm ⁻¹	TC, mg L ⁻¹	IC, mg L ⁻¹	TOC, mg L ⁻¹	Intenzitet obojenja
5,53	0,35	219	5,50	4,57	395,2	66,29	328,9	14,0
5,55	0,69	230	5,46	4,63	426,7	65,56	361,1	26,8
5,56	1,04	121	5,30	4,69	333,7	52,52	281,2	10,2
5,52	1,38	23,6	5,06	4,74	254,2	33,74	220,5	7,75
5,50	1,73	12,0	4,86	4,80	255,9	50,77	205,1	5,93
5,52	2,07	7,57	4,60	4,84	256,0	54,48	201,5	5,77
5,57	2,42	75,5	5,11	4,88	344,5	78,71	265,8	14,7
5,57	2,76	57,0	5,00	4,99	321,5	58,14	263,4	11,5
5,55	3,10	20,3	4,82	5,05	309,4	59,79	249,6	9,75
5,55	3,45	18,6	4,74	5,10	294,6	55,09	239,5	8,47
5,54	3,79	14,8	4,56	5,16	284,6	52,15	232,5	7,87
5,47	4,48	6,81	4,00	5,28	277,6	42,77	234,8	8,40

Tablica 5. Rezultati kemijske analize tekstilne otpadne vode pri pH 7,35 nakon kemijske koagulacije

pH	$c(\text{FeCl}_3)$, mM	Mutnoća, NTU	Završni pH	κ , mS cm^{-1}	TC, mg L^{-1}	IC, mg L^{-1}	TOC, mg L^{-1}	Intenzitet obojenja
7,35	0,35	5,23	7,22	4,26	nije analizirano			
7,35	0,69	7,06	7,10	4,33				
7,35	1,04	28,3	7,07	4,42				
7,35	1,38	93,7	6,96	4,47				
7,35	1,73	249	6,86	4,51				
7,35	2,07	236	6,71	4,56				
7,35	2,42	284	6,61	4,57	400,1	74,27	325,8	8,52
7,35	2,76	182	6,51	4,66	332,7	64,27	268,4	16,7
7,35	3,10	121	6,33	4,71	343,3	68,49	274,8	7,54
7,35	3,45	51,6	6,22	4,75	318,3	62,99	255,3	11,3
7,35	3,79	9,87	6,03	4,77	316,9	59,45	257,5	7,41
7,35	4,48	3,72	5,67	4,86	293,5	63,21	230,3	9,80

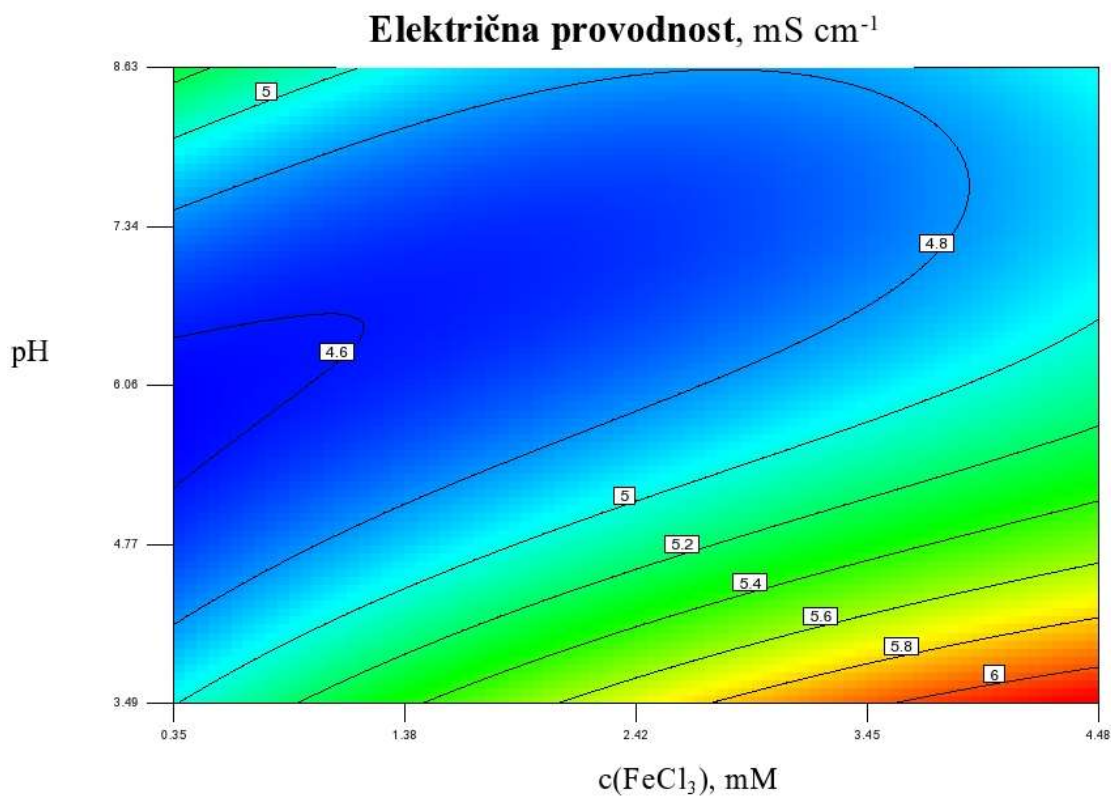
Tablica 6. Rezultati kemijske analize tekstilne otpadne vode pri pH oko 8,5 nakon kemijske koagulacije

pH	$c(\text{FeCl}_3)$, mM	Mutnoća, NTU	Završni pH	κ , mS cm^{-1}	TC, mg L^{-1}	IC, mg L^{-1}	TOC, mg L^{-1}	Intenzitet obojenja
8,63	0,35	1,55	8,15	4,35	nije analizirano			
8,69	0,69	0,01	7,81	4,42				
8,71	1,04	0,74	7,61	4,46				
8,65	1,38	0,92	7,5	4,51				
8,68	1,73	4,61	7,39	4,58				
8,73	2,07	16,5	7,27	4,62				
8,58	2,42	69,1	7,08	4,66				
8,58	2,76	143	6,98	4,76				
8,64	3,10	131	6,88	4,79				
8,63	3,45	130	6,79	4,83				
8,62	3,79	88,8	6,74	4,89	336,2	111,4	224,8	9,18
8,59	4,48	26,5	6,55	4,98	292,5	95,57	196,9	8,17

Značajnost i točnost RSM modela izračunata je koeficijentom determinacije odnosno regresijskim koeficijentom R – kvadrat (R^2) te analizom varijance (ANOVA). ANOVA pokazuje kako je model značajan za opis promatranog sustava. Na temelju visokih vrijednosti R^2 može se zaključiti kako je model značajan za opis promatranog sustava: $R^2(\text{mutnoća}) = 0,8279$; $R^2(\text{TC}) = 0,7239$; $R^2(\text{IC}) = 0,8421$; $R^2(\text{TOC}) = 0,7460$; $R^2(\text{provodnost}) = 0,9915$; $R^2(\text{pH nakon koagulacije}) = 0,9900$; $R^2(\text{intenzitet obojenja}) = 0,9017$.

Električna provodnost

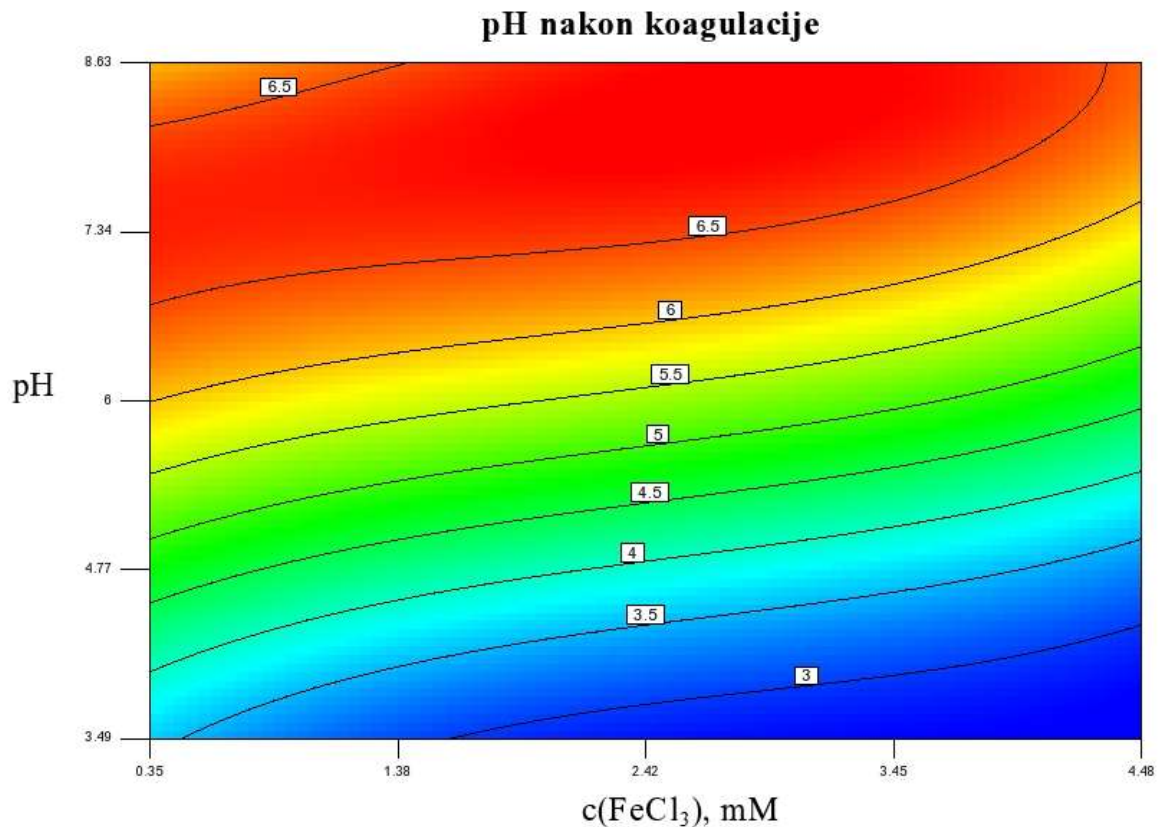
Na Slici 4. prikazana je odzivna površina električne provodnosti nakon koagulacije. Prosječna električna provodnost otpadne vode prije tretiranja pri prosječnom pH od 7,31 iznosi $4,21 \text{ mS cm}^{-1}$. Dodatkom željezova(III) klorida koncentracije $0,35 \text{ mM}$ električna provodnost se povećala i iznosi nešto manje od $4,8 \text{ mS cm}^{-1}$. S obzirom na to da električna provodnost ovisi o količini iona koji prenose struju, tj. koncentraciji elektrolita, ona se dodatkom koagulanta povećava jer dolazi do oslobađanja kloridnih iona i nastajanja kompleksa željeza prilikom hidrolize koagulanta. Isto tako, električna provodnost raste s povećanjem koncentracije vodikovih iona koji imaju visoku ionsku pokretljivost (Bušatlić i sur., 2013). Koncentracija vodikovih iona povećava se hidrolizom željezova(III) klorida i snižavanjem pH šarže. Sagledavajući samo pH podešavanje uz koncentraciju koagulanta $0,35 \text{ mM}$, električna provodnost pri pH 6,5 iznosi $4,6 \text{ mS cm}^{-1}$, a pri 4,2 iznosi $4,8 \text{ mS cm}^{-1}$. Električna provodnost pri višem pH manja je u usporedbi s električnom provodnošću pri nižem pH. Naime, prilikom podešavanja pH na niske vrijednosti koristila se klorovodična kiselina koja povećava provodnost (Racar i sur., 2017). Isto tako, na odzivnoj površini vidljivo je povećanje električne provodnosti porastom pH iznad 6,5 u rasponu koncentracija $0,35$ do $1,18 \text{ mM}$. Razlog porasta električne provodnosti je primjena sve veće količine natrijeva hidroksida za podešavanje pH šarže na više vrijednosti.



Slika 4. Odzivna površina električne provodnosti nakon koagulacije

pH nakon koagulacije

Slika 5. prikazuje odzivnu površinu pH vrijednosti nakon koagulacije te je vidljivo da doziranje koagulant uzrokuje promjene pH vrijednosti. pH nakon koagulacije se smanjuje zbog dodatka koagulant koji je kiseo ($\text{pH} < 1$) zbog hidrolize tijekom koje se ponaša kao kiselina. Željezov(III) klorid troši hidroksidne ione za stvaranje željezova(III) hidroksida što uzrokuje smanjenje pH. Obzirom da visoka koncentracija koagulant snižava pH poželjno je koristiti niske koncentracije koagulant i dostići pH vrijednost što bliže neutralnoj kako se ne bi narušavala sredina prijemnika.

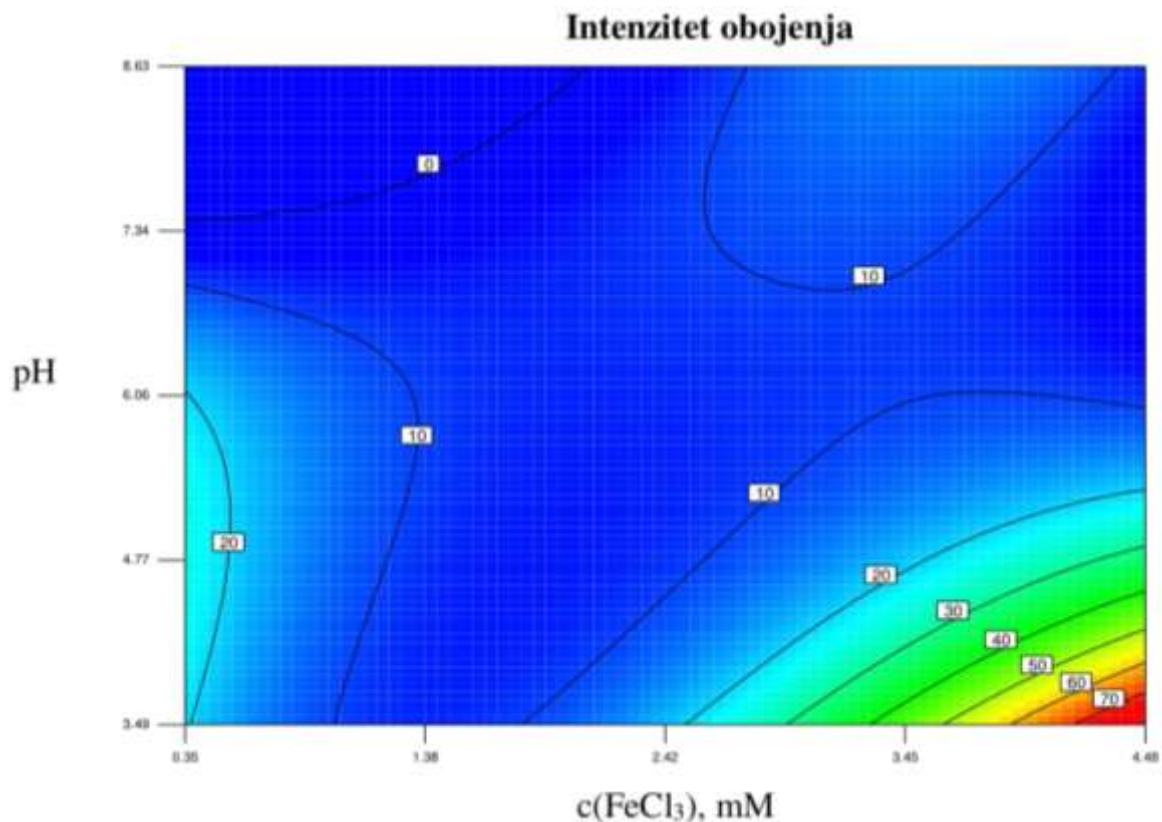


Slika 5. Odzivna površina pH vrijednosti nakon koagulacije

Intenzitet obojenja

Slika 6. prikazuje odzivnu površinu intenziteta obojenja nakon koagulacije. Pri nižoj koncentraciji koagulanta i visokom pH, vrijednost intenziteta obojenja jednaka je nuli i nalazi se između pH 7,4 i 8,6 i koncentraciji željezova(III) klorida između 0,35 i 2,2 mM. Navedeno područje dobiveno je RSM metodom prema izmjerenim vrijednostima intenziteta obojenja pri pH 7,35 i oko 8,5. S obzirom na to da se radi o području pH vrijednosti i koncentracija koagulanta koja nisu analizirana zbog crnog obojenja uzrokovanog neučinkovitom koagulacijom željezovim(III) kloridom, minimalna vrijednost intenzitet obojenja ne udovoljava vrijednostima koje bi odgovarale intenzivnom crnom obojenju. Na slici je vidljivo kako se snižavanjem pH vrijednosti od 5,2 do 3,5 pri koncentracijama željezova(III) korida od 2,5 do 4,45 mM intenzitet obojenja znatno povećava. Smanjenjem pH pri visokoj koncentraciji željezova(III) klorida, nastajanje hidroksida nije favorizirano. Uzorku je dodana prekomjerna koncentracija željezova(III) klorida koji, prema odzivnoj površini, ne smanjuje intenzitet obojenja već dovodi do obojenja uzorka u smeđu boju. Visokim doziranjem željezova(III) klorida dolazi do obojenja vode u tamnosmeđu i crnu boju stoga se visoke koncentracije koagulanta ne primjenjuju jer se time sprječava prolazak svjetlosnih zraka u veće dubine vode

čime se narušava flora i fauna prijemnika. Potrebno je podesiti pH na više vrijednosti jer se, prema odzivnoj površini, intenzitet obojenja smanjuje s povišenjem pH u istom rasponu koncentracija željezova(III) klorida. Mogući uzrok je formiranje željezova(III) hidroksida. Dodatkom koagulanta, povećava se koncentracija Fe^{3+} iona i podešavanjem pH šarže otopinom natrijeva hidroksida povećava se koncentracija hidroksidnih iona što uzrokuje nastajanja sve veće količine željezova(III) hidroksida. Smanjenjem koncentracije koagulanta do 1,32 mM pri nižim pH vrijednostima postiže se smanjenje intenziteta obojenja što bi se moglo tumačiti kako je koncentracija pozitivnih specija željeza dovoljna za destabilizaciju čestica i nema prekomjerne količine koagulanta. Daljnjim smanjenjem koncentracije željeza u cijelom rasponu pH ne dolazi do efektivne destabilizacije čime je intenzitet obojenja velikih vrijednosti.

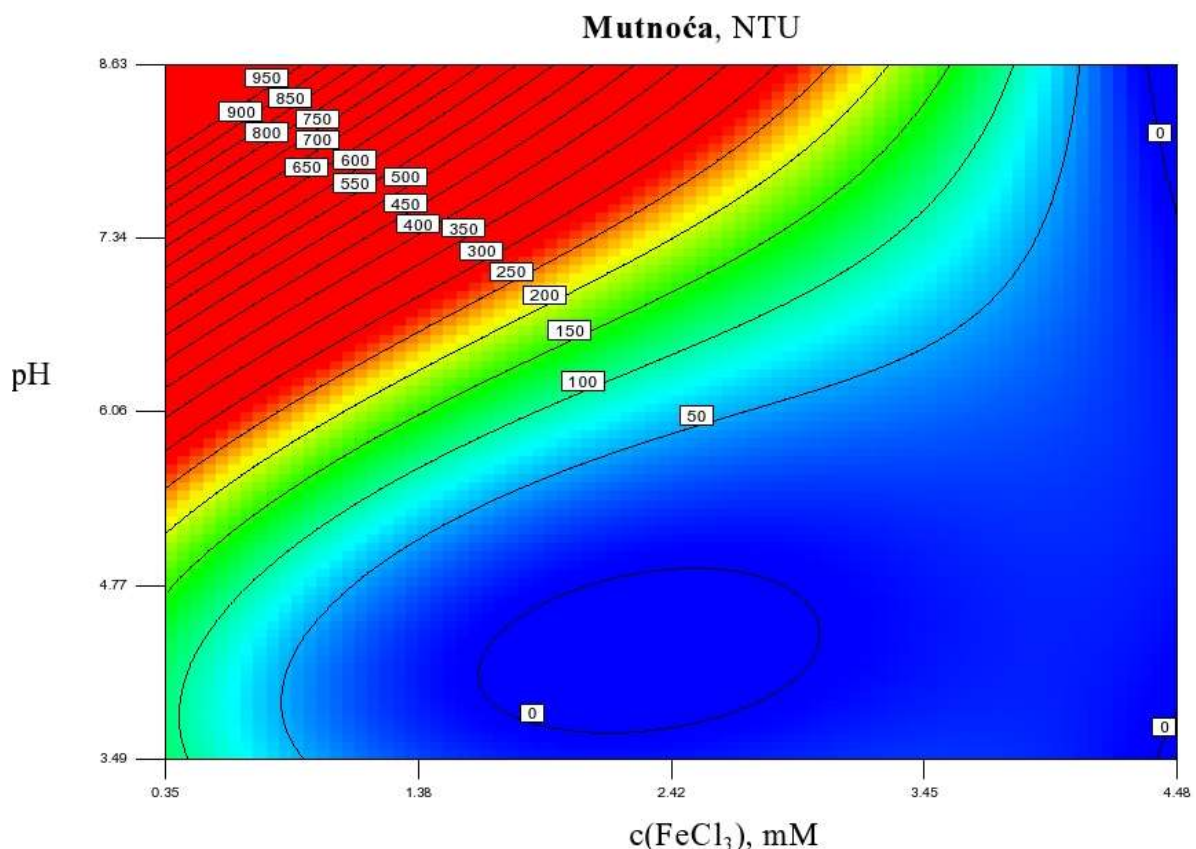


Slika 6. Odzivna površina intenziteta obojenja nakon koagulacije

Mutnoća

Prema odzivnoj površini mutnoće prikazanoj na Slici 7. vidljivo je kako se, za razliku od intenziteta obojenja, mutnoća smanjuje s povećanjem koncentracije koagulanta i smanjenjem pH vrijednosti. Takva pojava se može tumačiti kako je pri niskom pH neutralizacija naboja produktima kationske hidrolize efektivan mehanizam destabilizacija čestica koje

uzrokuju mutnoću. Isto tako, pri nešto manjoj koncentraciji od 4,45 mM postižu se vrijednosti mutnoće bliske nuli u gotovo cijelom rasponu pH stoga je moguće da mehanizam taloženja željezovog(III) hidroksida uvelike doprinosi uklanjanju nečistoća. Mutnoća dostiže minimum pri koncentraciji željezova(III) klorida između 1,7 mM i 3,1 mM i pH vrijednostima između 3,7 i 4,9. Povećanjem koncentracije koagulanta u optimalnom pH rasponu dolazi do restabilizacije koja se očituje u povećanju mutnoće sve dok se ne dostigne dovoljno velika koncentracija koagulanta kada je mutnoća ponovno minimalna. Prema tome, mehanizmi destabilizacije željezovim(III) kloridom mogli bi uključivati neutralizaciju naboja produktima kationske hidrolize i taloženje željezova(III) hidroksida koji *sweep* koagulacijom zarobljava onečišćenja. Može se zaključiti kako je kiseo pH otpadne tekstilne vode prikladan za uklanjanje suspendiranih i koloidnih tvari pomoću željezova(III) klorida.

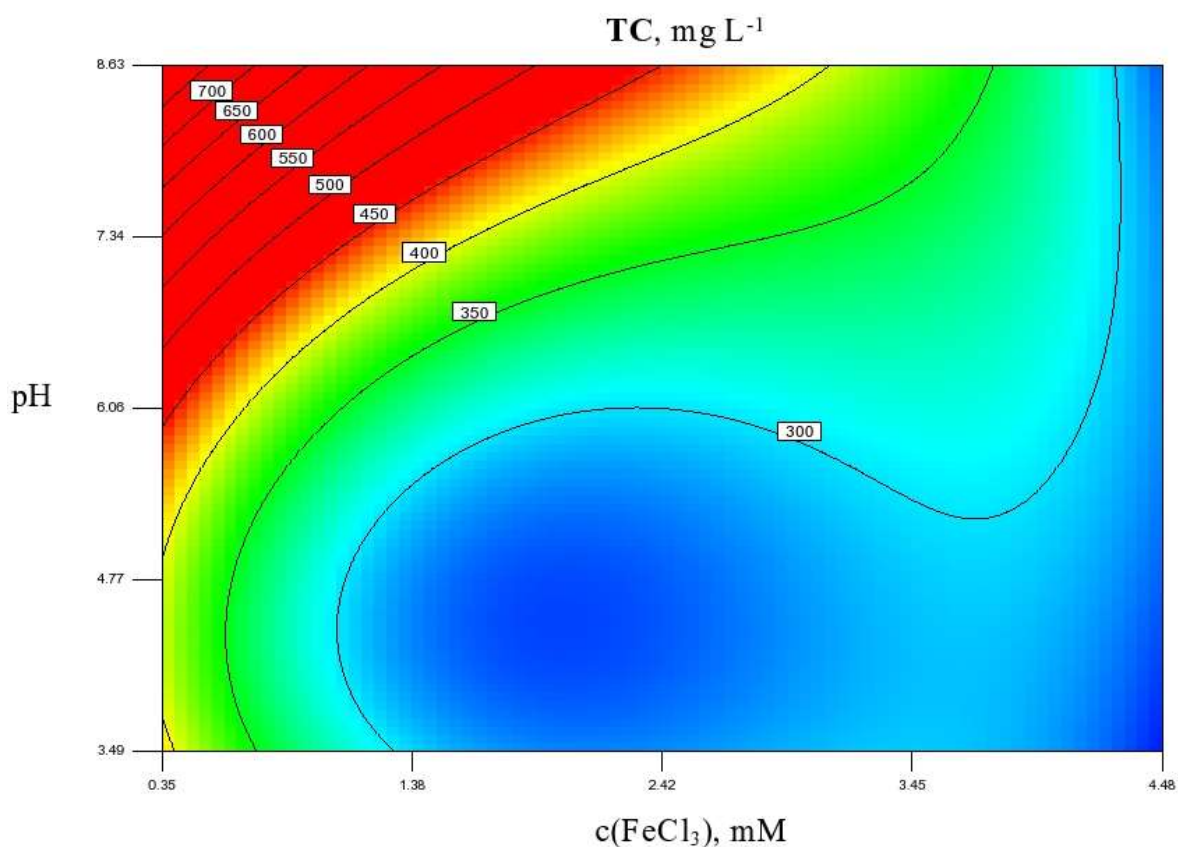


Slika 7. Odzivna površina mutnoće nakon koagulacije

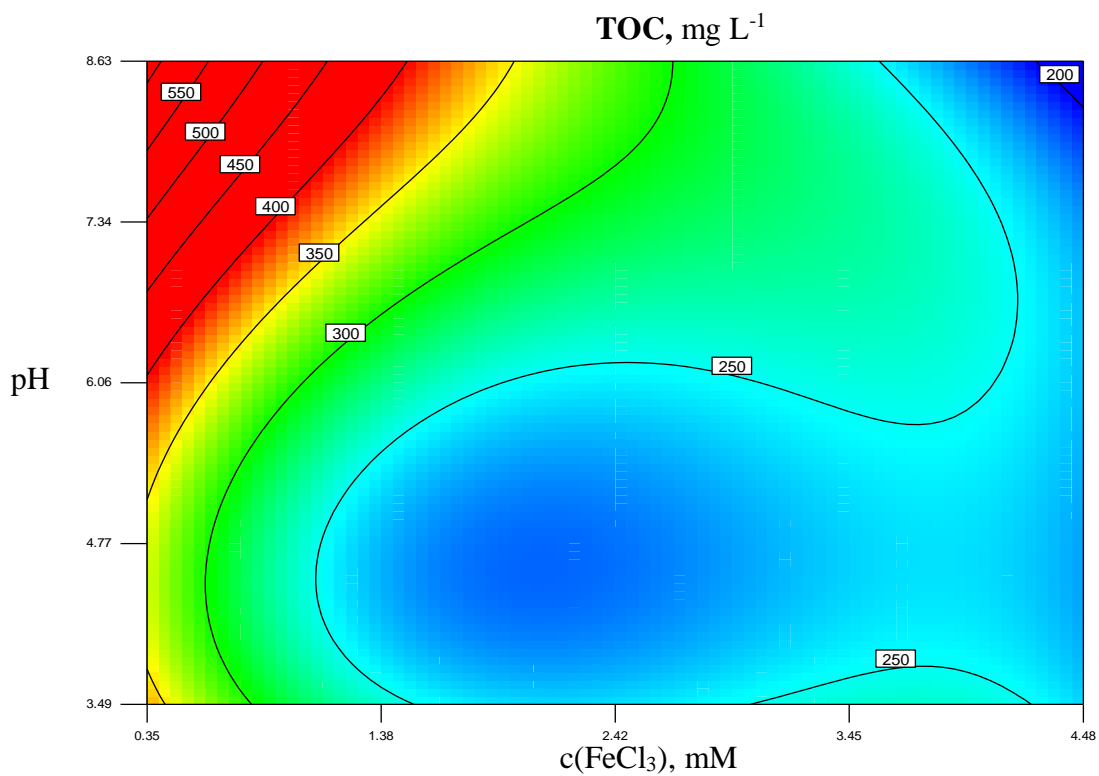
TC, TOC i IC

Prema odzivnim površinama TC – a (Slika 8.), TOC – a (Slika 9.) i IC – a (Slika 10.) vidljivo je kako je uklanjanje ugljika istovjetno smanjenju mutnoće; povećanje koncentracije

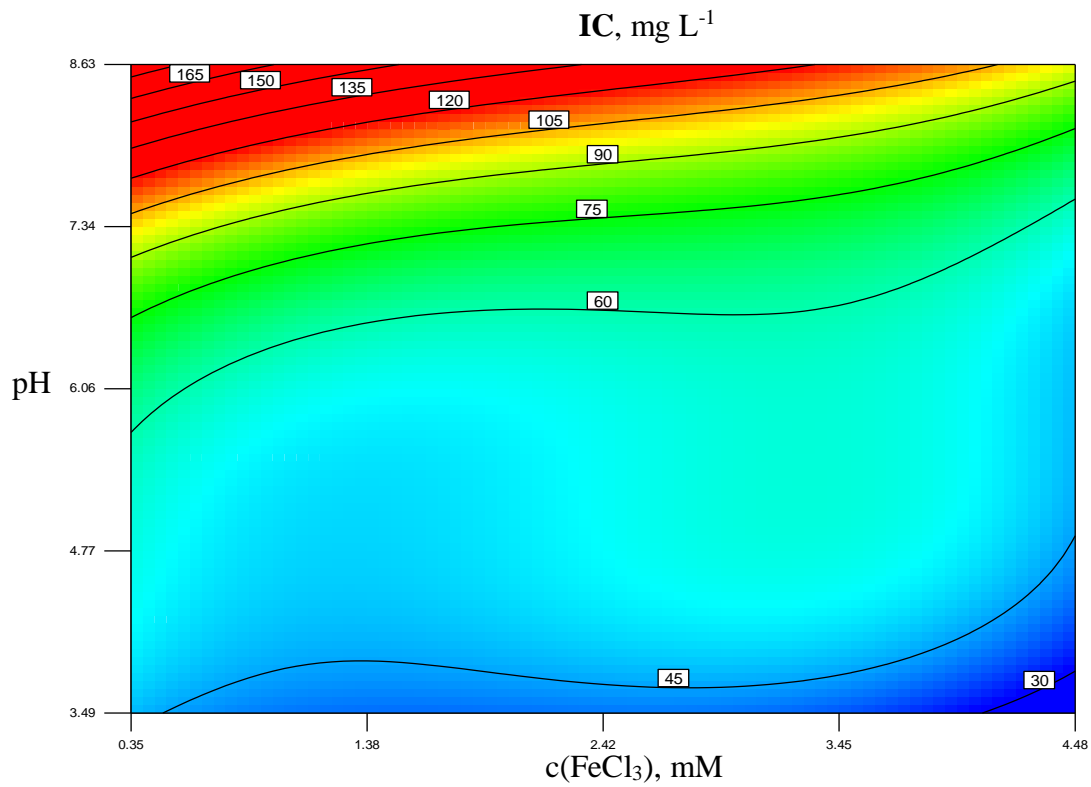
željezova(III) klorida i smanjenje pH dovodi do većeg uklanjanja ugljika. Pri niskim koncentracijama koagulanta uklanjanje ugljika znatno ovisi o pH dok pri visokim koncentracijama uklanjanje ugljika manje ovisi o pH (Racar i sur., 2017). Prema odzivnim površinama može se zaključiti kako se optimalni pH nalazi između vrijednosti 3,5 i 5 pri nižim koncentracijama željezova(III) klorida. Taj optimalni raspon pH i optimalne koncentracije željezova(III) klorida odgovaraju onima za mutnoću. Odzivne površine također pokazuju područje restabilizacije s povećanjem koncentracije koagulanta dok se ne dostigne dovoljno visoka koncentracija za taloženje. S obzirom na to da je mutnoća uzrokovana suspendiranim i koloidnim tvarima kao što su spojevi ugljika, uklanjanje ugljika koagulacijom za posljedicu ima smanjenje mutnoće.



Slika 8. Odzivna površina TC – a nakon koagulacije



Slika 9. Odzivna površina TOC – a nakon koagulacije



Slika 10. Odzivna površina IC – a nakon koagulacije

Prema odzivnim površinama dobivene RSM modelom vidljivo je kako povećanjem koncentracije željezova(III) klorida dolazi do smanjenja mutnoće, TOC – a i pH vrijednosti, ali i do povećanja intenziteta obojenja i električne provodnosti. Smanjenjem pH šarže, fizikalno – kemijski parametri pokazuju jednako ponašanje. Intenzitet obojenja i električna provodnost znatno se ne povećavaju s povećavanjem koncentracije željezova(III) klorida i smanjenjem pH vrijednosti stoga se može očekivati kako će optimalna koncentracija željezova(III) klorida biti visoka s niskom optimalnom pH vrijednosti.

Cilj optimizacije je postići učinkovito uklanjanje TOC – a, minimalnu mutnoću, intenzitet obojenja i električnu provodnost s pH vrijednošću nakon koagulacije blizu neutralnoj. Svim parametrima dodijeljena je jednaka važnost 3/5. Optimalni uvjeti kemijske koagulacije izračunati su u software-u Design Expert i iznose: pH vrijednost od 5,83 i koncentracija željezova(III) klorida od 11,88 mM što rezultira mutnoćom vode 74,1 NTU, električnoj provodnosti od 4,7261 mS cm⁻¹, pH nakon koagulacije 5,27, intenzitetu obojenja od 8,01 i TOC – u od 242,5 mg L⁻¹. Optimalni uvjeti, željeni ciljevi i značaj parametara nalaze se u Tablici 7.

Tablica 7. Optimalni uvjeti, željeni ciljevi i značaj parametara

Ime	Cilj	Donji limit	Gornji limit	Donja granica	Gornja granica	Značaj (Važnost)	Optimalni uvjet
c(FeCl ₃), mM	Min	0,35	4,48	1	1	3	11,88
pH	7	3,43	8,63	1	1	3	5,83
Mutnoća, NTU	Min	3,708	283,6	1	1	3	74,1
pH nakon koagulacije	Maks	2,75	6,79	1	1	3	5,27
Električna provodnost, mS cm ⁻¹	Min	4,57	6,14	1	1	3	4,7261
TC, mg L ⁻¹	Min	254,2	458	1	1	3	294,7
IC, mg L ⁻¹	Min	29,73	122	1	1	3	52,2
TOC, mg L ⁻¹	Min	196,93	401,49	1	1	3	242,5
Intenzitet obojenja	Min	5,7701	74,9	1	1	3	8,01

5. ZAKLJUČAK

Kemijska koagulacije važan je proces u obradi industrijskih otpadnih voda, a njena učinkovitost ovisi o vrsti i količini primijenjenog koagulanta i pH vrijednosti. Mehanizam destabilizacije željezovim(III) kloridom uključuje neutralizaciju naboja negativno nabijenih čestica produktima kationske hidrolize i zarobljavanje čestica talogom željezova(III) hidroksida *sweep* akcijom. Tip mehanizma koji prevladava tijekom koagulacije ovisi o količini dodanog koagulanta i pH vrijednosti.

Rezultati prikazani u obliku odzivnih površina ispitivanih fizikalno – kemijskih parametara pokazali su kako porastom koncentracije željezova(III) klorida dolazi do smanjenja vrijednosti TOC – a, mutnoće i pH nakon koagulacije, ali povećanja električne provodnosti i intenziteta obojenja. Smanjenjem pH vrijednosti, fizikalno – kemijski parametri pokazuju jednako ponašanje.

Optimalni uvjeti dobiveni primjenom RSM modela su pH od 5,83 i koncentracija željezova(III) klorida od 11,88 mM čime se postiže vrijednost TOC – a 242,5 mg L⁻¹, mutnoće 74,1 NTU, intenziteta obojenja 8,01, električne provodnosti 4,7261 mS cm⁻¹ i pH nakon koagulacije 5,27.

6. POPIS SIMBOLA:

DOC – otopljeni organski ugljik (mg L^{-1})

IC – anorganski ugljik (mg L^{-1})

κ – električna provodnost (mS cm^{-1})

MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija

R – regresijski koeficijent

RSM – metoda odzivnih površina

TC – ukupan ugljik (mg L^{-1})

TOC – ukupan organski ugljik (mg L^{-1})

7. REFERENCE:

Boughou, N., Majdy, I., Cherkaoui, E., Khamar, M. i Nounah, A. (2018) Effect of pH and time on the treatment by coagulation from slaughterhouse of the city of Rabat. MATEC Web of Conferences **149**, 02091.

Bratby, J. (1980), Coagulation and flocculation: with an emphasis on Water and Wastewater Treatment. Croydon: Uplands Press Ltd.

Bušatlić, I., Ibrahimagić, A., Karić, A. i Smajić, A. (2013) Ispitivanje uticaja vrste i količine dodatog sredstva na proces koagulacije vode. Konferencija: 8. Naučno-stručni skup s međunarodnim učešćem KVALITET 2013, Neum, Bosna i Hercegovina, 06.-08. juni 2013., 511 – 516.

Damjanović, M. (2018) Validacija analitičke metode za određivanje ukupnog organskog ugljika u vodi. Magistarski rad. Osijek: Sveučilište J.J.Strossmayera, Odjel za kemiju.

Faust S. D. i Aly O. M. (1998) Chemistry of water treatment. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press i Taylor & Francis Group.

Gregory, J. i Duan, J. (2001) Hydrolyzing metal salts as coagulants. Pure Appl. Chem. **73** (12) 2017 – 2026.

Horvat, A. J. M. i Margeta, K. (2009) Instrumentalna analiza (radni materijal za internu uporabu). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Jiang, J. – Q. i Graham N. J. D. (1998) Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation – A review. Water SA **24** (3) 237 – 244.

Jurac, Z. (2009) Otpadne vode. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu.

Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H. i Wu, Z. (2009) Hydrolysis and coagulation behavior of polyferric sulfate and ferric sulfate. Water sci. technol. **59** (6) 1129 – 1135.

Metikoš Huković, M. (2004) Praktikum iz elektrokemije (interna skripta). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Mudrovčić, S. Rezić, I. (2014) Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu. Tedi **4** (4) 54 – 65.

Parac – Osterman, Đ., Sutlović, A. i Đurašević, V. (2010) Pročišćavanje otpadnih voda bojadisaonice fizikalno – kemijskom metodom i biosorpcijom – mogućnost recikliranja vode. *Tekstil* **59** (7) 307 – 316.

Park, S. i Yoon, T. (2009) Effects of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal. *Desalination* **239** (1 – 3) 146 – 158.

Racar, M., Dolar, D., Špehar, A., Kraš, A. i Košutić, K. (2017) Optimization of coagulation with ferric chloride as a pretreatment for fouling reduction during nanofiltration of rendering plant secondary effluent. *Chemosphere* **181** 485 – 491.

Roš, M., Simonič, M. i Šoštar Turk, S. (2005) Priprava in čiščenje vod. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Oddelek za tekstilstvo.

Sillanpää, M., Chaker Ncibi, M., Matilainen, A. i Vepsäläinen, M. (2017) Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere* **190** 54 – 71.

Sincero, A. P. i Sincero G. A. (2003) Physical–chemical treatment of water and wastewater. Boca Raton: CRC Press, IWA Publishing.

Soljačić, I., Katović, D. i Grancarić, A. M. (1992) Osnove oplemenjivanja tekstila: Knjiga I Pripremni procesi i strojevi za oplemenjivanje. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno – tehnološki fakultet.

Trinh, T. K. i Kang, L. S. (2011) Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chem. Eng. Res. Des.* **89** (7) 1126 – 1135.

Umar, M., Roddick, F. i Fan, L. (2015) Comparison of coagulation efficiency of aluminium and ferric – based coagulants as pre-treatment for UVC/H₂O₂ treatment. *Chem. Eng. J.* **284** 841 – 849.

Višić, K., Vojnović, B. i Pušić, T. (2015) Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda – zakonski propisi. *Tekstil* **64** (3 – 4) 109 – 121.

Zouboulis, A. I. i Moussas, P. A. (2008) Polyferric sulphate (PFSiS): preparation, characterisation and coagulation behaviour. *Desalination* **224** (1 – 3) 307 – 316.