

Prethodno priopćenje | Preliminary Report | UDK 628.316.13
Primljeno (Received): 25.7.2015.; Prihvaćeno (Accepted): 8.2.2016.

ELEKTROKEMIJSKA OBRADA OTPADNIH VODA IZ PROCESA PROIZVODNJE ČIPSA

dr. sc. Višnja Oreščanin
OREŠČANIN j.d.o.o.
A. Jakšića 30, 10000 Zagreb
vorescan@gmail.com

Robert Kollar
Napredna energija d.o.o.
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

dr. sc. Karlo Nađ
Napredna energija d.o.o.
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

U radu je prikazan novi kombinirani pristup u obradi otpadne vode koja nastaje u procesu prerade krumpira u čips kombinacijom elektrokemijskih metoda i ozoniranja. Otpadna voda je karakterizirana visokim vrijednostima ukupne suspendirane tvari (1517 mg dm^{-3}), kemijske potrošnje kisika (2240 mg dm^{-3}) te biokemijske potrošnje kisika (1780 mg dm^{-3}) koje premašuju granične vrijednosti za ispust u okoliš za 43, 18 odnosno 71 puta. U svrhu optimizacije procesa u radu je ispitan utjecaj vrste elektroda (nehrđajući čelik, željezo, aluminij), kontaktnog vremena (5-30 minuta) te jakosti struje (30-100 A) na stupanj uklanjanja navedena tri parametra. Iako se aluminijev set elektroda pokazao najefikasnijim za uklanjanje navedenih pokazatelja, značajno bolji rezultati su dobiveni kombinacijom sve tri vrste elektroda uz istovremeno ozoniranje. Nakon 10 minuta elektrokoagulacije/elektroksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, 5 minuta elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću željezovih elektroda, 15 elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću aluminijevih elektroda te 15 minuta ozoniranja uklonjeno je 100% boje, mutnoće i UST, 94,5% KPK te 98,9% BPK₅ a svi mjereni pokazatelji su zadovoljavali uvjete za ispust u okoliš.

Ključne riječi: aluminijeve elektrode, elektrode od nehrđajućeg čelika, elektrokoagulacija, otpadne vode, ozoniranje, proizvodnja čipsa, željezove elektrode

1. UVOD

Otpadna voda obrađena u ovom radu nastaje kao rezultat serije procesa uključenih u preradu krumpira u čips kao što su čišćenje, guljenje, rezanje, pranje, prženje, soljenje, premazivanje i pakiranje (Koby et al., 2006.). Kao rezultat navedenog, ovaj efluent sadrži visoke koncentracije organskih spojeva uključujući ugljikohidrate, škrob, proteine, vitamine, pektine i šećere

koji su odgovorni za visoke vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK), petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) i ukupne suspendirane tvari (UST). Obzirom na koncentracije pokazatelja, koje višestruko premašuju granične vrijednosti propisane za ispuštanje u okoliš ili sustav javne odvodnje, navedeni efluent zahtijeva odgovarajuću obradu prije ispuštanja kako bi se njegov utjecaj na sastavnice okoliša i prirode sveo na najmanju moguću mjeru.

Obzirom na visok stupanj biorazgradivosti ovog efluenta, do danas su u svjetskoj praksi najčešće korištene različite biološke metode obrade uključujući anaerobne procese (Kalyuzhnyi et al., 1998.; Sklyar et al., 2003.; Mshandete et al., 2004.; Parawira et al., 2006.; Ma et al., 2008.), kombinaciju anaerobne i aerobne obrade (Hadjivassilis et al., 1997.; Haydar et al., 2014.), aerobnu biološku obradu (Malladi i Ingham, 1993.; Mishra i Lata, 2004.), te kombinaciju biološke i mehaničke obrade (Kupusović et al., 2009.) ili biološke i fizikalno-kemijske obrade (Sklyar et al., 2003.; Zhao et al., 2011.). Iako je navedenim metodama postignut visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja, nedostatak bioloških metoda se očituje u dugom vremenu obrade. Nadalje, stupanj uklanjanja značajno ovisi o pH, temperaturi, ulaznom opterećenju efluenta te mogućoj prisutnosti inhibitornih tvari. Jedan od načina da se prevladaju navedeni nedostaci je primjena elektrokemijskih metoda (Kobya et al., 2006.). Kombinacija elektrokemijskih metoda (elektrooksidacija, elektroredukcija, elektrokoagulacija) se pokazala veoma efikasnom u obradi otpadnih voda visoko opterećenih organskim onečišćenjem (Oreščanin et al., 2013.) te onečišćenjem s niskim stupnjem biorazgradivosti (Oreščanin et al., 2012. a, b).

Svrha ovog rada je odabir i primjena optimalnog seta elektrokemijskih metoda obrade otpadne vode nastale u procesu proizvodnje čipsa. Elektrokemijske metode (elektrooksidacija, elektroredukcija, elektrokoagulacija) su odabrane obzirom na činjenicu da su neosjetljive na toksične i inhibitorne tvari, da ne ovise o temperaturnim promjenama ulaznog efluenta, ne zahtijevaju razrjeđivanje efluenta kao ni dodavanje kemikalija, budući da se produkti potrebni za obradu efluenta generiraju elektrokemijski u reakcijskoj posudi. Osim toga, elektrokemijske metode ne zahtijevaju prilagodbu pH u toku obrade i ne povećavaju koncentraciju otopljenih tvari u izlaznom efluentu, a uklanjanje onečišćenja je značajno brže u odnosu na biološke metode. U radu je ispitan utjecaj vrste elektroda, kontaktnog vremena te jakosti struje na stupanj uklanjanja KPK, BPK₅ i UST, a dobiveni rezultati su poslužili za optimizaciju procesa.

2. MATERIJALI I METODE

2.1 Uzorkovanje

Otpadna voda iz procesa proizvodnje čipsa je prikupljena iz sabirnog bazena tvrtke KANAN iz Donjeg Miholjca. Za potrebe analize i laboratorijskih testova pročišćavanja uzeto je 300 dm⁻³ otpadne vode koja je u laboratoriju čuvana na +4°C do analize i obrade. Homogenost uzoraka je postignuta miješanjem na 600 okr. min⁻¹. tijekom 10 minuta (Oreščanin et al., 2012. b). Prije analize i testova pročišćavanja otpadna voda je propuštena kroz sito veličine pora 1 mm, u svrhu izdvajanja krutih čestica.

2.2 Elektrokemijska obrada

2.2.1 Utjecaj vrste elektroda i kontaktnog vremena

U radu je ispitana učinkovitost tri vrste setova elektroda i to od nehrđajućeg čelika (SS), željeza (Fe) i aluminijske (Al). Svaki se od navedena tri seta elektroda sastojao od 20, kvadratnih (100 x 250 mm), jedan milimetar debelih, međusobno paralelno postavljenih elektroda, odvojenih elektro izolatorom. Svaka neparna ploča je predstavljala katodu, a parna anodu. Razmak između elektroda je iznosio 10 mm. Obje strane elektroda su predstavljale aktivnu površinu. Set elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza ili aluminijske je postavljen okomito na dno reakcijske posude volumena 20 dm³ u koju je dodano 10 dm³ otpadne vode. Elektrokemijska obrada svakom od navedenih setova elektroda je vršena pod sljedećim uvjetima: I = 30 A, U = 10 V, kontaktno vrijeme 30 minuta. Svaki 5 minuta uziman je uzorak vode za kemijsku analizu. Miješanje je vršeno elektrokemijski generiranim plinovima. Nakon završene elektrokemijske obrade suspenzija je propuštena kroz elektromagnet i ostavljena da se istaloži 24 sata, nakon čega je određen volumen istaloženog mulja. Svi su eksperimenti provedeni u triplikatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti od ova tri mjerenja. Za sve je parametre relativna standardna devijacija bila manja od 10%.

2.2.2 Utjecaj jakosti struje

U svrhu utvrđivanja utjecaja jakosti struje na stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja pročišćavanje je provedeno pomoću ista tri seta elektroda u trajanju od 10 minuta uz jakost struje 50, 70 ili 100 A, dok su svi ostali operativni parametri bili identični kao u prethodno opisanom eksperimentu.

2.2.3 Kombinirana elektrokemijska obrada

U reakcijsku posudu je dodano 10 dm³ otpadne vode koja je podvrgnuta elektrokemijskoj obradi pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika u trajanju od 10 minuta (I = 70 A; U = 10 V), nakon čega je slijedila petominutna obrada pomoću željezovih elektroda (I = 70 A; U = 10 V) i konačno, 15-minutna obrada pomoću seta aluminijskih elektroda (I = 70 A; U = 10 V). Istovremeno s elektrokoagulacijom pomoću željezovih i aluminijskih elektroda vršeno je i ozoniranje otpadne vode pomoću ozon generatora model OzoneMax 1668 (Ozonemax Water Technologies, Kochi, Kerala, India) s konstantnim dotokom 500 mg h⁻¹. Nakon završene elektrokemijske obrade suspenzija vode i elektrokemijski generiranih flokula je lagano miješana ozonom sljedećih 20 minuta, dok je taloženje trajalo 30 minuta, nakon čega je uzet uzorak vode za analizu, a ostatak je ostavljen taložiti se 24 sata u svrhu utvrđivanja volumena nastalog mulja. Bistra otopina je dekantirana, a mulj je osušen na 105°C do konstantne težine i izvagan.

Tablica 1. Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja u otpadnoj vodi od proizvodnje čipsa prije i nakon pročišćavanja kombinacijom elektrokemijskih metoda i ozoniranja i granične vrijednosti (GV) pokazatelja za ispušt u okoliš. SS – elektrokoagulacija/elektrooksidacija pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika; Fe+O₃ – elektrokoagulacija pomoću elektroda od željeza uz istovremeno ozoniranje; Al+O₃ – elektrokoagulacija pomoću elektroda od aluminija uz istovremeno ozoniranje; O₃ – ozoniranje

Parametar	Prije obrade	GV	Nakon pojedinih stupnjeva obrade			
			SS	Fe+O ₃	Al+O ₃	O ₃
Boja (PtCo)	287	Bez	87	25	0	0
Mutnoća (NTU)	498	bez	67	9	0	0
UST (mg dm ⁻³)	1517	35	95	12	0	0
pH	6,34	6,5-9	6,01	6,12	6,27	6,34
EV (mS cm ⁻¹)	1,02	-	0,56	0,33	0,25	0,25
KPK _{Cr} (mg dm ⁻³)	2240	125	677	342	137	123
BPK ₅ (mg dm ⁻³)	1780	25	528	230	21	19

2.4 Kemijska analiza

Pokazatelji boja, mutnoća, ukupna suspendirana tvar (UST), kemijska potrošnja kisika (KPK), su određeni HACH DR 890 kolorimetrom (Hach, Loveland, CO). Za digestiju uzoraka korišten je DRB 200 reaktor (Hach). Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) je određena sustavom OxiTop (WTW, Weilheim, Njemačka). Parametri pH vrijednost i elektrovodljivost (EV) su određeni pomoću PHT-027 – multiparametar monitora (Kelilong Electron Co Ltd, Fuan Fujian, Kina) (Oreščanin et al., 2012. b).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

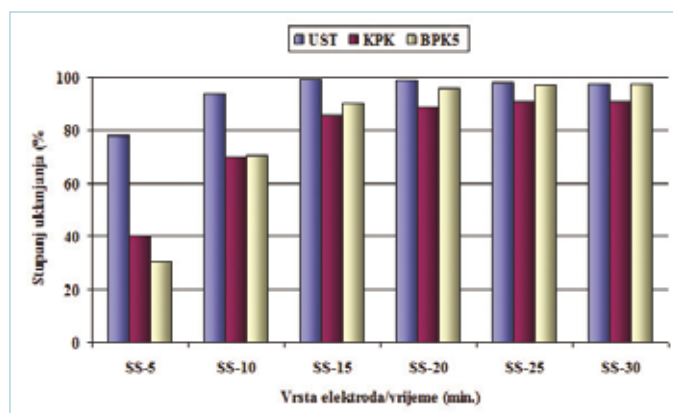
3.1 Sastav otpadne vode

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja utvrđenih u otpadnoj vodi od proizvodnje čipsa su prikazani u **tablici 1**. Efluent je okarakteriziran sivkastom bojom i vrlo intenzivnim mirisom. Sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13 i 43/14) ni jedan od mjerenih parametara, osim elektrovodljivosti, ne zadovoljava granične vrijednosti za ispušt u okoliš. Ukupna suspendirana tvar, KPK i BPK₅ premašuju granične vrijednosti za 43, 18 i 71 puta.

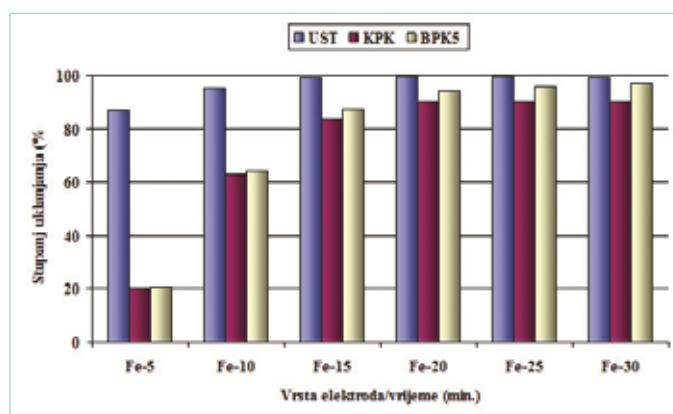
3.2. Elektrokemijska obrada

3.2.1 Utjecaj vrste elektroda i kontaktnog vremena

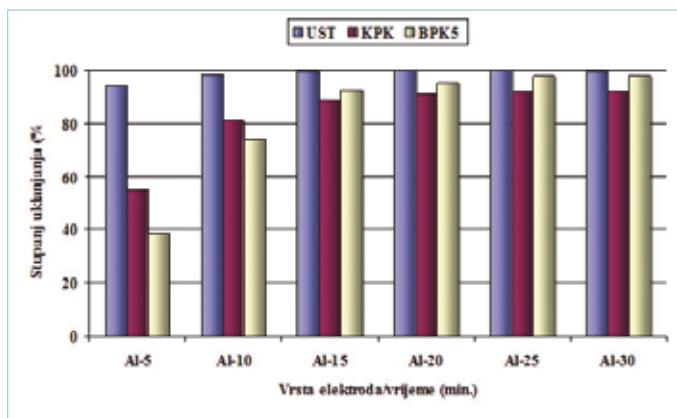
Stupanj uklanjanja UST, KPK i BPK₅ iz otpadnih voda pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika u ovisnosti o vremenu obrade je prikazan na **slici 1**. Ako se promatra ukupna suspendirana tvar, uklanjanje je najefikasnije u prvih pet minuta obrade, nakon čega je uklonjeno čak 78,38% UST, dok je za spužtanje koncentracije ispod granične vrijednosti bilo potrebno 15 minuta, pri čemu je uklonjeno 99,21% UST. Daljnjim povećanjem kontaktnog vremena smanjuje se i stupanj



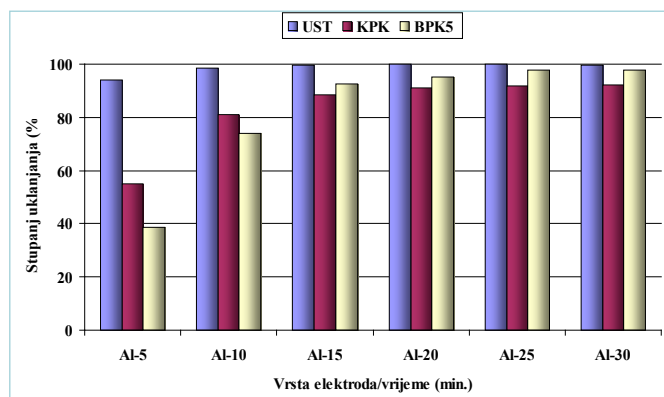
Slika 1. Stupanj uklanjanja ukupne suspendirane tvari (UST), kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika (SS) ovisno o vremenu obrade. 10 dm³ vode; I = 30 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm



Slika 2. Stupanj uklanjanja ukupne suspendirane tvari (UST), kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od željeza (Fe) ovisno o vremenu obrade. 10 dm³ vode; I = 30 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm



Slika 3. Stupanj uklanjanja ukupne suspendirane tvari (UST), kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od aluminija (Al) ovisno o vremenu obrade. 10 dm³ vode; I = 30 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm



Slika 4. Stupanj uklanjanja ukupne suspendirane tvari (UST), kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika (SS), željeza (Fe) i aluminija (Al) ovisno o jakosti struje. 10 dm³ vode; t = 10 minuta; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

uklanjanja ovog parametra zbog suviška ispuštenog željeza iz žrtvujućih elektroda. U slučaju organskih pokazatelja uklanjanje je najefikasnije u prvih 10 minuta, pri čemu se ukloni 70% KPK i 71% BPK₅. U sljedećih 5 minuta stupanj uklanjanja se povećao za oko 15% u slučaju KPK te oko 20% u slučaju BPK₅. Daljnjim porastom kontaktnog vremena do 30 minuta efikasnost uklanjanja raste za svakih 5 minuta između 2,6% i 0%. Iako je nakon 30 minuta obrade uklonjeno 91,12% KPK i 97,92% BPK₅ njihove vrijednosti u izlaznom efluentu su još uvijek premašivale granične vrijednosti oko 1,5 puta.

Stupanj uklanjanja UST, KPK i BPK₅ iz otpadnih voda pomoću seta željezovih elektroda u ovisnosti o vremenu obrade je prikazan na slici 2. Kao i u slučaju elektroda od nehrđajućeg čelika, relativna efikasnost uklanjanja sva tri pokazatelja je najveća u prvih 10 minuta obrade, pri čemu je uklonjeno 95,58% UST, 62,95% KPK i 64,04% BPK₅. U sljedećih pet minuta obrade uklonjeno

je dodatnih 4% UST te oko 14% KPK i BPK₅. UST i KPK postižu maksimalnu efikasnost uklanjanja nakon 20 minuta obrade, pri čemu je uklonjeno 99,74% UST i 90,27% KPK. Daljnjim porastom kontaktnog vremena nije uočen porast stupnja uklanjanja za navedena dva pokazatelja. U slučaju BPK₅, nakon 15-te minute obrade efikasnost uklanjanja se povećavala u prosjeku 2,5% za svakih 5 minuta obrade i dosegla maksimalnih 97,92%. Pod navedenim operativnim parametrima jedino je UST uklonjena ispod graničnih vrijednosti i to nakon 15 minuta obrade, dok su vrijednosti KPK i BPK₅ po završetku 30-minutne obrade još uvijek bile 1,7, odnosno 2,2 puta veće od graničnih za ispušt u okoliš.

Stupanj uklanjanja UST, KPK i BPK₅ iz otpadnih voda pomoću seta aluminijevih elektroda u ovisnosti o vremenu obrade je prikazan na slici 3. Kao i u prethodna dva slučaja najveći udio zagađivala je uklonjen u prvih 10 minuta obrade, pri čemu je uklonjeno 98,62% UST, 80,94% KPK i 74,16% BPK₅. U prvih 10 minuta obrade koncentracija UST je spuštena ispod granične vrijednosti za ispušt u okoliš, a njeno potpuno uklanjanje je postignuto nakon 20-minutne obrade. U slučaju oba organska pokazatelja stupanj uklanjanja se lagano povećavao do maksimalnih 92,1% uklonjenog KPK te 97,92% uklonjenog BPK₅.

Dobiveni rezultati su pokazali da između tri testirana seta elektroda aluminijev set se pokazao najefikasnijim u uklanjanju sva tri promatrana pokazatelja kroz svih šest promatranih vremena. U slučaju organskih pokazatelja slijedi set od nehrđajućeg čelika, dok su se željezove elektrode pokazale najmanje efikasnim. Ovi rezultati su u skladu s prethodnim istraživanjima (Koby et al., 2006.), gdje je također utvrđena značajno viša efikasnost aluminijeve elektrode u uklanjanju KPK i UST iz otpadnih voda od proizvodnje čipsa u odnosu na željezovu elektrodu. Nadalje, u slučaju sve tri elektrode najveći udio zagađenja se ukloni u prvih 15 minuta obrade, dok se s daljnjim povećanjem vremena efikasnost uklanjanja samo neznatno povećava, a istovremeno se značajno povećava volumen otpadnog mulja. Drugim riječima, u vremenu od 0 do 15 minuta ukloni se značajno viši udio onečišćenja po jedinici utrošene energije i vremena u odnosu na sljedećih 15 minuta obrade. Npr., iz 10 dm³ uzete vode, a primjenom aluminijeve elektrode nakon 15 minuta obrade uklonjeno je 19,86 g KPK, dok je u sljedećih 15 minuta uklonjeno svega 0,77 g KPK, a sličan trend je uočen i za ostale parametre i ostale dvije elektrode.

Što se tiče volumena otpadnog mulja nakon 30-minutne obrade 10 dm³ otpadne vode pri jakosti struje od 30 A i naponu od 10 V i 24-satnog taloženja obrada elektrodama od nehrđajućeg čelika je rezultirala sa 90 cm³ otpadnog mulja, dok je u slučaju korištenja željezovih elektroda nastalo 170 cm³, a aluminijevih elektroda 195 cm³ otpadnog mulja.

3.2.2. Utjecaj jakosti struje

Stupanj uklanjanja UST, KPK i BPK₅ iz otpadnih voda pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminija u ovisnosti o jakosti struje je prikazan na slici 4. Nakon 10-minutne obrade pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika primjenom jakosti struje od 50 A uklonjeno je 97,56% UST, 76,7% KPK i 82,53% BPK₅. Porastom jakosti struje na 70 A stupanj uklanjanja ova tri parametra se povećao za 1,3%, 6%, odnosno 6,7%, dok je porastom struje na 100 A stupanj uklanjanja svega neznatno porastao u odnosu na 70 A. Gotovo identičan trend je uočen za ostale dvije elektrode (slika 4), što je moguće objasniti činjenicom da se na višim strujama energija troši na zagrijavanje vode. Sukladno navedenom za daljnje eksperimente odabrana je jakost struje od 70 A.

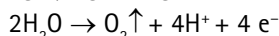
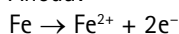
3.2.3. Kombinirana obrada

Obzirom da se ni jednim setom elektroda zasebno pod ispitanim eksperimentalnim uvjetima nisu postigle izlazne vrijednosti organskih pokazatelja pogodne za ispušt u okoliš primjenjen je kombinirani pristup koji je uključivao elektrokemijsku obradu pomoću sva tri seta elektroda uz završno ozoniranje. Rezultati svakog stupnja obrade su prikazani u tablici 1.

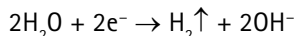
10-minutna obrada otpadne vode pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika je rezultirala 70%-tnim uklanjanjem boje, KPK i BPK₅, dok su ulazne vrijednosti boje snižene za 86,6% a UST čak 93,7%, a uočen je i značajan pad elektrovodljivosti. Uklanjanje onečišćenja se odvija koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza te također indirektnom anodnom oksidacijom koja je uglavnom odgovorna za destrukciju organske tvari.

Sve navedeno odvija se prema sljedećim reakcijama (Oreščanin et al., 2012. a):

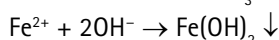
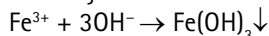
Anoda:



Katoda:

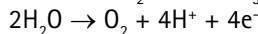
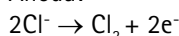


Taloženje:

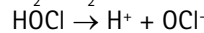
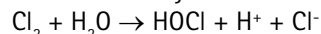


U prisutnosti klorida u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama na anodi i katodi nastaju slobodni klor i hipoklorit koji su vrlo jaki oksidansi i uzrokuju indirektnu oksidaciju organske tvari prema sljedećim reakcijama (Oreščanin et al., 2012. a, b):

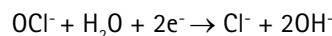
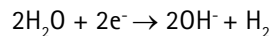
Anoda:



Sumarna reakcija:



Katoda:

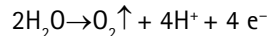
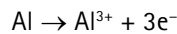


Elektrokoagulacijom pomoću željezovog seta elektroda uz istovremeno ozoniranje uklonjeno je 91,3% boje, 98,2% mutnoće, 99,2% UST, 84,7% KPK i 87,1% BPK₅. Ozoniranje je uvedeno u svrhu oksidacije topljivog Fe²⁺ u stabilno Fe³⁺ te dodatne oksidacije organske tvari.

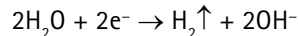
Koagulacija pomoću elektrokemijski generiranih kationa aluminija, kao što je prikazano u dolje navedenim reakcijama uz istovremeno ozoniranje je rezultirala potpunim uklanjanjem boje, mutnoće i UST, a također je postignut visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja (93,9% KPK i 98,9% BPK₅). Nakon ovog stupnja obrade svi mjereni pokazatelji s izuzetkom KPK su zadovoljavali granične vrijednosti za ispušt u okoliš, dok je KPK još uvijek bio 1,1 puta veći (tablica 1).

Elektrokoagulacija pomoću aluminijevog seta elektroda se može prikazati sljedećim setom reakcija:

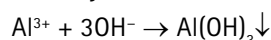
Anoda:



Katoda:



Taloženje:



Dodatno ozoniranje elektrokemijski obrađene vode je rezultiralo smanjenjem vrijednosti KPK sa 137 na 123 mg dm⁻³ čime su zadovoljeni uvjeti za ispušt u okoliš, a došlo je i do neznatnog smanjenja vrijednosti BPK₅, dok su vrijednosti ostalih pokazatelja ostale nepromijenjene u odnosu na prethodni stupanj.

Kombinirana elektrokemijska obrada i ozoniranje su rezultirali s 280 cm³ otpadnog mulja, odnosno 7,4 g suhe tvari, odnosno 0,74 g dm⁻³ pročišćene vode.

Kombinacijom elektrokemijske obrade pomoću tri seta elektroda i ozoniranja postignute su izlazne vrijednosti svih mjerenih pokazatelja prikladne za ispušt obrađenog efluenta u okoliš. Uklonjeno je 100% boje, mutnoće i UST, 94,5% KPK te 98,9% BPK₅. U toku obrade nije došlo do značajnije promjene pH vrijednosti, a za razliku od kemijske koagulacije, kod koje se značajno povećava vodljivost u izlaznom efluentu, u ovom radu elektrovodljivost je čak smanjena i to za 75,5%. U usporedbi s literaturnim podatcima stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja dobiven u ovom radu se nalazi unutar raspona ili je bolji u odnosu na dostupne podatke iz svjetske prakse.

Kombinacijom anaerobne obrade u UASB reaktoru (*eng.* upflow anaerobic sludge blanket) i aerobne biološke obrade na bazi aktivnog mulja je uklonjeno 99% KPK i 99,5% BPK₅ iz otpadnih voda od proizvodnje čipsa (Hadjivassilis et al., 1997.). Haydar et al., 2014. kombinacijom istih metoda su postigli uklanjanje UST između 88 i 99%, BPK₅ između 78 i 99% i KPK između 56 i 94%. Parawira et al., 2006. korištenjem UASB reaktora je postigao uklanjanje KPK >90%, a Ma et al., 2008. oko 85% KPK, dok su Kalyuzhnyi et al., 1998. postigli uklanjanje 63% KPK iz otpadne vode s ulaznom vrijednosti 7 g dm⁻³. Stupanj uklanjanja KPK iz veoma opterećene otpadne vode (20 g dm⁻³ KPK) u UASB reaktoru se kretao između 77 i 93% (Sklyar et al., 2003.). Mshandete et al., 2004. primjenom anaerobne biološke obrade su postigli uklanjanje KPK između 92 i 95%.

Aerobna biološka obrada pomoću *Aspergillus foetidus* i *A. niger* je rezultirala 90%-tnim uklanjanjem KPK nakon 60 sati obrade (Mishra i Lata, 2004.).

Aerobnom biološkom obradom pri optimalnim uvjetima (55°C; 0,6 dm³ zraka/min.) uklonjeno je 98% BPK₅ i 75% UST (Malladi i Ingham, 1993.).

Hung, 1984. kombinacijom biološke obrade na bazi aktivnog mulja kao glavne obrade i adsorpcije na aktivni ugljen kao završne obrade je postigao uklanjanje KPK do 97%.

Kombinacijom mehaničke predobrade, standardne biološke obrade pomoću aktivnog mulja i završne obrade pomoću membranskog bioreaktora uklonjeno je 97,1% KPK i 99,5% BPK₅ (Kupusović et al., 2009.).

Predobradom otpadne vode od proizvodnje čipsa koagulacijom/flokulacijom na pH 7 uklonjeno je 40,6%

KPK (Zhao et al., 2011.), čime je ista bila podložnija biološkoj obradi.

Koagulacijom prethodno anaerobno-aerobno obrađene otpadne vode pomoću Fe(III) iona uklonjeno je 1,4 mg teško razgradljivog KPK po miligramu dodanog željeza (Sklyar et al., 2003.).

Elektrokoagulacijom pomoću aluminijevih elektroda (Kobyas et al., 2006.) u trajanju od 40 minuta je uklonjeno 60% KPK i 98% UST iz otpadne vode od proizvodnje čipsa.

4. ZAKLJUČAK

Između tri testirane elektrode, aluminijeva se pokazala najefikasnijom, a željezova najmanje efikasnom u uklanjanju organskih pokazatelja. Najveći udio onečišćenja se ukloni u prvih 15 minuta obrade, bez obzira na vrstu elektroda, dok se povećanjem struje iznad 70 A ne postiže značajniji porast stupnja uklanjanja. Najbolji rezultati su postignuti kombinacijom sve tri elektrode uz istovremeno ozoniranje. Nakon 10 minuta elektrokoagulacije/elektroksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, 5 minuta elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću željezovih elektroda, 15 minuta elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću aluminijevih elektroda te 15 minuta ozoniranja uklonjeno je 100% boje, mutnoće i UST, 94,5% KPK te 98,9% BPK₅ a svi mjereni pokazatelji su zadovoljavali uvjete za ispušt u okoliš. U toku obrade nije došlo do značajnije varijacije pH vrijednosti, a elektrovodljivost izlaznog efluenta je smanjena za 75,5%. Po litri pročišćene vode nastaje 0,74 g krutog otpada. ■

LITERATURA

- Hadjivassilis I.; Gajdos S.; Vanco D.; Nicolaou, M. (1997.): Treatment of wastewater from the potato chips and snacks manufacturing industry. *Water science and technology*, 36, 329–335.
- Hung, Y-T. (1984.): Treatment of potato processing wastewaters by activated carbon adsorption process. *American potato journal*, 61(1), 9–22.
- Haydar S.; Hussain G.; Nadeem O.; Haider H.; Bari A.J.; Hayee, A. (2014.): Performance Evaluation of Anaerobic-Aerobic Treatment for the Wastewater of Potato Processing Industry: A Case Study of a Local Chips Factory. *Pakistan journal of engineering and applied sciences*, 14, 27–37.
- Kalyuzhnyi S.; Estrada de los Santos L.; Martinez, J.R. (1998.): Anaerobic treatment of raw and preclarified potato-maize wastewaters in a UASB reactor. *Bioresource technology*, 66 195–199.
- Kobyas M.; Hiz H.; Senturk E.; Aydinler C.; Demirbas, E. (2006.): Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190(1–3), 201–211.
- Kupusović T.; Milanolo S.; Selmanagić, D. (2009.): Two-Stage Aerobic Treatment of Wastewater: a Case Study from Potato Chips Industry. *Polish journal of environmental study*, 18(6), 1045–1050.
- Ma J.; Van Wambeke M.; Carballa M.; Verstraete, W. (2008.) Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. *Biotechnology letters*, 30(5), 861–867.
- Malladi B.; Ingham, S.C. (1993.): Thermophilic aerobic treatment of potato-processing wastewater. *World journal of microbiology and biotechnology*, 9(1), 45–49.

- Mshandete A.; Murto M.; Kivaisi A.K.; Rubindamayugi M.S.T. Mattiasson, B. (2004.): Influence of Recirculation Flow Rate On The Performance of Anaerobic Packed-bed Bioreactors Treating Potato-Waste Leachate. *Environmental technology*, 25(8), 929-936.
- Mishra B.K.; Lata, A.A. (2004.): Optimization of a biological process for treating potato chips industry wastewater using a mixed culture of *Aspergillus foetidus* and *Aspergillus niger*. *Bioresource technology*, 94(1), 9-12.
- Narodne Novine: Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13 i 43/14).
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ, K. (2012. a.): Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 47(3), 462-469.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ K.; Mikulić N. (2012. b.): A combined CaO/electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 47, 1749-1758.
- Parawira W.; Murto M.; Zvauya R.; Mattiasson, B. (2006.): Comparative performance of a UASB reactor and an anaerobic packed-bed reactor when treating potato waste leachate. *Renewable energy*, 31(6), 893-903.
- Sklyar V.; Epov A.; Gladchenko M.; Danilovich D.; Kalyuzhnyi, S. (2003.): Combined biologic (anaerobic-aerobic) and chemical treatment of starch industry wastewater. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109(1-3), 253-262
- Zhao X.; Zhao Y.L.; Chen Z.L.; Luo H.M.; Feng H.X.; Jiang, F. (2011.): Study on Potato Starch Wastewater Pretreatment Using Flocculation. *Applied mechanics and materials*, 71-78, 2644-2648.

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF WASTEWATER FROM POTATO CHIPS PRODUCTION

Abstract. The paper presents a new approach which combines electrochemical methods and ozonation to wastewater treatment from potato processing in potato chips production. This wastewater is characterized by high values of total suspended solids (1517 mg dm^{-3}), chemical oxygen demand (2240 mg dm^{-3}) and biochemical oxygen demand (1780 mg dm^{-3}) that exceed the limit values for discharges into the environment by 43.18 and 71 times, respectively. For the purpose of optimisation of this process, the paper investigated the impact of different electrode types (stainless steel, iron, aluminium), contact time (5-30 minutes) and amperage (30-100 A) on the degree of removal of these three parameters. Although the aluminium electrode set proved the most effective for the removal of these indicators, significantly better results were obtained by a combination of all three electrode types with simultaneous ozonation. After 10 minutes of electrocoagulation / electrooxidation with stainless steel electrodes, 5 minutes of electrocoagulation / ozonation with iron electrodes, 15 minutes of electrocoagulation / ozonation with aluminium electrodes and 15 minutes of ozonation, 100% colour, turbidity and TSS, 94.5% COD and 98.9% BOD⁵ were removed, and all measured indicators met the requirements for discharges into the environment.

Key words: aluminium electrodes, stainless steel electrodes, electrocoagulation, wastewater, ozonation, potato chips production, iron electrodes

ELEKTROKEMIJSKA BEHANDLUNG VON ABWÄSSERN AUS DER CHIPHERSTELLUNG

Zusammenfassung. Im Artikel wird ein neuer Ansatz zur Behandlung vom im Verfahren der Bearbeitung von Kartoffel zu Chips entstandenen Abwasser dargestellt, der elektrochemische Methoden und Ozonierung kombiniert. Dieses Abwasser zeichnet sich durch hohe Werte der absetzbaren Stoffe (1517 mg dm^{-3}), des chemischen Sauerstoffbedarfs (2240 mg dm^{-3}) und des biochemischen Sauerstoffbedarfs (1780 mg dm^{-3}) aus, die die Grenzwerte für Auslass in die Umwelt 43, 18 bzw. 71 mal überschreiten. Um das Verfahren zu optimieren, wurde die Wirkung der Elektrodenart (Elektroden aus rostfreiem Stahl, Eisen, Aluminium), Kontaktzeit (5-30 Minuten) und Stromstärke (30-100 A) auf den Grad der Beseitigung der genannten drei Parameter untersucht. Obwohl sich das Aluminiumelektrodenstet als der wirkungsvollste Elektrodenstet zur Beseitigung von den genannten Parametern zeigte, konnten viel bessere Ergebnisse mit der Kombination von allen drei Arten von Elektroden und gleichzeitiger Ozonierung erzielt werden. Nach der Elektrokoagulation/Elektrooxidation mit Elektroden aus rostfreiem Stahl in Dauer von 10 Minuten, nach der Elektrokoagulation/Ozonierung mit Eisenelektroden in Dauer von 5 Minuten, nach der Elektrokoagulation/Ozonierung mit Aluminiumelektroden in Dauer von 15 Minuten und nach der Ozonierung in Dauer von 15 Minuten wurde 100 % Farbe, Trübe und absetzbarer Stoffe, 94,5% des chemischen Sauerstoffbedarfs und 98,9% des biochemischen Sauerstoffbedarfs beseitigt, und alle gemessenen Parameter befriedigten die Bedingungen für Auslass in die Umwelt.

Schlüsselwörter: Aluminiumelektroden, Elektroden aus rostfreiem Stahl, Eisenelektroden, Elektrokoagulation, Abwasser, Ozonierung, Chipsherstellung