



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA
GRAFIČKO INŽENJERSTVO I DIZAJN



mr Savka Adamović

Elektrokoagulacioni i adsorpcioni tretmani efluenata u grafičkim procesima ofset štampe

DOKTORSKA DISERTACIJA

Novi Sad, 2016. godina

Doktorska disertacija je rezultat istraživanja sprovedenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

*Izuzetnu zahvalnost dugujem mentoru **dr Miljani Prici**, vanrednom profesoru, koja je nesebičnim zalaganjem omogućila realizaciju doktorske disertacije, rukovodila njenom izradom i pružala dragocenu pomoć.*

*Posebnu zahvalnost dugujem **dr Dragoljubu Novakoviću**, redovnom profesoru, na podršci i usmeravanju mog naučnog rada i karijere.*

*Najtoplije reči zahvalnosti upućujem **dr Boži Dalmaciji**, redovnom profesoru, koji je omogućio praktičnu realizaciju doktorske disertacije.*

*Srdačno se zahvaljujem **dr Jeleni Tričković**, vanrednom profesoru, na interesovanju i korisnim savetima u toku pisanja rada.*

Zahvaljujem se kolegama hemičarima i grafičarima na pomoći i podršci tokom izrade doktorske disertacije.

*Posebnu zahvalnost dugujem majci **Milki**, bratu **Stevanu**, **Radi**, **Dušanu** i **Milici**, suprugu **Draganu** i sinu **Ognjenu**, koji su bili moja snaga i motiv da istrajem.*

Novi Sad, mart 2016.

Savka Adamović r. Majkić

Ognjenu



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска публикација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	Мр Савка Адамовић
Ментор, МН:	Ванредни професор др Миљана Прица
Наслов рада, НР:	Електрокоагулациони и адсорпциони третмани ефлуената у графичким процесима офсет штампе
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски
Земља публиковања, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводина
Година, ГО:	2016
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 6
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страница/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	10/237/350/73/39/0/8
Научна област, НО:	Графичко инжењерство и дизајн
Научна дисциплина, НД:	Графичко инжењерство и дизајн
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Отпадни развијач, отпадно средство за влажење, офсет штампа, ефлуент, електрокоагулација/флотација, адсорпција, солидификација/стабилизација, третман
УДК	
Чува се, ЧУ:	У библиотеци Факултета техничких наука у Новом Саду
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	Предмет докторске дисертације је уклањање неорганских и органских полутаната из ефлуената офсет технике штампе (отпадног развијача и отпадног средства за влажење) у циљу минимизирања њиховог штетног утицаја на животну средину. Уклањање полутаната спроведено је применом електрокоагулационо/флотационог (ЕКФ) третмана, адсорпционог (АД) третмана и комбинацијом наведених третмана. Изводљивост и ефикасност третмана анализирана је испитивањем утицаја карактеристичних оперативних променљивих у оквиру процеса на смањивање количине полутаната. Механизми ЕКФ и АД третмана дефинисани су на основу теоријских математичко кинетичких модела. За решавање проблема одлагања муља насталог након ЕКФ третмана примењен је солидификационо/стабилизациони третман са одговарајућим имобилизационим агенсима. Развијен је ефикасан модел комбинације третмана ефлуената графичких процеса офсет штампе којим је омогућена конверзија ефлуената у производе компатибилне са принципима и нормативима животне средине.
Датум прихватања теме, ДП:	25.09.2012.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: Др Драгољуб Новаковић, редовни професор
	Члан: Др Божо Далмација, редовни професор
	Члан: Др Јелена Тричковић, ванредни професор
	Члан: Др Младен Станчић, доцент
	Члан, ментор: Др Миљана Прица, ванредни професор
	Потпис ментора



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monographic Publication
Type of record, TR :	Textual Printed Material
Contents code, CC :	Ph.D. Thesis
Author, AU :	Savka Adamović, M.Sci.
Mentor, MN :	Associate Professor Ph.D. Miljana Prica
Title, TI :	Electrocoagulation and Adsorption Treatments of Effluents in Offset Printing Graphic Processes
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	Autonomous Province of Vojvodina
Publication year, PY :	2016
Publisher, PB :	Author's reprint
Publication place, PP :	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	10/237/350/73/39/0/8
Scientific field, SF :	Graphic Engineering and Design
Scientific discipline, SD :	Graphic Engineering and Design
Subject/Key words, S/KW :	Waste Developer, Waste Fountain Solution, Offset Printing, Effluent, Electrocoagulation/Flotation, Adsorption, Solidification/Stabilisation, Treatment
UC	
Holding data, HD :	The Library of the Faculty of Technical Sciences, Novi Sad
Note, N :	
Abstract, AB :	The topic of this doctoral dissertation is the removal of inorganic and organic pollutants from the offset printing effluents (waste developer and waste fountain solution) in order to minimize their damaging influence onto the environment. The removal of the pollutants has been performed by electrocoagulation/flotation (ECF) treatment, adsorption (AD) treatment and the combination of the two said treatments. Feasibility and efficacy of the treatments has been analyzed by investigating the effect of characteristic operational variables within the process on the decrease in the quantity of pollutants. The mechanisms of ECF and AD treatments have been defined on the basis of theoretical mathematical-kinetic models. For the solution of the problem of sludge disposal, originating from the ECF treatment, a solidification/stabilization treatment with immobilization agents has been applied. An efficient model that combines the offset printing effluent treatments has been developed, the one which enables the conversion of effluents into products compatible with environmental principles and norms.
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	25.09.2012.
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	
President:	Dragoljub Novaković, Ph.D., Full Professor
Member:	Božo Dalmacija, Ph.D., Full Professor
Member:	Jelena Tričković, Associate Professor
Member:	Mladen Stančić, Ph.D., Assistant Professor
Member, Mentor:	Miljana Prica, Associate Professor
	Mentor's sign



IZJAVA

Ja, mr Savka Adamović izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da doktorska disertacija predstavlja isključivo rezultate mog rada u saradnji sa mentorom, da se temelji na mojim naučno-stručnim saznanjima i istraživanjima i da se oslanja na popisanu i navedenu literaturu.

Izjavljujem da nijedan deo doktorske disertacije nije napisan na nedozvoljen i neetičan način, preuzimanjem ili prepisivanjem iz bilo kojeg ne citiranog rada, tuđih dela ili rezultata, koji bi bio u suprotnosti sa akademskom moralnošću.

Izjavljujem da su štampana i elektronska verzija doktorske disertacije istovetne.

Izjavljujem da sam saglasna da se doktorska disertacija može staviti na trajan uvid u elektronskom obliku.

Autorska prava svih rezultata i elemenata koji su dobijeni u doktorskoj disertaciji pripadaju Departmanu za grafičko inženjerstvo i dizajn, odnosno Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu kao pravnom licu.

Potpis kandidata

LISTA SKRAĆENICA

AAS	Atomska adsorpciona spektrofotometrija
AD	Adsorpcija
ANOVA	Analize varijanse
BAT	Najbolje dostupna tehnika
BPK ₅	Biološka potrošnja kiseonika
BP-S	Bipolarni serijski mod
CCVD	Katalitička hemijska depozicija gasa
CMYK	Cijan, magenta, žuta i crna grafičke boje
CNT	Ugljenične nanocevi
DIN 38414-4	Standardni nemački test izluživanja
DOM	Rastvorene organske materije
EC	Elektrokoagulacija
EF	Elektroflotacija
EKF	Elektrokoagulaciono/flotacioni tretman
GAU	Granulisani aktivni ugalj
GC/MS	Gasno-hromatografsko/masena spektrometrija
HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
IPA	Izopropil alkohol
MP-P	Monopolarni paralelni mod
MP-S	Monopolarni serijski mod
MSDS	Bezbedonosni list
MWCNT	Višeslojne ugljenične nanocevi
NM	Nanomaterijali
OMWCNT	Oksidacijom modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi
OR	Otpadni razvijač
OSV	Otpadno sredstvo za vlaženje
PAH	Policiklični aromatični ugljovodonici
PAU	Praškasti aktivni ugalj
RSM	Metoda odziva površine
S/S	Solidifikacija/stabilitacija
SWCNT	Jednoslojne ugljenične nanocevi
TCLP	Procedura izluživanja toksičnih supstanci
TOC	Ukupan organski ugljenik
T/T	Tečno/tečna
USEPA	Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država
VOC	Lako isparljiva organska jedinjenja

LISTA SIMBOLA

i	(mA cm ⁻²)	Gustina struje
r	(cm)	Međuelektrodno rastojanje
t	(min)	Operativno EKF vreme
Fe		Gvožđe
Al		Aluminijum

REZIME

Tokom procesa razvijanja ofset ploče, razvijач se kontaminira supstancama prisutnim na površini ploče kao što su metali, organska polimerna veziva i fotoosetljiva jedinjenja. Takođe, nakon procesa štampe, sredstvo za vlaženje usled kontakta sa drugim materijalima u procesu štampe (ploče, grafičke boje, papir, itd.) menja svoj hemijski sastav i kontaminira se metalima, prašinom koju čine punioci i vlakna papira kao i organskim supstancama iz grafičkih boja i sa površine oslojene ofset ploče. Da bi se izbeglo ili smanjilo zagađenje životne sredine, u skladu sa aktuelnim ekološkim standardima, efluenti ofset štampe se moraju adekvatno tretirati pre ispuštanja u kanalizacioni sistem ili u prirodni recepijent.

Predmet doktorske disertacije je procena efikasnosti elektrokoagulaciono/flotacionog, adsorpcionog tretmana i njihove kombinacije za uklanjanje metala, mutnoće i organskih supstanci iz efluenata ofset štampe, kao i primena solidifikaciono/stabilizacionog tretmana za tretman mulja koji nastaje primenom elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana.

Efekat elektrokoagulaciono/flotacionih operativnih varijabli, kao što su materijal i kombinacije elektroda, gustina struje, međuelektrodno rastojanje i operativno vreme, na uklanjanje polutanata, ispitivan je u cilju procene efikasnosti samog tretmana. Efikasnost uklanjanja polutanata značajno se povećava sa povećanjem gustine struje i operativnog vremena. Rezultati pokazuju da i međuelektrodno rastojanje, kombinacije i materijal elektroda određuju efikasnost uklanjanja polutanata iz efluenata ofset štampe. Takođe, i priroda polutanata definiše konfiguraciju operativnih varijabli kojom se postiže najbolja efikasnost tretmana.

Metoda odziva površine je primenjena za procenu međusobnog odnosa glavnih operativnih varijabli elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana i da bi se definisala ravnotežna efikasnost uklanjanja ispitivanih polutanata iz otpadnog razvijачa i otpadnog sredstva za vlaženje. Optimizovani parametri za uklanjanje polutanata iz tretiranog otpadnog razvijачa su: Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda sa međuelektrodnim rastojanjem od 1,0 cm, operativno vreme od 5 minuta i gustina struje od 8 mA cm⁻², pri kojima se postižu visoke efikasnosti uklanjanja bakra od 91% i mutnoće od 94%. U slučaju tretmana otpadnog sredstva za vlaženje, optimizovani parametri pri kojima se postižu visoke efikasnosti uklanjanja bakra oko 95%, nikla oko 93% i cinka oko 65% su: Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda sa međuelektrodnim rastojanjem od 1,5 cm, operativno vreme od 60 minuta i gustina struje od 8 mA cm⁻².

Kinetička studija elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana efluenata ofset štampe sprovedena je da bi se definisala brzina istovremenog uklanjanja više parametara (metala, organskih supstanci i mutnoće), proučila korelacija između konstante brzine reakcije i operativnih promenljivih (kombinacije elektroda, međuelektrodno rastojanja i gustine struje) i utvrdio redosled uklanjanja polutanata.

Doktorska disertacija potvrđuje praktičnu izvodljivost elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana za prečišćavanje industrijskih efluenata ofset štampe pod unapred definisanim optimalnim uslovima. Rezultati su ukazali da je elektrokoagulaciono/flotacioni tretman vrlo efikasan u uklanjanju teških metala i mutnoće iz efluenata ofset štampe. Međutim, postignuta je niska efikasnost uklanjanja organskih supstanci od oko 21% za otpadni razvijlač i oko 44% za otpadno sredstvo za vlaženje.

Za smanjenje visokog organskog opterećenja elektrokoagulaciono/flotaciono tretiranih efluenata ofset štampe primenjen je tretman adsorpcije. Efikasnost i kinetička studija tretmana praćene su na osnovu smanjenja koncentracije TOC-a sa odgovarajućom dozom adsorbenta (aktivnog uglja i nanomaterijala). Mehanizam adsorpcije na aktivnom uglju i nanomaterijalu definisan je primenom matematićko kinetićkih modela adsorpcije.

Kako tokom elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana efluenata ofset štampe kao nusproizvod nastaje mulj sa uklonjenim metalima, potrebno je rešiti i problem nastalog mulja odabirom odgovarajućeg tretmana. Za rešavanje problema odlaganja mulja nastalog nakon elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana otpadnog razvijlača primenjen je solidifikaciono/stabilizacioni tretman sa odgovarajućim imobilizacionim agensima (Portland cement, kreć, bentonit i lokalna glina). Efikasnost tretmana stabilizacije/solidifikacije mulja otpadnog razvijlača definisana je primenom testova izluživanja sa jednom ekstrakcijom kako bi se osiguralo slaganje rezultata sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika. Na osnovu dobijenih rezultata, zakljućeno je da je mulj otpadnog razvijlača tretiran sa navedenim imobilizacionim agensima uspešno solidifikovan i stabilizovan materijal.

Razvijen je efikasan model kombinacije elektrokoagulaciono/flotacionog i adsorpcionog tretmana kojim je moguća konverzija efluenata iz grafićkih procesa ofset štampe u proizvode sa minimiziranim štetnim uticajem po životnu sredinu. Kombinovanim tretmanom efluenata ofset štampe postiže se smanjenje ukupnog organskog opterećenja veće od 95%, ćime kvalitet tretiranih efluenata zadovoljava uslove ispuštanja u javni kanalizacioni sistem.

Ključne reći: Otpadni razvijlač, otpadno sredstvo za vlaženje, ofset štampa, efluent, elektrokoagulacija/flotacija, adsorpcija, solidifikacija/stabilizacija, tretman

ABSTRACT

In the printing plate developing process, the offset printing developer undergoes changes, as well as enrichment by various chemicals, i.e. metals, organic binders and photosensitive compounds, which are present on the plate. Also, after the printing process, the fountain solution changes its chemical composition due to direct contact with different printing materials (plates, inks, paper, etc.) and becomes enriched by metals, dusts consisting of paper fibers and fillers, and organic compounds from printing inks and surface coated offset plates. In order to avoid or at least minimize the pollution of environment, in accordance with current ecology standards, the offset printing effluents must be adequately treated before they are flushed into the sewage system or a natural recipient.

The topic of this doctoral dissertation is the evaluation of the electrocoagulation/flotation treatment, adsorption treatment as well as the combination of the two in the removal of metals, turbidity and organic compounds from the offset printing effluents, as well as the application of the solidification/stabilization treatment on sludge that occurs after the application of the electrocoagulation/flotation treatment.

The effect of electrocoagulation/flotation operational variables, such as electrode materials and combination, current density, interelectrode distance, and operating time, on the removal of investigated pollutants, was studied. The removal efficiency increases significantly with the increase in operating time and especially with the increase in current density. The results obtained show that the interelectrode distance, the combination of electrodes and their materials determine the removal efficiency of pollutants from offset printing effluents. Also, the results show that the nature of pollutants defines the configuration of operational variables which achieve the best electrocoagulation/flotation removal efficiency.

The response surface method was applied to evaluate the effect of main operational variables on and to get a balanced removal efficiency of the investigated waste developer and waste fountain solution pollutants by electrocoagulation/flotation treatment. The optimized parameters for the electrocoagulation/flotation removal treatment of the investigated waste developer were identified as: Al(-)/Fe(+) electrode combination with interelectrode distance of 1.0 cm, operating time of 5 minutes and current density of 8 mA cm^{-2} , all of which enable a high removal efficiency of copper (91%) and turbidity (94%). In the case of the waste fountain solution, the optimized parameters for the electrocoagulation/flotation treatment of metal removal were identified as: Fe(-)/Al(+) electrode combination with interelectrode distance of 1.5 cm, operating time of 60 min and current density of 8 mA cm^{-2} , which enable a high removal efficiency of copper (95%), nickel (93%) and zinc (around 65%).

A kinetic study of the electrocoagulation/flotation removal treatment of the offset printing effluents has been performed in order to define the speed of simultaneous removal of multiple parameters (metal, organic substances and turbidity), study the correlation between the constant reaction speed and operational variables (electrode

combination, interelectrode distance and current density) and determine the order of pollutant removal.

This study confirms the practical feasibility of the electrocoagulation/flotation treatment in the purification of real printing industrial effluents under pre-determined optimum conditions. Overall, the electrocoagulation/flotation treatment was proven as very efficient in the removal of heavy metals and turbidity from the offset printing effluents under optimum conditions. However, a low efficiency of organic substance removal of 21% for waste developer and around 44% for waste fountain solution has also been achieved.

For decreasing the high organic load of the offset printing effluents treated by the electrocoagulation/flotation treatment, we applied adsorption, the efficiency and the kinetic study of which have been estimated on the basis of the TOC concentration decrease with the dose of adsorbents (active carbon and nanomaterial). The adsorption mechanism of active carbon and nanomaterial has been defined by applying the mathematical kinetic adsorption models.

As the electrocoagulation/flotation treatment of offset printing effluents creates sludge containing removed metals as a byproduct, it is vital that the problem of sludge be solved. As a solution of the sludge disposal problem created after the electrocoagulation/flotation treatment of the offset printing developer, a solidification/stabilization treatment with immobilization agents (Portland cement, lime, bentonite and local clay) was applied. The efficiency of the solidification/stabilization treatment of the waste developer sludge has been defined by the application of single-extraction leaching tests to ensure that the results obtained are in accordance with the maximum permissible concentrations according to current regulations. Based on the results obtained, it was concluded that the sludge treated with aforementioned immobilization agents represents a successfully solidified and stabilized material.

An efficient model that combines the electrocoagulation/flotation and adsorption treatments has been developed, the one which enables the conversion of effluents from the offset printing process into the products compatible with environmental principles and norms. This combined treatment of offset printing effluents accomplishes a decrease in the overall organic load with efficiency that is higher than 95%, which makes the quality of the treated effluents fulfill the conditions of disposal into the public sewage system.

Keywords: Waste Developer, Waste Fountain Solution, Offset Printing, Effluent, Electrocoagulation/Flotation, Adsorption, Solidification/Stabilization, Treatment

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. STANJE U OBLASTIMA ISTRAŽIVANJA	3
2.1. Ofset tehnika štampe	3
2.1.1. Ofset razvijlač	7
2.1.2. Sredstvo za vlaženje	9
2.2. Tretmani industrijskih otpadnih voda	11
2.2.1. Elektrokoagulaciono/flotacioni tretman	13
2.2.1.1. Faktori koji utiču na efikasnost EKF tretmana	19
2.2.2. Adsorpcija	24
2.2.2.1. Kinetički modeli adsorpcije	28
2.2.2.2. Adsorbenti	33
2.2.3. Kombinacija elektrokoagulaciono/flotacionog i adsorpcionog tretmana	52
2.2.4. Solidifikacija/stabilizacija otpada	54
3. PREDMET I PROBLEM ISTRAŽIVANJA	59
4. CILJ ISTRAŽIVANJA I NAUČNE HIPOTEZE	60
5. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	61
5.1. Plan istraživanja	61
5.2. Materijali	63
5.2.1. Karakteristike materijala i mašina ofset štampe	63
5.2.1.1. Ofset razvijlač	63
5.2.1.2. Sredstvo za vlaženje	65
5.2.1.3. Metali u procesnim CMYK bojama za tabačnu ofset štampu	66
5.3. Elektrokoagulaciono/flotacioni tretman efluenata ofset štampe	67
5.3.1. Aparatura EKF tretmana	67
5.3.2. Procedura EKF tretmana efluenata ofset štampe	68
5.3.3. Određivanje efikasnosti EKF uklanjanja polutanata iz efluenata ofset štampe	68
5.3.4. Optimizacija EKF tretmana primenom metode odziva površine	69
5.3.5. Kinetička studija EKF tretmana efluenata ofset štampe	70

5.4. Adsorpcioni tretman efluenata ofset štampe	71
5.4.1. GC/MS profil organskih supstanci EKF tretiranih efluenata ofset štampe	71
5.4.2. Karakterizacija adsorbenata	73
5.4.2.1. Aktivni ugalj	73
5.4.2.2. Višeslojne ugljenične nanocevi	73
5.4.2.3. Analitičke metode karakterizacije adsorbenata	73
5.4.3. Adsorpcija organskih supstanci na aktivnom uglju i višeslojnim ugljeničnim nanocevima	74
5.4.3.1. Procedura adsorpcije na aktivnom uglju i višeslojnim ugljeničnim nanocevima	74
5.4.3.2. Određivanje efikasnosti adsorpcije	75
5.4.3.3. Kinetička studija adsorpcije organskih supstanci na aktivnom uglju i višeslojnim ugljeničnim nanocevima	75
5.5. Solidifikacija/stabilizacija EKF mulja otpadnog razvijača	76
5.5.1. Karakterizacija EKF mulja otpadnog razvijača	76
5.5.2. Karakterizacija imobilizacionih agenasa	76
5.5.3. S/S smeše i testovi izluživanja	77
5.5.3.1. Priprema S/S smeša	77
5.5.3.2. TCLP test izluživanja	77
5.5.3.3. Standardni nemački test izluživanja	78
5.6. Analitičke metode i procedure ispitivanja	78
6. REZULTATI I DISKUSIJA	80
6.1. Tretmani otpadnog razvijača	80
6.1.1. EKF tretman otpadnog razvijača	80
6.1.1.1. Uklanjanje mutnoće iz otpadnog razvijača EKF tretmanom	80
6.1.1.2. Uklanjanje bakra iz otpadnog razvijača EKF tretmanom ...	83
6.1.1.3. Uklanjanje organskih supstanci iz otpadnog razvijača EKF tretmanom	86
6.1.1.4. Analiza uticaja operativnih promenljivih EKF tretmana na efikasnost uklanjanja parametara iz otpadnog razvijača	90
6.1.1.5. Optimizacija EKF tretmana otpadnog razvijača metodom odziva površine	93
6.1.1.6. Kinetička studija EKF tretmana otpadnog razvijača	103
6.1.2. Adsorpcioni tretman otpadnog razvijača	106
6.1.2.1. Karakterizacija EKF tretiranog otpadnog razvijača na sadržaj organskih supstanci	106

6.1.2.2. Adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog razvijaača	106
6.1.3. Kombinacija EKF i adsorpcionog tretmana otpadnog razvijaača	116
6.1.4. Solidifikacija/stabilizacija EKF mulja otpadnog razvijaača	117
6.2. Tretmani otpadnog sredstva za vlaženje	120
6.2.1. Poreklo metala u otpadnom sredstvu za vlaženje	120
6.2.2. EKF tretman otpadnog sredstva za vlaženje	121
6.2.2.1. Uklanjanje mutnoće iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom	121
6.2.2.2. Uklanjanje bakra iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom	124
6.2.2.3. Uklanjanje nikla iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom	127
6.2.2.4. Uklanjanje cinka iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom	131
6.2.2.5. Uklanjanje organskih supstanci iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom	134
6.2.2.6. Analiza uticaja operativnih promenljivih EKF tretmana na efikasnost uklanjanja parametara iz otpadnog sredstva za vlaženje	138
6.2.2.7. Optimizacija EKF tretmana otpadnog sredstva za vlaženje metodom odziva površine	145
6.2.2.8. Kinetička studija EKF tretmana otpadnog sredstva za vlaženje	153
6.2.3. Adsorpcioni tretman otpadnog sredstva za vlaženje	156
6.2.3.1. Karakterizacija EKF tretiranog otpadnog sredstva za vlaženje na sadržaj organskih supstanci	156
6.2.3.2. Adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog sredstva za vlaženje	156
6.2.4. Kombinacija EKF i adsorpcionog tretmana otpadnog sredstva za vlaženje	166
6.3. Naučni doprinos istraživanja i primena u praksi	167
7. ZAKLJUČCI	169
8. LITERATURA	173
9. PRILOZI	195
9.1. PRILOG I – Spisak slika	195
9.2. PRILOG II – Spisak tabela	198
9.3. PRILOG III – EKF tretman otpadnog razvijaača	200
9.4. PRILOG IV – EKF tretman otpadnog sredstva za vlaženje	206

9.5. PRILOG V – Kinetika EKF tretmana otpadnog razvijača	216
9.6. PRILOG VI – Kinetika EKF tretmana otpadnog sredstva za vlaženje	219
9.7. PRILOG VII – GC/MS kvalitativan profil organskih supstanci u EKF tretiranom otpadnom razvijaču	224
9.8. PRILOG VIII – GC/MS kvalitativan profil organskih supstanci u EKF tretiranom otpadnom sredstvu za vlaženje	226
10. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM	228

1. UVOD

Industrijski razvoj je od izuzetnog značaja za čovečanstvo, ali zagađenje životne sredine usled industrijske ekspanzije nikada nije poželjno. Usled ubrzanog tehnološkog razvoja grafičke proizvodnje životna sredina se suočava i sa značajnom količinom potencijalno kontaminiranih i otpadnih grafičkih proizvoda. Usled kompleksnosti tehnološkog grafičkog procesa, prevenciju kao prvo pravilo hijerarhije nije uvek moguće ispoštovati, zbog toga je neophodno izvršiti adekvatnu reciklažu i odlaganje otpadnih produkata grafičke proizvodnje. Zbog nedostatka adekvatnog tretmana efluenti ofseta, kao najzastupljenije tehnike štampe u Srbiji, kontaminirani neorganskim i organskim polutantima se vrlo često direktno ispuštaju u kanalizaciju.

Visoka neorganska i organska opterećenja efluenata ofset štampe ukazuju na potencijalno negativan uticaj ofset štampe na životnu i radnu sredinu i neophodnost adekvatnog tretiranja efluenata. Metode tretmana industrijskih otpadnih voda zahtevaju značajna finansijska sredstva usled čega je njihova primena ograničena, pre svega u uslovima izostanka striktnih mera i propisa vezanih za zaštitu životne sredine. Takođe, kompleksnost sastava industrijskih efluenata zahteva primenu kombinacije više postupaka čija priroda može da bude fizička, hemijska i biološka. Izbor adekvatnog postupka za prečišćavanje efluenata zavisi od niza činilaca: porekla, kapaciteta, karakteristika efluenata, zahtevima procesa koji se zasnivaju na ustanovljenim zakonskim propisima i standardima, podudarnosti različitih operacija i procesa, stabilnosti, pouzdanosti i prilagodljivosti izabranih postupaka, ali i ekonomskim uslovima. Vodeći računa o navedenim činiocima u doktorskoj disertaciji su za tretman efluenata ofset štampe odabrane elektrokoagulaciono/flotacioni, adsorpcioni, kao i kombinacija pomenutih tretmana.

Elektrokoagulaciono/flotacioni tretman, kao metoda sa odličnim ekonomskim i ekološkim potencijalom, u poslednjoj deceniji se intenzivno upotrebljava za tretman velikog broja različitih vrsta otpadnih voda kompleksnog sastava, a posebno industrijskih otpadnih voda. Zbog svoje svestranosti, bezbednosti, selektivnosti, podložnosti automatizaciji, ekološke kompatibilnosti i činjenice da do sada nisu upotrebljene za tretman efluenata ofset štampe, elektrokoagulaciono/flotacioni tretmani su upotrebljeni za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz otpadnog razvijaača i otpadnog sredstva za vlaženje. Procenjena je efikasnost elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana, sprovedena optimizacija tretmana i proučen je mehanizam primenom teorijskih matematičko kinetičkih modela.

Adsorpcioni tretmani pokazuju brojne prednosti u odnosu na druge tehnike prečišćavanja otpadnih voda, jer ih odlikuju: niski početni troškovi, jednostavan dizajn eksperimenta, kompatibilnost sa životnom sredinom, netoksičnost i hemijska stabilnost, visoki afinitet prema različitim rastvorenim supstancama neorganskog i organskog porekla, visoka efikasnost uklanjanja adsorbata koji su prisutni u niskim koncentracijama, laka regeneracija i ponovna upotreba. Zbog navedenih prednosti adsorpcije i velikog organskog opterećenja efluenata ofset štampe nakon elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana, po prvi put je, u okviru eksperimentalnog dela doktorske disertacije, primenjena adsorpcija za smanjenje organskog opterećenja otpadnog razvijaača i otpadnog sredstva za vlaženje. Procenjena je efikasnost adsorpcionih tretmana i definisan mehanizam primenom teorijskih matematičko kinetičkih modela.

Kombinacija elektrohemijskog i adsorpcionog tretmana predstavlja efikasan model za transformaciju visoko kontaminiranih efluenata ofset štampe u proizvode manje štetne po radnu i životnu sredinu, koji istovremeno zadovoljavaju uslove ispuštanja u kanalizacioni sistem. Pregled literature ukazuje na činjenicu da je mali broj radova koji opisuju tretmane model sistema ili realnih otpadnih voda kombinacijom navedenih procesa.

Tokom izrade disertacije se navodi da je prednost elektrokoagulaciono/flotacionog tretmana stvaranje relativno male količine mulja tokom tretmana, čime se smanjuju troškovi odlaganja otpada. Sa druge strane, s obzirom na značajnu produktivnosti same ofset štampe i velike količine efluenata, potrebno je rešiti i problem tretmana nastalog mulja. Tehnika solidifikacije i stabilizacije se upotrebljava decenijama kao tretman pre finalnog odlaganja industrijskog i opasnog otpada, koji je pretežno neorganskog karaktera i sadrži metale. Na ovaj način toksični konstituenti iz otpada su hemijski i fizički fiksirani, njihova mobilnost je značajno smanjena, njihov uticaj na životnu sredinu sveden na minimum, a postignuta je i usklađenost sa postojećim zakonskim standardima. Dobijen stabilizovan otpad koji je usklađen sa zakonskim normativima, može biti prihvatljiv za odlaganje.

Osnovni cilj istraživanja sprovedenih u okviru doktorske disertacije je razvoj efikasnog modela tretmana efluenata ofset štampe, radi dobijanja proizvoda sa minimiziranim štetnim efektom na životnu i radnu sredinu, primenom elektrokoagulaciono/flotacionog, adsorpcionih i solidifikacionih/stabilizacionih tretmana. Pored toga, cilj je i određivanje korelacije između parametara EKF tretmana i konstante brzine tretmana kao i mehanizma adsorpcije organskih polutanata na aktivnom uglju i nanomaterijalu na osnovu teorijskih matematičko kinetičkih modela adsorpcije. Takođe, rezultati laboratorijskih istraživanja efikasnosti tretmana efluenata su polazni i značajni podaci za potencijalni razvoj industrijskog pilot postrojenja za kombinovani EKF i adsorpcioni predtretman efluenata ofset štampe pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju, kao i solidifikaciono/stabilizacionih tretmana dobijenog mulja.

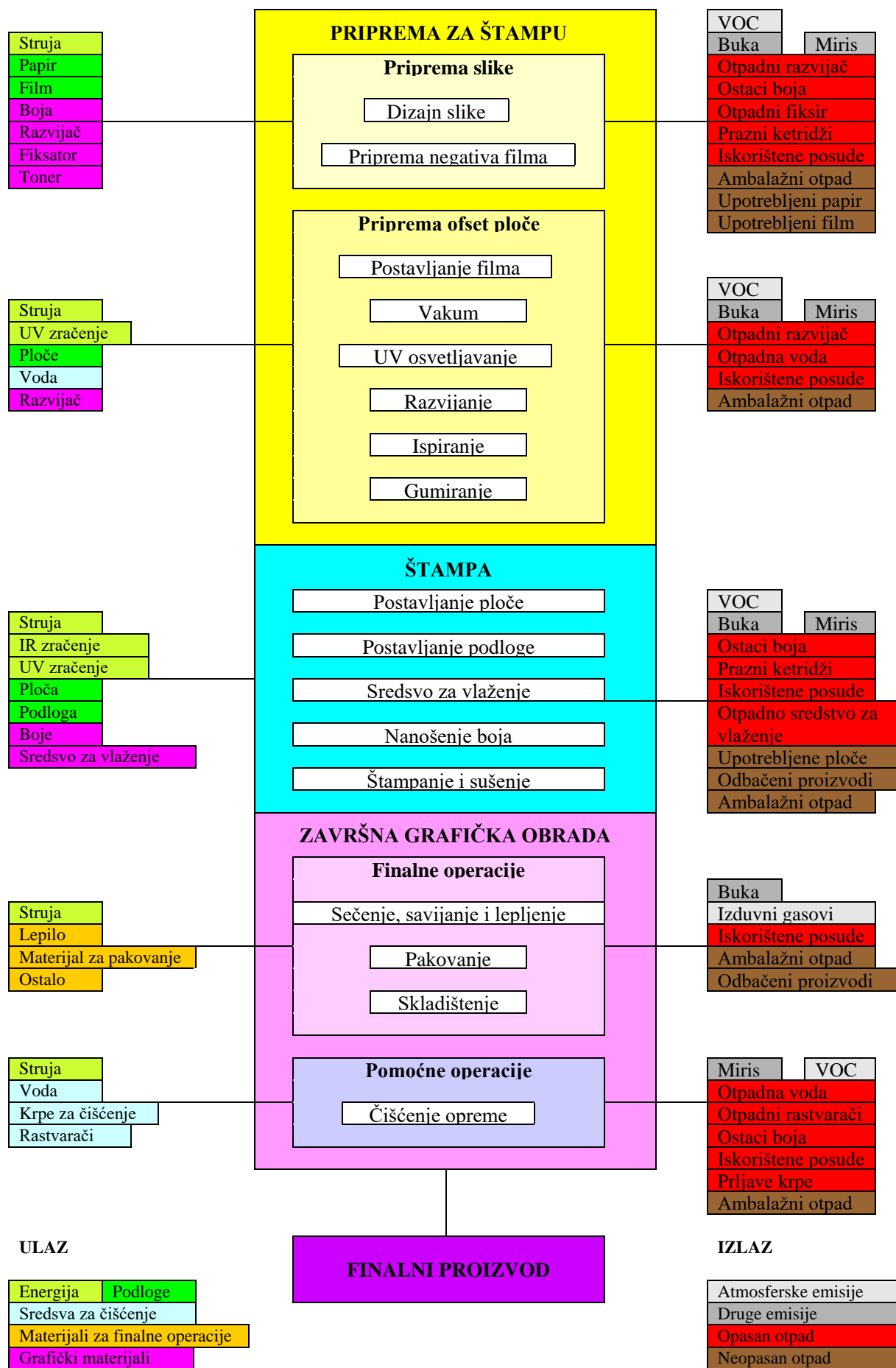
2. STANJE U OBLASTIMA ISTRAŽIVANJA

2.1. Ofset tehnika štampe

Proces štampe ima važnu ulogu u procesima svakodnevne komunikacije, jer dostupne informacije čini vidljivim i opipljivim za korisnike. Gotovi grafički proizvodi se koriste u svakodnevnom životu u obliku ličnih dokumenata i fotografija, dokumenta za komunikaciju u poslu, reklamnih i marketinških materijala, dnevnih novina, časopisa i slično (Bousquin i dr., 2011). Veoma je važno da se proces štampe sprovodi ekspeditivno, pošto je moguće nižoj ceni i da finalni grafički proizvodi efikasno prenose informacije i pružaju osećaj visokog kvaliteta (Amon-Tran i dr., 2012). Kao posledica povećanja obima proizvodnje grafičke industrije u skladu sa zahtevima savremenog društva uticaj na životnu sredinu je sve izraženiji i ogleda se kroz veću potrošnju vode i energije, emisiju toksičnih supstanci u vazduh, vodu i zemljište, produkciju određenih količina tečnog, čvrstog i opasnog otpada, globalno zagrevanje, oštećenje ozonskog omotača, acidifikaciju zemljišta, fotohemijско formiranje ozona i niz drugih štetnih efekata (Bousquin i dr., 2011; Larsen i dr., 2009). U cilju zaštite životne sredine i očuvanja visokog kvaliteta gotovih grafičkih proizvoda, optimizovan i standardizovan proces štampe je potrebno sprovoditi uz smanjenje: (i) količine ulaznih sirovina i potrošnje energije, (ii) emisije gasovitih polutanata i (iii) proizvedenog tečnog i čvrstog otpada (Amon-Tran i dr., 2012).

Ofset tehnika štampe čini oko 65% od ukupne grafičke proizvodnje (Amon-Tran i dr., 2012) i najkonkurentnija je i najatraktivnija tehnika štampe zbog svoje svestranosti, brzine, kvaliteta i ekonomičnosti (Andrade i dr., 2012; EC, 2007). Ofset tehnika štampe se koristi za štampanje časopisa, kataloga, reklamnih letaka i knjiga, i očekuje se da će još dugo zadržati poziciju lidera štampe pomenutih vrsta grafičkih proizvoda (Järn i dr., 2006; Lundström i Verikas, 2013; Verikas i dr., 2011). Da bi se postigao visok kvalitet ofset proizvoda veoma je važan uticaj sledećih faktora: (i) karakteristike podloge za štampu (količina i penetracija grafičke boje zavisi od hrapavosti površine podloge, sadržaja vlage, punioca i keljiva, itd.), (ii) reološke karakteristike grafičkih boja, (iii) digitalni sistem koji upravljaju bojama, (iv) kvalitet ofset ploče, (v) stepen habanja ofset ploče, (vi) karakteristike sredstva za vlaženje, (vii) stepen vlaženja ofset ploče, (viii) balans između grafičke boje i sredstva za vlaženje, (ix) uslovi tokom procesa štampe i (x) karakteristike mašine za štampu (Lundström i Verikas, 2013; Lundström i dr., 2013; Verikas i dr., 2011).

Ofset predstavlja ravnu tehniku štampe u kojoj su štampajuć i neštampajuć elementi u istoj ravni, ali imaju različite fizičko-hemijske osobine (EC, 2007; Gojo i Mahović Poljaček, 2013; Hohne i dr., 2008; Järn i dr., 2006). Neštampajuć elementi su hidrofilni, odnosno lipofobni usled čega ne prihvataju grafičku boju, dok su štampajuć elementi hidrofobni, odnosno lipofilni i prihvataju grafičku boju. Podela na štampajuće i neštampajuće elemente je posledica činjenice da su ofset grafičke boje na bazi ulja i da se neštampajuć elementi održavaju čistim sa rastvorom na bazi vode (sredstvo za vlaženje). Ofset štampa je indirektna tehnika štampe, jer se grafička boja prenosi na podlogu (papir, jednoslojni ili višeslojni karton, oslojeni karton, itd.) preko gumenog cilindra, koji je prethodno primio grafičku boju sa ofset ploče (Andrade i dr., 2012; Järn i dr., 2006). Prenos grafičkih boja kontrolisan je površinskim osobinama ofset ploče, ali i karakteristikama samih grafičkih boja i sredstva za vlaženje (Shen i dr., 2004). Prema obliku podloge ofset štampa se može podeliti na: rotacionu (podloga u rolni) i tabačnu (podloga u listu), dok prema tehnici sušenja grafičke boje mogu biti „coldset” i „heatset” (EC, 2007).



Slika 1. Dijagram i ekološki aspekti ofset štampe (Andrade i dr., 2012)

Ofset tehnika štampe može se podeliti na tri faze: priprema za štampu, štampa i završna grafička obrada. Dakle, sam proces ofset štampe je u sinergiji sa pratećim aktivnostima kao što su dizajn proizvoda, priprema za štampu i knjigovezački procesi (Andrade i dr., 2012; Nishimoto i dr., 2009). Dijagram i ekološki aspekti procesa ofset štampe prikazani su na slici 1 (Andrade i dr., 2012). Međutim, važno je napomenuti da je područje grafičke pripreme doživelo značajne promene zahvaljujući brzim tehnološkim promenama. U konvencionalnoj grafičkoj tehnologiji izrade štamparskih formi (eng., Computer to Film to Plate, CtFtP) postupak se odvija u tri faze: računar/film/štamparska forma, u kojima je grafički film upotrebljen kao prenosni medij. Razvojem nove digitalne tehnologije od računara do ploče (eng., Computer to Plate, CtP) vrši se direktno osvetljavanje štamparske forme bez grafičkog filma kao međuprenosača. Danas, zbog sporije promene i ulaganja u nove tehnologije koriste se i konvencionalna i digitalna tehnika.

Tabela 1. Količina osnovnih materijala i hemikalija po 1 t štampanog grafičkog proizvoda za model tabačnu ofset štampariju (Larsen i dr., 2009)

Materijal / hemikalija	Faza ofset štampe	Prosečna količina	Jedinica
Film	Priprema slike	5,63	m ² t ⁻¹
Razvijlač za film		1,77	kg t ⁻¹
Fiksir		3,58	kg t ⁻¹
Biocid		0,0002	kg t ⁻¹
Voda za ispiranje		5,77	kg t ⁻¹
Aluminijumska ploča	Priprema ploče	4,16	m ² t ⁻¹
Razvijlač za ploču		1,22	kg t ⁻¹
Gumiarabika		0,036	kg t ⁻¹
Biocid		0,0012	kg t ⁻¹
Voda za ispiranje		37,40	kg t ⁻¹
Papir	Štampanje	1200	kg t ⁻¹
Grafičke boje		12,10	kg t ⁻¹
Sredstvo za vlaženje		1,00	kg t ⁻¹
Voda za razblaživanje		29,00	kg t ⁻¹
Sredstva za čišćenje	Čišćenje	2,50	kg t ⁻¹
Voda za ispiranje		22,00	kg t ⁻¹
Lak na bazi vode	Završna grafička obrada	4,98	kg t ⁻¹
Ofset lak na bazi ulja		0,22	kg t ⁻¹
Lepilo		0,75	kg t ⁻¹
Struja	Uopšteno	705,00	kWh t ⁻¹
Daljinsko grejanje		176,00	kWh t ⁻¹
Gorivo		243,00	kWh t ⁻¹
Prirodni gas		83,90	kWh t ⁻¹
Voda		1160,00	kg t ⁻¹

Larsen i saradnici (2009) su izračunali prosečnu količinu osnovnih materijala i hemikalija (kg ili m²) po 1 t štampanog grafičkog proizvoda u svim fazama za model tabačnu ofset štampariju na osnovu podataka iz 11 tabačnih ofset štamparija na teritoriji Nemačke iz 2003. godine (tabela 1). Podaci za model tabačnu ofset štampariju sa dobrom ekološkom praksom definišu aproksimativne proizvodne kapacitete za jednu godinu od: 6720 radnih sati (280 radnih dana x 24 sata) od kojih je 30% utrošeno za pripremu i 70% za proizvodnju, 18000 t grafičkih proizvoda, 20000 t papira na ulazu, 500 t grafičke boje na ulazu, 1025 t

Tabela 2. Saveti za prevenciju i pripremu za ponovnu upotrebu tokom procesa ofset štampe (Andrade i dr., 2012)

	Prevencija	Priprema za ponovnu upotrebu
Podloge	<p>Upotrebiti reciklirani papir za testiranje.</p> <p>Podesiti veličinu ploče na dimenziju slike.</p> <p>Upotrebiti podloge sa odgovarajućim dimenzijama.</p>	Izdvojiti stari papir.
Grafički materijali	<p>Plan za nabavku grafičkih materijala.</p> <p>Optimalna potrošnja grafičkih materijala.</p> <p>Nabavka grafičkih materijala u kontejnerima odgovarajuće veličine i u skladu sa brzinom proizvodnje.</p> <p>Dobro zatvoriti čepove kontejnera za razvijlač, da bi se sprečila oksidacija razvijlača.</p> <p>Redukovati količinu razvijlača.</p> <p>Potrošiti u potpunosti razvijlač.</p> <p>Izbegavati nepotrebne promene grafičke boje.</p> <p>Izbegavati korišćenje grafičke boje koja sadrže metale.</p> <p>Kada je to moguće, koristiti specifične kertridže za svaku grafičku boju.</p> <p>Koristiti ostatke grafičkih boja.</p> <p>Zameniti grafičke materijale koji sadrže VOC sa materijalima na bazi vode.</p>	<p>Filtrirati sredstvo za vlaženje.</p> <p>Razdvojiti tečne efluente (razvijlač, fiksir i vodu za pranje).</p>
Sredstva za čišćenje	<p>Početi čišćenje sa upotrebljenim sredstvima za čišćenje i završiti sa svežim.</p> <p>Višekratna upotreba krpa za čišćenje.</p> <p>Recirkulacija vode za pranje koja se koristi u operacijama čišćenja.</p>	Izbegavati mešanje sredstava za čišćenje.
Otpad	<p>Precizni sistemi za merenje i doziranje rastvarača.</p> <p>Automatski sistemi za čišćenje.</p> <p>Slične radove izvoditi zajedno da bi se smanjila količina otpada generisanog čišćenjem.</p> <p>Odložiti, kada je moguće, proizvode i ulazne materijale u reciklirane kontejnere.</p> <p>Posebni kertridži za grafičke boje sa rastvaračima ili štetnim pigmentima.</p> <p>Upotrebiti hemijsko čišćenje po potrebi.</p> <p>Smanjiti potrošnju ambalažnih pakovanja.</p> <p>Ako je moguće, pripremiti sliku koristeći elektronske metode.</p> <p>Ako je moguće, primeniti CtP tehniku.</p> <p>Adekvatna brzina za optimizaciju proizvodnje i minimiziranje generisanog otpada.</p>	<p>Čuvati tečnosti u zatvorenim posudama.</p> <p>Čuvati prazne kontejnere.</p> <p>Čuvati i upotrebljavati krpe ispravno.</p> <p>Očistiti i ponovo upotrebiti kontejnere, posebno metalne.</p> <p>Ukloniti višak grafičke boje pre čišćenja.</p> <p>Odgovarajuće razdvajanje otpada nastalog tokom same štampe.</p> <p>Sakupljati sekundarne sirovine.</p> <p>Odvojiti celokupan otpad.</p> <p>Klasifikovati otpadne rastvarače u skladu sa vrstom grafičke boje.</p> <p>Prikupiti grafičke boje i rastvarače pre čišćenja.</p>

sredstva za vlaženje (950 t vode, 50 t izopropil alkohola (IPA) i 25 t drugih dodataka), 15 t sredstva za čišćenje i 100000 krpa za čišćenje (EC, 2007).

Na osnovu obimnog kapaciteta proizvodnje i ulaznih materijala i hemikalija očekuje se i određena količina generisanog otpada u procesima ofset štampe. Sve navedene faze procesa ofset štampe generišu otpadne tokove: lako isparljiva organska jedinjenja (eng. volatile organic compounds, VOC) koja isparavaju iz razvijaača, rastvarača i grafičkih boja, otpadne hemikalije kao što su razvijaač, fiksir ili ostaci grafičkih boja, kontaminirane vode posle pranja, prljave krpe za čišćenje i opasan čvrst otpad (prazni ketridži i upotrebljene kontaminirane metalne i plastične posude) (Andrade i dr., 2012; EC, 2007).

Kao prioritetan redosled u rešavanju problema otpada potrebno je poštovati sledeću hijerarhiju: prevencija, priprema za ponovnu upotrebu, reciklaža, obnavljanje (npr. obnavljanje energije) i odlaganje (EU, 2008). Kao potencijalni proizvođač opasnog otpada, ofset štampa treba da primenjuje mere usmerene pre svega na prevenciju generisanja otpada, a zatim na pripreme za ponovnu upotrebu grafičkih materijala. Saveti za prevenciju generisanja otpada i ponovnu upotrebu grafičkih materijala tokom procesa ofset štampe prikazani su u tabeli 2 (Andrade i dr., 2012). Takođe, prema Evropskoj komisiji (2007) redukciju emisije VOC iz sredstva za vlaženje moguće je sprovesti primenom sledećih najbolje dostupnih tehnika (eng. Best Available Techniques, BAT):

- delimična ili potpuna zamena IPA sa odgovarajućim surfaktantima ili etanolom;
- upotreba grafičkih boja na bazi vode;
- monitoring i održavanje optimalnih pH vrednosti, tvrdoće i kvaliteta vode;
- upotreba gumenih valjaka za nanošenje sredstva za vlaženje i grafičke boje;
- precizno podešavanje položaja valjaka i ofset ploče;
- primena sprej sistema umesto valjaka za nanošenje sredstva za vlaženje;
- hlađenje sredstva za vlaženje;
- hlađenje valjaka sredstva za vlaženje i gumenog cilindra;
- uklanjanje sredstva za vlaženje iz rezervoara tokom vikenda, odnosno kada nema procesa štampe;
- filtriranje sredstva za vlaženje.

2.1.1. Ofset razvijaač

U pripremi za ofset štampu su uključeni procesi izrade slike (nanošenje kopirnog sloja na anodizovanu ofset ploču i osvetljavanje) i razvijanje ofset ploče (Nishimoto i dr., 2009). Ofset ploča se razvija primenom razvijaača koji hemijskim procesima sa prethodno oslojenom površinom ofset ploče stvara štampajuće i neštampajuće elemente (Andrade i dr., 2012).

Podlogu ofset ploče čini metal. Prema metalu, ofset ploče se mogu podeliti na monometalne i polimetalne (Goja i Mahović Poljaček, 2013). Monometalne ofset ploče izgrađuju se od aluminijuma. Čist aluminijum je najčešće suviše mekan, pa se u industriji koristi kao legura, sastavljena od 99,5% aluminijuma uz 0,5% drugih metala koji mu obezbeđuju veću tvrdoću, elastičnost, relativnu rastegljivost i bolju čvrstoću (Filipović i Lipanović, 1991). Polimetalne ofset ploče sastoje se od dva tanka sloja (bimetalne) ili više tankih slojeva metala (polimetalne) različitih fizičko-hemijskih svojstava. Moguća je kombinacija izrazito oleofilnog metala (bakar, cink i mesing) za štampajuće elemente i hidrofилnog metala (hrom, nikal, aluminijum, čelik) za neštampajuće elemente (Goja i Mahović Poljaček, 2013). Kako su čiste površine metala hidrofobne, odnosno oleofilne i ne

adsorbuju vodu (Đorđević i Dražić, 1994), potrebno ih je prevući slojem oksida. Aluminijum sa Al_2O_3 prevlakom pokazuje jak hidrofilan karakter. Da bi se formirali štampajući i neštampajući elementi potrebno je na ofset ploču naneti kopirni sloj. Ofset ploče mogu da imaju fotopolimerne, srebro-halogenidne, termičke i hibridne (kombinacija fotopolimera i srebro-halogenida) kopirne slojeve (Cigula, 2011; Novaković i dr., 2013). U cilju što boljeg prijanjanja kopirnog sloja na ofset ploču i boljeg prijanjanja sredstva za vlaženje na sloj aluminijum-oksida (u toku procesa štampe), aluminijumska podloga treba da bude nahrapavljena mehaničkim, hemijskim ili elektrohemijskim procesima. Ovi procesi obezbeđuju formiranje specifičnog anodnog sloja na aluminijumskoj podlozi koja se sastoji od tankog neporoznog kompaktnog oksidnog sloja (barijera sloja) i spoljašnjeg izrazito poroznog oksidnog sloja. Veličina i kvalitet zrnaste mikrostrukture, odnosno, poroznog sloja utiče na trajnost ofset ploče i sam kvalitet štampe (Mahovic Poljacek i dr., 2012).

Proces razvijanja ofset ploče je fizičko-hemijska pojava rastvaranja neštampajućih elemenata na površini oslojene ofset ploče pomoću alkalnog rastvora ofsetnog razvijaa. Ofset ploča se izlaže dejstvu razvijaa kako bi područja štampajućih elemenata postala vidljiva i pogodna za prihvatanje grafičke boje zahvaljujući hemijskim promenama na prethodno oslojenoj površini ofset ploče. Formirani neštampajući elementi (oksidni sloj aluminijuma) su hidrofilni i prihvataju sredstvo za vlaženje (Andrade i dr., 2012). Nakon poluautomatskog ulaganja ofset ploče u mašinu, valjci prihvataju i usmeravaju ploču u rezervoar sa razvijaaem. U rezervoaru, četke mehanički pomažu u čišćenju ofset ploče. Nakon procesa razvijanja, ofset ploče se ispiraju sa vodom, konzerviraju i suše. U procesu konzervacije, ploča je prekrivena tankim slojem gumiarabike ili slične hemikalije, što daje proizvodu otpornost na hidrofilne rastvore (Kipphan, 2001).

Kvalitet ofset ploča uglavnom se definiše kvalitetom štampajućih, ali i neštampajućih elemenata. Međutim, ne mogu se zanemariti uslovi pripreme i razvijanja ofset ploča na njihov konačan kvalitet. Parametri procesa razvijanja koji definišu kvalitet ofset ploča su: sastav, temperatura i pH vrednost razvijaa (Pavlović, 2012), starenje razvijaa (Mahovic Poljacek i dr., 2012) i uslovi tokom procesa razvijanja. Ofset razvijaa u određenoj meri može promeniti površinsku mikrostrukturu aluminijum-oksida (Mahovic Poljacek i dr., 2012; Pavlović, 2012). Međutim, metode kontrole i uticaja promene sastava i temperature razvijaa na kvalitet štamparskih formi nisu definisane (Pavlović, 2012). Rezultati istraživanja Mahovic Poljacek i saradnika (2012) pokazali su da promene površinske strukture ofset ploče izazivaju dva različita procesa. Prvi proces je degradacija i ravnjanje grube površinske strukture aluminijum-oksidnog sloja rastvaranjem, a drugi je hemijska reakcija aluminijum-oksida sa alkalnim rastvorom razvijaa tokom hemijskog procesa razvijanja i taloženja supstanci iz razvijaa. Drugi mehanizam je verovatno posledica reakcije u kojoj anhidrovana struktura aluminijum-oksida adsorbuje vodu iz alkalnog rastvora razvijaa što dovodi do procesa zapušavanja pora. Takođe, strukturne promene ofset ploče mogu nastati kao posledica i svežine, odnosno starosti razvijaa. Razvijanje ofset ploče sa sveže pripremljenim rastvorom razvijaa izaziva relativno male strukturne promene, dok razvijanje sa starim razvijaaem indukuje topografske promene površine koje smanjuju kvalitet ofset ploče.

Kompanije koje proizvode ofset razvijaae u bezbednosnom listu (eng. Material Safety Data Sheet, MSDS) proizvoda ne otkrivaju hemijski sastav razvijaa, tako da i sastav otpadnih razvijaa (OR) posle razvijanja ofset ploča ostaje nepoznat. Vengris i saradnici (2004) navode da je široko distribuirani ofset razvijaa poznat pod trgovinskim nazivom Polychrome 4003 (T-151) opisan od proizvođača samo kao 10 - 20% rastvor kalijum-silikata. Takođe, pored kalijum-silikata u polaznom razvijaaem mogu biti prisutni i natrijum-silikat,

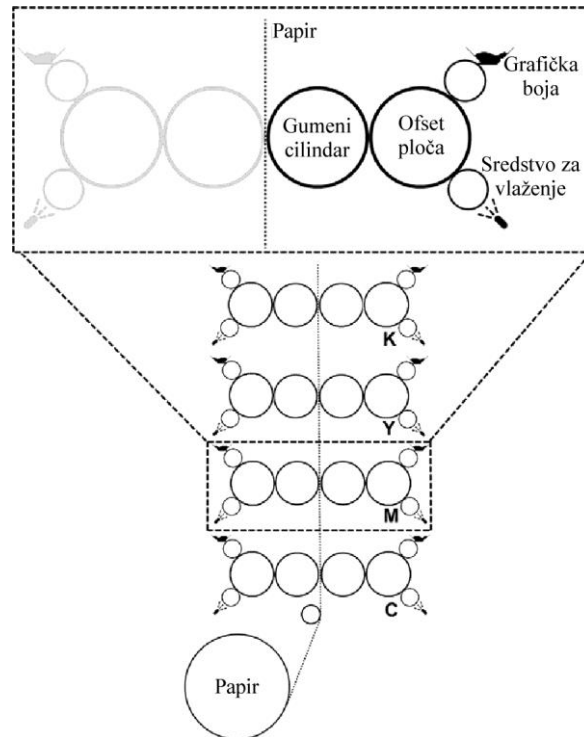
kalijum-hidroksid i D-sorbitol (Vengris i dr., 2007). Lin i saradnici (2002) navode da je razvijatelj kompleksna smeša organskih supstanci (p-fenilendiamina, hidrohina, fenidona, benzil-alkohola, dietilen-glikola, trietilenglikola, hidroksilamina, trietanolamina, formalina (40% formaldehida, 8% metanola i 52% vode), dialdehidglutaminske kiseline (prezervativ), organskih heterocikličnih jedinjenja, natrijum-p-toluen-sulfonata, 5-sulfosalicilne kiseline, sirćetne kiseline, površinski aktivne supstance) i neorganskih jedinjenja (natrijum-sulfit, kalijum-sulfit, kalijum-karbonat, natrijum-hidrogen karbonat, borna kiselina, kalijum-hidroksid, natrijum-hidroksid, amonijum-bromid, kalijum-bromid).

U procesu razvijanja ofset ploče, razvijatelj se menja i kontaminira supstancama koje su prisutne na površini ofset ploče kao što su novolak, različita organska polimerna veziva, fotoosetljiva jedinjenja (Vengris i dr., 2004, 2007) i gumiarabika (Kipphan, 2001). Zapremina, koncentracija i sastav proizvedenog OR znatno variraju sa uslovima procesa razvijanja i obimom proizvodnje (Lin i dr., 2002). Budući da je razvijatelj najčešće definisan kao smeša kalijum-hidroksida (do 20%) i silikata, u praksi se problem odlaganja OR i drugih fotoefluenata rešava njihovom neutralizacijom sa neorganskim kiselinama i naknadnim razblaživanjem sa vodom. Metoda neutralizacije je efikasna samo delimično, jer je veliki deo organskih supstanci adsorbovan na gelu silicijumove kiseline formiranom u toku zakišeljavanja, što dovodi do novih problema (Vengris i dr., 2007). U praksi upotreba razvijatelja može se produžiti dodavanjem posebnih hemikalija koje kontrolišu pH vrednost rastvora i čine razvijatelj pogodnim za ponovnu upotrebu. Sa druge strane, jonoizmenjivačke smole se mogu koristiti za uklanjanje jona halogenida i regeneraciju razvijatelja (Andrade i dr., 2012). Lin i saradnici (2002) uspešno su upotreбили kombinaciju mikrobiološke metode i adsorpcije sa 10 g L^{-1} granularnog aktivnog uglja za tretman model rastvora fotoprocene tečnosti napravljene od razvijatelja i fiksatora u odnosu zapremina 1:1. Mikrobiološkom degradacijom otpadnog ofset razvijatelja Vengris i saradnici (2004) uklonili približno 80% hemijske potrošnje kiseonika (HPK) i približno 90% organskih supstanci (22,0 do 30,7% 2,2'-metilenbis-(3-dimetil)-fenol, 31,2 do 35,0% 2,2'-dimetoksibenzofenone, 1 do 12% drugih derivata fenola benzofenona i 5 do 11% neidentifikovanih organskih supstanci). Primenom naprednog oksidacionog procesa sa Fenton-ovim reagensom Vengris i saradnici (2007) uklonili su približno 99% HPK i potpuno uklonili organske supstance (derivate fenola i benzaldehida) iz otpadnog ofset razvijatelja. Organske supstance su detektovane gasno-hromatografsko/masenom spektrometrijskom (GC/MS) metodom iz dietil-etarskog ekstrakta otpadnog ofset razvijatelja pri $\text{pH} = 2$ (Vengris i dr., 2004, 2007). Tokom istraživanja sprovedenih od strane tima istraživača sa Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, među kojima je i autor disertacije, uklanjanje metala iz ofset razvijatelja izvršeno je primenom adsorpcije sa aktivnim ugljem, zeolitom, smešom aktivnog uglja i zeolita (S/S odnosom 50:50%) i pečenom glinom sa polietilen-glikolom (Kiurski i dr., 2012a,b,c). Pregled naučne literature ukazuje na činjenicu da je nedovoljno pažnje posvećeno tretmanima otpadnih tokova ofset štampe i grafičke industrije u celini. Da bi se izbeglo ili smanjilo zagađenje životne sredine u skladu sa aktuelnim ekološkim standardima, efluenti se moraju adekvatno tretirati pre ispuštanja u kanalizacioni sistem (Trujillo-Ortega i dr., 2013) ili u prirodni recepijent (voda, zemljište, itd.).

2.1.2. Sredstvo za vlaženje

Tokom procesa štampe, na ofset ploču se preko valjaka nanosi sredstvo za vlaženje, koje se selektivno zadržava na hidrofilnim neštampajućim elementima heterogene ofset ploče. Zatim, se oleofilna grafička boja nanosi po celoj površini ofset ploče. Kako sredstvo za vlaženje postoji na hidrofilnim neštampajućim elementima, hidrofobna grafička boja se ne

zadržava na neštampajućim elementima, već se po zadatom obrascu raspoređuje na štampajućim elementima ofsetne ploče. Potom se grafička boja sa ofset ploče prenosi na gumeni cilindar i indirektno na podlogu, odnosno papir (Hohne i dr., 2008; Lundström i dr., 2013; Nishimoto i dr., 2009; Tåg i dr., 2013). Postoje četiri ofset ploče, po jedna za svaku osnovnu cijan (C), magenta (M), žutu (Y) i crnu (K) grafičku boju. Ključni elementi u fazi štampe prikazani su na slici 2 (Lundström i dr., 2013).



Slika 2. Ključni elementi u fazi štampe: sredstvo za vlaženje, ofset ploča, grafička boja, gumeni cilindar i podloga (Lundström i dr., 2013)

U procesu ofset štampe postojanje kontinualnog sloja sredstva za vlaženje na površini neštampajućih elemenata je bitan uslov za obezbeđivanje pravilnog i kvalitetnog procesa ofset štampe. Kako bi se neštampajući elementi sačuvali od prijanjanja grafičke boje, film sredstva za vlaženje mora imati tačno određenu debljinu (od 0,2 do 0,7 μm). Međutim, uloga sredstva za vlaženje u mehanizmu sprečavanja prenosa grafičke boje na neštampajuće elemente nije u potpunosti razjašnjena. Tumačenja koja se mogu naći u literaturi zasnivaju se ili na upoređivanju dejstava sila adhezije i kohezije grafičke boje i sredstva za vlaženje, ili na cepanju „slabijeg” (manje viskoznog) sloja sredstva za vlaženje u odnosu na grafičku boju. Iako druga tvrdnja vremenom postaje prihvaćena, direktan eksperimentalni dokaz je teško naći u literaturi. Dakle, da bi se definisao mehanizam interakcije u razmatranje se moraju uzeti: uslovi procesa vlaženja, dinamički uslovi procesa štampe (jer se istraživanja interakcije grafičke boje i sredstva za vlaženje sprovode u statičkim uslovima), karakteristike sredstva za vlaženje, reološke osobine grafičke boje, adhezija grafičke boje na štampajuće i neštampajuće elemente ofset ploče i karakteristike ofset ploče (Shen i dr., 2004).

Sredstvo za vlaženje obično sadrži IPA ili surfaktante na bazi glikola (propilenglikol, butildiglikol, glicerol, di-hidro-3-metil-2,5-furandion), konzervanse, sredstva za kvašenje, puferske supstance i antimikrobne aditive (Kipphan, 2001; EC, 2007; Tåg i dr., 2009) koji se mešaju sa vodom formirajući sredstvo za vlaženje (EC, 2007; Jepsen i Tebert, 2003). IPA je

potpuno rastvorljiv u vodi i ne formira micelle, smanjuje površinski napon i povećava viskoznosti sredstva za vlaženje. Kako se koncentracija IPA povećava u rastvoru sredstva za vlaženje, uticaj hrapavosti podloge i površinske hemije na proces kvašenja se menja (Tåg i dr., 2009). Sa druge strane IPA je štetan za životnu sredinu, pa se supstituiše surfaktantima na bazi glikola. Aditivi se dodaju sredstvu za vlaženje jer stabilizuju pH vrednost sredstva za vlaženje, poboljšavaju proces kvašenja i sprečavaju koroziju ofset ploče (Jepsen i Tebert, 2003).

Važno je razumeti interakcije između ofset ploče, sredstva za vlaženje, grafičke boje i papira u fazi ofset štampe kako bi se kontrolisao kvalitet štampanog proizvoda (Tåg i dr., 2009), ali i razumela kontaminacija sredstva za vlaženje. U fazi ofset štampe sredstvo za vlaženje: (i) održava i pojačava hidrofилnu prirodu neštampajućih elemenata, (ii) sprečava raspoređivanje boje na neštampajuće elemente, (iii) omogućava brzo raspoređivanje po ploči, (iv) lubrikant je za ofset ploču i gumeni cilindar i (v) kontroliše emulgovanje grafičke boje i vode (Hohne i dr., 2008; Järn i dr., 2006; Tåg i dr., 2009). Takođe, određena količina sredstva za vlaženje može da se prenosi na podlogu, što zavisi od njegove prirode, količine sredstva za vlaženje koje je emulgovano u grafičkoj boji, poroznosti i drugih površinskih karakteristika podloge (Tåg i dr., 2009). Prenos sredstva za vlaženje na podlogu može da dovede do: (i) dimenzione promene na podlozi, (ii) povećanja sadržaja vlage i (iii) smanjenja mehaničkih svojstva podloge (Tåg i dr., 2009, 2013). Sredstvo za vlaženje može da ometa prenos grafičke boje na papir, jer se pored raspoređivanja na neštampajuće elemente delimično emulguje u grafičkoj boji. Takođe, sastav grafičke boje može imati uticaj na ulogu sredstva za vlaženje u procesu štampe (Tåg i dr., 2009).

Tokom procesa ofset štampe usled interakcije između ofset ploče, sredstva za vlaženje, gumenog cilindra, grafičke boje i podloge dolazi do kontaminacije sredstva za vlaženje sa: (i) prašinom (vlakancima i puniocima) iz podloge, (ii) organskim supstancama iz grafičke boje i sa površine oslojene ofset ploče i (iii) metalima kao što su aluminijum, bakar, cink, kobalt i mangan iz pigmenata grafičkih boja, punioca, ofset ploče i sredstva za sušenje (u slučaju kobalta i mangana) (EC, 2007). Pošto površinska hemija igra važnu ulogu u ofset štampi, proučavanje hemijskih osobina, zagađenja i prečišćavanje otpadnog sredstva za vlaženje (OSV) je neophodno.

2.2. Tretmani industrijskih otpadnih voda

Industrijski razvoj je od izuzetnog značaja za čovečanstvo, ali zagađenje životne sredine usled industrijske ekspanzije nikada nije poželjno. Izbor adekvatne metode za tretman otpadnih voda zavisi od vrste polutanata prisutnih u otpadnoj vodi. Najčešće se za tretman otpadnih voda primenjuju: koagulacija, filtracija, adsorpcija, flotacija (Sridhar i dr., 2014), jonska izmena, aerobni i anaerobni biološki tretmani, napredni oksidacioni procesi, ekstrakcija rastvaračem, elektroliza, itd. (Khandegar i Saroha, 2013; Sahu i dr., 2014). Međutim, navedene metode zahtevaju značajan finansijski doprinos u smislu sirovina i složenosti procesnih parametara, tako da je njihova upotreba ograničena zbog troškova, ali i zbog izbegavanja kontrole zagađenja životne sredine (Sahu i dr., 2014).

Interes u pronalaženju novih tehnologija koje su u stanju da ispune stroge standarde tretmana otpadnih voda uticao je na intenzivniju primenu elektrokoagulaciono/flotacionog (EKF) tretmana kao metode sa odličnim ekonomskim i ekološkim potencijalom (Kobya i dr., 2011). EKF tretman ima široko polje primene i efikasan je za kompleksne otpadne vode koje sadrže: metale, ulja, suspendovane čestice, bakterije, alge i mikroorganizme, organske

materije, suspendovane materije, koloide (Bellebia i dr., 2012; Chang i dr., 2010; Cho i dr., 2008; Martínez-Huitle i Brillas, 2009; Yadav i dr., 2012), tanin, boje (Nandi i Patel, 2013; Sanromán i dr., 2004; Trujillo-Ortega i dr., 2013), fenolna jedinjenja (El-Ashtoukhy i dr., 2013), benzohinon (Can i Bayramoglu, 2010), prirodne organske materije (Mohora i dr., 2012; Vepsäläinen i dr., 2012), polivinilalkohol (Chou, 2010), cijanide, fosfate, sulfate, nitrate, fluoride, hloride, fosfor, benzen, toluen, ksilene i etre (Moreno i dr., 2009).

Metali kao kontaminanti prisutni su u efluentima mnogih industrija, u mnogo većim količinama od maksimalno dozvoljenih koncentracija (Khandegar i Saroha, 2013; Narayanan i Ganesan, 2009). Tehnike separacije metala, kao što su hrom, kadmijum, bakar, cink i nikl, iz industrijskih otpadnih voda uključuju: adsorpciju, precipitaciju, jonsku izmenu, elektrodijalizu, filtraciju (Dermentzis i dr., 2011; Nouri, i dr., 2010; Vasudevan i dr., 2010a), membransku separaciju i ekstrakciju rastvaračima (Hanay i Hasar, 2011). Međutim, navedene tehnike imaju ograničenja. Jonska izmena veoma je efikasna u uklanjanju naelektrisanih kontaminanata, ali zahteva regeneraciju ili skupu zamenu smole (Escobar i dr., 2006). Troškovi adsorpcije, ultrafiltracije, reverzne osmoze i ozonizacije veći su od troškova hemijske koagulacije. Hemijska koagulacija je jednostavan proces, ali generiše veliku količinu mulja i može dovesti do zagađenja hemijskim supstancama koje se dodaju tokom tretmana otpadnih voda u visokim koncentracijama. Preterana količina koagulanta može se izbeći primenom EKF procesa (Merzouk i dr., 2009). Elektrohemijske metode su privukle veliku pažnju zbog kompatibilnosti sa životnom sredinom, jer se elektroni smatraju „čistim reagensom” (Rajkumar i Palanivelu, 2004). Prema literaturnim podacima EKF proces se uspešno upotrebljava za uklanjanje: kadmijuma (Khaled i dr., 2015; Mahvi i dr., 2010), cinka (Heidmann i Calmano, 2008; Nouri i dr., 2010), bakra (Adhoum i dr., 2004; Akbal i Camcı, 2010; Escobar i dr., 2006; Heidmann i Calmano, 2008; Hunsom i dr., 2005; Nouri i dr., 2010;), nikla (Dermentzis i dr., 2011; Golder i dr., 2008; Heidmann i Calmano, 2008; Mouedhen i dr., 2008), hroma (Bazrafshan i dr., 2008; Heidmann i Calmano, 2008; Zongo i dr., 2009a), srebra (Hangeidman i Wolfg, 2008; Heidmann i Calmano, 2008) i arsena (Oehmen i dr., 2011; Pan i dr., 2010) iz različitih tečnih efluenata.

Iako su elektrohemijske metode odavno poznate, one se poslednju deceniju intenzivno upotrebljavaju za tretman velikog broja različitih vrsta otpadnih voda, a posebno industrijskih otpadnih voda (Alkarkhi i dr., 2013; Bazrafshan i dr., 2015a; Gu i dr., 2009; Kabdaşlı i dr., 2009a; Khandegar i Saroha, 2013; Kuokkanen i dr., 2013; Lambert i dr., 2014; Moreno i dr., 2009; Tünay i dr., 2010; Yadav i dr., 2012). Literaturni podaci pokazuju da je EKF proces efikasan tretman za prečišćavanje raznih efluenata kao što su: otpadne vode kanalizacije (Chopra i Sharma, 2013), tekstilne otpadne vode (Bellebia i dr., 2009; Chang i dr., 2010; Secula i dr., 2012; Zongo i dr. 2009b), otpadne vode papirne industrije (Bellebia i dr., 2012; Katal i Pahlavanzadeh, 2011), otpadne vode posle pranja kontejnera za transport tečnog otpada (Kara, 2012), otpadne vode posle pranja veša (Janpoor i dr., 2011), otpadne vode proizvodnje pekarskog kvasca, otpadne vode restorana, otpadne vode sa nitratima i fosfatima, otpadne vode obrade metala i hemijsko-mehaničkog poliranja metala (Akbal i Camcı, 2010; Can i Bayramoglu, 2010; Can i dr., 2006; Chou i dr., 2009b, 2010; Kobya i Delipinar, 2008; Linares-Hernández i dr., 2007; Narayanan i Ganesan, 2009; Nouri i dr., 2010; Tünay i dr., 2010), otpadne vode posle sečenja metala (Kobya i dr., 2011), otpadne vode obrade mermera (Ozyonar i Karagozoglu, 2012; Solak i dr., 2009), otpadne vode prerade jaja (Sridhar i dr., 2014), itd. Sa druge strane, pregled naučne literature ukazuje na činjenicu da je nedovoljno pažnje posvećeno EKF tretmanu otpadnih tokova ofset štampe i grafičke proizvodnje u celini.

Prednosti EKF tretmana u odnosu na konvencionalne tretmane otpadnih ili model sistema su:

- nema upotrebe hemikalija, nije potrebno podešavanje pH vrednosti, zahteva male doze koagulanata i prostor potreban za aparaturu je mali, jer EKF ne zahteva skladištenje hemikalija, razblaživanje i brzo mešanje (Cho i dr., 2008; Chou, 2010; Sridhar i dr., 2014);
- jednostavna oprema, jednostavan rad i kratko vreme reakcije (par minuta) (Bazrafshan i dr., 2015a; Bellebia i dr., 2012; Chou i dr., 2009b, 2010; Ezechi i dr., 2014; Kobya i dr., 2011; Merzouk i dr., 2009; Mouedhen i dr., 2008; Ozyonar i Karagozoglu, 2012; Sridhar i dr., 2014; Tak i dr., 2015);
- proizvodi relativno malu količinu mulja (Cho i dr., 2008; Chou, 2010; El-Ashtoukhy i dr., 2013; Kobya i dr., 2011; Merzouk i dr., 2009; Mouedhen i dr., 2008; Sridhar i dr., 2014), čime smanjuje troškove odlaganja otpada (Khandegar i Saroha, 2013);
- EKF formirane flokule u odnosu na hemijske flokule su: veće, sadrže manju količinu vode, otporne su na kiseline, stabilnije su i brže se razdvajaju filtracijom ili sedimentacijom (Bazrafshan i dr., 2015a; Ozyonar i Karagozoglu, 2012);
- oksidacija ili redukcija velikog broja polutanata, koagulacija i flokulacija najsitnijih koloida (Bellebia i dr., 2012); najmanje naelektrisane koloidne čestice imaju veću verovatnoću da budu koagulisane zbog električnog polja koje ih pokreće (Bazrafshan i dr., 2015a; El-Ashtoukhy i dr., 2013);
- niske struje EKF tretmana zahtevaju niske energije koje se mogu dobiti primenom zelenih tehnologija (solarna ili energija vetra) (Bazrafshan i dr., 2015a);
- svestranost, sigurnost, selektivnost, podložnost automatizacija, kompatibilnost sa životnom sredinom i niski operativni i investicioni troškovi (Ait Ouaisa i dr., 2013; Bazrafshan i dr., 2015a; Escobar, 2006; Mollah i dr., 2004; Mouedhen, 2008).

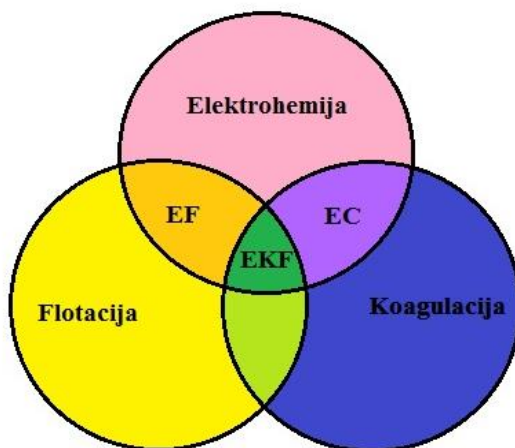
Pored odličnih karakteristika EKF tretmana ima i ograničenja (Bazrafshan i dr., 2015a; Holt i dr., 2005; Khandegar i Saroha, 2013; Mollah i dr., 2001):

- žrtvene anode se elektrorastvaraju i potrebno ih je periodično zameniti;
- EKF zahteva minimalnu provodljivost rastvora u zavisnosti od dizajna reaktora, što ograničava njegovu upotrebu za efluente sa niskom koncentracijom rastvorenih materija;
- u slučaju uklanjanja organskih jedinjenja iz efluenata koje sadrže hloride postoji mogućnost formiranja toksičnih hlorovanih organskih jedinjenja;
- nepropusni oksidni film može se formirati na katodi stvarajući otpor kretanju električne struje. Međutim, promena polariteta i periodično čišćenje elektroda može da smanji ove smetnje;
- visoka cena električne energije može da dovede do povećanja operativnih troškova EKF tretmana;
- postoji i mogućnost rastvaranja želatinoznih hidroksida (Mollah i dr., 2001).

2.2.1. Elektrokoagulaciono/flotacioni tretman

EKF proces odigrava se kroz četiri faze: (i) elektrolitske reakcije na površinama elektroda, (ii) formiranje koagulanata u vodenom matriksu, (iii) adsorpcija suspendovanih čestica, rastvorljivih i koloidnih polutanata na koagulantima i (iv) taloženje ili flotacija agregata (Zhao i dr., 2014). Primenom električne struje „*in situ*” u EKF ćeliji dolazi do

elektroastvaranja žrtvene anode od gvožđa i/ili aluminijuma i formiranja Fe^{2+} i/ili Al^{3+} jona koji sa OH^- jonima formiranim na katodi obrazuju aluminijumske ili gvozdene hidrokside i/ili polihidrokside (koagulante). Koagulanti su u stanju da adsorpcijom destabilizuju suspendovane čestice ili talože rastvorene ili koloidne polutante. Destabilizovane čestice ili polutanti agregacijom formiraju flokule koje se mogu ukloniti tečno/čvrstim metodama odvajanja, kao što su taloženje ili filtracija. Istovremeno, molekuli gasa vodonika formiraju se na katodi izazivajući flotaciju flokula na površinu EKF ćelije (Ait Ouaisa i dr., 2013, Bellebia, i dr., 2012; Cho i dr., 2008; Emamjomeh i Sivakumar, 2009; Janpoor i dr., 2011; Mansouri i dr., 2012; Martínez-Huitle i Brillas, 2009; Vasudevan i Oturan, 2014).



Slika 3. Interakcije koje se odvijaju unutar EKF reaktora (Emamjomeh i Sivakumar, 2009)

Uopšteno, EFK tretman za uklanjanje polutanata kombinuje tri glavna, međusobno zavisna procesa, koja rade u sinergiji (elektrohemijski proces, koagulacija i flotacija) (Bazrafshan i dr., 2008, 2012a; Moreno i dr., 2009; Nouri i dr., 2010) i obuhvata tri glavna mehanizma: (i) oksidaciju elektroda, (ii) formiranje koagulanata i proizvodnju mehurića gasa i (iii) flotaciju i taloženje formiranih flokula. Interakcije koje se odvijaju unutar EKF reaktora prikazane su na slici 3 (Emamjomeh i Sivakumar, 2009, Zhao i dr., 2014). Takođe, EKF tretman u mehanizam za uklanjanje polutanata može da uključi i druge procese: oksidaciju, redukciju, dekompoziciju, depoziciju, apsorpciju i adsorpciju, (Akbal i Camcı, 2010; Chen, 2004; Ozyonar i Karagozogu, 2012; Parga i dr., 2005, 2010; Yadav i dr., 2012).

Interakcija između koagulantata i polutanata, odnosno destabilizacija je najkomplikovaniji aspekt EKF procesa (El-Shazly i dr., 2011) i može se definisati kroz tri faze (Adhoum i dr., 2004; Mollah i dr., 2004; Phalakornkule i dr., 2010):

- kompresiju dvostrukog difuznog sloja oko naelektrisanih jonskih vrsta interakcijom jona generisanih oksidacijom žrtvene anode;
- neutralizaciju jonskih vrsta prisutnih u otpadnim vodama zbog suprotno naelektrisanih jona proizvedenih elektrohemijskim rastvaranjem žrtvene anode. Suprotno naelektrisani joni smanjuju elektrostatičko odbijanje između istorodno naelektrisanih jona u onoj meri u kojoj je potrebno da Van der Waals-ove privlačne sile preovladaju, dovodeći do koagulacije;
- stvaranje mulja taloženjem flokula formiranih u procesu koagulacije. Mulj takođe vezuje koloidne čestice preostale u vodenom medijumu.

Materijali koji se obično koriste kao elektrode su aluminijum, gvožđe, čelik i grafit, jer su jeftini, lako dostupni, netoksični i vrlo efikasni (Emamjomeh i Sivakumar, 2009; Khandegar i Saroha, 2013; Mollah i dr., 2001, 2004). Objavljen je mali broj radova o kombinovanoj upotrebi elektroda od aluminijuma i gvožđa (Al/Al, Al/Fe, Fe/Al, Fe/Fe) u istoj EKF ćeliji (Chou i dr., 2009a; Gomes i dr., 2007; Katal i Pahlavanzadeh, 2011; Khandegar i Saroha, 2012; Linares-Hernández i dr., 2009; Lopez-Vizcaíno i dr., 2012; Mahajan i dr., 2013; Moussavi i dr., 2011; Song i dr., 2014). Efikasnosti uklanjanja cijanida iz sintetičke EKF tretirane otpadne vode za anodno/katodne kombinacije elektroda Fe/Al, Fe/Fe, Al/Al i Al/Fe iznosile su oko 93, 87, 35 i 32%, respektivno. Bolja efikasnost kombinacija sa gvozdenom u odnosu na aluminijumsku žrtvenu anodu povezana je sa većim potencijalom oksidacije gvožđa (-0,447 V) u odnosu na aluminijum (-1.662 V) i samim tim sa većom brzinom oksidacije gvožđa u odnosu na aluminijum (Moussavi i dr., 2011). Efikasnosti uklanjanja indijuma(III)-jona iz sintetičke EKF tretirane otpadne vode iznosile su 78,3, 70,1, 31,4 i 15,8% za Fe/Al, Al/Fe, Fe/Fe i Al/Al kombinacije elektroda, respektivno. Glavni razlog za veću efikasnost gvozdenih anoda u odnosu na aluminijumske je u tri puta većoj ekvivalentnoj masi gvožđa (1041 mg Ah^{-1}) u odnosu na aluminijum ($335,6 \text{ mg Ah}^{-1}$), zbog čega teorijski više koagulanata proizvodi anoda od gvožđa u odnosu na anodu od aluminijuma, pri istim operativnim uslovima (Chou i dr., 2009a). Takođe, veću efikasnost uklanjanja arsena i antimona iz EKF tretiranog vodenog rastvora pokazale su Fe/Al u odnosu na Al/Al i Fe/Fe kombinacije elektroda (Song i dr., 2014). Gomes i saradnici (2007) su pokazali da je efikasnost uklanjanja arsena iz vodenog rastvora veća sa Al/Fe kombinacijom elektroda (99,6%) u odnosu na Fe/Fe i Al/Al kombinacije elektroda, jer je supstitucija Fe^{3+} jona sa Al^{3+} jonima na površini gvozdene elektrode dovela je do transformacije amorfnih gvožđe-hidroksid/okshidroksid koagulanata u kristalnu fazu, što je dovelo do veće površine flokula i veće adsorpcije arsena. Linares-Hernández i saradnici (2009) su pokazali da je Al/Fe kombinacija elektroda efikasnija od Al/Al i Fe/Fe kombinacija elektroda za uklanjanje HPK, BPK₅, boje, mutnoće i bakterija iz EKF tretirane kompleksne realne industrijske otpadne vode. Sa druge strane, Khandegar i Saroha (2012) su pokazali da je efikasnost uklanjanja HPK iz otpadne vode destilerije sa Al/Al kombinacijom elektroda (81,3%) veća u odnosu na Al/Fe (71,8%) i Fe/Fe (52,4%) kombinacije elektroda. Tokom EKF processa Fe^{2+} joni generisani elektrorastvaranjem elektrode od gvožđa imaju veliku rastvorljivost u kiseloj sredini i lako se oksiduju do Fe^{3+} jona koji se teško talože, što dovodi do smanjenja efikasnosti uklanjanja HPK sa Fe/Fe kombinacijom elektroda. Takođe su i Lopez-Vizcaíno i saradnici (2012) dokazali veću efikasnost Al/Al u odnosu na Fe/Al i Fe/Fe kombinacije elektroda za uklanjanje HPK i mutnoće iz otpadne vode dobijene u procesu remedijacije sedimenta. Katal i Pahlavanzadeh (2011) su pokazali da je za uklanjanje boje najbolja Al/Al kombinacija elektroda, za uklanjanje fenola i HPK najefikasnija Fe/Fe kombinacija elektroda, dok su efikasnosti uklanjanja HPK, boje i fenola iz otpadne vode proizvodnje papira više sa Fe/Al i Al/Fe kombinacija elektroda. Takođe, kao i Katal i Pahlavanzadeh (2011) i Mahajan i saradnici (2013) postigli su najvišu efikasnost uklanjanja (100%) HPK iz otpadne vode bolnice sa Fe/Fe kombinacijom elektroda u odnosu na manje efikasne Al/Al i Fe/Al kombinacije elektroda. Generalno, na osnovu literaturnog pregleda može se zaključiti da: (i) superiornost određenog anodnog materijala i kombinacije elektroda zavisi od vrste polutanta i operativnih uslova EKF tretmana (Moussavi i dr., 2011) i (ii) da kombinacija elektroda od raznorodnih metala u EKF ćeliji može da predstavlja alternativni metod za efikasno uklanjanje mutnoće, metala i organskih jedinjenja iz otpadnih voda (Linares-Hernández i dr., 2009) kao što su i kompleksni realni efluenti ofset štampe (OR i OSV).

Rastvaranje anodnog metala (aluminijuma ili gvožđa) u EKF reaktoru zasniva se na Faraday-evom zakonu definisanim jednačinom (1) (Akbal i Camcı, 2010; Arroyo i dr., 2009;

Akyol, 2012; Bazrafshan i dr., 2015a; Dermentzis i dr., 2011; Katal i Pahlavanzadeh, 2011; Kuokkanen i dr., 2013; Phalakornkule i dr., 2010; Song i dr., 2014; Vepsäläinen i dr., 2012):

$$m_{metal} = \frac{I \cdot t_s \cdot M}{z \cdot F} \quad (1)$$

gde su: I – primenjena struja u A, t_s – operativno vreme EKF tretmana u min, M – molekulska masa elektrodnog materijala ($M_{Al} = 26,982 \text{ g mol}^{-1}$ i $M_{Fe} = 55,845 \text{ g mol}^{-1}$), z – valenca jona elektrodnog materijala ($z_{Al} = 3$ i $z_{Fe} = 2$) i F – Faraday-eva konstanta (96485 C mol^{-1}). Utvrđeno je da je u realnim aplikacijama EKF tretmana eksperimentalna vrednost anodnog rastvaranja veća od 105 do 190% u odnosu na teoretski očekivane vrednosti. Ovaj fenomen se naziva „superfaradejeva” efikasnost i objašnjava se pojavom piting korozije, posebno u prisustvu jona hlora (Chen, 2004; Kuokkanen i dr., 2013; Mouedhen i dr., 2008; Vepsäläinen i dr., 2012). Piting korozije je vrsta lokalizovane korozije izazvane visokom koncentracijom hloridnih jona u rastvoru. Lokalizovana korozija gvožđa, aluminijuma i drugih sličnih metala odvija se kroz: (i) adsorpciju agresivnih Cl^- jona na oksidnom sloju metala zbog jon-jon interakcije, (ii) hemijsku reakciju između adsorbovanog Cl^- jona i jona u oksidnom sloju, (iii) rastvaranje ili proređivanje sloja i (iv) direktan napad na metal i početak intenzivnog lokalizovanog rastvaranja anodnog materijala (lokalizovane korozije). Zbog toga se očekuje da se u prisustvu Cl^- jona poboljša efikasnost uklanjanja polutanata povećanjem količine metalnog koagulanta u rastvoru zbog: (i) smanjenja pasivnog oksidnog sloja, (ii) povećanja elektrorastvaranja anodnog materijala (Arroyo i dr., 2009; Chou i dr., 2009a; Golder i dr., 2007) i (iii) smanjenja potrošnje energije (Arroyo i dr., 2009).

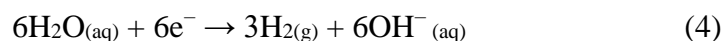
Na osnovu Faraday-evog zakona, sa povećavanjem gustine struje u EKF ćeliji povećava se brzina elektrolitičkog rastvaranja anode od aluminijuma i formiranja monomernih Al^{3+} jona i $Al(OH)_3$ koagulanta prema jednačinama (2) i (3) (El-Ashtoukhy i dr., 2013; El-Shazly i Daous, 2013; Hanay i Hasar, 2011; Mansouri i dr., 2012; Mollah i dr., 2001; Nouri i dr., 2010; Ozyonar i Karagozoglou, 2012; Solak i dr., 2009; Yadav i dr., 2012):



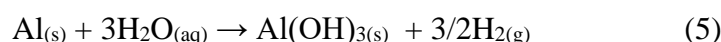
u baznoj sredini:



na katodi, oslobađa se H_2 gas:



ukupno:



U zavisnosti od pH vrednosti sredine, Al^{3+} i OH^- joni dobijeni u reakciji (2) i (3) mogu da formiraju i druge monomerne ($Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ i $Al(OH)_4^-$) i polimerne jonske vrste ($Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$) (Akbal i Camci, 2010; Akyol, 2012; Bazrafshan i dr., 2015a; Chopra i Sharma, 2013; Dermentzis i dr., 2011; Ezechi i dr., 2014; Janpoor i dr., 2011; Katal i Pahlavanzadeh, 2011; Kuokkanen i dr., 2013; Tak i dr., 2015; Vasudevan i Oturan, 2013).

Formirani nerastvorni i amorfni koagulant $\text{Al}(\text{OH})_3$ ima veliku specifičnu površinu koja adsorbira koloidne i rastvorene polutante u efluentu (Bazrafshan i dr., 2012b; Janpoor i dr., 2011; Merzouk i dr., 2009; Tak i dr., 2015). Na katodi, oslobođen H_2 gas dovodi do flotacije flokula koagulanata sa polutantima (Bazrafshan i dr., 2012b; Shazly i Daous, 2013; El-Shazly i dr., 2011; El-Mollah i dr., 2001). Drugi način uklanjanja flokula je sedimentacijom (Bazrafshan i dr., 2012b; Ozyonar i Karagozolu, 2012; Tak i dr., 2015).

Tokom EKF procesa, elektrohemijske reakcije koje se odvijaju na anodi od gvožđa prikazane su jednačinama (6) i (7) (Chen, 2004; Chopra i Sharma, 2013; Khandegar i Saroha, 2012; Ozyonar i Karagozolu, 2012; Solak i dr., 2009; Vasudevan i Oturan, 2013; Yadav i dr., 2012):



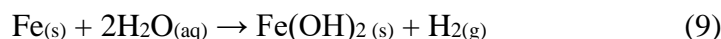
u baznoj sredini:



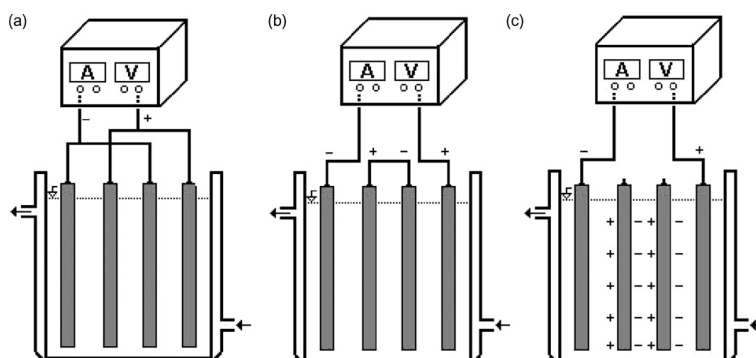
na katodi, oslobađa se H_2 gas:



ukupno:



U slučaju upotrebe elektroda od gvožđa, hidroksido i akvahidroksido monomerni kompleksi ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ i polimerni kompleksi ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$ i $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}_2^{4+}$) mogu biti prisutni u EKF sistemu (Akbal i Camcı, 2010; Akyol, 2012; Arroyo i dr., 2009; Kara, 2012; Katal i Pahlavanzadeh, 2011; Kobyia i dr., 2011; Kuokkanen i dr., 2013; Solak i dr., 2009). Nastali nerastvorni i amorfni koagulant $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hidroksido i akvahidroksido kompleksi su odgovorni za uklanjanje polutanata iz rastvora adsorpcijom, koprecipitacijom, elektrostatičkim privlačenjem ili koagulacijom (Katal i Pahlavanzadeh, 2011; Ozyonar i Karagozolu, 2012). Efikasnost uklanjanja polutanata zavisi od koncentracije hidroksido i akvahidroksido monomernih i polimernih kompleksa, prirode i vrste polutanta i pH vrednosti sredine (Kuokkanen i dr., 2013; Solak i dr., 2009).



Slika 4. Načini povezivanja elektroda u EKF reaktoru: (a) MP-P, (b) MP-S i (c) BP-S (Kobyia i dr., 2007)

EKF reaktor može da sadrži jedan ili više anodno-katodnih parova koji mogu biti povezani u monopolarnom ili bipolarnom modu (način povezivanja) (Emamjomeh i Sivakumar, 2009; Golder i dr., 2007; Kobya i dr., 2007; Kuokkanen i dr., 2013; Sahu i dr., 2014; Vasudevan i Oturan, 2013, 2014). Međutim, dve elektrode u EKF reaktoru nisu dovoljne za tretman otpadnih voda, jer je za veliku brzinu rastvaranja metala potrebna elektroda sa velikom površinom. Poboljšanje performansi EKF reaktora je postignuto povećavanjem broja elektroda i povezivanjem monopolarnih elektroda paralelno ili serijski, odnosno bipolarnih elektroda serijski (slika 4) (Khandegar i Saroha, 2013; Kobya i dr., 2007; Mollah i dr., 2004). Kod monopolarnih elektroda u paralelnom modu (MP-P) anode i katode su povezane paralelno zbog čega je struja podeljena jednako između svih elektroda, zbog čega paralelni mod u odnosu na serijski zahteva nižu razliku potencijala. U monopolarnoj konfiguraciji elektroda sa serijskim modom (MP-S), svaki par žrtvenih elektroda je interno povezan jedan sa drugim. Povećanje napona u EKF ćelija dovodi do veće razlike potencijala za datu struju. Kod bipolarnih elektroda u serijskom modu (BP-S) spoljne elektrode su direktno povezane sa strujom i ne postoji električna veza između unutrašnjih žrtvenih elektroda. Unutrašnje elektrode su bipolarne dok su spoljašnje monopolarne (Bazrafshan i dr., 2015a). EKF ćelije sa BM-S u odnosu MP-P i MP-S modom rade na relativno niskim gustinama struje i efikasnije, brže i ekonomičnije proizvode gvozdene ili aluminijumske koagulanate u poređenju sa hemijskom koagulacijom (Parga i dr., 2010).

Da bi se postigla maksimalna efikasnost EKF tretmana potrebno je dizajnirati EKF reaktor uzimajući u obzir sledeće faktore: pad napona, akumulaciju H₂ i O₂ gasova na površini elektroda i prenos mase kroz prostore između elektroda. Pad napona između elektroda mora biti minimalan, što se postiže visokom provodljivošću rastvora, smanjenjem rastojanja između elektroda i odgovarajućom geometrijom elektroda. Akumulacija H₂ i O₂ gasova na površini elektroda mora biti minimalna, jer akumulacija gasova povećava električni otpor EKF reaktora i kao rezultat toga, više energije mora da se koristi za postizanje optimalne efikasnosti uklanjanja polutanta. Da bi se umanjila akumulacija gasova protok elektrolita oko elektrode mora biti povećan. Prenos mase kroz prostore između elektroda mora biti maksimalan i bez ometanja, što se postiže povećanjem turbulencija sa povećanjem protoka unutar EKF reaktora. Povećanje turbulencije smanjuje pasivni sloj na površini elektrode (Mollah i dr., 2004).

EKF reaktori postoje u velikom broju različitih konfiguracija prema obliku elektroda (pločaste ili cilindrične), rasporedu elektroda (horizontalni i vertikalni) i prostoru između elektroda (jedan ili više kanala) (Chen, 2004). Uzimajući u obzir navedene parametre konfiguracije, EKF reaktori se mogu podeliti na: visoki vertikalni pločasti, dugi horizontalni pločasti, kratki horizontalni pločasti, perforirani pločasti, cevni i perforirani cevni reaktori (Mollah i dr., 2004). Svaki EKF reaktor ima prednosti i nedostatke i različit stepen efikasnosti EKF tretmana (Mollah i dr., 2004). Takođe, EKF reaktori se prema načinu rada mogu podeliti na reaktore sa šaržnim ili kontinualnim režimom rada (Bazrafshan i dr., 2015a; Chen, 2004; Holt i dr., 2005). EKF reaktori sa šaržnim režimom rada imaju konstantnu zapreminu otpadnih voda u svakom EKF ciklusu, u njima nema ni priliva ni odliva otpadnih voda i početni parametri (koncentracija polutanta, koagulanata i pH vrednost) se menjaju sa vremenom tretmana. EKF reaktori sa kontinualnim režimom rada imaju kontinuirani dovod otpadnih voda i rade pod (pseudo) stabilnim uslovima (konstantna koncentracija polutanata i protok) sa fiksnom količinom koagulanata (Bazrafshan i dr., 2015a; Holt i dr., 2005). Dinamična priroda EKF reaktora sa kontinualnim režimom rada omogućava proučavanje niza operativnih uslova i više je pogodna za istraživački rad u industrijskim procesima zbog velike količine otpadnih voda (Bazrafshan i dr., 2015a).

2.2.1.1. Faktori koji utiču na efikasnost EKF tretmana

EKF je svestran proces koji uključuje nekoliko operativnih promenljivih, kao što su: gustina struje, materijal elektroda, međuelektrodno rastojanje, koncentracija potpornog elektrolita, pH vrednost rastvora, koncentracija polutanata, operativno vreme tretmana (Bazrafshan i dr., 2015a; Chen i Hung, 2007; Kuokkanen i dr., 2013; Tünay i dr., 2010), prečnik elektroda (El-Shazly i dr., 2011), oblik elektroda (Bazrafshan i dr., 2015a; Khandegar i Saroha, 2013), broj elektroda (Akbal i Camci, 2010), način povezivanja elektroda (Golder i dr., 2007; Kobyas i dr., 2007), temperatura rastvora i brzina mešanja (Can i dr., 2003; Khandegar i Saroha, 2012, 2013; Sridhar i dr., 2014). Optimizacija operativnih promenljivih je neophodna u cilju postizanja što efikasnijeg uklanjanja polutanta iz tretiranog efluenta (Tünay i dr., 2010).

Gustina struje u EKF reaktoru određuje količinu Al^{3+} ili Fe^{2+} jona nastalih elektrolitičkim rastvaranjem žrtvene anode od odgovarajućeg materijala. Ekvivalentna masa koja se izdvaja po Ah za aluminijum iznosi 335,6 mg, dok je za gvožđe 3,1 put veća i iznosi 1041 mg (Chen i Hung, 2007; Chou i dr., 2009b). Gustina struje utiče na: (i) količinu koagulanata koji se formiraju tokom EKF procesa, (ii) brzinu formiranja H_2 ili O_2 na katodi, (iii) veličinu i rast flokula, (iv) efikasnost EKF procesa (Bazrafshan i dr., 2015a; El-Ashtoukhy i dr., 2013; Mahvi i dr., 2010; Ozyonar i Karagozoglu, 2012; Sridhar i dr., 2014), (v) veličinu EKF reaktora (veća gustina struje, manji reaktor), (vi) gubitak električne energije (veća gustina struje, veći gubitak), (vii) iskorišćenje struje (jako velika gustina struje, značajno smanjenje iskorišćenja struje), (viii) temperaturu rastvora (veća gustina struje, veće zagrevanje rastvora) (Bouhezila i dr., 2011; Chen i Hung, 2007) i (ix) količinu taloga (veća gustina struje, veća količina taloga) (Kara, 2012). Sa povećanjem gustine struje, povećava se brzina rastvaranja anode i količina metalnih hidrosida i flokula, što dovodi do povećanja efikasnosti uklanjanja polutanata iz EKF tretiranog efluenta. Povećanje gustine struje iznad optimalne gustine struje ne dovodi do povećanja efikasnosti uklanjanja polutanata (Bazrafshan i dr., 2015a). Optimalne gustine struje za tretman voda su u intervalu od 5 do 60 $A\ m^{-2}$, dok je za industrijske otpadne vode gornja granica u intervalu od 100 do 150 $A\ m^{-2}$, zbog visokih koncentracionih nivoa polutanata (Kuokkanen i dr., 2013). Uglavnom se za EKF reaktore preporučuju gustine struje od 20 do 25 $A\ m^{-2}$, jer omogućavaju duži period rada, bez dužih prekida, osim ako nije predviđeno periodično čišćenje elektroda (Chen i Hung, 2007). Međutim, odabir gustine struje je potrebno sprovesti u skladu sa ostalim operativnim parametrima EKF tretmana (Vasudevan i Oturan, 2013).

Materijal elektrode ima važan uticaj na efikasnost EKF tretmana u pogledu troškova tretmana i efikasnosti uklanjanja polutanata. Elektrode od gvožđa i aluminijuma su efikasne, netoksične (Kuokkanen i dr., 2013), prilično jeftine i lako dostupne, ali se habaju zbog anodne elektrorastvorljivosti i stvaraju mulj (Chopra i Sharma, 2013). Međutim, cena i efikasnost EKF tretmana sa odgovarajućim elektrodama nisu uvek jedini faktori pri odabiru elektrodnog materijala, i drugi tehnički aspekti (karakteristike flokula i obojenost rastvora zbog povećane koncentracije jona gvožđa) takođe mogu da utiču na donošenje odluke o primeni određenog elektrodnog materijala. Uobičajeno je da se elektrode od gvožđa primenjuju u EKF tretmanu otpadnih voda, a elektrode od aluminijuma u EKF tretmanu pijaćih voda, jer je gvožđe jeftinije. Međutim, i elektrode od aluminijuma same ili u kombinaciji sa elektrodama od gvožđa nalaze primenu u EKF tretmanu otpadnih voda, zbog velike efikasnosti jona Al^{3+} kao koagulanta (Chen i Hung, 2007; Vasudevan i Oturan, 2013, 2014).

Maksimalna efikasnost uklanjanja polutanata iz EKF tretiranog efluenta postiže se definisanjem optimalnog međuelektrodnog rastojanja. Pri minimalnom međuelektrodnom rastojanju efikasnost uklanjanja polutanata je minimalna, jer se flokule sudaraju jedne sa drugima zbog velikog elektrostatičkog privlačenja. Efikasnost uklanjanja polutanata se povećava sa povećavanjem međuelektrodnog rastojanja od minimalnog do optimalnog rastojanja, jer se sa povećanjem rastojanja između elektroda, smanjuju elektrostatičke interakcije što dovodi do sporijeg kretanje generisanih metalnih hidroksidnih jona i dužeg vremena aglomerizacije flokula. Na rastojanjima većim od optimalnog međuelektrodnog rastojanja, efikasnost uklanjanja polutanata se smanjuje, jer se povećava vreme kretanja jona sa povećanjem rastojanja između elektroda što dovodi do smanjenja elektrostatičkog privlačenja i manjeg formiranja flokula (Bazrafshan i dr., 2015a; Khandegar i Saroha, 2012). Međuelektrodno rastojanje u EKF reaktoru je najčešće u intervalu od 2 do 70 mm, međutim, većina autora smatra da je optimalno međuelektrodno rastojanje od 5 do 20 mm (Kuokkanen i dr., 2013). Procena efikasnosti EKF tretmana u funkciji međuelektrodnog rastojanja zavisi od prirode i vrste polutanata, povezivanja i položaja elektroda, hidrodinamičkih uslova procesa, itd. (Aoudj i dr., 2010). Za svaki polutant postoji optimalno međuelektrodno rastojanje u EKF reaktoru pri kojem je efikasnost uklanjanja polutanta iz rastvora maksimalna (Escobar i dr., 2006; Villafañe i dr., 2009). Promenom rastojanja između elektroda, utiče se na: (i) protok električne struje u rastvoru, (ii) generisanje koagulanta „*in situ*”, (iii) napon u EKF ćeliji (manje međuelektrodno rastojanje, manji napon) i (iv) potrošnju energije (manje međuelektrodno rastojanje, manja potrošnja energije) (Ezechi i dr., 2014; Villafañe i dr., 2009).

Električna provodljivost rastvora je važan operativni parametar za uštedu električne energije u EKF ćeliji. Kada je električna provodljivost rastvora niska, više energije je potrebno za prevazilaženje visoke omske otpornosti između anode i katode. Najčešći metod koji se koristi za rešavanje ovog problema je dodatak natrijum-hlorida kao potpornog elektrolita čime se: (i) povećava provodljivost EKF tretirane vode ili efluenta, (ii) smanjuje potrošnju energije (Chen i Hung, 2007; Chou i dr., 2009a,b), (iii) uništava pasivni sloj na površini anode ukoliko postoji (Chou i dr., 2009a; El-Ashtoukhy i dr., 2013) i (iv) smanjuje štetan efekat nekih anjona (hidrogenkarbonata, karbonata i sulfata) koji mogu biti prisutni u vodi ili efluentu (Chen i Hung, 2007; Sahu i dr., 2014). Prisustvo karbonata ili sulfata može dovesti do taloženja Ca^{2+} ili Mg^{2+} jona u formi izolacionog filma (pasivnog sloja) na površini elektroda. Pasivni sloj naglo povećava napon između elektroda i smanjuje stepen iskorišćenja električne struje u EKF reaktoru (Arslan-Alaton i dr., 2009; Chen i Hung, 2007; Vasudevan i Oturan, 2013). Takođe, razlog brzog i efikasnog uklanjanja polutanata iz otpadne vode dodavanjem natrijum-hlorida u EKF sistem je oksidacija hloridnih jona na anodi do gasa hlora koji u reakciji sa OH^- jonima na katodi formira hipohloritne jone (OCl^-). Hipohloritni joni su jako oksidaciono sredstvo koje može da oksiduje organske polutante prisutne u efluentu i povećava efikasnost EKF tretmana (Sridhar i dr., 2014). Oksidacija polutanata (na primer boje) sa ClO^- jonima odigrava se prema reakciji (10) (Kabdaşh i dr., 2009a,b; Malpass i dr., 2008; Sahu i dr., 2014):



Preporučuje se dodavanje natrijum-hlorida u količini od 15 do 20% Cl^- da bi se osigurao optimalan EKF tretman (Vasudevan i Oturan, 2013). Ako je koncentracija natrijum-hlorida izuzetno visoka, aktivnost i koncentracija rastvorenih Al^{3+} jona u blizini anode se smanjuje zahvaljujući međujonskom privlačenju između Cl^- i Al^{3+} jona, pa se i potencijal

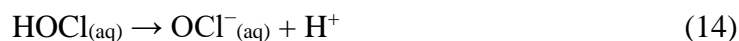
potreban za rastvaranje anode smanjuje prema Nernst-ovoj jednačini (11) (El-Ashtoukhy i dr., 2013):

$$e = e_o - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Al^{3+}} \quad (11)$$

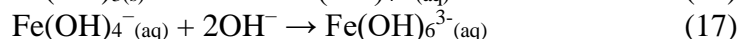
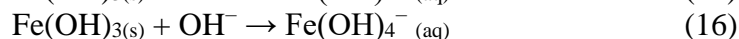
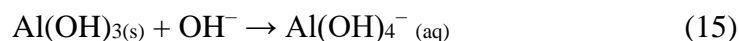
gde su: e – elektrodni potencijal, e_o – standardni elektrodni potencijal, F – Faraday-eva konstanta (96485 C mol^{-1}), z – broj elektrona uključen u reakciju, R – gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i $a_{Al^{3+}}$ – aktivnost Al^{3+} jona. Smanjenjem potencijala potrebnog za rastvaranje žrtvene anode smanjuje se mogućnost pasivizacije anode i tendencija oslobađanja hlora i kiseonika na račun rastvaranja anode. Postoji i negativan uticaj dodavanja natrijum-hlorida, jer povećavanje provodljivost rastvora može dovesti do povećanja potrošnje električne energije (Chen i Hung, 2007).

EKF tretman može da se odvija u širokom opsegu pH vrednosti, međutim relativno je uzak interval pH vrednosti (u zavisnosti od upotrebljenog materijala elektrode i pH vrednosti sredine) u kome se EKF proces odvija optimalno (Ezechi i dr., 2014; Kuokkanen i dr., 2013; Mahvi i dr., 2010; Nouri i dr., 2010; Song i dr., 2014). Na efikasnost EKF tretmana pH vrednost utiče indirektno preko iskorišćenja električne struje i rastvorljivosti metalnih hidroksida (Chen i Hung, 2007).

pH vrednost tokom EKF tretmana može da se menja što zavisi od inicijalne pH vrednosti efluenta (Bazrafshan i dr., 2015a). pH vrednost EKF tretiranog efluenta raste ako je početni efluent kiseo i opada ako je početni efluent bazan, što je jedna od prednosti EKF procesa (Vasudevan i Oturan, 2013). Porast pH vrednosti u kiseloj sredini posledica je: (i) redukcije molekula vode na katodi tokom EKF tretmana pri kojoj se oslobađaju H_2 i OH^- joni na katodi (jednačine 4 i 8) (Arslan-Alaton i dr., 2009; Chen i Hung, 2007; Mouedhen i dr., 2008; Vasudevan i Oturan, 2013), (ii) oslobađanja CO_2 (kojim su zasićene otpadne vode) sa evolucijom H_2 (Mahvi i dr., 2010; Mouedhen i dr., 2008; Nouri i dr., 2010) i (iii) prisustva anjona (Cl^- ili SO_4^{2-}) koji mogu da supstituišu OH^- jone iz $Al(OH)_3$ dovodeći do njihovog oslobađanja i povećanja pH vrednosti (Mouedhen i dr., 2008). Sa druge strane, do smanjenja pH vrednosti EKF tretiranog efluenta može doći zbog: (i) formiranja $Al(OH)_3$ koagulanata u blizini anode koje dovodi do oslobađanja H^+ jona, (ii) reakcije izdvajanja kiseonika (Vasudevan i Oturan, 2013) i (iii) prisustva hloridnih jona. U prisustvu Cl^- jona dolazi do sledećih reakcija u efluentu (Arslan-Alaton i dr., 2009; Chen i Hung, 2007; Kabdaşh i dr., 2009a; Tak i dr., 2015):



Smanjenje pH vrednosti u alkalnim efluentima rezultat je amfoternosti $Al(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$ i formiranja $Al(OH)_4^-$ (Song i dr., 2014; Vasudevan i Oturan, 2013), $Fe(OH)_4^-$ i $Fe(OH)_6^{3-}$ prema jednačinama (15) – (17), respektivno (Song i dr., 2014):



Generalno, povećanje pH vrednosti EKF tretiranog efluenta zbog izdvajanja vodonika je manje ili više kompenzovano oslobađanjem H^+ jona (Chen i Hung, 2007). Može se reći da EKF tretman pokazuje puferski kapacitet i zbog ravnoteže između proizvodnje i potrošnje OH^- jona, što sprečava promenu pH vrednosti (Bazrafshan i dr., 2012a, 2015a; Hanay i Hasar, 2011; Merzouk i dr., 2008; Song i dr., 2014; Zhao i dr., 2014), zbog čega nije potrebno podešavati pH vrednost u EKF tretmanu otpadnih voda (Mouedhen i dr., 2008). Takođe, hemijska priroda polutanata i efluenta, definišu optimalan opseg pH vrednosti za efikasno uklanjanje polutanta iz EKF tretiranog efluenta.

Ne postoji direktna korelacija između početne koncentracije polutanata i efikasnosti uklanjanja EKF tretmana (Bazrafshan i dr., 2012a). Bazrafshan i saradnici (2012a) su značajno smanjenje visokih početnih koncentracija fluorida u odnosu na niže početne koncentracije u relativno kratkom vremenskom intervalu, objasnili teorijom razblaženog rastvora. U razblaženom rastvoru, formiranje difuzionog sloja u blizini elektrode dovodi do sporije brzine reakcije, dok u koncentrovanom rastvoru difuzioni sloj nema uticaja na brzinu difuzije ili migraciju metalnih jona sa površine elektrode. Sa druge strane, Merzouk i saradnici (2009) pokazuju da je efikasnost EKF uklanjanja metala (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb i Cd) u funkciji početne koncentracije metala. Povećanjem koncentracije metala u intervalu od 50 do 600 $mg\ L^{-1}$, efikasnost uklanjanja se smanjuje u intervalu od 99 do 70%. Dakle, efikasnost uklanjanja metala EKF tretmanom je veća na nižim početnim koncentracijama metala. Takođe, El-Shazly i Daous (2013) pokazuju da se efikasnost uklanjanja fosfatnih jonima smanjuje sa povećanjem inicijalne koncentracije fosfata u intervalu od 25 do 100 ppm. Povećanje koncentracije polutanta dovodi do: (i) povećavanja polarizacije anode i katode, (ii) smanjenja brzine rastvaranja anode, (iii) smanjenja brzine izdvajanja vodonika na katodi i (iv) blokiranja adsorpcionih mesta koagulanta, čime se smanjuje njegova efikasnost adsorpcije (Chou i dr., 2009a; El-Shazly i Daous, 2013).

Efikasnost uklanjanja polutanata je funkcija operativnog vremena EKF tretmana. Efikasnosti uklanjanja za svaki polutant raste sa povećanjem vremena elektrolize do postizanja optimalnog vremena EKF tretmana, kada efikasnost uklanjanja postaje konstantna i ne povećava se sa povećanjem vremena elektrolize (Bazrafshan i dr., 2015a). Takođe, povećavanje vremena elektrolize, povećava i brzinu mešanja rastvora, jer se sa povećanjem vremena generiše više mehurića H_2 gasa koji poboljšavaju stepen mešanja i flotaciju, a samim tim i efikasnost uklanjanja polutanata (Tak i dr., 2015). Prosečno operativno vreme EKF tretmana je najčešće u intervalu od 5 do 60 minuta (ne uzimajući u obzir vreme sedimentacije). Za neke otpadne vode optimalno vreme EKF tretmana je 30 minuta ili kraće, dok za druge otpadne vode iznosi 2 do 3 sata. Kao i kod drugih funkcionalnih parametara, trajanje EKF tretmana u velikoj meri zavisi od vrste otpadne vode koja se prečišćava i koncentracije polutanata. Primenjena gustina struje ima značajan uticaj na operativno vreme EKF tretmana (Kuokkanen i dr., 2013).

Povećanjem prečnika anode smanjuje se prostor između anode i katode i poboljšavaju se uslovi mešanja unutar ovog prostora zbog H_2 gasa koji se stvara na katodi. H_2 gas sprečava nakupljanje anodnih i/ili katodnih proizvoda na elektrodnim površinama čime smanjuje polarizaciju na obe elektrode i poboljšava efikasnost EKF tretmana. Povećanjem prečnika anode iznad optimalnog, smanjuje se efikasnost uklanjanja polutanata, jer se povećava debljina difuzionog sloja i smanjuje prenos jona dobijenih na površini anode u rastvor čime se povećava polarizacija, a smanjuje efikasnost EKF tretmana (El-Shazly i dr., 2011).

Oblik elektroda utiče na efikasnost uklanjanja polutanata u EKF procesu. Veoma mali broj studija u literaturi opisuju efekat oblika elektrode na efikasnost elektrofiltera (Heidmann i Calmano, 2008; Kuroda i dr., 2003). Elektrode sa rupicama odlikuju se većom efikasnošću uklanjanja polutanata u odnosu na elektrode sa ravnom površinom. Elektrode sa rupicama bolje provode struju u odnosu na ravne elektrode, jer je intenzitet električnog polja po ivicama rupica 1,2 puta veći u odnosu na električno polje ravnih elektroda. Potrebno je sprovesti više studija o uticaju oblika elektroda na efikasnost EKF tretmana koje bi uključile i raspored i prečnik rupica (Bazrafshan i dr., 2015a; Khandegar i Saroha, 2013).

Povećanje broja elektroda u EKF ćeliji je u direktnoj vezi sa povećanjem ukupne površine elektroda. Kada se ukupna površina elektroda povećava, količina koagulanata je veća, pa je i efikasnost EKF tretmana bolja (Janpoor i dr., 2011). Akbal i Camci (2010) su pokazali da sa povećanjem broja gvođenih elektroda od 2 do 6 efikasnost uklanjanja povećava se u intervalu: od 77,8 do 97,5% za bakar, od 71,9 do 93,2% za hrom i od 40,2 do 74,1% za nikal, respektivno. Sa povećanjem broja aluminijumskih elektroda od 2 do 6 efikasnost uklanjanja povećava se u intervalu: od 87,4 do 98,5% za bakar, od 87,7 do 99,9% za hrom i od 88,3 do 99,9% za nikal, respektivno. Međutim, povećanje broja elektroda u bipolarnom EKF reaktoru ima negativan uticaj na efikasnost uklanjanja polutanata, jer dodatne elektrode povećavaju otpor EKF sistema, smanjuju struju i koncentraciju koagulanata. Zato je određivanje optimalnog broja pomoćnih, odnosno ukupnog broja elektroda od suštinskog značaja za efikasnost EKF tretmana (Janpoor i dr., 2011)

Načini povezivanja elektroda u EKF reaktoru utiče na efikasnost EKF tretmana (Bayramoglu i dr., 2007; Golder i dr., 2007; Kobya i dr., 2007). Skoro potpuno uklanjanje od 99,9% hrom(III) jona iz vodenog rastvora postignuto je za 50 minuta primenom EKF tretmana sa bipolarnim načinom povezivanja Al elektroda u odnosu na 81,5% uklanjanja hrom(III) jona sa monopolarim načinom povezivanja. Bipolarnom konfiguracijom elektroda u EKF reaktoru poboljšava se uklanjanje hrom(III) jona iz vodenog rastvora zbog kombinovanog dejstva: hemijskog taloženja, koprecipitacije, adsorpcije, katodne redukcije i „sweep” koagulacije. Efekat kombinovanog dejstva je slabije izražen kod monopolarne konfiguracije elektroda (Golder i dr., 2007; Sahu i dr., 2014). Sa druge strane, Kobya i saradnici (2007) su proučavali uticaj MP-P, MP-S i BP-S načina povezivanja elektroda od gvožđa i aluminijuma na uklanjanje HPK i mutnoće iz EKF tretirane tekstilne otpadne vode. MP-P sa gvođenim elektrodama i MP-S sa aluminijumskim elektrodama su najpogodnije konfiguracije za uklanjanje HPK i mutnoće iz EKF tretirane tekstilne otpadne vode. Solak i saradnici (2009) su pokazali da je odlična efikasnost i MP-P i MP-S konfiguracije i aluminijumskih i gvođenih elektroda za uklanjanje suspendovanih čestica i mutnoće iz otpadne vode proizvodnje mermera i da je odlučujući faktor ekonomska cena. Rezultati tehničko-ekonomske evaluacije su pokazali da je MP-P, konfiguracija najisplativija za elektrode od gvožđa i aluminijuma (Bayramoglu i dr., 2007; Kobya i dr., 2007; Solak i dr., 2009).

Uticaj temperature rastvora na efikasnost EKF tretmana nije detaljno proučen. Povećanje temperature rastvora može da: (i) poveća brzinu hidrolize odgovarajućih metalnih jona do hidroksidnih formi koagulanata (El-Ashtoukhy i dr., 2013) i (ii) poboljša transfer jona od anodne i/ili katodne površine prema unutrašnjost EKF tretiranog rastvora usled smanjenja viskoznosti rastvora i povećanja difuzije jona prema Stock-ovoj jednačini (18) (El-Shazly i Daous, 2013):

$$\frac{D \cdot \mu}{T} = \text{const.} \quad (18)$$

gde su: D – difuzija jona, μ - viskoznost rastvora i T - temperatura rastvora. Smanjenje efikasnost uklanjanja fosfata na temperaturama iznad 60°C objašnjava se činjenicom da više temperature rastvora dovode do pasivizacije anode i katode usled formiranja zaštitnih slojeva oksida koji smanjuju rastvaranje žrtvene anode i formiranje jona, a samim tim i efikasnost EKF tretmana (El-Shazly i Daous, 2013). Takođe, i iskorišćenje električne struje raste sa povećanjem temperature rastvora i dostiže maksimum na 60°C, a daljim povećanjem temperature rastvora, opada. Povećanje iskorišćenja struje sa povećanjem temperature rastvora pripisuje se povećanjem aktivnosti destrukcije filma aluminijum-oksida na površini elektrode. Sa daljim povećanjem temperature dolazi do formiranja određenih pora $\text{Al}(\text{OH})_3$ gela koje izgledaju kao kompaktnije flokule i više liče na depozit na površini elektrode (Chen i Hung, 2007; Vasudevan i Oturan, 2013). Slično iskorišćenju električne struje i potrošnja energije dostiže maksimum, ali na nešto nižim vrednostima temperature (35°C). To se objašnjava činjenicom da je potrošnja električne energije suprotno proporcionalna temperaturi i provodljivosti otpadne vode. Visoka temperatura rastvora uslovljava veću provodljivost u EKF tretiranom rastvoru, ali i manju potrošnju električne energije (Chen, 2004; Chen i Hung, 2007).

Mešanje je važan faktor koji utiče na operativne performanse EKF procesa. Efikasnost uklanjanja polutanata u EKF procesu kontrolisano je difuzijom, tako da povećanje brzine mešanja dovodi do: (i) povećanja intenziteta turbulencije, (ii) smanjenja debljine difuznog sloja na površini elektrode i (iii) boljeg mešanja u većoj zapremini elektrolita (Sridhar i dr., 2014). Sa povećanjem brzine mešanja u EKF reaktoru efikasnost uklanjanja polutanta raste do optimalne brzine mešanja, posle koje efikasnost uklanjanja polutanta opada. Maksimalna vrednost efikasnosti uklanjanja polutanta pri optimalnoj brzini mešanja može se objasniti povećanjem prenosa mase generisanih jona u EKF sistemu što dovodi do većih interakcija između jona i formiranja flokula koagulanata. Smanjenje efikasnosti pri vrednostima iznad optimalne brzine je posledica destabilizacije flokula $\text{Al}(\text{OH})_3$ koagulanta (Can i dr., 2003; Khandegar i Saroha, 2012, 2013).

2.2.2. Adsorpcija

Adsorpcija je promena koncentracije komponente na graničnoj površini između dve faze: gas/tečne, tečno/tečne, gas/čvrste ili tečno/čvrste (Çeçen i Aktaş, 2011). U doktorskoj disertaciji praćena je adsorpcija u heterogenom sistemu tečno-čvrsto, odnosno vezivanje organskih jedinjenja iz EKF tretiranog efluenta ofset štampe (OR ili OSV) izraženih u količini ukupnog organskog ugljenika (eng. Total Organic Carbon, TOC) na čvrstoj površini odgovarajućeg adsorbenta (aktivnog uglja ili višeslojne ugljenične nanocevi).

U zavisnosti od prirode veza koje se uspostavljaju između adsorbenta (faza na kojoj se vrši adsorpcija) i adsorbata (supstanca koja se vezuje), razlikuju se dva osnovna, granična oblika adsorpcije: fizička i hemijska (Çeçen i Aktaş, 2011; Đorđević i Dražić, 1994; Klačnjaja, 2009). Razlike fizičke i hemijske adsorpcije prikazane su tabeli 3.

Tabela 3. Razlike fizičke i hemijske adsorpcije

Parametar	Fizička adsorpcija	Hemijska adsorpcija	Reference
Smer reakcije	Reverzibilna ^{1, 3, 4}	Ireverzibilna ^{1, 3, 4}	
Veze između adsorbenta i adsorbata	Van der Valsove sile, Londonove sile ili dipol-dipol interakcije ³	Jonska, kovalentna, koordinativno kovalentna ili vodonična veza ⁵	
Slojevi adsorbata	Višemolekulski ^{1, 3}	Monomolekulski ^{1, 3}	
Vežanost adsorbata na površini adsorbenta	Molekuli adsorbata nisu vezani za određeno mesto na površini adsorbenta i mogu da se kreću ^{1, 5}	Molekuli adsorbata su vezani za određeno mesto na površini adsorbenta i ne mogu da se kreću ¹	¹ Çeçen i Aktaş, 2011
Entalpija adsorpcije ⁴	10 do 20 kJ mol ⁻¹	40 do 400 kJ mol ⁻¹	² Đorđević i Dražić, 1994
Temperatura adsorpcije	Ispod tačke ključanja adsorbata ^{1, 2}	Viša od tačke ključanja adsorbata ^{1, 2}	³ Klašnja, 2009
Količina supstance koja se vezuje	Uglavnom zavisi od osobina adsorbata, a manje od osobina adsorbenta ²	Zavisi od osobina i adsorbata i adsorbenta ²	⁴ Kostić, 2014
Učešće elektrona	Nema prenošenja elektrona, mada može doći do polarizacije adsorbata ^{1, 4}	Prenošenje elektrona dovodi do formiranja veza između adsorbata i površine ^{1, 4}	⁵ Tričković, 2009
Disocijacija adsorbovanih molekula	Nema disocijacije ⁴	Može doći do disocijacije ⁴	

Fizička ili hemijska adsorpcija podrazumevaju transport mase rastvorenih vrsta (adsorbata) iz rastvora na površinu čvrste faze (adsorbenta). Kada je adsorbent porozan, mehanizam transporta adsorbata do adsorbenta odigrava se kroz četiri faze (Çeçen i Aktaş, 2011; Doğan i dr., 2009; Kuo i dr., 2008; Wang i dr., 2008):

1. difuzija kroz rastvor: transport molekula adsorbata iz rastvora do hidrodinamičkog graničnog sloja koji okružuje adsorbent;
2. eksterna difuzija: transport molekula adsorbata kroz hidrodinamički granični sloj do površine adsorbenta;
3. intra-čestična difuzija: transport molekula adsorbata koji su prošli granični sloj do pora adsorbenta;
4. adsorpcija: vezivanje molekula adsorbata sa aktivnim mestima u porama adsorbenta.

Prema Ahmaruzzaman-u (2010) za tečno/čvrstu adsorpciju, transport adsorbata je određen eksternom difuzijom ili intra-čestičnom difuzijom ili sa obe difuzije, odnosno druga i treća faza odigravaju se istovremeno. Takođe, i drugi autori adsorpciju polutanata na neorganskim čvrstim adsorbentima definišu kroz tri faze (Hameed i El-Khaiary, 2008; Plazinski i dr., 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Valderrama i dr., 2010):

1. transport adsorbata iz tečne faze na spoljašnju površinu adsorbenta (čvrste faze);
2. transport adsorbata kroz tečni film vezan za površinu adsorbenta;

3. interakcije adsorbata sa površinskim atomima adsorbenta koje vode hemijskoj ili fizičkoj adsorpciji.

Bez obzira da li se mehanizam tečno/čvrste adsorpcije opisuje sa tri ili četiri faze, zajedničko za navedene mehanizme je da u slučaju fizičke adsorpcije, prve dve odnosno tri faze mehanizma transporta određuju brzinu procesa adsorpcije, jer je treća odnosno četvrta faza veoma brza (Ahmaruzzaman, 2010; Plazinski i dr., 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Wang i dr., 2008). Faza koja je najsporija određuje ukupnu brzinu uspostavljanja interakcije adsorbat-adsorbent, odnosno kinetiku posmatranog adsorpcionog procesa. Ako je najsporija prva faza, adsorpcija se definiše kao transportno-ograničen odnosno fizički proces i interakcije adsorbata sa površinom adsorbenta nisu važne za definisanje efikasnosti adsorpcije. Kada druga faza, kao najsporija, određuje kinetiku adsorpcije, fizički proces difuzije adsorbata kroz tečni film utiče na ishod celokupnog adsorpcionog procesa i poboljšanje adsorpcione efikasnosti adsorbenta teško može biti postignuto, kao i u prvoj fazi. Tek kada je treća faza najsporija, adsorpcija je hemijski kontrolisana i u tom slučaju na efikasnost adsorbenta može se uticati kontrolisanjem interakcija između adsorbata i adsorbenta. Transportno-ograničena adsorpcija uglavnom se javlja u sistemima sa slabim mešanjem, niskom koncentracijom adsorbata i adsorbentom sa česticama malih dimenzija. Međutim, kada imamo adsorpcione sisteme sa intenzivnim mešanjem, visokom koncentracijom adsorbata i poroznim adsorbentom sa česticama malih dimenzija, intra-čestična difuzija određuje mehanizam adsorpcije (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011).

Prilikom dizajniranja adsorpcionog tretmana bilo kog efluenta, najznačajniji parametri za karakterizaciju adsorbenata u pogledu njegovih adsorpcionih karakteristika su: kapacitet adsorpcije i kinetika adsorpcije. Kapacitet adsorpcije predstavlja količinu adsorbata koja se može ukloniti jediničnom masom izabranog adsorbenta. Dva osnovna elementa vrednovanja procesa adsorpcije su mehanizam i brzina reakcije. Brzina adsorpcije određuje vreme vezivanja adsorbata na površini adsorbenta koje je potrebno za završetak reakcije adsorpcije i može se definisati iz kinetičke analize (Ho, 2004). Kinetika procesa adsorpcije može biti ključni faktor za primenu tehnike adsorpcije u tehnološkim ili ekološkim aplikacijama (Derylo-Marczewska i dr., 2010). Proučavanjem kinetike adsorpcije dobijaju se informacije o (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011):

- eksperimentalnim uslovima koji vode optimizaciji brzine izvođenja posmatranog adsorpcionog procesa;
- mehanizmu adsorpcije;
- prelaznim stanjima koji vode do konačnog kompleksa adsorbat/adsorbent;
- odgovarajućem kinetičkom modelu adsorpcije koji definiše interakcije unutar ispitivanog adsorpcionog sistema;
- specifičnim karakteristikama novih adsorbenata koje ih čine pogodnim za primenu u različitim granama industrije.

Brzina adsorpcije zavisi od koncentracija svih vrsta adsorbata koji su uključeni u adsorpcioni proces. Za adsorpciju u rastvoru, odnosno u uslovima konstantne zapremine, brzina adsorpcije definiše se promenom koncentracije svih vrsta adsorbata prisutnih u rastvoru tokom vremena i predstavlja se jednačinom (19) (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011):

$$v = \frac{dC}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdots [X]^c \quad (19)$$

gde su: v – brzina procesa adsorpcije, k – konstanta brzine procesa adsorpcije, $[A]$ ili $[B]$ ili $[X]$ – koncentracije svih vrsta adsorbata i a , b , x – red reakcije za odgovarajuće vrste adsorbata A, B, X, itd.

U procesu adsorpcije, koncentracija adsorbata opada tokom odigravanja, tako da i brzina reakcije adsorpcije opada s vremenom. Zato za opisivanje reakcije adsorpcije brzina nije od velikog značaja, već konstanta brzine reakcije koja za datu reakciju adsorpcije ima konstantnu vrednost i predstavlja brzinu reakcije adsorpcije pri jediničnim koncentracijama reaktanata.

Matematički modeli za analizu adsorpcionih podataka, mogu generalno da se klasifikuju kao reakcioni modeli adsorpcije i difuzioni modeli adsorpcije (Ponnusami i dr., 2010; Qiu i dr., 2009). Reakcioni i difuzioni modeli adsorpcije su sasvim drugačije prirode. Reakcioni modeli adsorpcije analiziraju ceo proces adsorpcije bez razmatranja koraka pomenutih u difuzionim modelima adsorpcije. Najčešće upotrebljeni reakcioni modeli adsorpcije su: Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovich-ev model (Qiu i dr., 2009). Adsorpcioni reakcioni modeli primenjuju se za opisivanje kinetičkog procesa adsorpcije: metala (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011), fosfata i fluorida (Ahmaruzzaman, 2010), boja (Derylo-Marczewska i dr., 2010; Wang i dr., 2008), anilina i ε -kaprolaktama (Tang i dr., 2012), policikličnih aromatičnih ugljovodonika (Crisafully i dr., 2008), 2,4-dichlorofenoksi-sirćetne kiseline, herbicida, hlorfenola, 4-nitrofenola, metil-salicilata, citosana (Qiu i dr., 2009) itd., na različitim ugljeničnim materijalima. Međutim, još uvek postoje problemi koji prate reakcione modele adsorpcije. Na primer, model pseudo-drugog reda baziran na hemijskoj adsorpciji je neodgovarajući da opiše adsorpciju organskih polutanata na nekoliko nepolarnih polimernih adsorbenata koji je u suštini proces fizičke adsorpcije. Takođe, reakcioni modeli adsorpcije se i dalje široko primenjuju za modelovanje podataka, ali ne mogu da predstavljaju realni tok adsorpcije i stoga, ne mogu ponuditi korisne informacije na uvid o adsorpcionom mehanizmu. Naprotiv, difuzioni modeli adsorpcije, bazirani na tri osnovna koraka, mogu predstaviti pravi tok adsorpcije (Qiu i dr., 2009).

Difuzioni modeli adsorpcije odigravaju se kroz tri uzastopna koraka (Cheng i dr., 2008; Qiu i dr., 2009; Tang i dr., 2012): (1) difuziju molekula adsorbata kroz tečni film koji okružuje adsorbent (spoljna ili film difuzija), (2) difuziju molekula adsorbata u porama i/ili duž zidova pora adsorbenta (unutrašnja ili intra-čestična difuzija) i (3) adsorpciju i desorpciju između adsorbata i aktivnih mesta adsorbenta (prenos mase). Kako je prenos mase veoma brz proces, difuzioni modeli adsorpcije uglavnom se koriste da opišu proces film difuzije ili intra-čestične difuzije.

Literaturni podaci pokazuju da se, najčešće, kinetika adsorpcije organskih supstanci na aktivnom uglju i nanomaterijalima, ispituje pomoću Lagergren-ovog modela pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda (Alkan i dr., 2007; Doğan i dr., 2009; Hameed, 2008; Kuo i dr., 2008; Tan i dr., 2008; Tang i dr., 2012; Valderama i dr., 2010; Wu, 2007; Yao i dr., 2010; Zhang i dr., 2011, 2013), Elovich-evog modela (Shen i dr., 2009; Sheng i dr., 2010; Valderama i dr., 2010), Weber-Morris-ov intra-čestičnog modela (Alkan i dr., 2007; Doğan i dr., 2009; Hameed, 2008; Kuo i dr., 2008; Tan i dr., 2008; Tang i dr., 2012; Valderama i dr., 2010; Wu, 2007; Yao i dr., 2010; Zhang i dr., 2011, 2013) i Dumwald-Wagner intra-čestičnog modela (Hai i dr., 2012). I danas, kinetička studija adsorpcije privlači veliko interesovanje zbog posebnog značaja u evaluaciji i primeni novih adsorbenata. Očekuje se da će komplikovaniji kinetički modeli adsorpcije i novi efikasni softveri biti predloženi, a koji će

moći da preciznije opišu performanse datog adsorbenta i adsorpcioni mehanizam (Qiu i dr., 2009).

2.2.2.1. Kinetički modeli adsorpcije

Reakcioni modeli adsorpcije

Lagergren-ov model pseudo-prvog reda

Brojni pokušaji su napravljeni u formulisanju opšteg izraza za opisivanje kinetike adsorpcije na površinama čvrstog adsorbenta za tečno/čvrst adsorpcioni sistem. Lagergren i Svenska su 1898. godine predstavili jednačinu prvog reda za brzinu adsorpcije oksalne i malonske kiseline na uglju. Lagergren-ova kinetička jednačina je prva u opisivanju adsorpcije u tečno/čvrstom sistemu zasnovana na kapacitetu čvrste faze, odnosno adsorbenta (Ho, 2004). Kinetika pseudo-prvog reda predstavlja se jednačinom (20) (Derylo-Marczewska i dr., 2010; Ho, 2006; Plazinski, 2013; Qiu i dr., 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Tan i dr., 2008; Wang i dr., 2008; Yao i dr., 2010):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (20)$$

gde su : q_t i q_e – adsorpcioni kapaciteti (mg g⁻¹) u datom vremenu t i u ravnoteži, respektivno i k_1 - konstanta brzine adsorpcionog procesa pseudo-prvog reda (min⁻¹).

Integraljenjem jednačine (20) za granične uslove: $q_t = 0$ kada je $t = 0$ i $q_t = q_t$ kada je $t = t$, dobijaju se izrazi (21) i (22) (Ho, 2006; Qiu i dr., 2009; Wang i dr., 2008; Wu, 2007; Yao i dr., 2010):

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \cdot t \quad (21)$$

odnosno,

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (22)$$

Vrednost konstante k_1 i q_e određuju se iz nagiba i odsečka prave linearne zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ u funkciji t , respektivno (Aly i dr., 2014).

Primena Lagergren-ove jednačine pseudo-prvog reda na eksperimentalne podatke zahteva poznavanje kapaciteta adsorpcije u ravnoteži, q_e . Uopšteno, kapacitet adsorpcije q_e ili q_t je masa adsorbata adsorbovana po jedinici mase adsorbenta pri ravnotežnim uslovima ili u određenom vremenskom periodu kontakta adsorbenta i adsorbata t , respektivno. Kapacitet adsorbovanih organskih supstanci u vremenu t , q_t , izračunava se primenom jednačine (23) (Aly i dr., 2014; Cabrita i dr., 2010; Cheng i dr., 2008; Crisafully i dr., 2008; Derylo-Marczewska i dr., 2010; Hai i dr., 2012; Hameed, 2008; Mestre i dr., 2010, 2011; Ruiz i dr., 2015; Sheng i dr., 2010; Tan i dr., 2008; Tang i dr., 2012; Wang i dr., 2008; Yao i dr., 2010):

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (23)$$

Kada je vreme t (min) jednako ravnotežnom vremenu kontakta, tada je $C_t = C_e$, odnosno $q_t = q_e$, i kapacitet adsorbovanih organskih supstanci u ravnoteži, q_e , može da se izračuna korišćenjem jednačine (23), gde su: q_t i q_e (mg g⁻¹) – kapaciteti adsorbovanih organskih supstanci po jedinici mase adsorbenta u vremenu t (min) i u ravnoteži, respektivno; C_o , C_t i C_e (mg L⁻¹) – koncentracije organskih supstanci u početnom rastvoru, u rastvoru u vremu t , i u ravnoteži, respektivno; V (L) – zapremina rastvora tečne faze i m (g) – masa upotrebljenog adsorbenta.

Međutim, posle kratkog vremenskog perioda i mnogobrojnih adsorbat-adsorbent interakcija u adsorpcionom sistemu, proces hemijske adsorpcije postaje veoma spor, što otežava određivanje ravnotežnog stanja, tako da je precizno određivanje vrednosti q_e veoma složeno. U tom slučaju aproksimacija q_e vrednosti dovodi do merne nesigurnosti. Moguće je da adsorbovana količina adsorbata, nakon dužeg vremenskog perioda (koje se često smatra ekvivalentnim ravnotežnom stanju) bude znatno manja od količine koja odgovara realnom ravnotežnom stanju posmatranog adsorpcionog sistema. Za mnoge adsorpcione procese Lagergren-ov model pseudo-prvog reda se najčešće ne može primeniti za ceo vremenski interval praćenja adsorpcije, već samo za inicijalnih 20 do 30 min kontakta adsorbat-adsorbent (Aly i dr., 2014). Vrednost konstante k_1 zavisi od početne koncentracije adsorbata (opada sa porastom početne koncentracije adsorbata) i vrste adsorpcionog sistema (Aly i dr., 2014; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011). Primenljivost Lagergren-ovog modela pseudo-prvog reda za određeni adsorpcioni proces, može se proveriti poređenjem eksperimentalno dobijene vrednosti q_e i vrednosti izračunate iz odsečka linearne zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ od t .

Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda postavljen je za adsorpciju dvovalentnih jona metala na tresetu. Kinetika adsorpcije dvovalentnih jona metala na tresetu određena je hemijskom vezom u kojoj dolazi do razmene elektrona između dvovalentnih jona metala i polarnih funkcionalnih grupa (fenolna, aldehidna, ketonska i karboksilna) na tresetu (Qiu i dr., 2009). Prema ovom modelu brzina procesa adsorpcije proporcionalno zavisi od koncentracije adsorbata u vremenu t i u ravnoteži i koncentracije aktivnih mesta na adsorbentu (Ho, 2006). Kinetika pseudo-drugog reda može se predstaviti jednačinama (24) i (25) (Aly i dr., 2014; Hameed, 2008; Plazinski, 2013; Plazinski i dr., 2009; Qiu i dr., 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Shen i dr., 2009; Tan i dr., 2008; Wu, 2007; Yao i dr., 2010; Zhang i dr., 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (24)$$

odnosno,

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 \cdot dt \quad (25)$$

gde su: q_t – adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}) u datom vremenu t , q_e – adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}) u ravnoteži i k_2 - konstanta brzine adsorpcionog procesa pseudo-drugog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integraljenjem jednačine (25) za granične uslove: $q_t = 0$ kada je $t = 0$ i $q_t = q_t$ kada je $t = t$, dobijaju se jednačine (26) i (27) (Aly i Luca, 2013; Derylo-Marczewska i dr., 2010; Mestre i dr., 2007; Qiu i dr., 2009; Shen i dr., 2009; Tang i dr., 2012; Yao i dr., 2010):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (26)$$

odnosno,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (27)$$

Vrednosti konstante k_2 i q_e određuju se na osnovu eksperimentalnih vrednosti iz odsečka i nagiba prave linearne zavisnosti t/q_t u funkciji t , respektivno (Aly i dr., 2014; Kuo i dr., 2008; Plazinski i dr., 2009).

Vrednost konstante k_2 zavisi od radnih uslova: početne pH vrednosti rastvora, početne koncentracije adsorbata, temperature, brzine mešanja, itd. (Aly i dr., 2014; Plazinski i dr., 2009). Ako je početna koncentracija adsorbata veća, potrebno je duže vreme da se postigne stanje ravnoteže, tako da je vrednost k_2 manja, i obrnuto (Al-Ghouti i dr., 2009; Aly i dr., 2014; Kuo i dr., 2008; Nandi i dr., 2009; Plazinski i dr., 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011). Takođe, promena uslova sistema (pH vrednosti ili temperature) dovodi do povećanja ili smanjenja q_e vrednosti. Obično, sa povećanjem q_e vrednosti, povećava se i vrednost k_2 konstante (Plazinski i dr., 2009).

Elovich-ev model

Elovich-ev model definisali su 1934. godine Roginsky i Zeldowitsch za proces hemijske adsorpcije ugljenik(II)-oksida na magnezijum(II)-oksidu (Plazinski i dr., 2009). Brzina adsorpcije ugljenik(II)-oksida na magnezijum(II)-oksidu opada eksponencijalno sa porastom količine adsorbovanog gasa (Ho, 2006; Plazinski i dr., 2009). Elovich-eva jednačina primenjuje se pod pretpostavkom da su površine čvrstih adsorbenata energetski heterogene i da desorpcija i interakcije između adsorbovanih vrsta ne mogu suštinski uticati na kinetiku adsorpcije pri niskoj pokrivenosti adsorbenta adsorbatom (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011). Literaturni podaci pokazuju da se Elovich-eva jednačina takođe koristi za opisivanje adsorpcije zagađujućih materija (fosfata, kadmijuma, hroma, bakra, nitroaromatičnih jedinjenja, fenola, 1-naftola, 1-naftilamina) iz vodenih rastvora na čvrstim adsorbentima (Ho, 2006; Qiu i dr., 2009; Shen i dr., 2009; Sheng i dr., 2010). Elovich-ev reakcioni model adsorpcije zasniva se na kapacitetu adsorpcije i predstavlja se jednačinom (28) (Ho, 2006; Qiu i dr., 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad (28)$$

gde su: q_t – količina adsorbata adsorbovanog u vremenu t , α i β – Elovich-eve konstante, pri čemu je α ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) početna brzina adsorpcije, a β ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) koeficijent desorpcije.

Integraljenjem jednačina (28) može da se napiše u obliku jednačine (29) (Ho, 2006; Qiu i dr., 2009):

$$q_t = \left(\frac{2,3}{\beta}\right) \cdot \log(t + t_o) - \left(\frac{2,3}{\beta}\right) \cdot \log t_o \quad (29)$$

gde je:

$$t_o = \frac{1}{\alpha \cdot \beta} \quad (30)$$

Za odgovarajuće vrednost t_o , grafik zavisnosti q_t u funkciji $\log(t+t_o)$ je linearan sa nagibom $2,3/\beta$, gde β predstavlja inicijalnu brzinu adsorpcije za $q_t = 0$ (Ho, 2006)

Za granične uslove $q_t = 0$ pri $t = 0$ i $q_t = q_t$ za $t = t$ uz pretpostavku da je $\alpha \beta t \gg 1$, Elovich-eve jednačina se može predstaviti u jednostavnijem linearnom obliku (31) (Ho, 2006; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011):

$$q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln t \quad (31)$$

Vrednosti Elovich-evih konstanti α ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) i β ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) mogu se odrediti iz odsečka i nagiba grafika linearne zavisnosti q_t u funkciji $\ln t$, respektivno.

U dužem vremenskom periodu ($t \rightarrow \infty$) odigravanja adsorpcionog procesa, jednačina (31) ispoljava nefizičko ponašanje, što je posledica zanemarivanja brzine simultanog pojavljivanja procesa desorpcije. Imajući u vidu ovu činjenicu, jasno je da je primena Elovich-eve jednačine u praksi ograničena samo na inicijalni period odigravanja adsorbent/adsorbat interakcija, kada se posmatrani sistem nalazi relativno daleko u odnosu na stanje ravnoteže (Rudzinski i Plazinski, 2009).

Ponašanje adsorpcionog sistema, objašnjeno Elovich-evom jednačinom i jednačinom pseudo-drugog reda, može biti veoma slično pri određenim uslovima u adsorpcionom sistemu. Kvantitativno je dokazano da je ponašanje Elovich-eve jednačine identično ponašanju jednačine pseudo-drugog reda, kada je frakciona prekrivenost površine manja od 0,6 (Rudzinski i Plazinski 2009), odnosno 0,7 (Plazinski i dr., 2009) bez obzira što navedene jednačine imaju različite matematičke oblike.

Difuzioni modeli adsorpcije

Intra-čestični Weber-Morris-ov model

Weber-Morris je zaključio da u mnogim adsorpcionim sistemima, intra-čestična difuzija adsorbata kroz pore adsorbenta određuje mehanizam adsorpcije i da je adsorpcioni kapacitet proporcionalan sa $t^{1/2}$, a ne sa kontaktnim vremenom t . Jednačina Weber-Morris-a (32) koja opisuje konstantu brzine intra-čestične difuzije adsorbata kroz pore adsorbenta, k_i , glasi (Hameed, 2008; Kuo i dr., 2008; Qiu i dr., 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Tan i

dr., 2008; Tang i dr., 2012; Wang i dr., 2008; Wu, 2007; Yao i dr., 2010; Zhang i dr., 2011, 2013):

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (32)$$

Vrednost konstante k_i određuje se na osnovu eksperimentalnih vrednosti iz nagiba prave linearne zavisnosti q_t u funkciji $t^{1/2}$ koja prolazi kroz koordinatni početak (nulti odsečak). Konstanta k_i zavisi od inicijalne koncentracije adsorbata i sa porastom inicijalne koncentracije raste i vrednost konstante k_i (Kuo i dr., 2008). Za Veber- Morris-ov model intra-čestične difuzije je od suštinskog značaja da prava prolazi kroz nulu, jer je tada intra-čestična difuzija jedini korak koji ograničava brzinu adsorpcije za dati adsorpcioni sistem. Ako nije zadovoljen uslov da je odsečak (C) jednak nuli, adsorpciona kinetika je kontrolisana film difuzijom i intra-čestičnom difuzijom koje se odigravaju istovremeno (Qiu i dr., 2009; Tang i dr., 2012). Takođe, vrednost odsečka definiše debljinu graničnog sloja filma: što je veći odsečak to je deblji granični sloj i veći njegov efekat na proces adsorpcije (Hameed, 2008; Tan i dr., 2008). Potrebno je napomenuti da jednačina (32) predstavlja pojednostavljenu aproksimaciju kinetike intra-čestične difuzije kroz pore bez obzira na uticaj dimenzija pora adsorbenta na brzinu difuzije (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011).

Prema Wang-u i saradnicima (2008) zavisnost q_t u funkciji $t^{1/2}$ može biti multi-linearna što ukazuje da se proces adsorpcije odvija kroz tri različite faze. Prvi oštiji linearni deo zavisnosti q_t u funkciji $t^{1/2}$ odgovara površinskoj adsorpciji (trenutna faza adsorpcije), drugi linearni deo odgovara intra-čestičnoj difuziji (postepena faza adsorpcije) i poslednji linearni deo zavisnosti predstavlja konačnu ravnotežnu fazu u kojoj intra-čestična difuzija počinje da usporava zbog izuzetno niske koncentracije adsorbata u ispitivanom adsorpcionom sistemu.

Intra-čestični Dumwald-Wagner-ov model

Dumwald-Wagner-ov model intra-čestične difuzije pokazao se prikladnim za opisivanje kinetike velikog broja različitih adsorpcionih sistema (npr. adsorpcija *p*-toluidina iz vodenog rastvora na različitim vrstama polimernih adsorbenata). Dumwald-Wagner-ov model definiše se jednačinom (33) (Qiu i dr., 2009):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-n^2 \cdot K \cdot t) \quad (33)$$

odnosno, u jednostavnijem obliku jednačinom (34):

$$\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{K}{2,303} \cdot t \quad (34)$$

gde je K – konstanta brzine adsorpcije (min^{-1}).

Vrednost konstante K određuje se na osnovu eksperimentalnih vrednosti iz nagiba prave linearne zavisnosti $\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right)$ u funkciji t .

2.2.2.2. Adsorbenti

Adsorpcija je dobro poznata i efikasna metoda koja se komercijalno primenjuje za prečišćavanje otpadnih voda i koja ima istaknuto mesto kao tretman za smanjenje koncentracije neorganskih i organskih polutanata iz industrijskih efluenata (Ait Ouaisa, i dr., 2013; Barrera-Diaz i dr., 2014; Bellebia, i dr., 2012; Gupta i Suhas, 2009). Utvrđeno je da je adsorpcija superiorna u odnosu na druge tehnike za prečišćavanje otpadnih voda jer je odlikuju: niski početni troškovi, jednostavan dizajn eksperimenta, jednostavan rad i otpornost na toksične supstance (Narayanan i Ganesan, 2009; Wang i dr., 2008), kompatibilnost sa životnom sredinom, netoksičnost i hemijska stabilnost, visok afinitet prema različitim rastvorenim supstancama neorganskog i organskog porekla (Derylo-Marczewska i dr., 2010), velika efikasnost uklanjanja adsorbata koji su prisutni u niskim koncentracijama i laka regeneracija i ponovna upotreba adsorbenta (Alkan i dr., 2007; Delgado i dr., 2012).

Među postupcima za prečišćavanje efluenata, adsorpcija se najčešće koristi kao „low-cost” alternativna tehnologija. Jeftini i efikasni adsorbenti mogu da se dobiju iz mnogih prirodnih materijala ili nekih otpadnih materijala (ili proizvoda) iz industrijskih i poljoprivrednih aktivnosti. U principu, adsorbent koji zahteva malu obradu, ili je u velikim količinama prisutan u prirodi ili je nus-proizvod ili otpadni materijal iz industrije, se naziva „low-cost” adsorbent (Panneerselvam i dr., 2011). Adsorpcija na čvrstoj fazi dobija na popularnosti, prvenstveno zbog širokog spektra adsorbenata: prirodnih, sintetičkih kao i biomaterijala. Prirodni adsorbenti poput sedimenta, gline i minerala, imaju prednost zbog dostupnosti i niske cene. Takođe, upotreba otpadnih materijala kao adsorbenata ima prednost zbog niske cene i prevazilaženja problema odlaganja otpada ponovnim korišćenjem. Sintetički adsorbenti, kao jonoizmenjivački materijali, helatni impregnirani silicijum i polimerne matrice, su popularni zbog visokog kapaciteta uklanjanja (Sarkar i dr., 2007).

Aktivni ugalj

Aktivni ugalj je čvrst, porozan, negrafitni, amorfan i anizotropan ugljenični materijal (Çeçen i Aktaş, 2011; Momčilović, i dr., 2011) koji se primenjuje za prečišćavanje otpadnih voda jer je moguće dizajnirati njegova površinska svojstva, a potom izmeniti njegove hemijske osobine impregnacionim tretmanima ili gasnom oksidacijom. Pored površinskih karakteristika i funkcionalne grupe na površini aktivnog uglja su veoma važne, jer utiču na adsorpcioni kapacitet zbog specifičnih interakcija sa supstancama iz rastvora. Takođe, hemijska priroda površinskih funkcionalnih grupa može da definiše mehanizam procesa adsorpcije (Rodríguez-Estupiñan i dr., 2013).

Aktivni ugalj je jedan od komercijalno najvažnijih i najefikasnijih adsorbenata za uklanjanje širokog spektra neorganskih i organskih zagađujućih materija, kao što su joni metala (Panneerselvam i dr., 2011; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011), razne vrste boja (Çeçen i Aktaş, 2011; Derylo-Marczewska i dr., 2010; Tan i dr., 2008; Wang i dr., 2008), anilin (László i dr., 2007; Valderrama i dr., 2010), ϵ -kapolaktam (Tang i dr., 2012), fenoli (Girods i dr., 2009; Gupta i Suhas, 2009; László i dr., 2007), nitroimidazolni antibiotici (Rivera-Utrilla i dr., 2009), alifatične i aromatične kiseline velike molekulske mase, aromatični amini, goriva, estri, etri, alkoholi (Çeçen i Aktaş, 2011), pesticidi, halogenovani ugljovodonici, huminske materije, PCB, deterdženti, organska jedinjenja koja izazivaju ukus i miris i mnoge druge hemikalije i organizmi (Gupta i Suhas, 2009).

Karakteristike aktivnog uglja kao adsorpcionog medijuma su:

- struktura od mikrokristalita sačinjenih od kondenzovanih heksagonalnih ugljeničnih prstenova (grafenski slojevi), slično grafitu. Prečnik mikrokristalita je oko devet puta veći od heksagonalnog ugljenikovog prstena. Rastojanje između grafenskih slojeva u aktivnom uglju je od 0,34 do 0,35 nm (Çeçen i Aktaş, 2011).
- velika efikasnost uklanjanja polutanata zbog: velike površine, porozne strukture, visokog kapaciteta adsorpcije (Alkan i dr., 2007; Momčilović, i dr., 2011; Rodríguez-Estupiñan i dr., 2013; Wang i dr., 2008);
- površina u intervalu od 500 do 1500 m² g⁻¹ i zapremina pora od 0,7 do 1,8 cm³ g⁻¹ (Çeçen i Aktaş, 2011; Gupta i Suhas 2009; Rivera-Utrilla i dr., 2011),
- porozna struktura koji se sastoji od mreže međusobno povezanih makropora, mezopora i mikropora koje pružaju dobar kapacitet za adsorpciju organskih molekula zbog svoje velike površine (Aksu i Yener, 2001; Çeçen i Aktaş, 2011; Rivera-Utrilla i dr., 2011);
- površinska hemija aktivnog uglja i hemijske osobine adsorbata, kao što su polarnost, jonska priroda, funkcionalne grupe i rastvorljivosti određuju prirodu mehanizama vezivanja kao i obim i jačinu adsorpcije (Aksu i Yener, 2001);
- funkcionalne grupe (karboksilna, karbonilna, laktonska, fenolna, aldehidna, itd.) na ivicama heksagonalnih ravni ugljenika odgovorne su za površinsku reaktivnost aktivnog uglja (Momčilović, i dr., 2011; Rivera-Utrilla i dr., 2011).
- fizičko-hemijske sile, kao što Van der Waals-ova, vodonična veza, dipol-dipol interakcije, jonska izmena, kovalenta veza, katjonski mostovi i mostovi između vode, mogu biti odgovorni za adsorpciju organskih jedinjenja na aktivnom uglju (Aksu i Yener, 2001; Momčilović, i dr., 2011);
- količina pepela koja povećava hidrofilitnost aktivnog uglja i u zavisnosti od polaznog materijala je u intervalu od 1 do 12%. Pepee može da sadrži okside silicijuma, aluminijuma i gvožđa, kao i alkalne i zemnoalkalne metale (Çeçen i Aktaş, 2011);
- efikasna regeneracija (Momčilović, i dr., 2011).

Uprkos navedenim prednostima, aktivni ugalj može da ima i nedostatke: (i) bolji kvalitet može da utiče na veću cenu (Alkan i dr., 2007; Wang i dr., 2008), (ii) hemijske i termičke regeneracije iskorišćenog aktivnog uglja su skupe i u velikoj meri nepraktične, jer proizvode dodatne otpadne vode i dovode do značajnog gubitka adsorbenta (Bellebia i dr., 2012) i (iii) teško se odvaja od vodene matrice u kojoj je dispergovan (Rodríguez i dr., 2015). Nedostaci aktivnog uglja doveli su sa jedne strane do modifikacije komercijalnih aktivnih ugljeva. Sa druge strane, nedostaci aktivnog uglja usloveli su potrebu za testiranjem i primenom ekonomičnijih, praktičnijih i efikasnijih novih adsorbentata za uklanjanje organskih polutanata kao što su: leteći pepeo, treset, sedimenti, ljuške pirinča, drvo, karbonizovana kora drveta (Aksu i Yener, 2001), gline (septolit, zeolit, perlit, bentonit) (Alkan i dr., 2007), koštice kajsije, cvet kokosove palme, kokosova kora, vlakna jute, bambus (Tan i dr., 2008), čaj kao industrijski otpad, mulj iz fabrike papira, mulj visoke peći (Naiya i dr., 2009), koštice voća i maslina, pirolizovani ostaci kafe, kora od bora (Momčilović, i dr., 2011), silikagel, vuna, poljoprivredni otpad (Ponnusami i dr., 2010), pepeo šećerne trske, ali i gvožđe-oksida i modifikovani gvožđe(III)-oksida (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011).

Dobijanje aktivnog uglja

Prekursori za proizvodnju aktivnog uglja mogu biti različiti ugljenični materijali, na primer drvo, lignin, celuloza, treset i ugalj (od mrkog uglja do antracita). Glavni razlog za

primenu bilo koje vrste uglja kao prekursora materijala je visok sadržaj ugljenika i njegova primarna porozna struktura, koja omogućava dobijanje materijala sa dobro razvijenom poroznom strukturom (Nowicki i dr., 2010). Nažalost, pore prisutne u prirodnim ugljevima su veoma male i ne mogu biti dostupne za mnoge adsorbate. Prema tome proizvodni proces aktivnih ugljeva sastoji se od dve faze, karbonizacije i aktivacije (Çeçen i Aktaş, 2011; Nowicki i dr., 2010). Karbonizacija obuhvata sušenje i zagrevanje kojima se uklanjaju nepoželjni sporedni proizvodi, kao što su katran i drugi ugljovodonici. Zatim se karbonizovani materijali pirolizuju na temperaturama od 400 do 600°C u inertnoj atmosferi čime se uklanjaju lako isparljive komponente niske molekulske mase (Çeçen i Aktaş, 2011) i priprema materijal za proces aktivacije. Aktiviranje uglja može se realizovati na dva načina: fizičkom i hemijskom metodom. Fizičkom metodom aktivacija se vrši u struji vodene pare, ugljen dioksida, kiseonika ili vazduha iznad 800°C. Dok hemijska aktivacija podrazumeva impregnaciju prekursora sa aktivirajućim agensom (KOH, K₂CO₃, ZnCl₂ i H₃PO₄) i proces pirolize dobijene smeše (Çeçen i Aktaş, 2011; Nowicki i dr., 2010).

Modifikacije aktivnog uglja

Rivera-Utrilla i saradnici (2011) su tehnike modifikacije površine aktivnog uglja kategorisali u četiri grupe: oksidacija, sulfonovanje, nitrovanje i uvođenje koordinacionog liganda.

Oksidacija aktivnog uglja vrši se reakcijama sa H₂O₂, O₃ i HNO₃, ali i sa O₂, Cl₂, ClO⁻, ClO₂, S₂O₈²⁻, MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ i H₂SO₄. Oksidacija sa vodonik-peroksidom dovodi do: (i) uvođenja kiseoničnih grupa (karboksilna, ketonska i etarska) na površinu aktivnog uglja, (ii) najmanjih promena u teksturi aktivnog uglja i (iii) povećanja, ali i smanjenja površine aktivnog uglja. Značajniju hemijsku modifikaciju aktivnog uglja daje oksidacija sa azotnom kiselinom koja uvodi na površinu karboksilnu, karbonilnu, fenolnu, i laktonske grupe. Pri većim koncentracijama azotne kiseline može doći do uništenja pora, što smanjuje površinu i zapreminu pora tretiranog aktivnog uglja, a i do potpunog uništenja površine. Ozonizacija drastično povećava broj i tip kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja. Mišljenja autora o uticaju ozonizacije su podeljena. Prema jednoj grupi autora uticaj ozona na površinu i zapreminu pora aktivnog uglja je vrlo slab, dok drugi autori zaključuju da ozonizacija dovodi do smanjenja površine i uništavanja mikroporoznosti aktivnog uglja (Rivera-Utrilla i dr., 2011).

Sulfonovanje sa S, CS₂, SO₂, H₂S i Na₂S ima štetan uticaj na poroznu strukturu aktivnog uglja. Međutim, značajno je da može da povećava količinu mezopora i makropora. Sulfonovanjem se velika količina (34 - 48%) sumpora inkorporira na aktivni ugalj. Sulfonovanjem se na površini aktivnog uglja formiraju: sulfidne i hidrosulfidne grupe, grupe sa C-S, S-S, C=S i S=O vezom i sulfoksidna grupa (Rivera-Utrilla i dr., 2011).

Nitrovanje aktivnog uglja sa NH₃, HCN, aminima i HNO₃ ne utiče samo na hemijsku prirodu njegove površine, već i na strukturu pora i zavisi: od vrste aktivnog uglja, upotrebljenog hemijskog agensa i eksperimentalnih uslova tretmana (Rivera-Utrilla i dr., 2011).

Modifikacija površine aktivnog uglja uvođenjem ligada omogućava odlično uklanjanje metala stvaranjem kompleksa. Pored toga, dokazano je da nema curenja liganda u rastvor i da se aktivni ugalj lako regeneriše posle tretmana (Rivera-Utrilla i dr., 2011).

U cilju lakše separacije aktivnog uglja iz vodene matrice u kojoj je dispergovan Rodríguez i saradnici (2015) predlažu upotrebu magnetit-modifikovanog aktivnog uglja sa paramagnetnim karakteristikama jer: (i) lako se izoluje iz adsorpcionog sistema primenom spoljašnjeg magnetnog polja tako da je gubljenje analita svedeno na minimum, (ii) regeneriše velike zapremine efluenta, značajno smanjujući vreme predtretmana i vreme dobijanja rezultata analize, (iii) ima odličnu interakciju sa adsorbatom i (iv) odlično se disperguje u uzorku.

Vrste aktivnog uglja

Za tretman industrijskih otpadnih voda upotrebljava se aktivni ugalj u obliku praha ili granula.

Praškasti aktivni ugalj (PAU) dobija se drobljenjem ili mlevenjem polaznih sirovina, a 95 do 100% dobijenih čestica ugljenika treba da prođu kroz sito veličine pora od 0,297 mm prema standardu radne grupe Američke asocijacije za vodu ili kroz sito veličine pora od 0,177 mm prema ASTM D5158. Prosečna veličina čestica PAU je u intervalu od 15 do 25 μm (Çeçen i Aktaş, 2011). PAU se dodaje u adsorpcioni sistem u čvrstoj ili suspendovanoj formi, izdvaja se filtracijom ili spontanom taloženjem (Dalmacija i Ivančev-Tumbas, 2002). Prednosti PAU su: (i) ne reciklira se primenom određenog termičkog ili hemijskog tretmana, (ii) dodaje se u adsorpcioni sistem kao „hemikalija”, (iii) može se koristiti kada je rizik od tragova organskih supstanci u tehničkoj vodi veoma visok (Delgado i dr., 2012), (iv) može da se ponaša kao koagulant za koloidalne frakcije u tečnoj fazi i (v) ne lepi se na zidove reaktora ako je sadržaj pepela u PAU visok (Çeçen i Aktaş, 2011). Pored svojstva i karakteristika rastvora (pH vrednosti i jonske jačine), sposobnost PAU da ukloni organske supstance zavisi od PAU doze i vremena kontakta, kao i svojstva organskih zagađujućih materija (rastvorljivosti u vodi, hidrofobnosti, naelektrisanja, polarnosti, veličine, aromatičnosti i prisustva specifičnih funkcionalnih grupa). Dakle, PAU doza je kritični parametar koji određuje uspešno uklanjanje organskih supstanci (Delgado i dr., 2012). Nedostatak PAU je otežana regeneracija, jer koloidne čestice moraju biti uklonjene iz vode pre regeneracije (Çeçen i Aktaş, 2011).

Veličina čestica granulisanog aktivnog uglja (GAU) je u intervalu od 0,2 do 5 mm. GAU se upotrebljava za prečišćavanje pijaće, podzemne i otpadne vode kao napredni tretman, naročito za uklanjanje toksičnih organskih supstanci (Çeçen i Aktaş, 2011). Osnovne prednosti GAU nad PAU su niži pritisak proboja pri upotrebi u kolona protočnim sistemima i mogućnosti regeneracije i reaktivacije. Pored odgovarajuće distribucije mikropora, GAU moraju imati visoku gustinu, visoku tvrdoću i nizak abrazioni indeks (Momčilović, 2012). Sa druge strane, hidrofilni organski polutanti mogu proći kroz GAU mnogo brže nego snažno vezani hidrofobni organski polutanti. Takođe, GAU je potrebno regenerisati zagrevanjem ili izlaganjem pari. GAU se ne regeneriše zbog tehničkih (zasićenja) već i iz ekonomskih razloga, ali nakon nekoliko regeneracije, GAU se kao otpad spaljuje (Delgado i dr., 2012).

Regeneracija i reaktivacija aktivnog uglja

Regeneracija aktivnog uglja podrazumeva uklanjanje kontaminanata bez njihovog uništavanja. Reaktivacija aktivnog uglja podrazumeva uklanjanje i uništavanje kontaminanata koje se odvija na veoma visokim temperaturama. Ako regeneracija nije moguća ili je upotrebljeni aktivni ugalj ireverzibilno kontaminiran adsorbatom, upotrebljeni aktivni ugalj je potrebno odložiti. Najčešće se koriste konvencionalne tehnike regeneracije: termička,

hemijska, elektrohemijska i biološka. Termička regeneracija obuhvata sušenje, termičku desorpciju i zagrevanje na visokim temperaturama u prisustvu ograničene količine oksidujućeg gasa (vodene pare ili kiseonika). Hemijska regeneracija obuhvata ekstrakciju sa NaOH, konvencionalnim organskim rastvaračima i natkritičnim ugljen-dioksidom. Izduvni gasovi posle termičke regeneracije aktivnog uglja mogu da sadrže lako isparljive organske komponente, čestice čađi ili ugljen-monoksid formiran kao posledica nepotpunog sagorevanja, pa je potreban dodatan tretman. U procesu regeneracije uništi se oko 5 do 10% aktivnog uglja. Adsorpcioni kapacitet regenerisanog uglja je neznatno niži u odnosu na neupotrebljen, a ponovljena regeneracija može da degradira čestice aktivnog uglja (Çeçen i Aktaş, 2011).

Faktori koji definišu adsorpciju na aktivnom uglju

Adsorpcija na aktivnom uglju nije homogen proces, tako da efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz vodenih rastvora zavisi od niza faktora: fizičko-hemijskih karakteristika adsorbenta i adsorbata, interakcija adsorbent/adsorbat, svojstava rastvora, kao i od uslova pri kojima dolazi do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže u ispitivanom sistemu (Çeçen i Aktaş, 2011; Derylo-Marczewska i dr., 2011; Moreno-Castilla, 2004; Wang i dr., 2008).

Uzimajući u obzir adsorpciju organskih jedinjenja na ugljeničnim materijalima različitih strukturnih i površinskih karakteristika, efikasnost adsorpcije zavisi od kompatibilnosti sledećih svojstva adsorbenta i adsorbata (Derylo-Marczewska i dr., 2011):

- veličine molekula adsorbata i veličine pora adsorbenta;
- hidrofobnosti adsorbata i površine adsorbenta;
- sposobnosti adsorbata da disosuje;
- vrste površinskih funkcionalnih grupa adsorbenta i vrste supstituenata na aromatičnom prstenu adsorbata.

Karakteristike aktivnog uglja

Karakteristike aktivnog uglja koje utiču na proces adsorpcije su: struktura pora, površinska hemija (Çeçen i Aktaş, 2011; Derylo-Marczewska i dr., 2011; Moreno-Castilla, 2004) i sadržaj mineralnih materija (Moreno-Castilla, 2004).

Aktivni ugalj ima komplikovanu poroznu strukturu, tako da interakcije organskih supstanci i aktivnog uglja u vodenim rastvorima zavise od: prirode, oblika i veličine pora, zapremine mikro- i mezopora, distribucije veličine pora i specifične površine (Çeçen i Aktaş, 2011; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Seredych i Gierak, 2004). Adsorbenti moraju imati visoku unutrašnju zapreminu koja je dostupna molekulima ili jonima adsorbata koje je potrebno ukloniti iz rastvora. Takođe, važno je da adsorbent ima dobre mehaničke osobine kao što su čvrstoća i otpornost na uništenje i da su čestice adsorbenta odgovarajuće veličine i oblika (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011). Kapacitet adsorpcije aktivnog uglja nije u jednostavnom odnosu sa njegovom površinom i poroznošću i zavisi od dostupnosti molekula organskih jedinjenja na unutrašnju površinu adsorbenta, što zavisi od njihove veličine. Pod odgovarajućim eksperimentalnim uslovima, mali molekuli kao što su molekuli fenola mogu da zaposednu mikropore, prirodne organske materije mogu da uđu u mezopore, a bakterije mogu da zauzmu makropore (Moreno-Castilla, 2004).

U slučaju adsorpcije iz tečne faze, površinska hemija aktivnog uglja, odnosno hemijska svojstva adsorbenta, kao što su stepen jonizacije površine, vrste i broj prisutnih funkcionalnih grupa na površini, sadržaj heteroatoma (Moreno-Castilla, 2004; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Seredych i Gierak, 2004), kao i stepen do koga se navedena svojstva menjaju u kontaktu sa rastvorom su važni u razmatranju i određivanju kapaciteta adsorpcije adsorbenta (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011). Prisutne aktivne funkcionalne grupe na površini adsorbenta uslovljavaju hemijsku adsorpciju, jer omogućuju hemijske interakcije sa adsorbatom, obično dovode i do promena na površini adsorbenta i manje su reverzibilne u odnosu na fizičku adsorpciju (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011). Sadržaj heteroatoma (kiseonika, azota, sumpora, fosfora i metala) i kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja određuju naelektrisanje površine, njenu hidrofobnost i elektronsku gustinu ugljeničnog sloja (Çeçen i Aktaş, 2011; Derylo-Marczewska i dr., 2011; Moreno-Castilla, 2004). Kada dođe do tečno/čvrste adsorpcije, razvija se površinsko naelektrisanje kao posledica disocijacije površinskih funkcionalnih grupa ili adsorpcije jona iz rastvora. Površinsko naelektrisanje zavisi od pH vrednosti rastvora i karakteristika površine aktivnog uglja. Negativno naelektrisanje površine adsorbenta posledica je disocijacije površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa kiselog karaktera (karboksilna i fenolna grupa) koje se ponašaju kao Brönsted-ove kiseline. Poreklo pozitivnog naelektrisanja površine je nedovoljno definisano, jer u aktivnom uglju bez prisustva funkcionalnih grupa sa azotom, površinske kiseonične grupe baznog karaktera (benzopiran ili 1,4-benzopiron) ili površine aktivnog uglja bogate elektronima (Lewis-ove baze) mogu da akceptuju protone iz vodenog rastvora. Takođe, površinske kiseonične funkcionalne grupe mogu uticati na površinsku hidrofobnost, koja određuje hidrofobne interakcije. Hidrofobne interakcije opisuju neobično jako privlačenje između hidrofobnih molekula adsorbata i hidrofobnih površina adsorbenta. Adsorpcija dodekanske kiseline na različitim vrstama aktivnog uglja linearno se smanjuje sa povećanjem sadržaja kiseonika adsorbentima. Molekuli vode se vodoničnom vezom vezuju za kiseonične funkcionalne grupe onemogućavajući pristup hidrofobnih alifatičnih lanaca dodekanske kiseline na hidrofobne delove površine aktivnog uglja. Konačno površinske kiseonične funkcionalne grupe utiču na elektronsku gustinu površine aktivnog uglja. To zauzvrat utiče na disperzne interakcije između površine adsorbata i molekula adsorbenta. Na primer, karboksilne grupe na površini adsorbenta imaju sposobnost da privuku elektrone, dok fenolne grupe oslobađaju elektrone (Moreno-Castilla, 2004).

Sadržaj mineralnih materija u adsorbentu utiču na adsorpcioni kapacitet ispitivanog adsorbenta. Sadržaj mineralnih materija ima štetan uticaj na adsorpciju, jer mineralne materije blokiraju poroznost matrice aktivnog uglja i mogu da adsorbuju vodu zbog hidrofilnog karaktera čime smanjuju adsorpciju adsorbata (Moreno-Castilla, 2004).

Karakteristike organskih molekula

Karakteristike organskih adsorbata koje utiču na postupak adsorpcije su: veličina i geometrijski oblik molekula, molekulska masa, rastvorljivost, pKa, hidrofobnost i priroda, položaj i broj funkcionalnih grupa na aromatičnom prstenu. Veličina molekula određuje dostupnost pore aktivnog uglja, veći molekuli se bolje adsorbuju u odnosu na manje. Rastvorljivost adsorbata određuje hidrofobne interakcije u adsorpcionom sistemu. Hidrofobnost adsorbovanih organskih molekula je glavni pokretačka snaga u procesu adsorpcije iz tečne faze na hidrofobnu površinu aktivnog uglja. Aktivni uglj bolje adsorbuje nepolarne u odnosu na polarne molekule adsorbata. Priroda i vrsta supstituenta na aromatičnom prstenu molekula adsorbata, kao u slučaju supstituenta na površini adsorbenta, može privući ili osloboditi elektrone iz njega, što utiče na disperznu interakciju između

aromatičnog prstena molekula adsorbata i površine adsorbenta utičući na smanjenje ili povećanje kapaciteta adsorpcije (Çeçen i Aktaş, 2011; Derylo-Marczewska i dr., 2011; Moreno-Castilla, 2004). Prema radu Derylo-Marczewska i saradnika (2011) i rastvorljivost je važan faktor u efikasnosti adsorpcije organskih supstanci na aktivnom uglju. Upoređujući rastvorljivosti metilen-plavog i metal-oranža, može se zaključiti da je metal-oranž mnogo manje rastvorljiva supstanca, pa njegove hidrofobne interakcije sa aktivnim ugljem treba da bude jače. Međutim, u eksperimentalnim uslovima (vodeni rastvor, pH = 7) i bazna i kisela boja postoje u katjonskim i anjonskim oblicima, respektivno. Na negativno naelektrisanjoj površini aktivnog uglja anjonski oblici organske supstance mogu biti odbijeni od adsorbujuće površine adsorbenta smanjujući efikasnost i kapacitet adsorpcije. Povećanje molekulske mase adsorbata dovodi do povećanja adsorpcije zbog većeg afiniteta većih molekula za površinu aktivnog uglja. Međutim, povećanje zapremine molekula, polarnosti i rastvorljivosti organskih molekula smanjuje adsorpciju, jer inhibiraju efikasno korišćenje površine aktivnog uglja. Dakle, specifična površina aktivnog uglja igra najveću ulogu u fizičkoj adsorpciji (Seredych i Gierak, 2004).

Molekuli vode ili drugih polarnih jedinjenja zadržavaju se u aktivnim površinskim centrima sa polarnim funkcionalnim grupama (fenolna, karboksilna, laktonska, itd.), kao i na aktivnim površinskim centrima koji sadrže druge heteroatome (N, S, P, itd.). Adsorpcija vode dovodi do formiranja klastera (reda veličine nanometra). Voda može popuniti makropore aktivnog uglja efikasno, ali ne popunjava mezopore. Stoga je teško interpretirati adsorpciju organskih jedinjenja na aktivnom uglju u prisustvu adsorbovane vode ili adsorpciju smeše vode i organskih supstanci. Smanjenje količine organskih jedinjenja u prisustvu vode u adsorpcionom sistemu se može objasniti adsorpcijom malih vodenih klastera u mikroporama, delimičnim maskiranjem mezopora i transportom kapljica vode nano veličine kroz pore. Interakcije molekula vode sa hidrofobnom površinom aktivnog uglja su slabije u odnosu na interakcije organskih molekula. Stoga, organski molekuli mogu da zamene vodu u sistemu pora aktivnog uglja. Kompeticija vode i organskih molekula u adsorpciji na površini aktivnog uglja posledica je energetskih interakcija (Seredych i Gierak, 2004).

Interakcije između organskih molekula i aktivnog uglja

Interakcije između adsorbenta i adsorbata mogu biti elektrostatičke i neelektrostatičke. Elektrostatičke interakcije se javljaju kada su molekuli adsorbata u vodenom rastvoru disosovali ili su protonovani pod određenim eksperimentalnim uslovima. Elektrostatičke interakcije mogu biti privlačne ili odbojne i jako zavise od: gustine naelektrisanja površine adsorbenta i molekula adsorbata i jonske jačine rastvora. Neelektrostatičke interakcije su uvek privlačne i uključuju Van der Waals-ova sile, hidrofobne interakcije i vodonične veze (Moreno-Castilla, 2004).

Kao što je predloženo u literaturi (Derylo-Marczewska i dr., 2011; Moreno-Castilla, 2004; Rivera-Utrilla i dr., 2009) nekoliko mehanizama mogu biti uključeni u proces adsorpcije organskih molekula na aktivnim ugljevima (nemodifikovanim i modifikovanim): donor-akceptor ili π - π interakcije, interakcije površinskih funkcionalnih grupa na ugljeničnom sloju sa molekulima vode i promene orijentacije adsorbovanih molekula (paralelna ili normalna orijentacija). Prva dva mehanizma predložili su Coughlin i Ezra 1968. godine, dok su treći mehanizam predložili Mattson i saradnici 1969. godine. Mnogi objavljeni radovi su pokušali da rasvetle najprikladniji mehanizam za adsorpciju fenolnih jedinjenja, uopšte aromatičnih jedinjenja na aktivnom uglju, međutim zaključak Moreno-Castilla (2004) je da

tip ispitivanog adsorpcionog sistema, odnosno karakteristike organskih jedinjenja i površinska hemija adsorbenta kao i eksperimentalni uslovi utiču na dominaciju jednog od tri mehanizma.

Derylo-Marczewska i saradnici (2011) proučavali su adsorpciju derivata benzena na aktivnom uglju Norit sa različitim površinskim karakteristikama. Kiseonične grupe na površini adsorbenta utiču na adsorpciju organskih jedinjenja iz rastvora, jer dovode do stvaranja klastera mehanizmom građenja vodonične veze i do modifikacije odbojnih interakcija između molekula organskih adsorbata. Glavni mehanizam interakcije molekula organskih jedinjenja i površine aktivnog uglja je π - π disperzna interakcija između π elektrona atoma ugljenika i aromatičnog prstena. π - π disperzne interakcije mogu biti aktivirane ili deaktivirane pod jakim uticajem kiseoničnih grupa na površini aktivnog uglja ili supstituenata organskih jedinjenja. Kiseonične grupe na površini adsorbenta smanjuju površinsku hidrofobnost i elektronsku gustinu ugljeničnih slojeva usled čega opada intenzitet π - π interakcije između adsorbata i adsorbenta. Na sličan način, aromatični prsten adsorbata može povući ili osloboditi elektrone iz prstena što utiče na njegovu π - π disperznu interakciju sa ugljeničnim slojevima. I fenolne grupe kao donorske grupe mogu osloboditi elektrone povećavajući intenzitet π - π interakcija između adsorbata i adsorbenta. Međutim, $-\text{NO}_2$ grupa jako povlači elektrone smanjujući elektronsku gustinu na površini adsorbenta i intenzitet π - π interakcija. $-\text{Cl}$ grupa slabije privlači elektrone u odnosu na $-\text{NO}_2$, ali doprinosi smanjenju elektronske gustine i π - π interakcije (Derylo-Marczewska i dr., 2011). Sa druge strane, Girods i saradnici (2009) adsorpciju fenola na površini aktivnog uglja opisuju kombinacijom:

- elektrondonator-akceptor interakcije kojom se formiraju površinski kompleksi između karbonilna grupe (donator elektrona) i aromatičnog prstena fenola (akceptor elektrona);
- disperzne interakcije između π elektrona fenolnog prstena i π elektrona u strukturi aktivnog uglja;
- uticaja rastvarača koji dolazi do izražaja kada su neki aktivni centri adsorbenta blokirani adsorbovanim molekulima vode. Na primer, karboksilne i hidroksilne grupe inhibiraju adsorpciju fenola i povećavaju afinitet aktivnog uglja prema molekulima vode, i prema tome, molekuli rastvarača mogu blokirati neke pore aktivnog uglja.

Svojstva rastvora

Svojstva rastvora i uslovi odigravanja procesa adsorpcije kao što su: temperatura, pH vrednosti, jonska jačina i koncentracija potpornog elektrolita, utiču na uspostavljanje adsorpcione ravnoteže i efikasnost adsorbenta u ispitivanom adsorpcionom sistemu (Çeçen i Aktaş, 2011; Derylo-Marczewska i dr., 2010; Seredych i Gierak, 2004; Wang i dr., 2008).

Negativni joni organskih molekula se bolje adsorbuju pri višim pH vrednostima, pozitivni joni pri nižim pH vrednostima, dok se neutralni molekuli bolje adsorbuju pri srednjim pH vrednostima (Çeçen i Aktaş, 2011). Adsorpcija organskih molekula je veća pri neutralnim uslovima (Çeçen i Aktaş, 2011; Hai i dr., 2012; Tang i dr., 2012). Generalno, adsorpcija organskih supstanci iz tečne faze na aktivnom uglju povećava se sa smanjenjem pH vrednosti, zbog neutralizacije negativno naelektrisane površine aktivnog uglja na nižim pH vrednostima. Neutralizacija negativno naelektrisane površine aktivnog uglja olakšava difuziju i dovodi do više adsorpcionih aktivnih mesta na površini aktivnog uglja (Çeçen i Aktaş, 2011). U baznoj sredini može doći do pojave kompeticije između organskih molekula i viška OH^- jona (Tang i dr., 2012). pH vrednost ne utiče samo na naelektrisanje površine adsorbenta, već i na stepen jonizacije adsorbata i na disocijaciju funkcionalnih grupa na

aktivnim centrima adsorbenta (Cheng i dr., 2008; Doğan i dr., 2009; Tang i dr., 2012) Razlike u pH vrednostima takođe mogu nastati usled slabo vezanih kiselih ili baznih površinskih funkcionalnih grupa na aktivnom uglju koje se lako mogu osloboditi u kontaktu sa destilovanom vodom (Çeçen i Aktaş, 2011).

Kako adsorpcija podrazumeva specifičan odnos između karakteristika aktivnog uglja i adsorbata, kvantitativan efekat temperature na efikasnost adsorpcije nije isti u svim adsorpcionim sistemima. Stepens adsorpcije trebao bi da raste sa opadanjem temperature, jer je adsorpcioni proces egzoterman (Tan i dr., 2008; Tang i dr., 2012). Međutim, povećanje temperature povećava brzinu difuzije adsorbata kroz tečnu fazu do aktivnih centara (Çeçen i Aktaş, 2011) i dovodi do slabljenja fizičkih veza između molekula organskih supstanci (Tan i dr., 2008), što dovodi do povećanja efikasnosti adsorpcije.

Wang i saradnici (2008) zaključili su da stepen efikasnosti adsorpcije organskih molekula na aktivnom uglju zavisi i od koncentracije potpornog elektrolita (NaCl) prisutnog u adsorpcionom sistemu. U pokušaju da kvantifikuju efekat jonske jačine predložili su tri mehanizma, koji mogu opisati na izgled „inhibitorni” efekat povećanja koncentracije NaCl na proces adsorpcije: konkurentna, nekonkurentna i parcijalno konkurentna inhibicija. Prema konkurentnoj inhibiciji, natrijumovi joni se takmiče sa organskim molekulima da direktno stupe u interakciju sa aktivnim mestima na površini adsorbenta. Prema nekonkurentnoj inhibiciji, natrijumovi joni ne reaguju direktno sa aktivnim mestima na površini adsorbenta već reaguju sa kompleksom organskog jedinjenja i površine adsorbenta. Parcijalno konkurentna inhibicija je kombinacija prva dva mehanizma i po njemu i natrijumovi joni i organski molekuli adsorbuju se nezavisno na različitim lokacijama na površini adsorbenta. Drugim rečima, joni natrijuma reaguju i sa slobodnim mestima na površini adsorbenta i sa površinskim kompleksom organsko jedinjenje-adsorbent, dok organski molekuli reaguju i sa slobodnim mestima na površini adsorbenta i sa površinskim kompleksom natrijumov jon-adsorbent.

Nanomaterijali

Nanomaterijali (eng., Nanomaterials, NM) predstavljaju veliku grupu materijala čiji gradivni elementi imaju bar jednu dimenziju manju od 100 nm (Aqel i dr., 2012; Nowack i Bucheli, 2007).

Prema veličini (dimenzionalnosti) Pokropivny i Skorokhod (2007, 2008) klasifikovali su NM na: nultodimenzionalne (0D), jednodimenzionalne (1D), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D). Svi NM su izgrađeni iz osnovnih jedinica (blokova) koje imaju nisku dimenzionalnost (0D, 1D i 2D). 3D jedinice su isključene, jer se ne mogu koristiti za izgradnju niskodimenzionalnih NM osim 3D matrica. Međutim, 3D strukture mogu se smatrati NM ukoliko uključuju 0D, 1D i 2D NM (Pokropivny i Skorokhod, 2007, 2008).

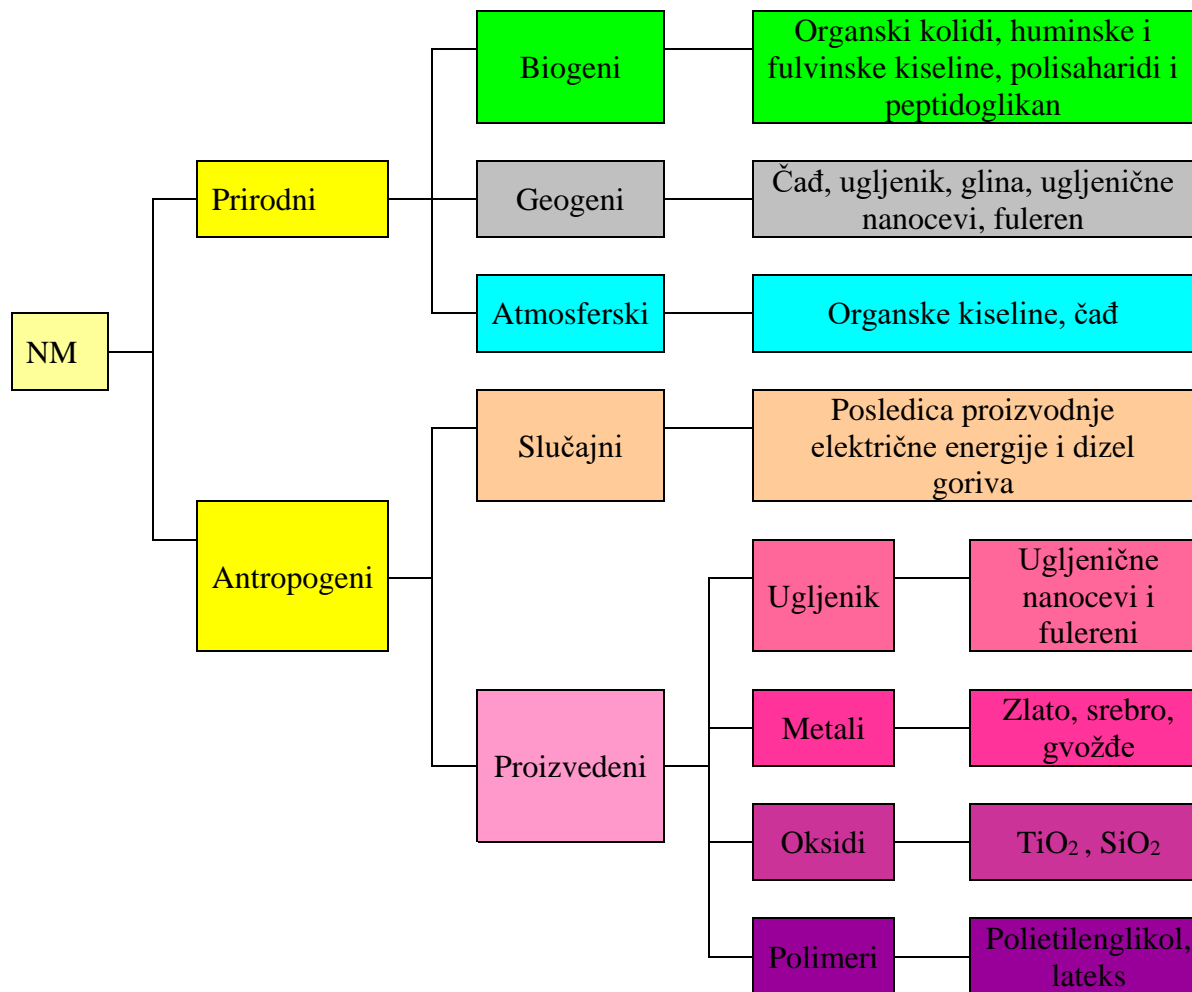
Nultodimenzionalni NM (nanočestice) nemaju ni jednu dimenzija veću od 100 nm, odnosno sve dimenzije su na nanoskali (Luković Golić, 2013).

Jednodimenzionalni NM imaju jednu dimenziju veću od 100 nm koja nije na nanoskali i klasifikuju se na: nanovlakna, nanožice, nanotrake, nanošipke i nanocevi (Kragulj, 2013).

Dvodimenzionalni NM imaju dve dimenzije veće od 100 nm zbog čega imaju oblik ploča i obuhvataju: nanofilmove, nanoslojeve i nanoprevlake (Luković Golić, 2013).

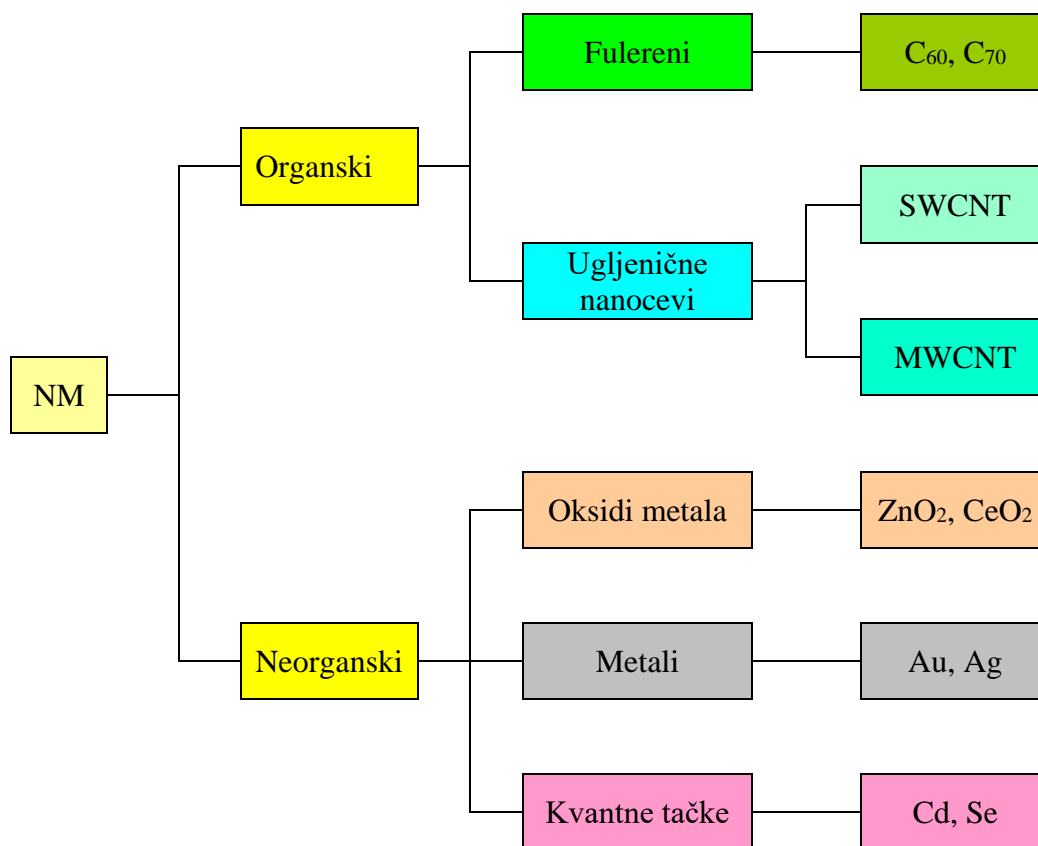
Trodimenzionalni NM nemaju ni jednu dimenziju na nanoskali, odnosno manju od 100 nm i njihove dimenzije su proizvoljne (> 100 nm). Mogu se javiti u formi disperzija nanočestica, snopova nanožica, nanocevi i višestrukih nanoslojeva (Luković Golić, 2013).

Prema poreklu Pan i Xing (2010) klasifikovali su NM na: prirodne (biogene, geogene i atmosferske) i antropogene (slučajne i proizvedene) (slika 5).



Slika 5. Klasifikacija NM prema poreklu (Pan i Xing, 2010)

Prema fizičko-hemijskim karakteristikama Peralta-Videa i saradnici (2011) klasifikovali su NM na: organske (fulereni i ugljenične nanocevi) i neorganske (metalni oksidi, metali i kvantne tačke) (slika 6).



Slika 6. Klasifikacija NM prema hemijskom sastavu (Peralta-Videa i dr., 2011)

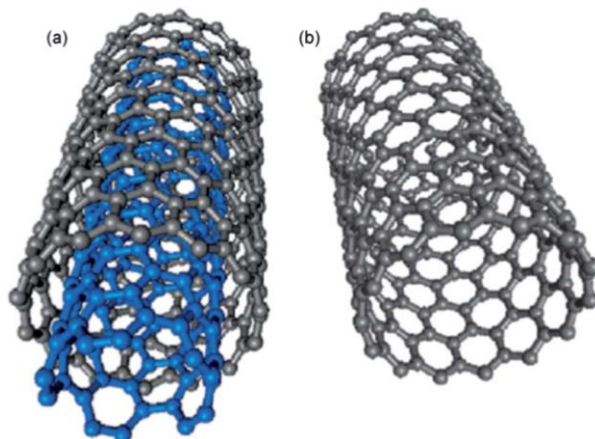
Odgovarajuća fizička i hemijska karakterizacija prirodnih i proizvedenih NM je od fundamentalnog značaja za definisanje njihovih svojstava. Čistoća, veličina čestica i njihova raspodela, površinska hemija, rastvorljivost, naelektrisanje i kristalna struktura su od suštinske važnosti da bi se objasnila homogenost, stabilnost, reaktivnost, dugovečnost i potencijalna primena NM u različitim medijima. Najvažnije fizičko-hemijske osobine NM, koje definišu njihovo ponašanje su: prosečna veličina čestica i elementarni sastav, površina, poroznost, naelektrisanje, hidrodinamički prečnik i aglomerizacija. Rastvorljivost NM određena je fizičko-hemijskim karakteristikama, kao što su, veličina, oblik, gustina čestica i aglomerizacija (Peralta-Videa i dr., 2011). Sa druge strane, jedinstvene osobine NM, kao što su velika specifična površina, veliki broj reaktivnih centara na površini kao posledica velikog broja atoma koji se nalaze na spoljašnjoj nego na unutrašnjoj površini NM, kao i njihova pokretljivost i stabilnost mogu da definišu NM kao supstance koje su opasne za životnu sredinu (Kumar i dr., 2012).

Ugljenične nanocevi

Ugljenične nanocevi (eng., Carbon-based Nanotubes, CNT) su jednodimenzionalni ugljenični materijali sa prečnikom reda veličine nanometra (50000 puta manji od prečnika ljudske vlasi), dužinom reda veličine mikrometra i odnosom dužine i prečnika većim od 1000 (Aqel i dr., 2012; Ma i dr., 2010). CNT se mogu definisati kao cilindrični i šuplji mikrokristali grafita koji izgledaju kao igle spoljašnjeg prečnika od 4 do 30 nm i dužine do 1 mm (Aqel i dr., 2012; Khin i dr., 2012).

CNT imaju jedinstvene osobine za adsorpcijske procese:

- veliku specifičnu površinu (Kim i dr., 2014; Khin i dr., 2012; Ren i dr., 2011; Sheng i dr., 2010; Tang i dr., 2012; Yu i dr., 2012; Zhang L. i dr., 2013.);
- laku modifikaciju površine (Madrakian i dr., 2011; Tang i dr., 2012; Yu i dr., 2012);
- hidrofobnu površinu (Pan i Xing, 2008; Zhang D i dr., 2011; Zhang S i dr., 2010, 2011);
- šuplju i slojevitu strukturu (Ren i dr., 2011; Wu, 2007; Zhang S i dr., 2011);
- nemaju tako poroznu strukturu kao klasični adsorbenti, npr. aktivni ugalj, ali se molekuli adsorbata kreću od spoljašnje ka unutrašnjoj površini pora do postizanja ravnoteže, čime se smanjuje vreme uspostavljanja ravnoteže (Khin i dr., 2012);
- sačinjeni su od sp^2 hibridizovanih ugljenikovih atoma (koji obrazuju benzenoidne prstenove u grafenskom sloju) i malog broja sp^3 hibridizovanih ugljenikovih atoma koja nastaju na defektnim mestima prilikom njihove sinteze (Kim i dr., 2014);
- izuzetno visoke mehaničke osobine (zateznu čvrstoću od 50 do 200 GPa), zahvaljujuću sp^2 hibridizaciji ugljenikovih atoma, zbog čega se svrstavaju u najače i najtvrdje materijale (Ma i dr., 2010);
- jedinstvene magnetne, električne, optičke i termičke osobine u odnosu na grafit, dijamant i fulerene (Ma i dr., 2010; Pan i Xing, 2008; Qu i dr., 2008);
- slabu rastvorljivost i otežano uklanjanje iz dispergovanih sistema (Qu i dr., 2008);
- sklonost ka agregaciji pod dejstvom Van der Waals-ovih sila što olakšava njihovo uklanjanje iz tečne faze (Cho H. i dr., 2008; Zhang D i dr., 2015; Zhang S i dr., 2011);
- sposobnost agregacije, koja smanjuje njihovu spoljnu površinu, ali povećava obim pora kroz formiranje intersticijalnih kanala i žljebova (Agnihotri i dr., 2006; Pan i Xing, 2008; Ren i dr., 2011; Zhang S i dr., 2011);
- visoku reaktivnost (Ren i dr., 2011; Sheng i dr., 2010);
- mogućnost regeneracije, a da se pri tome ne menja efikasnost adsorpcije i mogu da se duže upotrebljavaju u odnosu na aktivni ugalj (Pan i Xing, 2008; Wang i dr., 2007).



Slika 7. Struktura: (a) višeslojne i (b) jednoslojne ugljenične nanocevi (Khin i dr., 2012, Ren i dr., 2011)

CNT mogu postojati u nekoliko oblika: jednoslojne ugljenične nanocevi (eng. Single Wall Carbon Nanotube, SWCNT), višeslojne ugljenične nanocevi (eng. Multi Wall Carbon Nanotube, MWCNT), ugljenične perlice, ugljenična vlakna i nanoporozni ugljenik (Chen i dr., 2008; Ju-Nam i Lead, 2008; Khin i dr., 2012; Ma i dr., 2010; Tang i dr., 2012) (slika 7).

U pogledu strukture SWCNT je jednoslojan grafenski list u obliku cilindra, prečnika od oko 1 nm i dužine nekoliko μm (Aqel i dr., 2012; Ju-Nam i Lead, 2008; Ma i dr., 2010). SWCNT se sastoji od dva odvojena regiona sa različitim fizičkim i hemijskim osobinama, prvi je bočni zid nanocevi, a drugi je poklopac nanocevi. SWCNT poseduju važna mehanička, termička, fotohemijska i električna svojstva (može biti odličan provodnik) koja su industrijski korisna, ali je skup za proizvodnju (Aqel i dr., 2012; Ju-Nam i Lead, 2008).

MWCNT su izrađeni od dva ili više koncentričnih grafenskih cilindara sa različitim dužinama, prečnicima i rastojanjima između susednih slojeva od oko 3,3 do 3,4 Å (Aqel i dr., 2012; Ju-Nam i Lead, 2008; Khin i dr., 2012; Mauter i Elimelech, 2008) između kojih vladaju van der Waals-ove sile (Aqel i dr., 2012). MWCNT sadrže nekoliko SWCNT u strukturi i prema Ju-Nam i Lead (2008) imaju analogne fizičko-hemijske osobine SWCNT. Sa druge strane, svaki MWCNT sadrži više grafenskih slojeva, a svaki sloj može imati različitu hiralnost, tako da predviđanje njegovih fizičkih svojstava može biti komplikovanije nego kod SWCNT (Aqel i dr., 2012; Ma i dr., 2010). Za razliku od SWCNT, MWCNT pokazuju poluprovodne osobine kao i grafit (Mauter i Elimelech, 2008).

Ugljenične nanocevi kao adsorbenti

Od otkrića, 1991. godine, CNT su pokazali veliki potencijal u mnogim medicinskim i aplikacijama remedijacije životne sredine. CNT se upotrebljavaju u tretmanima vode za piće i otpadnih voda kontaminiranih toksičnim jonima metala, radionukleidima, organskim i neorganskim supstancama, bakterijama i virusima, ali i u tehnologijama prečišćavanja vazduha (Khin i dr., 2012; Kim i dr., 2014; Tang i dr., 2012).

Zbog velike specifične površine CNT su pokazali izuzetnu adsorpcionu efikasnost za organske supstance kao što su: benzen, 1,2-dihlorbenzen, etilbenzen (Khin i dr., 2012), hlorofenol, toluen, ksileni (Yu i dr., 2012), bifenol F (Zhang L. i dr., 2013), antibiotici (Kim i dr., 2014; Zhang D. i dr., 2011), boje (Madrakian i dr., 2011; Qu i dr., 2008; Wu, 2007), herbicid atrazin (Chen G.C. i dr., 2008; Nowack i Bucheli, 2007; Tang i dr., 2012), naftalen, prirodne organske materije (Tang i dr., 2012), trihalometani, rezorcinol, naftilamin, naftol, fenol (Sheng i dr., 2010), huminske kiseline (Zhang D. i dr., 2015), dioxin, ftalati, pesticidi, DDT i njegovi metaboliti (Nowack i Bucheli, 2007), fenantren, lindan (Wang i dr., 2010), itd.

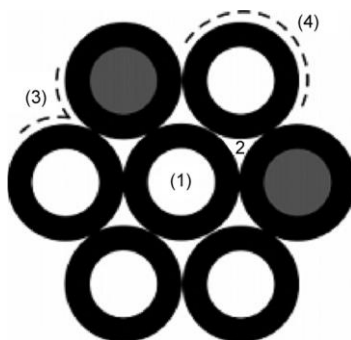
Faktori koji definišu adsorpciju na ugljeničnim nanocevima

Karakteristike ugljeničnih nanocevi

Adsorpcija organskih jedinjenja na CNT, zavisi od niza CNT osobina: specifične površine, poroznosti, prečnika, morfologije, sadržaja i vrsta funkcionalnih grupa, distribucije, aglomeracije, čistoće, površinskog naelektrisanja, defekata u strukturi i rastvorljivosti (Pan i Xing, 2008; Peralta-Videa i dr., 2011; Ren i dr., 2011).

Specifična površina CNT je u intervalu od $270 \pm 170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i niža je u odnosu na specifičnu površinu aktivnog uglja. Međutim, kapacitet adsorpcije organskih supstanci na CNT (posebno na MWCNT) je sličan ili čak veći u odnosu na kapacitet adsorpcije aktivnog uglja. Smanjenje prečnika CNT povećava površinu krivina, što dovodi do: (i) povećanja broja slojeva, (ii) jače adsorpcije i (ii) bolje separacije molekulskih vrsta iz binarnih smeša (Pan i Xing, 2008). Kim i saradnici (2014) su proučavali adsorpciju antibiotika na SWCNT, MWCNT i PAU i utvrdili da adsorpcioni kapacitet opada u nizu: SWCNT > PAU >

MWCNT. Relativno niska adsorpcija organskih supstanci na MWCNT je verovatno posledica manje specifične površine MWCNT u odnosu na ostale ugljenične materijale. Sa druge strane, Lin i Xing (2008) proučavali su adsorpciju taninske kiseline na SWCNT i više MWCNT različitih prečnika. Zaključili su da adsorpcija taninske kiseline opada sa povećavanjem prečnika MWCNT. Bolja adsorpciju na MWCNT sa najmanjim prečnikom u odnosu na SWCNT pripisana je većem odnosu prečnika i dužine SWCNT, što dovodi do jače agregacije i manjeg broja mesta za adsorpciju taninske kiseline na SWCNT. Generalni zaključak je da površina, poroznost i prečnik ne mogu biti direktni parametri za predviđanje interakcija između organskih supstanci i CNT (Pan i Xing, 2008).



Slika 8. Četiri lokacije na CNT koje su dostupne za adsorpciju organskih molekula: (1) unutrašnje pore, (2) intersticijalni kanali, (3) površinski žlebovi i (4) spoljašnje površine (Ren i dr., 2011)

Dva faktora morfologije CNT određuju adsorpciju organskih molekula na CNT: dostupne lokacije i hiralnost. Rastojanje između slojeva u MWCNT je veoma malo da bi se organske supstance inkorporirale u prostor između slojeva. CNT imaju tendenciju agregacije zbog Van der Waals-ovih sila, tako da u idealnom slučaju postoje četiri lokacije na CNT dostupne za adsorpciju organskih molekula: (i) unutrašnje pore – unutrašnje šupljine individualnih CNT (dostupne samo ako su kape sa CNT uklonjene i otvoreni krajevi odblokirani), (ii) intersticijalni kanali – kanali koji se obrazuju između pojedinih nanocevi koje su u snopovima, (iii) površinski žlebovi – žlebovi prisutni na periferiji CNT snopova i spoljne površine najudaljenijih CNT, gde se dve susedne paralelne CNT susreću i (iv) spoljašnje površine – zakrivljene površine pojedinih CNT na spoljašnjoj strani CNT snopa (slika 8) (Agnihotri i dr., 2006; Pan i Xing, 2008; Ren i dr., 2011).

Važno je napomenuti da se adsorpciona ravnoteža mnogo brže uspostavlja na spoljašnjim lokacijama (površinskim žlebovima i spoljašnjim površinama) CNT nego na unutrašnjim lokacijama (intersticijalni kanali i unutrašnje pore) pod istim uslovima pritiska i temperature. Spoljašnje lokacije su direktno izložene adsorbentu, dok adsorpcija na unutrašnjim lokacijama započinje na krajevima pora, a nastavlja se difuzijom prema mestima u unutrašnjosti CNT (Ren i dr., 2011). Takođe, površinski žlebovi i spoljašnje površine su dostupne za adsorpciju organskih molekula, dok unutrašnje pore i intersticijalni kanali nisu u toj meri. Na primer, spoljašnja površina SWCNT je glavno područje za adsorpciju naftalena, ali unutrašnje pore nisu zbog dimenzionih ograničenja. Sa druge strane, veliki molekuli enzima mogu da uđu u unutrašnje pore prečnika 3 do 5 nm (Pan i Xing, 2008).

Drugi faktor CNT morfologije je ugao između grafenske ravni i ose nanocevi, koja određuje hiralnost CNT (Mauter i Elimelech, 2008; Pan i Xing, 2008). C–C veze u grafenskoj

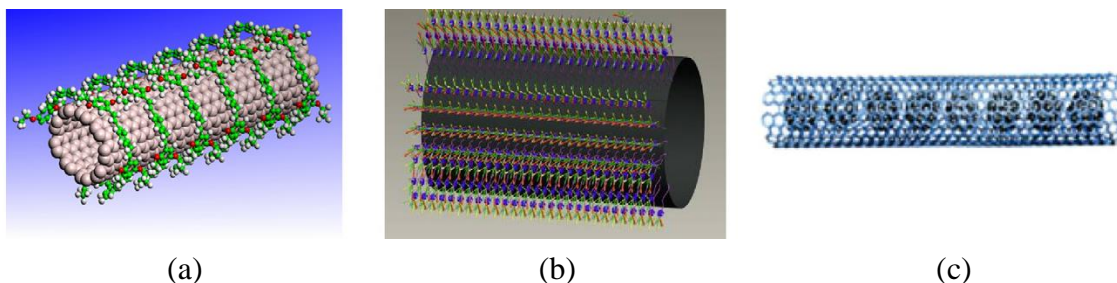
ravni su sve iste, ali C–C veze u CNT se razlikuju po dužini i orijentaciji u odnosu na osu nanocevi. Hiralnost CNT definiše njegove električne osobine (Mauter i Elimelech, 2008).

Adsorpciona svojstva CNT u velikoj meri zavise od njihovih funkcionalnih grupa, koje mogu da (Pan i Xing, 2008; Ren i dr., 2011; Zhang D i dr., 2011):

- menjaju (smanjuju) hidrofobnost CNT površine, čineći je više hidrofilnijom i pogodnom za adsorpciju polarnih jedinjenja i jedinjenja niske molekulske težine;
- povećaju otpornost prema difuziji i smanjuju specifičnu površinu, što može da smanji dostupnost i afinitet CNT površine za organske supstance poput naftalena i rezorcinola;
- blokiraju pristup unutrašnjim šupljinama nanocevi.

Metode za funkcionalizaciju površine CNT mogu se podeliti prema interakcijama između aktivacionih molekula i atoma ugljenika na CNT na: (i) hemijske (hemijska transformacija i defekt funkcionalizacija) i (ii) fizičke (Ma i dr., 2010).

Hemijska transformacija zasniva se na kovalentnom povezivanju funkcionalne grupe sa C atomom na bočnim stranama ili krajevima CNT. Hemijska transformacija (fluorovanje, hlorovanje, bromovanje, hidrogenovanje i Diels–Alder-ova reakcija cikloadicije) povezana je sa promenom hibridizacije sa sp^2 na sp^3 i istovremenim gubitkom π konjugacije na grafenskom sloju CNT. Defekt funkcionalizacija je drugi metod hemijske funkcionalizacije kojom dolazi do uvođenja defektnih mesta na CNT. Defektna mesta mogu biti: otvoreni krajevi i/ili rupe na bočnim zidovima nanocevi i petougaoe ili šestougaoe nepravilnosti u grafenskom sloju. Nedostaci na bočnim zidovima i na otvorenim krajevima CNT rezultat su procesa oksidacije sa jakim kiselinama (HNO_3 , H_2SO_4 ili njihova smeša) ili sa jakim oksidacionim sredstvima ($KMnO_4$, ozon, $NaOCl$). Defekti na CNT nastali dejstvom oksidanata mogu se stabilizovati vezivanjem sa karboksilnom ili hidroksilnom grupom. CNT funkcionalizovani na ovaj način, se rastvaraju u mnogim organskim rastvaračima, jer je hidrofobna priroda CNT promenjena u hidrofilnu zbog vezivanja polarnih grupa. Međutim, hemijska funkcionalizacija ima dva nedostatka: (i) veliki broj defekata stvorenih na CNT bočnim zidovima, a u nekim ekstremnim slučajevima, podela CNT na manje komade što može dovesti do ozbiljne degradacije mehaničkih osobina CNT i narušavanja π elektronskog sistema u CNT i (ii) štetnost koncentrovane kiseline i jakih oksidacionih sredstva po životnu sredinu (Ma i dr., 2010).



Slika 9. Izgled CNT posle primene nekonvencionalnih metoda funkcionalizacije: (a) izolacija polimerom, (b) adsorpcija površinski aktivnih supstanci i (c) endohedralna metoda (Ma i dr., 2010)

Nekonvencionalne metode funkcionalizacije (slika 9) CNT su: (i) izolacija polimerom, odnosno omotavanje CNT polimerom koje se zasniva na Van der Waals-ovim silama i π - π interakcijama, (ii) adsorpcija površinski aktivnih supstanci (fizička adsorpcija) i (iii) endohedralni postupak – ubacivanje atoma ili molekula (C_{60} , Ag, Au, Pt, proteini i DNA) preko defekata u unutrašnju šupljinu CNT kapilarnim efektom (Ma i dr., 2010).

Sadržaj kiseonika utiče na adsorpcioni kapacitet CNT. CNT sadrže kiseonične funkcionalne grupe, kao što su $-OH$, $-C=O$ i $-COOH$, koje se formiraju na površinama CNT u zavisnosti od postupka sinteze i procesa prečišćavanja. Ove funkcionalne grupe se generišu hemijskom funkcionalizacijom sa različitim kiselinama, ozonom, okidacionim sredstvima i plazmom (Pan i Xing, 2008; Ren i dr., 2011). CNT sa hidrofilnim $-OH$ i $-COOH$ funkcionalnim grupama su odlični adsorbenti za organska jedinjenja koja su planarna i male molekulske težine (Mauter i Elimelech, 2008). Takođe, više kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini CNT čine više aktivnih mesta i olakšavaju adsorpciju organskih molekula (Yu i dr., 2012).

Čistoća CNT je važan, ali i zanemaren faktor koji utiče na adsorpciju organskih jedinjenja na CNT. Prisustvo nečistoća (amorfno ugljenika, funkcionalnih grupa ili metala kao katalizatora) može da blokira unutrašnje pore CNT i smanji kapacitet adsorpcije (Pan i Xing, 2008; Ren i dr., 2011). Amorfni ugljenik može da adsorbuje organske molekule, čime se dobija lažni adsorpcioni kapacitet CNT (Ren i dr., 2011).

Karakteristike organskih molekula

Interakcije između CNT i organskih supstanci zavise od sledećih osobina organskih supstanci: morfologije (veličine i oblika), strukture, hidrofobnosti, električne polarizabilnosti, polarnosti i prisustva funkcionalnih grupa (Pan i Xing, 2008; Ren i dr., 2011).

Morfologija (veličina i oblik) organskih molekula utiče na njihovu adsorpciju na CNT. Veći molekuli organskih supstanci imaju veće adsorpcione energije i veći afinitet za adsorpciju u odnosu na manje molekule, tako da veće razlike u veličinama molekula omogućavaju bolje razdvajanje u adsorpcionim sistemima sa smešom organskih supstanci. Linearni ugljovodonici i planarne organske supstance imaju bolji kontakt sa površinom CNT i jače se adsorbuju. Veći molekuli (heksan) u odnosu na manje molekule (voda ili etanol) imaju veću brzinu adsorpcije, jer je količina heksana koja se veže za unutrašnje pore adsorbenta niska (Pan i Xing, 2008). Sa sruge strane, manji molekuli mogu da prođu u unutrašnost pora čime se povećava kapacitet adsorpcije (Wang i dr., 2010; Yang i dr., 2006).

Konfiguracija organskih molekula utiče na njihove interakcije sa CNT. Naročito veliki molekuli mogu da se okrenu i poklope sa zakrivljenom površinom nanocevi, obrazujući stabilan kompleks sa CNT. Promena konformacije organskih molekula je moguća, jer adsorpciona energija može da nadoknadi prostornu energiju potrebnu za konformacione promene organskih molekula (Pan i Xing, 2008).

Organski molekuli različitih struktura, različito reaguju sa heterogenom površinom CNT. Kapacitet adsorpcije organskih molekula na CNT zavisi od hidrofobnosti i raste u nizu: nepolarni alifatični molekuli < nepolarni aromatični molekuli < nitroaromatični molekuli. Takođe, kapacitet adsorpcije organskih molekula na CNT zavisi od: tipa, broja i položaja funkcionalnih grupa u organskom molekulu (Ren i dr., 2011). Sheng i saradnici (2010) zaključili su da promena vrste funkcionalne grupe na istoj poziciji smanjuje kapacitet

adsorpcije anilina i fenola na CNT prema redosledu: nitro grupa > hloridna grupa > metil grupa.

Organski molekuli sa C=C vezom ili benzenovim prstenom imaju π elektrone i mogu da formiraju π - π interakcije sa CNT čiji svaki ugljenikov atom ima π elektronsku orbitalu normalnu na površinu CNT. CNT može da se posmatra i kao elektron-donor i kao elektron-akceptor, adsorpcija elektron-donor organskih molekula (nitroaromati) ili elektron-akceptor organskih molekula (fenoli) je jača u odnosu na nesupstituisane aromatične ugljovodonike. Jačina π - π interakcija između organskih molekula i CNT zavisi i od prisustva drugih funkcionalnih grupa u organskom molekulu koje povećavaju ili odvlače elektronsku gustinu π oblaka (Pan i Xing, 2008).

Funkcionalne grupe u velikoj meri određuju polarnost molekula, zbog čega su mehanizmi adsorpcije različiti za polarne i nepolarne organske molekule. Kod polarnih organskih molekula, kapacitet adsorpcije raste sa povećanjem sadržaja kiseonika u CNT zbog vodonične veze ili elektron-donor-akceptor interakcija. Kod nepolarnih organskih molekula, kapacitet adsorpcije opada sa povećanjem sadržaja kiseonika u CNT zbog hidrofobnih interakcija. Međutim, ovi suprotni trendovi nisu ispitani detaljno u literaturi, ali mogu biti veoma važni za primenu CNT (Pan i Xing, 2008).

Interakcije organskih molekula i ugljeničnih nanaocevi

Vrsta interakcije između organskih molekula i CNT doprinosi efikasnosti adsorpcionog procesa i određuje energiju adsorpcije u konvencionalnim sistemima (Mauter i Elimelech, 2008). Mehanizam adsorpcije organskih molekula na CNT uključuje sledeće vrste interakcija: Van der Waals-ove sile, hidrofobne interakcije (Chen W. i dr., 2008; Kim i dr., 2014; Mauter i Elimelech, 2008; Ren i dr., 2011; Zhang D. i dr., 2011; Zhang L. i dr., 2013), elektron donor-akceptor (EDA) interakcije (Ren i dr., 2011; Zhang D i dr., 2011; Zhang L. i dr., 2013) i vodoničnu vezu (Kim i dr., 2014; Ren i dr., 2011; Zhang D i dr., 2011; Zhang L. i dr., 2013). Van der Waals-ove sile i hidrofobne interakcije su nespecifične, dok su elektron-donor-akceptor (EDA) i vodonična veza specifične interakcije (Kragulj, 2013). Različiti mehanizmi interakcija mogu da deluju istovremeno na adsorpciju organskih molekula na CNT, ali dominantan mehanizam adsorpcije je različit za različite vrste organskih molekula (polarne i nepolarne) (Ren i dr., 2011). Prema radu Kim i saradnika (2014) ukoliko su organski molekuli (antibiotici) hidrofилниji udeo elektrostatičkih interakcija i vodonične veze je značajniji.

Van der Waals-ove sile deluju između formiranih, zasićenih i električno neutralnih organskih ili neorganskih molekula. Uopšteno, postoje tri vrste međumolekulskih Van der Waals-ovih sila (Majkić, 2010): (i) elektrostatičke (orijentacione) sile koje deluju između dipola i multipola, (ii) indukcionne sile koje deluju između dipola ili multipola i indukovanih dipola i (iii) disperzione sile privlačenja i odbijanja (deluju između nepolarnih molekula). Nespecifične Van der Walls-ove interakcije su važne za adsorpciju organskih molekula na CNT i pojačane su zbog interakcija na zaobljenim površinama CNT (Mauter i Elimelech, 2008).

Hidrofobnost i električna polarizabilnost grafenske površine CNT utiču na adsorpciju organskih supstanci na CNT (Chen W i dr., 2008). Hidrofobnost površine CNT dokazana je većom adsorpcijom ugljovodonika (heksana, benzena i cikloheksana) u odnosu na alkohole (etanol i 2-propanol) (Yang i Xing, 2010). Dakle, hidrofobne interakcije su odgovorne za

adsorpciju organskih supstanci, posebno hidrofobnih organskih jedinjenja na CNT (Chen G-C i dr., 2008; Chen W i dr., 2008). Međutim, hidrofobna interakcija sama nije dovoljna za opisivanje mehanizma adsorpcije organskih supstanci na CNT zbog neuspeha u uspostavljanju opšteg odnosa između hidrofobnog parametra organskih supstanci, kao što je na primer K_{ow} (koeficijent raspodele n-oktanol-voda) i njihovih adsorpcionih koeficijenata na CNT (Yang i Xing, 2010).

Elektron donor-akceptor (EDA) interakcije se zasnivaju na privlačnim silama između elektron-bogatih (donorskih) i elektron-siromašnih (akceptorskih) regiona. U ovom slučaju, elektron bogati aromatični π -sistemi su π -donori, dok elektron-deficitarni π -sistemi (grafenski slojevi CNT) deluju kao π -akceptori (Chen W i dr., 2008; Keiluweit i Kleber, 2009; Sheng i dr., 2010). Jedan tip EDA interakcije je π - π EDA interakcija u kojoj hidroksilna grupa naftola i amino grupa naftilamina kao π elektron-donorske grupe (koje čine benzenove prstenove naftola i naftilamin bogatim π elektronima) interaguju sa elektron-osiromašenim površinama CNT i grafita koji su π elektron-akceptori. I karboksilne grupe mogu da deluju kao CNT elektron-akceptori. Drugi EDA interakcija je n - π EDA interakcija, jer elektronski parovi kiseonika hidroksilne grupe i elektronski parovi azota amino grupe kao n -elektron-donatori mogu direktno da stupe u interakciju sa elektron-osiromašenim površinama CNT i grafita koji su π elektron-akceptori. Snaga i π - π i n - π EDA interakcija su poboljšane kada su hidroksilne i amino grupe disosovane jer su još jače elektron-donorske grupe, pa se adsorpcija naftola i naftilamina na površinama CNT povećava kako pH vrednost raste (Chen W i dr., 2008; Yang i Xing, 2010). Generalno, π - π interakcije zavise od veličine i oblika aromatičnog sistema i funkcionalnih grupa koje mogu da se supstituišu ($-OH$) i povećavaju se sa povećanjem broja aromatičnih prstenova u aromatičnim molekulima. I elektron-akceptorski (npr $-NO_2$ i $-Cl$) i elektron-donorski (npr $-NH_2$ i $-OH$) supstituenti na benzenu mogu da poboljša adsorpciju na CNT (Ren i dr., 2011).

Vodonična veza dovodi do asocijacije i građenja kompleksa između samo neorganskih ili samo organskih molekula, ali i između neorganskih i organskih molekula. Uopšteno, vodonična veza se gradi između proton-donorske grupe ($A-H$) i proton-akceptorske grupe (B), gde su: A - elektronegativan atom (F, O, N, Cl, Br, S, I i C), a B - proton-akceptorska grupa sa elektronegativnim atomom ili π -elektronskim sistemom (Majkić, 2010). Na osnovu posedovanja proton-donorskih i proton-akceptorskih grupa molekuli se mogu podeliti u četiri grupe. Klasifikacija koju su predložili Pimentel i McClellan (1960) prikazana je u tabeli 4.

Tabela 4. Klasifikacija molekula po Pimentel-u i McClellan-u (Majkić, 2010)

Tip	Opis	Primeri
I	Molekuli sa jednom ili više proton-donorskih grupa, a bez proton-akceptorskih grupa	Acetileni i visoko halogenovana jedinjenja
II	Molekuli sa jednom ili više proton-akceptorskih grupa, a bez proton-donorskih grupa	Ketoni, estri, etri, olefini, aromati, terc. amini, nitrili i izonitrili
III	Molekuli sa proton-donorskim i proton-akceptorskim grupama	Voda, alkoholi, fenoli, neorganske i karbonske kiseline, primarni i sekundarni amini
IV	Molekuli bez proton-donorskih i proton-akceptorskih grupa	Zasićeni ugljovodonici, ugljentetrahlid i ugljendisulfid

Vodonična veza ima važnu ulogu u adsorpciji organskih supstanci na CNT, kada organski molekuli ili CNT poseduju određene proton-donorske grupe kao što su: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ i $-\text{NH}_2$. Ako organski molekuli poseduju proton-donorske grupe, vodonična veza se gradi između $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ i $-\text{NH}_2$ i π -sistemom grafenskih listova CNT koji se ponašaju kao proton-akceptori. Vodonična veza se može obrazovati između organskih molekula ukoliko i CNT na površinama sadrži proton-donorske grupe ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ i $-\text{NH}_2$). Takođe, proton-donorske grupe na površini CNT mogu formirati vodonične veze i sa molekulima vode i te veze su jače u odnosu na vodonične veze između proton-donorskih grupa CNT i organskih molekula, što dovodi do kompetitivne adsorpcije vode sa organskim molekulima (Yang i Xing, 2010). Vodonična veza između molekula vode i hidroksilnih grupa na površini MWCNT je značajan faktor koji određuje adsorpciju etilbenzena i ksilena na aktiviranom MWCNT, jer poboljšava hidrofilitnost površine CNT i disperznost CNT u vodenim rastvorima (Yu i dr., 2012). Sa druge strane, sa povećanjem broja hidroksilnih grupa, veći je i broj klastera sa molekulima vode oko MWCNT zbog vodonične veze, što ometa adsorpciju aromatičnih jedinjenja na MWCNT (Sheng i dr., 2010; Yu i dr., 2012). Međutim, ako je broj hidroksilnih grupa mali, klasteri sa molekulima vode ne ometaju adsorpciju monoaromatičnih jedinjenja na MWCNT (Yu i dr., 2012).

Osobine rastvora

Uticaj pH vrednosti i jonske jačine rastvora na adsorpciju organskih supstanci na CNT zavisi od jonizacije i elektron-donator/akceptorskih osobina organskih supstanci (Chen W. i dr., 2008; Lin i Xing, 2008; Pan i Xing, 2008; Zhang S i dr., 2010). Za jonizujuće organske supstance promena u pH vrednosti sredine može dovesti do promena u hemijskim, ali i adsorpcionim karakteristikama. Povećanje pH vrednosti sredine dovodi do povećanja jonizacije, rastvorljivosti i hidrofilitnosti, što smanjuje adsorpciju organskih supstanci na CNT. Trend je izraženiji kod funkcionalizovanih u odnosu na nefunkcionalizovane CNT. Na primer ako CNT sadrže karboksilne funkcionalne grupe, pri višim pH vrednostima, karboksilne grupe mogu da se jonizuju, formiraju klastere sa vodom i utiču na smanjenje vodonične veze (Pan i Xing, 2008). Chen W i saradnici (2008) uočili su da povećanje pH vrednosti od 2 do 11 ne utiče na adsorpciju naftalena, dok su efikasnosti adsorpcije 1,2-dinitrobenzena i 1,3,5-trinitrobenzena povećane oko tri puta. Povećanje pH vrednosti dovodi do deprotonovanja funkcionalnih grupa vezanih za površinu CNT i do povećanja hidrofilitnosti CNT pa je efikasnija adsorpcija nitro derivata benzena u odnosu na naftalena koji je mnogo hidrofobniji (Chen W i dr., 2008). S druge strane, uočeno je da povećanje pH vrednosti može dovesti do efikasnije adsorpcije nekih organskih jedinjenja usled jačanja EDA interakcija (Cho H. i dr., 2008). Povećanje EDA interakcija može da smanji odbojne sile, spreči povećanje odbojnih sila i opadanje određenih privlačnih interakcija, na primer, formiranje vodoničnih veza i hidrofobnih interakcija (Pan i Xing, 2008).

Još uvek je nepoznato kako adsorpcija metalnih jona utiče na agregaciju CNT i menja adsorpciju organskih supstanci na CNT (Pan i Xing, 2008). Prema istraživanju Pan i Xing (2008) metalni joni mogu da: (i) grade most između rastvorenih organskih materija (eng., Dissolved Organic Matter, DOM) i funkcionalnih grupa na CNT, (ii) neutrališu negativno naelektrisanje DOM, i (iii) slabe odbojne interakcije između molekula DOM, kao i između DOM i CNT. Na primer, joni bakra, olova ili kadmijuma mogu da smanje adsorpciju organskih supstanci na CNT zbog formiranja kompleksa sa molekulima vode (Ren i dr., 2011). Sa druge strane, srebrni joni povećavaju adsorpciju organskih supstanci jer vezujući se za površinu CNT smanjuju hidrofilitnost okoline i na taj način smanjuju konkurentsku adsorpciju vode (Pan i Xing, 2008).

Većina istraživanja je fokusirana na adsorpciju jedinog adsorbata na CNT i ignoriše sve potencijalne interakcije između mešavine više rastvorenih adsorbata koji mogu uticati na adsorpciju. Dostupni aktivni centri za adsorpciju na MWCNT variraju sa različitim adsorbatima. Redosled kapaciteta adsorpcije adsorbata je u negativnom odnosu sa molekulskom veličinom adsorbata. Takođe, što je veća sličnost molekulske strukture i fizičko-hemijskih svojstava između primarnog i drugih adsorbata veća je kompeticija i samim tim uticaj na kapacitet adsorpcije ispitivanog CNT. Višekomponentni sistem (smeše metala i organskih supstanci ili više organskih supstanci) se najčešće pojavljuje u otpadnim vodama i prirodnim vodnim sistemima. Zato je poznavanje mehanizma adsorpcije svakog pojedinačnog adsorbata na CNT od ključnog značaja za primenu CNT kao superiornog adsorbenta i za procenu rizika CNT i polutanata na životnu sredinu (Ren i dr., 2011).

2.2.3. Kombinacija elektrokoagulaciono/flotacionog i adsorpcionog tretmana

U poslednjih nekoliko godina, potencijal EKF tretmana industrijskih otpadnih voda dodatno se povećava sinergističkom kombinacijom sa drugim tretmanima, kao što su ozonizacija, adsorpcija, ultrazvučno zračenje (Barrera-Díaz i dr., 2014), koagulacija (Cho i dr., 2008; Lakshmanan i dr., 2010), mikrotalasno zračenje, nanofiltracija, mikrobiološki tretmani sa aktivnim muljem i mikroorganizmima, napredni oksidacioni procesi sa Fentonovim reagensom ili fotokatalizatorima (TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i O_3/UV) (Brillas i Martínez-Huitle, 2015; Butler i dr., 2011), reverzna osmoza (Zhao i dr., 2014) i elektrooksidacija (Linares-Hernández i dr., 2010; Norma i dr., 2013; Rubí-Juárez i dr., 2015). Efikasnost kombinovanih procesa je veća od zbira efikasnosti pojedinačnih procesa, zbog sinergetskog efekta (Akyol i dr., 2015).

Spoj elektrohemijskog i adsorpcionog procesa može biti razuman izbor za tretman industrijskih otpadnih voda sa smešom različitih vrsta zagađujućih materija, uključujući organske i neorganske polutante (Bellebia i dr., 2012; Linares-Hernández i dr., 2007). Mogućnost regeneracije granularnog aktivnog uglja primenom elektrohemijških metoda dovela je do ideje o kombinovanju EKF i adsorpcionog (AD) procesa. Međutim, literatni podaci pokazuju da je mali broj radova koji opisuju tretman sintetičkih ili realnih otpadnih voda kombinacijom EKF i AD procesa (Secula i dr., 2012).

Sinergija EKF i AD tretmana može da se odvija kombinovano (eng., combined) i kuplovano (eng., coupling). U kombinovanom načinu EKF i AD tretmani se odvijaju jedan za drugim u odvojenim reakcionim sistemima, dok se u kuplovanom načinu tretmani odvijaju u istom reakcionom sistemu. Zbog tehničkih nekompatibilnosti EKF i AD procesa (Linares-Hernández i dr., 2007), ali i kompleksnosti tretiranog efluenta, mora se pažljivo proceniti da li je veća efikasnost primenom prvog ili drugog načina sinergije EKF i AD tretmana.

U kombinovanom EKF i AD tretmanu, elektrohemijški tretman je pretretman AD procesa koji poboljšava efikasnost upotrebljenog adsorbenta (Barrera-Díaz i dr., 2014; Bellebia i dr., 2012; Chang S.-H. i dr., 2010; Cho i dr., 2008). Kombinovanim procesima smanjuju se troškovi pojedinačnih tretmana, jer se koristi manja količina adsorbenta i manja je potrošnja električne energije i elektroda (Bellebia i dr., 2009).

EKF tretmanom otpadne vode papirne industrije pri odgovarajućim optimalnim uslovima (Al elektrode, gustina struje od $4,41 \text{ mA cm}^{-2}$ i vreme kontakta od 10 min) postignute su efikasnosti uklanjanja mutnoće i HPK od 99,93 i 80,10%, respektivno. Potom je rezidualni HPK posle EKF tretmana uklonjen adsorpcijom sa $0,7 \text{ g L}^{-1}$ granularnog aktivnog

uglja pri optimalnim uslovima (pH = 3,21, brzina mešanja 300 rpm i vreme kontakta od 120 min). Efikasnost uklanjanja rezidualnog HPK adsorpcijom kao sekundarnim tretmanom iznosila je 82,20%. Ukupna efikasnost uklanjanja HPK od 98,97% iz otpadne vode papirne industrije ukazuje na veliku uspešnost kombinacije AD i EKF tretmanima u odnosu na pojedinačne tretmane. Takođe, adsorpcija kao sekundarni tretman zahteva manji utrošak adsorbenta nego kada se primenjuje kao jedini tretman (Bellebia i dr., 2012).

Izvodljivost primene kombinovanog EKF i AD tretmana za uklanjanje HPK iz sintetičkog rastvora azo boje Reaktivna Crna 5 proučavali su Chang S.-H. i saradnici (2010). EKF tretmanom ukloni samo 39% HPK pri sledećim operativnim uslovima: gvozdene elektrode, gustina struje od 277 A cm⁻², pH = 7,0 i vreme kontakta 8 min. 61 % rezidualnog HPK ostaje u EKF tretiranom rastvoru koji je i toksičan. Uklanjanje rezidualnog HPK od 93% iz EKF tretmana rastvora postignuto je dodatkom u EKF ćeliju 20 g L⁻¹ granularnog aktivnog uglja za 4 sata. Takođe, još jedan pozitivan aspekt adsorpcije kao post tretmana je detoksifikacija, jer granularni aktivni uglj deluje kao katalizator u reakciji hemijske redukcije jakih oksidanata (Cl₂, HClO i ClO⁻) u netoksičan proizvod (Cl⁻) (Chang S.-H. i dr., 2010).

U kuplovanom EKF i AD tretmanu, adsorbent se dodaje u EKF ćeliju, tako da se istovremeno uklanjaju polutanti iz otpadnih voda i adsorbent neprekidno regeneriše postupkom elektrolize (Ait Ouaisa i dr., 2013; Barrera-Díaz i dr., 2014; Linares-Hernández i dr., 2007; Mountassir i dr., 2015; Narayanan i Ganesan, 2009; Pereira de Carvalho i dr., 2015; Secula i dr., 2012).

Ait Ouaisa i saradnici (2013) proučavali su uklanjanje hrom(VI) jona iz sintetičkog rastvora primenom EKF tretmana, AD tretmana i kuplovanim EKF i AD tretmana. Pojedinačnim AD i EKF tretmanima postignute su efikasnosti uklanjanja hrom(VI) jona od 47 i 78%, respektivno. Procenat uklanjanja od 97% hrom(VI) jona iz sintetičkog rastvora postignut je dodavanjem 3 g biosorbenta (ljuske crvenog luka) u EKF ćeliju sa Al elektrodama. Efikasnost uklanjanja hrom(VI) jona je značajno poboljšana kuplovanim EKF i AD tretmanom, a rezultat nekoliko složenih mehanizama: (i) redukcije hrom(VI) u hrom(III) jone, (ii) hemijske precipitacije i (iii) istovremene adsorpcije i na biosorbentu, kao i na formiranim flokulama Al(OH₃) u EKF ćeliji. Prema tome, uklanjanje hrom(VI) jona kuplovanim EKF i AD tretmanom rezultat je aditivnog efekta svakog pojedinog procesa uklanjanja (Ait Ouaisa i dr., 2013). Takođe su i Narayanan i Ganesan (2009) proučavali uklanjanje hrom(VI) jona iz sintetičkog rastvora primenom kuplovanog EKF tretmana sa Fe-Al kombinacijom elektroda i AD tretmana sa granularnim aktivnim ugljem. Povećavanje doze adsorbenta u EKF ćeliji pri određenim operativnim uslovima (gustina struje 26,7 mA cm⁻², pH = 8 i vreme kontakta od 20 min) u intervalu od 20 do 100 ppm povećava efikasnost uklanjanja u intervalu od 75 do 94%. Takođe, sa dodatkom adsorbenta smanjuje se ravnotežno vreme kontakta kuplovanog EKF i AD tretmana u odnosu na vreme pojedinačnog EKF tretmana.

Efikasnost uklanjanja Indigo karmin boje iz vodenog rastvora kuplovanim EKF i AD tretmanom proučavali su Secula i saradnici (2012). Tokom EKF tretmana pri konstantnim operativnim uslovima (elektrode od čelika i gustina struje 2,73 A m⁻²) sa povećavanjem doze granularnog aktivnog uglja od 0,1 do 5 g L⁻¹ povećava se efikasnost uklanjanja do 99%, dok se vreme kontakta smanjuje sa 240 na 20 minuta (Secula i dr., 2012).

Linares-Hernández i saradnici (2007) proučavali su kuplovani EKF i AD tretman otpadne vode iz postrojenja za prečišćavanje biološkim tretmanom koje nalazi na kraju

industrijskog parka sa 144 fabrike. Efikasnost uklanjanja HPK, BPK₅, boje i mutnoće primenom samo EKF tretmana pri najboljim operativnim uslovima (Al elektrode, $i = 45,45 \text{ A cm}^{-2}$, pH = 8,0, vreme kontakta 60 min) iznosila je 67, 61, 70 i 77%, respektivno. Dodatkom biomase od 0,1 g u EKF ćeliju za kontaktno vreme od 30 min, povećane su efikasnosti uklanjanja HPK, BPK₅, boje i mutnoće na 84, 78, 97 i 98%, respektivno (Linares-Hernández i dr., 2007)

Kuplovanje EKF i AD tretmana sa korom banane kao jeftinim adsorbentom pokazalo se veoma efikasnim u uklanjanju metilen-plave boje iz sintetičkog rastvora. Dodavanje odgovarajuće doze kore banane (od 0,2 do 7,0 g L⁻¹) povećalo je efikasnost uklanjanja (97%) metilen-plave boje, posebno na nižim gustinama struje (2,5 mA cm⁻²) i dovelo do znatnog smanjenja vremena kontakta (5 min) u poređenju sa pojedinačnim konvencionalnim EKF ili AD procesom. Kratko operativno vreme ukazuje da se istovremeno odvijaju EKF i AD proces (Pereira de Carvalho i dr., 2015).

Dodavanje 0,6 g L⁻¹ gline kao adsorbenta u EKF reaktor sa Al žrtvenom anodom postignuta je efikasnost uklanjanja Reaktivne-ljubičaste 4 boje od 80% i HPK od 60% iz sintetičke tekstilne otpadne vode, čime se efikasnost uklanjanja organskih supstanci povećala za 20% u odnosu na konvencionalni EKF tretman. Glina dovodi do formiranja nove vrste koagulantna u EKF sistemu, jer dovodi do umrežavanja Al(OH)₃ flokula nastalih tokom EKF procesa usled adsorpcije slabo pozitivno naelektrisanih amorfnih Al(OH)₃ flokula na površini gline. Kapacitet adsorpcije novih koagulantna se povećava sa većom površinom gline. Takođe, glina smanjuje više od 40 % količinu elektrolitički rastvorenog aluminijuma u poređenju sa količinom tokom EKF tretmana (Mountassir i dr., 2015).

Bazrafshan i saradnici (2015b) ispitivali su mogućnost prečišćavanja tekstilne otpadne vode kombinacijom hemijske koagulacije (sa polialuminijum-hloridom (PAC) kao koagulantom), elektrokoagulacije (sa aluminijumskim elektrodama) i adsorpcije (sa pepelom ljuske pistaća kao adsorbentom). Procesom hemijske koagulacije za nisku koncentraciju PAC (30 mg L⁻¹) postignuta je efikasnost uklanjanja HPK, BPK₅ i boje od 40, 35 i 44,5%, respektivno. Efikasnosti uklanjanja HPK, BPK₅ i boje primenom elektrokoagulacionog procesa sa naponom 60 V iznosile su 93,1, 88,8 i 98,6%, respektivno. Dok su ukupne efikasnosti uklanjanja HPK, BPK₅ i boje primenom kombinovanih procesa iznosile 98, 94,2 i 99,9%, respektivno. Shodno tome, može se zaključiti da su kombinovani procesi efikasniji u odnosu na pojedinačne procese za uklanjanje organskih jedinjenja iz tekstilne otpadne vode.

2.2.4. Solidifikacija/stabilizacija otpada

Tehnike solidifikacije i stabilizacije se smatraju pogodnim za tretman različitih tipova otpada. Razvoj specifičnih formulacija za tretman različitih tipova otpada počeo je krajem 60-tih i početkom 70-tih godina dvadesetog veka (Malviya i Chaudhary, 2006). Pojam solidifikacije/stabilizacije (S/S) se koristi za opisivanje širokog spektra tehnika koje služe da transformaciju otpada u oblike manje problematične po životnu sredinu (Chen Q.Y. i dr., 2008; Meegoda i dr., 2003; Singh i Pant, 2006; Zhou i dr., 2006). Ciljevi S/S tretmana su postizanje ili održavanje željenih fizičkih osobina i hemijska stabilizacija ili permanentno vezivanje polutanata. S/S je jedna od najpopularnijih tehnologija zbog nekoliko kriterijuma: efektivnosti u zaštiti ljudskog zdravlja i životne sredine, saglasnosti sa zakonskim regulativama i zahtevima, mogućnosti implementacije i isplativosti (Spence i Shi, 2005).

Solidifikacija podrazumeva primenu aditiva, veziva i primesa koji transformišu otpad u čvrst oblik koji ne sadrži slobodnu tečnost i koji je lakši za rukovanje i odlaganje. Solidifikacija ne uključuje uvek hemijsku interakciju između otpada i reagenasa koji se koriste za solidifikaciju, ali otpad se svaki put mehanički vezuje za vezivno sredstvo. Solidifikovan otpad smanjuje rizik od rasipanja čestica otpada tokom rukovanja, čuvanja, transporta i odlaganja. Takođe, solidifikacija doprinosi povećanju čvrstine i smanjenju permeabilnosti u odnosu na netretirani otpad. Čvrsti oblik koji se dobija solidifikacijom može biti u formi monolitnog bloka ili čvrstih peleta (kuglica) (Maio, 2001).

Stabilizacija se odnosi na postupak primene različitih aditiva i/ili veziva kojima se opasni konstituenti otpada prevede u manje toksične, rastvorne i/ili pokretne oblike, primenom hemijskih i/ili fizičkih procesa. Jedna od uobičajenih metoda stabilizacije podrazumeva dodatak hemijskog sredstva koje smanjuje rastvorljivost opasnih polutanata u otpadu i na taj način u znatnoj meri smanjuje njihovo izluživanje u životnu sredinu (Maio; 2001; Poon i dr., 2004). Na primer, netoksični sulfidi, hidroksidi i fosfati u aditivima i vezivima prevode visoko rastvorne soli (CdCl_2 i HgSO_4) i okside metala u otpadu u relativno nerastvorna jedinjenja ($\text{Cd}(\text{OH})_2$ i HgS). Međutim, fizička priroda i karakteristike otpada ne moraju se obavezno promeniti pod uticajem stabilizacije.

S/S tretman se izvodi sa materijama na bazi (Dermatas i dr., 2004; Palomo i Palacios, 2003; USEPA, 2005):

- silikata i cementa (portland cement, leteći pepeo, šljaka topioničkih peći i vodeno staklo),
- kreča,
- termoplastičnih materijala (bitumen, polietilen, parafin i voskovi) i
- organskih polimera (ureaformaldehid, poliuretanske pene, poliestarske i polivinilne smole).

S/S tretman na bazi cementa je od strane USEPA (eng., United States Environmental Protection Agency) definisan kao najbolje dostupna tehnika za odlaganje otpada koji sadrži toksične elemente (Singh i Pant, 2006; Kundu i Gupta, 2008), jer se većina hazardnog otpada može inkorporirati u cementne sisteme. Tokom ovog solidifikacionog procesa, metali se inkorporiraju u silikatnu čvrstu fazu, i blokiraju puteve između pora (Moon i Dermatas, 2007). Iz tog razloga, S/S tretman na bazi cementa veoma je efikasan za otpad koji sadrži visoke koncentracije metala: kontaminirano zemljište, talozi iz vrećastih filtera, muljevi od prečišćavanja vode, talozi iz evaporatora, ostaci iz skrubera nakon tretmana otpadnih gasova, pepeo i leteći pepeo iz insineratora, barski muljevi, koncentrovani vodeni otpad i homogeni čvrsti otpad (Maio, 2001). Uz cement, dobro je dodati i alkalni materijal kao što je $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jer su ovi materijali prilično jeftini, lako se inkorporiraju u vlažan otpad i njihov alkalitet smanjuje rastvorljivost mnogih neorganskih toksičnih ili hazardnih metala (Meegoda i dr., 2003).

Efekti procesa solidifikacije/stabilizacije otpada

Fizičke promene

Solidifikacioni procesi kod otpada smanjuju odnos površina/zapremina i poroznost kako bi se minimiziralo oslobađanje polutanata u životnu sredinu. Površina koja je izložena spoljašnjem uticaju smanjuje se kao posledica procesa aglomeracije fino usitnjenog materijala

u krupnije čvrste čestice, čime se smanjuje i brzina oslobađanja polutanata iz mase. Sem toga, većina formulacija koje se koriste za solidifikaciju su napravljene tako da stvaraju fizički čvrste i izdržljive materijale koji zadržavaju integritet solidifikovanog matriksa tokom dugog vremenskog perioda (Chen Q.Y. i dr., 2008; Spence i Shi, 2005).

Efikasnost fizičkih promena zavisi od: temperature formiranja, sadržaja vlage, hemijske reakcije, hidratacije metala i vremenskih uslova. Više temperature ubrzavaju procese vezivanja solidifikovanog materijala, dok sadržaj vlage iznad ili ispod optimalnog uslovljava manju čvrstinu matriksa i slabiju izdržljivost. Hemijske reakcije mogu dovesti do skupljanja, bubrenja ili promene vremena potrebnog za stabilizaciju solidifikovanog materijala. Hidratacija metala može dovesti do oslobađanja gasova (H_2 , CO, C_2H_2 , itd.), naročito u prisustvu organskih jedinjenja, koji mogu da formiraju sitne pukotine u matriksu i potencijalno smanje njegovu čvrstinu. Vremenski uslovi, kao što su mržnjenje i topljenje, sušni i vlažni ciklusi ili erozija mogu takođe dovesti do značajnog smanjenja fizičkog integriteta matriksa, povećavajući slobodnu površinu i potencijal oslobađanja polutanata (Prica, 2008).

Hemijske promene

Hemijske promene procesa solidifikacije obično uključuju inkorporaciju slobodne vode u čvrsti matriks i vezivanje metala u matriks različitim hemijskim reakcijama koje mogu smanjiti ili u nekim slučajevima povećati izluživanje metala. Hemijsko vezivanje metala može podrazumevati transformaciju rastvornih oblika metala u nerastvorne silikate, hidrokside ili karbonate, dok druge promene mogu dovesti do inkorporiranja metala mehanizmom kristalne adsorpcije. Za razliku od metala, organska jedinjenja nisu tako podložna ovim mehanizmima pošto se veliki organski molekuli teško inkorporiraju u kristalnu strukturu. Takođe, organska jedinjenja mnogo teže formiraju nerastvorne precipitate (Chen Q.Y. i dr., 2008).

Hemijske promene S/S materijala zavise od hemijskih osobina matriksa i rastvora koji vrši izluživanje. Najvažniji procesi koji utiču na mobilizaciju polutanata su rastvaranje i desorpcija, budući da u neravnotežnim uslovima kakvi vladaju u životnoj sredini postoji kompeticija između procesa vezivanja i otpuštanja. Kako brzina rastvaranja metala zavisi od pH vrednosti, na njihovo oslobađanje može uticati smanjenje pH, kako zbog rastvaranja i gubitka kalcijum-oksida iz matriksa tako i usled stvaranja karbonata u kontaktu sa ugljen-dioksidom (Purnell i dr., 2003).

Faktori koji utiču na izluživanje iz solidifikovanog otpada

Izluživanje je proces kojim se neorganski i organski polutanti ili radionuklidi oslobađaju iz čvrste u vodenu fazu rastvaranjem, desorpcijom ili kompleksiranjem koji su kontrolisani pH vrednošću, redoks uslovima, rastvorenom organskom materijom i mikrobiološkom aktivnošću. Sam proces je univerzalan pošto svaki materijal, koji je u kontaktu sa vodom, izlužuje komponente sa svoje površine ili iz unutrašnjosti u zavisnosti od poroznosti.

Na izluživanje kontaminanata iz otpada u vodenu fazu utiču (Van der Sloot i Dijkstra, 2004):

- hemijski procesi (rastvaranje, adsorpcija i dostupnost) i

- procesi fizičkog transporta (advekcija, spiranje sa površine i difuzija).

Izluživanje polutanata u vodenu fazu najčešće je kombinacija ova dva procesa, ali obično samo nekoliko faktora ima dominantan uticaj (Van der Sloot i Dijkstra, 2004). Hemijski faktori koji utiču na izluživanje mnogih kontaminanata iz otpada u vodenu fazu su: pH vrednost, oksidovani ili redukovani obliku polutanata, oksidaciono/redukciono stanje otpada i okoline, puferski kapacitet imobilizacionih agenasa, prisustvo organske materije, sastav vodene faze i jonska jačina.

Testovi izluživanja i procena rizika odlaganja solidifikovanog otpada

Otpadni materijali najčešće nisu geohemijski stabilni i bezbedni po životnu sredinu. Zato je neophodna procena potencijalnog rizika oslobođenih polutanata iz otpada tokom različitih faza njegovog izlaganja uslovima životne sredine. Smatra se da je najveći potencijalni rizik upravo izluživanje rastvornih polutanata iz otpada u kontaktu sa vodom.

Za evaluaciju S/S proizvoda postoji veliki broj metoda. Metode fizičke evaluacije (merenje gustine, poroznosti i sadržaja vlage) se najčešće koriste za određivanje inženjerskih osobina kao i promena zapremine. Hemijske metode evaluacije (metode izluživanja i merenje kapaciteta kisele neutralizacije) odnose se na rastvorljivost i reaktivnost polutanata kada su izloženi različitim reagensima i okolini (Lo i dr., 2000). Takođe, mogu dati i korisne informacije o načinu vezivanja stabilizovanih metala (USEPA, 2005).

Kako bi uspešno procenili potencijalni rizici otpada po ljudsko zdravlje i životnu sredinu neophodno je sprovođenjem testova izluživanja. Osnovni ciljevi testova izluživanja su (Twardowska i dr., 2004):

- klasifikacija opasnog i neopasnog otpada;
- procena potencijala izluživanja polutanata iz otpada u uslovima životne sredine;
- simulacija uslova pod kojim dolazi do izluživanja;
- dobijanje uzorka koji će reprezentovati kvalitet procedne vode nastale na deponiji;
- procena efikasnosti tretmana otpada;
- identifikacija pogodnog scenarija za upravljanje otpadom;
- utvrđivanje kinetičkih parametara u svrhu modelovanja transporta polutanata.

Testovi izluživanja se mogu podeliti u zavisnosti od toga da li je postignuta ravnoteža ili stacionarno stanje u toku testa ili ne u dve kategorije: testovi ekstrakcije i dinamički testovi. Testovi ekstrakcije se obično koriste da bi se oponašali stacionarni, odnosno uslovi uspostavljanja ravnoteže. Dinamički testovi uključuju kontinualan protok ili povremenu zamenu rastvora za izluživanje da bi se sačuvala visoka razlika u koncentraciji između tečne i čvrste faze. Iako su dinamički testovi kompleksniji, skuplji i zahtevaju više vremena od testova ekstrakcije, oni obezbeđuju podatke vezane za kinetiku imobilizacije polutanata i kompleksne mehanizme izluživanja. Prema Spence-u i Shi-u (2005) testovi ekstrakcije se klasifikuju na testove:

- sa jednom ekstrakcijom - jedan uzorak i jedno sredstvo za izluživanje (TCLP, WET, SPLP i standardni nemački test),
- paralelne ekstrakcije - n uzoraka i n rastvora za izluživanje (BS EN 12457 i ANC test),
- sekvencijalne ekstrakcije - jedan uzorak i n rastvora za izluživanje i

- „Build-up“ ekstrakcije - n uzoraka i jedan rastvor za izluživanje.

Dinamički testovi dele se na četiri grupe (Spence i Shi, 2005):

- test spiranja „Flow-around”,
- tank test ili test difuzije (ANS 16.1 i NEN 7345 test),
- perkolacioni “Flow-through” test (NEN 7343 i ASTM 4874) i
- Soxhlet testovi.

Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada Republike Srbije („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) zahteva korišćenje TCLP testa radi ispitivanja toksičnih karakteristika otpada. Granične vrednosti metala su u saglasnosti sa EPA regulatornim nivoima (40 CFR Parts 261, 2005), a dodatno su propisane granice i za nikel, molibden, antimon, bakar, cink i vanadijum. Takođe, naš pravilnik koristi proceduru komplementarnu standardnom nemačkom (DIN 3841-4) testu za utvrđivanje opasnih karakteristika otpada, kao i za klasifikaciju otpada namenjenog odlaganju. Regulatorne vrednosti, za ovaj test, su u potpunom slaganju sa evropskim kriterijumima za odlaganje (2003/33/EC).

3. PREDMET I PROBLEM ISTRAŽIVANJA

Ofset tehnika štampe generiše, kao nusproizvode, u fazi pripreme otpadni ofset razvijlač, a u fazi štampe otpadno sredstvo za vlaženje. Otpadni ofset razvijlač i sredstvo za vlaženje, odnosno efluenti ofset štampe, sadrže polutante organskog i neorganskog porekla i bez adekvatnog tretmana mogu imati negativan uticaj na životnu i radnu sredinu.

Predmet istraživanja doktorske disertacije je uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz efluenata ofset štampe, u cilju minimiziranja njihovog štetnog uticaja na životnu sredinu, kao i rešavanje problema odlaganja mulja nastalog nakon EKF tretmana. Pored toga, u doktorskoj disertaciji se ispituje korelacija između parametara EKF tretmana i konstante brzine primenom teorijskih matematičko kinetičkih modela kao i mehanizam adsorpcije organskih polutanata na aktivnom uglju i nanomaterijalu na osnovu teorijskih matematičko kinetičkih modela adsorpcije.

Kvantifikacija neorganskih i organskih polutanata u inicijalnom i otpadnom ofset razvijlaču i sredstvu za vlaženje i upoređivanje koncentracionih nivoa sa definisanim maksimalnim vrednostima emisije odgovarajućih polutanata, ukazuju na potencijalni negativan uticaj ofset štampe na životnu i radnu sredinu i neophodnost adekvatnog tretmana ofset efluenata.

Uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz efluenata ofset tehnike štampe se sprovodi primenom EKF tretmana, adsorpcionog tretmana i kombinacije navedenih tretmana. Literaturni podaci ukazuju na uspešnost EKF i adsorpcionih procesa u tretmanima industrijskih otpadnih voda. Međutim, vrlo je malo podataka o kombinaciji EKF i adsorpcionog procesa u tretmanima industrijskih otpadnih voda. Takođe, pregled naučne literature ukazuje na činjenicu da je nedovoljno pažnje posvećeno tretmanima otpadnih tokova ofset štampe i grafičke proizvodnje u celini. O EKF tretmanu, adsorpcionom tretmanu uklanjanja organskih polutanata komercijalnim prirodnim adsorbentom i nanomaterijalom i kombinovanom EKF i adsorpcionom tretmanu za efluente ofset štampe ne postoji dovoljno podataka. Izvodljivost i efikasnost EKF tretmana za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz efluenata ofset štampe analiziraju se ispitivanjem uticaja operativnih promenljivih, kao što su: materijali i kombinacije elektroda, gustina struje, međuelektrodno rastojanje i operativno vreme rada. Izvodljivost i efikasnost adsorpcionog tretmana analizira se ispitivanjem uticaja parametara, kao što su: vrsta adsorbenta (komercijalni prirodni materijal i nanomaterijal), masa adsorbenta i operativno vreme tretmana.

Kako tokom EKF tretmana efluentata ofset štampe nastaje kao nusproizvod mulj, koji sadrži višak koagulanta i flokule koagulanata sa uklonjenim polutantima, potrebno je rešiti i problem tretmana nastalog EKF mulja. Rešavanje problema odlaganja nastalog mulja nakon EKF tretmana efluentata ofset štampe realizovaće se na uzorku EKF mulja tretiranog ofset razvijlača postupkom stabilizacije/solidifikacije sa odgovarajućim imobilizacionim agensima. Efikasnost tretmana stabilizacije/solidifikacije EKF mulja pratiće se primenom testova izluživanja tokom određenog vremenskog intervala.

4. CILJ ISTRAŽIVANJA I NAUČNE HIPOTEZE

Na osnovu analize i sinteze prethodnih istraživanja iz problematike EKF, adsorpcionih i stabilizacionih/solidifikacionih tretmana industrijskih otpadnih voda definisan je predmet i problem istraživanja. Uočeni nedostaci su poslužili za definisanje cilja istraživanja i naučnih hipoteza.

Osnovni cilj istraživanja je razvoj efikasnog modela tretmana efluenata iz grafičkih procesa ofset štampe radi dobijanja proizvoda sa minimiziranim štetnim efektom na životnu i radnu sredinu primenom EKF, adsorpcionih i stabilizacionih/solidifikacionih tretmana. Pored toga, cilj je i određivanje korelacije između parametara EKF tretmana i konstante brzine tretmana kao i mehanizma adsorpcije organskih polutanata na aktivnom uglju i nanomaterijalu na osnovu teorijskih matematičko kinetičkih modela adsorpcije.

Na osnovu cilja istraživanja definisane su sledeće naučne hipoteze:

- Moguća je konverzija efluenata ofset štampe u proizvode sa minimiziranim štetnim efektom na životnu sredinu primenom EKF tretmana, adsorpcionog tretmana i kombinacije EKF i adsorpcionog tretmana;
- Moguća je optimizacija parametara EKF procesa za efikasno uklanjanje polutanata iz efluenata ofset štampe primenom metode analize odziva površine;
- Moguće je određivanje korelacije između parametara EKF tretmana i konstante brzine primenom teorijskih matematičko kinetičkih modela;
- Moguće je određivanje mehanizma adsorpcije organskih polutanata na aktivnom uglju i nanomaterijalu na osnovu teorijskih matematičko kinetičkih modela adsorpcije;
- Moguće je određivanje imobilizacionog agensa za stabilizaciju i odlaganje EKF mulja u životnu sredinu;
- Moguće je definisanje najefikasnijeg tretmana za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz efluenata ofset štampe upoređivanjem efikasnosti pojedinačnih tretmana i kombinacije tretmana.

5. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

5.1. Plan istraživanja

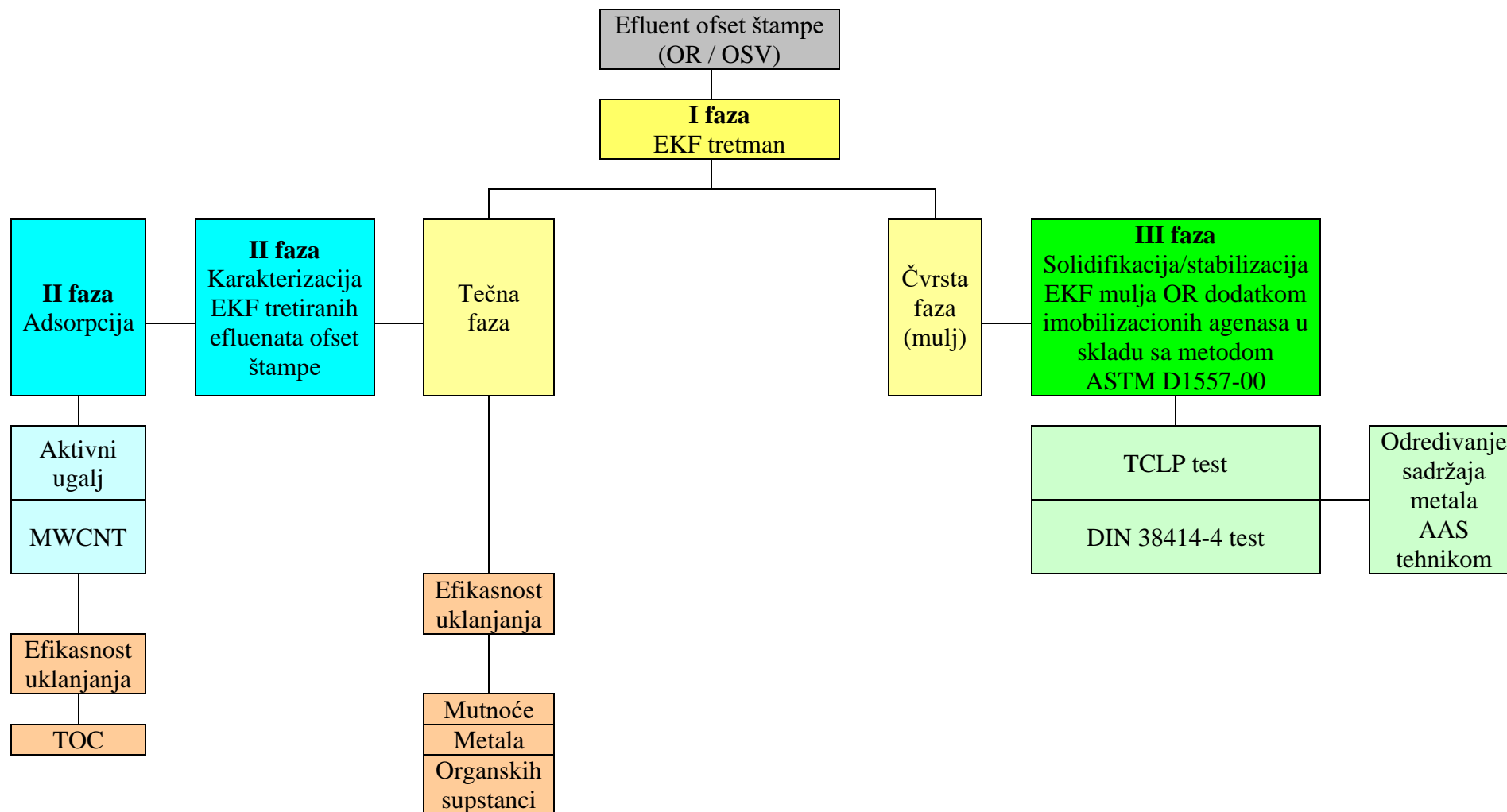
Eksperimentalno istraživanje doktorske disertacije sprovedeno je u tri faze:

- U prvoj fazi ispitivana je mogućnost primene i efikasnost EKF tretmana efluenata ofset štampe u laboratorijskim uslovima. Efikasnost EKF tretmana procenjena je na osnovu promene koncentracionih nivoa ispitivanih polutanata u efluentima ofset štampe na početku, tokom i na kraju EKF tretmana pri određenoj konfiguraciji parametara rada EKF reaktora. Optimizacija parametara rada EKF reaktora, a u cilju dobijanja maksimalno moguće efikasnosti uklanjanja mutnoće, metala i organskih supstanci, izvršena je primenom metode odziva površine. Sprovedena je i kinetička studija EKF tretmana efluenata ofset štampe.
- U drugoj fazi izvršena je karakterizacija EKF tretiranih efluenata ofset štampe određivanjem organskog opterećenja i kvalitativnog GC/MS profila. Potom je izvršeno uklanjanje ukupnih organskih supstanci adsorpcionim tretmanima sa aktivnim ugljem i nanomaterijalom. Efikasnost adsorpcionog tretmana analizirana je u funkciji smanjenja TOC pri određenim operativnim parametrima tretmana. Takođe, mehanizam i kinetika adsorpcionih procesa na aktivnom uglju i nanomaterijalu procenjeni su primenom teorijskih matematičko kinetičkih adsorpcionih modela.
- U trećoj fazi sprovedena je solidifikacija/stabilizacija mulja dobijenog posle EKF tretmana ofset razvijača primenom imobilizacionih agenasa. Efikasnost tretmana je praćena primenom testova izluživanja sa jednim ekstrakcionim rastvorom tokom određenog vremena.

Plan istraživanja doktorske disertacije šematski je prikazan na slici 10 i definisan je detaljno za svaku fazu eksperimenta.

Prva faza eksperimenta obuhvatala je sledeće:

- Uspostavljanje optimalnih operativnih uslova rada šaržnog EKF reaktora u laboratorijskim uslovima za postizanje što efikasnijeg uklanjanja polutanata iz efluenata ofset štampe. U tom cilju praćen je uticaj sledećih operativnih promenljivih rada EKF reaktora u šaržnom režimu rada:
 1. materijala elektroda,
 2. kombinacije elektroda,
 3. gustine struje,
 4. vremena koagulacije i
 5. rastojanja između elektroda.
- Kvantifikovanje mutnoće, koncentracije prisutnih metala i količine organskih supstanci na početku, tokom i na kraju EKF tretmana efluenata ofset štampe primenom instrumentalnih metoda analize: turbidimetrije, atomske adsorpcione spektrofotometrije (AAS) i UV/VIS spektroskopije, respektivno.



Slika 10. Šematski prikaz plana istraživanja doktorske disertacije

- Analizu efikasnosti uklanjanja mutnoće, koncentracije prisutnih metala i količine organskih supstanci primenom šaržnog EKF reaktora pri određenim konfiguracijama parametara rada EKF reaktora.
- Optimizaciju parametara rada EKF reaktora primenom metode odziva površine.
- Analizu kinetike EKF tretmana efluenata ofset štampe primenom teorijskih matematičko kinetičkih modela.
- Sakupljanje čvrste faze (mulja) posle EKF tretmana OR.
- Karakterizacija CMYK procesnih grafičkih boja za tabačnu ofset štampu u cilju definisanja porekla metala u OSV.

Druga faza eksperimenta obuhvatala je sledeće:

- Određivanje organskog opterećenje EKF tretiranih efluenata ofset štampe merenjem sadržaja: TOC, HPK i BPK₅.
- Kvalitativnu GC/MS analizu sprovedenu za identifikaciju organskih supstanci u tečnoj fazi EKF tretiranih efluenata ofset štampe u geometriji šaržnog EKF reaktora sa najmanje efikasnim uklanjanjem organskih supstanci.
- Karakterizaciju adsorbenata (aktivnog uglja i MWCNT).
- Adsorpcione eksperimente na aktivnom uglju i MWCNT.
- Analizu efikasnosti adsorpcije na aktivnom uglju i MWCNT na osnovu određivanja promene sadržaja TOC tokom adsorpcionih procesa.
- Analiza mehanizama adsorpcije na aktivnom uglju i MWCNT primenom matematičko kinetičkih modela adsorpcije.
- Kvalitativnu GCMS identifikaciju organskih supstanci iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe posle adsorpcije sa najefikasnijim adsorbentom.

Treća faza eksperimenta obuhvatala je sledeće:

- Određivanje koncentracija bakra i gvožđa u mulju posle EKF tretmana OR sa najmanje efikasnim parametrima rada EKF reaktora.
- Određivanje izluženih koncentracija metala iz S/S smeša primenom testova izluživanja sa jednom ekstrakcijom.
- Poređenje izluženih koncentracija metala u rastvoru sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika.

5.2. Materijali

5.2.1. Karakteristike materijala i mašina ofset štampe

5.2.1.1. Ofset razvijlač

Na tržištu se mogu pronaći ofset razvijlači različitih proizvođača i sastava, ali proizvođači iz razloga zaštite intelektualne svojine ne otkrivaju hemijski sastav razvijlača, tako da sastavi inicijalnog, ali i OR (generisanog posle razvijanja ofset ploča) ostaju nepoznati (Vengris i dr., 2004).

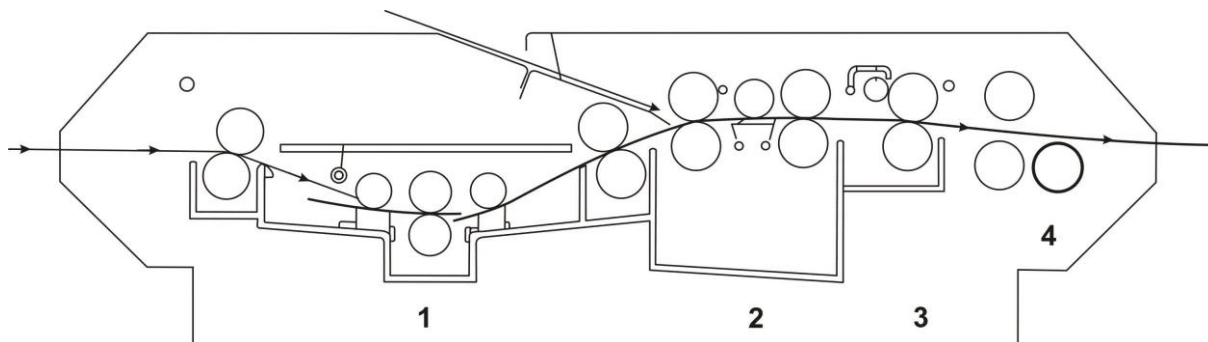
U disertaciji su analizirani inicijalni razvijlač (IR) i OR za ofset ploče komercijalnog naziva LP-DS, proizvođača Fujifilm, Japan. Od strane proizvođača Fujifilm-a IR LP-DS opisan je kao vodeni rastvor koji sadrži, alkalne neorganske soli. Tabela 5 prikazuje sastav IR

LP-DS ofset razvijača prema bezbednosnom listu (eng. Material Safety Data Sheet, MSDS) proizvođača Fujifilm, Japan (MSDS, 2004). IR LP-DS se koristio u procesu razvijanja Brillia LP-NV ofset ploča. Brillia LP-NV ofset ploča je vodeća UV fotopolimerna CtP ploča na tržištu, izuzetno osetljiva i izdržljiva fotopolimerna emulzija na aluminijumskoj ploči (Fujifilm, nd-a).

Tabela 5. Fizičko-hemijske karakteristike inicijalnog LP-DS ofset razvijača prema proizvođaču Fujifilm (MSDS, 2004)

Parametri i komponente	Vrednosti
Tačka topljenja (°C)	~0
Tačka ključanja (°C)	~100
pH vrednost	12
Gustina (g cm ⁻³ na 20°C)	1,011
Polietilaen-2-naftiletar (%)	15 - 30
Kalijum-sulfit i natrijum-sulfit (%)	<0,5
Kalijum-hidroksid (%)	1 - 5
Voda (%)	do 100

Postupak razvijanja ofset ploča šematski je prikazan na slici 11. Nakon poluautomatskog ubacivanja ofset ploče u mašinu, valjci prihvataju i prosleđuju ploču u rezervoar sa razvijačem (1). U rezervoaru se nalazi četka koja mehanički skida višak razvijenog kopirnog sloja sa površine ploče. Posle procesa razvijanja, ofset ploča se ispira vodom (2), gumira (3) i suši (4) (Kipphan, 2001).



Slika 11. Dijagram toka razvijanja ofset ploče: (1) rezervoar sa razvijačem, (2) rezervoar sa vodom, (3) komora za gumiranje i (4) komora za sušenje

Brzina razvijanja ofset ploča u mašini Maya 85P (HEIGHTS, USA) bila je 10 ploča na sat. U procesu razvijanja ploče, IR LP-DS se raspršava u količini od 100 mL po m² ploče. posle razvijanja OR LP-DS sadrži organske supstance i zaostale nečistoće sa površine ofset ploče, kao i metale koji su sastavne komponente ofset ploče. OR se posebnim kanalima uklanja iz rezervoara (1) u kanister od 20 L.

Fizičko-hemijske karakteristike IR i OR LP-DS prikazane su u tabeli 6.

Tabela 6. Fizičko-hemijske karakteristike IR i OR LP-DS

Karakteristike	IR ± RSD	OR ± RSD
Oblik	Tečnost	Tečnost
Boja	Žućkasta	Indigo plava
Miris	Blag	Blag
t (°C)	25 ± 1	25 ± 1
pH vrednost	12,44 ± 0,25	11,81 ± 0,24
Električna provodljivost (mS cm ⁻¹)	0,65 ± 0,01	0,77 ± 0,02
Električna provodljivost (mS cm ⁻¹) sa NaCl	-	16,27 ± 0,33
Mutnoća (NTU)	184 ± 3,68	2860 ± 57,2
Organske supstance na bazi UV ₃₂₆ absorbance	24,44 ± 2,44	79,76 ± 7,98
Bakar (mg L ⁻¹)	<MDL*	23,95 ± 2,40
Cink (mg L ⁻¹)	<MDL*	0,33 ± 0,03
Nikal (mg L ⁻¹)	<MDL*	<MDL*
Kadmijum (mg L ⁻¹)	<MDL*	<MDL*
Hrom (mg L ⁻¹)	<MDL*	<MDL*
Olovo (mg L ⁻¹)	<MDL*	<MDL*
TOC (mg L ⁻¹)	-	60800 ± 6080
HPK (mg L ⁻¹)	-	21100 ± 2110
BPK ₅ (mg L ⁻¹)	-	9400 ± 940

*MDL – Limit detekcije metode (eng. Method Detection Limit)

5.2.1.2. Sredstvo za vlaženje

U disertaciji su analizirani inicijalno sredstvo za vlaženje (ISV) i OSV FountMax Blue 30.30 AF, proizvođača Fujifilm, Japan. Prema proizvođaču inicijalni FountMax Blue 30.30 AF je sredstvo za vlaženje u ofset štampi bez IPA, koje je pogodan za vode širokog spektra tvrdoće i električne provodljivosti i odobreno od strane svih glavnih proizvođača grafičkih mašina za štampu. Takođe, ISV FountMax Blue 30.30 AF je pogodno za štampu sa konvencionalnim bojama, bojama na bazi metala i UV/hibridnim grafičkim bojama (Fujifilm, nd-b).



Slika 12. Mašina KBA Rapida 75 4/0 za tabačnu ofset štampu (KBA, nd)

ISV i OSV FountMax Blue 30.30 AF, su uzorkovani u Grafičkom centru Departmana za grafičko inženjerstvo i dizajn na Fakultetu tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu. Mašina za tabačnu ofset štampu KBA Rapida 75 4/0 proizvođača Koenig & Bauer Group, Nemačka (slika 12) korišćena je za štampanje plakata. Sama mašina KBA Rapida 75 4/0 se sastoji od 4 komore za četiri osnovne CMYK grafičke boje za tabačnu ofset štampu, komore za lak i komore za ISV i komore za OSV.

Fizičko-hemijske karakteristike ISV i OSV FountMax Blue 30.30 AF prikazane su u tabeli 7.

Tabela 7. Fizičko-hemijske karakteristike ISV i OSV FountMax Blue 30.30 AF

Karakteristike	ISV ± RSD	OSV ± RSD
Oblik	Tečnost	Tečnost
Boja	Svetlo plava	Tamno siva
Miris	Blag	Blag
t (°C)	25 ± 1	25 ± 1
pH vrednost	4,61 ± 0,09	5,12 ± 0,10
Električna provodljivost (mS cm ⁻¹)	0,95 ± 0,02	2,92 ± 0,05
Električna provodljivost (mS cm ⁻¹) sa NaCl	-	19,63 ± 0,39
Mutnoća (NTU)	41 ± 0,82	139 ± 2,78
Organske supstance na bazi UV ₃₇₈ absorbance	0,757 ± 0,076	3,898 ± 0,390
Bakar (mg L ⁻¹)	<MDL*	15,41 ± 1,54
Cink (mg L ⁻¹)	<MDL*	11,29 ± 1,13
Nikal (mg L ⁻¹)	<MDL*	1,70 ± 0,17
Kadmijum (mg L ⁻¹)	<MDL*	<MDL*
Hrom (mg L ⁻¹)	<MDL*	<MDL*
Olovo (mg L ⁻¹)	<MDL*	<MDL*
TOC (mg L ⁻¹)	-	29380 ± 2938
HPK (mg L ⁻¹)	-	15250 ± 1525
BPK ₅ (mg L ⁻¹)	-	6120 ± 612

*MDL – Limit detekcije metode

5.2.1.3. Metali u procesnim CMYK bojama za tabačnu ofset štampu

Prisustvo metala (bakra, cinka, nikla, kadmijuma, hroma i olova) u procesnim CMYK bojama za tabačnu ofset štampu je određeno u cilju definisanja porekla metala u OSV.

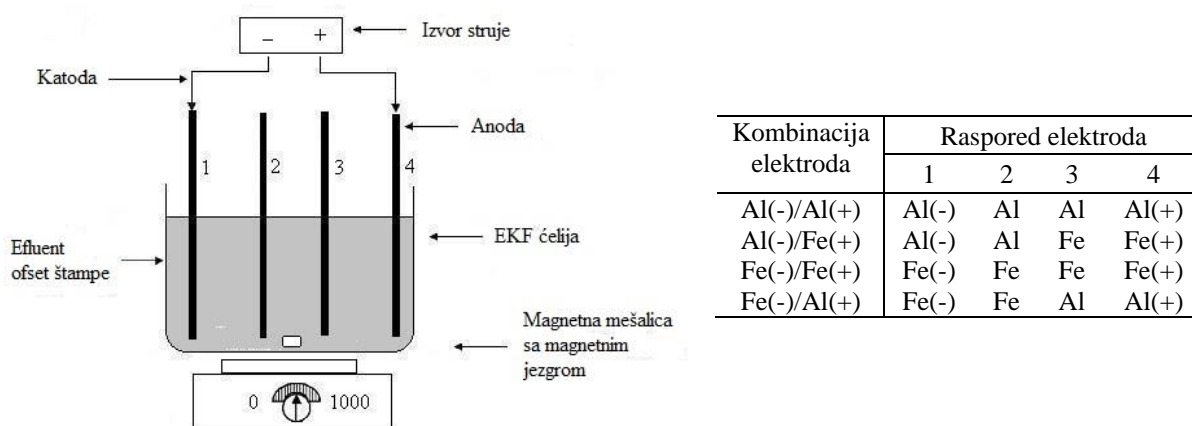
Metali u procesnim CMYK bojama za tabačnu ofset štampu detektovani su metodom pepela. Prazni lončići za žarenje su izareni 6 h na 500°C, ohlađeni u eksikatoru, a masa im je izmerena na tehničkoj vagi PS 2100/C2 (RADWAG, Poljska) sa tačnošću ±0,01 g. Po 5 g procesne CMYK grafičke boje za tabačnu ofset štampu, odmereno je na tehničkoj vagi u odgovarajući prazan lončić za žarenje. Uzorci su žareni u peći za žarenje 6 h na 500°C. Lončići za žarenje sa pepelom su ohlađeni u eksikatoru na sobnoj temperaturi. Pepeo je rastvoren u 50 ml 0,5 M rasvoru azotne kiseline (85% cHNO₃, p.a., Merck, Nemačka). Dobijeni rastvori su filtrirani kroz kvantitativno celulozni filter papir (Macherei-Nagel, Nemačka) i analizirani na sadržaj ispitivanih metala.

5.3. Elektrokoagulaciono/flotacioni tretman efluenata ofset štampe

5.3.1. Aparatura EKF tretmana

Eksperimenti EKF tretmana efluenata ofset štampe sprovedeni su u šaržnom EKF reaktoru koji se sastoji od: (i) izvora jednosmerne struje (DF 1730LCD, Wentronic, Nemačka) sa integrisanom potenciometrijskom i galvanometrijskom opremom, (ii) EKF ćelije, (iii) sistema od četiri elektrode, (iv) magnetne mešalice i magnetnog jezgra i (v) efluenta. Šematski prikaz šaržnog EKF reaktora za tretman efluenata ofset štampe sa četiri različite kombinacije elektroda povezanih u bipolarnom serijskom modu prikazan je na slici 13. Karakteristike EKF ćelije i elektroda u šaržnom EKF reaktoru prikazane su u tabeli 8.

Magnetna mešalica (IKA color squid, Nemačka) u šaržnom EKF reaktoru obezbeđuje odgovarajuće mešanje efluenata ofset štampe u toku EKF tretmana. Brzina mešanja podešena je na 450 obrtaja u minuti (rpm) čime je omogućeno snažno mešanje u EKF ćeliji, bez razbijanja flokula formiranih tokom EKF procesa (Chou i dr., 2009b).



Slika 13. Šematski prikaz šaržnog EKF reaktora za tretman efluenata ofset štampe sa četiri različite kombinacije elektroda povezanih u bipolarnom serijskom modu

Tabela 8. Karakteristike EKF ćelije i elektroda u šaržnom EKF reaktoru

Karakteristike	Parametri	Vrednosti
Elektroda	Materijal anode/katode	Al/Al; Al/Fe; Fe/Fe; Fe/Al
	Broj	4
	Oblik	Pravougaona ploča
	Visina x širina x debljina (cm)	10 x 5 x 0,1
	Ukupna površina (cm ²)	100
	Aktivna površina (cm ²)	40
EKF ćelija	Materijal	Borsilikatno staklo
	Zapremina EKF ćelije (mL)	250
	Zapremina uzorka (mL)	220
	Međuelektrodno rastojanje (cm)	0,5; 1,0 i 1,5
	Gustina struje (mA cm ⁻²)	2; 4; 8
	Operativno vreme (min)	1; 5; 10; 20; 40 i 60
	Režim rada	Bipolaran
	Mehanizam mešanja	Magnetni
	Broj obrtaja u minuti (rpm)	450

5.3.2. Procedura EKF tretmana efluenta ofset štampe

Za oba efluenta ofset štampe sprovedena četiri seta eksperimenata sa četiri različite kombinacije elektroda: (1) četiri gvozdene elektrode (Fe(-)/Fe(+)), (2) četiri aluminijumske elektrode (Al(-)/Al(+)), (3) dve aluminijumske (od kojih je jedna anoda) i dve gvozdene elektrode (Al(-)/Fe(+)) i (4) dva gvozdene (od kojih je jedna anoda) i dve aluminijumske elektrode (Fe(-)/Al(+)). Samo su spoljne elektrode povezane sa izvorom jednosmerne struje (DF 1730LCD). Do anodne i katodne reakcije unutrašnjih elektrode dolazi nakon prolaska struje kroz spoljašnje elektrode. Eksperimenti su sprovedeni u EKF ćeliji, zapremine 250 mL, koja je napravljena od borosilikatnog stakla. Aluminijumske i gvozdene elektrode su istih dimenzija i ukupne površine postavljene vertikalno u EKF ćeliji. Nakon uranjanja elektroda u rastvor efluenta ofset štampe, efektivna površina svake elektrode u procesu elektrolize je 40 cm² (Adamovic i dr., 2016; Prica i dr., 2015). U svakom laboratorijskom EKF eksperimentu, alikvotu od 220 mL efluenta ofset štampe dodata je ista količina (0,50 g) natrijum-hlorida (p.a., Merck, Nemačka). Dodavanjem natrijum-hlorida: (1) izbegnut je nagli pad napona u EKF reaktoru, (2) ograničeno je formiranje pasivnog sloja na površini aluminijumskih ili gvozdenih elektroda, (3) smanjena je potrošnja energije i (4) ograničene su varijacije temperature zbog Džulovog efekta (Adhoum i dr., 2004). Po dodatku natrijum-hlorida i tokom EKF tretmana efluenta ofset štampe uzorci su mešani na magnetnoj mešalici (IKA color squid, Nemačka) brzinom od 450 rpm.

Elektrode od aluminijuma i gvožđa su pripremljene na odgovarajući način kako bi se osigurala reproduktivnost površine elektrode. Pre svakog EKF eksperimenta, površina elektroda je prvo mehanički polirana abrazivnim papirom (Yadav i dr., 2012), isprana dejonizovanom vodom i potopljena tokom 10 minuta u 5 M rastvor hlorovodonične kiseline (p.a., 35%, Merc, Nemačka), kako bi se izbegli neželjeni efekti zbog nečistoća na površini elektroda (Cañizares i dr., 2007; Dermentzis i dr., 2011;). Nakon toga, elektrode su ponovo isprane sa dejonizovanom vodom i osušene (Mouedhen i dr., 2008).

Da bi se pratio napredak i efikasnost EKF tretmana efluenta ofset štampe, uzorci zapremine 15 mL su sakupljeni iz EKF ćelije u određenom operativnom vremenu (1, 5, 10, 20, 40 i 60 minuta). Nakon završetka EKF tretmana, sakupljeni test uzorci su centrifugirani (Centrifuga Tehnica Železniki, Slovenija) na 2000 rpm tokom 15 min i supernatant je analiziran na sadržaj ispitivanih polutanata odgovarajućom analitičkom metodom. Za svaku od četiri kombinacije elektroda tri optimalne vrednosti gustine struje od 2, 4 i 8 mA cm⁻² su primenjene. Definisanim vrednostima gustine struje od 2, 4 i 8 mA cm⁻² odgovaraju jačine struje od 0,08, 0,16 i 0,32 A, respektivno. Takođe, za svaku kombinaciju elektroda i za određenu gustinu struje EKF tretmani efluenta ofset štampe sprovedeni su za tri različita međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno (Adamovic i dr., 2016; Prica i dr., 2015).

5.3.3. Određivanje efikasnosti EKF uklanjanja polutanata iz efluenta ofset štampe

Efikasnost uklanjanja mutnoće iz efluenta ofset štampe primenom EKF tretmana je izračunata prema jednačini (35) (Merzouk, i dr., 2009; Ozyonar i Karagozoglou, 2012; Solak i dr., 2009):

$$E_M (\%) = \frac{T_o - T_t}{T_o} \cdot 100 \quad (35)$$

gde su: E_M – efikasnost uklanjanja (%) mutnoće iz efluenata ofset štampe, T_o – inicijalne vrednost mutnoće (NTU) u efluentima ofset štampe pre elektrolize i T_t – konačne vrednost mutnoće (NTU) u efluentima ofset štampe tokom elektrolize u određenim operativnom EKF vremenu.

Procenat efikasnosti uklanjanja detektovanih metala iz efluenata ofset štampe primenom EKF tretmana izračunati su u funkciji operativnog vremena prema jednačini (36) (Adamovic i dr., 2016; Hunsoma i dr., 2005; Mouedhen i dr., 2008; Prica i dr., 2015):

$$E_{TM} (\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100 \quad (36)$$

gde su: E_{TM} – efikasnost uklanjanja (%) metala iz efluenata ofset štampe, C_o – inicijalna koncentracija (mg L^{-1}) metala u efluentima ofset štampe pre EKF tretmana i C_t – koncentracija (mg L^{-1}) metala u efluentima ofset štampe u određenom operativnom vremenu EKF tretmana.

Efikasnost EKF uklanjanja organskih supstanci na osnovu promene apsorbance na određenoj talasnoj dužini je izračunata primenom jednačine (37) (Mohora i dr., 2012):

$$E_{OS} (\%) = \frac{A_o - A_t}{A_o} \cdot 100 \quad (37)$$

gde su: E_{OS} – efikasnost uklanjanja (%) organskih supstanci iz efluenata ofset štampe, A_o – inicijalna vrednost apsorbance organskih supstanci na karakterističnoj talasnoj dužini u efluentima ofset štampe pre elektrolize i A_t – konačna vrednost apsorbance organskih supstanci na karakterističnoj talasnoj dužini tokom elektrolize u određenom operativnom EKF vremenu.

5.3.4. Optimizacija EKF tretmana primenom metode odziva površine

Metoda odziva površine (eng., Response Surface Methodology, RSM) je primenjena za optimizaciju operativnih promenljivih EKF tretmana efluenata ofset štampe. RSM je primenjena da bi se: (1) pokazala veza između tri operativne promenljive (gustine struje, međuelektrodnog rastojanja i operativnog vremena) EKF tretmana i tri odgovora (efikasnosti uklanjanja polutanata) za četiri različite kombinacije elektrode i (2) utvrdili najoptimalniji uslovi za uklanjanje metala, mutnoće i organskih materija iz efluenata ofset štampe primenom EKF tretmana. Kao i u mnogim sličnim radovima (Amani-Ghadim i dr., 2013; Behbahani i dr., 2011; Bhatti i dr., 2009; Chung i dr., 2014; Elksibi i dr., 2014; Fakhri, 2014; Khataee i dr., 2010; Kumar i dr., 2009; Thirugnanasambandham i dr., 2013, 2014; Wang i dr., 2007), kvadratni i kubni model su izabrani da opišu efekte nezavisnih promenljivih (gustine struje, međuelektrodnog rastojanja i operativnog vremena) na efikasnosti uklanjanja metala, mutnoće i organskih materija iz efluenata ofset štampe primenom EKF tretmana. Eksperimentalni podaci su fitovani polimernim jednačinama drugog i trećeg reda. Statistička značajnost modela odziva površine je analizirana pomoću analize varijanse (eng. Analysis of Variance, ANOVA). Kombinovani efekti nezavisnih promenljivih EKF tretmana na efikasnosti uklanjanja polutanata su predstavljeni 3D graficima. Statistička analiza je urađena primenom softverskog paketa Mathematica 8.0 (Adamovic i dr., 2016; Prica i dr., 2015).

5.3.5. Kinetička studija EKF tretmana efluenata ofset štampe

U radu Chopra i Sharma (2013) praćena je po prvi put korelacija između promene međuelektrodnog rastojanja (od 2,5 do 10 cm) i konstante brzine reakcije za uklanjanje mutnoće, HPK i BPK iz kanalizacione vode elektrolitičkim tretmanom. Jaka i pozitivna korelacija međuelektrodnog rastojanja i konstante brzine reakcije u kinetičkoj studiji rada Chopra i Sharma (2013) uslovlila je potrebu da se ista korelacija ispita za uklanjanje mutnoće, metala i organskih supstanci iz efluenata ofset štampe primenom EKF tretmana, ali i da se kinetička analiza proširi i na druge operativne promenljive (gustinu struje i kombinaciju elektroda) EKF tretmana.

Prema literaturnim podacima (Al-Shannag i dr., 2015; Arslan-Alaton i dr., 2008; Balasubramanian i dr., 2009; Chopra i Sharma, 2013; Kabdašli i dr., 2009a,b; Kara, 2012; Linares-Hernández i dr., 2010; Vasudevan i dr., 2009, 2010a) brzina reakcije uklanjanja mutnoće, metala i organskih supstanci iz efluenata ofset štampe primenom EKF tretmana može se predstaviti univerzalnom jednačinom n -reda (38):

$$\frac{dX}{dt} = -k \cdot X^n \quad (38)$$

gde su: X – promene vrednosti mutnoće, metala i organskih supstanci, n – red reakcije, k – konstanta brzine reakcije i t – operativno vreme EKF tretmana. Za reakcije prvog, drugog i trećeg reda uklanjanja mutnoće, metala i organskih supstanci iz efluenata ofset štampe primenom EKF tretmana, univerzalna jednačina (38) prelazi u jednačine (39) – (41), respektivno (Chopra i Sharma, 2013; Kara, 2012; Secula i dr., 2012):

$$\ln\left(\frac{X_t}{X_o}\right) = -k_1 \cdot t \quad (39)$$

$$\frac{1}{X_t} - \frac{1}{X_o} = k_2 \cdot t \quad (40)$$

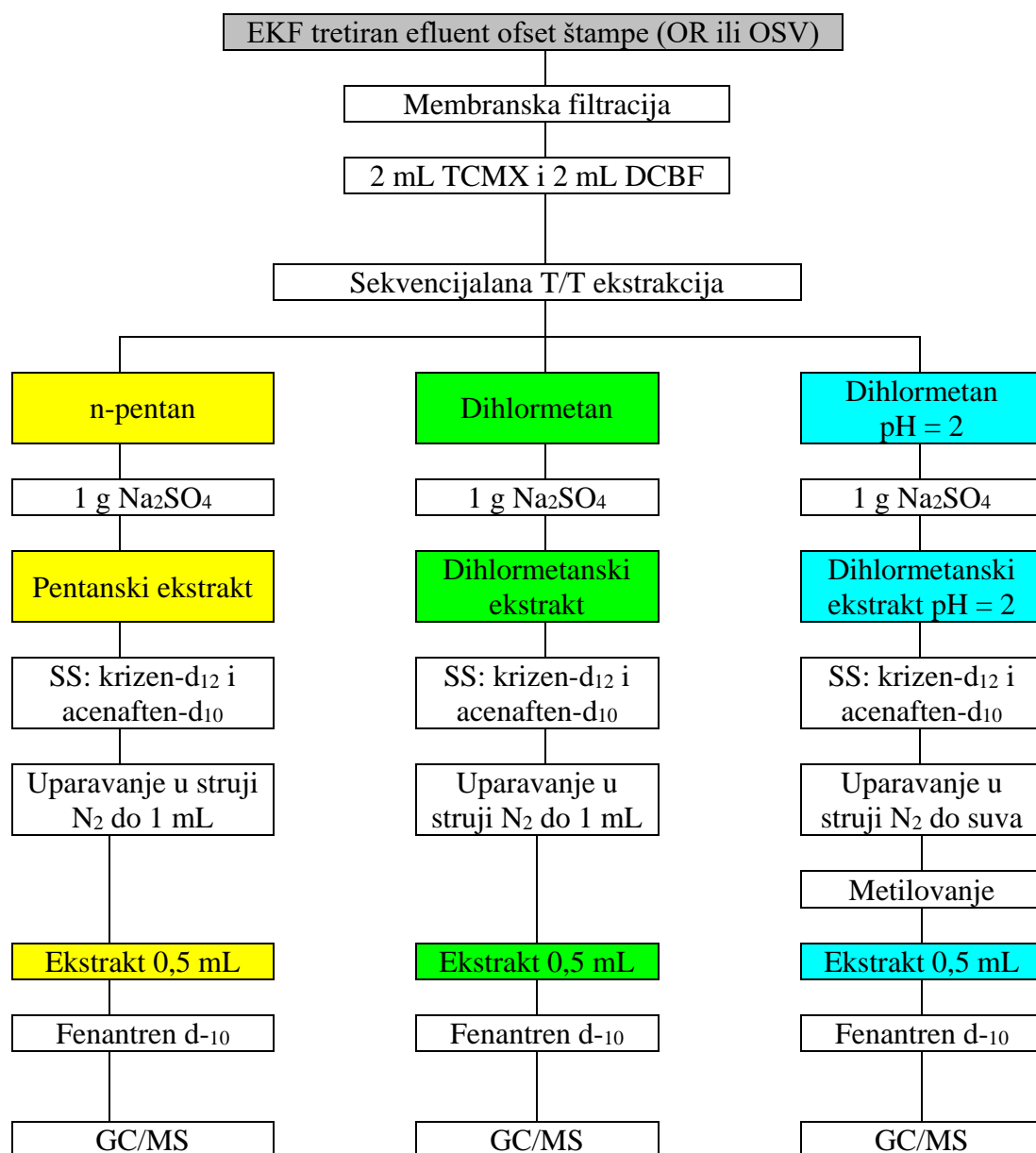
$$\frac{1}{X_t^2} - \frac{1}{X_o^2} = 2k_3 \cdot t \quad (41)$$

gde su: X_o – inicijalne vrednosti mutnoće, metala i organskih supstanci u efluentima ofset štampe pre EKF tretmana, X_t – vrednosti mutnoće, metala i organskih supstanci u efluentima ofset štampe u određenom EKF operativnom vremenu t (min), k_1 – konstanta brzine reakcije prvog reda (min^{-1}), k_2 – konstanta brzine reakcije drugog reda ($\text{NTU}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili min^{-1} ili $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) i k_3 – konstanta brzine reakcije trećeg reda ($\text{NTU}^{-2} \text{min}^{-1}$ ili min^{-1} ili $\text{L}^2 \text{mg}^{-2} \text{min}^{-1}$). Vrednost konstante k_1 se dobija iz nagiba prave zavisnosti $\ln(X_t/X_o) = f(t)$. Nagib prave zavisnosti $1/X_t = f(t)$ određuje konstantu k_2 . Vrednost polovine nagiba prave zavisnosti $1/X_t^2 = f(t)$ definiše konstantu brzine reakcije trećeg reda, k_3 .

5.4. Adsorpcioni tretman efluenata ofset štampe

5.4.1. GC/MS profil organskih supstanci EKF tretiranih efluenata ofset štampe

Priprema uzorka EKF tretiranih efluenata ofset štampe vršena je primenom sekvencijalne tečno/tečne (T/T) ekstrakcije, nakon čega su dobijeni ekstrakti analizirani primenom GC/MS metode. Analiza je vršena gasnim hromatografom sa masenim detektorom (Agilent 7890A GC sa 5975C MSD, USA). Korišćena je hromatografska kolona Agilent J&W Scientific DB-5MS odgovarajućih dimenzija (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 μ m). Kao gas nosač upotrebljen je helijum. Injektovanje je vršeno pri temperaturi injektora od 270°C, dok je temperatura detektora bila 150°C.



Slika 14. Šematski prikaz postupaka pripreme EKF tretiranih efluenata ofset štampe primenom sekvencijalne T/T ekstrakcije

Procedura sekvencijalne T/T ekstrakcije EKF tretiranih efluenata ofset štampe izvedena je u skladu sa procedurama prikazanim u radovima Dsikowitzky i dr. (2002) i Batolova i dr. (2011) uz malo povećanje koncentracija pojedinih hemikalija zbog multikomponentnosti i zaprljanosti efluenata ofset štampe. Na slici 14 šematski je prikazan postupak pripreme EKF tretiranih efluenata ofset štampe primenom sekvencijalne T/T ekstrakcije.

Pre sekvencijalne T/T ekstrakcije 1L EKF tretiranih efluenata ofset štampe filtriran je kroz set za membransku filtraciju sa celulozno-nitratnim membranskim filterom (Sartorius Stedim Biotech GmbH, Nemačka) i vakuum pumpom (MILIPORE, Nemačka), kako bi se uklonile suspendovane materije. Potom je profiltriranom uzorku dodato 2 mL rastvora 2,4,5,6-tetrahaloro-m-ksilena (TCMX) u metanolu, koncentracije $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ i 2 mL dekahlorobifenila (DCBF) u acetonu, koncentracije $1 \mu\text{g mL}^{-1}$. Ekstrakcija je vršena sekvencijalno mućkanjem u vremenskom intervalu od 5 minuta sa: n-pentanom (50 mL), dihlormetanom (50 mL) i dihlormetanom (50 mL) u kiseljoj sredini (cc HCl) pH = 2. Dobijeni ekstrakt u odgovarajućem rastvaraču prečišćen je propuštanjem kroz 1 g anhidrovanog natrijum-sulfata (prethodno ispranim odgovarajućim rastvaračem za određenu frakciju) u balone od 100 mL. Nakon ekstrakcije, u svaku frakciju je dodato 400 μL smeše surogat standarda (SS) koji sadrži krizen-d₁₂ i acenaften-d₁₀, koncentracije $6 \mu\text{g mL}^{-1}$. Koncentrisanje n-pentanske i dihlormetanom vršeno je uparavanjem u struji azota do zapremine od 1 mL. Treća frakcija sa dihlormetanom u kiseljoj sredini iz balona je kvantitativno prebačena u vijal od 12 mL, uparena u struji azota do suva, a zatim podvrgnuta postupku metilovanja. Metilovanje je vršeno prema proceduri u radu Santos-Delgado i dr. (2000) na sledeći način: upareni ekstrakt je rastvoren u 1 mL metanola. U ekstrakt je dodato polako 250 μL cc H₂SO₄, nakon čega je ekstrakt ostavljen 1 minut na ultrazvučnom kupatilu. Potom je ekstrakt zagrevan na vodenom kupatilu 12 minuta na 59°C. U ohlađeni ekstrakt je dodato 6 mL 2% rastvora KCl. Estri su ekstrahovani sa 1 mL heksana, a potom je 0,5 mL ekstrakta odvojeno za GC/MS analizu.

U pripremljene sve tri frakcije zapremine 0,5 mL dodato je 2 μL inertnog standarda fenantren d-₁₀, koncentracije $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. Za svaku frakciju pripremljena je slepa proba, odnosno 1 L destilovane vode koja je podvrgnuta istoj proceduri kao i EKF tretirani efluenti ofset štampe.

Sve hemikalije upotrebljene u sekvencijalnoj T/T ekstrakciji bile su čistoće pogodne za određivanje tragova organskih jedinjenja, proizvođača: J.T. Baker, USA i Sigma-Aldrich, Nemčka. Posuđe upotrebljeno za pripremu uzoraka, pre upotrebe isprano je sa smešom aceton : heksan (1:1).

Za izradu GC/MS profila organskih supstanci EKF tretiranih efluentima ofset štampe upotrebljen je softver za dekonvoluciju (eng. Deconvolution Reporting Software, DRS). Za identifikaciju organskih supstanci upotrebljen je softver AMDIS (eng. Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System). Svi maseni spektri dobijeni pomoću AMDIS softvera upoređeni su sa referentnim spektrima NIST (eng. National Institute of Standards and Technology) baze podataka u cilju dodatne, preciznije identifikacije. Ogransko jedinjenje u EKF tretiranim efluentima ofset štampe je prisutno u uzorku ukoliko je verovatnoća njegovog prisustva, dobijena pomoću AMDIS softvera i NIST baze podataka, veća od 75%. Nije urađena dodatna potvrda identifikacije organskih jedinjenja poređenjem sa hromatogramima čistih standarda, jer su efluenti ofset štampe multikomponentni matriksi. Takođe, svaki dobijeni hromatogram identifikovane organske supstance je ručno pregledan i

upoređen sa hromatogramom slepe probe odgovarajuće frakcije (n-pentanske, metilen-hloridne i metilen-hloridne pri pH = 2), kako bi se otklonila mogućnost dobijanja lažno pozitivnih rezultata, tj. prisustva organske supstance u uzorku, dok je ista prisutna i u slepoj probi.

5.4.2. Karakterizacija adsorbenata

5.4.2.1. Aktivni ugalj

Aktivni ugalj Norit w35 proizvođača Sigma-Aldrich, Nemačka, upotrebljen za uklanjanje organskih supstanci iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike aktivnog uglja Norit w35 prema MSDS proizvođača (Sigma-Aldrich, nd), prikazane su u tabeli 9.

Tabela 9. Fizičko-hemijske karakteristika aktivnog uglja Norit w35

Karakteristike	Vrednosti
Biološko poreklo	Od treseta
Forma	Prah
Boja	Crna
Miris	Bez mirisa
Aktiviran	Parom
Molekulska formula	C
Molekulska masa (g mol ⁻¹)	12,01
pH rastvora 40 g L ⁻¹ na 25°C	6 – 9
Napon pare na 20 °C (hPa)	< 0,01
Gustina (g cm ⁻³)	0,250 – 0,600

5.4.2.2. Višeslojne ugljenične nanocevi

Za eksperiment adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe upotrebljene su modifikovane oksidacijom višeslojne ugljenične nanocevi (OMWCNT). Polazni MWCNT sintetizovan je na Departmanu za primenjenu hemiju i hemiju životne Sredine Univerziteta u Segedinu, procedurom katalitičke hemijske depozicije gasa (eng. Catalytic Chemical Vapour Deposition, CCVD) (Kanyó i dr., 2004). Po CCVD proceduri za sintezu polaznog MWCNT kao katalizator upotrebljen je aluminijum sa 2,5% kobalta i 2,5% gvožđa koji je dobijen inpregnacijom aluminijuma sa kobalt- i gvožđe-acetatom. Katalizator je postavljen u takom sloju u kvarcnu cev, a degasiranje je izvedeno u inertnoj atmosferi azota na 1000 K. Nakon 30 minuta, protok azota zamenjen je protokom smeše gasova acetilen-azot i CCVD reakcija se nastavila još 1 sat. Potom je sistem ohlađen u struji azota i uzorak je prečišćen. Zagrevanjem uz refluks u rastvoru NaOH uklonjen je aluminijum, a potom je uzorak ispiran destilovanom vodom do neutralne pH vrednosti. U cilju uklanjanja nečistoća gvožđa i zaostalog amorfnog ugljenika upotrebljena je koncentrovana HCl. Potom je polazni MWCNT osušen na 490 K preko noći u atmosferi vazduha. OMWCNT pripremljen je kontinualnim mešanjem uz refluks 10 g polaznog MWCNT sa koncentrovanom HNO₃ tokom 3 sata (Kragulj i dr., 2013).

5.4.2.3. Analitičke metode karakterizacije adsorbenata

Specifična površina, zapremina pora i veličina pora aktivnog uglja Norit w35 i OMWCNT određeni su adsorpcijom azota na 77 K, primenom analizatora za karakterizaciju

poroznih i praškastih materijala (Autosorb iQ2, Quantachrome Instruments, USA). Pre analiza uzorci Norit w35 i OMWCNT su sušeni 2 sata na 105°C. Specifične površine adsorbenata Norit w35 i OMWCNT određene su primenom Brauner-Emmett-Teller (BET) metode. Zapremine mezopora i makropora adsorbenata Norit w35 i OMWCNT određene su Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodom i t-test metodom, respektivno. Strukturne karakteristike (specifična površina, zapremine mezo- i mikropora) prikazane su u tabeli 10. Strukturne karakteristike adsorbenata Norit w35 i OMWCNT određene su na Deparmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Tabela 10. Strukturne karakteristike adsorbenata Norit w35 i OMWCNT (Kragulj i dr., 2013)

Parametar	Norit w35	OMWCNT
BET (m^2g^{-1})	1180	269
BJH ukupna zapremina pora (cm^3g^{-1})	0,89	1,36
Mikropore t-test (cm^3g^{-1})	0,23	0,00

5.4.3. Adsorpcija organskih supstanci na aktivnom uglju i višeslojnim ugljeničnim nanocevima

5.4.3.1. Procedura adsorpcije na aktivnom uglju i višeslojnim ugljeničnim nanocevima

U adsorpcionim eksperimentima sa aktivnim ugljem u kivete je odmerena određena masa Norit w35 i 25 mL EKF tretiranog efluenta ofset štampe. Za OR mase Norit w35 od 0,1250, 0,2500, 0,3750, 0,5000 i 0,6250 g odgovaraju dozama od 5, 10, 15, 20, 25 g L^{-1} , respektivno. Za OSV mase aktivnog uglja od 0,5, 0,625, 0,75, 1,5, 2 i 2,5 g odgovaraju dozama od 20, 25, 30, 60, 80 i 100 g L^{-1} , respektivno. Kiveta sa smešom Norit w35/adsorbat je podvrgnuta kontinualnom mešanju na mešalici (KS 501 Digital IKA-WERKE, Nemačka) tokom određenog operativnog vremena: 1, 3, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 360 min za OR i 5, 15, 30, 60, 120, 360, 1440 i 2880 min za OSV. Vreme potrebno za uspostavljanje adsorpcione ravnoteže je određeno na osnovu preliminarnih eksperimenata kinetike koji su trajali 24 sata za OR i 72 sati za OSV. Intenzitet mućkanja rastvora uzoraka na magnetnoj mešalici podešen je na 150 rpm tokom svih eksperimenata adsorpcije sa Norit w35.

Vodena suspenzija OMWCNT je pripremljena zbog male disperznosti dodavanjem određene mase OMWCNT u 10 mL dejonizovane vode i tretiranjem na ultrazvučnom kupatilu tokom 30 minuta. Doze OMWCNT za OR i OSV su: 0,5, 1, 1,5, 2,5 i 5,0 g L^{-1} . Potom je vodenoj suspenziji OMWCNT dodato 15 mL EKF tretiranog efluenta ofset štampe. Kiveta sa smešom OMWCNT/adsorbat je podvrgnuta kontinualnom mešanju na mešalici (KS 501 Digital IKA-WERKE, Nemačka) tokom određenog operativnog vremena: 5, 15, 30, 60, 120, 360, 1440 i 2880 min za OR i OSV. Vreme potrebno za uspostavljanje adsorpcione ravnoteže je određeno na osnovu preliminarnih eksperimenata kinetike koji su trajali 72 sata za OR i za OSV. Intenzitet mućkanja rastvora uzoraka na magnetnoj mešalici podešen je na 150 rpm tokom svih eksperimenata adsorpcije sa OMWCNT.

Nakon određenog vremenskog intervala kontakta adsorbent/adsorbat, smeše su filtrirane kroz celulozno-nitratne membranske filtere (Sartorius Stedim Biotech GmbH, Nemačka) veličine pora od 0,45 μm . Nakon membranske filtracije supernatant je zakišeljjen do $\text{pH} = 2$ sa koncentrovanom HCl (35%, p.a., Merck, Nemačka) i pripremljen za TOC analizu.

Adsorpcioni eksperimenti sa Norit w35 i OMWCNT urađeni su u duplikatu na sobnoj temperaturi ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Količina odgovarajućeg adsorbenta u svakom eksperimentu je podešena da adsorpcija TOC bude u opsegu od 20 - 80%. Takođe, pouzdanost kiveta od polietilen-tereftalata (proizvođača Omorika reciklaža, Doboj, BiH) zapremine 40 mL je proverena merenjem vrednosti TOC u duplikatu u uzorcima EKF tretiranih etluenta ofset štampe posle 1, 2 i 3 dana mućkanja. Konstatovano je da su gubici TOC manji od 3% za oba efluenta ofset štampe, čime je potvrđena pouzdanost kiveta i rezultata adsorpcije na Norit w35 i OMWCNT.

5.4.3.2. Određivanje efikasnosti adsorpcije

Efikasnosti procesa adsorpcije za uklanjanje organskih supstanci sa Norit w35 i OMWCNT procenjene su primenom jednačina (42) i (43), respektivno (Cabrita i dr., 2010; Hai i dr., 2012; Hameed, 2008; Tang i dr., 2012; Thinakaran i dr., 2008; Wang i dr., 2008; Zhang L. i dr., 2011, 2013):

$$E_{AC} (\%) = \frac{TOC_o - TOC_t}{TOC_o} \cdot 100 \quad (42)$$

$$E_N (\%) = \frac{TOC_o - TOC_t}{TOC_o} \cdot 100 \quad (43)$$

gde su: E_{AC} – efikasnost uklanjanja (%) TOC iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe primenom Norit w 35, E_N – efikasnost uklanjanja (%) TOC iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe primenom OMWCNT, TOC_o – inicijalna koncentracija (mg L^{-1}) TOC u EKF tretiranim efluenatima ofset štampe pre adsorpcionog tretmana sa odabranim adsorbentom, C_t – koncentracija (mg L^{-1}) TOC u EKF tretiranim efluenatima ofset štampe određena posle adsorpcije u određenom operativnom vremenu.

5.4.3.3. Kinetička studija adsorpcije organskih supstanci na aktivnom uglju i višeslojnim ugljeničnim nanocevima

U doktorskoj disertaciji na četiri ispitivana adsorpciona sistema (OR i Norit w35, OR i OMWCNT, OSV i Norit w35 i OSV i OMWCNT) primenjeni su: reakcioni modeli adsorpcije (Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovich-ev model) i difuzioni modeli adsorpcije (Weber-Morris-ov model i Dumwald-Wagner-ov model).

Za obradu eksperimentalnih podataka primenom odgovarajućeg kinetičkog modela adsorpcije upotrebljen je program Origin6.1 (OriginLab Corporation, SAD). Na sve tačke konstruisanih grafika, koje predstavljaju eksperimentalno dobijene vrednosti, primenjeno je linearno „fitovane”, s obzirom na činjenicu da je svaki od upotrebljenih modela adsorpcije dat u formi linearne jednačine ($y = A + Bx$). Primenom odgovarajućih parametara fitovanja, koje softver automatski pruža, izračunate su vrednosti nagiba (B) i odsečka (A). Iz nagiba i odsečka odgovarajućih zavisnosti izračunati su karakteristični parametri za svaki kinetički model adsorpcije. Na osnovu koeficijenta determinacije (R^2), koji predstavlja meru slaganja eksperimentalnih podataka sa primenjenim kinetičkim modelom adsorpcije, odabran je kinetički model adsorpcije koji najbolje opisuje promenu koncentracije organskih supstanci iz EKF tretiranog efluenta ofset štampe tokom adsorpcije na odgovarajućem adsorbentu.

5.5. Solidifikacija/stabilizacija EKF mulja otpadnog razvijaa

5.5.1. Karakterizacija EKF mulja otpadnog razvijaa

Karakterizacija EKF mulja OR, dobijenog pri operativnim uslovima rada EKF reaktora sa najmanjom efikašnošću uklanjanja organskih supstanci, izvršena je prema pseudo-ukupnom sadržaju metala. Pseudo-ukupnom sadržaj metala u EKF mulju OR određen je prema standardnoj metodi ISO 11466:1995 (ISO, 1995). 2 g EKF mulja OR zagrevan je uz refluks 2 sata sa 9 ml cc HCl (35%, p.a., Merck, Nemačka) i 3 ml HNO₃ (65%, p.a., Merck, Nemačka). Dobijeni uzorci su analizirani plamenom AAS tehnikom na pseudo-ukupni sadržaj metala u skladu sa standardnom procedurom EPA 7000B. Takođe, karakterizacija je obuhvatila i inicijalno izvođenje TCLP (eng., Toxicity Characteristic Leaching Procedure) testa i standardnog nemačkog (DIN 38414-4) testa izluživanja na sirovom uzorku EKF mulja OR kako bi se utvrdio njegov karakter.

5.5.2. Karakterizacija imobilizacionih agenasa

Za S/S tretman EKF mulja OR upotrebljeni su imobilizacioni agensi: portland cement (C), kreč (K), bentonit (B) i lokalna glina (G). Hemijski sastav odabranih imobilizacionih agenasa za S/S tretman EKF mulja OR prikazan je u tabeli 11. Portland cement, kreč i bentonit su komercijalnog porekla. Bentonit je sastavljena uglavnom od montmorilonita (više od 90%). Lokalna glina je uzorkovana iz gline jame na lokalitetu Potisje, Kanjiža (Vojvodina, R Srbija) (Kerkez, 2014; Kerkez i dr., 2014).

Tabela 11. Hemijski sastav imobilizacionih agenasa

Jedinjenja	Sastav (% maseni)			
	C	K	B	G
SiO ₂	23,40	-	58,90	55,70
Al ₂ O ₃	6,12	-	22,70	14,91
Fe ₂ O ₃	3,21	-	4,83	5,78
MgO	1,01	-	1,40	2,86
CaO	63,20	99,0	1,85	5,90
K ₂ O	0,54	-	0,24	-
Na ₂ O	0,12	-	0,12	0,83
SO ₃	1,18	-	-	0,22
TiO ₂	-	-	-	0,80
Gubitak žarenjem	1,40	-	10,60	10,58

Imobilizacioni agensi za S/S tretman EKF mulja OR su okarakterisani u pogledu: specifičnih površina i poroznosti. Specifična površina, zapremina pora i veličina pora određeni su adsorpcijom azota na 77 K dobijene upotrebom analizatora za karakterizaciju poroznih i praškastih materijala (Autosorb iQ₂, Quantachrome Instruments, USA). Specifične površine imobilizacionih agenasa određene su primenom Brauner-Emmett-Teller (BET) metode, a poroznosti primenom Barret-Joyner-Halenda (BJH) metode i t-t metode. Gline su okarakterisane sa aspekta kapaciteta izmene katjona (eng. cation exchange capacity, CEC) (USEPA, 1986) Fizičke i strukturne karakteristike primenjenih imobilizacionih agenasa određene su na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Rezultati karakterizacije imobilizacionih agenasa prikazani su u tabeli 12 (Kerkez, 2014).

Tabela 12. Fizičke i strukturne karakteristike primenjenih imobilizacionih agenasa (Kerkez, 2014)

Parametar	C	K	B	G
BET (m ² g ⁻¹)	3,15	4,85	39,60	12,40
Mikropore t-test (cm ³ g ⁻¹)	0	0	0,007	0
BJH ukupna zapremina pora (cm ³ g ⁻¹)	0,007	0,005	0,032	0,051
CEC (meq/100g)	-	-	70,4	44,7

5.5.3. S/S smeše i testovi izluživanja

5.5.3.1 Priprema S/S smeša

EKF mulj OR je osušen do konstantne mase na 105°C. S/S smeše EKF mulj OR i sa imobilizacionim agensima su dobijene homogenizovanjem osušenog EKF mulja OR sa odgovarajućim imobilizacionim agensima u odnosu 50:50 (tabela 13). Homogenizovanim S/S smešama dodat je optimalni sadržaj dejonizovane vode prema proceduri ASTM D1557-00 (ASTM, 2000). S/S smeše su postavljene u plastične inertne vreće da stoje 28 dana na sobnoj temperaturi (23±2°C). Potom su S/S smeše ispitivane ravnotežnim testovima izluživanja sa jednim ekstrakcionim fluidom (TCLP i DIN 38414-4). U odgovarajućim ekstraktima DIN 38414-4 i TCLP testa određen je pseudo-ukupni sadržaj bakra.

Tabela 13. Sastav S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima

S/S smeša	m (g)				
	Mulj	C	K	B	G
M50C50	2	2			
M50K50	2		2		
M50B50	2			2	
M50G50	2				2

5.5.3.2. TCLP test izluživanja

TCLP test izluživanja primenjen je za određivanje toksičnih karakteristika EKF mulja. Za TCLP test izluživanja upotrebljen je EKF mulj OR sa česticama čiji je prečnik manji od 1 cm. Za izvođenje TCLP testa prvo je određen adekvatan ekstrakcioni fluid prema TCLP proceduri (USEPA, 1996): 5 g usitnjenog uzorka se prenese u erlenmajer, doda se 96,5 ml destilovane vode, erlenmajer se pokrije sahatnim staklom i intenzivno meša 5 minuta. Nakon mešanja, izmeri se pH vrednost smeše. Ako je pH uzorka ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid #1 (5,7 mL glacijalne sircetne kiseline i 64,3 mL 1 N NaOH u 1 L vode; pH = 4,93 ± 0,05). Ako je pH uzorka > 5, u erlenmajer se dodaje 3,5 mL 1N HCl, promeša i zatim zagreva na temperaturi od 50°C tokom 10 minuta. Nakon 10 minuta, erlenmajer se skida s vodenog kupatila i ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu. Nakon hladenja, ponovo se meri pH vrednost smeše. Ukoliko je pH ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid #1, a ukoliko je pH > 5 koristi se ekstrakcioni fluid #2 (5,7 ml glacijalne sircetne kiseline razblaženo u 1 L vode; pH = 2,88 ± 0,05).

Osušen uzorak (inicijalni EKF mulja OR ili S/S smeše u odnosu 50:50) mase 2 g i ekstrakcioni fluid su u odnosu 1:20 odmereni su u stakleni sud. Stakleni sud sa mulj/fluid smešom podvgnut je kontinualnom mućkanju na mućkalici (KS 501 Digital IKA-WERKE, Nemačka) tokom 18 časova na sobnoj temperaturi. Posle ekstrakcije, rastvor je profiltriran kroz set za membransku filtraciju sa celulozno-nitratnim membranskim filterom (Sartorius

Stedim Biotech GmbH, Nemačka) i vakuum pumpom (MILIPORE, Nemačka). profiltrirani uzorak je konzervisan sa HNO₃ (65%, p.a., Merck, Nemačka) nakon čega je analiziran na sadžaj metala. Laboratorijsko posuđe za TCLP test izluživanja je prethodno oprano HNO₃ i zatim isprano dejonizovanom vodom. TCLP test izluživanja za EKF mulj OR urađen je u triplikatu sa relativnom standardnom devijacijom (RSD) manjom od 10%.

5.5.3.3. Standardni nemački test izluživanja

Za DIN 38414-4 test izluživanja uzorci EKF mulja OR su usitnjeni do maksimalne veličine čestica od 1 cm. Za ekstrakcioni fluid koristi se dejonizovana voda, a izluživanje je sprovedeno tokom 24 h na kontinualnoj mešalici. Odnos tečnost/čvrsto bio je 10:1 (1 kg⁻¹). DIN 38414-4 test izluživanja odgovara EN 12457/3 (2002) testu, koji je propisan Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC), kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika otpadnih materijala i muljeva. Takođe, DIN 38414-4 test izluživanja se koristi i u našem Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010).

5.6. Analitičke metode i procedure ispitivanja

Za merenje pH vrednosti u ispitivanim rastvorima ofset štampe upotrebljen je digitalni kalibrisani pH-metar (EC30 pH meter, USA) prema standardnoj EPA 150.1 metodi (EPA, 1982a).

Električne provodljivosti u ispitivanim rastvorima ofset štampe, sa i bez dodatka natrijum-hlorida (p.a., Merck, Nemačka), izmerene su konduktometrom (Cond 3210 konduktometar, WTW, Nemačka) prema standardnoj EPA 120.1 metodi (EPA, 1982b), respektivno.

Mutnoće ispitivanih rastvora ofset štampe izmerene su turbidimetrom (HI 93703, HANNA Instruments, Portugal) prema standardnoj EPA 180.1 metodi (EPA, 1993).

Koncentracije metala (bakra, cinka, nikla, kadmijuma, hroma i olova) u ispitivanim rastvorima ofset štampe i u pripremljenim rastvorima procesnih CMYK boja za tabačnu ofset štampu određeni su primenom AAS metode, na spektrofotometru PerkinElmer Analyst 700 (USA) prema standardnoj EPA 7000B metodi (EPA, 2007). Za kalibracione krive ispitivanih metala upotrebljeni su standardni rastvori metala (AccuStandard, Inc., USA) koji sadrže 1000 mg odgovarajućeg metala po mL. Limiti detekcije metode (MDL) za ispitivane metale su: bakar 0,040 mg L⁻¹ (EPA 220.1), cink 0,005 mg L⁻¹ (EPA 218.3), nikal 0,025 mg L⁻¹ (EPA 218.3), kadmijum 0,001 mg L⁻¹ (EPA 218.3), hrom 0,025 mg L⁻¹ (EPA 218.3) i olovo 1 mg L⁻¹ (EPA 239.1).

Snimanje UV-VIS spektara efluenata ofset štampe, utvrđivanje talasnih dužina apsorpcionih maksimuma organskih supstanci kao i promene apsorpcije tokom EKF eksperimenata vršeno je primenom UV-VIS spektrofotometra (UV-1800, Shimadzu, Japan) sa kvarcnom ćelijom od 1 cm prema standardnoj metodi (AWWA-APHA-WEF, 1998).

Vrednosti HPK u ispitivanim rastvorima ofset štampe određene su metodom oksidacije sa dihromatom u kiseloj sredini u prisustvu srebro-sulfata i živa(II)-sulfata kao katalizatora prema metodi P-IV-10 (SZZZ, 1990).

BPK₅ vrednosti u ispitivanim rastvorima ofset štampe određene su SRPS EN 1899-1 metodom razblaživanja i zasejavanja sa alitioureom (SRPS EN, 2009).

Za merenje sadržaja TOC u ispitivanim rastvorima ofset štampe upotrebljen je Likui TocII analizator (Elementar, Nemačka) nakon filtracije uzorka EKF tretiranih efluenta ofset štampe preko 0,45 µm membranskog filtera, u skaldu sa metodom SRPS ISO 8245:2007 (SRPS ISO, 2007).

Merenja pH vrednosti, električne provodljivosti i mutnoće u ispitivanim rastvorima ofset štampe izvršena su u triplikatu (n = 3) sa relativnim standardnim devijacijama (% RSD) ispod 2%. Takođe, koncentracije metala, količine organskih supstanci na bazi UV absorbance, TOC, HPK i BPK₅ izmereni su u triplikatu sa RSD ispod 10%.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Tretmani otpadnog razvijača

6.1.1. EKF tretman otpadnog razvijača

Posle svakog EKF tretmana OR sa tačno definisanim faktorima optimizacije (materijalom i kombinacijom elektroda, gustinom struje, međuelektrodnim rastojanjem i EKF operativnim vremenom) izmerene su vrednosti temperature, pH i električne provodljivosti. Vrednosti temperature u intervalu od 25,4 do 25,6°C, pH od 11,81 do 11,83 i električne provodljivosti od 16,32 do 16,34 mS cm⁻¹ pokazuju da EKF tretman ne dovodi do promena vrednosti navedenih parametara. Nouri i saradnici (2010) zaključili su da u baznoj sredini (pH > 8) pH vrednosti efluenata posle EKF tretmana značajno ne variraju ili je moguć blagi pad u pojedinim slučajevima EKF tretmana. Takođe, mnogi autori (Merzouk i dr., 2008; Bazrafshan i dr., 2012a, 2015a; Song i dr., 2014; Hanay i Hasar, 2011; Zhao i dr., 2014) sugerišu da EKF proces može delovati kao pH pufer, tako da podešavanje pH vrednosti rastvora OR pre EKF tretmana nije potrebno u praktičnoj primeni. Električna provodljivost je kontrolisana dodavanjem čvrstog natrijum-hlorid, što je onemogućilo pasivizaciju elektroda od aluminijuma i gvožđa. Dakle, konstantnost temperature, pH vrednosti i električne provodljivosti pre i posle EKF tretmana efluenata ofset štampe u skladu je sa ranije objavljenim radovima.

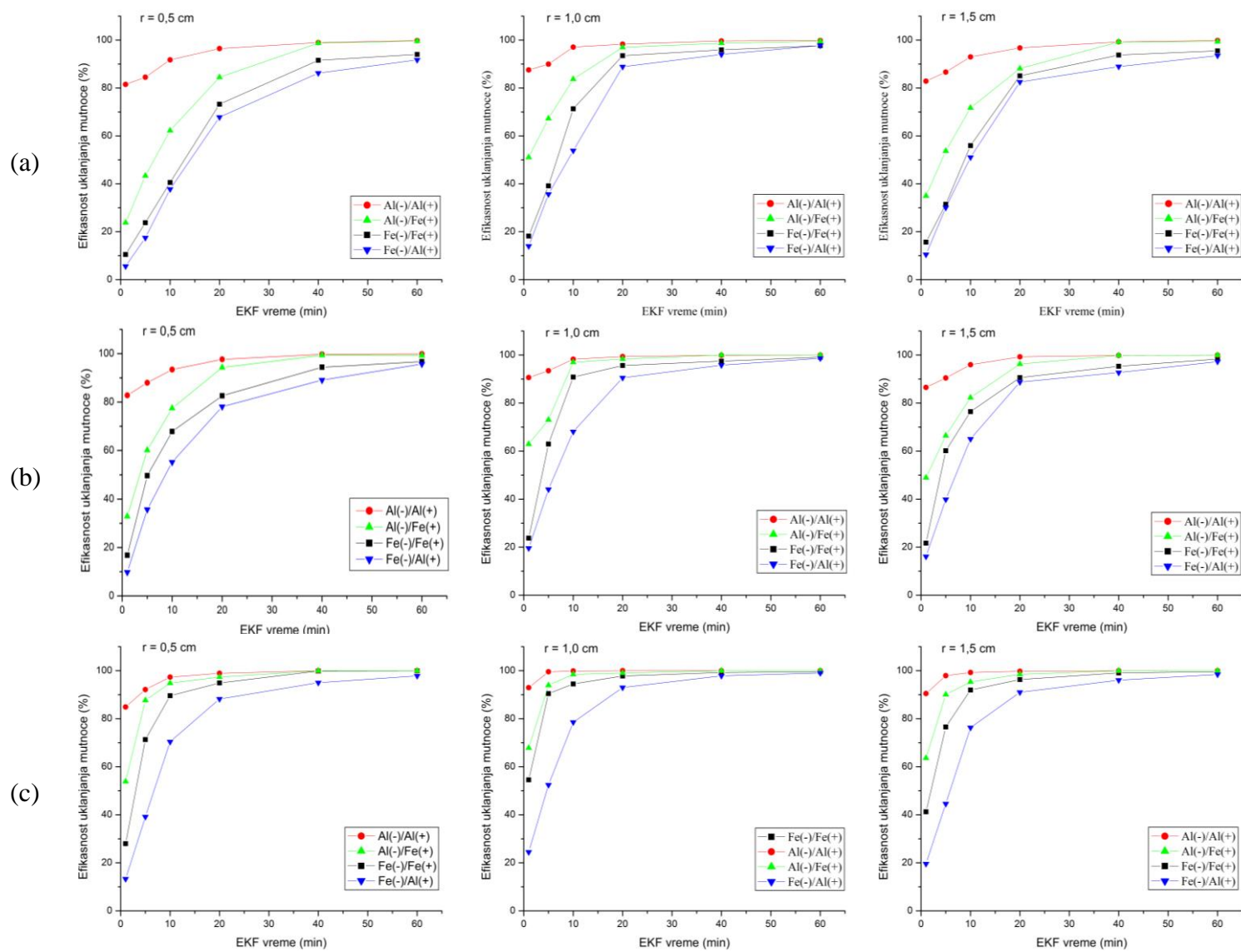
6.1.1.1. Uklanjanje mutnoće iz otpadnog razvijača EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne mutnoće (2860 NTU) i vrednosti mutnoće u tačno definisanom EKF operativnom vremenu primenom jednačine (35). Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR za ispitivane EKF sisteme u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 15.

Uticao materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Redosled efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje mutnoće iz OR primenom EKF tretmana opada u sledećem nizu: Al(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) (slika 15). Ako posmatramo uticaj materijala elektroda komparacijom kombinacija istovrsnih elektroda, veću efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OR ima kombinacija četiri aluminijumske u odnosu na četiri elektrode od gvožđa.

Tokom EKF tretmana sa najefikasnijom Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda, efikasnost uklanjanja mutnoće pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² za međuelektroдно rastojanje 0,5 cm povećava se u intervalima: od 81,5 do 99,8%, od 82,8 do 99,9% i od 84,9 do 100%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja mutnoće se povećavaju u intervalima: od 87,5 do 99,8%, od 90,6 do 100% i od 92,9% do 100%, respektivno. Dok se za međuelektroдно rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja mutnoće se povećavaju u intervalima: od 82,8 do 99,8%, 86,5 do 99,9% i od 90,5 do 100%, respektivno. Dobijeni rezultati pokazuju da Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda postiže efikasnost uklanjanja mutnoće iz OR veću od 80% već od prvog minuta EKF tretmana za svih devet EKF sistema (slika 15, tabela 33, Prilog III).



Slika 15. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja mutnoće posle 1 minuta u intervalima: od 23,8 do 53,9% za 0,5 cm, od 51,1 do 67,8% za 1,0 cm i od 34,9 do 63,6 za 1,5 cm, respektivno (tabela 34, Prilog III).

Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja mutnoće posle 1 minuta u intervalima: od 10,5 do 28,0% za 0,5 cm, od 18,2 do 54,6% za 1,0 cm i od 15,7 do 41,3 za 1,5 cm, respektivno (tabela 32, Prilog III).

Najmanje efikasna Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja mutnoće posle 1 minuta u intervalima: od 5,6 do 13,3% za 0,5 cm, od 14,0 do 24,5% za 1,0 cm i od 10,5 do 19,6% za 1,5 cm, respektivno (tabela 35, Prilog III).

Komparacijom efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 2,5, 5,2 i 9,8 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,5, 3,4 i 4,9 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,5 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,9, 3,8 i 6,0 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda, respektivno.

Uticao gustine struje na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Gustina struje ne određuje samo količinu koagulantata koji nastaju elektrolitičkim rastvaranjem žrtvene anode od aluminijuma ili gvožđa, već utiče i na redukciju mutnoće tokom EKF tretmana OR. Dobijeni rezultati pokazuju da se povećavanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećava i efikasnost uklanjanja mutnoće iz OR primenom EKF tretmana za sve četiri kombinacije elektroda. Slika 15 pokazuje da je kinetika EKF tretmana OR pri gustini struje od 2 mA cm⁻² najsporija, dok je kinetika pri 8 mA cm⁻² izuzetno brza. Efikasnost uklanjanja mutnoće iz OR primenom EKF tretmana > 90% pri gustini struje od 8 mA cm⁻² i međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm postiže se za: 5 minuta sa Al(-)/Al(+), 10 minuta sa Al(-)/Fe(+), 20 minuta sa Fe(-)/Fe(+) i 40 minuta Fe(-)/Al(+). Za Al(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 1,0 i 1,5 cm efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR primenom EKF tretmana > 90% postižu se za 1, 5, 10 i 20 minuta, respektivno. Veće efikasnosti uklanjanja mutnoće za manje efikasne elektrodne kombinacije mogu se povećati povećanjem gustine struje. Međutim, negativna strana veće gustine struje je povećanje gubitka električne energije i mogućnost pojave zagrevanja samog OR koji se prečišćava.

Uticao međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Promena rastojanja između elektroda utiče na protok struje u rastvoru i na stvaranje koagulanata. Dobijeni rezultati pokazuju da je stopa efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR primenom EKF tretmana najveća pri međuelektrodnom rastojanju od 1,0 cm za sve

kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa i sve gustine struje (slika 15). Niže vrednosti efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR primenom EKF tretmana postižu se za 1,5 cm dok je najmanja efikasnost pri međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm.

Uticaj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Posmatrajući uticaj EKF operativnog vremena na efikasnost uklanjanja mutnoće iz OR uočava se da efikasnost uklanjanja mutnoće raste sa povećavanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta. Ovaj trend prisutan je za sve kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa, ispitivane gustine struje i međuelektrodna rastojanja. Takođe, pri većoj gustini struje, kraće je EKF operativno vreme tretmana OR. Za najefikasniju Al(-)/Al(+) i najbolje međuelektrodno rastojanje (1,0 cm) efikasnost uklanjanja mutnoće > 92% postiže se za: 10 min pri 2 mA cm⁻², 5 minuta pri 4 mA cm⁻² i 1 minut pri 8 mA cm⁻². Za Al(-)/Fe(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda za 1,0 cm i pri gustinama struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnost uklanjanja mutnoće > 90% postižu se za: 20, 10 i 5 minuta, respektivno. Sa povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za najmanje efikasnu Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda, rastojanje 1,0 cm efikasnost uklanjanja mutnoće > 90% postižu se za: 40 i 20 minuta, respektivno.

6.1.1.2. Uklanjanje bakra iz otpadnog razvijača EKF tretmanom

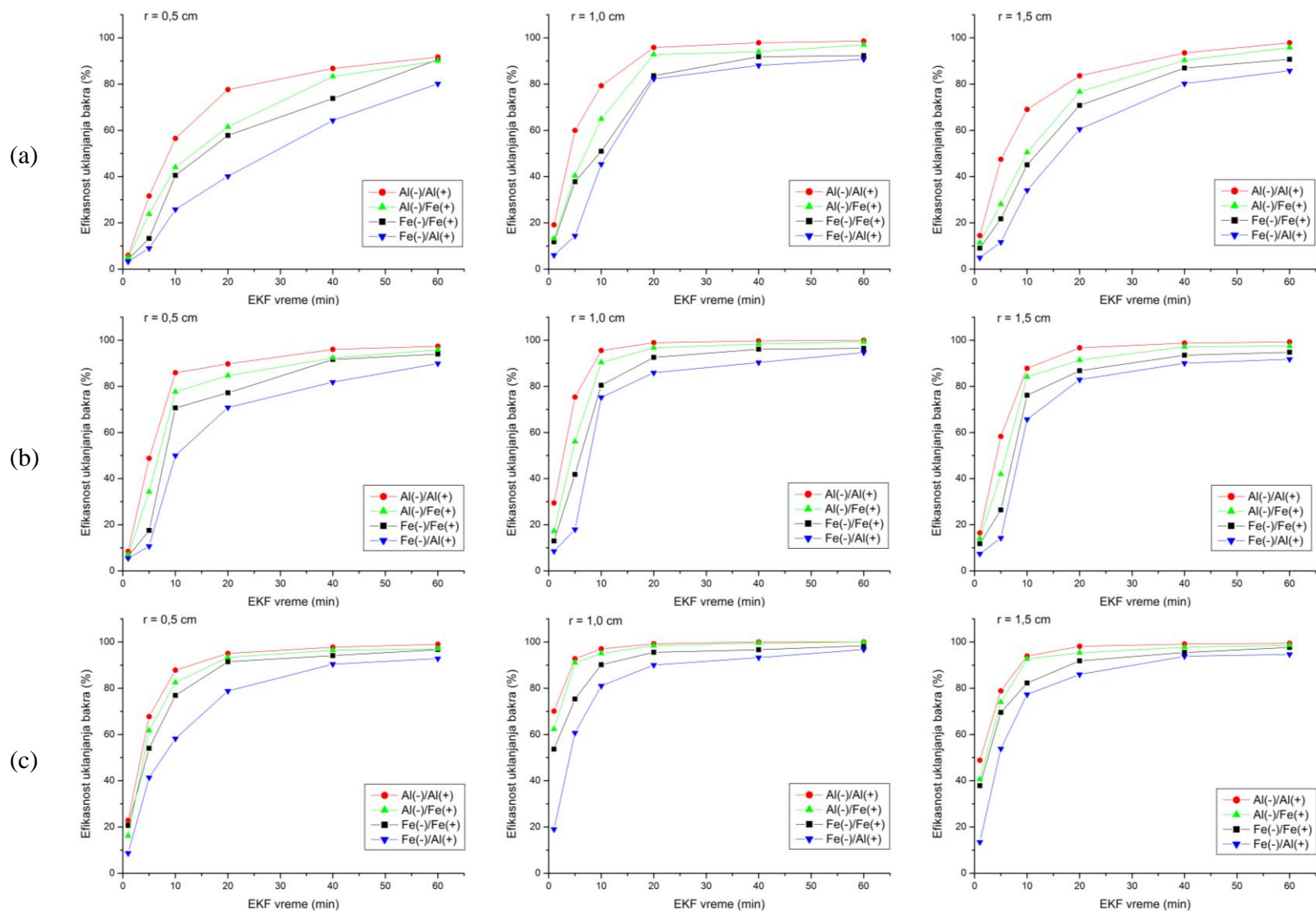
Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne koncentracije bakra (23,95 mg L⁻¹) i vrednosti koncentracije u tačno definisanom EKF operativnom vremenu primenom jednačine (36). Izračunate efikasnosti uklanjanja bakra iz OR za ispitivane EKF sisteme u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 16.

Uticaj materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Efikasnost uklanjanja bakra iz OR tokom EKF tretmana zavisi od vrste materijala elektroda i kombinacije elektroda. Komparacijom kombinacija elektroda od iste vrste materijala (Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+)), veću efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR imaju kombinacije aluminijumskih u odnosu na elektrode od gvožđa. Takođe efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanje bakra iz OR tokom EKF tretmana opada u nizu: Al(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) (slika 16).

Najefikasnija Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda ima efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² za međuelektrodno rastojanje 0,5 cm u intervalima: od 6,0 do 91,7%, od 8,5 do 97,4% i od 22,9 do 99%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja bakra se povećavaju u intervalima: od 19,2 do 98,6%, od 29,4 do 100% i od 70,1 do 100%, respektivno. Dok se za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja bakra se povećavaju u intervalima: od 14,5 do 97,9%, od 16,5 do 99,3% i od 48,8 do 99,4%, respektivno (slika 16, tabela 37, Prilog III).

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR posle 1 minuta u intervalima: od 5,1 do 16,2 za 0,5 cm, od 13,2 do 62,3% za 1,0 cm i od 11,5 do 40,7 za 1,5 cm, respektivno (tabela 38, Prilog III).



Slika 16. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR posle 1 minuta u intervalima: od 4,2 do 20,7% za 0,5 cm, od 11,8 do 53,7% za 1,0 cm i od 9,1 do 37,9 za 1,5 cm, respektivno (tabela 36, Prilog III).

Najmanje efikasna Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR posle 1 minuta u intervalima: od 3,3 do 8,7% za 0,5 cm, od 6,1 do 19% za 1,0 cm i od 5,0 do 13,5% za 1,5 cm, respektivno (tabela 39, Prilog III).

Komparacijom efikasnosti uklanjanja bakra iz OR posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,3, 1,3 i 2,0 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,3, 1,6 i 3,2 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,5 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,2, 1,4 i 2,9 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda, respektivno.

Uticaj gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Rezultati pokazuju (slika 16) da efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog raste sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja. Uticaj gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra iz OR primenom EKF tretmana dolazi do izražaja već u prvim minutima EKF tretmana. Najefikasnija Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda posle 1 minuta EKF operativnog vremena ima veću efikasnost uklanjanja bakra pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻²: 3,8 puta za 0,5 cm, 3,7 puta za 1,0 cm i 3,4 puta za 1,5 cm međuelektrodno rastojanje. Posle 5 minuta EKF operativnog vremena za Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda efikasnost uklanjanja bakra pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻² je veća: 2,1 puta (za 0,5 cm), 1,6 puta (za 1,0 cm) i 1,7 puta (za 1,5 cm). Isti trend povećanja efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR se uočava i kod manje efikasnijih kombinacija elektroda Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i (-)/Al (+), ali sa neznatno višim povećanjima vrednosti efikasnosti uklanjanja bakra. Kako se povećava EKF operativno vreme tretmana od 10 do 60 minuta i pri povećanju gustina struje od 2 do 8 mA cm⁻², razlike između efikasnosti uklanjanja bakra su manje izraženije za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja.

Uticaj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Dobijeni rezultati pokazuju da je efikasnost uklanjanja bakra iz OR primenom EKF tretmana zavisi od međuelektrodnog rastojanja. Efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR za ispitivana međuelektrodna rastojanja opadaju u nizu: 1,0 > 1,5 > 0,5 cm. Trend uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR uočava se za sve ispitivane kombinacije elektroda i gustine struje.

Uticaj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Analizirajući rezultate uticaja EKF operativnog vremena na efikasnost uklanjanja bakra iz OR primenom EKF tretmana uočava se da efikasnost uklanjanja bakra raste sa povećavanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta. Ovaj trend prisutan je za sve kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa, ispitivane gustine struje i međuelektrodna rastojanja.

Dobijeni rezultati ukazuju na povezanost gustine struje i operativnog vremena EKF tretmana. Kao što je navedeno u uticaju gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR: pri većoj gustini struje, kraće je EKF operativno vreme tretmana OR. Za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda i međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm, za gustine struje od 2, 4 i 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja bakra > 90% postižu se za 60, 40 i 20 minuta, respektivno. Za istu kombinaciju elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja bakra > 90% za rastojanja od 1,0 i 1,5 cm postižu se za: 20, 10 i 5 minuta, odnosno 40, 20 i 10 minuta, respektivno.

Za najefikasniju gustinu struje od 8 mA cm⁻² i najbolje međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm efikasnost uklanjanja bakra > 90% za Al(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda postiže se za: 5, 10 i 20 minuta, respektivno.

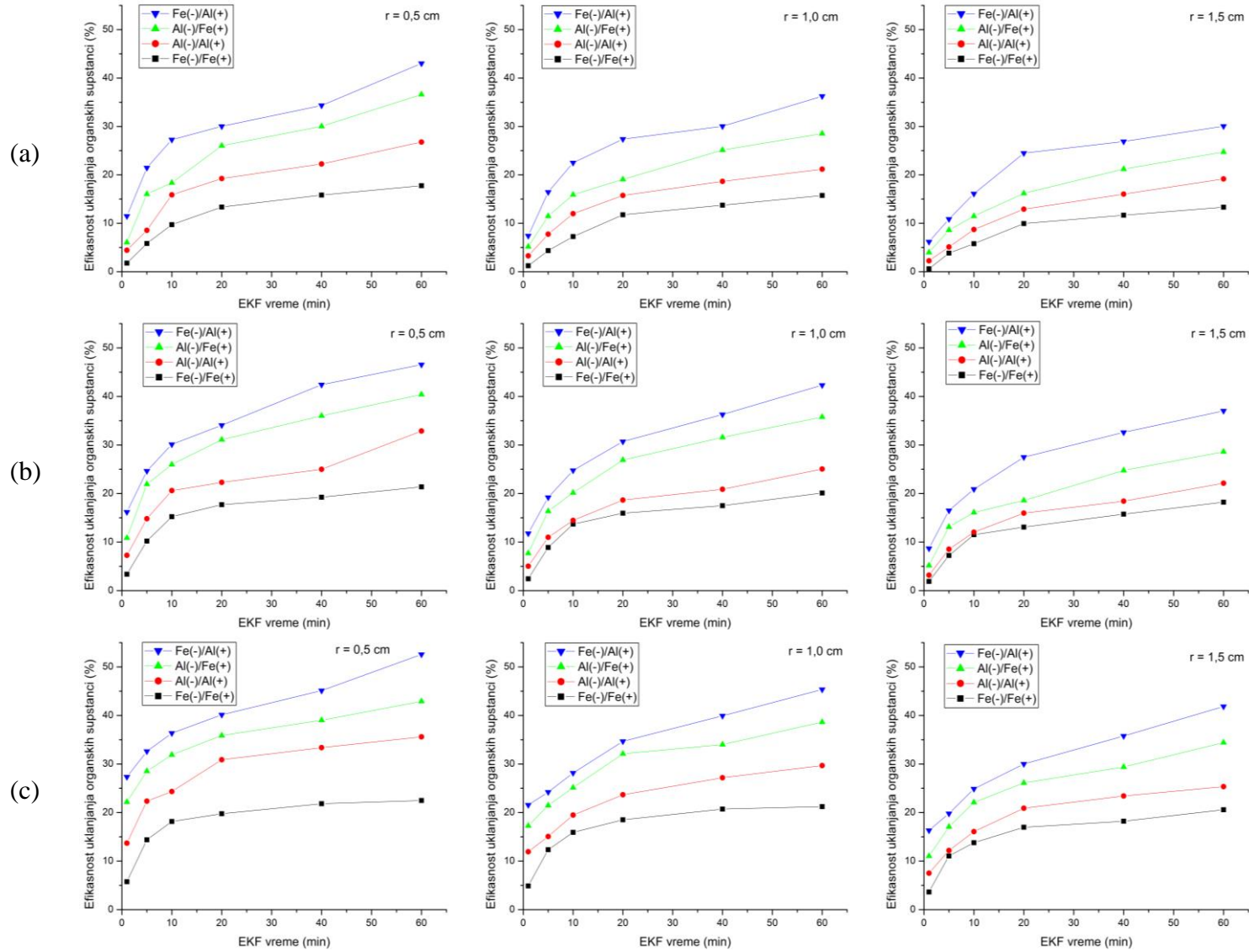
6.1.1.3. Uklanjanje organskih supstanci iz otpadnog razvijaa EKF tretmanom

Snimanjem UV/VIS spektra OR uočena su dva apsorpciona pika. Apsorpcioni pik na 326 nm koji odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazu benzenovog prstena organskih supstanci koji može da bude u intervalu od 280 do 340 nm u zavisnosti od efekta rastvarača prisutnog u sistemu. Drugi apsorpcioni pik je na 630 nm i odgovara pobuđenom $\pi_B \rightarrow \pi_Q$ prelazu hinonskog prstena, koji može biti u intervalu od 540 do 660 nm u zavisnosti od lanca-konjugacije-duzine i broja hinonskih prstena u sistemu (Haynes, 2008; Tarachiwin i dr., 2002; Rahy i dr., 2011). Intenzitet drugog pika je mali, tako da je promena sadržaja organskih supstanci u OR tokom EKF tretmana praćena preko absorbance na 326 nm.

Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne vrednosti absorbance na 326 nm (79,76) i vrednosti absorbance na 326 nm organske supstance u tačno definisanom EKF operativnom vremenu primenom jednačine (37). Izračunate efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR za ispitivane EKF sisteme u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 17.

Uticaj materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana opada u sledecem nizu: Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+) (slika 17). Dobijeni rezultati ukazuju da u slučaju uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR kombinacije elektroda od raznorodnih materijala imaju veće efikasnosti uklanjanja organskih supstanci u odnosu na kombinacije elektroda od istorodnih materijala aluminijuma ili gvožđa.



Slika 17. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda ima efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻², za međuelektrodno rastojanje 0,5 cm, posle 1 minuta u intervalima: od 11,5 do 43%, 16,2 do 46,6% i od 27,3 do 52,6%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja organskih supstanci se povećavaju u intervalima: od 7,4 do 36,3%, od 11,8 do 42,3% i od 21,6 do 45,3%, respektivno. Dok se za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja organskih supstanci povećavaju u intervalima: od 6,2 do 30,1%, od 8,7 do 37% i od 16,3 do 41,9%, respektivno (slika 17, tabela 43, Prilog III). Dobijeni rezultati pokazuju da najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 52,6%.

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR posle 1 minuta u intervalima: od 6,1 do 22,2% za 0,5 cm, od 5,2 do 17,3% za 1,0 cm i od 4 do 11% za 1,5 cm, pespektivno (tabela 42, Prilog III). Najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda i najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 42,9%.

Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR posle 1 minuta u intervalima: od 4,4 do 13,7% za 0,5 cm, od 3,3 do 11,9% za 1,0 cm i od 2,3 do 7,5% za 1,5 cm, respektivno (tabela 41, Prilog III). Najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda i najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 35,6%.

Najmanje efikasna Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima veoma male efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR posle 1 minuta u intervalima: od 1,8 do 5,8% za 0,5 cm, od 1,2 do 4,9% za 1,0 cm i od 0,6 do 3,6% za 1,5 cm, repektivno (tabela 40, Prilog III). Najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za ispitivanu kombinaciju elektroda i najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 22,5%.

Komparacijom efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,5 2,3 i 5,3 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,4, 2,1 i 5,1 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,5 cm efikasnost Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,6, 2,6 i 6,4 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;

Uticao gustine struje na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Koliko je gustina struje važan operativni parameter koji utiče na efikasnost uklanjanja polutanta iz efluenta pokazuje izražen uticaj gustina struje na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana čak i kada efikasnost uklanjanja ne prelazi 53%.

Dakle, rezultati pokazuju (slika 17) da efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz OR raste sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja i da dolazi do izražaja već u prvim minutima EKF tretmana i

Najefikasnija Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda posle 1 minuta EKF operativnog vremena ima veću efikasnost uklanjanja organskih supstanci pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻²: 3,2 puta za 0,5 cm, 2,9 puta za 1,0 cm i 1,3 puta za 1,5 cm međuelektrodno rastojanje. Posle 5 minuta EKF operativnog vremena za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda efikasnost uklanjanja organskih supstanci pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻² je veća: 1,5 puta (za 0,5 cm), 1,5 puta (za 1,0 cm) i 1,8 puta (za 1,5 cm). Trend se nastavlja i posle 60 minuta, efikasnosti uklanjanja organskih supstanci pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻² za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su veće: 1,2, 1,3 i 1,4 puta respektivno.

Trend povećanja efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻² se uočava i kod manje efikasnijih kombinacija elektroda (Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al (+) i Fe(-)/Fe(+)), ali sa istim ili višim povećanjima vrednosti efikasnosti uklanjanja organskih supstanci: od 3,2 do 3,6 za 0,5 cm, od 3,3 do 4 za 1,0 cm i od 2,8 do 6 puta za 1,5 cm. Kako se povećava EKF operativno vreme tretmana od 10 do 60 minuta i pri povećanju gustina struje od 2 do 8 mA cm⁻², razlike između efikasnosti uklanjanja organskih supstanci su manje izraženije za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja.

Uticaj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Rezultati uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana pokazuju da efikasnosti uklanjanja organskih supstanci opadaju u nizu: 0,5 > 1,0 > 1,5 cm. Trend uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR uočava se za sve ispitivane kombinacije elektroda i gustine struje (slika 17).

Uticaj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Analizirajući rezultate uticaja EKF operativnog vremena na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz OR uočava se da efikasnost uklanjanja organskih supstanci raste sa povećavanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta. Trend rasta je prisutan za sve kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa, ispitivane gustine struje i međuelektrodna rastojanja.

Za najefikasniju gustinu struje od 8 mA cm⁻² i najbolje međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm najveće efikasnosti uklanjanja organskih supstanci od 52,6% za Fe(-)/Al(+), od 42,9% za Al(-)/Fe(+), od 35,6% za Al(-)/Al (+) i 22,5% za Fe(-)/Fe(+) postižu se za 60 minuta. Za 36 EKF eksperimenata uklanjanja organskih supstanci iz OR optimalno EKF operativno vreme je 60 minuta.

6.1.1.4. Analiza uticaja operativnih promenljivih EKF tretmana na efikasnost uklanjanja parametara iz otpadnog razvijaa

Sa povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻², uočava se značajno povećanje efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR primenom EKF tretmana (slika 15). Očekuje se da gustina struje pokazuje jak efekat na efikasnost uklanjanja polutanta, naročito na kinetiku uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog efluenta: viša gustina struje, kraći EKF tretman (Can i dr., 2006; Chen, 2004; Holt i dr., 2005; Mollah i dr., 2001, 2004). Ovo se pripisuje činjenici da se pri visokoj gustini struje, stepen anodnog rastvaranja žrtvenih elektroda povećava, što rezultira u većoj količini koagulanta za uklanjanje polutanta (Merzouk i dr., 2009).

Rezultati (slike 16 i 17) ukazuju da već na početku EKF tretmana OR, efikasnosti uklanjanja bakra i organskih supstanci su više na višim vrednostima gustine struje. Ovo očekivano ponašanje se može lako objasniti povećanjem koncentracije koagulanta i povećanjem brzine formiranja mehurića, što dovodi do efikasnijeg i bržeg uklanjanja bakra i organskih supstanci kada se povećava gustina struje (Adhoum i dr, 2004; Hunsom i dr., 2005; Nouri i dr., 2010; Zongo i dr., 2009a). Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR sa Al(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al(+) elektrodnim kombinacijama, pri gustini struje od 8 mA cm⁻², za međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm, posle 60 minuta su: 99,0, 97,04, 96,70 i 92,82%, respektivno. Najviša gustina struje (8 mA cm⁻²) omogućila je efikasnost uklanjanja organskih supstanci sa Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al(+) elektrodnim kombinacijama za međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm posle 60 minuta od: 22,48, 35,60, 42,91 i 52,58%, respektivno.

Tokom EKF procesa, elektrohemijaska reakcija rastvaranja žrtvenih aluminijumskih i gvozdениh anoda proizvodi metalne katjone (Al³⁺ i Fe²⁺). U slučaju aluminijumskih elektroda, Al³⁺ katjoni u interakciji sa OH⁻ formiraju monomerne (Al(OH)²⁺, Al(OH)₂²⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al(OH)₄⁻) i polimerne hidrokside (Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₇(OH)₁₇⁴⁺, Al₈(OH)₂₀⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺, Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺) (Dermentzis i dr., 2011; Mollah i dr., 2004; Khaled i dr., 2015) koji imaju visoka adsorpciona svojstva što dovodi vezivanja sa polutantima iz OR tokom EKF tretmana. U slučaju gvozdene elektrode, pored Fe(OH)₂, i monohidroksidni, polihidroksidni i akvahidroksidni kompleksi gvožđa (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe(OH)₄⁻, Fe(H₂O)₂⁺, Fe(H₂O)₅OH²⁺, Fe(H₂O)₄(OH)₂⁺, Fe(H₂O)₈(OH)₂⁴⁺, Fe₂(H₂O)₆(OH)₄²⁺) mogu takođe biti prisutni u EKF sistemu (Mollah i dr., 2004; Narayanan i Ganesan, 2009). Ovi hidroksidi, polihidroksidi, poliakvahidroksi kompleksi aluminijuma i gvožđa su odgovorni za hvatanje koloidnih čestica, bakra i organskih supstanci iz OR. Suspendovani hidroksidi aluminijuma i gvožđa mogu da uklone polutante iz OR pomoću adsorpcije, koprecipitacije ili elektrostatičkog privlačenja, a zatim koagulacijom i flotacijom (Chen, 2004; Parga i dr., 2005).

Izbor materijala elektrode je jedan od glavnih koraka da se osigura maksimalna efikasnost EKF procesa. Aluminijum i gvožđe su pogodni elektrodni materijali za EKF tretman otpadnih voda zbog: dostupnosti, niske cene i boljeg rastvaranja u odnosu na PbO₂, grafitne, Ti/PbO₂, Ti/SiO₂, IrO_x i Ti/IrO_x-Ta₂O₅ anode (Sahu i dr., 2014). Analizom literaturnih podataka, jedni autori ukazuju na veću prednost i efikasnost elektroda od gvožđa, dok drugi ukazuju na prednosti aluminijumskih elektroda. Prednosti korišćenja elektroda od gvožđa su:

- Gvožđe je jeftiniji materijal (Vasudevan i Oturan, 2014).

- Gvožđe je teži metal od aluminijuma izaziva formiranje flokula većih dimenzija, čime su i čvrste faze flokule koagulanata sa polutantima veće (Bellebia i dr., 2012).
- Gvožđe je 3d prelazni metal koji gradi komplekse sa neorganskim ili organskim polutanatima boljih karakteristika (Chopra i Sharma, 2013).

Međutim, Katal i Pahlavanzadeh (2011) su dokazali da je Al/Al kombinacija elektroda efikasnija za uklanjanje boje, Fe/Fe kombinacija elektroda za uklanjanje HPK i fenola, dok su Al/Fe i Fe/Al kombinacije elektroda podjednako efikasne za uklanjanje boje, HPK i fenola iz otpadne vode proizvodnje papira. Chopra i Sharma (2013) su zaključili da se Al/Fe kombinacija elektroda pokazala kao efikasnija u odnosu na Fe/Al kombinaciju elektroda za uklanjanje mutnoće, HPK i BPK iz sekundarno tretirane otpadne vode primenom EKF tretmana. Adsorpcija Al^{3+} jona i koloidnih polutanata dovodi do koagulacije. Dobijeni koagulanti mogu se efikasnije ukloniti taloženjem, površinskim kompleksiranjem i elektrostatičkim privlačenjem u odnosu na Fe^{2+} jone (Chopra i Sharma, 2013; Sahu i dr., 2014). Rezultati EKF tretmana tekstilne otpadne vode pokazuju da jedan Fe atom kompleksira oko 9 atoma ugljenika, dok Al atom gradi kompleks sa samo 3 atoma ugljenika. Međutim, navedeni „koordinacioni” brojevi Fe ili Al u velikoj meri zavise od otpadnih voda koja se tretiraju, jer jedan Al atom je uključen u kompleksiranja na mnogo više molekula organske materije (Zongo i dr., 2009b). Dakle, tip otpadnih voda i vrsta zagađujućih materija mogu biti odlučujući faktori pri izboru žrtvene anode, ali i u definisanju efikasnosti EKF tretmana (Chopra i Sharma, 2013).

Redosled efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje mutnoće i bakra iz OR primenom EKF tretmana opada u sledećem nizu: $Al(-)/Al(+)$ > $Al(-)/Fe(+)$ > $Fe(-)/Fe(+)$ > $Fe(-)/Al(+)$. Kao što se vidi sa slike 15b, efikasnosti uklanjanja mutnoće veće od 90% pri gustini struje od 4 mA cm^{-2} i međuelektrodnom rastojanju od 1,0 cm postignute su upotrebom $Al(-)/Al(+)$, $Al(-)/Fe(+)$, $Fe(-)/Fe(+)$ i $Fe(-)/Al(+)$ posle: 1, 10, 10 i 20 minuta, respektivno. Takođe, efikasnost uklanjanja mutnoće je veća od 80% za $Al(-)/Al(+)$ kombinaciju elektroda nakon 1 minuta na svim aktuelnim gustinama struje i međuelektrodnim rastojanjima (slika 15). Solak i saradnici (2009) su proučavali uklanjanje mutnoće iz otpadne vode dobijene preradom mermera primenom EKF procesa sa elektrodama od aluminijuma i gvožđa. Zaključili su da je efikasnost uklanjanja mutnoće > 99% posle 1 minuta primenom elektroda od aluminijuma, jer su elektrode od gvožđa izazvale dodatno formiranje boje otpadne vode usled hemijskih karakteristika samih elektroda od gvožđa. Relativno čist i stabilan efluent može se postići korišćenjem kombinacija elektroda od aluminijuma u EKF procesu. Upotreba kombinacija elektroda od gvožđa rezultirala je zelenkasto obojenim efluentom, čija se boja promenila u žutu tokom EKF procesa, naglašavajući da elektrode od gvožđa izazivaju dodatnu zamućenost otpadne vode. Formiranje zelenkastog i žutog efluenta tokom i po završetku EKF procesa može biti posledica nastajanja viška Fe^{2+} i/ili Fe^{3+} jona zbog dodatnog rastvaranja žrtvene elektrode usled povećanja gustine struje (Solak i dr., 2009; Chen i dr., 2008; Koby i dr., 2006; Ozionar i Karagozoglu, 2012). Efikasnost uklanjanje bakra povećana je u intervalima od 29,4 do 100% za $Al(-)/Al(+)$, od 17,2 do 99,3% za $Al(-)/Fe(+)$, od 13,0 do 96,5% za $Fe(-)/Fe(+)$ i od 8,5 do 94,7% za $Fe(-)/Al(+)$ kombinacije elektroda za gustinu struje od 4 mA cm^{-2} i međuelektroдно rastojanje od 1,0 cm (slika 16b).

$Fe(-)/Al(+)$ kombinacije elektroda imaju veću efikasnost uklanjanja u odnosu na $Al(-)/Fe(+)$, $Al(-)/Al(+)$ i $Fe(-)/Fe(+)$ kombinacije elektroda tokom EKF taloženja organskih supstanci iz OR. Na gustini struje od 8 mA cm^{-2} i međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm vrednosti efikasnosti uklanjanja sa $Al(-)/Al(+)$ (35,6%) i $Fe(-)/Fe(+)$ (22,5%) kombinacijama

elektroda su gotovo 1,5 i 2,0 puta niže od vrednosti efikasnosti uklanjanja sa Fe(-)/Al(+) (52,6%) i Al(-)/Fe (+) (42,9%) kombinacijama elektroda, respektivno.

Kraće međuelektrodno rastojanje je poželjno, jer električna otpornost raste sa povećanjem međuelektrodnog rastojanja (Mohora i dr., 2012). U skladu sa tim, kada se gustina struje i međuelektrodno rastojanje povećaju od 1 do 3 cm, uočava se smanjenje efikasnosti uklanjanja mutnoće iz tekstilne otpadne vode primenom EKF tretmana (Merzouk i dr., 2009). U skladu sa literaturnim podacima, najviša efikasnost uklanjanja polutanata iz OR se očekuje pri međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm. Dobijeni rezultati pokazuju da je najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci postignuta pri međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm (slika 17) za sve kombinacije elektroda. Međutim, visoke efikasnosti uklanjanja mutnoće (slika 15) i bakra (slika 16) neočekivano je postignuto pri međuelektrodnom rastojanju od 1,0 cm za sve kombinacije elektroda. Rezultati se mogu objasniti flotacijom mehurića vodonika proizvedenih na katodi, koji zajedno sa suspendovanim česticama i bakrom stvaraju više stabilne flokule kada je međuelektrodno rastojanje 1,0 cm. Međuelektrodna rastojanja od 0,5 i 1,5 cm ometaju adekvatan transport mase u EKF ćeliji redukujući stopu efikasnosti uklanjanja mutnoće i bakra iz OR.

Efikasnost uklanjanja se povećava sa povećanjem vremena elektrolize za sve kombinacije elektroda, što je u skladu sa rezultatima drugih autora (Mouedhen i dr., 2008; Solak i dr., 2009). Efikasnost uklanjanja mutnoće (92,9%) je postignuta EKF tretmanom OR pri operativnim uslovima od 1 minuta, pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm i Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda. Prema rezultatima, najveća efikasnost uklanjanja bakra iz OR od 92,8% postignuta je posle 5 minuta pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , međuelektrodnom rastojanju od 1,0 cm i sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda (slika 16c). U slučaju organskih supstanci, efikasnost uklanjanja od 52,6% sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za 0,5 cm postignuta je posle 60 minuta (slika 17c). Dobijeni rezultati pokazuju da vrsta zagađujućih materija u otpadnom razvijaju određuje EKF operativno vreme rada za koje će se postići najveća efikasnost uklanjanja odgovarajućeg polutanta.

Dobijeni rezultati u doktorskoj disertaciji ukazuju na mogućnost primene EKF procesa u tehnologiji prečišćavanja OR. Zaključak da je regeneracija OR primenom EKF tretmana efikasna, može se izvesti iz sledećeg:

- Efikasnosti uklanjanja mutnoće i bakra $> 90\%$ postižu se pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} i za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm, nakon 1 i 5 minuta, respektivno. Kombinacije elektroda za efikasno uklanjanja mutnoće i bakra opadaju sledećim redosledom: Al(-)/Al(+) $>$ Al(-)/Fe(+) $>$ Fe(-)/Fe(+) $>$ Fe(-)/Al(+).
- Prosečna efikasnost uklanjanja ($> 50\%$) organskih supstanci postignuta je pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} i međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm za 60 minuta. Kombinacije elektroda za efikasno uklanjanja organskih supstanci opadaju sledećim redosledom: Fe(-)/Al(+) $>$ Al(-)/Fe(+) $>$ Al(-)/Al(+) $>$ Fe(-)/Fe(+).
- Elektrokoagulant, proizvedeni od strane elektrorastvorenih žrtvenih anoda od aluminijuma i gvožđa, pokazali su visok kapacitet adsorpcije u uklanjanju bakra i mutnoće.
- Kombinacija EKF procesa sa drugim tehnikama prečišćavanja, kao što je adsorpcija, može da omogući efikasnost uklanjanja organskih supstanci veću od rezultata dobijenih u ovom radu (52,6%).

Uspešna izvodljivost EKF tretmana ne ogleda se samo u visokoj efikasnosti uklanjanja polutanta pri tačno definisanim operativnim uslovima, već i činjenici da količina polutanta u tretiranom efluentu bude ispod granične vrednosti emisije propisane zakonskim regulativama. Aktuelne uredbe („Sl. glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012; „Sl. glasnik RS”, br. 1/2016) propisuju graničnu vrednost emisije bakra, za tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u kanalizaciju od 2 mg L⁻¹. Evidentno je da je koncentracija bakra u inicijalnom OR oko 12 puta veća od vrednosti koju propisuju uredbe, čime se netretirani OR definiše kao efluent sa negativnim ekološkim statusom. Neophodno je da EKF tretman ima efikasnost uklanjanja bakra veću od 91,7% da bi koncentracija bakra u EKF tretiranom OR bila ispod vrednosti od 2 mg L⁻¹, a EKF tretirani OR mogao da se ispušta u kanizacioni sistem. Za EKF sisteme sa Al(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al(+) kombinacijama elektroda, za najefikasniju gustinu struje i međuelektrodno rastojanje (8 mA cm⁻² i 1,0 cm), efikasnosti uklanjanja bakra > 91,7% iz OR postižu se za: 5, 10, 20, 40 minuta, respektivno.

6.1.1.5. Optimizacija EKF tretmana otpadnog razvijaača metodom odziva površine

Uspešnost primenjenog EKF tretmana na ispitivani sistem uglavnom se procenjuje na osnovu pojedinačnih procesnih promenljivih izostavljajući kombinovani efekat promenljivih uključenih u EKF tretman. Nedostatak klasičnog načina procene uspešnosti EKF tretmana može se eliminisati optimizacijom svih EKF parametara primenom statističkog eksperimentalnog dizajna, kao što je metoda odziva površine (RSM) (Behbahani i dr., 2011, Khayet i dr., 2011). RSM je zbirka matematičke i statističke tehnike za dizajniranje eksperimenata, izgradnju modela, ocenjivanje uticaja nekoliko faktora i traženje optimalnih uslova za određenim odgovorima (Zodi i dr., 2010). Literaturni podaci pokazuju na primenu RSM metode na EKF uklanjanje različitih polutanata iz širokog spektra otpadnih voda (Amani-Ghadim i dr., 2013; Behbahani i dr., 2011; Bhatti i dr., 2009; Chung i dr., 2014; Elksibi i dr., 2014; Fakhri, 2015; Khataee i dr., 2010; Khayet i dr., 2011; Kumar i dr., 2009; Thirugnanasambandham i dr., 2013; 2014; Wang i dr., 2007).

Metoda odziva površine je upotrebljena za definisanje međusobnog odnosa između tri operativna parametra (bakra, mutnoće i organskih supstanci) i tri odgovora (efikasnosti uklanjanja) za četiri različite kombinacije elektroda (Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+), Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Fe(+)). Kao i u sličnim istraživanjima (Amani-Ghadim i dr., 2013; Behbahani i dr., 2011; Bhatti i dr., 2009; Chung i dr., 2014; Elksibi i dr., 2014; Fakhri, 2015; Khataee i dr., 2010; Kumar i dr., 2009; Thirugnanasambandham i dr., 2013; 2014; Wang i dr., 2007), kvadratni i kubni model su izabrani za modelovanje i procenu uticaja nezavisnih promenljivih (međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje) na efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci i optimizaciju EKF procesa. Statistička značajnost modela je određena analizom varijanse (ANOVA) upotrebom softverskog paketa Mathematica 8.0.

Koeficijent determinacije (R^2) i srednja vrednost koeficijenta determinacije (R^2_{sr}) kvadratnog i kubnog modela za procenu efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda prikazani su u tabeli 14. Kao što se može videti iz tabele 14, vrednosti R^2 i R^2_{sr} za kvadratni model su niže u poređenju sa vrednostima dobijenim za kubni model, što ukazuje da je optimizaciju EKF tretmana OR bolje definisati kubnim modelom. Prema referentnoj literaturi (Ivanović i dr., 2014; Mihalović i dr., 2009) polinomski modeli sa $R^2 > 95\%$ mogu se uzeti kao zadovoljavajući rezultat nelinearne višestruke regresije. Takođe, stepen fitovanja eksperimentalnih podataka može se poboljšati povećanjem stepena polinoma. Prema tome,

vrednosti $R^2 > 95\%$ u rezultatima disertacije dobijaju se upotrebom kubnog modela koji je izabran da definiše uticaj operativnih promenljivih (međuelektrodnog rastojanja, EKF operativno vreme i gustine struje) na efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR.

Tabela 14. Koeficijent determinacije i srednja vrednost koeficijenta determinacije za kvadratni i kubni model efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Kombinacija elektroda	Parametar	Kvadratni model		Kubni model	
		R^2	R^2_{sr}	R^2	R^2_{sr}
Fe(-)/Fe(+)	Bakar	0,897	0,805	0,956	0,914
	Mutnoća	0,876	0,767	0,958	0,918
	Organske supstance	0,915	0,837	0,976	0,953
Al(-)/Al(+)	Bakar	0,812	0,659	0,953	0,908
	Mutnoća	0,863	0,745	0,963	0,927
	Organske supstance	0,953	0,908	0,988	0,976
Al(-)/Fe(+)	Bakar	0,863	0,745	0,950	0,903
	Mutnoća	0,864	0,746	0,964	0,929
	Organske supstance	0,956	0,914	0,983	0,966
Fe(-)/Al(+)	Bakar	0,902	0,814	0,950	0,903
	Mutnoća	0,936	0,876	0,991	0,982
	Organske supstance	0,959	0,920	0,989	0,978

Eksperimentalni podaci su fitovani polinomnim jednačinama trećeg reda (jednačine (44) - (55)) u kojima su Y_1 , Y_2 , Y_3 efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci, respektivno, a x_1 , x_2 , x_3 su vrednosti međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje, respektivno, za ispitivane kombinacije elektroda (Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+), Fe(-)/Al(+)) i Al(-)/Fe(+)). Algebarski znak (+ ili -) i vrednost ispred kodiranih termina kubnog modela ukazuju na intenzitet i pravac (pozitivan ili negativan) uticaja nezavisne promenljive na odgovor EKF procesa (Olmez-Hanci i dr., 2012).

Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = -59,270 + 59,781 x_1 + 20,504 x_1^2 - 26,761 x_1^3 + 7,918 x_2 - 1,705 x_1 x_2 + 0,817 x_1^2 x_2 - 0,182 x_2^2 - 0,001 x_1 x_2^2 + 0,001 x_2^3 + 7,950 x_3 - 3,969 x_1 x_3 + 0,086 x_1^2 x_3 - 0,035 x_2 x_3 + 0,001 x_2^2 x_3 + 0,493 x_3^2 + 0,226 x_1 x_3^2 - 0,012 x_2 x_3^2 - 0,054 x_3^3 \quad (44)$$

$$Y_2 = -57,932 + 59,259 x_1 + 20,106 x_1^2 - 26,702 x_1^3 + 7,387 x_2 - 1,852 x_1 x_2 + 0,838 x_1^2 x_2 - 0,194 x_2^2 + 0,001 x_1 x_2^2 + 0,002 x_2^3 + 10,416 x_3 - 4,617 x_1 x_3 + 1,803 x_1^2 x_3 - 0,323 x_2 x_3 + 0,002 x_2^2 x_3 + 0,604 x_3^2 + 0,038 x_1 x_3^2 - 0,010 x_2 x_3^2 - 0,093 x_3^3 \quad (45)$$

$$Y_3 = -2,027 - 1,996 x_1 - 0,556 x_1^2 + 0,357 x_1^3 + 1,236 x_2 - 0,090 x_1 x_2 - 0,016 x_1^2 x_2 - 0,0348 x_2^2 + 0,002 x_1 x_2^2 + 0,0003 x_2^3 + 1,726 x_3 + 0,025 x_1 x_3 - 0,069 x_1^2 x_3 + 0,040 x_2 x_3 + 0,0003 x_2^2 x_3 + 0,062 x_3^2 + 0,014 x_1 x_3^2 - 0,002 x_2 x_3^2 - 0,018 x_3^3 \quad (46)$$

Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = -65,399 + 78,588 x_1 + 26,646 x_1^2 - 33,365 x_1^3 + 10,062 x_2 - 2,960 x_1 x_2 + 1,220 x_1^2 x_2 - 0,237 x_2^2 - 0,006 x_1 x_2^2 + 0,002 x_2^3 + 10,029 x_3 - 5,955 x_1 x_3 + 0,549 x_1^2 x_3 - 0,239 x_2 x_3 + 0,0026 x_2^2 x_3 + 0,5384 x_3^2 + 0,4645 x_1 x_3^2 - 0,001 x_2 x_3^2 - 0,101 x_3^3 \quad (47)$$

$$Y_2 = + 64,530 + 123,751 x_1 - 0,010 x_1^2 - 6,738 x_1^3 + 11,969 x_2 - 0,889 x_1x_2 + 0,359 x_1^2x_2 - 0,039 x_2^2 + 0,002 x_1x_2^2 + 0,0003 x_2^3 + 11,934 x_3 - 0,349 x_1x_3 + 0,519 x_1^2x_3 - 0,059 x_2x_3 + 0,0004 x_2^2x_3 - 0,051 x_3^2 - 0,044 x_1x_3^2 + 0,001 x_2x_3^2 + 0,001 x_3^3 \quad (48)$$

$$Y_3 = + 1,386 - 0,803 x_1 - 0,555 x_1^2 + 0,052 x_1^3 + 1,399 x_2 - 0,294 x_1x_2 + 0,088 x_1^2x_2 - 0,034 x_2^2 + 0,001 x_1x_2^2 + 0,0003 x_2^3 + 2,134 x_3 - 1,776 x_1x_3 + 0,341x_1^2x_3 + 0,033 x_2x_3 + 0,0003 x_2^2x_3 + 0,108 x_3^2 + 0,049 x_1x_3^2 - 0,002 x_2x_3^2 - 0,012 x_3^3 \quad (49)$$

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = - 64,095 + 62,763 x_1 + 21,790 x_1^2 - 28,044 x_1^3 + 9,125 x_2 - 2,210 x_1x_2 + 0,981 x_1^2x_2 - 0,212 x_2^2 + 0,002 x_1x_2^2 + 0,002 x_2^3 + 8,405 x_3 - 1,178 x_1x_3 - 0,656 x_1^2x_3 - 0,168 x_2x_3 + 0,002 x_2^2x_3 + 0,484 x_3^2 + 0,268 x_1x_3^2 - 0,003 x_2x_3^2 - 0,084 x_3^3 \quad (50)$$

$$Y_2 = - 36,828 + 80,237 x_1 + 22,936 x_1^2 - 34,957 x_1^3 + 8,741 x_2 - 2,785 x_1x_2 + 1,124 x_1^2x_2 - 0,148 x_2^2 + 0,006 x_1x_2^2 + 0,001 x_2^3 + 10,760 x_3 - 11,046 x_1x_3 + 5,474 x_1^2x_3 - 0,288 x_2x_3 + 0,002 x_2^2x_3 + 0,616 x_3^2 - 0,049 x_1x_3^2 + 0,006 x_2x_3^2 - 0,069 x_3^3 \quad (51)$$

$$Y_3 = + 3,752 - 3,283 x_1 - 1,392 x_1^2 + 1,166 x_1^3 + 1,548 x_2 - 0,129 x_1x_2 - 0,021 x_1^2x_2 - 0,0390 x_2^2 + 0,002 x_1x_2^2 + 0,0003 x_2^3 + 3,244 x_3 - 1,816 x_1x_3 - 0,167 x_1^2x_3 + 0,026 x_2x_3 + 0,0001 x_2^2x_3 + 0,120 x_3^2 + 0,178 x_1x_3^2 - 0,004 x_2x_3^2 - 0,027 x_3^3 \quad (52)$$

Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = - 57,146 + 52,068 x_1 + 17,842 x_1^2 - 4,333 x_1^3 + 5,924 x_2 + 0,192 x_1x_2 + 0,228 x_1^2x_2 - 0,152 x_2^2 - 0,011 x_1x_2^2 + 0,001 x_2^3 + 7,056 x_3 - 7,748 x_1x_3 + 2,844 x_1^2x_3 + 0,112 x_2x_3 + 0,001 x_2^2x_3 + 0,486 x_3^2 + 0,190 x_1x_3^2 - 0,009 x_2x_3^2 - 0,070 x_3^3 \quad (53)$$

$$Y_2 = - 45,636 + 46,943 x_1 + 16,309 x_1^2 - 20,541 x_1^3 + 7,268 x_2 - 0,699 x_1x_2 + 0,385 x_1^2x_2 - 0,171 x_2^2 - 0,003 x_1x_2^2 + 0,001 x_2^3 + 7,789 x_3 - 6,185 x_1x_3 + 2,222 x_1^2x_3 - 0,083 x_2x_3 - 0,001 x_2^2x_3 + 0,406 x_3^2 + 0,097 x_1x_3^2 + 0,008 x_2x_3^2 - 0,077 x_3^3 \quad (54)$$

$$Y_3 = + 13,159 - 6,552 x_1 - 4,154 x_1^2 + 1,317 x_1^3 + 1,605 x_2 + 0,129 x_1x_2 - 0,018 x_1^2x_2 - 0,040 x_2^2 - 0,02 x_1x_2^2 + 0,0003 x_2^3 + 3,763 x_3 - 0,430 x_1x_3 + 0,708 x_1^2x_3 + 0,017 x_2x_3 + 0,001 x_2^2x_3 + 0,100 x_3^2 - 0,134x_1x_3^2 - 0,006 x_2x_3^2 + 0,001 x_3^3 \quad (55)$$

Evidentno je na osnovu polinomnih jednačina trećeg reda da međuelektrodno rastojanje (x_1), EKF operativno vreme (x_2) i gustina struje (x_3) imaju pozitivan uticaj na efikasnost uklanjanja bakra i mutnoće iz OR primenom EKF tretmana. Dok se kod organskih supstanci uočava da pozitivan uticaj na efikasnost uklanjanja imaju EKF operativno vreme i gustina struje, za sve ispitivane kombinacije elektroda.

Koeficijent međuelektrodnog rastojanja opadaju u nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje bakra iz EKF tretiranog OR: 78,588 (Al(-)/Al(+)), 62,763 (Al(-)/Fe(+)), 59,781 (Fe(-)/Fe(+)) i 52,068 (Fe(-)/Al(+)). Ista zavisnost uočava se i za koeficijente EKF operativnog vremena ($10,062 > 9,125 > 7,918 > 5,924$) i gustine struje ($10,029 > 8,405 > 7,950 > 7,056$). Dakle, polinomnim jednačinama trećeg reda potvrđena je zavisnost da kako opada efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanje bakra iz EKF tretiranog OR opada i uticaj nezavisnih promenljivih (x_1 , x_2 i x_3) na efikasnost uklanjanja bakra. Takođe, polinomne jednačine trećeg reda pokazuju da su uticaji međusobnih

interakcija x_1 , x_2 i x_3 (x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 , $x_1x_2^2$, itd.) na efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR beznačajni za sve kombinacije elektroda.

Analizom jednačina trećeg reda (45, 48, 51 i 54) uočava se da koeficijenti za x_1 , x_2 i x_3 opadaju u nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje mutnoće. Koeficijent međuelektrodnog rastojanja opadaju u nizu: 123,751 (Al(-)/Al(+)), 80,237 (Al(-)/Fe(+)), 59,259 (Fe(-)/Fe(+)) i 46,943 (Fe(-)/Al(+)). Ista zavisnost uočava se i za koeficijente EKF operativnog vremena ($10,969 > 8,741 > 7,387 > 7,268$) i gustine struje ($11,934 > 10,720 > 10,416 > 7,789$). Takođe, polinomne jednačine trećeg reda pokazuju da su uticaji međusobnih interakcija x_1 , x_2 i x_3 (x_1x_2 , x_1x_3 i x_2x_3) na efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OR beznačajni za sve kombinacije elektroda.

Uticaj koeficijenata x_2 i x_3 na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR opadaju u nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje organskih supstanci: Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+). Za EKF operativno vreme, koeficijenti opadaju u nizu: $1,605 > 1,548 > 1,399 > 1,236$. Za gustinu struje, koeficijenti opadaju u nizu: $3,763 > 3,244 > 2,134 > 1,726$. Uticaji međusobnih interakcija x_1 , x_2 i x_3 (x_1x_2 , x_1x_3 i x_2x_3) na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR su beznačajni ili su izuzetno malim doprinosom za sve kombinacije elektroda.

Rezultati ANOVA za koeficijente regresije praćenih parametara EKF tretiranog OR sa četiri kombinacije elektroda prikazani su u tabeli 15. Eksperimentalni dizajn i statistička analiza primenjena je za simultano, sistematično i brzo procenjivanje uticaja nezavisno promenljivih (međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustina struje) na odgovarajući odgovor (efikasnost uklanjanja). Rezultati iz tabele 15 pokazuju da linearni članovi međuelektrodnog rastojanja i EKF operativnog vremena imaju statistički značajan uticaj na efikasnost uklanjanja bakra, jer su njihove P vrednosti manja od 0,05 za sve kombinacije elektroda. Za razliku od međuelektrodnog rastojanja čije su P vrednosti u intervalu od 0,002 (za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda) do 0,049 (za najslabiju Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda), EKF operativno vreme ima veći uticaj na efikasnost uklanjanja bakra, jer su njene P vrednosti u intervalu od $5,107 \times 10^{-12}$ (za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda) do $5,031 \times 10^{-6}$ (za najslabiju Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda). Takođe, kvadratni i kubni članovi međuelektrodnog rastojanja (x_1^2 i x_1^3) i EKF operativnog vremena (x_2^3 i x_2^3) imaju statistički značajan uticaj na efikasnost uklanjanja bakra, dok članovi interakcije ulaznih faktora nemaju statistički značajan doprinos predikciji zavisne promenljive.

Na efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OR linearni članovi međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje imaju statistički značajan uticaj, jer su njihove P vrednosti manje od 0,05 za sve kombinacije elektroda i opadaju u nizu: x_2 (t) > x_1 (r) > x_3 (i) (tabela 16). Statistički značajan doprinos imaju: x_1^2 (osim za Al(-)/Al(+)), x_2^2 i x_3^2 (osim za Al(-)/Al(+)), kao i x_1^3 i x_2^3 i x_3^3 (za F(-)/Al(+)). Takođe, uočava se da interakcije ulaznih faktora (x_1x_2 , x_2x_3 i $x_1^2x_2$) za njaefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, imaju statistički značajan doprinos efikasnijem uklanjanju mutnoće iz EKF tretiranog OR.

Na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR statistički značajan uticaj imaju linearni, kvadratni i kubni članovi EKF operativnog vremena i linearni i kvadratni članovi gustine struje. EKF operativno vreme ima veći uticaj na efikasnost uklanjanja bakra, jer su njene P vrednosti u proseku reda veličine 10^{-10} (tabela 16).

Tabela 15. Koeficijenti regresije za efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Parametar	Termini	Fe(-)/Fe(+)			Al(-)/Al(+)			Al(-)/Fe(+)			Fe(-)/Al(+)		
		SE	TStat	P vrednost	SE	TStat	P vrednost	SE	TStat	P vrednost	SE	TStat	P vrednost
Bakar	1	17,298	-3,426	0,002	18,443	-3,546	0,001	18,787	-3,412	0,002	20,564	-2,779	0,009
	x ₁	21,628	2,764	0,009	23,059	3,408	0,002	23,409	2,672	0,011	25,712	2,025	0,049
	x ₂	0,926	8,553	4,279x10 ⁻¹⁰	0,987	10,195	5,107x10 ⁻¹²	1,005	9,075	1,008x10 ⁻¹⁰	1,101	5,383	5,031x10 ⁻⁶
	x ₃	5,442	1,296	0,203	5,803	1,728	0,093	5,911	1,422	0,164	6,470	1,229	0,227
	x ₁ x ₂	1,006	-1,695	0,099	1,073	-2,759	0,009	1,093	-2,022	0,051	1,196	0,161	0,873
	x ₁ x ₃	10,386	-0,382	0,705	11,074	-0,538	0,594	11,281	-1,104	0,917	12,347	-0,628	0,534
	x ₂ x ₃	0,165	-0,209	0,835	0,176	-1,361	0,182	0,179	-0,941	0,353	0,196	0,574	0,570
	x ₁ ²	7,700	2,673	0,011	8,177	3,259	0,002	8,330	2,616	0,013	9,118	1,957	0,048
	x ₂ ²	0,023	-8,035	1,858 x10 ⁻⁹	0,024	-9,814	1,382x10 ⁻¹¹	0,025	-8,619	3,564x10 ⁻¹⁰	0,027	-5,644	2,274x10 ⁻⁶
	x ₃ ²	0,209	2,357	0,024	0,223	2,413	0,021	0,227	2,132	0,040	0,249	1,955	0,049
	x ₁ x ₂ ²	0,008	-0,133	0,895	0,009	0,664	0,511	0,009	0,219	0,828	0,010	-1,179	0,246
	x ₁ x ₃ ²	0,710	0,318	0,752	0,757	0,613	0,544	0,771	0,348	0,730	0,844	0,225	0,823
	x ₂ x ₃ ²	0,014	-0,890	0,379	0,015	-0,067	0,947	0,015	-0,198	0,844	0,016	-0,534	0,597
	x ₁ ² x ₂	0,434	1,882	0,068	0,463	2,635	0,012	0,472	2,079	0,045	0,516	0,441	0,662
	x ₁ ² x ₃	3,653	0,221	0,827	3,895	0,141	0,889	3,968	-0,165	0,870	4,343	0,655	0,517
	x ₂ ² x ₃	0,001	0,800	0,429	0,001	1,841	0,074	0,001	1,079	0,288	0,002	-0,809	0,424
	x ₁ ³	9,140	-2,928	0,006	9,744	-3,424	0,002	9,927	-2,825	0,008	10,865	-2,239	0,032
	x ₂ ³	0,001	6,857	5,854x10 ⁻⁸	0,001	8,332	7,970x10 ⁻¹⁰	0,001	7,389	1,210x10 ⁻⁸	0,001	5,352	5,532x10 ⁻⁶
	x ₃ ³	0,068	-0,793	0,433	0,073	-1,384	0,175	0,074	-1,126	0,268	0,081	-0,863	0,394
Mutnoća	1	16,139	-3,589	0,001	2,933	21,998	0,000	10,826	-3,402	0,002	8,194	-5,569	2,854x10 ⁻⁶
	x ₁	20,179	2,937	0,006	3,668	6,476	1,834x10 ⁻⁷	13,536	5,928	9,611x10 ⁻⁷	10,245	4,582	0,000
	x ₂	0,864	10,120	6,201x10 ⁻¹²	0,157	12,541	1,665x10 ⁻¹⁴	0,579	12,749	1,021x10 ⁻¹⁴	0,439	16,574	0,000
	x ₃	5,078	2,111	0,042	0,923	2,095	0,043	3,406	3,058	0,004	2,578	3,021	0,005
	x ₁ x ₂	0,939	-1,973	0,056	0,171	-5,210	8,489x10 ⁻⁶	0,630	-4,423	0,000	0,477	-1,466	0,151
	x ₁ x ₃	9,691	-0,476	0,637	1,761	-0,198	0,844	6,500	-1,699	0,098	4,920	-1,257	0,217
	x ₂ x ₃	0,154	-2,101	0,043	0,028	-2,127	0,041	0,103	-2,790	0,008	0,078	-1,062	0,296

	x_1^2	7,156	2,810	0,008	1,301	-0,008	0,993	4,800	4,778	0,000	3,633	4,489	0,000
	x_2^2	0,021	-9,178	$7,524 \times 10^{-11}$	0,004	-10,048	$7,489 \times 10^{-12}$	0,014	-10,414	$2,900 \times 10^{-12}$	0,011	-15,901	$1,378 \times 10^{-17}$
	x_3^2	0,195	3,093	0,004	0,035	-1,427	0,163	0,131	4,706	0,000	0,099	4,099	0,000
	$x_1 x_2^2$	0,008	0,061	0,952	0,001	1,330	0,192	0,005	1,204	0,236	0,004	-0,815	0,421
	$x_1 x_3^2$	0,663	0,058	0,954	0,120	-0,368	0,715	0,445	-0,110	0,913	0,336	0,287	0,775
	$x_2 x_3^2$	0,013	0,7788	0,436	0,002	0,502	0,619	0,009	0,721	0,476	0,007	1,244	0,221
	$x_1^2 x_2$	0,405	2,070	0,046	0,074	4,869	0,000	0,272	4,138	0,000	0,206	1,873	0,069
	$x_1^2 x_3$	3,408	0,529	0,600	0,620	0,836	0,408	2,286	2,394	0,022	1,730	1,284	0,208
	$x_2^2 x_3$	0,001	1,546	0,131	0,001	1,939	0,061	0,001	2,636	0,012	0,001	-0,988	0,330
	x_1^3	8,528	-3,131	0,004	1,550	-4,348	0,000	5,720	-6,111	$5,508 \times 10^{-7}$	4,329	-4,744	0,000
	x_2^3	0,001	7,735	$4,419 \times 10^{-9}$	0,001	7,971	$2,232 \times 10^{-9}$	0,000	8,139	$1,380 \times 10^{-9}$	0,000	13,999	$6,661 \times 10^{-16}$
	x_3^3	0,064	-1,453	0,155	0,012	0,064	0,949	0,043	-1,617	0,115	0,032	-2,389	0,022
Organiske supstance	1	2,665	-0,760	0,452	2,4232	0,572	0,571	3,578	1,049	0,302	3,156	4,170	0,000
	x_1	3,332	-0,599	0,553	3,030	-0,265	0,793	4,474	-0,734	0,468	3,946	-1,661	0,106
	x_2	0,143	8,668	$3,108 \times 10^{-10}$	0,130	10,786	$1,128 \times 10^{-12}$	0,191	8,384	$6,895 \times 10^{-10}$	0,169	9,163	$7,926 \times 10^{-11}$
	x_3	0,839	2,059	0,047	0,762	2,799	0,008	1,126	2,882	0,007	0,993	1,776	0,044
	$x_1 x_2$	0,155	-0,577	0,568	0,141	-2,088	0,044	0,208	-0,620	0,539	0,184	0,700	0,488
	$x_1 x_3$	1,600	0,016	0,988	1,455	-1,221	0,230	2,148	-0,845	0,404	1,895	-0,227	0,822
	$x_2 x_3$	0,025	1,573	0,125	0,023	1,431	0,161	0,034	0,760	0,452	0,030	0,574	0,570
	x_1^2	1,182	-0,471	0,641	1,075	-0,517	0,609	1,586	-0,877	0,386	1,399	-2,969	0,005
	x_2^2	0,003	-9,962	$9,366 \times 10^{-12}$	0,003	-10,739	$1,270 \times 10^{-12}$	0,005	-8,332	$7,990 \times 10^{-10}$	0,004	-9,730	$1,725 \times 10^{-11}$
	x_3^2	0,032	1,934	0,041	0,029	3,679	0,001	0,043	2,776	0,009	0,038	2,617	0,013
	$x_1 x_2^2$	0,001	1,407	0,168	0,001	0,829	0,413	0,002	1,193	0,241	0,001	-1,264	0,214
	$x_1 x_3^2$	0,109	0,129	0,898	0,100	0,490	0,627	0,147	1,211	0,234	0,130	-1,030	0,310
	$x_2 x_3^2$	0,002	-0,924	0,361	0,002	-0,920	0,364	0,003	-1,435	0,160	0,003	-2,388	0,022
	$x_1^2 x_2$	0,067	-0,242	0,811	0,061	1,454	0,155	0,090	-0,236	0,815	0,079	-0,225	0,823
	$x_1^2 x_3$	0,563	-0,123	0,903	0,512	0,666	0,510	0,756	-0,221	0,827	0,666	1,063	0,295
	$x_2^2 x_3$	0,000	-1,685	0,100	0,000	-1,389	0,173	0,000	0,409	0,685	0,000	2,819	0,008
	x_1^3	1,408	0,254	0,801	1,280	0,040	0,968	1,890	0,617	0,541	1,667	0,790	0,435
	x_2^3	0,000	9,041	$1,107 \times 10^{-10}$	0,000	9,947	$9,731 \times 10^{-12}$	0,000	7,073	$3,074 \times 10^{-8}$	0,000	8,656	$3,207 \times 10^{-10}$
x_3^3	0,011	-1,679	0,102	0,010	-1,250	0,220	0,014	-1,914	0,064	0,012	0,103	0,919	

Tabela 16. Analiza varijanse kubnog modela za efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Kombinacija elektroda	Parametar	Izvor varijabiliteta	Broj stepeni slobode	Suma kvadrata odstupanja	Srednji kvadrat odstupanja	F vrednost	P vrednost
Fe(-)/Fe(+)	Bakar	Model	18	50406,70	2800,37	44,97	0,00
		Greška	35	2179,73	62,28		
		Ukupno	53	52586,40			
	Mutnoća	Model	18	42747,60	2374,87	43,80	0,00
		Greška	35	1897,56	54,22		
		Ukupno	53	44645,20			
	Organske supstance	Model	18	2070,37	115,02	77,80	0,00
		Greška	35	51,74	1,48		
		Ukupno	53	2122,11			
Al(-)/Al(+)	Bakar	Model	18	41110,60	2283,92	32,26	1,11x10 ⁻¹⁶
		Greška	35	2477,77	70,79		
		Ukupno	53	43588,40			
	Mutnoća	Model	18	1617,30	89,85	50,17	0,00
		Greška	35	62,68	1,79		
		Ukupno	53	1679,99			
	Organske supstance	Model	18	3608,95	200,50	164,02	0,00
		Greška	35	42,79	1,22		
		Ukupno	53	3651,74			
Al(-)/Fe(+)	Bakar	Model	18	48676,50	2704,25	36,81	0,00
		Greška	35	2571,28	73,47		
		Ukupno	53	51247,70			
	Mutnoća	Model	18	23045,50	1280,30	52,49	0,00
		Greška	35	853,75	24,39		
		Ukupno	53	23899,20			
	Organske supstance	Model	18	5340,44	296,69	111,35	0,00
		Greška	35	93,26	2,66		
		Ukupno	53	5433,70			
Fe(-)/Al(+)	Bakar	Model	18	56954,10	3164,12	35,95	0,00
		Greška	35	3080,62	88,02		
		Ukupno	53	60034,80			
	Mutnoća	Model	18	51959,60	2886,65	206,56	0,00
		Greška	35	489,11	13,97		
		Ukupno	53	52448,70			
	Organske supstance	Model	18	6284,07	349,12	168,43	0,00
		Greška	35	72,55	2,07		
		Ukupno	53	6356,62			

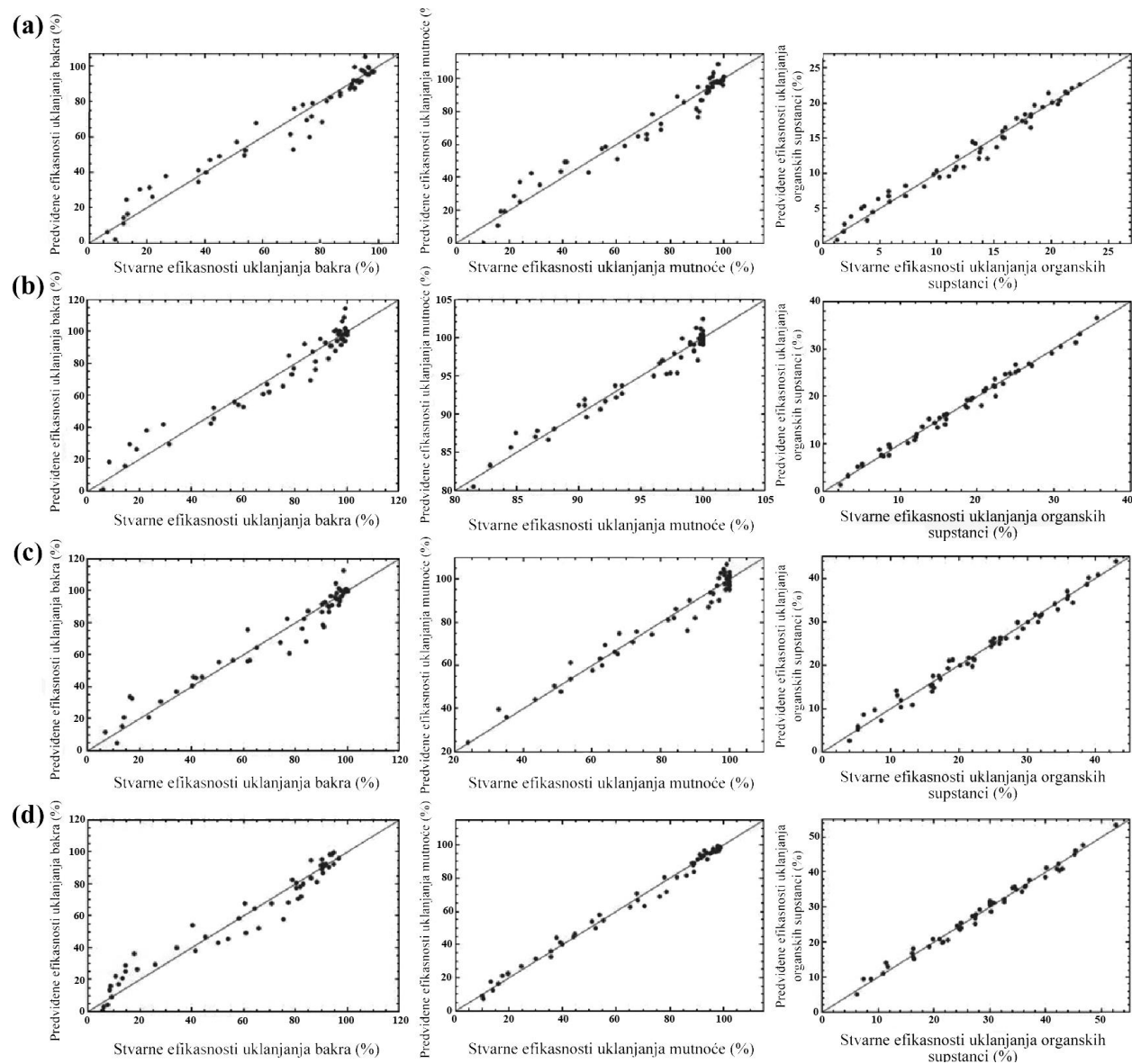
Rezultati ANOVA za procenu statističkog značaja odabranog kubnog modela prikazani su u tabeli 17. Velike F vrednost ukazuje na to da se najveće varijacija u odzivu, tj. u efikasnosti uklanjanja ispitivanih parametara mogu objasniti regresionim jednačinama. P vrednost se koristi za procenu da li je F vrednost dovoljno velika da ukaže na statistički značaj. P vrednosti niže od 0,05 ukazuju da je model statistički značajan (Kumar i dr., 2009).

Takođe, visoke vrednosti R^2 i R^2_{sr} (tabela 14) i prihvatljive vrednosti srednjeg kvadrata odstupanja (tabela 16), zajedno sa P vrednostima potvrđuju statistički značaj regresionih jednačina (44) - (55). Bhatti i saradnici (2009) su pokazali da je za uklanjanje bakra EKF tretmanom sintetičke otpadne vode dobijena F vrednost od 97,5. U doktorskoj disertaciji, F vrednosti za uklanjanje bakra primenom Al(-)/Al(+), Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda su: 32,26, 35,95, 36,81, i 44,97, respektivno. F vrednosti za uklanjanje mutnoće primenom Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda, rastu u nizu: 43,80, 50,17, 52,49 i 206,56, respektivno. F vrednosti za uklanjanje organskih supstanci za Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda, rastu u nizu 77,80, 111,35, 164,02 i 168,43, respektivno. Niže i više F vrednosti u ovoj studiji, u odnosu na podatke iz literature, mogu se objasniti kompleksnošću OR kao realnog efluenta.

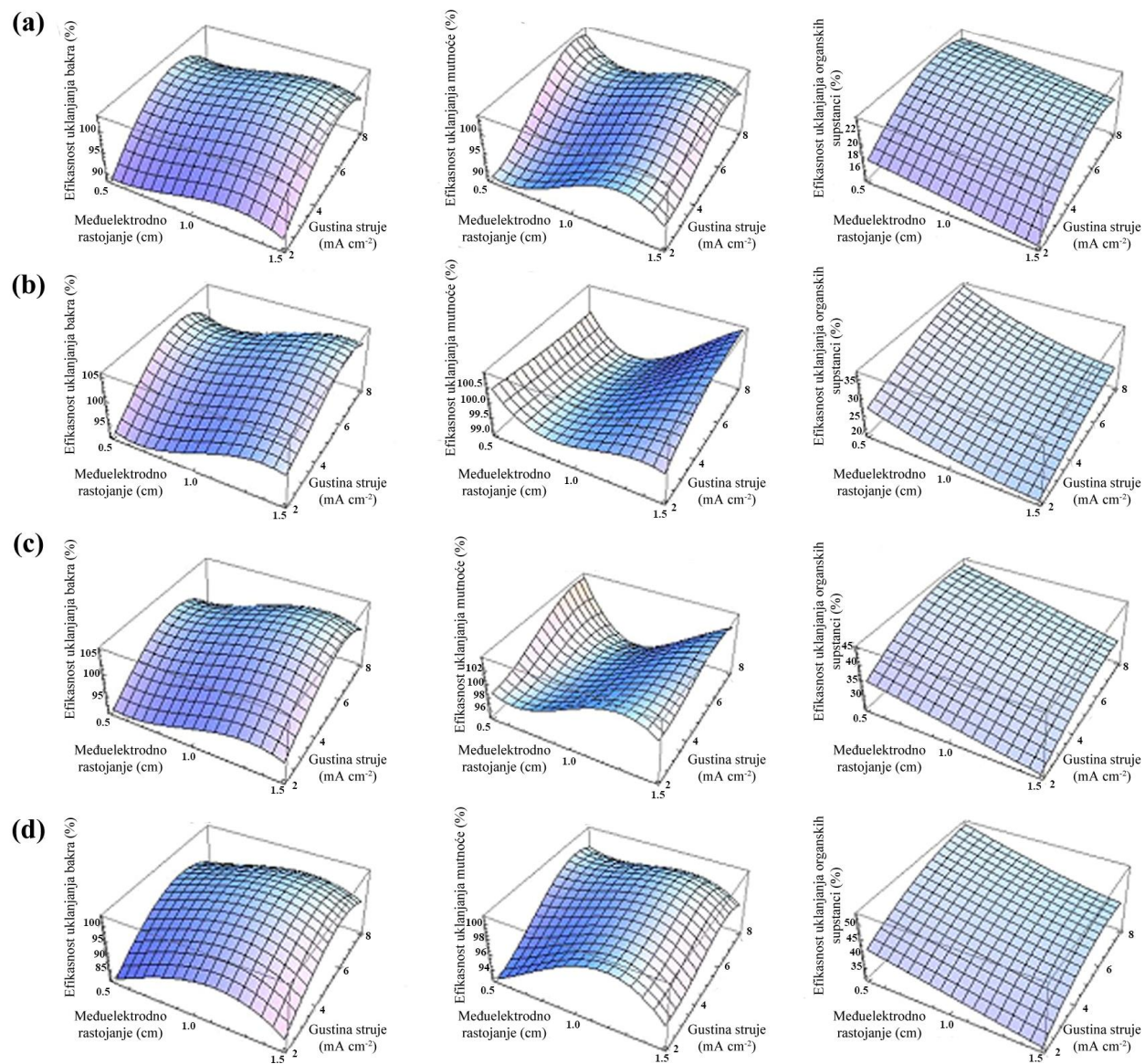
Pogodnost odabranog kubnog modela da obezbedi adekvatnu aproksimaciju realnog sistema je potvrđena i dijagnostičkim graficima zavisnosti stvarnih (tj. eksperimentalnih) vrednosti u odnosu na predviđene vrednosti, koje su u dobroj korelaciji (slika 18). P vrednosti $\leq 0,05$ ukazuju da polinomne jednačine trećeg stepena odlično fituju eksperimentalne rezultate. Takođe visoke vrednosti R^2 u intervalu od 0,950 do 0,991 za uklanjanje bakra, mutnoće i organskih supstanci ukazuju na visoku korelaciju između stvarnih i predviđenih vrednosti. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Bhatti i dr., 2009; Thirugnanasambandham i dr., 2013).

Trodimenzionalni (3D) grafici metode odziva površine obezbeđuju dobar način vizualizacije interakcije između ispitivanih EKF promenljivih (međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje), što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Bezerra i dr., 2008; Ivanović i dr., 2014). U cilju proučavanja interaktivnih efekata EKF promenljivih na odgovore, tj. efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR nacrtani su 3D grafici za svaku kombinaciju elektroda (slika 19). 3D grafici pokazuju da efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR rastu sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻². Međutim, uticaj gustine struje je izraženiji kod EKF uklanjanja bakra i mutnoće iz OR u odnosu na organske supstance. Uticaj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR zavisi od vrste polutanta. Efikasnost uklanjanja bakra je rasla sa povećanjem međuelektrodnog rastojanja na 1,0 cm, dok dalje povećanje udaljenosti između elektroda uslovljava smanjenje efikasnosti uklanjanje bakra. U slučaju mutnoće, povećanje međuelektrodnog rastojanja uslovljava povećanje efikasnosti uklanjanja mutnoće, dok efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR opada sa porastom međuelektrodnog rastojanja. Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da su međuelektrodno rastojanje i gustina struje važni parametri koji utiču na efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR.

Cilj optimizacije EKF tretmana OR je utvrđivanje operativnih uslova pri kojima se istovremeno postižu maksimalne efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR. Na osnovu analize, optimalni operativni uslovi za istovremeno i što efikasnije uklanjanje bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR su: Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda sa međuelektrodnim rastojanjem od 1,0 cm, EKF operativnim vremenom od 5 minuta i gustini struje od 8 mA cm⁻², pri kojima se ostvaruje visoka efikasnost uklanjanja bakra od 91%, visoka efikasnost uklanjanja mutnoće od 93,9%, ali i niska efikasnost uklanjanja organskih supstanci od 21,5%.



Slika 18. Zavisnost stvarnih u odnosu na predviđene vrednost za efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+) i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda



Slika 19. 3D grafici uticaja međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za 60 minuta za (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+) i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda

6.1.1.6. Kinetička studija EKF tretmana otpadnog razvijača

Kinetička studija EKF tretmana efluenta ofset štampe sprovedena je:

- na složenom matriksu kao što su realni efluenti ofset štampe (OR i OSV),
- da bi se proučavala i definisala brzina uklanjanja više parametara (metala, organskih supstanci i mutnoće) istovremeno,
- da bi se proučila korelacija između operativnih promenljivih (kombinacije elektroda, međuelektrodnog rastojanja i gustine struje) EKF procesa i konstante brzine reakcije uklanjanja parametara,
- da bi se utvrdio redosled uklanjanja polutanata iz EKF tretiranog ofset efluenta.

Literaturni podaci pokazuju da su kinetičke studije EKF tretmana različitih tipova otpadnih voda (kanalizacione, otpadne vode posle pranja kontejnera za transport tečnog otpada, otpadne vode bojenja pamuka, otpadne vode sa antibioticima, otpadne vode procesa galvanizacija, otpadne vode prerade metala) sprovedene u cilju proučavanja brzine uklanjanja neorganskih i organskih polutanata kao i uticaja operativnih promenljivih EKF tretmana na konstantu brzine reakcije (Chopra i Sharma, 2013; Kara, 2012; Arslan-Alaton i dr., 2008; Ait Ouaisa i dr., 2014; Yazdanbakhsh i dr., 2015; Al-Shannag i dr., 2015; Kabdašli i dr., 2009a,b). Da li je kinetika EKF reakcije uklanjanja neorganskih ili organskih supstanci iz industrijskih otpadnih voda pseudo-prvog ili pseudo-drugog reda, procenjuje se na osnovu smanjenja koncentracija neorganskih ili organskih supstanci u vremenskom intervalu i crtanja grafika zavisnosti $\ln(C/C_0) = f(t)$ i $1/C_t = f(t)$, respektivno.

Chopra i Sharma (2013) pratili su uticaj materijala elektrode i međuelektrodnog rastojanja na uklanjanje mutnoće, HPK i BPK iz kanalizacione vode primenom EKF tretmana uz tvrdnju da kinetička studija uticaja međuelektrodnog rastojanja nije do tada uzeta u razmatranje. Prema istraživanju Chopra i Sharma (2013) postoji odlična korelacija između međuelektrodnog rastojanja i konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda; smanjenjem rastojanja između elektroda raste konstanta brzine prvog reda. Kinetička studija je pogodna za procenu uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja polutanata iz efluenta primenom EKF tretmana. Kara (2012) je proučavao kinetiku EKF uklanjanja HPK iz tretirane otpadne vode posle pranja kontejnera za transport tečnog otpada. Zaključio je da kombinacija gvozdениh elektroda ima veće konstante pseudo-prvog i pseudo-drugog reda u odnosu na aluminijumsku kombinaciju elektroda i da se kinetičkom studijom potvrđuje efikasnost uklanjanja HPK sa kombinacijom gvozdениh elektroda. Uticaj efekta gustine struje na kinetiku EKF uklanjanja boje i HPK iz otpadnih voda bojenja pamuka sa aluminijumskim elektrodama proučavali su i Arslan-Alaton i saradnici (2008) i dokazali da postoji odlična korelacija između gustine struje i k_1 konstante EKF reakcije uklanjanja boje i HPK iz otpadnih voda bojenja pamuka sa aluminijumskim elektrodama. Sa porastom gustine struje od 22 do 87 mA cm⁻² i k_1 konstante za boju rastu u intervalu od 0,0269 do 0,1963 min⁻¹, dok za HPK rastu u intervalu od 0,0120 do 0,0988 min⁻¹. Ait Ouaisa i saradnici (2014) proučavali su kinetiku redukcije koncentracije tetraciklina primenom EKF procesa sa aluminijumskim elektrodama. Rezultati pokazuju da kinetički model pseudo-drugog reda odlično objašnjava proces adsorpcije tetraciklina na kagulantima aluminijum-hidroksida. Takođe i operativni parametri imaju značajan uticaj na konstantu pseudo-drugog reda, k_2 raste sa porastom gustine struje i opada sa porastom pH i inicijalne koncentracije tetraciklina. Porast k_2 sa porastom gustine struje može se objasniti činjenicom da za datu količinu polutanta, količina Al(OH)₃ koagulanta se povećava sa povećanjem gustine struje. Yazdanbakhsh i saradnici (2015) sprovedli su kinetičku studiju uklanjanja HPK antibiotika azitromicina (C₃₈H₆₉NO₁₃) iz

sintetičke otpadne vode primenom EKF tretmana sa gvozdanim elektrodama. Brzina uklanjanja HPK elektrohemijom procesom može se predstaviti linearnom jednačinom pseudo-drugog reda.

Prema Vasudevanu i saradnicima (2012) uklanjanje bakra iz EKF tretirane vode sa gvozdanim elektrodama prati kinetiku pseudo-drugog reda. Konstanta brzine pseudo-drugog reda opada u intervalu od 0,4125 do 0,0765 L mg⁻¹ min⁻¹ sa porastom koncentracije bakra u intervalu od 2 do 10 mg L⁻¹. Dobijeni rezultati ukazuju da postoji uticaj inicijalne koncentracije bakra, kao operativne promenljive EKF procesa, i konstante brzine pseudo-drugog reda. Vasudevan i saradnici (2009) su proučavali kinetiku EKF uklanjanja gvožđa iz pijaće vode sa gvozdanim elektrodama. Dobijeni rezultati pokazali su da je kinetika EKF uklanjanja gvožđa iz pijaće vode drugog reda. Za kinetički model drugog reda i k_2 konstantu koeficijenti korelacije su iznad 0,99 u odnosu na koeficijente korelacije ($> 0,96$) za k_1 konstantu kinetičkog modela prvog reda. Takođe, su Vasudevan i saradnici (2010b) i Balasubramanian i saradnici (2009) dokazali da je kinetika EKF uklanjanja arsena iz pijaće vode i model rastvora drugog reda. k_2 se povećava sa povećanjem gustine struje, jer se sa povećanjem gustine struje povećava brzina reakcije formiranja koagulanata, a sa njom i konstanta brzine. Takođe su zaključili da se konstanta brzine smanjuje sa povećanjem početne koncentracije arsena, zbog smanjenja odnosa između hidrokso katjonskih kompleksa i početne koncentracije arsena, što evidentno smanjuje brzinu uklanjanja arsena, a time konstantu brzine uklanjanja (Balasubramanian i dr., 2009).

Brzina uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OR može se opisati reakcijom pseudo-prvog reda. Kinetički koeficijenti pseudo-prvog reda za uklanjanje mutnoće sa ispitivanim kombinacijama elektroda opadaju u nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_1 za Al(-)/Al(+) $> k_1$ za Al(-)/Fe(+) $> k_1$ za Fe(-)/Fe(+) $> k_1$ za Fe(-)/Al(+). Kinetički koeficijenti pseudo-prvog reda za uklanjanje mutnoće prate trend opadanja efikasnosti uklanjanja mutnoće prema međuelektroodnom rastojanju i gustini struje: 1,0 $>$ 1,5 $>$ 0,5 cm i 8 $>$ 4 $>$ 2 mA cm⁻², respektivno (tabela 64, Prilog V). Dakle za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda, međuelektroodno rastojanje od 1,0 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_1 za uklanjanje mutnoće iz EKF tretiranog OR su u intervalu od 0,084 do 0,342 min⁻¹. Pouzdanost kinetičke studije uticaja kombinacije elektroda, međuelektroodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OR potvrđena je vrednostima R^2 u intervalima: od 0,926 do 0,995 za Al(-)/Al(+), od 0,855 do 0,990 za Al(-)/Fe(+), od 0,857 do 0,959 za Fe(-)/Fe(+) i od 0,920 do 0,981 za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda.

Brzina uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR može se opisati reakcijom pseudo-drugog reda. Dobijeni rezultati kinetičke studije ukazuju da koeficijenti pseudo-drugog reda za uklanjanje bakra sa ispitivanim kombinacijama elektroda opadaju u nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_2 za Al(-)/Al(+) $>$ za Al(-)/Fe(+) $>$ k_2 za Fe(-)/Fe(+) $>$ k_2 za Fe(-)/Al(+). Takođe se uočava da kinetički koeficijenti pseudo-drugog reda za uklanjanje bakra prate trend opadanja efikasnosti uklanjanja bakra prema međuelektroodnom rastojanju i gustini struje: 1,0 $>$ 1,5 $>$ 0,5 cm i 8 $>$ 4 $>$ 2 mA cm⁻², respektivno (tabela 65, Prilog V). Dakle za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, međuelektroodno rastojanje od 1,0 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_2 za uklanjanje bakra iz EKF tretiranog OR su u intervalu od 0,051 do 2,051 L mg⁻¹ min⁻¹. Pouzdanost kinetičke studije uticaja kombinacije elektroda, međuelektroodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OR potvrđena je visokim vrednostima

koeficijenata korelacije ($R^2 > 0,931$) osim četiri R^2 (0,754, 0,865, 0,869 i 0,873) što iznosi 11% odstupanja.

Brzina uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR može se opisati reakcijom pseudo-drugog reda. Kinetički koeficijenti pseudo-drugog reda za uklanjanje organskih supstanci sa ispitivanim kombinacijama elektroda opadaju u nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_2 za Fe(-)/Al(+) > k_2 za Al(-)/Fe(+) > k_2 za Al(-)/Al(+) > k_2 za Fe(-)/Fe(+). Kinetički koeficijenti pseudo-drugog reda za uklanjanje organskih supstanci prate trend opadanja efikasnosti uklanjanja organskih supstanci prema međuelektrodnom rastojanju i gustini struje: 0,5 > 1,0 > 1,5 cm i 8 > 4 > 2 mA cm⁻², respektivno (tabela 66, Prilog V). Dakle za najefikasniju Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, međuelektroдно rastojanje od 0,5 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_2 za uklanjanje organskih supstanci iz EKF tretiranog OR su u intervalu od 1,13 10⁻⁴ do 1,42 10⁻⁴ L mg⁻¹ min⁻¹. Pouzdanost kinetičke studije uticaja kombinacije elektroda, međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR potvrđena je vrednostima R^2 : > 0,931 za Fe(-)/Al(+), > 0,949 za Al(-)/Fe(+), > 0,912 za Al(-)/Al(+) i > 0,834 za Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda.

Dobijeni rezultati kinetičke studije uticaja materijala elektrode, međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja mutnoće, bakra i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR pokazali su da:

- Trend opadanja konstante brzine hemijske reakcije za mutnoću, bakar i organske supstance prati trend opadanja efikasnosti materijala elektrode, međuelektrodnog rastojanja i gustine struje za dati parametar EKF tretmana. Dakle za najveću efikasnost uklanjanja odgovarajućeg parametra pri najboljim operativnim uslovima dobijena je i najveća vrednost konstante brzine EKF reakcije.
- Red EKF reakcije i vrednosti konstanti brzine hemijske reakcije ukazali su na redosled uklanjanja parametara iz EKF tretiranog OR. Kinetika uklanjanja mutnoće je pseudo-prvog reda, dok su kinetike uklanjanja bakra i organskih supstanci pseudo-drugog reda, tako da se mutnoća pre uklanja u odnosu na bakar i organske supstance. Kada je red reakcije isti, redosled uklanjanja određen je prema vrednostima konstanti brzine hemijske reakcije. Kako su vrednosti k_2 bakra veće od vrednosti k_2 organskih supstanci, redosled uklanjanja parametara iz EKF tretiranog OR je: mutnoća > bakar > organske supstance.
- Komparacijom rezultata kinetičke studije uklanjanja mutnoće, bakra i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR sa sličnim literaturnim podacima zaključuje se da priroda polutanata u efluentu i složenost efluenta utiče na red reakcije.

6.1.2. Adsorpcioni tretman otpadnog razvijaača

6.1.2.1. Karakterizacija EKF tretiranog otpadnog razvijaača na sadržaj organskih supstanci

Posle EKF predtretman sa najmanje efikasnom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda, pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm i vremenu elektrolize od 60 minuta izvršena je karakterizacija EKF tretiranog OR na sadržaj organskih supstanci. Vrednosti TOC, HPK i BPK₅ EKF tretiranog OR iznosile su: 1740, 11300 i 5350 mg L⁻¹, respektivno. Na osnovu izmerenog visokog organskog opterećenja, zaključuje se da kvalitet EKF tretiranog OR ne zadovoljava uslove ispuštanja u javni kanalizacioni sistem.

Na osnovu GC/MS kvalitativnog profila u uzorku EKF tretiranog OR su detektovane sledeće klase jedinjenja: dva n-alkana srednje dužine (C10-C20), policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), alkoholi, etri, aldehidi, ketoni, fenoli, supstituisani benzeni i derivati benzena, organske kiseline, estri i soli organskih kiselina, organoazotna jedinjenja, heterociklično organsko jedinjenje sa kiseonikom, amini i terpen kamfor (Tabela 72, Prilog VII).

Rastvarači se u grafičkoj industriji koriste za razvijanje ofset ploča, kao komponente grafičkih boja, za čišćenje valjaka i cilindara i kao aditivi sredstva za vlaženje (Eldred, 2001a). Polarni rastvarači, kao što su alkoholi, etri, ketoni i estri, su korisni za rastvaranje polarne smole, kao što su šelak, estar celuloze, fenolna i alkidna smola. Napolarni ugljovodonici su pogodni za rastvaranje jedinjenja kao što su ulja za sušenje, kolofonijum, modifikovane fenolne i maleinske smole (Eldred, 2001b). Glikol etri su odlični rastvarači za sintetičke smole („podmlađuju“ gumene valjke) i grafičke boje jer se rastvaraju i u vodi i u uljima (Eldred, 2001b). Detektovani naftalen iz grupe PAH ulazi u sastav fotoosetljivog kopirnog sloja ofset ploče (Eldred, 2001a). Anilin je komponenta anilinskih boja i pigmenata (Eldred, 2001a). Difenilamin je derivat anilina i koristi se u proizvodnji gume od kojih su izgrađeni valjci grafičkih mašina. Terpen kamfor se upotrebljava kao antimikrodno sredstvo i sredstvo koje štiti alat (mašinu za razvijanje i četke) od rđe. Moderne aplikacije uključuju upotrebu kamfora i kao plastifikatora (Kumar i Ando, 2007).

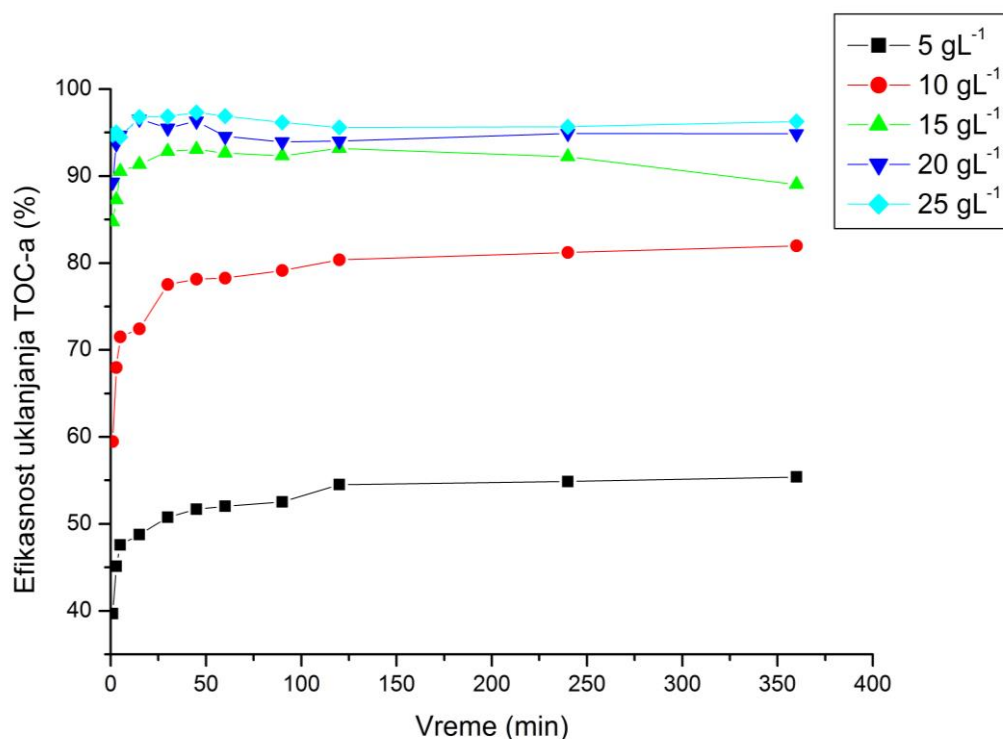
U cilju efikasnog uklanjanja organskih supstanci iz OR, kombinacija EKF procesa sa drugim tehnikama prečišćavanja, kao što je adsorpcija, može da omogući efikasnije uklanjanje polutanata iz efluenata (Ait Ouaisa i dr., 2013; Bellebia i dr., 2012; Linares-Hernández i dr., 2007; Barrera-Díaz i dr., 2014).

6.1.2.2. Adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog razvijaača

Kinetika adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog razvijaača na aktivnom uglju

Uticaj doze aktivnog uglja Norit w35 na proces adsorpcije ukupnih organskih supstanci (izraženih u količini TOC-a) iz EKF tretiranog OR prikazan je na slici 20. Uočava se da efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR raste kako se povećava doza aktivnog uglja od 5 do 25 g L⁻¹. Dva faktora doprinose uticaju mase aktivnog uglja na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR (Ruiz i dr., 2015; Ofomaja, 2010; Nadeem i dr., 2008; Čiçek i dr., 2007; Zou i dr., 2006):

- sa povećanjem mase adsorbenta, aktivni centri na površini aktivnog uglja ostaju nezasićeni tokom procesa adsorpcije, što dovodi do smanjenja kapaciteta adsorpcije;
- pojava agregacija ili aglomeracija čestica aktivnog uglja smanjuje područje slobodne površine i povećava rastojanje za difuziju organskih molekula.



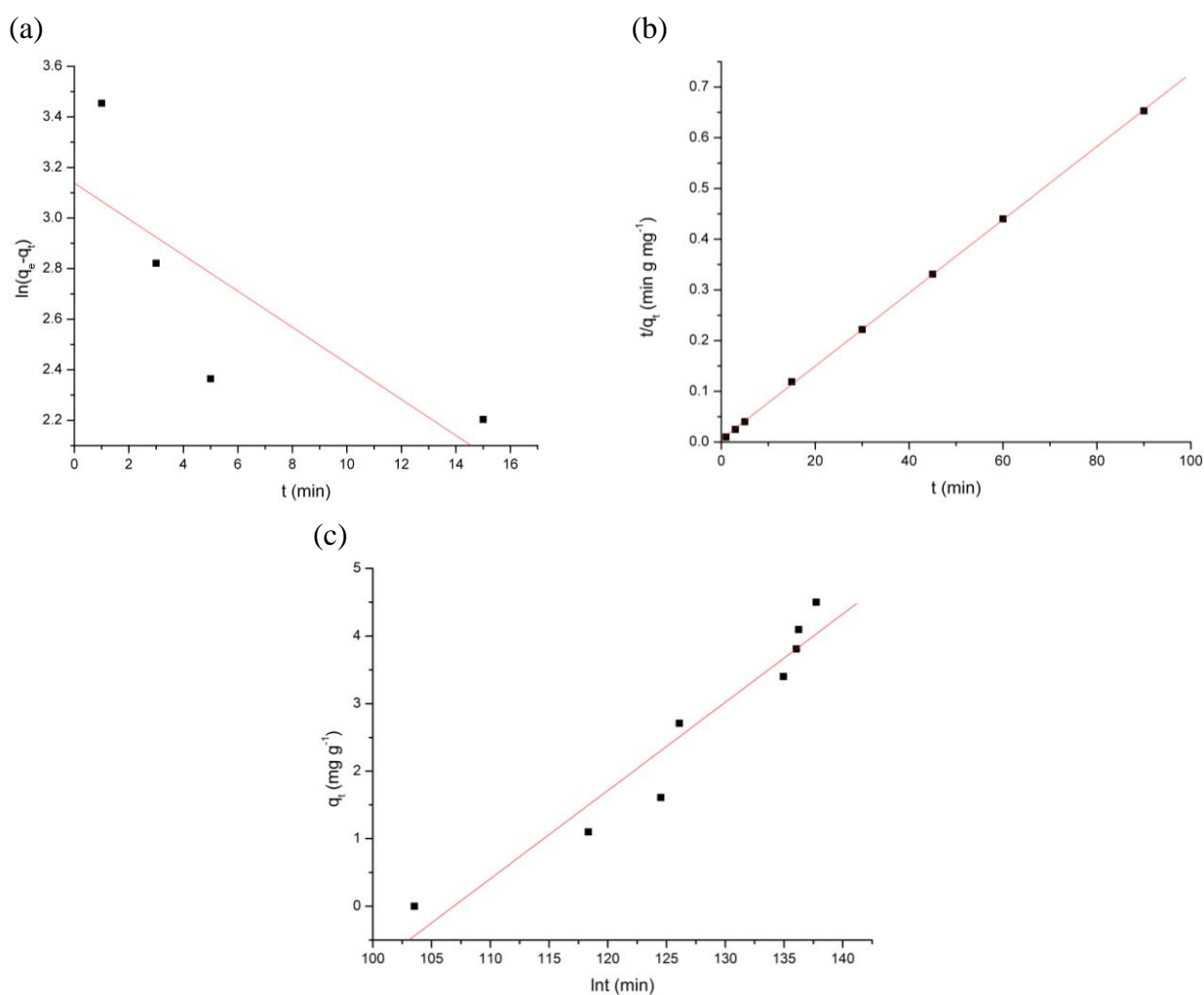
Slika 20. Uticaj doze (g L^{-1}) aktivnog uglja Norit w35 i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR

Adsorpcioni procesi pri različitim dozama aktivnog uglja Norit w35 od 5, 10, 15, 20 i 25 g L^{-1} pokazuju već u prvom minutu adsorpcije dobre efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR od oko 40, 60, 85, 89 i 95%, respektivno (slika 20). Posle 30 minuta kontakta adsorbata i adsorbenta efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR za 5, 10, 15, 20 i 25 g L^{-1} aktivnog uglja su oko 51, 78, 93, 96 i 97%, respektivno. Na osnovu dobijenih rezultata jasno se uočava da je adsorpciona ravnoteža uspostavljena nakon 30 minuta, što se i očekuje na osnovu velikog broja slobodnih aktivnih centara na površini aktivnog uglja koji su na raspolaganju za adsorpciju molekula adsorbata u početnoj fazi adsorpcije. Nakon izvesnog vremena, preostali slobodni aktivni centri se teško zauzimaju zbog odbojnih sila između adsorbovanih molekula i molekula u rastvoru (Thinakaran i dr., 2008). Slično, prema literaturnim podacima, vreme kontakta od oko 25 minuta potrebno je za postizanje ravnotežnog stanja adsorpcije boja na ugljeničnim adsorbenatima (Jain i dr., 2003; Dögan i dr., 2009). Nakon 360 minuta, efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR za 5, 10, 15, 20 i 25 g L^{-1} aktivnog uglja Norit w35 iznose oko: 55, 82, 90, 95 i 96%, respektivno. Na osnovu rezultata uticaja doze aktivnog uglja Norit w35 i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR za ispitivanje kinetike adsorpcije organskih supstanci odabrane su optimalne vrednosti od 10 g L^{-1} i 30 minuta, respektivno.

Tabela 17. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35

t (min)	C_t (mg L ⁻¹)	Efikasnost uklanjanja (%)	q_t (mg g ⁻¹)	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t (min g mg ⁻¹)	$\log(1-(q_e - q_t)^2)$	$\ln t$ (min)
1	705,40	59,48	103,53	3,454	0,010	-0,384	0,000
3	557,15	67,99	118,35	2,821	0,025	-0,632	1,099
5	495,55	71,53	124,51	2,364	0,040	-0,820	1,609
15	479,72	72,44	126,10	2,203	0,119	-0,888	2,708
30	391,15	77,53	134,95	- *	0,222	-2,535	3,401
45	380,19	78,16	136,05	- *	0,331	-	3,807
60	378,28	78,27	136,24	- *	0,440	-	4,094
90	363,31	79,13	137,74	- *	0,653	-	4,500

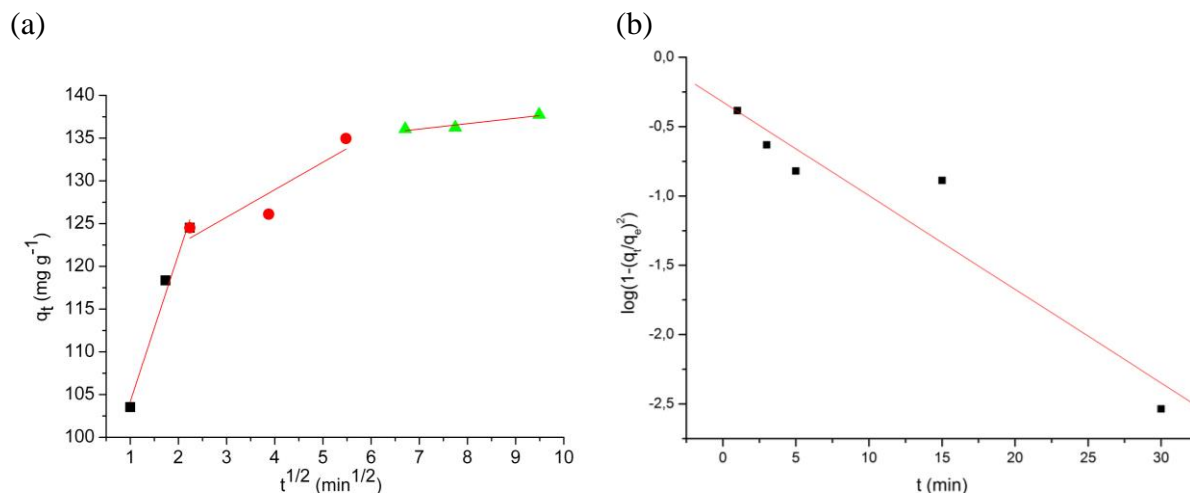
* - Negativna vrednost



Slika 21. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model

Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35 za dozu od 10 g L⁻¹ i za adsorpciono vreme od 90 minuta prikazani su u tabeli 17. Dakle, na osnovu eksperimentalno određenih rezidualnih koncentracija TOC-a

izračunate su sledeće veličine i odnosi: q_t (mg g^{-1}), $\ln(q_e - q_t)$, t/q_t (min g mg^{-1}), $\log(1-(q_e - q_t)^2)$ i $\ln t$ (min). Izračunate veličine su iskorišćene za konstruisanje neophodnih grafika kinetičkih modela. Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35 sa primenjenim reakcionim i difuzionim kinetičkim modelima adsorpcije prikazani su na slikama 21 i 22, respektivno.



Slika 22. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Tabela 18. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Pseudo-prvog reda	k_1 (min^{-1})	0,07
	q_e (mg g^{-1})	23,06
	R^2	0,625
Pseudo-drugog reda	k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	1,38
	q_e (mg g^{-1})	138,50
	R^2	1,000
Elovich-ev model	α ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	2,91
	β ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0,13
	R^2	0,931
Weber-Morris-ov model	k_{i1} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	17,21
	C_1 (mg g^{-1})	86,96
	R_1^2	0,984
	k_{i2} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	3,21
	C_2 (mg g^{-1})	116,11
	R_2^2	0,857
	k_{i3} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,63
C_3 (mg g^{-1})	131,61	
R_3^2	0,926	
Dumwald-Wagner-ov model	K (min^{-1})	0,16
	R^2	0,906

Karakteristični kinetički parametri, izračunati iz nagiba i odsečka dobijenih pravih primenjenih kinetičkih modela adsorpcije, koeficijenti korelacije, kao i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti (izračunati po pseudo-prvom i pseudo-drugom modelu) za uklanjanje TOC-a (1740 mg L^{-1}) iz EKF tretiranog OR prikazani su u tabeli 18.

Vrednost ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta, q_e (mg g^{-1}) izračunata iz modela pseudo-prvog reda je 3,86 puta manja u poređenju sa eksperimentalno dobijenom q_e vrednosti ($135,15 \text{ mg g}^{-1}$) za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35. Takođe, pored neslaganja adsorpcionih kapaciteta i vrednost R^2 za kinetički model pseudo-prvog reda nije visoka (tabela 18), što pokazuje da adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju ne može biti opisana pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda, jer jednačina pseudo-prvog reda ne pokriva ceo period kontakta adsorbent/adsorbat.

Kod kinetičkog modela pseudo-drugog reda teorijska ($138,50 \text{ mg g}^{-1}$) i eksperimentalna vrednost ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta dobro se slažu, čime se potvrđuje validnost i opravdanost kinetičkog modela pseudo-drugog reda za opisivanje mehanizma adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35. Dakle, vrednost koeficijenta korelacije pravolinijske zavisnosti t/qt od t , i bliskost teorijske i eksperimentalne q_e vrednosti izračunate iz modela pseudo-drugog reda ukazuju na činjenicu da hemijska veza ima značajan udeo u mehanizmu vezivanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35. Slični rezultati za kinetički model pseudo-drugog reda sa $R^2 > 0,99$ zabeleženi su za adsorpciju organskih molekula na različitim vrstama aktivnog uglja: adsorpcija smeše anilina i ϵ -kaprolaktama na granularnom aktivnom uglju (Tang i dr., 2012), adsorpcija organskih supstanci iz farmaceutskih proizvoda na aktivnom uglju (Delgado i dr., 2012; Cabrita i dr., 2010; Mestre i dr., 2007, 2009, 2010, 2011).

Elovich-ev kinetički model opisuje mehanizam hemijske adsorpcije, kada je površina adsorbenta heterogena i kada adsorpcija opada sa vremenom kontakta adsorbent/adsorbat. U odnosu na kinetički model pseudo-drugog reda eksperimentalni podaci se nešto lošije poklapaju sa Elovich-evim kinetičkim modelom, ali koeficijent korelacije od 0,931 ukazuje da i važnost Elovich-evog modela nije zanemarljiva.

Kod Weber-Morris-ovog kinetičkog modela ukoliko je kriva zavisnosti q_t u funkciji $t^{1/2}$ linearna i prolazi kroz koordinatni početak, intra-čestična difuzija je jedini faktor koji ograničava brzinu adsorpcije za ispitivani adsorpcioni sistem (Valderrama i dr., 2010; Wang i dr., 2008; Tang i dr., 2012). Međutim, dobijeni rezultati pokazuju da je zavisnost multi-linearna i ne prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje da pored površinske hemijske adsorpcije i intra-čestične difuzije i kontrolisana film difuzija imaju uticaj na brzinu i mehanizam adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35 (Hameed, 2008). Multi-linearnost pokazuje da se adsorpcija u ispitivanom sistemu odvija kroz tri različite faze. U prvoj fazi (od 1 do 5 minuta) dolazi do difuzije adsorbata kroz rastvor na spoljašnju površinu adsorbenta (trenutna faza adsorpcije). U drugoj fazi (od 5 do 30 minuta) dolazi do intra-čestične difuzije (postepena faza adsorpcije). U trećoj konačnoj ravnotežnoj fazi (posle 45 minuta) intra-čestična difuzija počinje da usporava zbog izuzetno niske koncentracije adsorbata (Wang i dr., 2008, Alkan i dr., 2007; Hameed i Khaiary, 2008). Fitovanje eksperimentalnih podataka pomoću tri prave omogućilo je izračunavanje vrednosti: k_{i1} , C_1 i R_1^2 (za prvu pravu), k_{i2} , C_2 i R_2^2 (za drugu pravu) i k_{i3} , C_3 i R_3^2 (za treću pravu). Vidi se da konstante brzine intra-čestične difuzije opadaju ($k_{i1} > k_{i2} > k_{i3}$) (tabela 18) sa porastom

vremena kontakta (Tang i dr., 2012; Cheng i dr., 2008). Sa druge strane, vrednost odsečka raste ($C_3 > C_2 > C_1$) sa porastom vremena kontakta. Dobijeni rezultati primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela pokazuju da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR i ako nije korak koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije.

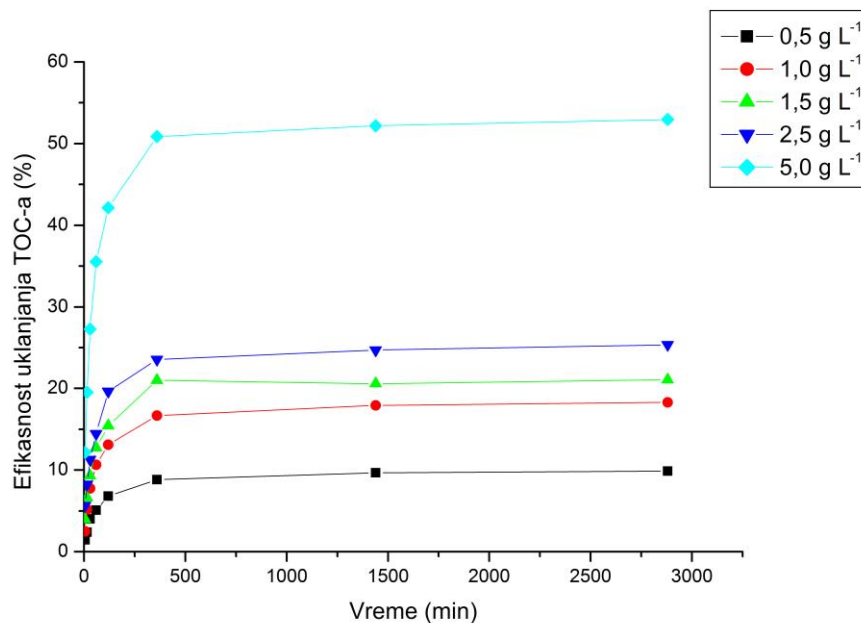
Linearna prava Dumwald-Wagner-ov modela ne prolazi kroz nulu koordinatnog sistema, tako da je intra-čestična difuzija korak koji ograničava brzinu adsorpcije, a ne film difuzija (Hai i dr., 2012). Rezultat Dumwald-Wagner-ovog modela je u saglasnosti sa zaključkom Veber-Morris modela da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35.

Valderrama i saradnici (2010) proučavali su kinetiku adsorpcije fenola i anilina na aktivnom uglju u jednodimenzionom i dvodimenzionom adsorpcionom sistemu primenom kinetičkih modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovich-eve jednačine. Vrednosti konstanti brzina navedenih kinetičkih modela su veće u dvodimenzionom adsorpcionom sistemu u odnosu na jednodimenzionu. Takođe, pojava kompeticije između oba adsorbata iz dvodimenzionog rastvora za adsorpciju na površini aktivnog uglja uslovljava veći kapacitet adsorpcije u dvodimenzionom adsorpcionom sistemu u odnosu na individualni kapacitet adsorpcije u jednodimenzionom sistemu (Valderrama i dr., 2010). Dakle, multikomponentnost adsorpcionog sistema, kao u slučaju OR, ne mora da bude ograničavajući faktor koji uslovljava nisku efikasnost adsorpcije organskih supstanci na aktivnom uglju.

Kinetika adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog razvijaača na OMWCNT

Zavisnost efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR u vremenu adsorpcije od 5 do 2880 minuta (48 sati) za različite doze OMWCNT prikazana je na slici 23. Sa povećavanjem doze OMWCNT u intervalu od 0,5 do 5,0 g L⁻¹, efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR se povećava u intervalu od 9 do 51% za ravnotežno vreme adsorpcije od 360 minuta. Prema sličnim literaturnim podacima vreme kontakta od oko 360 minuta potrebno je za postizanje ravnotežnog stanja adsorpcije nitroaromatičnih jedinjenja, jonizovanih aromatičnih jedinjenja i boja na MWCNT (Shen i dr., 2009; Sheng i dr., 2010; Wu, 2007). Povećanje efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR sa povećanjem doze OMWCNT pripisuje se povećanju adsorbujuće površine, čime se povećava i dostupnost aktivnih centara na površini adsorbenta (Kuo i dr., 2008). U odnosu na ravnotežno vreme adsorpcije, za ukupno vreme kontakta efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR se povećala do 10%.

Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT doze 5 g L⁻¹ i za adsorpciono vreme od 2880 minuta prikazani su u tabeli 19, a grafički reakcioni i difuzioni kinetički modeli adsorpcije na slikama 24 i 25, respektivno.

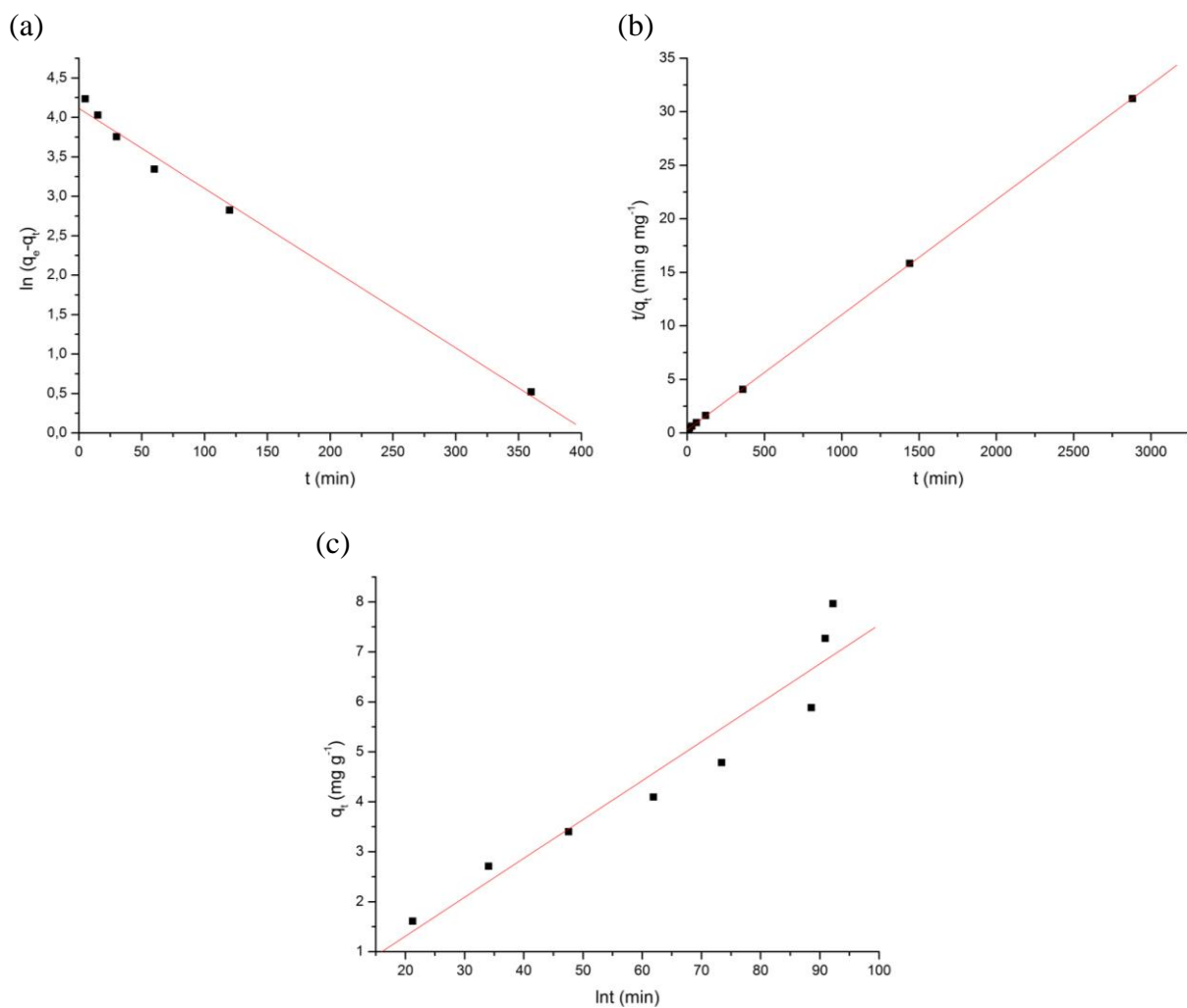


Slika 23. Uticaj doze (g L^{-1}) OMWCNT i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR

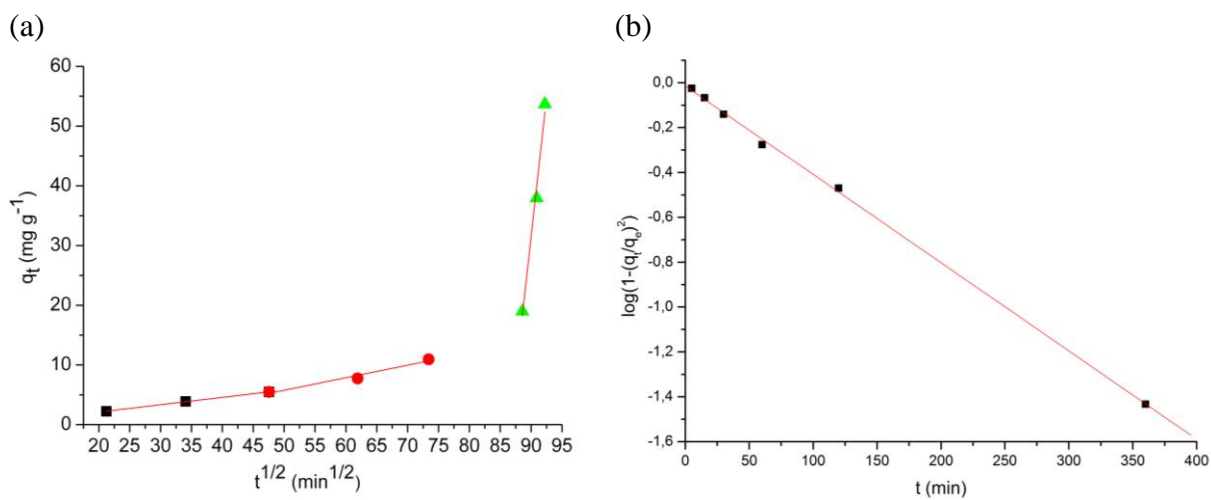
Tabela 19. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT

t (min)	C_t (mg L^{-1})	Efikasnost uklanjanja (%)	q_t (mg g^{-1})	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t (min g mg^{-1})	$\log(1-(q_e - q_t)^2)$	$\ln t$ (min)
5	1528,33	12,20	21,23	69,02	0,235	-0,011	1,609
15	1400,00	19,57	34,07	56,18	0,440	-0,029	2,708
30	1265,00	27,33	47,57	42,68	0,631	-0,057	3,401
60	1121,67	35,56	61,90	28,35	0,969	-0,102	4,094
120	1006,67	42,17	73,40	16,85	1,635	-0,152	4,787
360	855,00	50,88	88,57	1,68	4,065	-0,244	5,886
1440	831,67	52,22	90,90	-*	15,841	-0,262	7,272
2880	818,33	52,99	92,23	-*	31,225	-0,272	7,966

* - Negativna vrednost



Slika 24. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model



Slika 25. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Karakteristični kinetički parametri, izračunati iz nagiba i odsečka dobijenih pravih primenjenih kinetičkih modela adsorpcije, koeficijenti korelacije, kao i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti (izračunati po pseudo-prvom i pseudo-drugom modelu) za uklanjanje TOC-a (1740 mg L^{-1}) iz EKF tretiranog OR na OMWCNT prikazani su u tabeli 20.

Tabela 20. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Pseudo-prvog reda	$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,01
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	61,13
	R^2	0,992
Pseudo-drugog reda	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,04
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	92,94
	R^2	1,000
Elovich-ev model	$\alpha (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,53
	$\beta (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,08
	R^2	0,922
Weber-Morris-ov model	$k_{i1} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	0,12
	$C_1 (\text{mg g}^{-1})$	0,36
	R^2	1,000
	$k_{i2} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	0,21
	$C_2 (\text{mg g}^{-1})$	4,73
	R^2	0,974
	$k_{i3} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	9,33
$C_3 (\text{mg g}^{-1})$	80,88	
Dumwald-Wagner-ov model	$K (\text{min}^{-1})$	0,01
	R^2	0,999

Linearne zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ u funkciji t (slika 24a) daje visoko zadovoljavajuću vrednost R^2 za kinetički model pseudo-prvog reda. Međutim, vrednost teorijskog ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta izračunata iz modela pseudo-prvog reda je 1,48 puta manja u poređenju sa eksperimentalno dobijenom q_e vrednosti ($90,25 \text{ mg g}^{-1}$) (tabela 20). Dakle, mehanizam adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju ne može se opisati pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda.

Validnost i opravdanost kinetičkog modela pseudo-drugog reda za definisanje mehanizma adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT potvrđuju: (i) bliskost teorijske i eksperimentalne vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta i (ii) idealna vrednost koeficijenta korelacije pravolinijske zavisnosti t/q_t od t (tabela 20). Dobijeni rezultati ukazuju na činjenicu da hemijska veza ima značajan udeo u mehanizmu vezivanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT. Kinetički rezultati objavljeni za druge adsorpcione sisteme organskih supstanci kao što su nitroaromatična jedinjenja (1,3-dinitrobenzen, m-nitrotoluen i p-nitrofenol), hidroksi i amino supstituisana aromatična jedinjenja (1-naftilamin, 1-naftol i fenol), antibiotika tetraciklina, bifenola F i boje i MWCNT

kao adsorbentima pokazuju da kinetički model pseudo-drugog reda predstavlja eksperimentalne podatke adekvatno u mnogim slučajevima sa visokim koeficijentima determinacije ($> 0,999$) u odnosu na model pseudo-prvog reda (Shen i dr., 2009; Sheng i dr., 2010; Zhang L. i dr., 2011, 2013; Wu, 2007; Kuo i dr., 2008; Yao i dr., 2010).

U odnosu na kinetičke modele pseudo-drugog i pseudo-prvog reda eksperimentalni podaci se nešto lošije poklapaju sa Elovich-evim kinetičkim modelom, ali koeficijenti korelacije od 0,9221 ukazuje na važnost hemijske adsorpcije u mehanizmu adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT. Dobijeni rezultati za Elovich-ev model su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Sheng i dr., 2010; Shen i dr., 2009).

Kod Weber-Morris-ovog kinetičkog modela ukoliko je kriva zavisnosti q_t u funkciji $t^{1/2}$ linearna i prolazi kroz koordinatni početak, u tom slučaju je intra-čestična difuzija jedini faktor koji ograničava brzinu adsorpcije na nanomaterijalima (Zhang L. i dr., 2011, 2013; Kuo i dr., 2008; Wu, 2007; Yao i dr., 2010). Međutim, dobijeni rezultati pokazuju da je zavisnost multi-linearna i ne prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje da pored površinske hemijske adsorpcije i intra-čestične difuzije i kontrolisana film difuzija ima uticaj na brzinu i mehanizam adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT (Zhang i dr., 2011). Multi-linearnost pokazuje da se adsorpcija u ispitivanom sistemu odvija kroz tri različite faze. Prema Zhang i saradnicima (2013) u prvoj fazi (do 30 minuta) dolazi do vezivanja organskih molekula za aktivne centre na površini OMWCNT, u drugoj fazi (od 30 do 120 minuta) dolazi do intračestične difuzije u makropore, mezopore i mikropore adsorbenta, dok u trećoj fazi (od 360 minuta) dolazi do uspostavljanja stanja ravnoteže. Fitovanjem eksperimentalnih podataka pomoću tri prave omogućilo je izračunavanje vrednosti: k_{i1} , C_1 i R_1^2 (za prvu pravu), k_{i2} , C_2 i R_2^2 (za drugu pravu) i k_{i3} , C_3 i R_3^2 (za treću pravu). Vidi se da konstante brzine intra-čestične difuzije i vrednosti odsečka rastu sa porastom vremena kontakta. Vrednost odsečka definiše debljinu graničnog sloja filma: što je veći odsečak to je deblji granični sloj i veći njegov efekat na proces adsorpcije (Yao i dr., 2010; Wu, 2007). Dobijeni rezultati primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela pokazuju da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR, ali nije korak koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije.

Visoka vrednost R^2 (0,9992) za Dumwald-Wagner-ov intra-čestični kinetički model i činjenica da linearna prava Dumwald-Wagner-ov modela ne prolazi kroz nulu koordinatnog sistema, ukazuju da je intra-čestična difuzija korak koji ograničava brzinu adsorpcije (Hai i dr., 2012). Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa zaključkom Veber-Morris modela da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT.

6.1.3. Kombinacija EKF i adsorpcionog tretmana otpadnog razvijaa

Da bi se što jednostavnije predstavili uspešnost i značaj ispitivanih tretmana (EKF, adsorpcionog i kombinovanog EKF i adsorpcionog) u prečišćavanju OR, praćena je promena tri parametra kvaliteta OR: TOC, HPK i BPK₅. EKF predtretman OR sproveden je sa najmanje efikasnom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda, pri gustini struje od 8 mA cm⁻², međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm i operativnom vremenu elektrolize od 60 minuta. Adsorpcioni (AD) tretman EKF tretiranog OR sproveden je sa 10 g L⁻¹ aktivnog uglja Norit w35 za ravnotežno vreme adsorpcije od 30 minuta. Vrednosti TOC, HPK i BPK₅ u OR pre i posle EKF i AD tretmana kao i efikasnosti primenjenih tretmana prikazani su u tabeli 21.

Tabela 21. Promene vrednosti TOC, HPK i BPK₅ parametara u OR pre i posle EKF i AD tretmana i efikasnosti primenjenih tretmana

Parametar	OR	EKF tretiran OR	AD tretiran OR	Efikasnost (%)		
				EKF tretman	AD tretman	EKF i AD
TOC (mg L ⁻¹)	60800	1740	391	97,1	77,53	99,36
HPK (mg L ⁻¹)	21100	11300	899	46,5	92,04	95,74
BPK ₅ (mg L ⁻¹)	9400	5350	372	43,1	93,05	96,04

Dobijeni rezultati pokazuju da EKF tretman smanjuje TOC, HPK i BPK₅ vrednosti u OR za 97,1, 46,5 i 43,1%, respektivno. Međutim, HPK i BPK₅ vrednosti u EKF tretiranom OR još uvek nisu u skladu sa standardima zaštite životne sredine. Za tehnološke otpadne vode, pre ispuštanja u javnu kanalizaciju, aktuelne uredbe („Sl. glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012; „Sl. glasnik RS”, br. 1/2016) propisuju granične vrednosti emisije HPK i BPK₅ od 1000 i 500 mg L⁻¹, respektivno. AD kao sekundarnim tretmanom EKF tretiranog OR postižu se efikasnosti uklanjanja HPK i BPK₅ oko 2,0 i 2,2 veće u odnosu na efikasnosti EKF tretmana. Zato je adsorpcija, kao dodatni tretman, neophodna za efikasnije prečišćavanje OR.

Kombinovanim EKF i AD tretmanom OR postižu se ukupne eliminacije TOC, HPK i BPK₅ > 95%, respektivno. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa malobrojnim literaturnim podacima o efikasnosti kombinovanog EKF i adsorpcionog tretmana (Barrera-Díaz i dr., 2014; Bellebia i dr., 2012; Chang i dr., 2010). Dakle, uzimajući u obzir sadržaj organskih supstanci, kvalitet tretiranog efluenta ofset štampe zadovoljava uslove ispuštanja u javni kanalizacioni sistem.

Uspešnost kombinacije EKF i AD tretmana OR potvrđenja je GC/MS kvalitativnim profilom EKF i AD tretiranog OR koji pokazuje prisustvo sa verovatnoćom > 75% samo alkohola 2-etil-1-heksanol i 1-dodekanola, kao i etra 2-fenoksi-etanola.

6.1.4. Solidifikacija/stabilizacija EKF mulja otpadnog razvijača

EKF mulj je sakupljan tokom EKF tretmana OR sa najmanje efikasnom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda, pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm i operativnom vremenu elektrolize od 60 minuta. Pseudo-ukupni sadržaj u EKF mulju OR pokazuje prisustvo gvožđa i bakra u EKF mulju u masenim koncentracijama 455570 i 351 mg kg^{-1} , respektivno.

Kako zakonodavstvo Republike Srbije još uvek ne koristi pseudo-ukupni sadržaj metala za karakterizaciju otpada, za klasifikaciju i karakterizaciju EKF mulja kao otpada, vrednosti gvožđa i bakra iz EKF mulja su poređene sa graničnim vrednostima koje propisuju EPA 658/09 (EPA, 2009). Vrednost za gvožđe nije definisana, dok vrednost za bakar prelazi graničnu vrednost (60 mg kg^{-1}) koju propisuju EPA 658/09, što određuje ispitivani EKF mulj kao opasan otpad koji se mora tretirati pre odlaganja.

Testovi izluživanja se upotrebljavaju za procenu koncentracija polutanata u S/S otpadu i njihove mobilnosti. Cilj svakog testa izluživanja je procena mogućnosti i uspešnosti S/S tretmana u cilju zadovoljenja zakonskih regulativa (Bone i dr., 2004). Izlužene koncentracije metala iz S/S smeša EKF mulja i ispitivanih imobilizacionih agenasa (M50C50, M50K50, M50B50, M50G50) prema TCLP i DIN 38414-4 testovima izluživanja prikazane su u tabelama 22 i 23, respektivno.

Tabela 22. Izlužene koncentracije bakra iz S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima prema TCLP testu

Uzorak	Koncentracija $10^{-2} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$
M50B50	31,6
M50G50	41,7
M50K50	47,9
M50C50	51,6
Granična vrednost*	2500

* Granična vrednost za bakar regulisana TCLP procedurom („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010)

Izlužene koncentracije bakra iz S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima prema TCLP testu su znatno ispod graničnih vrednosti prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010). Imobilizacioni agensi bentonit, lokalna glina, kreč i portland cement su doprineli smanjivanju mobilnost bakra, u odnosu na mobilnost iz EKF mulja, za 5,0, 3,8, 3,3 i 3,0 puta, respektivno (tabela 24).

Efikasnosti imobilizacionih agenasa prema TCLP testu opadaju u nizu: bentonit > lokalna glina > kreč > portland cement (tabela 22). Dobijeni rezultati efikasnosti su u skladu sa ispitanim strukturnim karakteristikama (specifična površina, poroznost i katjonska izmena) odabranih imobilizacionih agenasa. Specifična površina bentonita u odnosu na lokalnu glinu, kreč i portland cement je veća: 3,2, 8,2 i 12,6 puta, respektivno. Takođe, kapacitet katjonske izmene bentonita, koji je 1,6 puta veći u odnosu na lokalnu glinu, doprinosi povećanju efikasnosti bentonita u odnosu na lokalnu glinu od 24,2%. I poroznosti glina su veće u odnosu na poroznosti portland cement i kreča od 4,6 do 7,3 i od 6,4 do 10,2 puta, respektivno.

Takođe, jedino je kod bentonita utvrđeno prisustvo mikropora. Navedeni faktori dovode do efikasnije inkapsulacije bakra i efikasnijeg stvaranja hidracionih produkata bentonita u odnosu na ostale upotrebljene imobilizacione agense. Prema TCLP testu, može se zaključiti da S/S materijal ne poseduje toksične i da je neopasan i bezbedan za odlaganje u životnu sredinu.

Tabela 23. Izlužene koncentracije bakra iz EKF mulja i S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima prema DIN 38414-4 testu

Uzorak	Koncentracija 10 ⁻² (mg kg)
M50C50	79
M50K50	236
M50G50	463
M50B50	467
A*	200
B*	5000 - 10000
LAGA Z2*	200

A* - maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao **inertnog** L/S = 10 (L/kg), („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010)

B* - maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao **neopasnog** L/S = 10 (L/kg), („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010)

Z2* - gornja preporučena vrednost korišćenja (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Rezultati DIN 3841-4 testa izluživanja bakra iz S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima interpretirani su korišćenjem nacionalne regulative za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010) i na osnovu vrednosti za otpad koje propisuje Evropska Unija (2003/33/EC).

Dobijeni rezultati (tabela 23) pokazuju da se S/S smeše EKF mulja sa imobilizacionim agensima mogu okarakterisati kao neopasan otpad prema nacionalnoj regulativi za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010). Jedino se S/S smeša EKF mulja i portland cementa (M50C50) može definisati kao inertan otpad. Takođe, M50C50 smeša na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1996) zadovoljava propisanu vrednost i može se koristiti.

Upotreba imobilizacionih agenasa u tretmanu otpada određena je njihovim sposobnostima da obezbede hemijsku stabilnost i fizičku čvrstoću. Izbor adekvatnog imobilizacionog agenasa određen je nizom kriterijuma: vrstom i osobinama otpada i polutanta, ali i postavljenim ciljevima i mogućnostima (Bone i dr., 2004; Kerkez, 2014).

Gline su odlični adsorbenti zbog svoje velike specifične površine, hemijske i mehaničke stabilnosti, slojevite strukture, visokog kapaciteta katjonske izmene i drugih osobina. Gline na svojoj površini sadrže katjone (Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺, NH₄⁺ i Na⁺) i anjone (SO₄²⁻, Cl⁻, PO₄³⁻ i NO₃⁻) koji jonskom izmenom i / ili adsorpcijom mogu da budu zamenjeni relativno lako sa drugim jonima, bez uticaja na mineralnu strukturu gline (Bhattacharyya i

Sen Gupta, 2008). Kaolinit, montmorilonit i modifikovane gline su najčešće korišćene gline za adsorpciju metala i drugih polutanata (Bhattacharyya i Sen Gupta, 2008; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011).

Poređenje primenjenih imobilizacionih agenasa za S/S tretman EKF mulja OR pokazalo je da je bentonit najefikasniji za imobilizaciju bakra iz EKF mulja OR, što se objašnjava njegovim strukturnim i fizičkim karakteristikama. Bentonit je glina vulkanskog porekla čija je glavna komponenta glineni mineral monmorijonit i primese neglinenih minerala, kvarca i kristobalita. Osnovna strukturna jedinica bentonita sastoji od dva tetraedarski koordinisana sloja silicijumovih jona, između kojih je jedan oktaedarski sloj aluminijumovih jona. Zbog izomorfne supstitucije Si^{4+} jona u tetraedarskim slojevima sa Al^{3+} jonima i ugradnje Fe^{2+} ili Mg^{2+} jona na mesto Al^{3+} u oktaedarskom sloju, čestice monmorijonita imaju permanentno negativno naelektrisanje, a sam bentonit dobra katjonoizmenjivačkih svojstava i mogućnost vezivanja vode u međuslojeve i bubrenja. Takođe, monmorijonit ima amfoternu površinu čije naelektrisanje zavisi od pH vrednosti. Rasprostranjenost i niska cena bentonita čine ga dobrim adsorbentom teških metala iz vodenih rastvora, što znatno doprinosi njegovoj primeni u zaštiti životne sredine (Ranđelović i dr., 2011).

Autohtona glina se takođe pokazala kao veoma efikasno vezivo za bakar iz EKF mulja OR, sa efikasnošću imobilizacije bakra malo nižom od bentonita. Ukoliko se S/S tretman posmatra sa ekonomskog aspekta, činjenica je da se on može efikasno izvršiti i sa nekomercijalnom glinom.

Efikasnost imobilizacije bakra u S/S smešama EKF mulja OR i kreča može se tumačiti alkalnom prirodom S/S agensa i stvaranjem precipitata metala (Jing i dr., 2004). S obzirom na alkalnu prirodu S/S matriksa, bakar se nalazi kao hidratirani metal, metal hidroksid i kalcijum-metal jedinjenje. $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mogu reagovati sa kalcijumom pri čemu nastaju kompleksna jedinjenja u S/S matriksu.

Portland cement je neorganski, niskotemperaturni S/S aditiv koji se najčešće upotrebljava za mešani i opasni otpad (Kerkez, 2014; Malliou i dr., 2007). Utvrđeno je da metali reaguju sa portland cementom i utiču na očvršćavanje u ranoj fazi hidratacije cementa (Malliou i dr., 2007). Mogući imobilizacioni mehanizmi polutanata sa portland cementom mogu biti (Chen i dr., 2009; Malliou i dr., 2007): adsorpcija, hemijska inkorporacija (površinsko kompleksiranje, precipitacija, koprecipitacija) i mikro ili makro enkapsulacija. Dakle, proces hidratacije cementa uključuje kombinaciju rastvaranja, površinskih pojava i reakcija u čvrstoj fazi, koje mogu biti kompleksne, posebno u prisustvu metala (Chen i dr., 2009). Osim što zavise od sastava i strukture, brzine reakcija cementnih faza su promenljive i zavise od temperature, oblika i veličine čestica, kao i od prisustva akcelatora i inhibitora (Chen i dr., 2009; Prica i dr., 2008).

6.2. Tretmani otpadnog sredstva za vlaženje

6.2.1. Poreklo metala u otpadnom sredstvu za vlaženje

Srednje vrednosti koncentracija ispitivanih metala (bakra, cinka, nikla, kadmijuma, hroma i olova) u TOYOINK procesnim CMYK grafičkim bojama za tabačnu ofset štampu, mase 1 g i relativne standardne devijacije (% RSD) za $n = 3$ prikazane su u tabeli 24.

Tabela 24. Koncentracije metala u u procesnim CMYK bojama za tabačnu ofset štampu (Prica i dr., 2015)

Metal	Koncentracija (mg L^{-1}) \pm % RSD			
	Cijan	Magenta	Žuta	Crna
Cu	$0,450 \pm 0,045$	$0,372 \pm 0,037$	$0,158 \pm 0,016$	$0,250 \pm 0,025$
Zn	$0,172 \pm 0,017$	$0,215 \pm 0,021$	$0,138 \pm 0,014$	$0,226 \pm 0,023$
Ni	$0,018 \pm 0,002$	$0,072 \pm 0,007$	$0,022 \pm 0,002$	$0,032 \pm 0,003$
Pb	$0,022 \pm 0,002$	$0,014 \pm 0,001$	$0,010 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,002$
Cd	<MDL*	<MDL*	<MDL*	<MDL*
Cr	<MDL*	<MDL*	<MDL*	<MDL*

*MDL – Limit detekcije metode

Analizom dobijenih rezultata (tabela 24) uočeno je prisustvo četiri metala: bakra, olova, nikla i cinka u procesnim CMYK grafičkim bojama za tabačnu ofset štampu. Koncentracije kadmijuma i hroma su bile ispod limita detekcije metode u svim CMYK grafičkim bojama za tabačnu ofset štampu. Zastupljenost četiri detektovana i kvantifikovana metala u procesnim CMYK bojama za tabačnu ofset štampu opada u nizu: bakar > cink > nikal > olovo. Olovo je u intervalu od 0,010 do 0,022 mg L^{-1} i količina mu raste za 0,04 mg L^{-1} u nizu grafičkih boja: žuta < magenta < crna < cijan. Koncentracija nikla u magenta grafičkoj boji je 4,0 puta veća od njegove koncentracije u cijan boji, 3,3 puta od koncentracije u žutoj boji i 2,3 puta od koncentracije u crnoj boji. Koncentracije cinka u procesnim CMYK grafičkim bojama za tabačnu ofset štampu smanjuju se sledećim redosledom: crna > magenta > cijan > žuta. Najveću koncentracionu zastupljenost u procesnim CMYK grafičkim bojama za tabačnu ofset štampu ima bakar, u intervalu od 0,158 do 0,450 mg L^{-1} . Većina pigmenata grafičkih boja su na bazi metalnih jedinjenja cinka, bakra, olova i hroma (Kim i dr., 2008). Očekivano, bakra najviše ima u cijan boji, jer je bakarftalocijan vodeći pigment u cijan boji, a ftalocijanska struktura obično sadrži bakar ili nikl kao centralni atom (Dojčinović, 2011).

Na osnovu rezultata analize sadržaja metala u procesnim CMYK grafičkim bojama za tabačnu ofset štampu, možemo ukazati na poreklo metala u OSV. Pošto su detektovani metali (bakar, cink, nikal i olovo) prisutni samo u otpadnom, ali ne i u inicijalnom sredstvu za vlaženje, zaključuje se da metali iz CMYK pigmenata grafičkih boja migriraju sredstvo za vlaženje u procesu ofset štampe, što dalje vodi ne samo do njegove kontaminacije, već i do potencijalne kontaminacije životne sredine kao recipijenta.

6.2.2. EKF tretman otpadnog sredstva za vlaženje

Tokom 36 eksperimentata EKF tretmana OSV vrednosti temperature su varirale u intervalu od 25,3 do 25,6°C. Vrednosti pH i električne provodljivosti tokom EKF tretmana OSV sa tačno definisanim faktorima optimizacije su neznatno varirale: od 5,11 do 5,13 i od 19,63 do 19,70 mS cm⁻¹, respektivno. Kao i kod OR, konstantnost temperature, pH vrednosti i električne provodljivosti pre i posle EKF tretmana OSV je u skladu sa ranije objavljenim radovima.

6.2.2.1. Uklanjanje mutnoće iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne mutnoće (139 NTU) i vrednosti mutnoće OSV u tačno definisanom EKF operativnom vremenu primenom jednačine (35). Izračunate efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV za ispitivanih 36 EKF sistema u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 26.

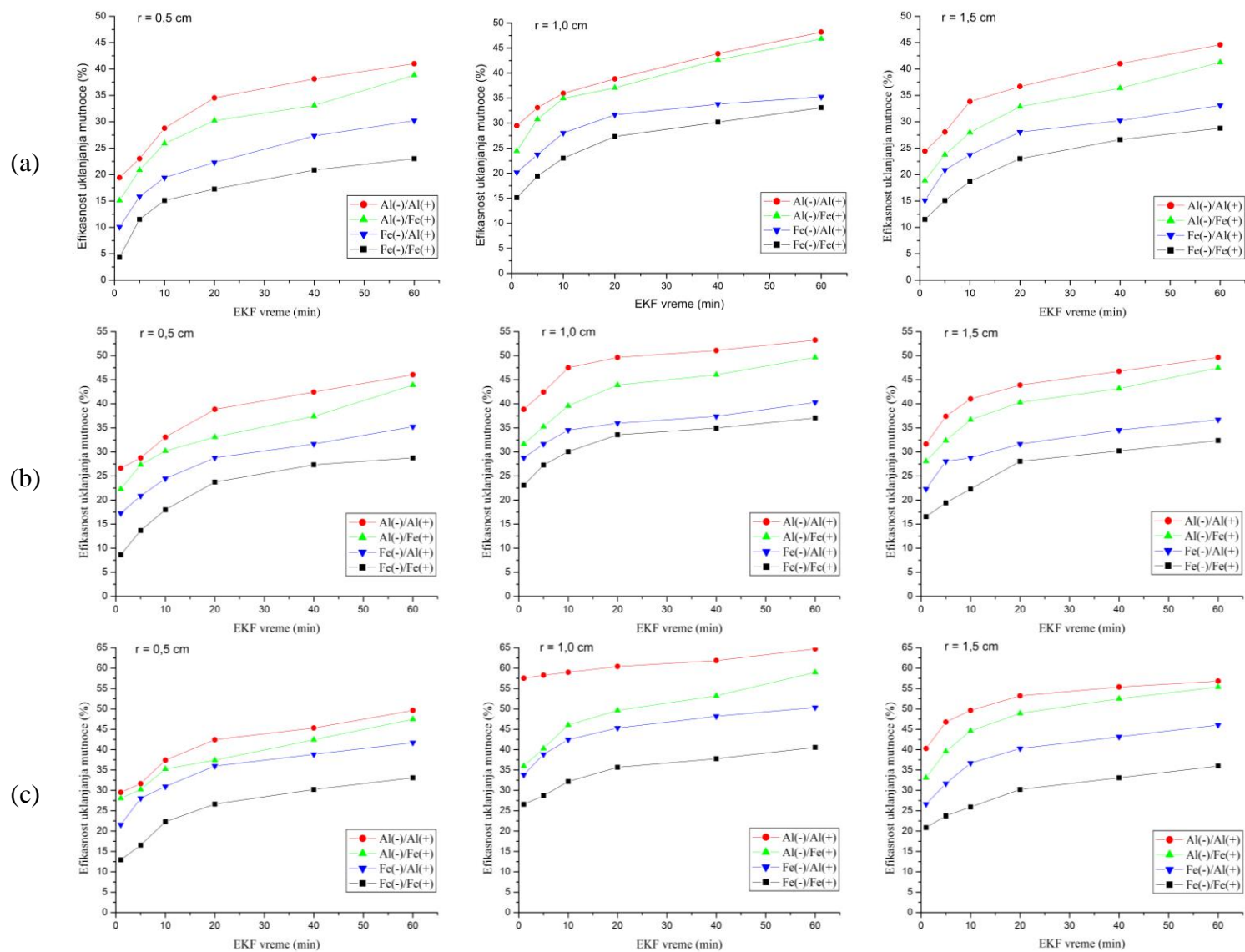
Uticaj materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Redosled efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje mutnoće iz OSV primenom EKF tretmana opada u sledećem nizu: Al(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+) (slika 26). Takođe, ako posmatramo uticaj materijala elektroda kroz komparaciju istovrsnih kombinacija elektroda, veću efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OSV imaju četiri aluminijumske u odnosu na četiri гвозdene kombinacije elektroda.

Tokom EKF tretmana OSV sa najefikasnijom Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda, efikasnost uklanjanja mutnoće pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² za međuelektrodno rastojanje 0,5 cm povećava se u intervalima: od 19,4 do 41%, od 26,6 do 46% i od 29,5 do 49,6%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja mutnoće se povećavaju u intervalima: od 29,5 do 48,2%, od 38,9 do 53,2% i od 57,6 do 64,8%, respektivno. Dok se za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja mutnoće se povećavaju u intervalima: od 24,5 do 44,6%, 31,7 do 49,6% i od 40,3 do 56,8%, respektivno. Dobijeni rezultati pokazuju da Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda postiže maksimalnu efikasnost uklanjanja (64,8%) mutnoće iz OSV posle 60 minuta (tabela 45, Prilog IV).

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja mutnoće posle 1 minuta u intervalima: od 15,1 do 28,1% za 0,5 cm, od 24,5 do 36% za 1,0 cm i od 18,9 do 33,1 za 1,5 cm (tabela 46, Prilog IV). Trend povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće sa povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² prisutan je tokom čitavog perioda EKF tretmana OSV za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda. Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 2,1, 1,7 i 1,9 puta, respektivno.

Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja mutnoće posle 1 minuta u intervalima: od 10,1 do 21,6% za 0,5 cm, od 20,1 do 33,8% za 1,0 cm i od 15,1 do 26,6% za 1,5 cm (tabela 47, Prilog IV). Trend povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće sa povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² prisutan je tokom čitavog perioda EKF tretmana OSV za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda.



Slika 26. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 2,3, 1,6 i 1,8 puta, respektivno.

Najmanje efikasna Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja mutnoće posle 1 minuta u intervalima: od 4,3 do 13% za 0,5 cm, od 15,1 do 26,6% za 1,0 cm i od 11,5 do 20,9% za 1,5 cm (tabela 44, Prilog IV). Trend povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće sa povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² prisutan je tokom čitavog perioda EKF tretmana OSV za Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda. Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 3,7, 1,8 i 2,0 puta, respektivno.

Komparacijom efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,2, 1,6 i 3,3 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Al (+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,3, 1,5 i 1,9 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Al (+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,5 cm efikasnost Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,2, 1,5 i 2,0 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Al (+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno.

Uticao gustine struje na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Rezultati pokazuju da povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećavaju se i efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV primenom EKF tretmana za sve četiri kombinacije elektroda. Slika 26 pokazuje da je kinetika EKF tretmana OSV pri gustini struje od 2 mA cm⁻² najsporija, dok je kinetika pri 8 mA cm⁻² izuzetno brza.

Najefikasnija Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećava efikasnost uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm: 1,5, 2,0 i 1,6 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,2, 1,3 i 1,3 puta, respektivno.

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećava efikasnost uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm: 1,9, 1,5 i 1,8 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,2, 1,3 i 1,3 puta, respektivno.

Fe (-)/Al(+) kombinacija elektroda povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećava efikasnost uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm: 2,1, 1,7 i 1,8 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće su ista za sva tri rastojanja i iznose 1,4 puta.

Fe (-)/Fe(+) kombinacija elektroda povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećava efikasnost uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i

1,5 cm: 3,0, 1,8 i 1,8 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,4, 1,2 i 1,3 puta, respektivno.

Za sve kombinacije elektroda uočava se da su povećanja efikasnosti uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OSV na kraju tretmana nešto niža (od 1,2 do 1,4 puta) u odnosu na početak tretmana za sva međuelektrodna rastojanja.

Uticaj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OSV za ispitivana međuelektrodna rastojanja opadaju u nizu: 1,0 > 1,5 > 0,5 cm. Trend uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OSV uočava se za sve ispitivane kombinacije elektroda i gustine struje (slika 26).

Uticaj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja mutnoće EKF tretmanom

Analizirajući rezultate uticaja EKF operativnog vremena na efikasnost uklanjanja mutnoće iz OSV primenom EKF tretmana uočava se da efikasnost uklanjanja bakra raste sa povećavanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta.

Za najefikasniju gustinu struje od 8 mA cm⁻² i najbolje međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OSV za Al(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) posle 60 minuta iznose: 64,8, 59, 50,4 i 40,6%, respektivno.

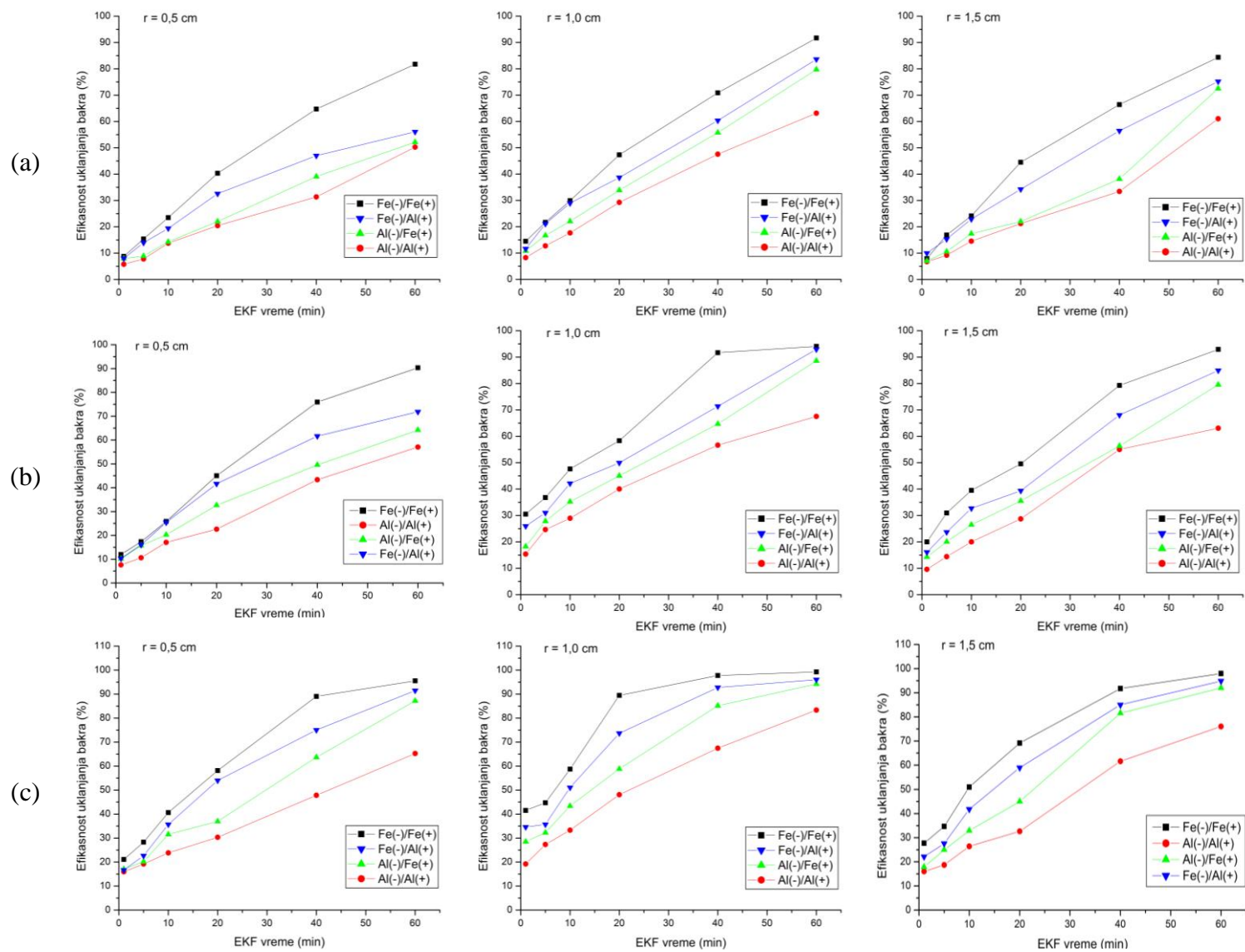
6.2.2.2. Uklanjanje bakra iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne koncentracije bakra (15,41 mg L⁻¹) i vrednosti koncentracije bakra OSV u tačno definisanom EKF operativnom vremenu primenom jednačine (36). Izračunate efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV za ispitivane EKF sisteme u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 27.

Uticaj materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Efikasnost uklanjanja bakra iz OSV tokom EKF tretmana zavisi od vrste materijala elektroda i kombinacije elektroda. Komparacijom kombinacija elektroda od iste vrste materijala, veću efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV ima kombinacija elektroda od gvožđa u odnosu na kombinaciju aluminijumskih elektroda. Takođe, kombinacije elektroda sa gvožđem kao žrtvenom anodom imaju veću efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV. Efikasnost četiri kombinacije elektroda za uklanjanje bakra iz OSV tokom EKF tretmana opada u nizu: Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+) (slika 27).

Najefikasnija Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda ima efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² za međuelektrodno rastojanje 0,5 cm u intervalima: od 8,8 do 81,8%, od 12 do 90,3% i od 21,1 do 95,5%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja bakra se povećavaju u intervalima: od 14,5 do 91,7% od 30,5 do 94,1% i od 41,5 do 99,3%, respektivno. Dok se za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja bakra se povećavaju u intervalima: od 7,9 do 84,4%, od 20 do 92,93% i od 27,71 do 98%,



Slika 27. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

respektivno (slika 27, tabela 48, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 7,1, 3,9 i 6,3 puta, respektivno.

Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 8 do 16,7% za 0,5 cm, od 11,6 do 34,6% za 1,0 cm i od 10 do 22,1% za 1,5 cm (tabela 51, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 6,5, 4,5 i 5,7 puta, respektivno.

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 7,9 do 17,1% za 0,5 cm, od 10,8 do 28,5% za 1,0 cm i od 7 do 17,9% za 1,5 cm (tabela 50, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 6,0, 5,2 i 7,0 puta, respektivno.

Najmanje efikasna Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 5,8 do 16% za 0,5 cm, od 8,2 do 19,2% za 1,0 cm i od 6,8 do 16% za 1,5 cm (tabela 49, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 6,8, 5,5 i 6,8 puta, respektivno.

Komparacijom efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,2, 1,2 i 1,5 puta u odnosu na Fe(-)/Al (+), Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,2, 1,5 i 2,0 puta u odnosu na Fe(-)/Al (+), Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,5 cm efikasnost Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,1, 1,4 i 1,7 puta u odnosu na Fe(-)/Al (+), Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda, respektivno.

Uticaj gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Rezultati pokazuju (slika 27) da efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog raste sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja. Uticaj gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra iz OSV primenom EKF tretmana dolazi do izražaja već u prvim minutima EKF tretmana. Kako se povećava EKF vreme tretmana do 60 minuta, razlike između efikasnosti uklanjanja bakra su manje izraženije za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja.

Najefikasnija Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećava efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm: 2,4, 2,9 i 3,5 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV povećanja efikasnosti uklanjanja bakra sa povećanjem gustine struje za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,1, 1,1 i 1,2 puta, respektivno.

Za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećavaju se efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm: 2,1, 3,0 i 2,2 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za vlaženje povećanja efikasnosti uklanjanja bakra sa povećanjem gustine struje za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,6, 1,2 i 1,3 puta, respektivno.

Za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećavaju se efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm: 2,2, 2,6 i 2,5 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za vlaženje povećanja efikasnosti uklanjanja bakra sa povećanjem gustine struje za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,8, 1,2 i 1,3 puta, respektivno.

Za Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² već u prvom minutu EKF tretmana povećavaju se efikasnosti uklanjanja bakra za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm: 2,8, 2,3 i 2,4 puta, respektivno. Na kraju EKF tretmana OSV sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za vlaženje povećanja efikasnosti uklanjanja bakra sa povećanjem gustine struje za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,3, 1,3 i 1,2 puta, respektivno.

Uticaoj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV za ispitivana međuelektrodna rastojanja opadaju u nizu: 1,0 > 1,5 > 0,5 cm. Trend uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV uočava se za sve ispitivane kombinacije elektroda i gustine struje.

Uticaoj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja bakra EKF tretmanom

Analizirajući rezultate uticaja EKF operativnog vremena na efikasnost uklanjanja bakra iz OSV primenom EKF tretmana uočava se da efikasnost uklanjanja bakra raste sa povećavanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta. Ovaj trend prisutan je za sve kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa, ispitivane gustine struje i međuelektrodna rastojanja.

Za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda i najefikasnije međuelektrodno rastojanje (1,0 cm) efikasnosti uklanjanja bakra (> 90%) pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postižu se za: 60, 40 i 20 minuta. Za istu kombinaciju elektroda i rastojanja od 0,5 i 1,5 cm pri gustini struje od 2 mA cm⁻² ni posle 60 minuta ne postižu se efikasnosti > 90%. Pri povećanju gustine struje na 4 i 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja bakra > 90% za rastojanja od 0,5 i 1,5 cm postižu se za 60 i 40 minuta, respektivno.

6.2.2.3. Uklanjanje nikla iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne koncentracije nikla (1,702 mg L⁻¹) i vrednosti koncentracije nikla OSV u tačno definisanom EKF vremenu primenom jednačine (36) Izračunate efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV za ispitivane EKF sisteme u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 28.

Uticaj materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja nikla EKF tretmanom

Efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanje nikla iz OSV tokom EKF tretmana opada u nizu: Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+) (slika 28). Rezultati pokazuju da kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa imaju veću efikasnost uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV. Komparacijom kombinacija elektroda od iste vrste materijala uočeno je da veću efikasnost uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV imaju kombinacije aluminijumskih u odnosu na elektrode od gvožđa.

Najefikasnija Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda ima efikasnost uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² za međuelektrodno rastojanje 0,5 cm u intervalima: od 61,3 do 81,1%, od 66,5 do 83,7% i od 75,8 do 87,5%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja nikla se povećavaju u intervalima: od 70,2 do 87,6% od 75,2 do 88,3% i od 83 do 98,4%, respektivno. Dok se za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja nikla se povećavaju u intervalima: od 90,9 do 99,6%, od 94,4 do 99,8% i od 97,4 do 99,9 %, respektivno (slika 28, tabela 54, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 1,3, 1,2 i 1,1 puta, respektivno.

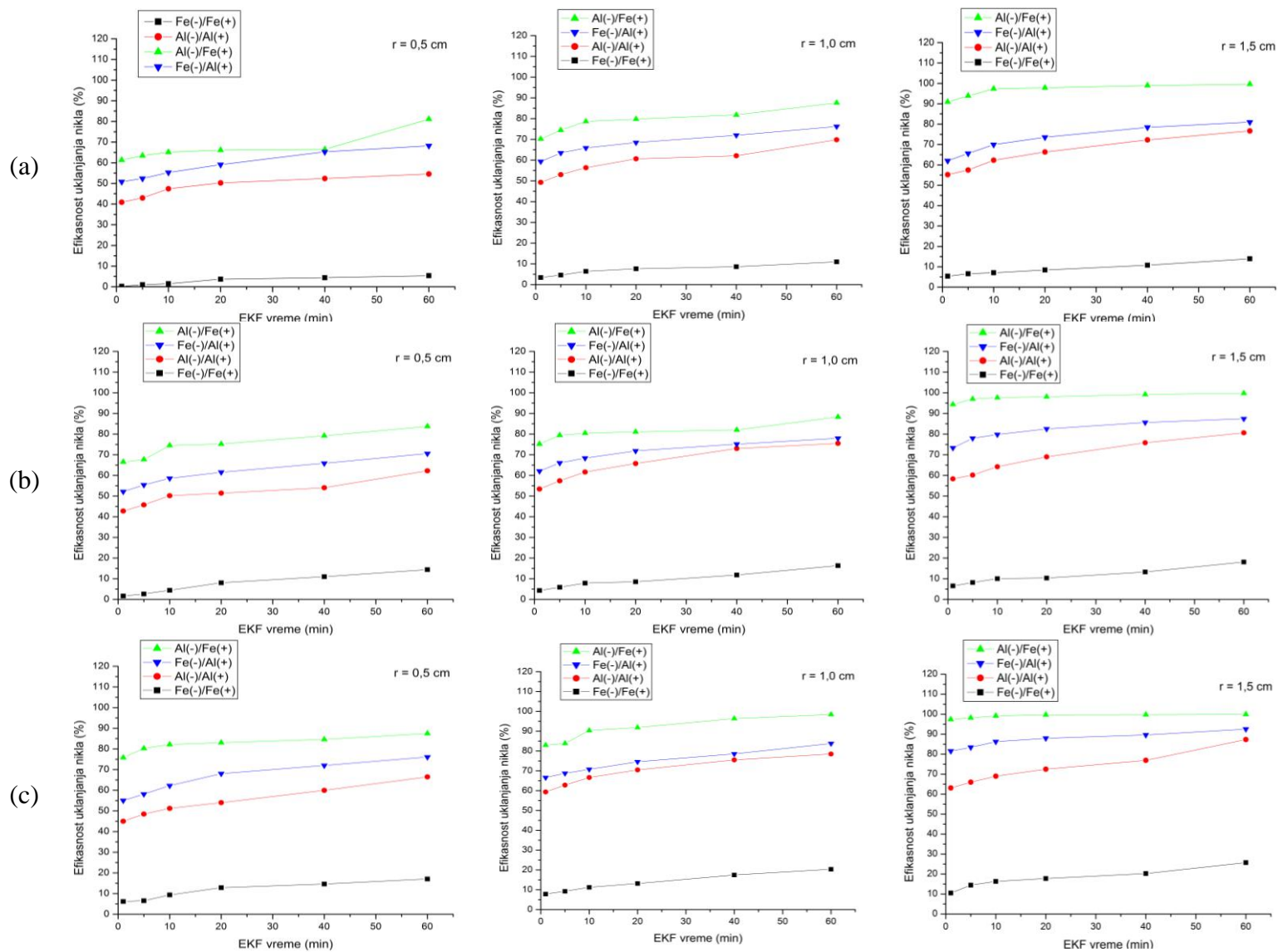
Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 50,8 do 55% za 0,5 cm, od 59,3 do 66,6% za 1,0 cm i od 62 do 81,6% za 1,5 cm (tabela 55, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 1,4, 1,3 i 1,2 puta, respektivno.

Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 40,9 do 45% za 0,5 cm, od 49,3 do 59,3% za 1,0 cm i od 55,2 do 63,1% za 1,5 cm (tabela 53, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su ista i iznose 1,4 puta.

Najmanje efikasna Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 0,2 do 6,2% za 0,5 cm, od 3,4 do 7,8% za 1,0 cm i od 5,4 do 10,5% za 1,5 cm (tabela 52, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 11,2, 3,2 i 2,6 puta respektivno.

Komparacijom efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Al(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,3, 1,6 i 102,6 puta u odnosu na Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Al(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,2, 1,4 i 16,2 puta u odnosu na Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,5 cm efikasnost Al(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,3, 1,6 i 13,5 puta u odnosu na Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno.



Slika 28. Efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Uticaj gustine struje na efikasnost uklanjanja nikla EKF tretmanom

Rezultati pokazuju (slika 28) da efikasnost uklanjanja nikla iz EKF tretiranog raste sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja.

U 3 EKF sistema sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda sa povećanjem gustine struje i EKF operativnog vremena, za rastojanje 1,5 cm uočava se da su sve efikasnosti uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV > 90%. U 6 EKF sistemima sa najefikasnijom Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² i sa povećanjem EKF operativnog vremena od 1 do 60 minuta, efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5 i 1,0 cm se povećavaju u intervalu od 1,1 do 1,3 puta, respektivno.

Za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećavaju se efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm u intervalima od 1,1 do 1,3 puta, respektivno.

Za Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećavaju se efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm u intervalima od 1,1 do 1,2 puta, respektivno.

Za najmanje efikasnu Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećavaju se efikasnosti uklanjanja nikla za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm u intervalima: od 3,2 do 25,7 puta, od 1,7 do 2,3 puta i od 1,8 do 2,3 puta, respektivno.

Uticaj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja nikla EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV za ispitivana međuelektrodna rastojanja opadaju u nizu: 1,5 > 1,0 > 0,5 cm. Evidentno je da sa smanjivanjem međuelektrodnog rastojanja opada efikasnost uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV za sve ispitivane kombinacije elektroda i gustine struje.

Uticaj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja nikla EKF tretmanom

Efikasnost uklanjanja nikla iz OSV primenom EKF tretmana raste sa povećanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta. Ovaj trend važi kod svih 36 EKF sistema, odnosno za sve kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa, ispitivane gustine struje i međuelektrodna rastojanja.

Za najefikasniju Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda i međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm efikasnosti uklanjanja nikla > 80% pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postižu se za: 60, 40 i 5 minuta, respektivno. Za istu kombinaciju elektroda i rastojanje od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja nikla > 85% pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postižu se za: 60, 60 i 10 minuta, respektivno. Za najoptimalnije uslove (Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm) efikasnosti uklanjanja nikla > 90% postižu se na svim gustinama struje posle 1 minuta.

Za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda maksimalne efikasnosti uklanjanja nikla od 76,1% za 0,5 cm i 83,8% za 1,0 cm postižu se posle 60 minuta EKF tretmana. Za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda i međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm efikasnosti uklanjanja nikla

> 80% pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postižu se za: 60, 20 i 1 minut, respektivno.

Za Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda maksimalne efikasnosti uklanjanja nikla od 66,5% za 0,5 cm i 78,5% za 1,0 cm postižu se posle 60 minuta EKF tretmana. Za Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda i međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm efikasnosti uklanjanja nikla > 80% pri gustinama struje od 4 i 8 mA cm⁻² postižu se za 60 minuta, dok je za gustinu struje od 2 mA cm⁻² posle 60 minuta efikasnosti uklanjanja nikla 76,7%.

Najmanje efikasna Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za najbolje međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm i gustinu struje od 8 mA cm⁻², najveće uklanjanje nikla iz EKF tretiranog OSV od 25,7% postiže za 60 minuta.

6.2.2.4. Uklanjanje cinka iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne koncentracije cinka (11,29 mg L⁻¹) i vrednosti koncentracije cinka OSV u tačno definisanom EKF operativnom vremenu primenom jednačine (36). Izračunate efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV za ispitivane EKF sisteme u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 29.

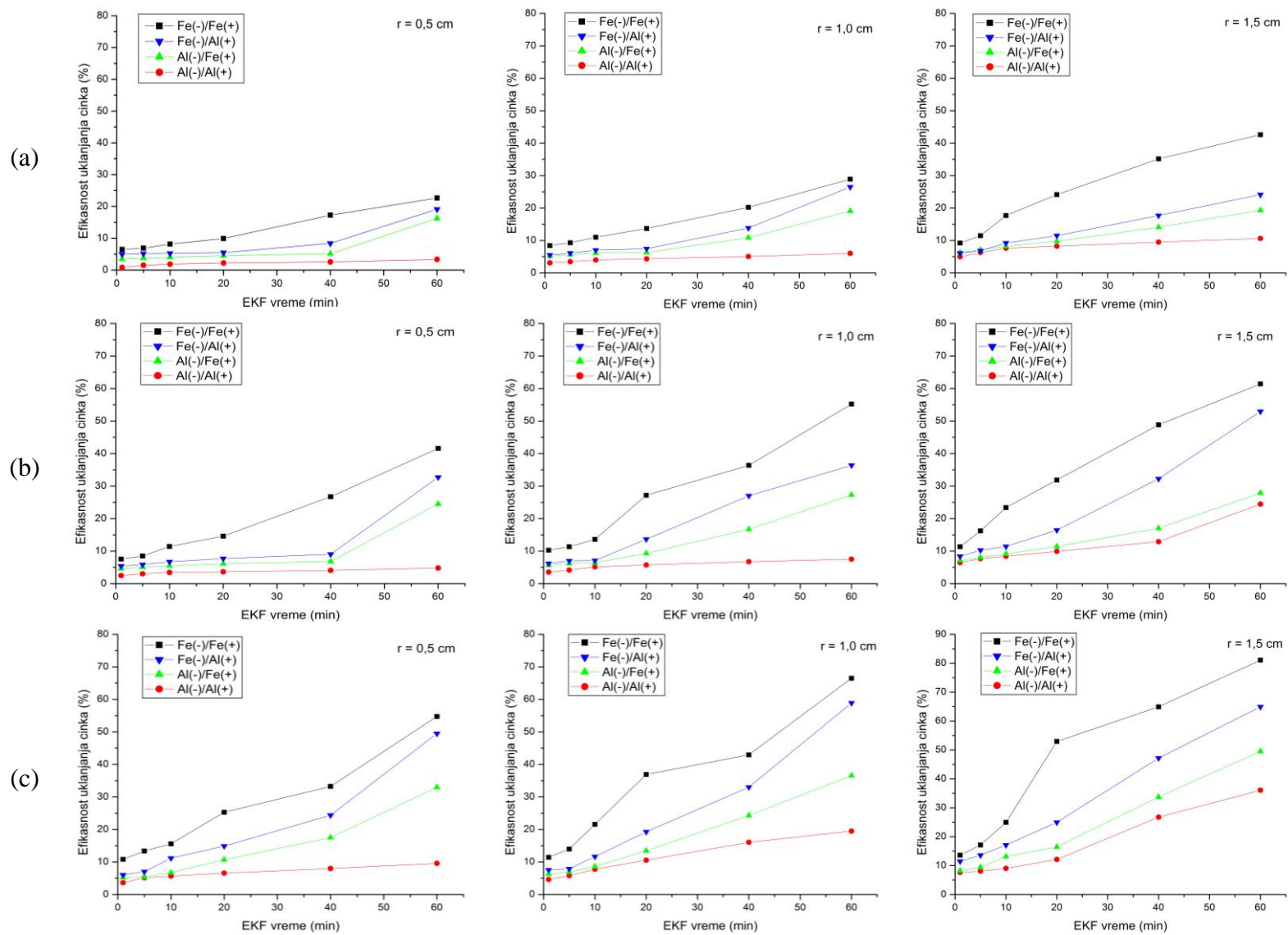
Uticaj materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja cinka EKF tretmanom

Efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanje cinka iz OSV tokom EKF tretmana opada u nizu: Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+) (slika 29). Na osnovu dobijenih rezultata, komparacijom kombinacija elektroda od iste vrste materijala uočeno je da veću efikasnost uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV imaju kombinacije elektroda sa gvožđem kao žrtvenom anodom u odnosu na aluminijumske.

Najefikasnija Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda ima efikasnost uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² za međuelektrodno rastojanje 0,5 cm u intervalima: od 6,5 do 22,6%, od 7,6 do 41,6% i od 10,8 do 54,7%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja cinka se povećavaju u intervalima: od 8,4 do 28,9% od 10,3 do 55,2% i od 11,4 do 66,5%, respektivno. Dok se za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja cinka se povećavaju u intervalima: od 9,2 do 42,6%, od 11,3 do 61,4% i od 13,6 do 81,1%, respektivno (slika 29, tabela 56, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana sa prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja cinka za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 4,7, 4,9 i 5,3 puta, respektivno.

Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 4,96 do 6,02% za 0,5 cm, od 5,49 do 7,53% za 1,0 cm i od 6,11 do 11,48% za 1,5 cm (tabela 59, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja cinka za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su: 6,1, 6,0 i 5,4 puta, respektivno.

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 3,5 do 5,2% za 0,5 cm, od 5,2 do 6,3% za 1,0 cm i od 6,3 do 8,2% za 1,5 cm (tabela 58, Prilog



Slika 29. Efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja cinka za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 5,4, 4,8 i 4,3 puta, respektivno.

Najmanje efikasna Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 0,8 do 3,6% za 0,5 cm, od 3,1 do 4,6% za 1,0 cm i od 5 do 7,6% za 1,5 cm (tabela 57, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja cinka za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 2,9, 2,7 i 3,5 puta respektivno.

Komparacijom efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,5, 1,9 i 4,7 puta u odnosu na Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,6, 1,7 i 2,7 puta u odnosu na Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,5 cm efikasnost Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,3, 1,6 i 1,8 puta u odnosu na Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda, respektivno.

Uticao gustine struje na efikasnost uklanjanja cinka EKF tretmanom

Rezultati pokazuju (slika 29) da efikasnost uklanjanja cinka iz EKF tretiranog raste sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja.

U 6 EKF sistemima sa najefikasnijom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² i sa povećanjem EKF operativnog vremena od 1 do 60 minuta, efikasnosti uklanjanja cinka za međuelektrodna rastojanja 0,5 i 1,0 cm se povećavaju u intervalima: od 1,7 do 2,4 puta i od 1,4 do 2,3 puta, respektivno. U 3 EKF sistema sa povećanjem gustine struje i EKF operativnog vremena, za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm uočava se da su sve efikasnosti uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV veće i rastu u intervalu od 1,5 do 1,9 puta.

Za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećavaju se efikasnosti uklanjanja cinka za međuelektrodna rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm u intervalima: od 1,2 do 2,6 puta, od 1,4 do 2,4 puta i od 1,9 do 2,5 puta, respektivno.

Za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećavaju se efikasnosti uklanjanja cinka za međuelektrodna rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm u intervalima: od 1,5 do 2,0 puta, od 1,2 do 1,9 puta i od 1,3 do 2,6 puta, respektivno.

Za najmanje efikasnu Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećavaju se efikasnosti uklanjanja cinka za međuelektrodna rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm u intervalima: od 2,8 do 4,5 puta, od 1,5 do 3,2 puta i od 1,5 do 3,4 puta, respektivno.

Uticaj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja cinka EKF tretmanom

Efikasnosti uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV za ispitivana međuelektrodna rastojanja opadaju u nizu: 1,5 > 1,0 > 0,5 cm. Evidentno je da sa smanjivanjem međuelektrodnog rastojanja opada efikasnost uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV za sve ispitivane kombinacije elektroda i gustine struje.

Uticaj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja cinka EKF tretmanom

Efikasnost uklanjanja cinka iz OSV primenom EKF tretmana raste sa povećavanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta. Ovaj trend važi kod svih 36 EKF sistema, odnosno za sve kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa, ispitivane gustine struje i međuelektrodna rastojanja.

Za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, međuelektrodna rastojanja od 0,5 i 1,0 cm i pri gustini struje 8 mA cm⁻², efikasnosti uklanjanja nikla > 55% postižu se za 60 minuta. Za istu kombinaciju elektroda i gustinu struje i za najbolje rastojanje od 1,5 cm, efikasnosti uklanjanja nikla > 50% postižu se za 20 minuta.

Za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, međuelektrodna rastojanja od 1,0 i 1,5 cm i pri gustini struje 8 mA cm⁻², efikasnosti uklanjanja nikla > 55% postižu se za 60 minuta.

Za Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, uočava se da efikasnosti uklanjanja nikla rastu sa porastom EKF operativnog vremena, ali i za najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻² i 1,5 cm) i posle 60 minuta efikasnosti uklanjanja nikla su < 50%.

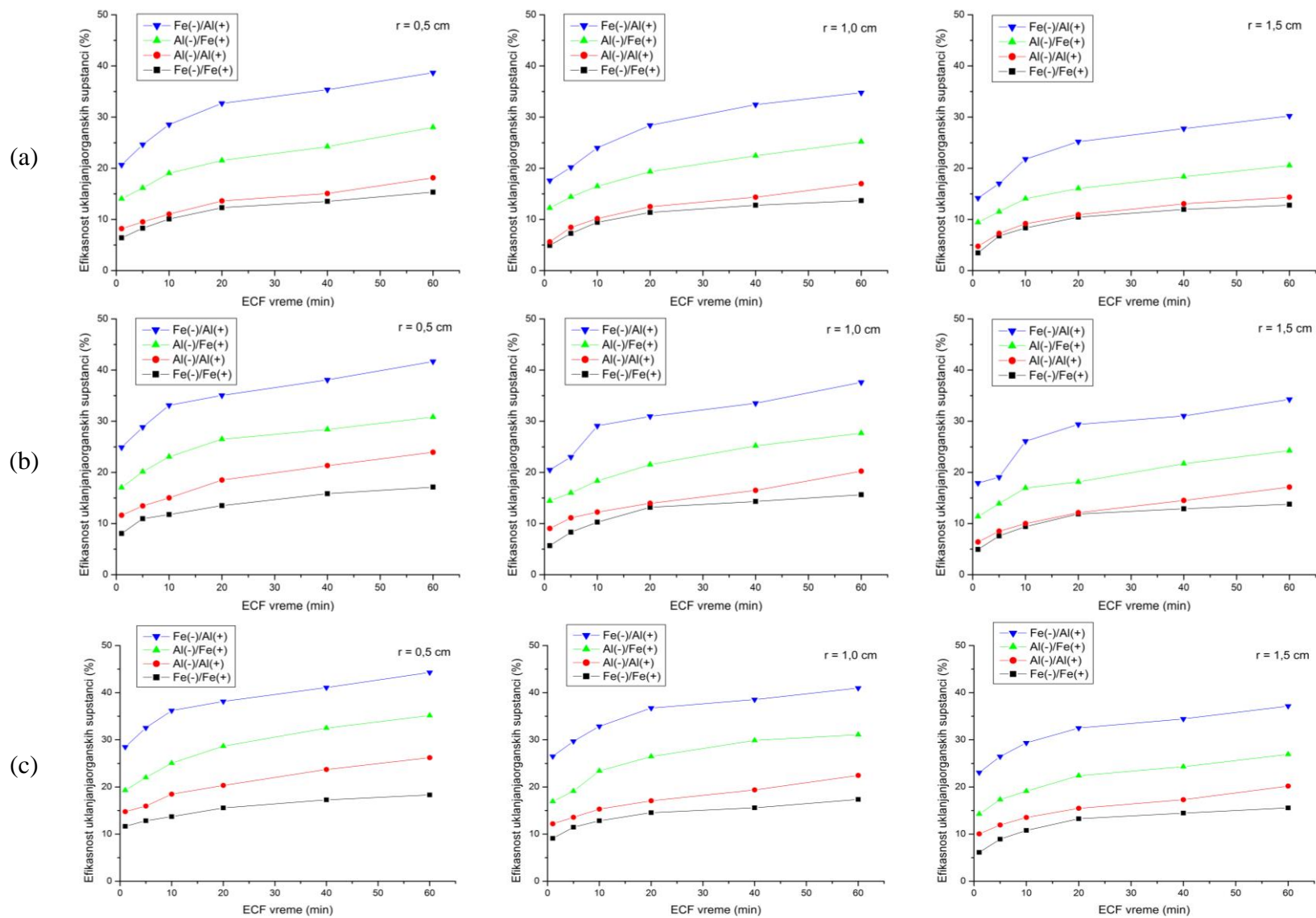
6.2.2.5. Uklanjanje organskih supstanci iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Snimanjem UV/VIS spektra OSV detekovan je apsorpcioni pik na 378 nm koji odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazu benzenovog prstena organskih supstanci (Vijayakumar i dr., 2012; Shumaila i dr., 2011), tako da je promena sadržaja organskih supstanci u OSV tokom EKF tretmana praćena preko apsorbanca na 378 nm.

Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV primenom EKF tretmana izračunata je na osnovu smanjenja inicijalne vrednosti apsorbanca na 378 nm (3,898) i vrednosti apsorbanca na 378 nm organskih supstanci OSV u tačno definisanom EKF vremenu primenom jednačine (37). Izračunate efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV za ispitivane EKF sisteme u funkciji EKF operativnog vremena prikazane su na slici 30.

Uticaj materijala i kombinacije elektroda na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje organskih supstanci iz OSV primenom EKF tretmana opada u sledećem nizu: Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+) (slika 30). Dobijeni rezultati ukazuju da u slučaju uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV kombinacije elektroda od raznorodnih materijala imaju veće efikasnosti uklanjanja organskih supstanci u odnosu na kombinacije elektroda od istorodnih materijala aluminijuma ili gvožđa.



Slika 30. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda ima efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV pri gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² za međuelektrodno rastojanje 0,5 cm u intervalima: od 20,7 do 38,7%, 24,9 do 41,7% i od 28,5 do 44,3%, respektivno. Za iste operativne gustine struje pri rastojanju od 1,0 cm efikasnosti uklanjanja organskih supstanci se povećavaju u intervalima: od 17,6 do 34,8%, od 20,5 do 37,6% i od 26,5 do 41%, respektivno. Dok se za međuelektrodno rastojanje 1,5 cm i gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² efikasnosti uklanjanja organskih supstanci povećavaju u intervalima: od 14,2 do 30,2%, od 17,9 do 34,3% i od 23,1 do 37,2%, respektivno (slika 30, tabela 63, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja organskih supstanci za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,7, 1,8 i 1,9 puta, respektivno. Dobijeni rezultati pokazuju da je najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV za najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 44,3%.

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za operativne gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 14 do 19,3% za 0,5 cm, od 12,2 do 16,9% za 1,0 cm i od 9,4 do 14,3% za 1,5 cm (tabela 62, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja organskih supstanci za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 1,9, 1,9 i 2,1 puta, respektivno. Najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda i najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 35,2%.

Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² postiže efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 8,2 do 14,8% za 0,5 cm, od 5,6 do 12,2% za 1,0 cm i od 4,8 do 10% za 1,5 cm (tabela 61, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja organskih supstanci za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 2,0, 2,3 i 2,6 puta, respektivno. Najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV za Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda i najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 26,2%.

Najmanje efikasna Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda za gustine struje 2, 4 i 8 mA cm⁻² ima veoma male efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV posle 1 minuta u intervalima: od 6,4 do 11,7% za 0,5 cm, od 4,9 do 9,1% za 1,0 cm i od 3,5 do 6,1% za 1,5 cm (tabela 60, Prilog IV). Na kraju EKF tretmana prosečna povećanja efikasnosti uklanjanja organskih supstanci za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm iznose: 2,0, 2,5 i 4,5 puta, respektivno. Najveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV za ispitivanu kombinaciju elektroda i najbolje operativne uslove (8 mA cm⁻², 0,5 cm i 60 minuta) iznosi 18,3%.

Komparacijom efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV posle 1 minuta EKF tretmana sa 4 kombinacije elektroda uočeno je:

- za 0,5 cm efikasnost Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,5, 2,2 i 2,9 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;
- za 1,0 cm efikasnost Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,5, 2,5 i 3,4 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno;

- za 1,5 cm efikasnost Fe(-)/Al (+) kombinacije elektroda prosečno je veća: 1,6, 2,7 i 3,8 puta u odnosu na Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, respektivno.

Uticaoj gustine struje na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV ne prelaze 45% ni za najbolje operativne uslove. Međutim, koliko je gustina struje važan operativni parameter koji utiče na efikasnost uklanjanja polutanta iz efluenta pokazuju i rezultati doktorske disertacije. Dakle, dobijeni rezultati pokazuju (slika 30) da efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog raste sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja. I ako je povećanje efikasnosti malo, dolazi do izražaja već u prvim minutima EKF tretmana.

Najefikasnija Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda posle 1 minuta EKF operativnog vremena ima veću efikasnost uklanjanja organskih supstanci pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻²: 1,4 za 0,5 cm, 1,5 za 1,0 cm i 1,6 puta za 1,5 cm međuelektrodno rastojanje. Posle 5 minuta EKF operativnog vremena za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda efikasnost uklanjanja organskih supstanci pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻² je veća: 1,3 (za 0,5 cm), 1,5 (za 1,0 cm) i 1,6 puta (za 1,5 cm). Trend se nastavlja i posle 60 minuta, efikasnosti uklanjanja organskih supstanci pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻² za rastojanja 0,5, 1,0 i 1,5 cm su veće: 1,1, 1,2 i 1,2 puta respektivno.

Povećanja efikasnosti uklanjanja organskih supstanci pri gustini struje 8 mA cm⁻² u odnosu na 2 mA cm⁻² tokom EKF tretmana OSV se uočava i kod manje efikasnijih Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al (+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda. Vrednosti efikasnosti uklanjanja organskih supstanci su u intervalima: od 1,2 do 1,8 za 0,5 cm, od 1,2 do 2,2 za 1,0 cm i od 1,2 do 2,1 puta za 1,5 cm. Kako se povećava EKF operativno vreme tretmana od 10 do 60 minuta i pri povećanju gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻², razlike između efikasnosti uklanjanja organskih supstanci su manje izraženije za sve kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja.

Uticaoj međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Rezultati uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV primenom EKF tretmana pokazuju da efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz otpadnog opadaju u nizu: 0,5 > 1,0 > 1,5 cm. Manje međuelektrodno rastojanje, veća efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV. Trend uticaja međuelektrodnog rastojanja na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV uočava se za sve ispitivane kombinacije elektroda i gustine struje (slika 30).

Uticaoj operativnog vremena na efikasnost uklanjanja organskih supstanci EKF tretmanom

Efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz OSV raste sa povećavanjem vremena elektrolize u intervalu od 1 do 60 minuta. Trend rasta je prisutan za sve kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa, ispitivane gustine struje i međuelektrodna rastojanja. Za 36 EKF eksperimenata uklanjanja organskih supstanci iz OSV optimalno operativno EKF vreme je 60 minuta.

6.2.2.6. Analiza uticaja operativnih promenljivih EKF tretmana na efikasnost uklanjanja parametara iz otpadnog sredstva za vlaženje

Sredstvo za vlaženje u procesu ofset štampe ima sledeće funkcije: (i) sprečava nanošenje grafičke boje na neštampajuće elemente ofset ploče stvarajući tečni film, (ii) održava hidrofилnu prirodu neštampajućih elementa, i (iii) kontroliše stvaranje emulzije grafička boja/voda (Tåg i dr., 2009). Usled važnosti površinske hemije u procesu ofset štampe, neophodno je proučavanje fizičko-hemijskih karakteristika, kontaminacije i prečišćavanja OSV, odnosno celokupnog otpadnog toka nastalog nakon interakcije grafička boja/štamarska podloga/štamarska forma/sredstvo za vlaženje. Geneza otpadnog toka pokazuje da mutnoća u OSV potiče i zavisi od: vrste grafičke boje, vrste papira, prašenja papira (tj. količine punioca i kratkih vlakanca prisutnih u papirnoj masi), ali i tiraža. Dakle, OSV osim organskih polutanata, sadrži i metale što predstavlja ozbiljan ekološki problem. OSV kao otpadni tok ofset štampe trebalo bi reciklirati i ponovo upotrebiti ili nakon obrade odložiti na za to predviđeno mesto. U oba slučaja potreban nam je tretman koji bi iz otpadnog toka uklonio materije štetne za životnu sedinu. Danas se ispituje velik broj različitih procesa za prečišćavanje različitih otpadnih tokova, koji se koriste zasebno, ali češće u kombinaciji jedni sa drugima kako bi se postigla što bolja efikasnost uklanjanja procesa.

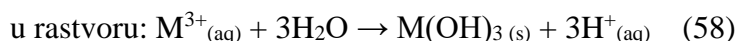
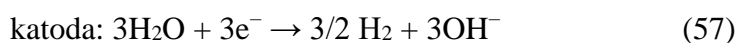
Ispitivanje dostupnih literaturnih podataka otkriva da mehanizam EKF tretmana zavisi od prirode efluenta (otpadna voda fabrike papira, petrohemijska otpadna voda, otpadna voda perionica veša, otpadna voda posle pranja kontejnera za transport otpadnih efluenata, otpadna voda proizvodnje mermera, itd.). Takođe, efikasnost EKF tretmana se procenjuje praćenjem različitih parametara otpadne vode: TOC, HPK, BPK, mutnoće, obojenosti, fenola, ugljovodonika, masti, apsorpcije na određenoj talasnoj dužini i koncentracija toksičnih vrsta (arsena, bakra, cinka, nikla, nitrata, fosfat, itd.) (Merzouk i dr., 2009; Bellebia i dr., 2012; Dimoglo i dr., 2004; Janpoor i dr., 2011; Kara, 2012; Solak i dr., 2009; Ozyonar i Karagozoglu, 2012; Adhoum i dr., 2004; Chou, 2010; Golder i dr., 2008; Heidmann i Calmano, 2008; Linares-Hernández i dr., 2009; Nouri i dr., 2010; Zongo i dr., 2009a,b). Literaturni podaci pokazuju da EKF tretman nije upotrebljen za prečišćavanje OSV i otpadnih tokova grafičke proizvodnje u celini.

Materijal elektrode ima značajan uticaj na efikasnost EKF tretmana efluenata u pogledu troškova i efikasnosti uklanjanja zagađujućih materija. Za prečišćavanje otpadnih voda najčešće se koriste elektrode od aluminijuma i gvožđa zbog dostupnosti, niske cene i dobre rastvorljivosti u odnosu na druge elektrode (PbO₂, grafita, titanijuma, itd.). Međutim, elektrohemijsko rastvaranje anoda od gvožđa i aluminijuma dovodi do smanjenja njihove mase i habanja, a time i do stvaranja mulja (Chopra i Sharma, 2013). Aluminijumske elektrode se upotrebljavaju za prečišćavanje otpadnih voda ili same ili u kombinaciji sa gvozdenim elektrodama zbog visoke efikasnosti koagulacije Al³⁺ jona (Sahu i dr., 2014). Ograničene su i informacije o kombinovanoj upotrebi elektroda od aluminijuma i gvožđa u istoj EKF ćeliji (Jewel i dr., 2007; Katal i Pahlavanzadeh 2011; Linares-Hernández i dr., 2009).

Efikasnosti ispitivanih kombinacija elektroda za uklanjanje mutnoće iz OSV opadaju u nizu: Al(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+). Efikasnosti kombinacija elektroda u pogledu prirode materijala slični su sa literaturnim podacima, dok su u procentualnom pogledu nešto niže (64,8% uklanjanja mutnoće za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda) što je posledica kompleksnosti OSV kao matriksa. Bellebia i saradnici (2012) proučavali su uklanjanje mutnoće i HPK iz otpadne vode fabrike papira primenom EKF

tretmana ca četiri aluminijumske i četiri elektrode od gvožđa (dve kombinacije iz doktorske disertacije). Prema istraživanju Bellebia-e i saradnika (2012) veću efikasnost u uklanjanju mutnoće imaju aluminijumske (96,07%) u odnosu na elektrode od gvožđa (92,13%), jer gvožđe u rastvoru utiče na transparentnost tretirane otpadne vode zbog svojih obojenih katjona što dovodi do manjeg procenat uklanjanja mutnoće. Uklanjanje mutnoće, HPK, fenola, ugljovodonika i masti iz petrohemijske otpadne vode primenom EKF tretmana sa Al/Fe (Al kao anoda) i Fe/Al (Fe kao anoda) kombinacijama proučavali su Dimoglo i saradnici (2004). Kada se uporede rezultati za Fe i Al anodne kombinacije, postaje jasno da se bolje uklanjanje mutnoće iz EKF tretirane petrohemijske otpadne vode postiže sa Al anodom (93%) u odnosu na Fe anodnu kombinaciju (83%). Za uklanjanje fenola efikasnija je Al anodna (90%) u odnosu na Fe anodnu kombinaciju (80%). Za ugljovodonike efikasnija je Fe anodna (80%) u odnosu na Al anodnu kombinaciju (68%), dok su obe kombinacije elektroda podjednako efikasne u uklanjanju HPK i masti (~80%). Maksimalne efikasnosti uklanjanja mutnoće, HPK, fenola, ugljovodonika i masti dobijene su pod različitim operativnim uslovima EKF tretmana. Evidentno je da priroda polutanta utiče na efikasnost EKF tretmana ispitivanog efluenta (Dimoglo i dr., 2004). Solak i saradnici (2009) kao i Ozyonar i Karagozoglu (2012) sproveli su EKF tretman otpadne vode nastale u proizvodnji mermera sa 4 aluminijumske i 4 gvozdene kombinacije elektroda. Kombinacija elektroda od gvožđa ima nižu efikasnost uklanjanja (94,3%) mutnoće u odnosu na efikasnost aluminijumskih elektroda (98,5%). Prema Ozyonaru i Karagozoglu (2012) kada se efluent tretira sa žrtvenim elektrodama od gvožđa, efluent postaje zelen, a potom žut i mutniji. Zelena i žuta boja efluenta potiču od Fe²⁺ i Fe³⁺ jona generisanih tokom EKF tretmana. Fe²⁺ joni su u kiseloj i neutralnoj sredini rastvorni i mogu se oksidovati u Fe³⁺ jone dejstvom prisutnog kiseonika. Fe³⁺ joni grade žuti Fe(OH)₃ talog koji se teško taloži (Ozyonar i Karagozoglu, 2012; Solak i dr., 2009).

Kada se kao elektrodni materijal koriste aluminijum ili gvožđe, odigravaju se sledeće reakcije (prikazane jednačinama (56) – (58)) u kojima je M aluminijum ili gvožđe (Ozyonar i Karagozoglu, 2012, Chopra i Sharma, 2013; Merzouk i dr., 2009):



Generisani Fe³⁺ i Al³⁺ joni spontano reaguju sa hidrosidima stvarajući odgovarajuće mono- i/ili polihidrokside (Ozyonar i Karagozoglu, 2012; Mollah i dr. 2001; Katal i Pahlavanzadeh, 2011; Janpoor i dr., 2011; Kara, 2012; Katal i Pahlavanzadeh, 2011). Ove nerastvorne hidrosidne vrste aluminijuma i gvožđa reaguju sa suspendovanim i/ili koloidnim česticama i talože ih. Koagulacija, adsorpcija, taloženje i flotacija su osnovni EKF mehanizmi uklanjanja polutanata. Sami M(OH)₃(s) imaju veliku površinu za adsorpciju polutanata i lako se uklanjanju iz rastvora sedimentacijom ili flotacijom (Ozyonar i Karagozoglu, 2012). Visok stepen uklanjanja polutanata (HPK, DTG, boje, mutnoće i fosfora) iz otpadne vode perionica veša korišćenjem aluminijumskih elektroda Janpoor i saradnici (2011) objašnjavaju: (i) amorfnom strukturom polimernih aluminijumskih hidrosida, (ii) većom površinom polimernih u odnosu na monomerne Al hidroside i (iii) fizičkom adsorpcijom. Polimerne vrste aluminijumskih hidrosida sa dugim lancima imaju reaktivne grupe koja se vezuju na određene grupe na površini koloidnih čestica u otpadnim vodama. Kada drugi deo polimera postane vezan za drugu koloidnu česticu, koloidne čestice se povezuju preko polimera. Ako

nema drugih čestica na raspolaganju ili ako postoji višak polimera, slobodni delovi molekula polimera se umotavaju oko originalne čestice i efikasno je destabilizuju. Destabilizacija se takođe može desiti usled agresivnog mešanja ili druge agitacije, što može dovesti do rušenja intračestičnih mostova, a oslobođeni polimerni delovi mogu okružiti i zatvoriti originalne čestice (Janpoor i dr., 2011).

Gustina struje je važan faktor u optimizaciji i efikasnosti EKF tretmana OSV. Dobijeni rezultati pokazuju da sa povećanjem gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² povećava se efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog otpadnog sredstva za vlaženje od 48,2 do 64,8% za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda. Prema nekim istraživačima EKF proces odgovara „sweep” koagulaciji i brzina taloženja zavisi od (Janpoor i dr., 2011; Solak i dr., 2009):

- prezasićenja, tj. visoke koncentracije koagulanata, odnosno odgovarajućih mono- ili polihidroksidnih vrsta aluminijuma ili gvožđa,
- prisustva anjona od kojih su najefikasniji sulfati i
- visokih koncentracija koloida, jer koloidi sami mogu da posluže kao jezgara za formiranje taloga.

Prema Faraday-evom zakonu elektrolize, koagulant generisan iz anode je proporcionalan ukupnom naelektrisanju koje prolazi kroz anodu, odnosno gustini struje. Kako se povećava gustina struje, ogromne količine Fe(OH)₃ koagulanata proizvedenih da destabilizuju koloidne čestice, zajedno formiraju više precipitanata koji se lako talože. Sa druge strane, veća količina H₂ se generiše na katodi zbog veće gustine struje. Veličina mehurića se smanjuje sa povećanjem gustine struje, čime raste gustina mehurića i intenzitet fluksa naviše. Manji mehurići takođe obezbeđuju veću površinu za vezivanje čestica, obezbeđujući visoku efikasnost separacije. Polutanti se uklanjaju kroz proces flotacije na flokulama koje su podignute velikom količinom sitnih mehurića. Ovi razlozi pokazuju zašto visoka gustina struje dovodi do boljeg smanjenja mutnoće (Zhao i dr., 2014; Sridhar i dr., 2014).

Bellebia i saradnici (2012) ispitivali su uticaj gustine struje od 1,47 do 13,23 mA cm⁻² i zaključili da gustine struje iznad 8 mA cm⁻² ne utiču značajnije na efikasnost uklanjanja mutnoće i HPK. Pri optimalnoj gustini struje, koja ne mora biti i najviša, joni metala proizvedeni raspadom žrtvene elektrode su hidrolizovani i formiraju niz metalnih mono- i polihidroksidnih vrsta. Ove vrste neutrališu elektrostatičko naelektrisanje dispergovanih čestica u rastvoru i smanjuju elektrostatičko odbijanje čestica dovoljno da Van der Waals-ove privlačne sile dominiraju i olakšavaju aglomeraciju (Chou i dr., 2009B).

Efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OSV za međuelektrodna rastojanja opada u nizu: 1,0 > 1,5 > 0,5 cm. Odličnu efikasnost uklanjanja mutnoće iz različitih efluenata dobili su istraživači za različita rastojanja: 0,3 cm (Dimoglo et al., 2004), 0,5 cm (Solak i dr., 2009), 1,0 cm (Bellebia i dr., 2012, Katal i Pahlavanzadeh, 2011), 1,5 (Janpoor i dr., 2010, Zhao i dr., 2014). Ista međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm između aluminijumskih elektroda za uklanjanje bora iz EKF tretirane otpadne vode dobijene pri eksploataciji gasa i nafte koristili su Ezechi i saradnici (2014). Prema jednim istraživačima rezultati pokazuju da se efikasnosti uklanjanje svih polutanata povećavaju kada se rastojanja između ploča elektroda smanjuju, jer se otpor između ploča smanjuje tako da se struja povećava, čime se povećava koncentracija koagulanata i mehurića (Ezechi i dr., 2014; Janpoor i dr., 2011). Sa druge strane Sridhar i saradnici (2014) proučavali su uticaj

međuelektrodnog rastojanja od 1 do 4 cm na efikasnost uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog efluenta pri proizvodnji jaja i zaključili da je efikasnost uklanjanja mutnoće niža na rastojanjima od 1 cm u odnosu na 3 cm. Rastojanje od 1 cm između elektroda je veoma malo da ometa prenos i tečne i čvrste faze tretiranog efluenta, dok rastojanje veće od 3 cm smanjuje efikasnost uklanjanja mutnoće. Dakle optimalno rastojanje za EKF tretman efluenta zavisi od vrste polutanta, ali i od vrste samog efluenta.

Povećanje broja elektroda između katode i anode povećava efikasnost uklanjanja polutanata. Kada se dve i četiri ploče nalaze između anode i katode, performanse EKF procesa su poboljšane, jer količine koagulanata rastu, pa se i efikasnosti uklanjanja polutanata povećavaju. Prema Janpoor-u i saradnicima (2011) povećanja efikasnosti uklanjanja polutanata u bipolarnom reaktoru su bolja u odnosu na monopolarni reaktor. Međutim, povećanje broja ploča preko 4 u bipolarnom reaktoru ima negativan uticaj na efikasnost uklanjanja, jer dodatne ploče povećavaju otpornost sistema, a samim tim se i koncentracije koagulanata smanjuju. Takođe, u svakom EKF tretmanu određivanje optimalnog broja pomoćnih ploča je od suštinskog značaja (Janpoor i dr., 2011).

U svakom EKF eksperimentu uklanjanje mutnoće iz EKF tretiranog OSV praćeno je tokom EKF operativnog vremena u intervalu od 1 do 60 minuta, za konstantne operativne parametre (gustina struje, međuelektrodno rastojanje i kombinacija elektroda). Slike 26a-c pokazuju da efikasnosti uklanjanja mutnoće rastu sa porastom EKF operativnog vremena. Generalno sa porastom vremena EKF tretmana rastu: (i) koncentracija metalnih (aluminijum ili gvozdjenih) katjona nastalih elektrohemijским rastvaranjem žrtvenih anoda, (ii) koncentracija aluminijumskih ili gvozdjenih mono- i polihidroksilnik vrsta i (iii) količina adsorbovanih polutanata (Bellebia i dr., 2012; Ozyonar i Karagozogu, 2012; Zhao i dr., 2014).

Literaturni podaci pokazuju da se EKF upotrebljava za uklanjanje metala, na primer hroma, bakra, nikla i cinka, iz tečnog otpada pomoću žrtvenih elektroda od aluminijuma ili gvožđa (Adhoum i dr., 2004; Chou, 2010; Golder i dr., 2008; Heidmann i Calmano, 2008; Linares-Hernández i dr., 2009; Nouri i dr., 2010; Zongo i dr., 2009a). Veoma je malo radova koji u EKF ćeliji kombinuju elektrode od aluminijuma i gvožđa za uklanjanje metala iz efluenta (Jewel i dr., 2007; Katal i Pahlavanzadeh, 2011; Linares-Hernández i dr., 2009), kao što je slučaj u disertaciji. Upotreba kombinacija elektroda od raznorodnih metala može da bude alternativni metod za efikasno uklanjanje metala iz otpadnih voda (Linares- Hernández i dr., 2009).

Efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanje bakra iz EKF tretiranog OSV opada u nizu: $Fe(-)/Fe(+)$ > $Fe(-)/Al(+)$ > $Al(-)/Fe(+)$ > $Al(-)/Al(+)$ (slika 27). Tokom EKF tretmana OSV sa najefikasnijom $Fe(-)/Fe(+)$ kombinacijom elektroda, za najbolje međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm, efikasnosti uklanjanja bakra na gustinama struje 2, 4 i 8 mA cm⁻², posle 40 i 60 minuta su u intervalima od 70,9 do 97,8% i od 91,7 do 99,3%, respektivno. Na rastojanjima od 0,5 i 1,5 cm efikasnosti uklanjanja bakra u 40 minutu su u intervalima od 64,7 do 89,0% i od 66,4 do 91,8%, respektivno.

Efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanje cinka iz EKF tretiranog OSV opada u nizu: $Fe(-)/Fe(+)$ > $Fe(-)/Al(+)$ > $Al(-)/Fe(+)$ > $Al(-)/Al(+)$. Za $Fe(-)/Fe(+)$ kombinaciju elektroda povećanje gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² za različita međuelektrodna rastojanja (od 0,5 do 1,5 cm) dovodi do povećanja efikasnosti uklanjanja cinka od 22,6 do 54,7%, od 28,9 do 66,5% i od 42,6 do 81,1%, respektivno (slika 29). Vrednosti efikasnosti uklanjanja

cinka za Fe(-)/Al(+), Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda, pri povećanju gustini struje od 2 do 8 mA cm⁻² za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm, nakon 60 minuta su u intervalima od 24,1 do 58%, od 19,1 do 36,6% i 6 do 19,5%, respektivno. Za iste elektrodne kombinacije na 8 mA cm⁻², EKF operativno vreme od 60 minuta, ali za međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm efikasnosti uklanjanja cinka su više i u intervalima od 26,2 do 64,9%, od 19,3 do 49,5% i 10,6 do 36%, respektivno.

Efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV opada u nizu: Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+). Kombinacija elektroda od raznorodnih metala (aluminijuma i gvožđa) imaju veću efikasnost uklanjanja nikla u odnosu kombinacije istorodnih elektroda (slika 28). Tokom EKF tretmana OSV sa najefikasnijom Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda, sa porastom gustina struje od 2 do 8 mA cm⁻² i međuelektrodna rastojanja od 0,5 do 1,5 cm, povećavaju se efikasnosti uklanjanja nikla u intervalima: od 81,1 do 87,5%, od 87,6 do 98,4% i od 99,6 do 99,9%, respektivno. Najmanje efikasna Fe(-)/Fe(+) u odnosu na najbolju Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda ima od 4 do 7 puta manje efikasnosti za uklanjanje nikla iz OSV primenom EKF tretmana.

Dobijeni rezultati ukazuju da efikasnost uklanjanja bakra i cinka iz EKF tretiranog OSV u pogledu kombinacija elektroda pratiti isti redosled (Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+)), a efikasnost uklanjanja nikla sledi drugačiji raspored kombinacija elektroda (Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+)). Ove razlike se mogu pripisati razlici u mehanizmima za uklanjanje metala. Naime, jonske vrste se prema njihovoj konstanti rastvorljivosti talože po sledećem redosledu: bakar, nikl i cink. Može se videti da sve kombinacije elektrode na svim gustinama struje imaju sporije taloženje i manju efikasnost uklanjanja cinka u odnosu na bakar tokom EKF tretmana OSV. Ovo podržava pretpostavku o sličnim mehanizmima za uklanjanje bakra i cinka. Oba metala se takmiče za hidroksidne jone (proizvedene na katodi) i za adsorpciona mesta na površini gvožđe ili aluminijum hidroksida, tj. koprecipitaciju (Heidmann i Calmano, 2008). Visoka efikasnost uklanjanja metala sa žrtvovanim elektrodama od gvožđa rezultat je nekoliko procesa koji se odvijaju istovremeno (taloženja metala na katodi, taloženja i koprecipitacije) i, što je još važnije, zavisi od visokih adsorpcionih kapaciteta monomernih i polimernih hidroksida gvožđa generisanih rastvaranjem žrtvovane anode (Adhoum i dr., 2004; Meunier i dr., 2009).

Gustina struje pokazuje jak efekat na kinetiku uklanjanja metala iz OSV primenom EKF tretmana: veća struja, efikasniji EKF tretman (Can i dr., 2006; Chen, 2004; Holt i dr., 2005; Mollah i dr., 2004; Mouedhen i dr., 2008). Za sve kombinacije elektroda povećanje gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² dovodi do povećanja efikasnosti uklanjanja bakra (slika 27), nikla (slika 28) i cinka (slika 29) iz EKF tretiranog OSV. Povećanjem gustine struje, stepen anodnog rastvaranja žrtvenih anoda od gvožđa i aluminijumskih se povećava, što rezultira u većoj količini taloga i većoj efikasnosti uklanjanje bakra, cinka i nikla (Merzouk i dr., 2009). Takođe, primenjena veća gustina struje, dovodi do porasta koncentracije Fe²⁺ i/ili Al³⁺ i OH⁻ u EKF sistemu i bržeg smanjivanja koncentracija bakra, cinka i nikla. Pored toga, stepen produkcije mehurića vodonika raste, a veličine mehurića vodonika opada sa porastom gustine struje. Oba trenda su od benefiitnog značaja za visoke efikasnosti uklanjanja polutanta sa H₂ flotacijom (Akbal i Camci, 2010). Slični zaključci su dobijeni za procenu efikasnosti EKF tretman otpadnih voda koje sadrže cink, bakar i hrom kao polutante (Heidmann i Calmano, 2008).

Posmatrajući uticaj EKF operativnog vremena na efikasnost uklanjanja metala iz OSV, uočeno je da efikasnosti uklanjanja metala rastu sa povećanjem vremena elektrolize za

sve kombinacije elektroda, što je u skladu sa rezultatima drugih autora (Mouedhen i dr., 2008; Solak i dr., 2009). Najbolje EKF operativno vreme za svaki metal je analizirano za najbolje kombinacije elektroda, međuelektrodna rastojanja i gustine struje. Prema rezultatima, pod operativnim uslovima: od 8 mA cm^{-2} , međuelektrodnom rastojanju od 1,0 cm i Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda (Slika 27c) efikasnost uklanjanja bakra od 89,5% je postignuta za 20 minuta, a efikasnost od 97,8% za 40 minuta. Najveća efikasnost uklanjanje cinka iz EKF tretiranog OSV od 81,1% je postignuta za 60 minuta primenom Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda, za 8 mA cm^{-2} i međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm. U slučaju nikla, efikasnosti uklanjanja $> 80\%$, za Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, na 2 mA cm^{-2} za 0,5, 1,0 i 1,5 cm postignute su posle 60, 20 i 1 minuta, respektivno (slika 28a). Pored toga, gustina struje od 8 mA cm^{-2} smanjuje se EKF vreme rada i efikasnosti uklanjanja nikla $> 90\%$ postignute su za 10 i 1 minut, za međuelektrodna rastojanja od 1,0 i 1,5 cm, respektivno (slike 28b i 28c).

Efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla iz EKF tretiranog OSV su analizirane u funkciji međuelektrodnog rastojanja. Kraće međuelektrodno rastojanje je poželjno, jer električna otpornost (IR pad) raste sa povećanjem međuelektrodnog rastojanja (Mohora i dr., 2012). Povećanjem međuelektrodnog rastojanja, očekuju se slabije interakcije metala sa hidroksidnim polimerima aluminijuma i/ili gvožđa (Modirshahla i dr., 2007). Merzouk i saradnici (2008) su primetili da je efikasnost uklanjanja opada kada se međuelektrodno rastojanje povećava od 1 do 3 cm. Takođe, Modirshahla i saradnici (2007) su zaključili da kada se rastojanje između elektroda povećava od 0,5 do 3 cm, smanjuje se efikasnost uklanjanja oko 26,64%. Stoga, najviša efikasnost uklanjanja metala iz OSV se očekuje na 0,5 cm. Dobijeni rezultati ukazuju da je najveća efikasnost uklanjanja bakra za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm (slika 27) za sve kombinacije elektroda, a najveća efikasnost uklanjanja cinka i nikla (slike 29 i 28, respektivno) neočekivano je postignuta za međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm za sve kombinacije elektroda. Rezultati se mogu objasniti flotacijom mehurića vodonika proizvedenih na katodi, koji stvaraju više stabilne flokule kada je međuelektrodno rastojanje 1,0 cm. Međuelektrodna rastojanja od 0,5 i 1,5 cm ometaju adekvatni transport mase u EKF ćeliji i na taj način smanjuje efikasnost uklanjanja bakra. Ovakvo ponašanje ukazuje na relativnu važnost kretanja i turbulencije otpadne vode tokom EKF tretmana i njihovu veliku zavisnost od međuelektrodnog rastojanja (Martínez-Villafañe i dr., 2009). U slučaju cinka i nikla, na međuelektrodnim rastojanjima od 0,5 i 1,0 cm, zbog male udaljenosti između anode i katode, transfer i čvrste i tečne faze u EKF ćeliji je ometen (Phalakornkule i dr., 2010).

Tokom EKF taloženja organskih supstanci iz OSV Fe(-)/Al(+) u odnosu na Al(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+) i Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda ima veću efikasnost uklanjanja od 1,3, 1,7 i 2,4 puta, respektivno. Takođe, najveća efikasnost uklanjanja (44,3%) organskih supstanci za sve kombinacije elektroda, pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} postignuta je za međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm (slika 30) i za EKF operativno vreme od 10 minuta. Prema Katalu i Pahlavanzadeh (2011) uklanjanje boje iz EKF tretirane otpadne vode proizvodnje papira pri 10 mA cm^{-2} i EKF vremenu od 40 minuta za Fe/Fe, Fe/Al, Al/Fe i Al/Al parove elektroda iznosi: 30,1, 34,1, 44,2 i 48,8%, respektivno. Za uklanjanje HPK Bellebia i saradnici (2012) su uočili da su gvozdene elektrode efikasnije (86,76%) u odnosu na aluminijumske (52,34%), pri optimalnim uslovima ($1,41 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7,21$ i EKF vreme od 10 minuta), što objašnjavaju većom atomskom masom gvožđa (55,847) u odnosu na aluminijum (26,981), a time i većom masom i površinom mono- i polihidroksidnih koagulanata gvožđa. Takođe, Li i saradnici (2011) iz EKF tretirane procedne deponijske vode pri gustini struje od $4,96 \text{ mA cm}^{-2}$ za 90 minuta uklonili su HPK sa Fe/Fe i Al/Al kombinacijama elektroda sa efikasnošću od 49,8 i 32,7%, respektivno. Navedene studije

ukazuju da efikasnosti uklanjanja organskih polutanata primenom EKF tretmana nisu veće od 50%. Kako je OSV kompleksan efluent sa organskim i neorganskim polutantima koji tokom procesa ofset štampe u inertakciji grafička boja/štamarska podloga/štamarska forma/sredstvo za vlaženje, očekivano je i dokazano da je efikasnost uklanjanja organskih supstanci manja od 50%. U slučaju otpadnih voda farmaceutske industrije EKF proces je primenjen kao predtretman za uklanjanje organskih supstanci (Sires i Brillas, 2012; Deshpande i dr., 2010).

Zongo i saradnici (2009b) tvrde da se u slučaju organskih zagađujućih materija, 1 ppm organskog ugljenika približno odgovara koncentracija HPK od 4 ppm. Uzimajući u obzir molekulske težine ugljenika i koagulant metala, procenili su broj ugljenikovih atoma koje kompleksira atom koagulant metala. Na osnovu dobijenih rezultata i s obzirom na prirodu ispitivanre tekstilne otpadne vode zaključili su da jedan atom Fe kompleksira oko 9 atoma ugljenika, dok jedan atom Al kompleksira samo 3 atoma ugljenika. Navedeni „koordinacioni” brojevi Fe ili Al u velikoj meri zavise od prirode otpadnih voda koje se tretiraju, jer jedan Al atom kompleksira više organskih supstanci u EKF tretmanu koncentrovane naftne suspenzije.

Dobijeni rezultati u doktorskoj disertaciji ukazuju na mogućnost primene EKF procesa u tehnologiji prečišćavanja OSV. Uspešnost EKF tretmana OSV može se proceniti iz sledećih zaključaka:

- Kombinacije elektroda za efikasno uklanjanje mutnoće opadaju u nizu: Al(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+). Efikasnost uklanjanja mutnoće od 64,8% postiže se pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm i EKF vreme od 60 minuta.
- Kombinacije elektroda za efikasno uklanjanje bakra opadaju u nizu: Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+). Efikasnost uklanjanja bakra od 89,5% postiže se pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm i EKF vreme od 20 minuta.
- Kombinacije elektroda za efikasno uklanjanje nikla opadaju u nizu: Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(+)/Al(-) > Fe(-)/Fe(+). Efikasnost uklanjanja nikla od 97,4% postiže se pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm i EKF vreme od 1 minuta.
- Kombinacije elektroda za efikasno uklanjanje cinka opadaju u nizu: Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+). Efikasnost uklanjanja cinka od 83,1% postiže se pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm i EKF vreme od 60 minuta.
- Kombinacije elektroda za efikasno uklanjanje organskih supstanci opadaju u nizu: Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+). Efikasnost uklanjanja organskih supstanci od 44,3% postiže se pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm i EKF vreme od 60 minuta.
- Efikasnost kombinacija elektroda opada u istom nizu za bakar i cink.
- 8 mA cm^{-2} najbolja gustina struje za uklanjanje mutnoće, bakra, nikla, cinka i organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV.
- Najbolje međuelektrodno rastojanje je 0,5 cm za organske supstance, 1,0 cm za bakar i mutnoću, a 1,5 cm je za nikal i cink.
- 60 minuta je najoptimalnije EKF vreme za uklanjanje mutnoće, cinka i organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV, dok je za bakar potrebno 20 minuta, a za nikal 1 minut.

- Kombinacija EKF procesa sa drugim tehnikama prečišćavanja (adsorpcija, ozonizacija, reverzna osmoza, elektrofiltracija, elektrooksidacija) može da omogući efikasnost uklanjanje mutnoće i organskih supstanci veću od rezultata dobijenih u ovom radu (64,8% i 44,3%, respektivno).

Aktuelne uredbe („Sl. glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012; „Sl. glasnik RS”, br. 1/2016) propisuju za tehnološke otpadne vode, pre njihovog ispuštanja u kanalizaciju granične vrednosti emisije za bakar, cink i nikel od 2, 2 i 1 mg L⁻¹, respektivno. Kako su koncentracije bakra, cinka i nikla u inicijalnom OSV veće od propisanih graničnih vrednosti emisija: 7,7, 5,6 i 1,7 puta, respektivno, EKF efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla iz OSV moraju biti veće od 87,1, 82,4 i 41,8%, respektivno. Za najbolje operative uslove (8 mA cm⁻² i 1,0 cm), efikasnosti uklanjanja bakra veće od 87,1% iz OSV postižu se sa Fe(-)/Fe(+), Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Fe(+) kombinacijama elektroda za: 20, 40 i 60 minuta, respektivno. Upotrebom Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda ne postiže se zadovoljavajuća efikasnost uklanjanja bakra. Neophodna efikasnost uklanjanja cinka > 82,4% iz OSV postiže se za najbolje EKF operative uslove: Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda, 8 mA cm⁻², 1,5 cm i 60 minuta. Za nikel, efikasnosti uklanjanja veće od 41,8% postižu se sa Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Al(+) i Al(+)/Al(-) kombinacijama elektroda za sve gustine struje i međuelektrodna rastojanja, dok se sa najslabijom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda ne postiže neophodna efikasnosti uklanjanja nikla.

6.2.2.7. Optimizacija EKF tretmana otpadnog sredstva za vlaženje metodom odziva površine

U mnogim inženjerskim eksperimentima, nezavisno da li se obavljaju u strogo kontrolisanim laboratorijskim uslovima ili pogonskim uslovima, istražuju se proizvodni uslovi koji će dati optimum u kvalitetu proizvoda i njegovoj ekonomičnosti. Zavisnost rezultata eksperimenta od ulaznih faktora može se optimizovati primenom metode odziva površine (Ivanović i dr., 2014).

U 36 EKF sistema za uklanjanje mutnoće iz OSV određeno je 216 vrednosti efikasnosti uklanjanja mutnoće od kojih samo 16 vrednosti (7,4%) imaju vrednost veću od 50% (tabele 44 - 47, Prilog IV). Takođe, za uklanjanje organskih supstanci iz OSV samo 13 vrednosti (6%) efikasnosti uklanjanja organskih supstanci su veće od 35% (tabele 60 - 63, Prilog IV). Iz navedenih razloga i zbog statističke značajnosti, metoda odziva površine nije obuhvatila u analizi mutnoću i organske supstance.

Metoda odziva površine je upotrebljena za definisanje međusobnog odnosa između tri operative promenljive (bakra, cinka i nikla) i tri odgovora (efikasnosti uklanjanja) za četiri različite kombinacije elektroda (Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+), Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Fe(+)). Kao i u sličnim istraživanjima na neorganskim polutantima kao što su bakar, hrom(IV), živa, fluoridi i bor (Bhatti i dr., 2009, 2011; Fakhri, 2015; Behbahani i dr., 2011; Isa i dr., 2014), kvadratni model je izabran za modelovanje i procenu uticaja međuelektrodnog rastojanja, EKF operative vremena i gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra, cinka i nikla i optimizaciju EKF tretmana OSV. Statistička značajnost modela je određena analizom varijanse (ANOVA) upotrebom softverskog paketa Mathematica 8.0.

Eksperimentalni podaci su fitovani polinomnim jednačinama drugog reda (jednačine (59) - (80)) u kojima su Y₁, Y₂, Y₃ efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla, respektivno, a x₁, x₂, x₃ su vrednosti međuelektrodnog rastojanja, EKF operative vremena i gustine struje,

respektivno, za ispitivane kombinacije elektroda (Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+), Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Fe(+)). Algebarski znak (+ ili -) i vrednost ispred kodiranih termina kvadratnog modela ukazuju na intenzitet i pravac (pozitivan ili negativan) uticaja nezavisne promenljive (x_1 , x_2 i x_3) na odgovor EKF procesa (Olmez-Hanci i dr., 2012).

Fe(-)/Fe(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = -46,2480 + 86,2762 x_1 - 41,1746 x_1^2 + 2,3971 x_2 - 0,0780 x_1 x_2 - 0,0166 x_2^2 + 7,0964 x_3 + 0,6706 x_1 x_3 - 0,0158 x_2 x_3 - 0,3874 x_3^2 \quad (59)$$

$$Y_2 = -0,4579 - 7,7840 x_1 + 5,0192 x_1^2 + 0,0775 x_2 + 0,3378 x_1 x_2 - 0,0019 x_2^2 + 3,8258 x_3 + 0,8895 x_1 x_3 + 0,0823 x_2 x_3 - 0,3824 x_3^2 \quad (60)$$

$$Y_3 = -4,8343 + 5,0564 x_1 - 0,2872 x_1^2 + 0,1637 x_2 + 0,0150 x_1 x_2 - 0,0012 x_2^2 + 1,2964 x_3 + 0,1430 x_1 x_3 + 0,0135 x_2 x_3 - 0,0441 x_3^2 \quad (61)$$

Al(-)/Al(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = -32,6583 + 71,1282 x_1 - 35,8166 x_1^2 + 0,7913 x_2 + 0,1580 x_1 x_2 - 0,0025 x_2^2 + 4,5001 x_3 + 0,2727 x_1 x_3 + 0,0239 x_2 x_3 - 0,2922 x_3^2 \quad (62)$$

$$Y_2 = 7,8726 - 10,1644 x_1 + 4,7692 x_1^2 - 0,2751 x_2 + 0,2376 x_1 x_2 + 0,0002 x_2^2 - 0,5142 x_3 + 0,6993 x_1 x_3 + 0,0387 x_2 x_3 - 0,0020 x_3^2 \quad (63)$$

$$Y_3 = 15,8764 + 7,3640 x_1 - 16,5557 x_1^2 + 0,4108 x_2 + 0,0901 x_1 x_2 - 0,0035 x_2^2 + 2,3959 x_3 + 0,2364 x_1 x_3 + 0,0071 x_2 x_3 - 0,1633 x_3^2 \quad (64)$$

Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = -40,8180 + 87,4550 x_1 - 43,8128 x_1^2 + 0,8680 x_2 + 0,1869 x_1 x_2 - 0,0026 x_2^2 + 5,7701 x_3 + 0,3284 x_1 x_3 + 0,0403 x_2 x_3 - 0,3657 x_3^2 \quad (65)$$

$$Y_2 = 5,8101 - 0,2328 x_1 + 0,1634 x_1^2 - 0,3112 x_2 + 0,1102 x_1 x_2 + 0,0048 x_2^2 - 0,6860 x_3 + 0,7246 x_1 x_3 + 0,0591 x_2 x_3 + 0,0012 x_3^2 \quad (66)$$

$$Y_3 = 44,1335 + 14,4181 x_1 + 10,7716 x_1^2 + 0,6031 x_2 - 0,1600 x_1 x_2 - 0,0017 x_2^2 + 4,2527 x_3 - 1,9893 x_1 x_3 - 0,0099 x_2 x_3 - 0,0404 x_3^2 \quad (67)$$

Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda

$$Y_1 = -41,4095 + 86,6748 x_1 - 41,5733 x_1^2 + 1,5136 x_2 + 0,1283 x_1 x_2 - 0,0111 x_2^2 + 5,9441 x_3 - 0,0716 x_1 x_3 + 0,0318 x_2 x_3 - 0,3128 x_3^2 \quad (68)$$

$$Y_2 = 4,2776 - 3,6181 x_1 + 1,4841 x_1^2 - 0,4563 x_2 + 0,2360 x_1 x_2 + 0,0064 x_2^2 + 1,1040 x_3 + 0,8952 x_1 x_3 + 0,0854 x_2 x_3 - 0,1729 x_3^2 \quad (69)$$

$$Y_3 = 37,6424 + 13,2888 x_1 + 0,6137 x_1^2 + 0,4877 x_2 - 0,0838 x_1 x_2 - 0,0040 x_2^2 + 2,5616 x_3 + 1,2454 x_1 x_3 - 0,0028 x_2 x_3 - 0,2014 x_3^2 \quad (70)$$

Polinomne jednačine drugog reda (59, 61, 62, 64, 65, 67, 68 i 70) dokazuju da međuelektrodno rastojanje (x_1), EKF operativno vreme (x_2) i gustina struje (x_3) imaju pozitivan uticaj na efikasnost uklanjanja bakra i nikla iz OSV primenom EKF tretmana za sve kombinacije elektroda. Kod cinka se uočava da pozitivan uticaj na efikasnost uklanjanja imaju: EKF operativno vreme i gustina struje za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda (jednačina 60) i gustina struje za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda (jednačina 69). Za manje efikasne Al(-)/Fe(+) i Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda uticaji x_1 , x_2 i x_3 parametara ne dolaze do izražaja što je posledica malih efikasnosti uklanjanja cinka, < 49% i < 36%, respektivno.

Analizom polinomnih jednačina drugog stepena za bakar (59, 62, 65 i 68) uočava se da koeficijeni međuelektrodnog rastojanja ne prate trend opadanja efikasnosti kombinacija elektroda (Fe(-)/Fe(+) > (Fe(-)/Al(+)) > (Al(-)/Fe(+)) > Al(-)/Al(+)), jer su za prve tri elektrodne kombinacije približnih vrednosti (86,2762, 86,6748 i 87,4550), dok su kako se i očekuje, najmanji (71,1282) za najslabiju Al(+)/Al(-) kombinaciju elektroda. Koeficijenti EKF operativnog vremena i gustine struje prate trend opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: 2,3971 > 1,5136 > 0,8680 > 0,7913 i 7,0964 > 5,9441 > 5,7701 > 4,5001, respektivno.

Analizom jednačina drugog reda (61, 64, 67 i 70) uočava se da koeficijenti za x_1 , x_2 i x_3 opadaju u nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanje nikla: Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+). Koeficijent međuelektrodnog rastojanja opadaju sa opadanjem efikasnosti kombinacija elektroda u nizu: 14,4181 > 13,2888 > 7,3640 > 5,0564. Ista zavisnost uočava se i za koeficijente EKF operativnog vremena (0,6031 > 0,4877 > 0,4108 > 0,1637) i gustine struje (4,2527 > 2,5616 > 2,3959 > 1,2964).

Polinomne jednačine drugog reda (60, 63, 66 i 69) za cink pokazuju da je uticaj koeficijenata x_1 , x_2 i x_3 negativan na uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV, ali su zato uticaji međusobnih interakcija x_1 , x_2 i x_3 (x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 , $x_1x_2^2$, itd.) za sve kombinacije elektroda značajni. Uticaj međusobnih interakcija x_1 , x_2 i x_3 za najefikasniju kombinaciju elektroda je značajan samo za međusobni uticaj međuelektrodnog rastojanja i gustine struje (0,6706), dok kod nikla za najefikasniju Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda međusobni uticaji ne dolaze do izražaja.

Rezultati ANOVA za koeficijente regresije parametara EKF tretiranog OSV sa četiri kombinacije elektroda prikazani su u tabeli 25. Rezultati iz tabele 25 pokazuju da linearni članovi međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje imaju statistički značajan uticaj na efikasnost uklanjanja bakra, jer su njihove P vrednosti manje od 0,05 za sve kombinacije elektroda. Za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda statistički značajan uticaj nezavisno promenljivih opada u nizu: x_1 > x_3 > x_2 , dok za manje efikasne kombinacije elektroda opada u nizu: x_1 > x_2 > x_3 . Takođe, kvadratni članovi međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje (x_1^2 , x_2^2 i x_3^2) imaju statistički značajan uticaj na efikasnost uklanjanja bakra, dok članovi interakcije ulaznih faktora za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda nemaju statistički značajan doprinos predikciji zavisne promenljive.

Na efikasnost uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV međusobne interakcije međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje imaju statistički značajan uticaj, jer su njihove P vrednosti manje od 0,05 za sve kombinacije elektroda (tabela

Tabela 25. Koeficijenti regresije za efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla iz OSV primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Termini		Fe(-)/Fe(+)			Al(-)/Al(+)			Al(-)/Fe(+)			Fe(-)/Al(+)		
		SE	TStat	P vrednost	SE	TStat	P vrednost	SE	TStat	P vrednost	SE	TStat	P vrednost
Bakar	1	6,815	-6,787	2,350x10 ⁻⁸	4,496	-7,263	4,713x10 ⁻⁹	5,738	-7,114	7,778 x10 ⁻⁹	5,876	-7,047	9,740x10 ⁻⁹
	x ₁	10,957	7,874	6,120x10 ⁻¹⁰	7,230	9,838	1,102 x10 ⁻¹²	9,225	9,480	3,379x10 ⁻¹²	9,448	9,174	8,894x10 ⁻¹²
	x ₂	0,148	16,174	0,000	0,098	8,091	2,983x10 ⁻¹⁰	0,125	6,956	1,325x10 ⁻⁸	0,128	11,844	2,665x10 ⁻¹⁰
	x ₃	1,835	3,868	3,584x10 ⁻⁴	1,211	3,718	5,656x10 ⁻⁴	1,545	3,736	5,356x10 ⁻⁴	1,582	3,758	5,012x10 ⁻⁴
	x ₁ x ₂	0,071	-1,095	0,279	0,047	3,360	0,002	0,060	3,115	0,003	0,061	2,088	0,043
	x ₁ x ₃	0,600	1,118	0,269	0,396	0,689	0,494	0,505	0,651	0,519	0,517	-0,138	0,891
	x ₂ x ₃	0,012	-1,352	0,183	0,008	3,110	0,003	0,010	4,105	1,726x10 ⁻⁴	0,010	3,162	0,003
	x ₁ ²	5,181	-7,947	4,808x10 ⁻¹⁰	3,419	-10,477	1,559x10 ⁻¹³	4,362	-10,043	5,844x10 ⁻¹³	4,467	-9,306	5,856x10 ⁻¹²
	x ₂ ²	0,002	-8,785	3,097x10 ⁻¹¹	0,001	-2,039	0,048	0,002	-1,641	0,108 0,048	0,002	-6,798	2,259x10 ⁻⁸
x ₃ ²	0,165	-2,350	0,023	0,109	-2,686	0,010	0,139	-2,634	0,011	0,142	-2,200	0,033	
Cink	1	5,755	-0,080	0,937	2,935	2,682	0,010	2,683	2,165	0,036	3,879	1,103	0,276
	x ₁	9,253	-0,841	0,405	4,719	-2,154	0,037	4,314	-0,054	0,957	6,237	-0,580	0,565
	x ₂	0,125	0,620	0,539	0,064	-4,310	9,038x10 ⁻⁵	0,058	-5,333	3,183x10 ⁻⁶	0,084	-5,409	2,474x10 ⁻⁶
	x ₃	1,549	2,470	0,017	0,790	-0,651	0,519	0,722	-0,950	0,347	1,044	1,057	0,296
	x ₁ x ₂	0,060	5,614	1,243x10 ⁻⁶	0,031	7,742	9,499x10 ⁻¹⁰	0,028	3,927	2,991x10 ⁻⁴	0,041	5,819	6,214x10 ⁻⁷
	x ₁ x ₃	0,506	1,757	0,086 0,046	0,258	2,708	0,010	0,236	3,069	0,004	0,341	2,623	0,012
	x ₂ x ₃	0,010	8,356	1,249x10 ⁻¹⁰	0,005	7,702	1,083x10 ⁻⁹	0,005	12,864	0,000	0,007	12,861	0,000
	x ₁ ²	4,375	1,147	0,258	2,231	2,137	0,038	2,040	0,080	0,936	2,949	0,503	0,617
	x ₂ ²	0,002	-1,190	0,240	0,001	0,249	0,804	0,001	6,512	5,966x10 ⁻⁸	0,001	5,922	4,381x10 ⁻⁷
x ₃ ²	0,139	-2,746	0,009	0,071	0,029	0,977	0,065	0,018	0,985	0,094	-1,843	0,072	
Nikal	1	1,874	-2,580	0,013	2,716	5,845	5,708x10 ⁻⁷	3,781	11,673	4,441x10 ⁻¹⁵	2,900	12,981	0,000
	x ₁	3,013	1,678	0,100	4,368	10,844	5,174x10 ⁻¹⁴	6,079	2,372	0,022	4,663	2,850	0,007
	x ₂	0,041	4,017	0,000	0,059	6,954	1,334x10 ⁻⁸	0,082	5,932	4,253x10 ⁻⁷	0,063	9,562	2,609x10 ⁻¹²
	x ₃	0,504	2,570	0,014	0,731	3,503	0,001	1,018	4,178	1,372x10 ⁻⁴	0,781	3,069	0,004
	x ₁ x ₂	0,020	0,768	0,447	0,028	3,171	0,003	0,040	-4,047	2,065x10 ⁻⁴	0,030	-2,762	0,008
	x ₁ x ₃	0,165	0,868	0,390	0,239	0,989	0,328	0,333	-5,980	3,617x10 ⁻⁷	0,255	4,881	1,428x10 ⁻⁵
	x ₂ x ₃	0,003	4,199	1,284x10 ⁻⁴	0,005	1,159	0,136	0,006	-1,528	0,134	0,005	-0,560	0,579
	x ₁ ²	1,425	-0,202	0,841	2,065	-8,016	3,827x10 ⁻¹⁰	2,875	3,747	5,174x10 ⁻⁴	2,205	0,278	0,782
	x ₂ ²	0,001	-2,292	0,027	0,001	-4,599	3,582x10 ⁻⁵	0,001	-1,642	0,108 0,008	0,001	-4,971	1,060x10 ⁻⁵
x ₃ ²	0,045	-0,972	0,336	0,066	-2,485	0,017	0,091	-0,442	0,661	0,070	-2,871	0,006	

25). Linearni članovi sa statistički značajan doprinos su: x_3 za Fe(-)/Fe(+), x_1 i x_2 za Al(-)/Al(+) i x_2 za Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Fe(+) kombinacije elektroda. Dakle, ne uočava se sistemski zavisnost u uticaju linearnih i kubnih članova međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje na efikasnost uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV.

Na efikasnost uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV značajan statistički uticaj ($P < 0,022$) imaju linearni članovi međuelektrodnog rastojanja, EKF operativnog vremena i gustine struje za najefikasniju Al(-)/Fe(+), Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda (tabela 25). Za najmanje efikasnu Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda statistički značajan uticaj imaju EKF vreme i gustina struje. Kvadratni članovi sa statistički značajnim doprinosom su: x_2^2 i x_3^2 za Fe(-)/Al(+), x_1^2 i x_2^2 za Al(-)/Fe(+), x_1^2 , x_2^2 i x_3^2 za Al(-)/Al(+) i x_2^2 za Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda. Članovi interakcije x_1x_2 i x_1x_3 za najefikasniju Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda imaju statistički značajan doprinos na na efikasnost uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV. Evidentno je da veći broj linearnih, kvadratnih i međusobnih uticaja članova više nezavisnih promenljivih sa P vrednostima $< 0,05$ uslovljava i veću efikasnost uklanjanja bakra u odnosu na nikal, a posebno u odnosu na cink.

Rezultati ANOVA za procenu adekvatnosti kvadratnog modela prikazani su u tabeli 26. Vrednosti R^2 i R^2_{sr} za kvadratni model su u intervalu od 0,925 do 0,983 i od 0,910 do 0,980, respektivno. P vrednosti niže od 0,05 ukazuju da je model statistički značajan (Kumar i dr., 2009). Visoke vrednosti R^2 i R^2_{sr} i prihvatljive vrednosti srednjeg kvadrata odstupanja zajedno sa P vrednostima potvrđuju statistički značaj regresionih jednačina (59) - (70). F vrednosti za bakar, cink i nikal su veće od 241,95, 60,61 i 113,40, respektivno, za sve kombinacije elektroda. Velike F vrednosti ukazuju na to da najveće varijacije u odzivu, tj. u efikasnosti uklanjanja ispitivanih parametara mogu objasniti regresionim jednačinama.

Dijagnostički grafici zavisnosti stvarnih (eksperimentalnih) u odnosu na predviđene vrednosti ukazuju na adekvatnost kvadratnog modela i odlično slaganje eksperimentalnih podataka i podataka dobijenih primenom kvadratnog modela (slika 31). P vrednosti $\leq 0,05$ ukazuju da polinomne jednačine drugog stepena odlično fituju eksperimentalne rezultate. Takođe, i visoke R^2 vrednosti u intervalima: od 0,980 do 0,983 za bakar, od 0,925 do 0,975 za cink i od 0,959 do 0,977 za nikal, izražavaju visoku korelaciju između stvarnih i predviđenih vrednosti. Dobijene R^2 vrednosti su u skladu sa literaturnim podacima (Chung i dr., 2014; Behbahani i dr., 2011; Elksibi i dr., 2014; Fakhri, 2015; Khataee i dr., 2010; Wang i dr., 2007).

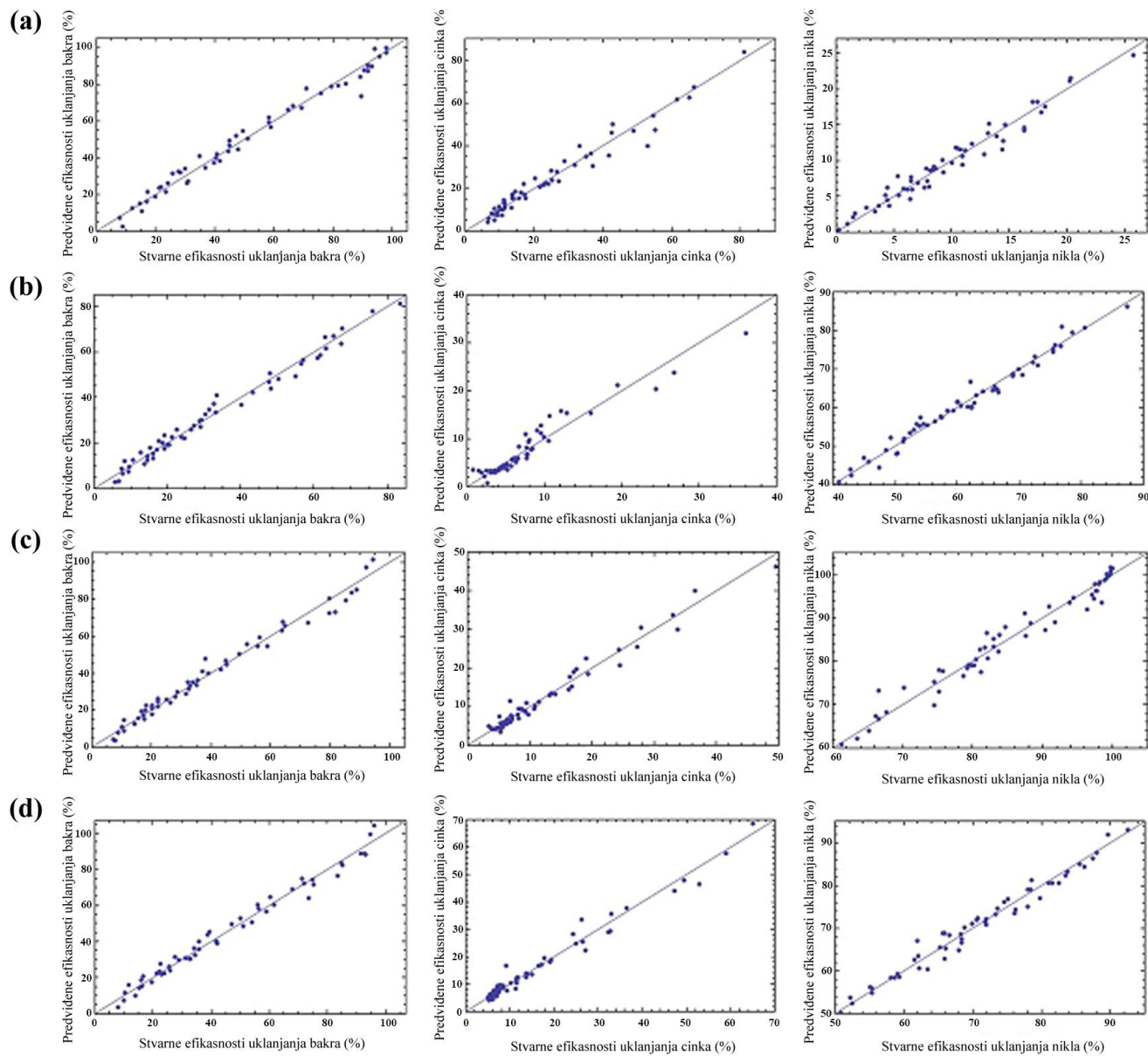
U cilju proučavanja interaktivnih efekata EKF operativnih promenljivih na efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla iz EKF tretiranog OSV nacrtani su 3D grafici za svaku kombinaciju elektroda (slika 32). 3D grafici pokazuju da efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla iz EKF tretiranog OSV raste sa porastom gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻². Međutim, uticaj gustine struje je izraženiji kod EKF uklanjanja bakra i cinka u odnosu na nikal. Povećanje međuelektrodnog rastojanja povećava efikasnosti uklanjanja cinka i nikla. Efikasnost uklanjanja bakra povećava sa povećanjem međuelektrodnog rastojanja do 1cm, dok dodatno povećanje rastojanja elektroda izaziva smanjenje efikasnosti uklanjanja bakra. Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da su međuelektroдно rastojanje i gustina struje važni parametri koji utiču na efikasnost uklanjanja bakra, cinka i nikla iz OSV.

Cilj optimizacije EKF tretmana OSV je utvrđivanje operativnih uslova pri kojima se istovremeno postižu maksimalne efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla iz EKF tretiranog OSV. Na osnovu analize, optimalni radni uslovi za istovremeno i što efikasnije uklanjanje bakra, cinka i nikla iz EKF tretiranog OSV su: Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda sa

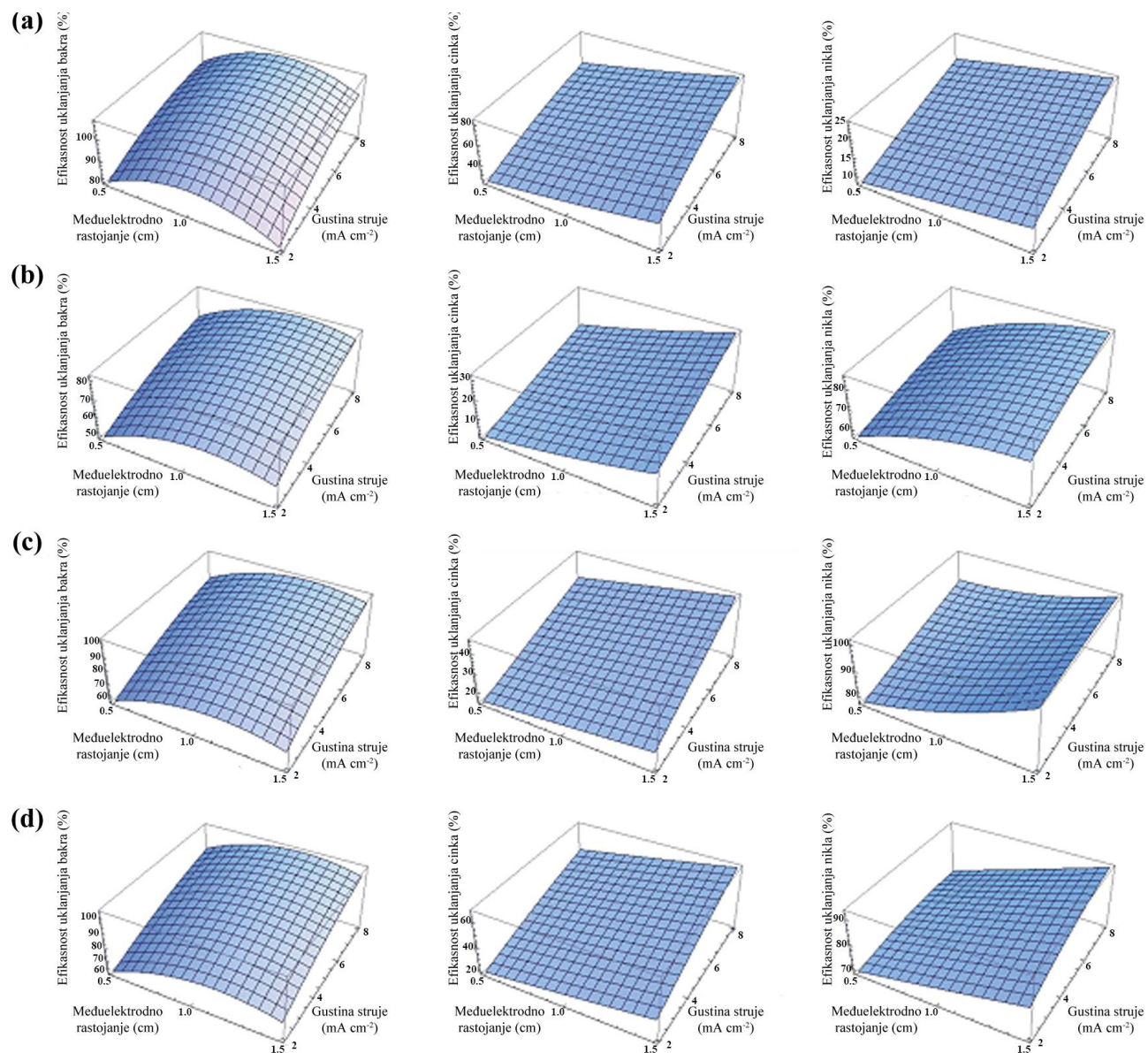
međuelektrodnim rastojanjem od 1,5 cm, EKF vremenom od 60 minuta i gustini struje od 8 mA cm⁻², pri kojima se ostvaruje visoka efikasnost uklanjanja bakra od 94,9%, visoka efikasnost uklanjanja nikla od 92,6% i nešto niža efikasnost uklanjanja cinka od 64,9%. Vrednosti efikasnosti uklanjanja mutnoće i organskih supstanci pri navedenim optimalnim uslovima su 46 i 37,2% što opravdava njihovo izostavljanje iz metode odziva površine.

Tabela 26. Analiza varijanse (kvadratni model) za efikasnost bakra, cinka i nikla iz OSV primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Kombinacija elektroda	Parametar	Izvor varijabiliteta	Broj stepeni slobode	Suma kvadrata odstupanja	Srednji kvadrat odstupanja	F vrednost	P vrednost	R ²	R ² sr
Fe(-)/Fe(+)	Bakar	Model	9	43842,30	4871,36	241,95	0,00	0,980	0,976
		Greška	44	885,87	20,13				
		Ukupno	53	44728,10					
	Cink	Model	9	16926,90	1880,77	130,99	0,00	0,964	0,957
		Greška	44	631,72	14,36				
		Ukupno	53	17558,60					
	Nikal	Model	9	1553,54	172,62	113,40	0,00	0,959	0,950
		Greška	44	66,98	1,52				
		Ukupno	53	1620,51					
Al(-)/Al(+)	Bakar	Model	9	22787,80	2531,98	288,85	0,00	0,983	0,980
		Greška	44	385,70	8,77				
		Ukupno	53	23173,50					
	Cink	Model	9	2037,17	226,35	60,61	0,00	0,925	0,910
		Greška	44	164,31	3,73				
		Ukupno	53	2201,48					
	Nikal	Model	9	6109,73	678,86	212,19	0,00	0,977	0,973
		Greška	44	140,77	3,20				
		Ukupno	53	6250,49					
Al(-)/Fe(+)	Bakar	Model	9	33801,30	3755,70	263,14	0,00	0,982	0,978
		Greška	44	627,99	14,27				
		Ukupno	53	34429,30					
	Cink	Model	9	4915,57	546,17	174,98	0,00	0,973	0,967
		Greška	44	137,34	3,12				
		Ukupno	53	5052,91					
	Nikal	Model	9	6859,35	762,15	122,97	0,00	0,962	0,954
		Greška	44	272,70	6,20				
		Ukupno	53	7132,05					
Fe(-)/Al(+)	Bakar	Model	9	36277,60	4030,84	269,29	0,00	0,982	0,979
		Greška	44	658,62	14,97				
		Ukupno	53	36936,20					
	Cink	Model	9	11427,30	1269,70	194,65	0,00	0,975	0,970
		Greška	44	287,01	6,52				
		Ukupno	53	11714,30					
	Nikal	Model	9	5718,93	635,44	174,29	0,00	0,973	0,967
		Greška	44	160,42	3,65				
		Ukupno	53	5879,35					



Slika 31. Zavisnost stvarnih u odnosu na predvidene vrednosti za efikasnost uklanjanja bakra, cinka i nikla iz EKF tretiranog OSV za (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+) i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda



Slika 32. 3D grafici uticaja međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra, cinka i nikla supstanci iz EKF tretiranog OSV za 60 minuta sa (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+), i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacijama elektroda

6.2.2.8. Kinetička studija EKF tretmana otpadnog sredstva za vlaženje

U kinetičkoj studiji EKF tretmana OSV proučavana je korelacija između operativnih promenljivih i konstante brzine uklanjanja polutanata EKF tretmanom. I ako se navodi da poređenje koeficijentata brzina reakcija uklanjanja različitih organskih supstanci pri različitim operativnim EKF uslovima nije dovoljno precizno (Kara, 2012), ipak može se zaključiti da su dobijene vrednosti u disertaciji u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim u sličnim naučnim studijama. Tako su Al-Shannag i saradnici (2015) proučavali kinetiku i performanse uklanjanja metala iz otpadnih voda procesa galvanizacije primenom EKF tretmana sa gvozdanim elektrodama. Zaključili su da je kinetika uklanjanja bakra, nikla, cinka i hroma(III) pseudo-prvog reda. Kada gustina struje raste u intervalu od 2 do 4 mA cm⁻² vrednosti konstanti pseudo-prvog reda rastu do: 0,0560, 0,0928, 0,1180 i 0,2740 min⁻¹ za bakar, cink, nikel i hrom(III), respektivno. Takođe, kinetičku studiju EKF uklanjanja fosfata iz industrijskih otpadnih voda sa aluminijumskim elektrodama sprovedli su Irdemez i saradnici (2006) i El-Shazly i Daous (2013). Obe studije su pokazale da je kinetika EKF uklanjanja fosfata iz industrijskih otpadnih voda pseudo-prvog reda. Sa druge strane, proučavajući kinetiku uklanjanja fluorida iz industrijske otpadne vode Khatibikamal i saradnici (2010) su zaključili da je reakcija EKF uklanjanja fluorida pseudo-drugog reda. Dakle, navedeni literaturni podaci ukazuju da priroda polutanta utiče na red reakcije.

Kabdašli i saradnici (2009a) proučavali su kinetiku EKF uklanjanja metala (cinka i nikla) i organskih supstanci (u terminu TOC) iz otpadne vode prerade metala sa čeličnim (Fe i primese C, S, P, itd.) elektrodama. Zaključili su da je kinetika EKF uklanjanja metala i organskih supstanci pseudo-prvog reda sa koeficijentima korelacije $R^2 > 0,92$. U drugom radu Kabdašli i saradnici (2009b) pratili su kinetiku uklanjanja sa dimetilftalata i drugih organskih supstanci (u terminima HPK i TOC) iz EKF tretiranog sintetičkog uzorka sa čeličnim elektrodama. Zaključili su da brzine EKF uklanjanja ispitivanih organskih supstanci odgovaraju kinetici pseudo-prvog reda i da k_1 konstanta (0,116 min⁻¹ za dimetilftalata, 0,0089 min⁻¹ za HPK i 0,0026 min⁻¹ za TOC) raste porastom gustine struje. Sa druge strane prema radu Linares-Hernández i saradnika (2009) kinetika uklanjanja HPK iz zbirnog uzorka više industrijskih otpadnih voda je pseudo-drugog reda. Takođe, prema radovima Ait Ouaisa i saradnika (2014), Yazdanbakhsh i saradnika (2015), Secula i saradnika (2012) kinetička procesa uklanjanja tetraciklina, azitromicina i indigo karmina primenom EKF tretmana je pseudo-drugog reda.

Brzina uklanjanja bakra iz EKF tretiranog OSV opisuje se reakcijom pseudo-prvog reda. Kinetički koeficijenti pseudo-prvog reda za uklanjanje bakra opadaju u: (i) nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_1 za Fe(-)/Fe(+) > k_1 za Fe(-)/Al(+) > k_1 za Al(-)/Fe(+) > k_1 za Al(-)/Al(+), (ii) nizu opadanja međuelektrodnog rastojanja (1,0 > 1,5 > 0,5 cm) i (ii) nizu opadanja gustine struje (8 > 4 > 2 mA cm⁻²) (tabela 67, Prilog VI). Dakle za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, međuelektroдно rastojanje od 1,0 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_1 za uklanjanje bakra iz OSV su u intervalu od 0,038 do 0,079 min⁻¹. Kako su zavisnosti grafika $\ln(C/C_0) = f(t)$ linearne, odlično fitovanje pokazuju i koeficijenti korelacije R^2 u intervalima: od 0,952 do 0,994 za Fe(-)/Fe(+), od 0,931 do 0,994 za Fe(-)/Al(+), od 0,891 do 0,999 za Al(-)/Fe(+) i od 0,927 do 0,997 za Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda.

Brzina uklanjanja nikla iz EKF tretiranog OSV opisuje se reakcijom pseudo-prvog reda. Kinetički koeficijenti pseudo-prvog reda za uklanjanje nikla opadaju u: (i) nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_1 za Al(-)/Fe(+) > k_1 za Fe(-)/Al(+) > k_1 za Al(-)/Al(+) >

k_1 za Fe(-)/Fe(+), (ii) nizu opadanja međuelektrodnog rastojanja (1,5 > 1,0 > 0,5 cm) i (ii) nizu opadanja gustine struje (8 > 4 > 2 mA cm⁻²) (tabela 68, Prilog VI). Za najefikasniju Al(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, međuelektroдно rastojanje od 1,5 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_1 za uklanjanje nikla iz OSV su u intervalu od 0,048 do 0,059 min⁻¹. Zavisnosti grafika $\ln(C_t/C_o) = f(t)$ su linearne sa koeficijentima korelacije R^2 u intervalima: od 0,777 do 0,987 za Al(-)/Fe(+), od 0,925 do 0,993 za Fe(-)/Al(+), od 0,866 do 0,994 za Al(-)/Al(+) i od 0,896 do 0,993 za Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda.

Brzina uklanjanja cinka iz EKF tretiranog OSV opisuje se reakcijom pseudo-prvog reda. Kinetički koeficijenti pseudo-prvog reda za uklanjanje cinka opadaju u: (i) nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_1 za Fe(-)/Fe(+) > k_1 za Fe(-)/Al(+) > k_1 za Al(-)/Fe(+) > k_1 za Al(-)/Al(+), (ii) nizu opadanja međuelektrodnog rastojanja (1,5 > 1,0 > 0,5 cm) i (ii) nizu opadanja gustine struje (8 > 4 > 2 mA cm⁻²) (tabela 69, Prilog VI). Za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, međuelektroдно rastojanje od 1,5 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_1 za uklanjanje cinka iz OSV su u intervalu od 0,008 do 0,026 min⁻¹. Zavisnosti grafika $\ln(C_t/C_o) = f(t)$ su linearne sa koeficijentima korelacije R^2 u intervalima: od 0,949 do 0,999 za Fe(-)/Fe(+), od 0,730 do 0,985 za Fe(-)/Al(+), od 0,715 do 0,9921 za Al(-)/Fe(+) i od 0,889 do 0,991 za Al(-)/Al(+) kombinacije elektroda.

Brzina uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV opisuje se reakcijom pseudo-drugog reda. Kinetički koeficijenti pseudo-drugog reda za uklanjanje organskih supstanci opadaju u: (i) nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_2 za Fe(-)/Al(+) > k_2 za Al(-)/Fe(+) > k_2 za Al(-)/Al(+) > k_2 za Fe(-)/Fe(+), (ii) nizu opadanja međuelektrodnog rastojanja (0,5 > 1,0 > 1,5 cm) i (iii) nizu opadanja gustine struje (8 > 4 > 2 mA cm⁻²) (tabela 70, Prilog VI). Dakle za najefikasniju Fe(-)/Fe(+) kombinaciju elektroda, međuelektroдно rastojanje od 0,5 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_2 za uklanjanje organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV su u intervalu 1,42 10⁻³ do 1,53 10⁻³ min⁻¹. Zavisnosti grafika $\ln(C_t/C_o) = f(t)$ su linearne sa koeficijentima korelacije R^2 u intervalima: od 0,851 do 0,931 za Fe(-)/Al(+), od 0,883 do 0,967 za Al(-)/Fe(+), od 0,887 do 0,982 za Al(-)/Al(+) i od 0,800 do 0,938 za Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda.

Brzina uklanjanja mutnoće iz EKF tretiranog OSV opisuje se reakcijom pseudo-drugog reda. Rezultati pokazuju da kinetički koeficijenti pseudo-drugog reda za uklanjanje mutnoće opadaju u: (i) nizu opadanja efikasnosti kombinacija elektroda: k_2 za Al(-)/Al(+) > k_2 za Al(-)/Fe(+) > k_2 za Fe(-)/Al(+) > k_2 za Fe(-)/Fe(+), (ii) nizu opadanja međuelektrodnog rastojanja (1,0 > 1,5 > 0,5 cm) i (iii) nizu opadanja gustine struje (8 > 4 > 2 mA cm⁻²) (tabela 71, Prilog VI). Dakle za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, međuelektroдно rastojanje od 1,0 cm i porast gustine struje od 2 do 8 mA cm⁻² vrednosti k_2 za uklanjanje mutnoće iz EKF tretiranog OSV su u intervalu od 5,90 10⁻⁵ do 5,54 10⁻⁴ NTU⁻¹ min⁻¹. Zavisnosti grafika $\ln(C_t/C_o) = f(t)$ su linearne sa koeficijentima korelacije R^2 u intervalima: od 0,818 do 0,985 za Al(-)/Al(+), od 0,896 do 0,977 za Al(-)/Fe(+), od 0,830 do 0,930 za Fe(-)/Al(+) i od 0,832 do 0,944 za Fe(-)/Fe(+) kombinacije elektroda.

Rezultati kinetičke studije uticaja materijala elektrode, međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja mutnoće, bakra, nikla, cinka i organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV pokazali su da:

- Trend opadanja konstante brzine hemijske reakcije za određeni EKF parametar prati trend opadanja efikasnosti materijala elektrode, međuelektrodnog rastojanja i gustine

struje za dati parametar EKF tretmana. Dakle za najveću efikasnost uklanjanja odgovarajućeg parametra pri najboljim operativnim uslovima dobijena je i najveća vrednost konstante brzine EKF reakcije.

- Red EKF reakcije i vrednosti konstanti brzine hemijske reakcije ukazali su na redosled uklanjanja parametara iz EKF tretiranog OSV. Kinetika uklanjanja bakra, cinka i nikla je pseudo-prvog reda, dok je kinetika uklanjanja mutnoće i organskih supstanci pseudo-drugog reda, tako da se metali pre uklanjaju u odnosu na mutnoću i organske supstance. Kada je red reakcije isti, redosled uklanjanja određen je prema vrednostima konstanti brzine hemijske reakcije. Kako su vrednosti k_1 bakra $>$ k_1 nikla $>$ k_1 cinka i vrednosti k_2 organskih supstanci veće k_2 mutnoće, redosled uklanjanja parametara iz EKF tretiranog OSV je: bakar $>$ nikel $>$ cink $>$ organske supstance $>$ mutnoća.
- Komparacijom rezultata kinetičke studije uklanjanja bakra, nikla, cinka, organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV sa sličnim literaturnim podacima zaključuje se da priroda polutanata u efluentu i složenost efluenta utiče na red reakcije.

6.2.3. Adsorpcioni tretman otpadnog sredstva za vlaženje

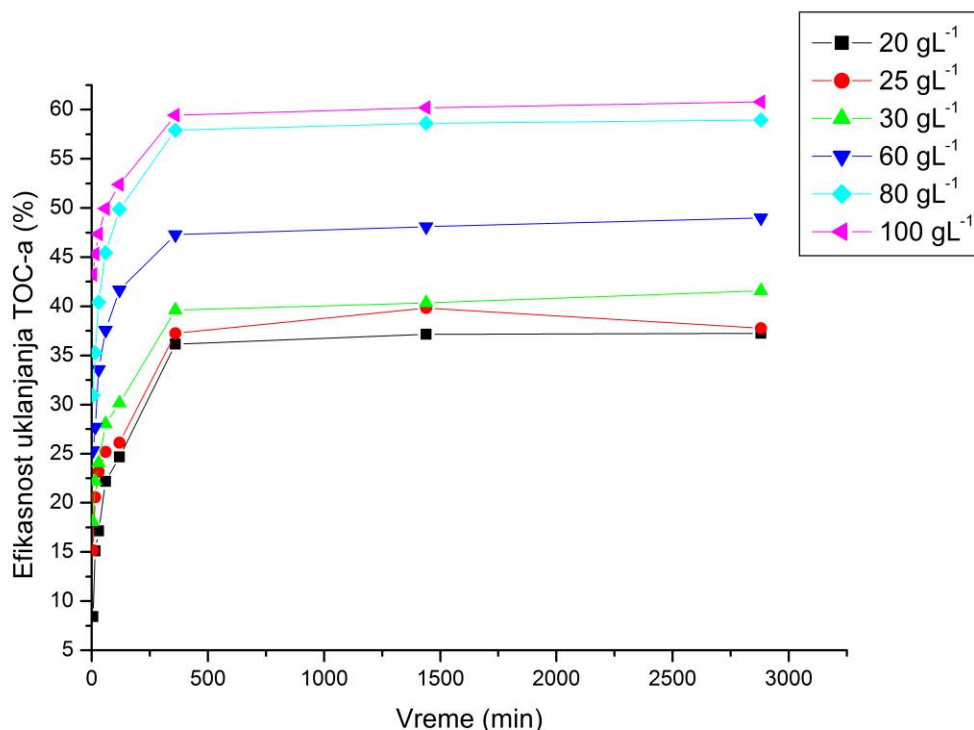
6.2.3.1. Karakterizacija EKF tretiranog otpadnog sredstva za vlaženje na sadržaj organskih supstanci

Karakterizacija EKF tretiranog OSV na sadržaj organskih supstanci sprovedena je posle EKF predtretman sa najmanje efikasnom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm i vremenu elektrolize od 60 minuta. Na visoko organsko opterećenje EKF tretiranog OSV ukazuju vrednosti: 2660 mg L^{-1} za TOC, 9200 mg L^{-1} za HPK i 4060 mg L^{-1} za BPK₅. Takođe, GC/MS kvalitativni profil EKF tretiranog OSV potvrđuje prisustvo sledećih klasa jedinjenja: sedam viših alkana (C₂₀-C₃₀), dva nezasićena alkena srednje dužine (C₁₀-C₂₀), policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), alkoholi, etri, ketoni, fenoli, supstituisani benzeni i derivati benzena, organske kiseline, estri i amidi organskih kiselina, organoazotna jedinjenja i fenilamin (Tabela 73, Prilog VIII).

Za smanjenje visokog organskog opterećenja EKF tretiranog OSV primenjena je adsorpcija, čije su efikasnost i kinetička studija procenjene na osnovu smanjenja koncentracije TOC-a sa odgovarajućom dozom adsorbenta.

6.2.3.2. Adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog sredstva za vlaženje

Kinetika adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog sredstva za vlaženje na aktivnom uglju



Slika 33. Uticaj doze (g L^{-1}) aktivnog uglja Norit w35 i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV

Uticaj doze aktivnog uglja Norit w35 na proces adsorpcije TOC-a iz EKF tretiranog OSV prikazan je na slici 33. Uočava se da efikasnost uklanjanja TOC-a raste sa povećavanjem doze aktivnog uglja od 20 do 100 g L⁻¹. U ravnotežnom vremenu kontakta adsorbata i adsorbenta od 360 minuta, efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV za 20, 25, 30, 60, 80 i 100 g L⁻¹ aktivnog uglja iznose oko: 36, 37, 38, 47, 58, 60%, respektivno. U odnosu na ravnotežno vreme adsorpcije, za ukupno vreme kontakta efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV se povećala oko 5%.

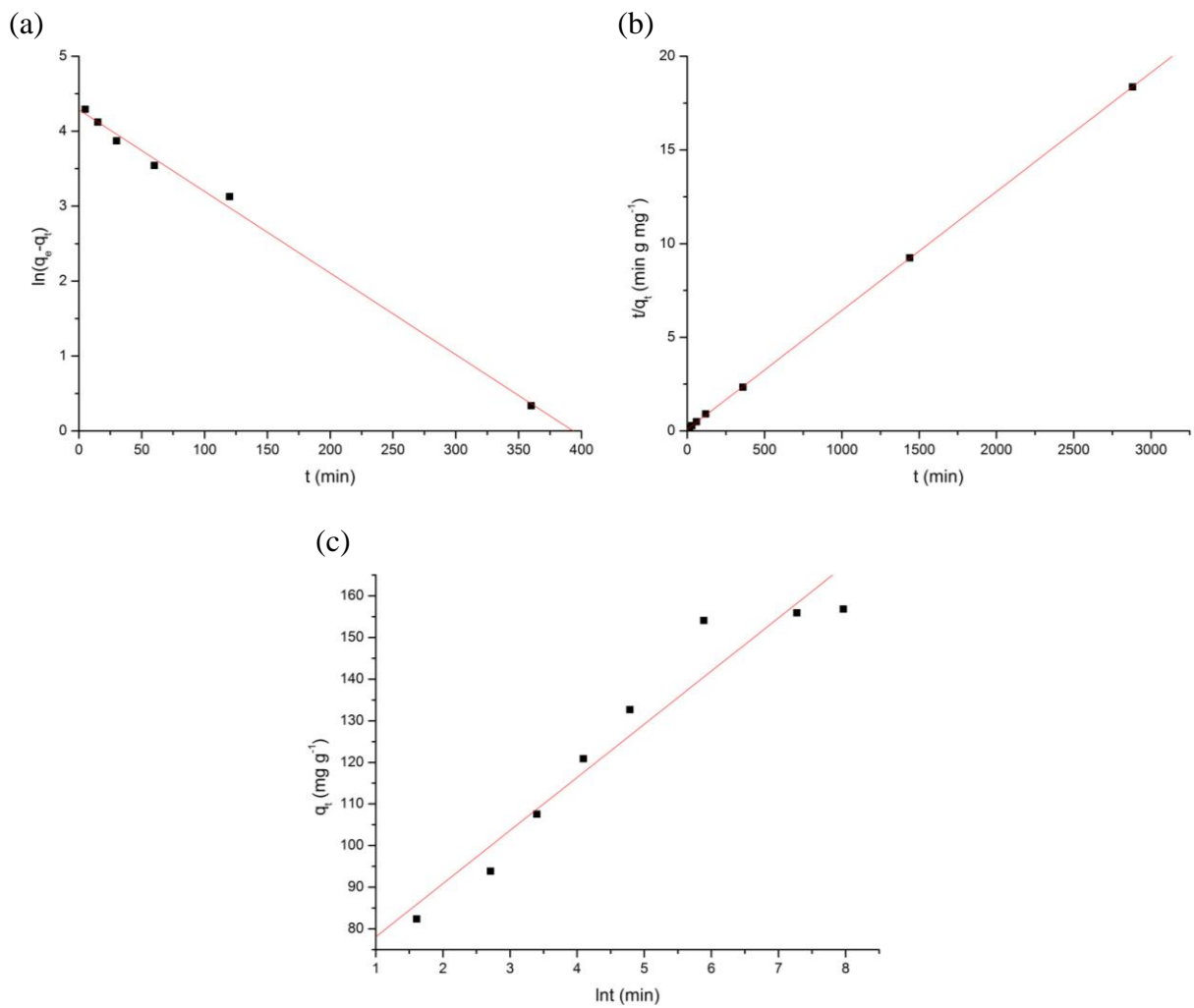
Za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV vreme ravnoteže je 360 minuta. Prema sličnim literaturnim podacima vremena kontakta za postizanje ravnotežnog stanja adsorpcije su: 300 minuta za uklanjanje boje sa pšeničnim ljuskama (Çiçek i dr., 2007), 360 minuta za uklanjanje acetaminofena na aktivnom uglju (Cabrita i dr., 2010), 360 minuta za uklanjanje antibiotika paracetamola i ibuprofena na aktivnom uglju (Mestre i dr., 2011) i 8 sati za uklanjanje kiselo-ljubičasto 17 boje na aktivnom uglju (Thinakaran i dr., 2008). Međutim, eksperimentalni podaci su praćeni za ukupno vreme od 2880 minuta (48 sati) da bi se potvrdilo vreme ravnoteže. Posle uspostavljanja ravnoteže, sa povećavanjem vremena i sa postepenim zauzimanjem aktivnih centara na površini aktivnog uglja, adsorpcija postaje manje efikasna (Hameed, 2008).

Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35 doze 80 g L⁻¹ i za ravnotežno vreme od 360 minuta prikazani su u tabeli 27. Grafički prikazi reakcionih i difuzionih kinetičkih modela prikazani su na slikama 34 i 35, respektivno.

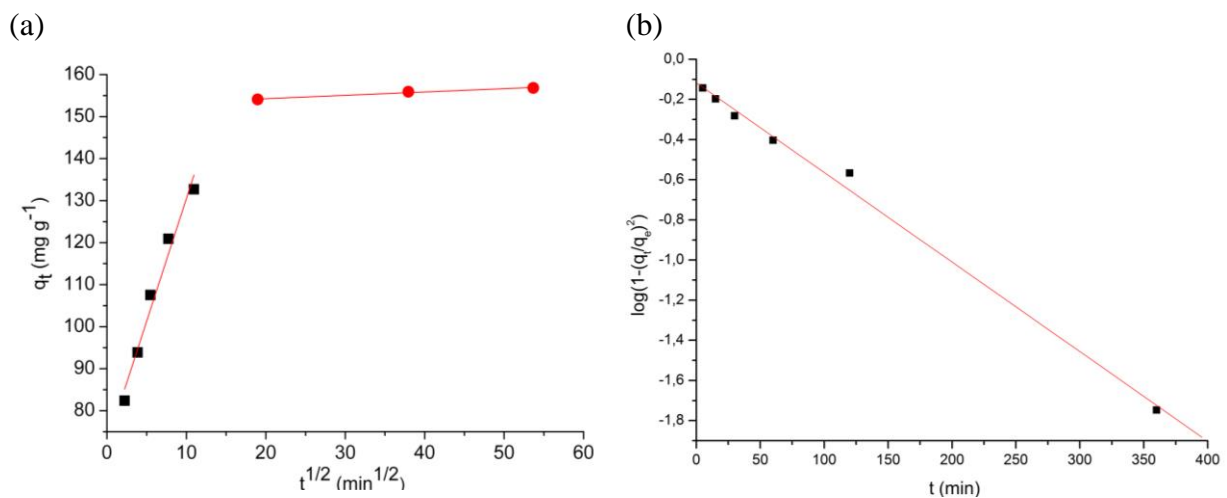
Tabela 27. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35

t (min)	C_t (mg L ⁻¹)	Efikasnost uklanjanja (%)	q_t (mg g ⁻¹)	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t (min g mg ⁻¹)	$\log(1-(q_e - q_t)^2)$	$\ln t$ (min)
5	1836,20	30,97	82,38	4,292	0,061	-0,143	1,609
15	1721,30	35,29	93,87	4,121	0,160	-0,197	2,708
30	1584,80	40,42	107,52	3,871	0,279	-0,282	3,401
60	1451,00	45,45	120,90	3,544	0,496	-0,403	4,094
120	1333,20	49,88	132,68	3,127	0,904	-0,566	4,787
360	1119,10	57,93	154,09	0,336	2,336	-1,747	5,886
1440	1101,00	58,61	155,90	-*	9,237	-	7,272
2880	1091,70	58,96	156,83	-*	18,364	-	7,966

* - Negativna vrednost



Slika 34. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model



Slika 35. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Karakteristični kinetički parametri, izračunati iz nagiba i odsečka dobijenih pravih primenjenih kinetičkih modela adsorpcije, koeficijenti korelacije, kao i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti (izračunati po pseudo-prvom i pseudo-drugom modelu) za uklanjanja TOC-a (2660 mg L⁻¹) iz EKF tretiranog OSV prikazani su u tabeli 28.

Tabela 28. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Pseudo-prvog reda	k_1 (min ⁻¹)	0,01
	q_e (mg g ⁻¹)	72,73
	R^2	0,996
Pseudo-drugog reda	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,08
	q_e (mg g ⁻¹)	157,48
	R^2	1,000
Elovich-ev model	α (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	32,62
	β (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	12,77
	R^2	0,934
Weber-Morris-ov model	k_{i1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	5,84
	C_1 (mg g ⁻¹)	72,11
	R_1^2	0,973
	k_{i2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,08
	C_2 (mg g ⁻¹)	152,67
	R_2^2	0,983
Dumwald-Wagner-ov model	K (min ⁻¹)	2,31
	R^2	0,995

Linearna zavisnost $\ln(q_e - q_t)$ u funkciji t (slika 34a) daje visoko zadovoljavajuću vrednost R^2 za kinetički model pseudo-prvog reda. Međutim, vrednost ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta izračunata iz modela pseudo-prvog reda je 2,14 puta manja u poređenju sa eksperimentalno dobijenim q_e vrednostima (155,49 mg g⁻¹) za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35 (tabela 28). Mehanizam adsorpcije ne može se opisati pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda.

Kinetički model pseudo-drugog reda predviđa ponašanje tokom čitavog procesa adsorpcije u ispitivanom adsorpcionom sistemu sa aktivnim ugljem (Tan i dr., 2008). Linearna zavisnost t/qt u funkciji t (slika 34b) pokazuje idealno slaganje između eksperimentalne i teorijske q_e vrednosti (tabela 28). Dobijeni podaci pokazuju da je ukupna brzina procesa adsorpcije kontrolisana hemijskom adsorpcijom u kojoj učestvuju valentne veze kroz deljenje ili razmenu elektrona između adsorbenta i adsorbata. Rezultati su u skladu sa sličnim radovima koji proučavaju adsorpciju organskih supstanci na različitim adsorbentima: adsorpciju boja na aktivnom uglju dobijenim iz ljuske kokosa (Tan i dr., 2008) i ljuske lešnika (Dögan i dr., 2009), na septolitu (Ho, 2006; Alkan i dr., 2007), na ljuspicama boba i suncokreta kao poljoprivrednom otpadu (Hameed i El-Khaiary, 2008; Hamed, 2008), letećem pepelu (Ahmaruzzaman, 2010) i mulju (Cheng i dr., 2008, Sun i dr., 2008).

U odnosu na kinetičke modele pseudo-drugog i pseudo-prvog reda eksperimentalni podaci se manje precizno poklapaju sa Elovich-evim kinetičkim modelom adsorpcije (Valderrama i dr., 2010). Međutim, koeficijenti korelacije od 0,934 i visoka vrednost za α

(Kostić, 2014) ukazuju na važnost hemijske adsorpcije za uklanjanje organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35.

Za intra-čestični Weber-Morris-ov difuzioni model kriva zavisnosti q_t u funkciji $t^{1/2}$ nije linearna i ne prolazi kroz koordinatni početak (35a), a odstupanje može biti zbog razlike u brzini prenosa mase u početnim i završnim fazama adsorpcije. Vrednost odsečka C predstavlja debljinu graničnog sloja, odnosno veći odsečak, veći je i efekat graničnog sloja na adsorpciju (Hameed, 2008; Tan i dr., 2008; Dögan i dr., 2009). Multi-linearnost pokazuje da se adsorpcija u ispitivanom sistemu odvija kroz dve različite faze. Konstanta brzine prve faze (k_{i1}) je veća u odnosu na konstantu brzine druge faze (k_{i2}) (Hai i dr., 2012; Valderrama i dr., 2010). Takođe, konstanta brzine intra-čestične difuzije opadaju (tabela 28) sa porastom vremena kontakta, što pokazuje da intra-čestična difuzija usporava (Tang i dr., 2012; Cheng i dr., 2008), dok vrednost odsečka raste ($C_2 > C_1$) sa porastom vremena kontakta (tabela 28). Dakle, promene u vrednostima konstanti k_{i1} i k_{i2} mogu se pripisati adsorpciji na makroporama i mezoporama adsorbenta, respektivno. U prvoj fazi (od 5 do 360 min) procesa adsorpcije, adsorbat se adsorbuje na makroporama adsorbata, pa je brzina adsorpcije veća. Zatim, adsorpcija na makroporama adsorbata dostiže zasićenje pa se organski molekuli adsorbuju na mezoporama. U drugoj fazi (od 360 do 2880 minuta) javlja se otpor prema difuziji, što dovodi do opadanja brzine difuzije. Slično ponašanje prikazano je u radovima za adsorpciju smeše fenola i anilina, policikličnih aromatičnih ugljovodonika i mono-azo boje Acid Red 14 na aktivnom uglju (Valderrama et al., 2007, 2008, 2010) i organskih supstanci iz goriva na pepelu uglja (Hai i dr., 2012). Dobijeni rezultati primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela pokazuju da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV, ali nije korak koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije.

Visoka vrednost R^2 (0,995) za Dumwald-Wagner-ov intra-čestični kinetički model i činjenica da linearna prava Dumwald-Wagner-ov modela ne prolazi kroz nulu koordinatnog sistema (slika 35b), pokazuju da brzinu adsorpcije određuje intra-čestična difuzija. Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa zaključkom Weber-Morris-ovog modela da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35.

Efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV je niža u odnosu na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR što se može objasniti pazličitom pH vrednošću efluenta (OSV je neutralno, a OR je bazan). Naime, kada je aktivni uglj adsorbent u vodenim adsorpcionim sistemima, raspodela površinskih aktivnih centara (funkcionalnih grupa) je od fundamentalnog značaja za proces adsorpcije. Većina aktivnih centara zauzima 90% površine aktivnog uglja. Interakcije funkcionalne grupe pokazuju pH zavisnost i dovode do transformacije aktivnih centara. Površina aktivnog uglja može da se modifikuje pod dejstvom pH vrednosti tretiranog rastvora ili pod dejstvom kiselih ili baznih polutanata koje treba ukloniti. Uklanjanje kiselih ili baznih polutanata može dovesti do promene u pH vrednosti kako rastvora tako i površine. Dakle, i male promene u pH vrednosti sredine, dovodi do ireverzibilnosti i/ili ometanje kinetike adsorpcije, odnosno spore površinske reakcije, što uslovljavaju u modifikovanje površine i adsorpcionih svojstva adsorbenta (László i dr., 2007).

Prema Cheng-u i saradnicima (2008) pH vrednost rastvora malahit zelenog (katjonske boje) utiče na: (i) naelektrisanje površine adsorbenta, (II) stepen jonizacije materijala, (III) stepen disocijacije funkcionalnih grupa na aktivnom mestima adsorbenta i (iv) na strukturu

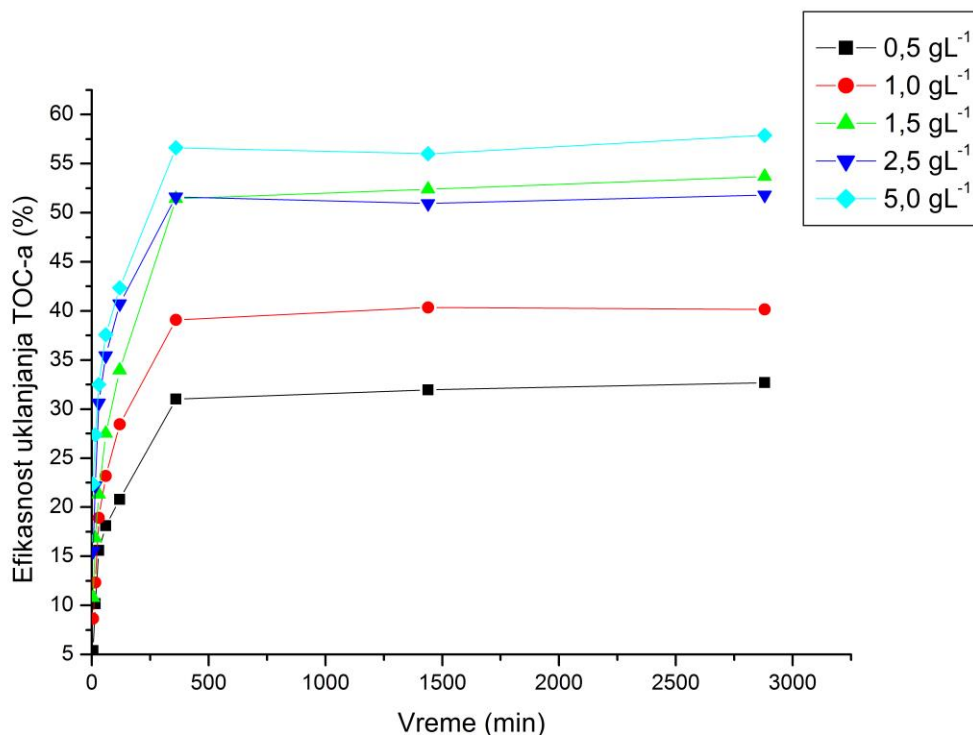
molekula boje. Smanjenjem pH vrednosti polaznog rastvora malahit zelenog, raste elektrostatičko odbijanje između pozitivno naelektrisane površine adsorbenta i pozitivno naelektrisanih katjona boje, što dovodi do smanjenja količine adsorbata na adsorbentu. Takođe, pri nižim pH vrednostima polaznog rastvora javlja se kompeticija između H^+ jona i katjona boje što dovodi do smanjenje adsorpcije malahit zelenog na adsorbentu (Cheng i dr., 2008).

Sa druge strane, proučavajući adsorpciju antibiotika nitroimidazola na aktivnom uglju Rivera-Utrilla i saradnici (2009) zaključili su da pH vrednost rastvora i koncentracija elektrolita nemaju uticaj na adsorpciju organskih molekula na aktivnom uglju i da su glavne interakcije adsorbat/adsorbent neelektrostatičke. Kapacitet aktivnog uglja da adsorbuje nitroimidazol je direktno povezana sa gustinom delokalizovanih π elektrona na površini aktivnog uglja i elektronske gustine aromatičnog prstena nitroimidazola. Ovo ukazuje da su π - π disperzione interakcije između površine aktivnog uglja i aromatičnih prstenova nitroimidazola odgovorni za proces adsorpcije (Rivera-Utrilla i dr., 2009). Na osnovu ovog razmatranja bolja adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV u odnosu na OSV može se opisati jačim π - π disperzionim interakcijama između površine aktivnog uglja Norit w 35 i aromatičnih prstenova organskih jedinjenja iz OR.

Kinetika adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog otpadnog sredstva za vlaženje na OMWCNT

Slika 36 prikazuje grafičku zavisnost efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV u vremenu adsorpcije od 5 do 2880 minuta (48 sati) za različite doze OMWCNT. Sa povećanjem doze OMWCNT u intervalu od 0,5 do 5,0 g L⁻¹, efikasnosti uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV se povećava u intervalu od 31 do 57% za ravnotežno vreme adsorpcije od 360 minuta. Uočava se i da doze OMWCNT od 1,5, 2,5 i 5 g L⁻¹ pri uspostavljanju ravnotežnog vremena imaju veoma slične efikasnosti uklanjanja od oko 51, 52, 57%, respektivno. Bliske vrednosti efikasnosti uklanjanja na ravnotežnom vremenu mogu se objasniti: (i) velikim brojem aktivnih centara na površini adsorbenta koji su ostali nezasićeni tokom procesa adsorpcije, (ii) preklapanjem aktivnih centara zbog prenatrpanosti adsorpcionog sistema sa velikom količinom čestica adsorbenta (Kuo i dr., 2008) i (iii) povećanjem viskoznosti i inhibiranjem difuzije organskih molekula na površinu MWCNT pri povećanju mase adsorbenta (Wu, 2007).

Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT doze 1,5 g L⁻¹ i za ravnotežno vreme od 360 minuta prikazani su u tabeli 29. Grafički prikazi reakcionih i difuzionih kinetičkih modela prikazani su na slikama 37 i 38, respektivno.

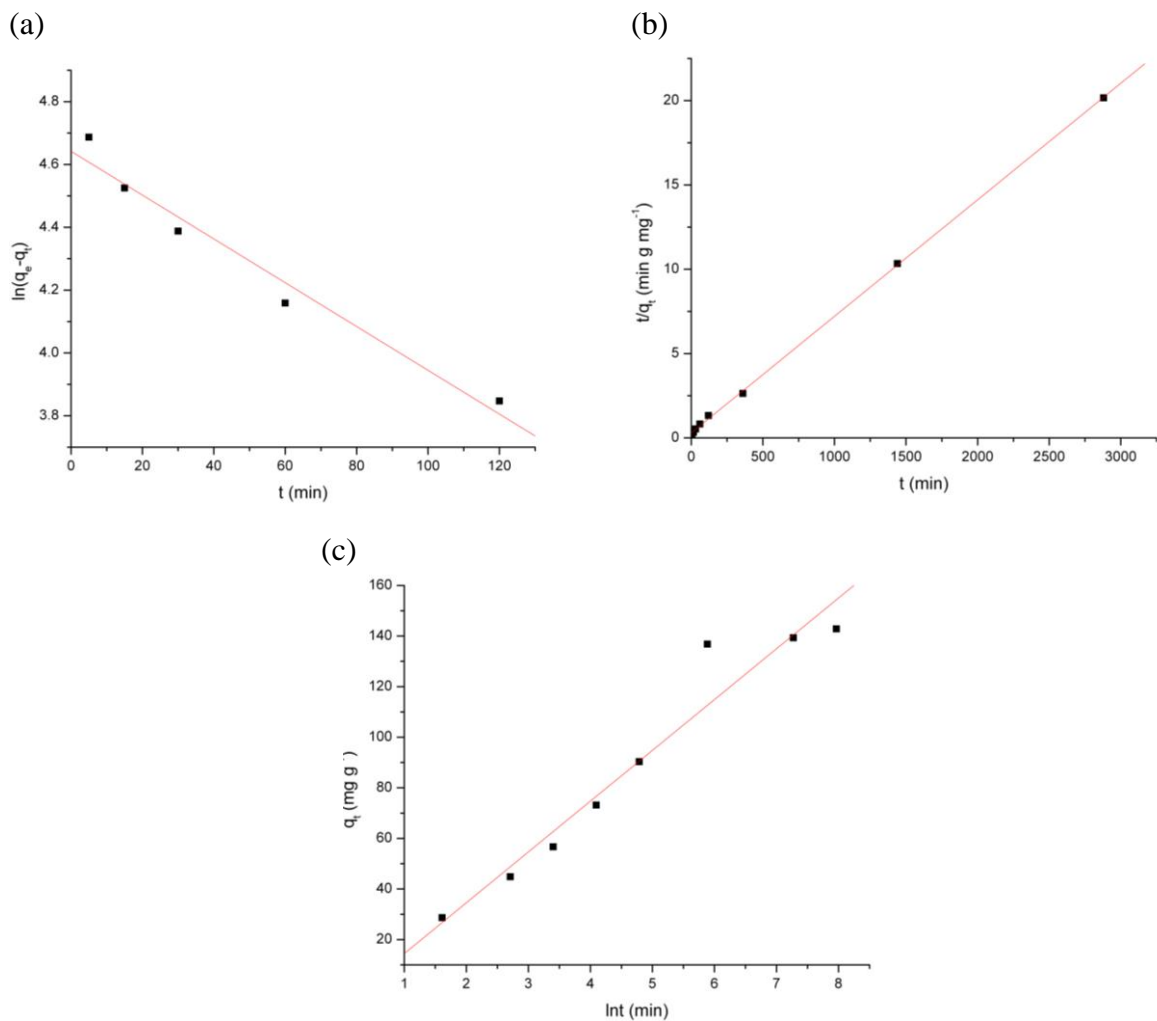


Slika 36. Uticaj doze (g L^{-1}) OMWCNT i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV

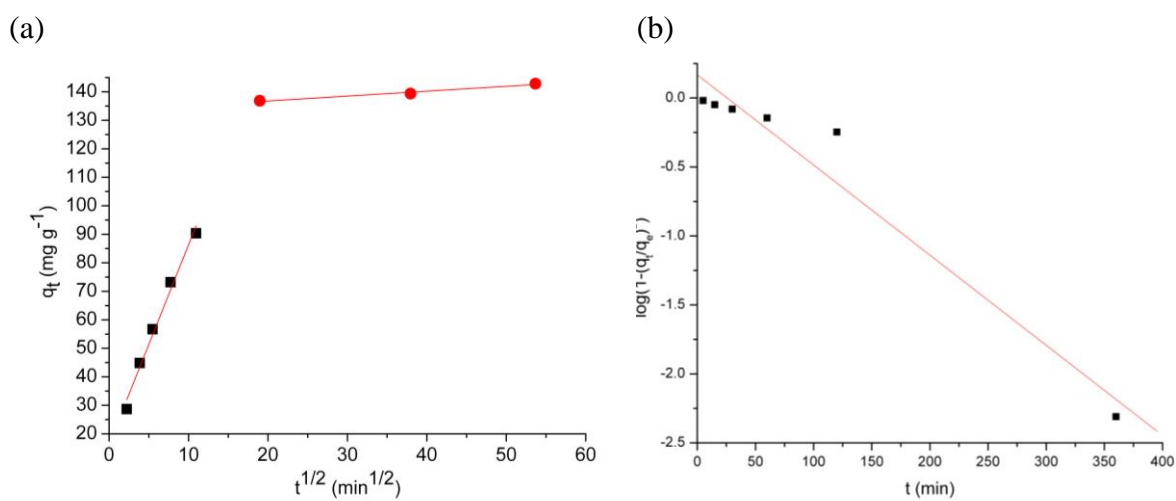
Tabela 29. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT

t (min)	C_t (mg L^{-1})	Efikasnost uklanjanja (%)	q_t (mg g^{-1})	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t (min g mg^{-1})	$\log(1 - (q_e - q_t)^2)$	$\ln t$ (min)
1	2373,33	10,78	28,67	4,687	0,174	-0,019	1,609
3	2211,67	16,85	44,83	4,525	0,335	-0,049	2,708
5	2093,33	21,30	56,67	4,388	0,529	-0,081	3,401
15	1928,33	27,51	73,17	4,159	0,820	-0,145	4,094
30	1756,67	33,96	90,33	3,847	1,328	-0,247	4,787
45	1291,67	51,44	136,83	-*	2,631	-2,310	5,886
60	1266,67	52,38	139,33	-*	10,335	-	7,272
90	1231,67	53,70	142,83	-*	20,163	-	7,966

* - Negativna vrednost



Slika 37. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model



Slika 38. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Karakteristični parametri, izračunati iz nagiba i odsečka dobijenih pravih primenjenih kinetičkih modela adsorpcije, koeficijenti korelacije, kao i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti (izračunati po pseudo-prvom i pseudo-drugom modelu) za uklanjanja TOC-a (2660 mg L^{-1}) iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT prikazani su u tabeli 30.

Tabela 30. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Pseudo-prvog reda	$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,01
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	103,74
	R^2	0,966
Pseudo-drugog reda	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,02
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	144,72
	R^2	0,999
Elovich-ev model	$\alpha (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,04
	$\beta (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	20,08
	R^2	0,946
Weber-Morris-ov model	$k_{i1} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	6,99
	$C_1 (\text{mg g}^{-1})$	16,36
	R_1^2	0,987
	$k_{i2} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	0,17
	$C_2 (\text{mg g}^{-1})$	133,34
	R_2^2	0,978
Dumwald-Wagner-ov model	$K (\text{min}^{-1})$	0,02
	R^2	0,951

Adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT ne može biti opisana pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda zbog neslaganja teorijske i eksperimentalne vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta (tabela 30).

Validnost i opravdanost kinetičkog modela pseudo-drugog reda za definisanje mehanizma adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT potvrđuju: (i) bliskost teorijske i eksperimentalne vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta i (ii) idealna vrednost koeficijenta korelacije pravolinijske zavisnosti t/qt od t (tabela 30). Dobijeni rezultati pokazuju da su hemijske veze adsorbat/adsorbent odgovorne za vezivanje organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT. Rezultati kinetičkog modela pseudo-drugog reda su u saglasnosti sa literaturnim podacima koji opisuju adsorpciju organskih supstanci na MWCNT sa visokim koeficijentima determinacije ($> 0,999$) (Shen i dr., 2009; Sheng i dr., 2010; Zhang L. i dr., 2011, 2013; Wu, 2007; Kuo i dr., 2008; Yao i dr., 2010).

U odnosu na kinetičke modele pseudo-drugog i pseudo-prvog reda eksperimentalni podaci se nešto lošije poklapaju sa Elovich-evim kinetičkim modelom, ali koeficijent korelacije od 0,946 ukazuje na važnost hemijske adsorpcije u mehanizmu adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT. Rezultati za Elovich-ev model su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Sheng i dr., 2010; Shen i dr., 2009).

Kod Weber-Morris-ovog kinetičkog modela ukoliko je kriva zavisnosti q_t u funkciji $t^{1/2}$ linearna i prolazi kroz koordinatni početak, intra-čestična difuzija je jedini faktor koji

ograničava brzinu adsorpcije na nanomaterijalima (Zhang L. i dr., 2011, 2013; Kuo i dr., 2008; Wu, 2007; Yao i dr., 2010). Rezultati pokazuju da je zavisnost multi-linearna, i ne prolazi kroz koordinatni početak, tako da pored površinske hemijske adsorpcije i intra-čestične difuzije i kontrolisana film difuzija imaju uticaj na brzinu i mehanizam adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT (Zhang i dr., 2011). Multi-linearnost se odvija kroz dve različite faze. Prema Zhang i saradnicima (2011) u prvoj fazi (do 120 minuta) dolazi do film difuzije, dok u drugoj fazi (od 120 do 2880 minuta) dolazi do intra-čestične difuzije. Fitovanjem eksperimentalnih podataka pomoću dve prave omogućilo je izračunavanje vrednosti: k_{i1} , C_1 i R_1^2 (za prvu pravu) i k_{i2} , C_2 i R_2^2 (za drugu pravu). Uočava se da konstante brzine intra-čestične difuzije opadaju, jer se javlja otpor prema difuziji, što dovodi do opadanja brzine difuzije, dok vrednosti odsečka rastu sa porastom vremena kontakta. Vrednost odsečka definiše debljinu graničnog sloja filma: što je veći odsečak to je deblji granični sloj i veći njegov efekat na proces adsorpcije (Yao i dr., 2010; Wu, 2007). Dobijeni rezultati primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela pokazuju da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV, ali nije korak koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije.

Linearna prava Dumwald-Wagner-ov modela koja ne prolazi kroz nulu koordinatnog sistema i R^2 od 0,951, pokazuju da je intra-čestična difuzija uključena u proces adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT (Hai i dr. 2012), što je u saglasnosti sa zaključkom Veber-Morris-ovog modela.

6.2.4. Kombinacija EKF i adsorpcionog tretmana otpadnog sredstva za vlaženje

Uspešnosti i efikasnosti EKF, adsorpcionog i kombinovanog EKF i AD tretmana u prečišćavanju OSV, procenjene na osnovu promena tri parametra kvaliteta i organskog opterećenja OSV (TOC, HPK i BPK₅). EKF predtretman OSV sproveden je sa najmanje efikasnom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda, pri gustini struje od 8 mA cm⁻², za međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm i operativno vreme elektrolize od 60 minuta. AD tretman EKF tretiranog OSV sproveden je sa 80 g L⁻¹ aktivnog uglja Norit w35 za ravnotežno vreme adsorpcije od 360 minuta. Vrednosti TOC, HPK i BPK₅ u OSV pre i posle EKF i AD tretmana kao i efikasnosti primenjenih tretmana prikazani su u tabeli 31.

Tabela 31. Promene vrednosti TOC, HPK i BPK₅ parametara u OSV pre i posle EKF i AD tretmana i efikasnosti primenjenih tretmana

Parametar	OSV	EKF tretiran OSV	AD tretiran OSV	Efikasnost (%)		
				EKF tretman	AD tretman	EKF i AD
TOC (mg L ⁻¹)	29380	2660	1119	90,9	57,9	96,2
HPK (mg L ⁻¹)	15250	9200	720	39,7	92,2	95,3
BPK ₅ (mg L ⁻¹)	6120	4060	110	33,7	97,3	98,2

Dobijeni rezultati pokazuju da EKF tretman OSV smanjuje TOC, HPK i BPK₅ vrednosti u OSV za 90,9, 39,7 i 33,7%, respektivno. Međutim, HPK i BPK₅ vrednosti u EKF tretiranom OSV su 9,2 i 8,1 put još veće u odnosu na vrednosti HPK (1000 mg L⁻¹) i BPK₅ (500 mg L⁻¹) za efluente pre ispuštanja u javnu kanalizaciju („Sl. glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012; „Sl. glasnik RS”, br. 1/2016). Adsorpcijom kao sekundarnim tretmanom EKF tretiranog OSV postižu se efikasnosti uklanjanja HPK i BPK₅ oko 2,3 i 2,9 veće u odnosu na efikasnosti EKF tretmana.

Kombinovanim EKF i AD tretmanom OSV postižu se ukupne eliminacije TOC, HPK i BPK₅ > 95%, što je u saglasnosti sa malobrojnim literaturnim podacima o efikasnosti kombinovanog EKF i AD tretmana (Barrera-Díaz i dr., 2014; Bellebia i dr., 2012; Chang i dr., 2010). Takođe, uzimajući u obzir sadržaj organskih supstanci, kvalitet tretiranog efluenta ofset štampe zadovoljava uslove ispuštanja u kanalizacioni sistem.

Uspešnost kombinovanog EKF i AD tretmana OSV potvrđenja je GC/MS kvalitativnim profilom koji pokazuje prisustvo, sa verovatnoćom > 75%, alkohola 2-etil-1-heksanol i 1-undekanola, kao i etara 2-fenoksi-etanola, 2-(2-etoksietoksi)-etanola i 2-(2-butoksietoksi)-etanola.

6.3. Naučni doprinos istraživanja i primena u praksi

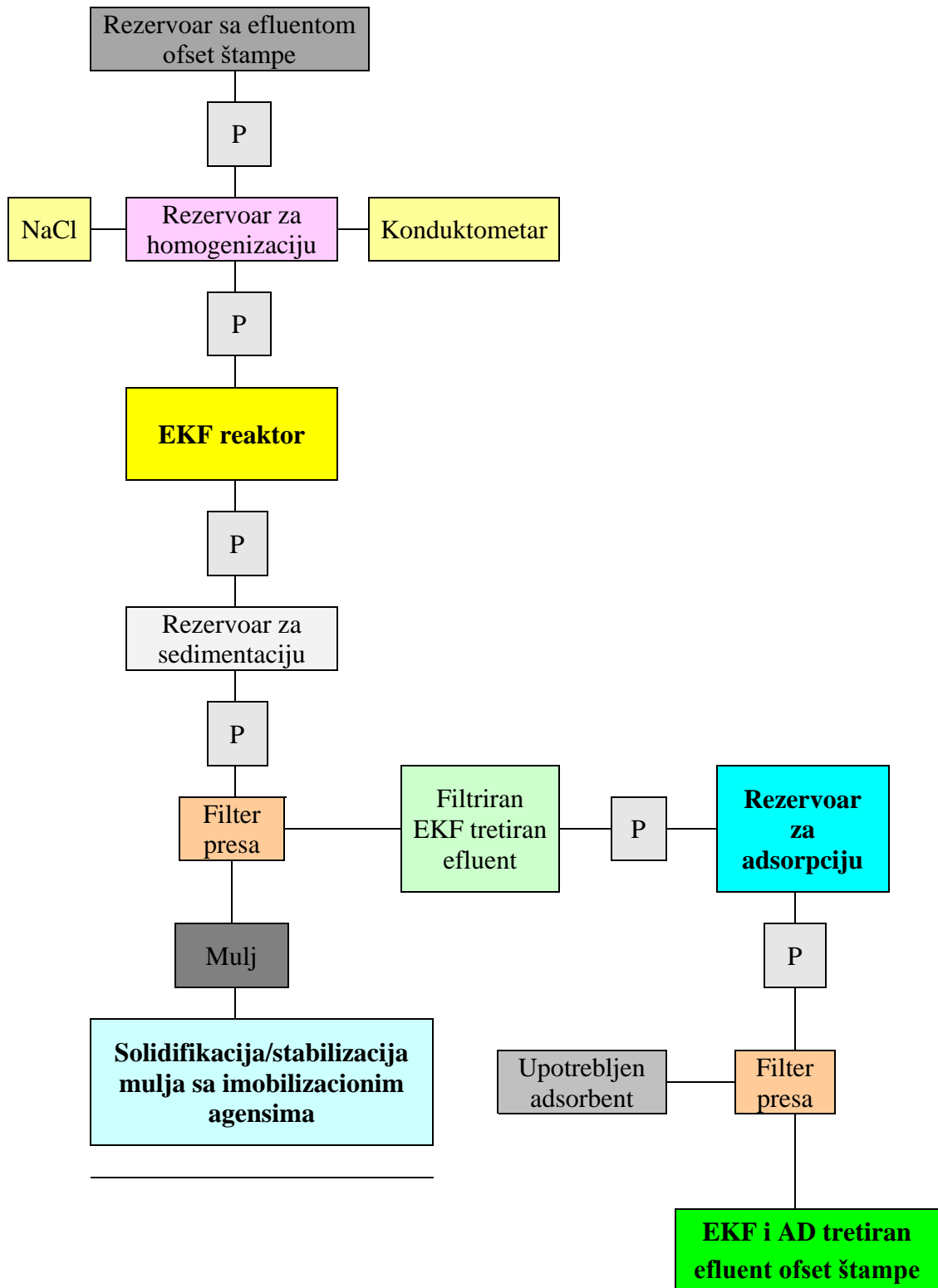
Naučni doprinos istraživanja prikazanog u okviru doktorske disertacije ogleda se u novom metodološkom pristupu rešavanja problema tretmana efluenata iz grafičkih procesa ofset štampe radi dobijanja proizvoda sa minimiziranim štetnim efektom na životnu sredinu primenom EKF, adsorpcionih i solidifikaciono/stabilizacionih tretmana. Pored toga, određena je i korelacija između operativnih promenljivih i konstante brzine EKF tretmana kao i mehanizmi adsorpcije organskih polutanata na aktivnom uglju i nanomaterijalu na osnovu teorijskih matematičko kinetičkih modela adsorpcije.

Kroz analizu poznatih operativnih promenljivih EKF (materijal i kombinacija elektroda, gustina struje, međuelektrodno rastojanje, EKF operativno vreme) i adsorpcionog (vreme i količina adsorbenta) tretmana efluenata ofset štampe u laboratorijskim uslovima, definisane su operativne promenljive tretmana koje imaju najveći uticaj na efikasnost pojedinačnih tretmana. Optimizacijom operativnih promenljivih postignuto je definisanje modela tretmana sa konfiguracijom operativnih promenljivih za istovremeno i najbolje uklanjanje polutanata iz efluenata ofset štampe. Dobijeni rezultati mogu da pomognu pri odabiru odgovarajućeg tretmana i za efluente drugih tehnika grafičke proizvodnje.

Rezultati laboratorijskog istraživanja sprovedenog u doktorskoj disertaciji predstavljaju značajne podatke za razvoj pilot modela industrijskog postrojenja za kombinovani EKF i adsorpcioni predtretman efluenata ofset štampe pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju (slika 39). Ekstrapolacijom rezultata laboratorijskog istraživanja, bilo bi moguće utvrditi parametre pilot modela industrijskog postrojenja za kombinovani EKF i adsorpcioni predtretman efluenata ofset štampe: vreme EKF i adsorpcionog tretmana, zapreminu reaktora i efluenta, međuelektrodno rastojanje, protok efluenta, količinu generisanog mulja, količinu adsorbenta, itd. Dodatna istraživanja su neophodna za verifikaciju rezultata i detaljniju analizu operativnih parametara za industrijsku primenu i unapređenje tehničko-tehnoloških karakteristika industrijskog postrojenja za kombinovani EKF i adsorpcioni predtretman efluenata ofset štampe pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju.

Metodološki pristup prikazan u okviru doktorske disertacije, pored naučne, ima i stručnu, tj. praktičnu vrednost, i to kroz:

- minimiziranje štetnog efekta efluenata ofset štampe na životnu sredinu,
- bezbednije upravljanje tečnim otpadom ofset štampe i grafičke proizvodnje u celini,
- doprinos razvoju pilot modela industrijskog postrojenja za predtretman efluenata ofset štampe pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju,
- poznavanje korelacija između operativnih promenljivih i konstante brzine EKF tretmana na osnovu teorijskih matematičko kinetičkih modela,
- poznavanje mehanizma adsorpcije organskih polutanata na aktivnom uglju i nanomaterijalu na osnovu teorijskih matematičko kinetičkih modela adsorpcije.



Slika 39. Pilot model industrijskog postrojenja za kombinovani EKF i adsorpcioni predtretman efluenata ofset štampe (P - pumpa) pre njegovog ispuštanja u javnu kanalizaciju

7. ZAKLJUČCI

U prvoj fazi istraživanja doktorske disertacije ispitivana je mogućnost primene i efikasnost EKF tretmana efluenata ofset štampe u laboratorijskim uslovima, primenom šaržnog reaktora sa četiri različite kombinacije aluminijumskih i/ili gvozdениh elektroda povezanih u bipolarnom serijskom modu. Efikasnost EKF tretmana za uklanjanje metala, organskih supstanci i mutnoće iz OR i iz OSV procenjena je u funkciji EKF operativnih promenljivih: materijala i kombinacije elektrodnih materijala (Fe(-)/Fe(+), Al(-)/Al(+), Fe(-)/Al(+) i Al(-)/Fe(+)), gustine struje (2, 4 i 8 mA cm⁻²), međuelektrodnog rastojanja (0,5, 1,0 i 1,5 cm) i operativnog vremena elektrolize (1, 5, 10, 20, 40 i 60 minuta). Analiza odziva površine primenjena je za definisanje ravnotežne efikasnosti istovremenog uklanjanja ispitivanih parametara iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe.

Efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR rastu sa porastom gustine struje i operativnog vremena elektrolize. Efikasnosti kombinacija elektroda za uklanjanja bakra i mutnoće iz EKF tretiranog OR opadaju u nizu: Al(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Fe(-)/Fe(+) > Fe(-)/Al(+). Za najefikasniju Al(-)/Al(+) kombinaciju elektroda, efikasnosti uklanjanja > 90% za mutnoću i bakar, pri gustini struje od 8 mA cm⁻² i međuelektrodnom rastojanju od 1,0 cm, postižu se posle 1 i 5 minuta, respektivno. Efikasnost kombinacija elektroda za uklanjanje organskih supstanci iz EKF tretiranog OR opada u nizu: Fe(-)/Al(+) > Al(-)/Fe(+) > Al(-)/Al(+) > Fe(-)/Fe(+). EKF proces za uklanjanje organskih supstanci iz OR pokazuje prosečnu efikasnost uklanjanja > 50% za Fe(-)/Al(+) kombinaciju elektroda pri gustini struje od 8 mA cm⁻², međuelektrodnom rastojanju od 0,5 cm i operativnom vremenu od 60 minuta.

Primenom metode analize odziva površine optimizovani parametri EKF tretmana za uklanjanje metala, mutnoće i organskih supstanci iz OR su: Al(-)/Fe(+) kombinacija elektroda, gustina struje od 8 mA cm⁻², međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm i operativno vreme rada od 5 minuta. Za optimizovane parametre EKF tretmana OR postignute su efikasnosti uklanjanja: 93,9% za mutnoću, 91% za bakar i 21,5% za organske supstance.

Uspešnost EKF tretmana OSV može se proceniti na osnovu rezultata za ispitivane parametre:

- Efikasnost uklanjanja mutnoće od 64,8% postiže se sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda pri gustini struje od 8 mA cm⁻², za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm i EKF vreme od 60 minuta.
- Efikasnost uklanjanja bakra od 89,5% postiže se sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda pri gustini struje od 8 mA cm⁻², za međuelektrodno rastojanje od 1,0 cm i EKF vreme od 20 minuta.
- Efikasnost uklanjanja nikla od 97,4% postiže se sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda pri gustini struje od 8 mA cm⁻², za međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm i EKF vreme od 1 minuta.
- Efikasnost uklanjanja cinka od 83,1% postiže se sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda pri gustini struje od 8 mA cm⁻², za međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm i EKF vreme od 60 minuta.

- Efikasnost uklanjanja organskih supstanci od 44,3% postiže se Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda pri gustini struje od 8 mA cm^{-2} , za međuelektrodno rastojanje od 0,5 cm i EKF vreme od 60 minuta.
- Efikasnosti uklanjanja svih parametara iz EKF tretiranog OSV rastu sa porastom gustine struje i operativnog vremena elektrolize, za sve ispitivane kombinacije elektroda.
- Efikasnost kombinacija elektroda opada u istom nizu za bakar i cink.
- Najbolje međuelektrodno rastojanje je 0,5 cm za organske supstance, 1,0 cm za bakar i mutnoću, a 1,5 cm je za nikal i cink.
- 60 minuta je najoptimalnije EKF vreme za uklanjanje mutnoće, cinka i organskih supstanci, dok je za bakar potrebno 20 minuta, a za nikal 1 minut.

Metoda analize odziva površine primenjena na EKF tretman OSV nije obuhvatila u analizi mutnoću i organske supstance zbog statističke značajnosti i niskih vrednosti njihovih efikasnosti uklanjanja. Samo 7,4% efikasnosti uklanjanja mutnoće imaju vrednosti $> 50\%$, dok samo 6% efikasnosti uklanjanja organskih supstanci imaju vrednosti $> 35\%$. Primenom metode analize odziva površine optimizovani parametri EKF tretmana za uklanjanje bakra, cinka i nikla iz OSV su: Fe(-)/Al(+) kombinacija elektroda, gustina struje od 8 mA cm^{-2} , međuelektrodno rastojanje od 1,5 cm i operativno vremene rada od 60 minuta. Za otimizovane parametre EKF tretmana otpadnog sredstva za vlaženje postignute su efikasnosti uklanjanja: 94,9% za bakar, 92,6% za nikal i 64,9% za cink.

Dobijeni rezultati kinetičke studije uticaja materijala elektrode, međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja mutnoće, metala i organskih supstanci iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe pokazali su da:

- Trend opadanja konstante brzine hemijske reakcije za određeni EKF parametar prati trend opadanja efikasnosti materijala elektrode, međuelektrodnog rastojanja i gustine struje za dati parametar EKF tretmana. Dakle za najveću efikasnost uklanjanja odgovarajućeg parametra pri najboljim operativnim uslovima dobijena je i najveća vrednost konstante brzine EKF reakcije.
- Red EKF reakcije i vrednosti konstanti brzine hemijske reakcije ukazali su na redosled uklanjanja parametara iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe.
- Priroda polutanata u efluentu i složenost efluenta utiče na red reakcije.
- Redosled uklanjanja parametara iz EKF tretiranog OR je: mutnoća $>$ bakar $>$ organske supstance.
- Redosled uklanjanja parametara iz EKF tretiranog OSV je: bakar $>$ nikal $>$ cink $>$ organske supstance $>$ mutnoća.

Rezultati doktorske disertacije potvrđuju praktičnu izvodljivost EKF procesa za tretman realnih efluenata ofset štampe pod optimalnim uslovima. Kombinacija EKF procesa sa adsorpcijom može da poveća efikasnost uklanjanja organskih supstanci u odnosu na

maksimalnih 52,6% i 44,3%, postignutih u studiji EKF tretmana OR i OSV. Za analizu efikasnosti procesa adsorpcije efluenata ofset štampe odabran je EKF predtretman sa najmanje efikasnom Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda.

U drugoj fazi istraživanja doktorske disertacije efikasnost adsorpcije analizirana je u funkciji smanjenja TOC-a pri određenim operativnim parametrima tretmana. Takođe, mehanizam i kinetika adsorpcionih procesa na aktivnom uglju i nanomaterijalu procenjeni su primenom teorijskih matematičko kinetičkih adsorpcionih modela.

Na osnovu rezultata uticaja doze aktivnog uglja Norit w35 i vremena adsorpcije na uklanjanje organskih supstanci iz efluenata ofset štampe zaključuje se:

- Efikasnost uklanjanja oko 78% organskih supstanci iz EKF tretiranog OR postiže se sa 10 g L^{-1} aktivnog uglja za ravnotežno vreme od 30 minuta.
- Efikasnost uklanjanja oko 58% organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV postiže se sa 80 g L^{-1} aktivnog uglja za ravnotežno vreme od 360 minuta.

Efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV u odnosu na efikasnost uklanjanja organskih supstanci iz EKF tretiranog OR je niža, što se može objasniti pazličitom pH vrednošću efluenata (OSV je neutralno, a OR je bazan). Smanjenjem pH vrednosti polaznog rastvora, raste elektrostatičko odbijanje između pozitivno naelektrisane površine adsorbenta i pozitivno naelektrisanih adsorbata, što dovodi do smanjenja količine adsorbata na adsorbentu. Takođe, pri nižim pH vrednostima polaznog rastvora javlja se kompeticija između H^+ jona i katjona adsorbata što dovodi do smanjenja efikasnosti adsorpcije. Takođe, bolja adsorpcija organskih supstanci iz EKF tretiranog OR u odnosu na OSV može se opisati jačim π - π disperzionim interakcijama između površine aktivnog uglja Norit w 35 i aromatičnih prstenova organskih jedinjenja iz OR.

Na osnovu rezultata uticaja doze nanomaterijala OMWCNT i vremena adsorpcije na uklanjanje organskih supstanci iz efluenata ofset štampe zaključuje se:

- Efikasnost uklanjanja oko 51% organskih supstanci iz EKF tretiranog OR postiže se sa 5 g L^{-1} OMWCNT za ravnotežno vreme od 360 minuta.
- Efikasnost uklanjanja oko 57% organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV postiže se sa 5 g L^{-1} OMWCNT za ravnotežno vreme od 360 minuta.

Mehanizmi adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranih efluenata na aktivnom uglju Norit w35 i nanomaterijalu OMWCNT opisuju se najbolje reakcionim modelom pseudo-drugog reda. Dobijeni podaci pokazuju da je ukupna brzina procesa adsorpcije kontrolisana hemijskom adsorpcijom u kojoj učestvuju valentne veze kroz deljenje ili razmenu elektrona između adsorbenta i adsorbata. Važnost hemijske adsorpcije u mehanizmu adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranih efluenata ofset štampe na odabranim adsorbentima potvrđuje i Elovich-ev model. Takođe, i intra-čestična difuzija uključena je u mehanizam adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranih efluenata, što potvrđuju difuzni Dumwald-Wagner-ov i Veber-Morris-ov adsorpcioni model.

Kako je efikasnost kombinovanih procesa veća od zbira efikasnosti pojedinačnih procesa, zbog sinergetskog efekta, kombinovanim EKF i AD tretmanom efluenata ofset

štampe postiže se smanjenje organskog opterećenja > 95%, što je u saglasnosti sa malobrojnim literaturnim podacima o efikasnosti kombinovanog tretmana. Takođe, uzimajući u obzir sadržaj organskih supstanci, kvaliteti tretiranih efluenata ofset štampe zadovoljavaju uslove ispuštanja u kanalizacioni sistem.

U trećoj fazi istraživanja doktorske disertacije ispitivana je efikasnost tretmana solidifikacije/stabilizacije mulja dobijenog posle EKF tretmana OR primenom bentonita, lokalne gline, kreča i portland cementa kao imobilizacionih agenasa. Efikasnosti imobilizacionih agenasa prema TCLP testu opadaju u nizu: bentonit > lokalna glina > kreč > portland cement. Rezultat je u skladu sa predhodno utvrđenim strukturnim karakteristikama bentonita, koji u odnosu na ostale imobilizacione agense ima veću BET specifičnu površinu, katjonski kapacitet i poroznost i jedini sadrži mikropore. Lokalna glina se pokazala kao veoma efikasno vezivo, što može da se posmatra kao njena prednost u odnosu na primenjene imobilizacione agense, ukoliko se tretman posmatra sa ekonomskog aspekta.

Izlužene koncentracije bakra iz S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima prema TCLP testu su znatno ispod graničnih vrednosti prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010). Prema TCLP testu, može se zaključiti da S/S smeše ne poseduju toksične karakteristike i da su neopasne i bezbedne za odlaganje u životnu sredinu.

Prema DIN 3841-4 testu, S/S smeše EKF mulja sa imobilizacionim agensima mogu okarakterisati kao neopasan otpad prema nacionalnoj regulativi za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010). Jedino se S/S smeša EKF mulja i portland cementa (M50C50) može definisati kao inertan otpad. Takođe se i na osnovu DIN 3841-4 testa može zaključiti da su S/S smeše neopasne i bezbedne za odlaganje u životnu sredinu.

Rezultati laboratorijskih istraživanja sprovedenih u okviru doktorske disertacije predstavljaju značajan doprinos razvoju potencijalnog pilot industrijskog postrojenja za tretman efluenata ofset štampe pre ispuštanja u javnu kanalizaciju. Dodatna istraživanja su neophodna za verifikaciju rezultata i detaljniju optimizaciju operativnih parametara za industrijsku primenu i unapređenje tehničko-tehnoloških karakteristika industrijskog postrojenja za kombinovani EKF i adsorpcioni tretman efluenata ofset štampe pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju.

8. LITERATURA

1. Adamovic S., Prica M., Dalmacija B., Rapajic S., Novakovic D., Pavlovic Z., Maletic S.: Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, Vol. 9, No. 1, pp. 152-162.
2. Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.-E.: Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, Vol. 112, No. 3, pp 207-213.
3. Agnihotri S., Mota J.P.B., Rostam-Abadi M., Rood M.J.: Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles, *Carbon*, 2006, Vol. 44, No. 12, pp. 2376-2383.
4. Ahmaruzzaman, M.: A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, Vol. 36, No. 3, pp. 327-363.
5. Ait Ouaisa Y., Chabani M., Amrane A., Bensmaili A.: Removal of Cr(VI) from Model Solutions by a Combined Electrocoagulation Sorption Process, *Chemical Engineering and Technology*, 2013, Vol. 36, No. 1, pp. 147-155.
6. Ait Ouaisa Y., Chabani M., Amrane A., Bensmaili A.: Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, Vol. 2, No. 1, pp. 177-184.
7. Akbal F., Camcı S.: Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for heavy metal removal, *Chemical Engineering and Technology*, 2010, Vol. 33, No. 10, pp. 1655-1664.
8. Aksu Z., Yener J.: A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management* 2001, Vol. 21, No. 8, pp. 695-702.
9. Akyol A.: Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation, *Desalination*, 2012, Vol. 285, pp. 91-99.
10. Akyol A., Can O.T., Bayramoglu M.: Treatment of hydroquinone by photochemical oxidation and electrocoagulation combined process, *Journal of Water Process Engineering*, 2015, Vol. 8, pp. 45-54.
11. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S.J.: Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 165, No. 1-3, pp. 589-598.
12. Alkan M., Demirbaş Ö., Doğan M.: Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, Vol. 101, No. 3, pp. 388-396.
13. Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhem K., Rasool Qtaishat M., Alkasrawi M.: Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance, *Chemical Engineering Journal*, 2015, Vol. 260, pp. 749-756.
14. Alkarkhi A.F.M., Lim H.K., Yusup Y., Teng T.T., Bakar M.M., Cheah K.S.: Treatment of Terasil Red R and Cibacron Red R wastewater using extracted aluminium from red earth: Factorial design, *Journal of Environmental Management*, 2013, Vol. 122, pp. 121-129.
15. Aly Z., Luca V.: Uranium extraction from aqueous solution using dried and pyrolyzed tea and coffee wastes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, Vol. 295, No. 2, pp. 889-900.
16. Aly Z., Graulet A., Scales N., Hanley T.: Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 2014, Vol. 21, pp. 3972-3986.

17. Amani-Ghadim A.R., Abera S., Olad A., Ashassi-Sorkhabid H.: Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013, Vol. 64, pp. 68-78.
18. Amon-Tran I., Anayath R., Pai A. S., Kamath N., Shenoy S., Harikrishnan A.: An approach to minimize carbon footprint for an environmental friendly printing by optimizing an offset machine in a printing facility, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 2012, Vol. 37, pp. 514-527.
19. Andrade L. Cristóbal, Gómez Míguez C., Taboada Gómez M.C., Bello Bugallo P.M.: Management strategy for hazardous waste from atomised SME: application to the printing industry, *Journal of Cleaner Production*, 2012, Vol. 35, pp. 214-229.
20. Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N., Hecini M., Hamitouche H.: Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, Vol. 49, No. 11, pp. 1176-1182.
21. Aqel A., Abou El-Nour K.M.M., Ammar R.A.A., Al-Warthan A.: Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, Vol. 5, No. 1, pp. 1-23.
22. Arroyo M.G., Pérez-Herranz V., Montañés M.T., García-Antón J., Guiñón J.L.: Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 169, No. 1-3, pp. 1127-1133.
23. Arslan-Alaton I., Kabdaşlı I., Hanbaba D., Kuybu E.: Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 150, No. 1, pp. 166-173.
24. Arslan-Alaton I., Kabdaşlı I., Vardar B., Tünay O.: Electrocoagulation of simulated reactive dyebath effluent with aluminum and stainless steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 164, No. 2-3, pp. 1586-1594.
25. ASTM D1557-00 Method (2000): Standard test method for laboratory compaction characteristics of soil using modified effort American Society for Testing Materials. Annual Book of ASTM standards: ASTM D1557-91, vol. 4.08. Philadelphia, P: ASTM.
26. AWWA-APHA-WEF Method (1998): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, 1998.
27. Balasubramanian N., Kojima T., Srinivasakannan C.: Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling, *Chemical Engineering Journal*, 2009, Vol. 155, No. 1-2, pp. 76-82.
28. Barrera-Díaz C.E., Roa-Morales G., Balderas Hernández P., Fernandez-Marchante C.M., Rodrigo M.A.: Enhanced electrocoagulation: New approaches to improve the electrochemical process, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2014, Vol. 4, No. 4, pp. 285-296.
29. Bazrafshan E., Mahvi A.-H., Simin N., Ali Reza M.: Performance evaluation of electrocoagulation process for removal of chromium (VI) from synthetic chromium solutions using iron and aluminum Electrodes, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 2008, Vol. 32, No. 2, pp. 59-66.
30. Bazrafshan E., Ownagh K.A., Mahvi A.H.: Application of electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes for fluoride removal from aqueous environment, *E-Journal of Chemistry*, 2012a, Vol. 9, No. 4, pp. 2297-2308.
31. Bazrafshan E., Mostafapour F.K., Farzadkia M., Ownagh K.A., Mahvi A.H.: Slaughterhouse wastewater treatment by combined chemical coagulation and

- electrocoagulation process, PLoS ONE/Public Library of Science, 2012b, Vol. 7, No. 6, pp. 1-8.
32. Bazrafshan E., Mohammadi L., Ansari-Moghaddam A., Mahvi A.H.: Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process – a systematic review, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2015a, Vol. 13, No. 1:74.
 33. Bazrafshan E., Alipour M.R., Mahvi A.H.: Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes, *Desalination and Water Treatment*, 2015b, Vol. 56, No. 4, pp. 977-983.
 34. Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M.: Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation, *Chemical Engineering Journal*, 2007, Vol. 128, No. 2-3, pp. 155-161.
 35. Behbahani M., Alavi Moghaddam M.R., Arami M.: Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology, *Desalination*, 2011, Vol. 271, pp. 209-218.
 36. Bellebia S., Kacha S., Bouberka Z., Bouyakoub A.Z., Derriche Z.: Color removal from acid and reactive dye solutions by electrocoagulation and electrocoagulation/adsorption processes, *Water Environment Research*, 2009, Vol. 81, No. 4, pp. 382-393.
 37. Bellebia S., Kacha S., Bouyakoub A.Z., Derriche Z.: Experimental investigation of chemical oxygen demand and turbidity removal from cardboard paper mill effluents using combined eElectrocoagulation and adsorption processes, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2012, Vol. 31, No. 3, pp. 361-370.
 38. Bezerra M.A., Erthal Santelli R., Padua Oliveira E., Silveira Villar L., Escaleira L.A.: Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, Vol.76, No. 5, pp. 965-977.
 39. Bhattacharyya K.G., Sen Gupta, S.: Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, Vol. 140, No. 2, pp. 114-131.
 40. Bhatti M.S., Reddy A.S., Thukral A.K.: Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 172, No. 2-3, pp. 839-846.
 41. Bhatti M.S., Kapoor D., Kalia R.K., Reddy A.S., Thukral A.K.: RSM and ANN modeling for electrocoagulation of copper from simulated wastewater: Multi objective optimization using genetic algorithm approach. *Desalination*, 2011, Vol. 274, No. 1-3, pp. 74-80.
 42. Bone B.D., Barnard L.H., Boardman D.I., Carey P.J., Hills C.D., Jones H.M., MacLeod C.L., Tryer M.: Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges, *Science Report*, Bristol, Environment Agency, 2004, ISBN: 1 844 323 196.
 43. Botalova O., Schwarzbauer J., al Sandouk N.: Identification and chemical characterization of specific organic indicators in the effluents from chemical production sites, *Water Research*, 2011, Vol. 45, No. 12, pp. 3653-3664.
 44. Bouhezila F., Hariti M., Lounici H., Mameri N.: Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor, *Desalination*, 2011, Vol. 280, No. 1-3, pp. 347-353.
 45. Bousquin J., Esterman M., Rothenberg S.: Life cycle analysis in the printing industry: A review. A Research Monograph of the Printing Industry Center at RIT, Rochester, Printing Industry Center, 2011.
 46. Brillas E., Martínez-Huitle C.A.: Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, Vol. 166–167, pp. 603-643.

47. Butler E., Hung Y.-T., Yeh R.Y.-L., Al Ahmad M.S.: Electrocoagulation in Wastewater Treatment, *Water*, 2011, Vol. 3, No. 2, pp. 495-525.
48. Cabrita I., Ruiz B., Mestre A.S., Fonseca I.M., Carvalho A.P., Ania C.O.: Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues, *Chemical Engineering Journal*, 2010, Vol. 163, No. 3, pp. 249-255.
49. Can O.T., Bayramoglu M., Kobya M. : Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, Vol. 42, No. 14, pp. 3391-3396.
50. Can O. T., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M.: Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere*, 2006, Vol. 62, No. 2, pp. 181-187.
51. Can O. T., Bayramoglu M.: The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 173, No. 1-3, pp. 731-736.
52. Cañizares P., Jiménez C., Martínez F., Sáez C., Rodrigo M.A.: Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, Vol. 46, No. 19, pp. 6189-6195.
53. Chen G.: Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 2004, Vol. 38, No. 1, pp. 11-41.
54. Chen G., Hung, Y.-T.: Electrochemical wastewater treatment processes, Chapter 2 in *Handbook of Environmental, Volume 5: Advanced physicochemical treatment technologies*, Edited by: Wang L.K., Hung Y.-T., Shammass N.K., Totowa, New Jersey, USA, Humana Press Inc, 2007, eISBN 1-59745-173-8.
55. Chen G.C., Shan X.Q., Wang Y.S., Pei Z.G., Shen X.E., Wen Bowens G.: Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from carbon nanotubes, *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42, No. 22, pp. 8297-8302.
56. Chen W., Duan L., Wang L.L., Zhu D.Q.: Adsorption of hydroxyl- and -substituted aromatics to carbon nanotubes, *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42, No. 18, pp. 6862-6868.
57. Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M., Carey P.: (2008). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review, *Waste Management*, 2009, Vol. 29, No. 1, pp. 390-403.
58. Cheng W., Wang S.G., Lu L., Gong W.X., Liu X.W., Gao B.Y., Zhang H.Y.: Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge, *Biochemical Engineering Journal*, 2008, Vol. 39, No. 3, pp. 538-546.
59. Chang S.-H., Wang K.-S., Liang H.-H., Chen H.-Y., Li H.-C., Peng T.-H., Su Y.-C., Chang C.-Y.: Treatment of reactive black 5 by combined electrocoagulation–granular activated carbon adsorption–microwave regeneration process, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 175, No. 1-3, pp. 850-857.
60. Cho H., Smith B.A., Wnuk J.D., Fairbrother D.H., Ball W.P.: Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes, *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42, No. 8, pp. 2899-2905.
61. Cho Y.M., Ji G.W., Yoo P.J., Kim C.W., Han. K.B: Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation with fiber filters for water treatment, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, Vol. 25, No 6, pp. 1326-1330.
62. Chopra A.K., Sharma A.K.: Removal of turbidity, COD and BOD from secondarily treated sewage water by electrolytic treatment, *Applied Water Science*, 2013, Vol. 3, No. 1, pp. 125-132.
63. Chou W.-L., Wang C.-T., Huang K.-Y.: Effect of operating parameters on indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption, *Journal of Hazardous Materials*, 2009a, Vol. 167, No. 1-3, pp. 467-474.

64. Chou W.-L., Wang C.-T., Chang S.-Y.: Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption, *Journal of Hazardous Materials*, 2009b, Vol 168, No. 22-3, pp. 1200-1207.
65. Chou W.-L.: Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 177, No. 1-3, pp. 842-850.
66. Chou W.-L., Wang C.-T., Chang W.-C., Chang S.-Y.: Adsorption treatment of oxide chemical mechanical polishing wastewater from a semiconductor manufacturing plant by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 180, No. 1-3, pp. 217-224.
67. Chung Y.T., Ng L.N., Mohammad A.W.: Sulfonated-polysulfone membrane surface modification by employing methacrylic acid through UV-grafting: Optimization through response surface methodology approach, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, Vol. 20, No. 4, pp. 1549-1557.
68. Cigula, T.: *Kvalitativna analiza slobodnih površina tiskovnih formi*, Zagreb, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
69. Crisafully R., Milhome M.A.L., Cavalcante R.M., Silveira E.R., De Keukeleire D., Nascimento R.F.: Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin, *Bioresource Technology*, 2008, Vol. 99, No. 10, pp. 4515-4519.
70. Çeçen F., Aktaş Ö.: *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Germany, 2011.
71. Çiçek F., Özer D., Özer A., Özer A.: Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 146, No. 1-2, pp. 408-416.
72. Dalmacija B., Ivančev-Tumbus I.: *Prirodne organske materije u vodi*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2002.
73. Delgado L.F., Charles P., Glucina K., Morlay C.: The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon - A review, *Science of the Total Environment*, 2012, Vol. 435-436, pp. 509-525.
74. Dermatas D., Moon D.H., Menounou N., Meng X., Hires R.: An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, Vol. 116, No. 1-2, pp. 25-38.
75. Dermentzis K., Christoforidis A., Valsamidou E.: Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation, *Journal of Environmental Sciences*, 2011, Vol. 1, No. 5, pp. 697-710.
76. Derylo-Marczewska A., Marczewski A.W., Winter Sz., Sternik D.: Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons, *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, No. 17, pp. 5164-5170.
77. Derylo-Marczewska A., Buczek B., Swiatkowski A.: Effect of oxygen surface groups on adsorption of benzene derivatives from aqueous solutions onto active carbon samples, *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, No. 22, pp. 9466-9472.
78. Deshpande A.M.; Satyanarayan S., Ramakant S.: Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater by electrocoagulation combined with anaerobic process, *Water Science and Technology*, 2010, Vol. 61, No. 2, pp. 463-472.
79. Dimoglo A., Akbulut H.Y., Cihan F., Karpuzcu M.: Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2004, Vol. 6, No. 4, pp. 288-295.

80. Doğan M., Abak H., Alkan M.: Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 164, No. 1, pp. 172-181.
81. Dojčinović B.P.: Primena reaktora na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja za dekolorizaciju reaktivnih tekstilnih boja, Beograd, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2011.
82. Dsikowitzky L., Schwarzbauer J., Littke R.: Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River (Germany), *Organic Geochemistry*, 2002, Vol. 33, No. 12, pp. 1747-1758.
83. Đorđević Đ.S., Dražić J.V.: Fizička hemija, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, 1994.
84. El-Ashtoukhy E-S.Z., El-Taweel Y.A., Abdelwahab O., Nassef E.M.: Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor, *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, Vol. 8, No. 1, pp. 1534-1550.
85. Eldred N.R.: *Chemistry for the Graphic Arts*, Third Edition, Pittsburgh Graphic Arts Technical Foundation, GATFPRESS, 2001a.
86. Eldred N.R.: *What the Printer Should Know About Ink*, Third Edition Pittsburgh Graphic Arts Technical Foundation, GATFPRESS, 2001b.
87. Elksibi I., Haddar W., Ticha M.B., Gharbi R., Mhenni M.: Development and optimisation of a non conventional extraction process of natural dye from olive solid waste using response surface methodology (RSM), *Food Chemistry*, 2014, Vol. 161, pp 345-352.
88. El-Shazly A.H., Al-Zahrani A.A., Al-Shahrani S.S.: Improvement of NO³⁻ removal from wastewater by using batch electrocoagulation unit with vertical monopolar aluminum electrodes, *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, Vol. 6, No. 9, pp. 4141-4149.
89. El-Shazly A.H., Daous M.A.: Kinetics and performance of phosphate removal from hot industrial effluents using a continuous flow electrocoagulation reactor, *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, Vol. 8, No. 1, pp. 184–194.
90. European Commission (EC): Reference Document on Best Available Techniques on Surface Treatment Using Organic Solvents, IPTS, Seville, 2007.
91. Emanjomeh M.M., Sivakumar M.: Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *Journal of Environmental Management*, 2009, Vol. 90, No. 5, pp. 1663-1679.
92. EN 12457/3 (2002): Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
93. EPA 150.1 Method (1982a): pH, Electrometric Method, *Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW) (EPA/600/4-79/020)*, Revision 1982a.
94. EPA 120.1 Method (1982b): Conductance by Conductivity Meter, *Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW) (EPA/600/4-79/020)*, Revision 1982b.
95. EPA 180.1 Method (1993): Determination of Turbidity by Nephelometry, *Methods for the Determination of Inorganic Substances in Environmental Samples (EPA/600/R-93/100)*, Revision 2 August 1993.
96. EPA 7000B Method (2007): Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, Revision 2 February 2007.
97. EPA 658/09 (2009): Supporting documentation for draft Guideline for solid waste: criteria for assessment, classification and disposal of waste, Environment Protection Authority GPO Box 2607 Adelaide SA 5001.

98. Escobar C., Soto-Salazar C., Tiral M. I.: Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater, *Journal of Environmental Management*, 2006, Vol. 81, No. 4, pp. 384-391.
99. EU: Directive 2008/98/EC on waste and repealing certain directives. *Official Journal of the European Communities L 31*, 3-30, 2008.
100. Ezechi E.H., Isa M.H., Kutty S.R.M, Yaqub A.: Boron removal from produced water using electrocoagulation, *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, Vol. 92, No. 6, pp. 509-514.
101. Fakhri A.: (Investigation of mercury (II) adsorption from aqueous solution onto copper oxide nanoparticles: Optimization using Response Surface Methodology, *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, Vol. 95, pp. 1-8.
102. Filipović I., Lipanović S.: *Opća i anorganska kemija*, Zagreb, Školska knjiga, 1991.
103. Fujifilm (nd-a), [Online] Dostupno na: <https://www.fujifilm.eu/uk/products/graphic-systems/commercial-offset-printing/plate-production/plates/ctp-plates/p/brillia-lp-nv> (pristupljeno 14.12.2015).
104. Fujifilm (nd-b), [Online] Dostupno na: https://www.fujifilm.eu/fileadmin/product_migration/generic/files/EU3106_Lochem_thermal_plate_production_product_brocure_09.pdf (pristupljeno 14.12.2015).
105. Girods P., Dufour A., Fierro V., Rogaume Y., Rogaume C., Zoulalian A., Celzard A.: Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 166, No1, pp. 491-501.
106. Gojo M., Mahović Poljaček S: *Osnove tiskovnih formi*, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, 2013, ISBN: 978-953-7644-10-9.
107. Golder A.K., Samantha A.N., Ray S.: Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 141, No. 2, pp. 653-661.
108. Golder A.K., Dhaneesh V.S., Samanta,A.N., Ray S.: Removal of nickel and boron from plating rinse effluent by electrochemical and chemical techniques, *Chemical Engineering and Technology*, 2008, Vol. 31, No. 1, pp. 143-148.
109. Gomes J.A.G, Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Cocke D.L.: Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *Journal of Hazardous Materials*,2007, Vol. 139, No. 2, pp. 220-231.
110. Gu Z., Liao Z., Schulz M., Davis J.R., Baygents J.C., Farrell J.: Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, Vol. 48, No. 6, pp. 3112-3117.
111. Gupta V.K., Suhas: Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review, *Journal of Environmental Management*, 2009, Vol. 90, No. 8, pp. 2313-2342.
112. Hai T., Gui-Zhong L., You-Bin Y., Jian-Long G.: Enhancement of removal of organic pollutants from coking wastewater through adsorption by modified coal fly ash, *Environment Protection Engineering*, 2012, Vol. 38, No. 3, pp. 79-95.
113. Hameed B.H.: Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 154, No. 1-3, pp. 204-212.
114. Hameed B.H., El-Khaiary M.I.: Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 154, No. 1-3, pp. 639-648.
115. Hanay Ö., Hasar H.: Effect of anions on removing Cu²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ in electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 189, No 1-2, pp. 572-576.

116. Heidmann I., Wolfig C.: Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 152, No. 3, pp. 934-941.
117. Haynes A.S.: Electrospun conducting polymer composites for chemo-resistive environmental and health monitoring applications, ProQuest LLC, USA, 2008.
118. Ho Y.-S.: Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 2004, Vol. 59, No. 1, pp. 171-177.
119. Ho Y.-S.: Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 136, No. 3, pp. 681-689.
120. Hohne D.N., Chen H.-Y., Lahann J., Solomon M.J.: Near-surface structure of lithographic ink-fountain solution emulsions on model substrates, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, Vol. 326, No. 3, pp. 138-146.
121. Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A.: The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere*, 2005, Vol. 59, No. 3, pp. 355-367.
122. Hunsom M., Pruksathorna K., Damronglerda S., Vergnesb H., Duverneuillb P.: Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 4, pp. 610-616.
123. Introduction to Hazardous Waste Identification (40 CFR Parts 261): EPA United States Environmental Protection Agency, 2005.
124. Irdemez Ş., Sevki Yildiz Y., Tosunoglu V.: Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Separation and Purification Technology*, 2006, Vol. 52, No. 2, pp. 394-401.
125. Isa M.H., Ezechi E.H., Ahmed Z., Magram S.F., Kutty S.R.M.: Boron removal by electrocoagulation and recovery, *Water Research*, 2014, Vol. 51, pp. 113-123.
126. ISO 11466 Method (1995): Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
127. Ivanović A.T., Trumić B.T., Ivanov S.Lj., Marjanović S.P.: Modelovanje uticaja temperature i vremena homogenizacionog žarenja na tvrdoću PdNi₅ legure, *Hemijska industrija*, 2014, Vol. 68, No. 5, pp. 597-603.
128. Jain A., Gupta V., Bhatnagar A., Suhas: A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes, *Separation Science and Technology*, 2003, Vol. 38, No. 2, pp. 463-481.
129. Järn M., Tåg C.-M., Järnström J., Granqvist B., Rosenholm J.B.: Alternative models for determining the surface energy components in offset printing, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, Vol. 301, No. 2, pp. 668-676.
130. Janpoor F., Torabian A., Khatibikamal V.: Treatment of laundry waste-water by electrocoagulation, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2011, Vol. 86, No. 8, pp. 1113-1120.
131. Jepsen D., Tebert C.: Best available techniques in the Printing Industry, Hamburg, Germany, Ökopool – Institut für Ökologie und Politik GmbH, 2003.
132. Jewel A., Gomes G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Cocke D.L.: Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 139, No. 2, pp. 220-231.
133. Jing C., Meng X., Korfiatis G.P.: Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, Vol. 114, No. 1-3, pp. 101-110.
134. Ju-Nam Y., Lead J.R.: Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications, *Science of the Total Environment*, 2008, Vol. 400, No. 1-3, pp. 396-414.

135. Kabdaşlı I., Arslan T., Ölmez-Hancı T., Arslan-Alaton I., Tünay O.: Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 2009a, Vol. 165, No. 1-3, pp. 838-845.
136. Kabdaşlı I., Keleş A., Ölmez-Hancı T., Tünay O., Arslan-Alaton I.: Treatment of phthalic acid esters by electrocoagulation with stainless steel electrodes using dimethyl phthalate as a model compound, *Journal of Hazardous Materials*, 2009b, Vol. 171, No. 1-3, pp. 932-940.
137. Kara S.: Treatment of transport container washing wastewater by electrocoagulation, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2012, Vol. 32, No. 2, pp. 249-256.
138. Katal R., Pahlavanzadeh H.: Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation/flotation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater, *Desalination*, 2011, Vol. 265, No. 1-3, pp. 199-205.
139. Keiluweit M., Kleber M.: Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic π -systems, *Environmental Science and Technology*, 2009, Vol. 43, No. 10, pp. 3421-3429.
140. Kerkez Đ.: Potencijal upotrebe piritne izgoretine u tretmanu otpadnih voda i mogućnost njene dalje sanacije primenom imobilizacionih agenasa, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2014.
141. Kerkez Dj., Tomasevic D., Kozma G., Becelic-Tomin M., Prica M.a, Roncevic S., Kukovecz A., Dalmacija B., Konya Z.: Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, Vol. 45, No. 5, pp. 2451-2461.
142. Khaled B., Wided B., Béchir H., Elimame E., Mouna L., Zied T.: Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>.
143. Khandegar V., Saroha A.K.: Electrochemical treatment of distillery spent wash using aluminum and iron electrodes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, Vol. 20, No. 3, pp. 439-443.
144. Khandegar V., Saroha, A.K.: Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review, *Journal of Environmental Management*, 2013, Vol. 128, pp. 949-963.
145. Khataee A.R., Zarei M., Moradkhannejhad L.: Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectron-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode, *Desalination*, 2010, Vol. 258, pp. 112-119.
146. Khatibikamal V., Torabiana A., Janpoora F., Hoshyaripour G.: Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 179, No. 1-3, pp. 276-280.
147. Khayet M., Zahrim A.Y., Hilal N.: Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, 2011, Vol. 167, No. 1, pp. 77-83.
148. Khin M.M., Nair A.S. Babu V.J., Murugan R., Ramakrishna S.: A review on nanomaterials for environmental remediation, *Energy and Environmental Science*, 2012, Vol. 5, pp. 8075-8109.
149. Kim K.-C., Park Y.-B., Lee M.-J., Kim J.-B., Huh J.-W., Kim D.-H., Lee J.-B., Ki, J.-C.: Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children, *Food Research International*, 2008, Vol. 41, No. 4, pp. 411-418.
150. Kim H., Hwang Y.S., Sharma V.K.: Adsorption of antibiotics and iopromide onto single-walled and multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 2014, Vol. 255, pp. 23-27.

151. Kipphan H.: Handbook of Print Media, Technologies and Production Methods., Berlin, Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
152. Kiurski J., Adamović S., Oros I., Krstić J., Kovačević I.: Adsorption feasibility in the Cr(total) ions removal from waste printing developer, Global NEST Journal, 2012a, Vol. 14, No. 1, pp. 16-21.
153. Kiurski J., Adamovic S., Oros I., Krstic J., Vojinovic Miloradov M.: The removal efficiency of heavy metals from spent printing developer, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 2012b, Vol. 7, No. 1, pp. 5-16.
154. Kiurski J., Ranogajec J., Vucetic V., Zoric D., Adamovic S., Oros I., Krstic J.: Fired clay with polymer addition as printing developer purifier, Applied Clay Science, 2012c, Vol. 65, No. 65-66, pp. 48-52.
155. Klačnja M.: Savremene metode u pripremi vode za piće, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2009.
156. Koby M., Bayramoglu M., Eyvaz M.: Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections, Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 148, No. 1-2, pp. 311-318.
157. Koby M., Delipinar S.: Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 154, No. 1-3, pp. 1133-1140.
158. Koby M., Demirbas E., Bayramoglu M., Sensoy M.T.: Optimization of electrocoagulation process for the treatment of metal cutting wastewaters with response surface methodology, Water, Air, and Soil Pollution, 2011, Vol. 215, pp. 399-410.
159. Koenig and Bauer AG, KBA (nd), [Online] Dostupno na: <http://www.kba.com/en/news/detail/article/sophisticated-sheetfed-technology-for-brazil/> (pristupljeno 15.12.2015).
160. Kanyó T. Kónya Z., Kukovecz A., Berger F., Dékány I. Kiricsi I.: Quantitative characterization of hydrophilic-hydrophobic properties of MWNTs surfaces, Langmuir, 2004, Vol. 20, No. 5, pp. 1656-1661.
161. Kostić M.M.: Sinteza i karakterizacija ksantovanih biosorbenata i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora, Niš, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 2014.
162. Kragulj M.: Uticaj ugljeničnih nanomaterijala na ponašanje odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2013.
163. Kragulj M., Tričković J., Dalmacija B., Kukovecz Á., Kónya Z., Molnar J., Rončević S.: Molecular interactions between organic compounds and functionally modified multiwalled carbon nanotubes, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 225, pp. 144-152.
164. Kumar M., Ando Y.: Carbon nanotubes from camphor: An environment-friendly nanotechnology. Journal of Physics: Conference Series, 2007, Vol. 61, No. 1, pp. 643-646.
165. Kumar M., Ponselvan F.I.A., RamMalviya J., Srivastava V.C., Deo Mall I.: Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 165, No. 1-3, pp. 345-352.
166. Kumar R., Rawat K.S, Mishra, A.K.: Nanoparticles in the soil environment and their behaviour: An overview, Journal of Applied and Natural Science, 2012, Vol. 4, No. 2, pp. 310-324.
167. Kuo C.-Y., Wu C.-H., Wu J.-Y.: Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, Vol. 327, No. 2, pp. 308-315.
168. Kuokkanen V., Kuokkanen T., Rämö J., Lassi U.: Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater – A review, Green and Sustainable Chemistry, 2013, Vol. 3, No. 2, pp. 89-121.

169. Kuroda Y, Kawada Y, Takahashi T, Ehara Y, Ito T, Zukeran A, Kono Y., Yasumoto K.: Effect of electrode shape on discharge current and performance with barrier discharge type electrostatic precipitator, *Journal of Electrostatics*, 2003, Vol. 57, No. 3, pp. 407-415.
170. LAGA (1996): Cooperation of the German federal authorities on waste, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen. 5th September 1995, Berlin, Erich Schmidt Verlag.
171. Lakshmanan D., Clifford D.A., Samanta G.: Comparative study of arsenic removal by using iron electrocoagulation and chemical coagulation, *Water Research*, 2010, Vol. 44, No. 19, pp. 5641-5652.
172. Lambert A., Drogui P., Daghrir R., Zaviska F., Benzaazoua M.: Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology, *Journal of Environmental Management*, 2014, Vol. 133, pp. 78-85.
173. Larsen H.F., Søes H.M., Hauschild M.: Life cycle assessment of offset printed matter with EDIP97: how important are emissions of chemicals?, *Journal of Cleaner Production*, 2009, Vol. 17, No. 2, pp. 115-128.
174. László K., Tombác E., Novák C.: pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, Vol. 306, No. 1-3, pp. 95-101.
175. Li X., Song J., Guo J., Wang Z., Feng Q.: Landfill leachate treatment using electrocoagulation, *Procedia Environmental Sciences*, 2011, Vol. 10, No. B, pp. 1159-1164.
176. Lin B.-L., Hosomi M., Murakami A.: Effects of high salinity and constituent organic compounds on treatment of photo-processing waste by a sulfur-oxidizing bacteria/granular activated carbon sludge system, *Water Research*, 2002, Vol. 36, No. 4, pp. 1076-1083.
177. Lin D., Xing B.: Tannic acid adsorption and its role for stabilizing carbon nanotube suspensions, *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42, No. 16, pp. 5917-5923.
178. Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Ureña-Núñez F.: A combined electrocoagulation–sorption process applied to mixed industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 144, No. 1-2, pp. 240-248.
179. Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Ureña-Núñez F.: Influence of the anodic material on electrocoagulation performance, *Chemical Engineering Journal*, 2009, Vol. 148, No. 1, pp. 97-105.
180. Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Bilyeu B., Juárez-García Rojas P., Campos-Medina E.: A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 175, No. 1-3, pp. 688-694.
181. Lo I.M.C., Tang C.-I., Li X.-D., Poon C.-S.: Leaching and microstructural analysis of cement-based solid waste, *Environmental Science and Technology*, 2000, Vol. 34, No. 23, pp. 5038-5042.
182. Lopez-Vizcaíno R., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A.: Electrocoagulation of the effluents from surfactant-aided soil-remediation processes, *Separation and Purification Technology*, 2012, Vol. 98, pp. 88-93.
183. Luković Golić D.: Solvotermalna sinteza cink-oksida sa kontrolisanom veličinom čestica na nano i mikro skali, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2013.
184. Lundström J., Verikas A.: Assessing print quality by machine in offset colour printing, *Knowledge-Based Systems*, 2013, Vol. 37, pp. 70-79.
185. Lundström J., Verikas A., Tullander E., Larsson B.: Assessing, exploring, and monitoring quality of offset colour prints, *Measurement*, 2013, Vol. 46, No. 4, pp. 1427-1441.

186. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K.: Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, Vol. 41, No. 10, pp. 1345-1367.
187. Madrakian T., Afkhami A., Ahmadi M., Bagheri H.: Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 196, No. , pp. 109-114.
188. Mahovic Poljacek S., Risovic D., Cigula T., Gojo, M.: Application of electrochemical impedance spectroscopy in characterization of structural changes of printing plates, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, Vol. 16, No. 3, pp. 1077-1089.
189. Mahajan R., Khandegar V., Saroha A.K.: Treatment of hospital operation theatre effluent by electrocoagulation, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 2013, Vol. 4, No. 2, pp. 104-107.
190. Mahvi A.H., Bazrafshan E., Vaezi F.: Removal of cadmium from industrial effluents by electrocoagulation process using iron electrodes, *European Journal of Technology and Advanced Engineering Research*, 2010, No.1, pp.12-19.
191. Maio V.C.: Overview of mixed waste solidification and stabilization methods, in: Oh, Chang H., *Hazardous and radioactive waste treatment technologies handbook*, CRC Press, 2001.
192. Majkić S.: FTIR spektroskopsko ispitivanje N–H···O vodonične veze N-cikloalkil-benzamida sa etrima, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2010.
193. Malliou O, Katsioti M, Georgiadis G. Katsiri, A.: Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge, *Cement and Concrete Composites*, 2007, Vol. 29. No. 1, pp. 55-61.
194. Malpass G.R.P., Miwa D.W., Machado S.A.S., Motheo A.J.: Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 156, No. 1-3, pp. 170-177.
195. Malviya R., Chaudhary R.: Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 137, No. 1, pp. 267-276.
196. Mansouri K., Hannachi A., Abdel-Wahab A., Bensalah N.: Electrochemically dissolved aluminum coagulants for the removal of natural organic matter from synthetic and real industrial wastewaters, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, Vol. 51, No. 5, pp 2428-2437.
197. Martínez-Huitle C.A., Brillas E.: Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, Vol. 87, No. 3-4, pp. 105-145.
198. Martínez-Villafañe J.F., Montero-Ocampo C., García-Lara A.M.: Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 172, No. 2-3, pp. 1617-1622.
199. Material Safety Data Sheet (MSDS) (2004), [Online] Dostupno na: http://ebzour.co.il/download/msds/fuji/dec04/979_575.pdf (pristupljeno 19.01.2015).
200. Mauter M., Elimelech M.: Environmental applications of carbon-based nanomaterials, *Environmental Sciences and Technology*, 2008, Vol. 42, No. 16, pp. 5843-5859.
201. Meegoda N.J., Ezeldin S.A., Fang Y.H., Inyang I.H.: Waste immobilization technologies, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 2003, Vol. 7, No. 1, pp. 46-58.
202. Merzouk B., Madani K., Sekki A.: Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination*, 2008, Vol. 228, No. 1-3, pp. 245-254.

203. Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Chibane M.: Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique: A case study, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 164, No. 1, pp. 215-222.
204. Mestre A.S., Pires J., Nogueira J.M.F., Carvalho A.P.: Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon*, 2007, Vol. 45, No. 10, pp. 1979-1988.
205. Mestre A.S., Pires J., Nogueira J.M.F., Parra J.B., Carvalho A.P., Ania C.O.: Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure, *Bioresource Technology*, 2009, Vol. 100, No. 5, pp. 1720-1726.
206. Mestre A.S., Pinto M.L., Pires J., Nogueira J.M.F., Carvalho A.P.: Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons, *Carbon* 2010, Vol. 48, No. 4, pp. 972-980.
207. Mestre A.S., Bexiga A.S., Proença M., Andrade M., Pinto M.L., Matos I., Fonseca I.M., Carvalho A.P.: Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 2011, Vol. 102, No. 17, pp. 8253-8260.
208. Meunier N., Drogui P., Mercier G., Blais J.F.: Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 2009, Vol. 67, No. 1, pp. 110-116.
209. Mihalović I., Nikolić Đ., Jovanović A.: Teorija sistema, Bor, Tehnički fakultet u Boru, 2009.
210. Modirshahla N., Behnajady M.A., Kooshaiian S.: Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, *Dyes and Pigments*, 2007, Vol. 74, No. 2, pp. 249-257.
211. Mohora E., Rončević S., Dalmacija B., Agbaba J., Watson M., Karlović E., Dalmacija M.: Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 235-236, pp. 257-264.
212. Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L.: Electrocoagulation (EC) - science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, Vol. 84, No. 1, pp. 29-41.
213. Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Pargad J., Cocke D.L.: Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, Vol. 114, No. 1-3, pp. 199-210.
214. Momčilović M., Purenović M., Bojić A., Zarubica A., Randelović M.: Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination*, 2011, Vol. 276, No. 1-3, pp. 53-59.
215. Momčilović M.Ž.: Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora, Niš, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 2012.
216. Moon D.H., Dermatas D.: Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 141, No. 2, pp. 388-394.
217. Moreno H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Garcia C.: Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, Vol. 48, No. 4, pp. 2275-2282.
218. Moreno-Castilla C.: Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 2004, Vol. 42, No. 1, pp. 83-94.
219. Mouedhen G., Feki M., Wery M.D.P., Ayedi H.F.: Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 150, No. 1, pp. 124-135.

220. Mountassir Y., Benyaich A., Berçot P., Rezrazi M.: Potential use of clay in electrocoagulation process of textile wastewater: Treatment performance and flocs characterization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, Vol. 3, No. 4, pp. 2900-2908.
221. Moussavi G., Majidi F., Farzadkia M.: The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process, *Desalination*, 2011, Vol. 280, pp. 127-133.
222. Nadeem R., Hanif M.A., Shaheen F., Perveen S., Zafar M.N., Iqbal T.: Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 150, No. 2, pp. 335-342.
223. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K.: Clarified sludge (basic oxygen furnace sludge)-an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions-kinetics, thermodynamics and desorption studies, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 170, No. 1, pp. 252-262.
224. Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K.: Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 161, No. 1, pp. 387-395.
225. Nandi B.K., Patel S.: Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation, *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.032>.
226. Narayanan N.V., Ganesan M.: Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 161, No. 1, pp. 575-580.
227. Nishimoto S., Kubo A., Nohara K., Zhang X., Taneichi N., Okui T., Liu Z., Nakata K., Sakai H., Murakami T., Abe M., Komine T., Fujishima A.: TiO₂-based superhydrophobic-superhydrophilic patterns: Fabrication via an ink-jet technique and application in offset printing, *Applied Surface Science*, 2009, Vol. 255, No. 2, pp. 6221-6225.
228. Norma D., Fernandes A., Pacheco M.J., Ciriaco L., Lopes A.: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process to treat leachate from a portuguese sanitary landfill, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2012, Vo. 30, No. 3, pp. 221-234.
229. Nouri J., Mahvi A.H., Bazrafshan E.: Application of electrocoagulation process in removal of zinc and copper from aqueous solutions by aluminum electrodes, *International Journal of Environmental Research*, 2010, Vol. 4, No. 2, pp. 201-208.
230. Novaković D., Pavlović Ž., Dedijer S.: *Od kompjutera do štampe: Computer to Plate tehnologije*, Novi Sad, Fakultete tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, 2013.
231. Nowack B., Bucheli T.D.: Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment, *Environmental Pollution*, 2007, Vol. 150, No. 1, pp. 5-22.
232. Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska H.: Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation, *Catalysis Today*, 2010, Vol. 150, No. 1-2, pp. 107-114.
233. Oehmen A., Valerio R., Llanos J., Fradinho J., Serra S., Reis M.A.M., Crespo J.G., Velizarov S.: Arsenic removal from drinking water through a hybrid ion exchange membrane – coagulation process, *Separation and Purification Technology*, 2011 Vol. 83, pp. 137-143.
234. Official Journal of the European Communities, L11 (2003): Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC.
235. Ofomaja A.E.: Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust, *Bioresource Technology*, 2010, Vol. 101, No. 15, pp. 5868-5876.

236. Olmez-Hanci T., Kartal Z., Arslan-Alaton İ.: Electrocoagulation of commercial naphthalene sulfonates: Process optimization and assessment of implementation potential, *Journal of Environmental Management*, 2012, Vo. 99, pp. 44-51.
237. Ozyonar F., Karagozoglu B.: Systematic assessment of electrocoagulation for the treatment of marble processing wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2012, Vol. 9, pp. 637-646.
238. Palomo A., Palacios M.: Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes. Part II. Stabilization of chromium and lead, *Cement Concrete Research*, 2003, Vol. 33, No. 2, pp. 289-295.
239. Pan B., Xing B.S.: Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes, *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42, No. 24, pp. 9005-9013.
240. Pan B., Xing B.S.: Manufactured nanoparticles and their sorption of organic chemicals, *Advances in Agronomy*, 2010, Vol. 108, pp. 137-181.
241. Pan Y.F., Chiou C.T., Lin T.F.: Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD), *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, Vol. 17, No. 8, pp. 1401-1410.
242. Panneerselvam P., Morad N., Aik Tan K.: Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 186, No. 1, pp. 160-168.
243. Parga J.R., Cocke D.L., Valenzuela J.L., Gomes J.A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M.: Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 124, No. 1, pp. 247-254.
244. Parga J.R., Vazquez V., Gonzalez G., Cisneros M.M.: Thermodynamic studies of chromium adsorption on iron species generated by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Technology*, 2010, Vol. 33, No. 10, pp. 1582-1590.
245. Pavlović, Ž.: Karakterizacija površinske strukture neštampajućih elemenata CtP termalne štamparske forme za ofset štampu, Novi Sad, Fakultete tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, 2012.
246. Peralta-Videa J.R., Zhao L., Lopez-Moreno M.L., de la Rosa G., Hong J., Gardea-Torresdey J.G.: Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 186, No. 1, pp. 1-15.
247. Pereira de Carvalho H., Huang J., Zhao M., Liu G., Dong L., Liu X.: Improvement of methylene blue removal by electrocoagulation/banana peel adsorption coupling in a batch system, *Alexandria Engineering Journal*, 2015, Vol. 54, No. 3, pp. 777-786.
248. Phalakornkule C., Worachai W., Satitayut T.: Characteristics of suspended solids removal by electrocoagulation, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2010, Vol. 4, No. 5, pp. 279-285.
249. Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A.: Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 152, No. 1, pp. 2-13.
250. Plazinski W.: Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, Vol. 197-198, pp. 58-67.
251. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V.: Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Materials Science and Engineering: C*, 2007, Vol. 27, No. 5-8, pp. 990-993.
252. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V.: New dimensionality classifications of nanostructures, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, Vol. 40, No. 7, pp. 2521-2525.

253. Ponnusami V., Rajan K.S., Srivastava, S.N.: Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders, *Chemical Engineering Journal*, 2010, Vol. 163, No. 3, pp. 236-242.
254. Poon C.S., Qiao X.C., Lin Z.S.: Effects of flue gas desulphurization sludge on the pozzolanic reaction of reject-fly-ash-blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 2004, Vol. 34, No. 10, pp. 1907-1918.
255. Prica M.: Efekti primene razlicitih postupaka remedijacije na imobilizaciju teških metala u sedimentu, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2008.
256. Prica M., Adamovic S., Dalmacija B., Rajic Lj., Trickovic J., Rapajic S., Becelic-Tomin M.: The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution, *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, Vol. 94, pp. 262-273.
257. Purnell P., Francis O.J., Page C.L.: Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries, *Cement and Concrete Composites*, 2003, Vol. 25, No. 8, pp. 857-860.
258. Qiu H., Lv L., Pan B.-C., Zhan Q.-J., Zhang W.-M., Zhang Q.-X.: Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A*, 2009, Vol. 10, No. 5, pp. 716-724.
259. Qu S., Huang F., Yu S.N., Chen G., Kong J.L.: Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 160, No. 2-3, pp. 643-647.
260. Rahy A., Rguig T., Cho S.J., Bunker C.E., Yang D.J.: Polar solvent soluble and hydrogen absorbing polyaniline nanofibers. *Synthetic Metals*, 2011, Vol. 161, No. 3-4, pp. 280-284.
261. Rajkumar D., Palanivelu K.: Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, Vol. 113, No. 1-3, pp. 123-129.
262. Randelović M., Purenović M., Zarubica A., Mladenović I., Purenović J., Momčilović M.: Fizičko - hemijska karakterizacija bentonita i njegova primena u uklanjanju Mn²⁺ iz vode, *Hemijska Industrija*, 2011, Vol. 65, No. 4, pp. 381-387.
263. Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X.: Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, *Chemical Engineering Journal*, 2011, Vol. 170, No. 2-3, pp. 395-410.
264. Rivera-Utrilla J., Prados-Joya G., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Bautista-Toledo I.: Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 170, No. 1, pp. 298-305.
265. Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Gomez-Serrano V., Alvarez P.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Dias J.M.: Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 187, No. 1-3, pp. 1-23.
266. Rodríguez J.A., Escamilla-Lara K.A., Guevara-Lara A., Miranda J.M., Páez-Hernández M.E.: Application of an Activated Carbon-Based Support for Magnetic Solid Phase Extraction Followed by Spectrophotometric Determination of Tartrazine in Commercial Beverages. Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Analytical Chemistry*, 2015, Vol. 2015, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/291827>.
267. Rodríguez-Estupiñan P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C.: Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni(II) adsorption from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 286, pp. 351-357.
268. Rubí-Juárez H., Barrera-Díaz C., Linares-Hernández I., Fall C., Bilyeu B.: A combined electrocoagulation-electrooxidation process for carwash wastewater reclamation, *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, Vol. 10, No. 8, pp. 6754-6767.
269. Rudzinski W., Plazinski W.: On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory, *Adsorption*, 2009, Vol. 15, No. 2, pp. 181-192.

270. Ruiz H., Zambtrano. M., Giraldo L., Sierra R., Moreno-Pirajan J.C.: Production and characterization of activated carbon from oil-palm shell for carboxylic acid adsorption, *Oriental Journal of Chemistry*, 2015, Vol. 31, No. 2, pp. 753-762.
271. Sahu O., Mazumdar B., Chaudhari P.K.: Treatment of Wastewater by Electrocoagulation: a Review, *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, Vol. 21, No. 4, pp. 2397-2413.
272. Sanromán M.A., Pazos M., Ricart M.T., Cameselle C.: Electrochemical decolourisation of structurally different dyes, *Chemosphere*, 2004, Vol. 57, No. 3, pp. 233-239.
273. Santos-Delgado M.J., Crespo-Corral E., Polo-Díez L.M.: Determination of herbicides in soil samples by gas chromatography: optimization by the simplex method. *Talanta*, 2000, Vol. 53, No. 2, pp. 367-377.
274. Sarkar M., Sarkar A.R., Goswami J.L.: Mathematical modeling for the evaluation of zinc removal efficiency on clay sorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 149, No. 3, pp. 666-674.
275. Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu (SZZZ): Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti vode, Metoda P-IV-10, Beograd, NIP „Privredni pregled“, 1990.
276. Secula M.S., Cagnon B., de Oliveira T.F., Chedeville O., Fauduet H.: Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/GAC adsorption coupling: Kinetics and electrical operating costs, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, Vol. 43, No. 5, pp. 767-775.
277. Sen Gupta S., Bhattacharyya K.G.: Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, Vol. 162, No. 1-2, pp. 39-58.
278. Seredych M., Gierak A.: Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, Vol. 245, No. 1-3, pp. 61-67.
279. Shen W., Hutton B., Liu F.: A new understanding on the mechanism of fountain solution in the prevention of ink transfer to the non-image area in conventional offset lithography, *Journal Adhesion Science and Technology*, 2004, Vol. 18, No. 15-16, pp. 1861-1887.
280. Shen X.-E., Shan X.-Q., Dong D.-M., Hua X.-Y., Owens G.: Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to as-grown and oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 330, No. 1, pp. 1-8.
281. Sheng G.D., Shao D.D., Ren X.M., Wang X.Q., Li J.X., Chen Y.X., Wang X.K.: Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 178, No. 1-3, pp. 505-516.
282. Shumaila, Lakshmi G.B.V.S., Alam M., Siddiqui A.M., Zulfequar M., Hussain M.: Synthesis and characterization of Se doped polyaniline, *Current Applied Physics*, 2011, Vol. 11, No. 2, pp. 217-222.
283. Sigma-Aldrich (nd), [Online] Dostupno na: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=SX&language=sh&productNumber=72343&brand=SI&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2F72343%3Flang%3Den> (pristupljeno 21.01.2015.)
284. Singh T.S., Pant K.K.: Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 131, No. 1-3, pp. 29-36.

285. Sirés I., Brillas E.: Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environment International*, 2012, Vol. 40, pp. 212-229.
286. Službeni glasnik („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010): Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada.
287. Službeni glasnik („Sl. glasnik RS“, br. 67/2011 i 48/2012): Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje .
288. Službeni glasnik („Sl. glasnik RS“, br. 1/2016): Uredba o izmenama i dopunama uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje.
289. Solak M., Kılıç M., Hüseyin Y., Şencan A.: Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 172, No. 1, pp. 345-352.
290. Song P., Yang Z., Xu H., Huang J., Yang X., Wang L.: Investigation of influencing factors and mechanism of antimony and arsenic removal by electrocoagulation using Fe–Al electrodes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, Vol. 53, No. 33, pp. 12911-12919.
291. Sridhar R., Sivakumar V., Prakash Maran J., Thirugnanasambandham K.: Influence of operating parameters on treatment of egg processing effluent by electrocoagulation process, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, Vol. 11, No. 6, pp. 1619-1630.
292. Spence R.D., Shi C.: Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, Boca-Raton, FL: CRC Press, 2005.
293. SRPS ISO 8245 Metod (2007): Kvalitet vode - Smernice za određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC) i rastvorenog organskog ugljenika (DOC).
294. SRPS EN 1989-1 Method (2009): Water quality - Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) - Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition.
295. Sun X.-F., Wang S.-G., Liu X.-W., Gong W.-X., Bao N., Gao B.-Y., Zhang H.-Y.: Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 2008, Vol. 99, No. 9, pp. 3475-3483.
296. Tåg C.-M., Pykönen M., Rosenholm J.B., Backfolk K.: Wettability of model fountain solutions: The influence on topo-chemical and -physical properties of offset paper, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 330, No. 2, pp. 428-436.
297. Tåg C.-M., Rajala P., Toiviainen M., Juuti M., Gane P.A.C.: Combining simulation and on-line measurements to determine moisture transport dynamics throughout the heatset offset printing process, *Applied Thermal Engineering*, 2013, Vol. 50, No. 1, pp. 1021-1028.
298. Tak B.-y., Tak B.-s., Kim Y.-j., Park Y.-j., Yoon Y.-h., Min G.-h.: Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box–Behnken design (BBD), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, Vol. 28, pp. 307-315.
299. Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H.: Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 154, No. 1-3, pp. 337-346.
300. Tang B., Lin Y., Yu P., Luo Y.: Study of aniline/ε-caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: Kinetics and equilibrium, *Chemical Engineering Journal*, 2012, Vol. 187, pp. 69-78.
301. Tang W.-W., Zeng G.-M., Gong J.-L., Liu Y., Wang X.-Y., Liu Y.-Y., Liu Z.-F., Chen L., Zhang X.-R., Tu D.-Z.: Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater

- by magnetic multi-walled carbon nanotube, *Chemical Engineering Journal*, 2012, Vol. 211-212, pp. 470-478.
302. Tarachiwin L., Kiattibutr P., Ruangchuay L., Sirivat A., Schwank J.: Electrical conductivity response of polyaniline films to ethanol-water mixtures, *Synthetic Metals*, 2002, Vol. 129, No. 3, pp. 303-308.
303. Thinakaran N., Baskaralingam P., Pulikesi M., Panneerselvam P., Sivanesan S.: Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 151, No. 2-3, pp. 316-322.
304. Thirugnanasambandham K., Sivakumar V., Maran J.P.: Optimization of electrocoagulation process to treat biologically pretreated bagasse effluent, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, Vol. 78, No. 5, pp. 613-626.
305. Thirugnanasambandham K., Sivakumar V., Maran J.P.: Efficiency of electrocoagulation method to treat chicken processing industry wastewater – modeling and optimization, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, Vol. 45, No. 5, pp. 2427-2435.
306. Tričković J.: *Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment- voda*, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2009.
307. Trujillo-Ortega A., Martínez Delgado S.A., Mendoza-Escamilla V.X., May-Lozano M., Barrera-Díaz C.: Modeling the removal of indigo dye from aqueous media in a sonoelectrochemical flow reactor, *International Journal of Electrochemical Science*, 2013 Vol. 8, No. 3, pp. 3876-3887.
308. Tünay O., Kabdaşlı I., Arslan-Alaton I., Ölmez-Hancı T.: *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*, London, UK, IWA Publishing, 2010.
309. Twardowska I., Allen H.E., Kettrup A.F., Lacy W.J.: *Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation*, Elsevier, 2004.
310. USEPA 9080 Method (1986): Cation-exchange capacity of soils (ammonium acetate).
311. USEPA (1996): *Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846*. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
312. USEPA (2005): *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*, EPA-540-R-05-012 Office of Solid Waste and Emergency Response OSWER 9355.0-85 December 2005.
313. Valderrama C., Gamisans X., De las Heras F.X., Cortina J.L., Farrán A.: Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200, *Reactive and Functional Polymers*, 2007, Vol. 67, No. 12, pp. 1515-1529.
314. Valderrama C., Cortina J.L., Farran A., Gamisans X., de las Heras F.X.: Kinetic study of acid red “dye” removal by activated carbon and hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200 and MN300, *Reactive and Functional Polymers*, 2008, Vol. 68, No. 3, pp. 718-731.
315. Valderrama C., Barios J.I., Caetano M., Farran A., Cortina J.L.: Kinetic evaluation of phenol/aniline mixtures adsorption from aqueous solutions onto activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200), *Reactive and Functional Polymers*, 2010, Vol. 70, No. 3, pp. 142-150.
316. Van der Sloot H.A., Dijkstra J.J.: *Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: A Material Based or Release Based Approach*, Energy research Centre of the Netherlands, 2004.

317. Vasudevan S., Jayaraj J., Lakshmi J., Sozhan G.: Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: adsorption and kinetics studies, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, Vol. 26, No. 4, pp. 1058-1064.
318. Vasudevan S., Lakshmi J., Vanathi R.: Electrochemical coagulation for chromium removal: process optimization, kinetics, isotherms and sludge characterization, *Clean – Soil, Air, Water*, 2010a, Vol. 38, No. 1, pp. 9-16.
319. Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G.: Studies on the Removal of Arsenate by Electrochemical Coagulation Using Aluminum Alloy Anode, *CLEAN – Soil, Air, Water*, 2010b, Vol. 38, No. 5–6, pp. 506-515.
320. Vasudevan S., Lakshmi J., Kamaraj R., Sozhan G.: A critical study on the removal of copper by an electrochemically assisted coagulation: equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012, Vol. 8, No. 1, pp. 162-171.
321. Vasudevan S., Oturan M.A.: *Electrochemistry and Water Pollution*, Chapter 2, *Environmental Chemistry for a Sustainable World 3, Green Materials for Energy, Products and Depollution*, Springer, 2013.
322. Vasudevan S., Oturan M.A.: Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview, *Environmental Chemistry Letters*, 2014, Vol. 12, No. 1, pp. 97-108.
323. Villafañe J.F.M., Ocampo C.M., Lara A.M.G.: Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 172, No. 2-3, pp. 1617-1622.
324. Vengris T., Binkienė R., Butkienė R., Nivinskienė O., Melvydas V., Manusadžianas L.: Microbiological degradation of a spent offset-printing developer, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, Vol. 113, No. 1-3, pp. 181-187.
325. Vengris, T., Binkienė R., Butkienė R., Dikčius A., Karitanas R., Manusadžianas L.: Treatment of waste offset-printing developer with Fenton's reagent, *Chemija*, 2007, Vol. 18, No. 2, pp. 1-6.
326. Vepsäläinen M., Pulliainen M., Sillanpää M.: Effect of electrochemical cell structure on natural organic matter (NOM) removal from surface water through electrocoagulation (EC), *Separation and Purification Technology*, 2012, Vol. 99, pp. 20-27.
327. Verikas A., Lundström J., Bacauskiene M., Gelzinis A: Advances in computational intelligence-based print quality assessment and control in offset colour printing, *Expert Systems with Applications*, 2011, Vol. 38, No. 10, pp. 13441-13447.
328. Vijayakumar N., Subramanian E., Pathinettam Padiyan D.: Change in AC conduction mechanism together with conversion of submicron to nanoparticles in polyaniline and its poly(vinyl pyrrolidone) blends on heating-induced water elimination, *Synthetic Metals*, 2012, Vol. 162, No. 1-2, pp. 126-135.
329. Wang R., Ji Y., Melikoglu M., Koutinas A., Webb C.: Optimization of innovative ethanol production from wheat by response surface methodology, *Process Safety and Environmental Protection*, 2007, Vol. 85, No. 5, pp. 404-412.
330. Wang X.S., Zhou Y.Z., Jiang Y., Sun C.: The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 157, No. 2-3, pp. 374-385.
331. Wang X., Liu Y., Tao S., Xing B.: Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 2010, Vol. 48, No. 13, pp. 3721-3728.
332. Wu C.-H.: Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 144, No. 1-2, pp. 93-100.

333. Yadav A.K., Singh L., Mohanty A., Satya S., Sreekrishnan T.R.: Removal of various pollutants from wastewater by electrocoagulation/flotation using iron and aluminium electrode, *Desalination and Water Treatment*, 2012, Vol. 46, No. 1-3, pp. 352-358.
334. Yang K., Zhu L.Z., Xing B.S.: Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials, *Environmental Science and Technology*, 2006, Vol. 40, No. 6, pp. 1855-1861.
335. Yang K., Xing B.S.: Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application, *Chemical Reviews*, 2010, Vol. 110, No. 10, pp. 5989-6008.
336. Yao Y., Xu F., Chen M., Xu Z., Zhu Z.: Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes, *Bioresource Technology*, 2010, Vol. 101, No. 9, pp. 3040-3046.
337. Yazdanbakhsh A.R., Massoudinegad M.R., Eliasi S., Mohammadi A.S.: The influence of operational parameters on reduce of azithromycin COD from wastewater using the peroxi - electrocoagulation process, *Journal of Water Process Engineering*, 2015, Vol. 6, pp. 51-57.
338. Yu F., Wu Y., Ma J.: Influence of the pore structure and surface chemistry on adsorption of ethylbenzene and xylene isomers by KOH-activated multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 237-238, pp. 102-109.
339. Zhang D., Pan B., Wu M., Wang B., Zhang H., Peng H.B., Wu D., Ning P.: Adsorption of sulfamethoxazole on functionalized carbon nanotubes as affected by cations and anions, *Environmental Pollution*, 2011, Vol. 159, No. 10, pp. 2616-2621.
340. Zhang D., Pan B., Cook R.L., Xing B., Multi-walled carbon nanotube dispersion by the adsorbed humic acids with different chemical structures, *Environmental Pollution*, 2015, Vol. 196, pp. 292-299.
341. Zhang L., Song X., Liu X., Yang L., Pan F., Lv J.: Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 2011, Vol. 178, pp. 26-33.
342. Zhang L., Pan F., Liu X., Yang L., Jiang X., Yang J., Shi W.: Multi-walled carbon nanotubes as sorbent for recovery of endocrine disrupting compound-bisphenol F from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 2013, Vol. 218, pp. 238-246.
343. Zhang S., Shao T., Bekaroglu S.S.K., Karanl T.: Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: effects of background solution chemistry, *Water Research*, 2010, Vol. 44, No. 6, pp. 2067-2074.
344. Zhang S., Shao T., Karanfil T.: The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes, *Water Research*, 2011, Vol. 45, No. 3, pp. 1378-1386.
345. Zhao S., Huang G., Cheng G., Wang Y., Fu H.: Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes, *Desalination*, 2014, Vol. 344, pp. 454-462
346. Zhou Q., Milestone N.B., Hayes M.: An alternative to Portland Cement for waste encapsulation-The calcium sulfoaluminate cement system, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 136, No. 1, pp. 120-129.
347. Zodi S., Potier O., Lapicque F., Leclerc J.-P.: Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes, *Desalination*, 2010, Vol. 261, No. 1-2, pp. 186-190.
348. Zongo I., Leclerc J.-P., Amadou M.H., Wethe J., Lapicque F.: Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Separation and Purification Technology*, 2009a, Vol. 66, No. 1, pp. 159-166.
349. Zongo I., Maiga A.H., Wéthé J., Valentin G., Leclerc J.-P., Paternotte G., Lapicque F.: Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes:

- Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, *Journal of Hazardous Materials*, 2009b, Vol.169, No. 1-3, pp. 70-76.
350. Zou W., Han R., Chen Z., Shi J., Liu H.: Characterization and properties of manganese oxide coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) and lead(II) ions from solution, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2006, Vol. 51, No. 2, pp. 534-541.

9. PRILOZI

9.1. PRILOG I – Spisak slika

Slika 1. Dijagram i ekološki aspekti ofset štampe

Slika 2. Ključni elementi u fazi štampe: sredstvo za vlaženje, ofset ploča, grafička boja, gumeni cilindar i podloga

Slika 3. Interakcije koje se odvijaju unutar EKF reaktora

Slika 4. Načini povezivanja elektroda u EKF reaktoru: (a) MP-P , (b) MP-S i (c) BP-S

Slika 5. Klasifikacija NM prema poreklu

Slika 6. Klasifikacija NM prema hemijskom sastavu

Slika 7. Strukture: (a) višeslojne i (b) jednoslojne ugljenične nanocevi

Slika 8. Četiri lokacije na CNT koje su dostupne za adsorpciju organskih molekula: (1) unutrašnje pore, (2) intersticijalni kanali, (3) površinski žlebovi i (4) spoljašnje površine

Slika 9. Izgled CNT posle primene nekonvencionalnih metoda funkcionalizacije: (a) izolacija polimerom, (b) adsorpcija površinski aktivnih supstanci i (c) endohedralna metoda

Slika 10. Šematski prikaz plana istraživanja doktorske disertacije

Slika 11. Dijagram toka razvijanja ofset ploče: (1) rezervoar sa razvijačem, (2) rezervoar sa vodom, (3) komora za gumiranje i (4) komora za sušenje

Slika 12. Mašina KBA Rapida 75 4/0 za tabačnu ofset štampu

Slika 13. Šematski prikaz šaržnog EKF reaktora za tretman efluenata ofset štampe sa četiri različite kombinacije elektroda povezanih u bipolarnom serijskom modu

Slika 14. Šematski prikaz postupaka pripreme EKF tretiranih efluenata ofset štampe primenom sekvencijalne T/T ekstrakcije

Slika 15. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 16. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 17. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm⁻² za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 18. Zavisnost stvarnih u odnosu na predviđene vrednost za efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+) i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda

Slika 19. 3D grafici uticaja međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz EKF tretiranog OR za 60 minuta za (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+) i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda

Slika 20. Uticaj doze (g L^{-1}) aktivnog uglja Norit w35 i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR

Slika 21. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model

Slika 22. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Slika 23. Uticaj doze (g L^{-1}) OMWCNT i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OR

Slika 24. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model

Slika 25. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Slika 26. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm^{-2} za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 27. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm^{-2} za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 28. Efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm^{-2} za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 29. Efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm^{-2} za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 30. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV u funkciji EKF vremena pri gustinama struje: (a) 2, (b) 4 i (c) 8 mA cm^{-2} za četiri kombinacije elektroda i međuelektrodna rastojanja od 0,5, 1,0 i 1,5 cm, respektivno

Slika 31. Zavisnost stvarnih u odnosu na predviđene vrednost za efikasnost uklanjanja bakra, cinka i nikla iz EKF tretiranog OSV za (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+) i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacije elektroda

Slika 32. 3D grafici uticaja međuelektrodnog rastojanja i gustine struje na efikasnost uklanjanja bakra, cinka i nikla supstanci iz EKF tretiranog OSV za 60 minuta sa (a) Fe(-)/Fe(+), (b) Al(-)/Al(+), (c) Al(-)/Fe(+) i (d) Fe(-)/Al(+) kombinacijama elektroda

Slika 33. Uticaj doze (g L^{-1}) aktivnog uglja Norit w35 i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV

Slika 34. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model

Slika 35. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Slika 36. Uticaj doze (g L^{-1}) OMWCNT i vremena adsorpcije na efikasnost uklanjanja TOC-a iz EKF tretiranog OSV

Slika 37. Reakcioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovich-ev model

Slika 38. Difuzioni kinetički modeli za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT: (a) Weber-Morris-ov i (b) Dumwald-Wagner-ov model

Slika 39. Pilot model industrijskog postrojenja za kombinovani EKF i adsorpcioni predtretman efluenta ofset štampe (P - pumpa) pre njegovog ispuštanja u javnu kanalizaciju

9.2. PRILOG II – Spisak tabela

Tabela 1. Količina osnovnih materijala i hemikalija po 1 t štampanog grafičkog proizvoda za model tabačnu ofset štampariju

Tabela 2. Saveti za prevenciju i pripremu za ponovnu upotrebu tokom procesa ofset štampe

Tabela 3. Razlike fizičke i hemijske adsorpcije

Tabela 4. Klasifikacija molekula po Pimentel-u i McClellan-u

Tabela 5. Fizičko-hemijske karakteristike inicijalnog LP-DS ofset razvijача prema proizvođaču Fujifilm

Tabela 6. Fizičko-hemijske karakteristike IR i OR LP-DS

Tabela 7. Fizičko-hemijske karakteristike ISV i OSV FountMax Blue 30.30 AF

Tabela 8. Karakteristike EKF ćelije i elektroda u šaržnom EKF reaktoru

Tabela 9. Fizičko-hemijske karakteristika aktivnog uglja Norit w35

Tabela 10. Strukturne karakteristike adsorbenata Norit w35 i OMWCNT

Tabela 11. Hemijski sastav imobilizacionih agenasa

Tabela 12. Fizičke i strukturne karakteristike primenjenih imobilizacionih agenasa

Tabela 13. Sastav S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima

Tabela 14. Koeficijent determinacije i srednja vrednost koeficijenta determinacije za kvadratni i kubni model efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Tabela 15. Koeficijenti regresije za efikasnosti uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Tabela 16. Analiza varijanse kubnog modela za efikasnost uklanjanja bakra, mutnoće i organskih supstanci iz OR primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Tabela 17. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35

Tabela 18. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na aktivnom uglju Norit w35

Tabela 19. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT

Tabela 20. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OR na OMWCNT

Tabela 21. Promene vrednosti TOC, HPK i BPK₅ parametara u OR pre i posle EKF i AD tretmana i efikasnosti primenjenih tretmana

Tabela 22. Izlužene koncentracije bakra iz S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima prema TCLP testu

Tabela 23. Izlužene koncentracije bakra iz EKF mulja i S/S smeša EKF mulja sa imobilizacionim agensima prema DIN 38414-4 testu

Tabela 24. Koncentracije metala u u procesnim CMYK bojama za tabačnu ofset štampu

Tabela 25. Koeficijenti regresije za efikasnosti uklanjanja bakra, cinka i nikla iz OSV primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Tabela 26. Analiza varijanse (kvadratni model) za efikasnost bakra, cinka i nikla iz OSV primenom EKF tretmana sa četiri kombinacije elektroda

Tabela 27. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35

Tabela 28. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na aktivnom uglju Norit w35

Tabela 29. Rezultati kinetike adsorpcije organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT

Tabela 30. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV na OMWCNT

Tabela 31. Promene vrednosti TOC, HPK i BPK₅ parametara u OSV pre i posle EKF i AD tretmana i efikasnosti primenjenih tretmana

9.3. PRILOG III – EKF tretman otpadnog razvijača

Uklanjanje mutnoće iz otpadnog razvijača EKF tretmanom

Tabela 32. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T _t (NTU)			E _M (%)		
0,5	1	2560,0	2380,0	2060,0	10,49	16,78	27,97
	5	2180,0	1440,0	820,6	23,78	49,65	71,31
	10	1700,0	918,4	298,0	40,56	67,89	89,58
	20	765,4	497,0	146,0	73,24	82,62	94,90
	40	241,4	158,6	3,8	91,56	94,45	99,87
	60	171,2	95,4	1,6	94,01	96,66	99,94
1,0	1	2340,0	2180,0	1300,0	18,18	23,78	54,55
	5	1740,0	1060,0	273,4	39,16	62,94	90,44
	10	820,0	263,0	157,8	71,33	90,80	94,48
	20	186,0	124,8	63,4	93,50	95,64	97,78
	40	116,6	72,6	21,4	95,92	97,46	99,25
	60	66,4	25,8	11,4	97,68	99,10	99,60
1,5	1	2412,0	2240,0	1680,0	15,66	21,68	41,26
	5	1960,0	1140,0	670,2	31,47	60,14	76,57
	10	1260,0	674,0	230,2	55,94	76,43	91,95
	20	426,8	268,8	105,4	85,08	90,60	96,31
	40	178,2	134,0	26,4	93,77	95,31	99,08
	60	128,6	48,2	11,2	95,50	98,31	99,61

T₀ = 2860 NTU

Tabela 33. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T _t (NTU)			E (%)		
0,5	1	529,2	491,0	432,4	81,50	82,83	84,88
	5	443,0	343,6	224,6	84,51	87,99	92,15
	10	235,8	187,8	76,2	91,76	93,43	97,34
	20	101,0	67,2	30,8	96,47	97,65	98,92
	40	30,0	6,8	0,0	98,95	99,76	100,00
	60	5,8	2,8	0,0	99,80	99,90	100,00
1,0	1	356,6	268,2	202,0	87,53	90,62	92,94
	5	287,0	186,8	13,0	89,97	93,47	99,55
	10	83,8	50,0	3,6	97,07	98,25	99,87
	20	48,0	17,6	0,2	98,32	99,38	99,99
	40	10,0	3,2	0,0	99,65	99,89	100,00
	60	4,8	0,6	0,0	99,83	99,98	100,00
1,5	1	490,4	385,8	272,4	82,85	86,51	90,48
	5	381,8	273,4	59,4	86,65	90,44	97,92
	10	200,8	115,2	21,4	92,98	95,97	99,25
	20	93,4	21,6	6,6	96,73	99,24	99,77
	40	20,8	4,6	0,0	99,27	99,84	100,00
	60	5,4	1,6	0,0	99,81	99,94	100,00

T₀ = 2860 NTU

Tabela 34. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T ₁ (NTU)			E (%)		
0,5	1	2180,0	1920,0	1320,0	23,78	32,87	53,85
	5	1620,0	1140,0	352,6	43,36	60,14	87,67
	10	1080,0	643,2	148,0	62,24	77,51	94,83
	20	444,0	162,8	75,8	84,48	94,31	97,35
	40	36,0	18,6	0,2	98,74	99,35	99,99
	60	12,0	21,8	0,0	99,58	99,24	100,00
1,0	1	1400,0	1060,0	920,0	51,05	62,94	67,83
	5	935,6	771,0	173,8	67,29	73,04	93,92
	10	465,6	86,0	43,0	83,72	96,99	98,50
	20	86,4	47,0	28,0	96,98	98,36	99,02
	40	36,6	0,0	0,0	98,72	100,00	100,00
	60	14,0	0,0	0,0	99,51	100,00	100,00
1,5	1	1860,0	1460,0	1040,0	34,97	48,95	63,64
	5	1323,8	960,0	283,6	53,71	66,43	90,08
	10	809,0	507,0	133,6	71,71	82,27	95,33
	20	339,2	107,0	42,8	88,14	96,26	98,50
	40	22,0	5,6	0,6	99,23	99,80	99,98
	60	18,0	1,0	0,0	99,37	99,97	100,00

T₀ = 2860 NTU

Tabela 35. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OR sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T ₁ (NTU)			E (%)		
0,5	1	2700,0	2580,0	2480,0	5,59	9,79	13,29
	5	2360,0	1840,0	1740,0	17,48	35,66	39,16
	10	1780,0	1280,0	846,6	37,76	55,24	70,40
	20	920,0	625,8	337,4	67,83	78,12	88,20
	40	393,8	311,0	142,6	86,23	89,13	95,01
	60	236,4	122,8	62,0	91,73	95,71	97,83
1,0	1	2460,0	2300,0	2160,0	13,99	19,58	24,48
	5	1840,0	1600,0	1360,0	35,66	44,06	52,45
	10	1320,0	912,4	614,0	53,85	68,10	78,53
	20	318,0	271,2	200,8	88,88	90,52	92,98
	40	171,2	120,6	61,4	94,01	95,78	97,85
	60	64,0	38,8	28,0	97,76	98,64	99,02
1,5	1	2560,0	2400,0	2300,0	10,49	16,08	19,58
	5	2000,0	1720,0	1585,4	30,07	39,86	44,57
	10	1400,0	1000,0	678,0	51,05	65,03	76,29
	20	500,0	322,4	256,8	82,52	88,73	91,02
	40	316,8	209,0	112,6	88,92	92,69	96,06
	60	185,2	78,6	45,0	93,52	97,25	98,43

T₀ = 2860 NTU

Uklanjanje bakra iz otpadnog razvijaa EKF tretmanom

Tabela 36 Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	22,94	22,45	18,99	4,22	6,26	20,71
	5	20,77	19,75	11,01	13,28	17,54	54,03
	10	14,24	7,03	5,53	40,54	70,65	76,91
	20	10,11	5,46	2,04	57,79	77,20	91,48
	40	6,27	2,00	1,40	73,82	91,65	94,15
	60	2,25	1,43	0,79	90,61	94,03	96,70
1,0	1	21,12	20,84	11,09	11,82	12,99	53,70
	5	14,89	13,93	5,90	37,83	41,84	75,37
	10	11,74	4,67	2,35	50,98	80,50	90,19
	20	3,92	1,77	1,06	83,63	92,61	95,57
	40	1,95	0,94	0,80	91,86	96,08	96,66
	60	1,83	0,85	0,39	92,36	96,45	98,37
1,5	1	21,77	21,13	14,88	9,10	11,77	37,87
	5	18,74	17,62	7,30	21,75	26,43	69,52
	10	13,15	5,71	4,25	45,09	76,16	82,25
	20	7,00	3,16	1,96	70,77	86,81	91,82
	40	3,12	1,56	1,08	86,97	93,49	95,49
	60	2,22	1,24	0,56	90,73	94,82	97,66

C_{0(Cu)} = 23,95 mg L⁻¹

Tabela 37. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	22,51	21,92	18,47	6,01	8,48	22,88
	5	16,38	12,27	7,73	31,61	48,77	67,72
	10	10,41	3,37	2,92	56,53	85,93	87,81
	20	5,35	2,46	1,19	77,66	89,73	95,03
	40	3,16	0,95	0,54	86,81	96,03	97,75
	60	1,99	0,63	0,24	91,69	97,37	99,00
1,0	1	19,36	16,90	7,16	19,16	29,44	70,10
	5	9,58	5,91	1,73	60,00	75,32	92,78
	10	4,95	1,07	0,71	79,33	95,53	97,04
	20	0,99	0,26	0,18	95,87	98,91	99,25
	40	0,51	0,07	0,00	97,87	99,71	100,00
	60	0,34	0,00	0,00	98,58	100,00	100,00
1,5	1	20,47	20,01	12,25	14,53	16,45	48,85
	5	12,57	9,99	5,06	47,52	58,29	78,87
	10	7,41	2,92	1,45	69,06	87,81	93,95
	20	3,92	0,79	0,44	83,63	96,70	98,16
	40	1,56	0,29	0,21	93,49	98,79	99,12
	60	0,50	0,18	0,14	97,91	99,25	99,42

C_{0(Cu)} = 23,95 mg L⁻¹

Tabela 38. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	22,74	22,29	20,08	5,05	6,93	16,16
	5	18,26	15,74	9,16	23,76	34,28	61,75
	10	13,40	5,36	4,20	44,05	77,62	82,46
	20	9,21	3,67	1,58	61,54	84,68	93,40
	40	3,99	1,83	0,84	83,34	92,36	96,49
	60	2,39	0,99	0,71	90,02	95,87	97,04
1,0	1	20,79	19,83	9,03	13,19	17,20	62,30
	5	14,26	10,52	2,15	40,46	56,08	91,02
	10	8,40	2,31	1,19	64,93	90,35	95,03
	20	1,72	0,79	0,37	92,82	96,70	98,46
	40	1,43	0,39	0,11	94,03	98,37	99,54
	60	0,71	0,17	0,00	97,04	99,29	100,00
1,5	1	21,20	20,59	14,20	11,48	14,03	40,71
	5	17,22	13,90	6,23	28,10	41,96	73,99
	10	11,87	3,81	1,74	50,44	84,09	92,73
	20	5,58	2,06	1,11	76,70	91,40	95,37
	40	2,33	0,68	0,53	90,27	97,16	97,79
	60	1,01	0,59	0,32	95,78	97,54	98,66

C_{0(Cu)} = 23,95 mg L⁻¹

Tabela 39. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OR sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	23,16	22,63	21,86	3,30	5,51	8,73
	5	21,79	21,39	14,04	9,02	10,69	41,38
	10	17,76	11,97	10,00	25,85	50,02	58,25
	20	14,33	6,98	5,07	40,17	70,86	78,83
	40	8,55	4,35	2,30	64,30	81,84	90,40
	60	4,75	2,41	1,72	80,17	89,94	92,82
1,0	1	22,50	21,91	19,39	6,05	8,52	19,04
	5	20,50	19,64	9,41	14,41	18,00	60,71
	10	13,08	5,93	4,54	45,39	75,24	81,04
	20	4,25	3,38	2,38	82,25	85,89	90,06
	40	2,86	2,31	1,62	88,06	90,35	93,24
	60	2,20	1,27	0,77	90,81	94,70	96,78
1,5	1	22,76	22,17	20,72	4,97	7,43	13,49
	5	21,16	20,53	11,05	11,65	14,28	53,86
	10	15,79	8,21	5,43	34,07	65,72	77,33
	20	9,46	4,08	3,36	60,50	82,96	85,97
	40	4,73	2,38	1,48	80,25	90,06	93,82
	60	3,41	1,97	1,28	85,76	91,77	94,66

C_{0(Cu)} = 23,95 mg L⁻¹

Uklanjanje organskih supstanci iz otpadnog razvijača EKF tretmanom

Tabela 40. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₂₆			E (%)		
0,5	1	78,342	77,068	75,168	1,78	3,38	5,76
	5	75,106	71,614	68,286	5,84	10,21	14,39
	10	72,006	67,606	65,280	9,72	15,24	18,15
	20	69,104	65,630	64,000	13,36	17,72	19,76
	40	67,128	64,410	62,354	15,84	19,25	21,82
	60	65,590	62,712	61,826	17,77	21,37	22,48
1,0	1	78,776	77,822	75,864	1,23	2,43	4,88
	5	76,286	72,668	69,912	4,36	8,89	12,35
	10	73,976	68,834	67,066	7,25	13,70	15,92
	20	70,384	67,032	64,998	11,76	15,96	18,51
	40	68,802	65,806	63,236	13,74	17,49	20,72
	60	67,198	63,724	62,830	15,75	20,11	21,23
1,5	1	79,276	78,246	76,854	0,61	1,90	3,64
	5	76,696	73,986	70,936	3,84	7,24	11,06
	10	75,146	70,576	68,760	5,78	11,51	13,79
	20	71,824	69,330	66,224	9,95	13,08	16,97
	40	70,454	67,196	65,234	11,67	15,75	18,21
	60	69,128	65,224	63,344	13,33	18,22	20,58

$$A_{o(326)} = 79,76$$

Tabela 41. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₂₆			E (%)		
0,5	1	76,220	73,960	68,832	4,44	7,27	13,70
	5	72,940	67,948	61,932	8,55	14,81	22,35
	10	67,100	63,326	60,356	15,87	20,60	24,33
	20	64,410	61,970	55,128	19,25	22,30	30,88
	40	62,010	59,824	53,146	22,25	24,99	33,37
	60	58,396	53,544	51,368	26,79	32,87	35,60
1,0	1	77,146	75,746	70,244	3,28	5,03	11,93
	5	73,574	71,004	67,738	7,76	10,98	15,07
	10	70,204	68,222	64,224	11,98	14,47	19,48
	20	67,198	64,882	60,886	15,75	18,65	23,66
	40	64,878	63,104	58,086	18,66	20,88	27,17
	60	62,872	59,780	56,086	21,17	25,05	29,68
1,5	1	77,966	77,222	73,766	2,25	3,18	7,52
	5	75,682	72,956	70,046	5,11	8,53	12,18
	10	72,810	70,160	66,942	8,71	12,04	16,07
	20	69,454	67,026	63,094	12,92	15,97	20,90
	40	66,978	65,064	61,088	16,03	18,43	23,41
	60	64,478	62,112	59,548	19,16	22,13	25,34

$$A_{o(326)} = 79,76$$

Tabela 42. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₂₆			E (%)		
0,5	1	74,920	71,100	62,072	6,07	10,86	22,18
	5	66,968	62,272	57,002	16,04	21,93	28,53
	10	65,114	59,038	54,324	18,36	25,98	31,89
	20	59,002	54,962	51,144	26,03	31,09	35,88
	40	55,810	51,038	48,638	30,03	36,01	39,02
	60	50,556	47,532	45,532	36,61	40,41	42,91
1,0	1	75,630	73,616	65,994	5,18	7,70	17,26
	5	70,600	66,706	62,636	11,48	16,37	21,47
	10	67,074	63,674	59,716	15,91	20,17	25,13
	20	64,548	58,302	54,154	19,07	26,90	32,10
	40	59,716	54,576	52,636	25,13	31,57	34,01
	60	57,000	51,238	48,944	28,54	35,76	38,64
1,5	1	76,594	75,630	70,962	3,97	5,18	11,03
	5	72,898	69,298	66,146	8,60	13,12	17,07
	10	70,600	66,922	62,144	11,48	16,10	22,09
	20	66,850	64,950	58,936	16,19	18,57	26,11
	40	62,850	60,010	56,322	21,20	24,76	29,39
	60	60,034	56,950	52,316	24,73	28,60	34,41

A_{o(326)} = 79,76

Tabela 43. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OR sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₂₆			E (%)		
0,5	1	70,600	66,850	57,954	11,48	16,19	27,34
	5	62,636	60,104	53,752	21,47	24,64	32,61
	10	58,014	55,736	50,766	27,26	30,12	36,35
	20	55,802	52,582	47,750	30,04	34,07	40,13
	40	52,374	45,924	43,768	34,34	42,42	45,13
	60	45,450	42,630	37,824	43,02	46,55	52,58
1,0	1	73,842	70,362	62,566	7,42	11,78	21,56
	5	66,648	64,446	60,448	16,44	19,20	24,21
	10	61,810	60,014	57,306	22,51	24,76	28,15
	20	57,916	55,268	52,112	27,39	30,71	34,66
	40	55,800	50,822	47,910	30,04	36,28	39,93
	60	50,846	46,008	43,596	36,25	42,32	45,34
1,5	1	74,828	72,830	66,738	6,18	8,69	16,33
	5	71,086	66,596	63,976	10,88	16,50	19,79
	10	66,916	63,092	59,922	16,10	20,90	24,87
	20	60,232	57,834	55,836	24,48	27,49	29,99
	40	58,308	53,754	51,234	26,90	32,61	35,76
	60	55,788	50,222	46,378	30,06	37,03	41,85

A_{o(326)} = 79,76

9.4. PRILOG IV – EKF tretman otpadnog sredstva za vlaženje

Uklanjanje mutnoće iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Tabela 44. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T _t (NTU)			E (%)		
0,5	1	133	127	121	4,32	8,63	12,95
	5	123	120	116	11,51	13,67	16,55
	10	118	114	108	15,11	17,99	22,30
	20	115	106	102	17,27	23,74	26,62
	40	110	101	97	20,86	27,34	30,22
	60	107	99	93	23,02	28,78	33,09
1,0	1	118	110	105	15,11	23,08	26,57
	5	112	104	102	19,42	27,27	28,67
	10	107	100	97	23,02	30,07	32,17
	20	101	95	92	27,34	33,57	35,66
	40	97	93	89	30,22	34,97	37,76
	60	93	90	85	33,09	37,06	40,56
1,5	1	123	116	110	11,51	16,55	20,86
	5	118	112	106	15,11	19,42	23,74
	10	113	108	103	18,71	22,30	25,90
	20	107	100	97	23,02	28,06	30,22
	40	102	97	93	26,62	30,22	33,09
	60	99	94	89	28,78	32,37	35,97

T₀ = 139 NTU

Tabela 45. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T _t (NTU)			E (%)		
0,5	1	112	102	98	19,42	26,62	29,50
	5	107	99	95	23,02	28,78	31,65
	10	99	93	87	28,78	33,09	37,41
	20	91	85	80	34,53	38,85	42,45
	40	86	80	76	38,13	42,45	45,32
	60	82	75	70	41,01	46,04	49,64
1,0	1	98	85	59	29,50	38,85	57,55
	5	93	80	58	33,09	42,45	58,27
	10	89	73	57	35,97	47,48	58,99
	20	85	70	55	38,85	49,64	60,43
	40	78	68	53	43,88	51,08	61,87
	60	72	65	49	48,20	53,24	64,75
1,5	1	105	95	83	24,46	31,65	40,29
	5	100	87	74	28,06	37,41	46,76
	10	92	82	70	33,81	41,01	49,64
	20	88	78	65	36,69	43,88	53,24
	40	82	74	62	41,01	46,76	55,40
	60	77	70	60	44,60	49,64	56,83

T₀ = 139 NTU

Tabela 46. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T ₁ (NTU)			E (%)		
0,5	1	118	108	100	15,11	22,30	28,06
	5	110	101	97	20,86	27,34	30,22
	10	103	97	90	25,90	30,22	35,25
	20	97	93	87	30,22	33,09	37,41
	40	93	87	80	33,09	37,41	42,45
	60	85	78	73	38,85	43,88	47,48
1,0	1	105	95	89	24,46	31,65	35,97
	5	99	90	83	30,77	35,25	40,29
	10	93	84	75	34,97	39,57	46,04
	20	90	78	70	37,06	43,88	49,64
	40	82	75	65	42,66	46,04	53,24
	60	76	70	57	46,85	49,64	58,99
1,5	1	112	100	93	18,88	28,06	33,09
	5	105	94	84	23,78	32,37	39,57
	10	99	88	77	27,97	36,69	44,60
	20	92	83	71	32,87	40,29	48,92
	40	87	79	66	36,36	43,17	52,52
	60	80	73	62	41,26	47,48	55,40

T₀ = 139 NTU

Tabela 47. Efikasnosti uklanjanja mutnoće iz OSV sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	T ₁ (NTU)			E (%)		
0,5	1	125	115	109	10,07	17,27	21,58
	5	117	110	100	15,83	20,86	28,06
	10	112	105	96	19,42	24,46	30,94
	20	108	99	89	22,30	28,78	35,97
	40	101	95	85	27,34	31,65	38,85
	60	97	90	81	30,22	35,25	41,73
1,0	1	111	99	92	20,14	28,78	33,81
	5	106	95	85	23,74	31,65	38,85
	10	100	91	80	28,06	34,53	42,45
	20	95	89	76	31,65	35,97	45,32
	40	92	87	72	33,81	37,41	48,20
	60	90	83	69	35,25	40,29	50,36
1,5	1	118	108	102	15,11	22,30	26,62
	5	110	100	95	20,86	28,06	31,65
	10	106	99	88	23,74	28,78	36,69
	20	100	95	83	28,06	31,65	40,29
	40	97	91	79	30,22	34,53	43,17
	60	93	88	75	33,09	36,69	46,04

T₀ = 139 NTU

Uklanjanje bakra iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Tabela 48. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	14,06	13,56	12,16	8,76	12,01	21,09
	5	13,04	12,74	11,05	15,38	17,33	28,29
	10	11,79	11,43	9,15	23,49	25,83	40,62
	20	9,20	8,48	6,45	40,33	45,00	58,12
	40	5,44	3,71	1,69	64,71	75,91	89,05
	60	2,81	1,49	0,69	81,75	90,31	95,52
1,0	1	13,18	10,71	9,01	14,47	30,50	41,53
	5	12,07	9,74	8,52	21,67	36,79	44,71
	10	10,80	8,07	6,36	29,92	47,63	58,74
	20	8,12	6,42	1,63	47,29	58,34	89,45
	40	4,49	1,28	0,35	70,87	91,68	97,75
	60	1,28	0,91	0,12	91,69	94,07	99,25
1,5	1	14,19	12,33	11,14	7,92	19,99	27,71
	5	12,81	10,64	10,07	16,87	30,95	34,65
	10	11,69	9,32	7,56	24,14	39,52	50,93
	20	8,55	7,77	4,75	44,50	49,56	69,15
	40	5,18	3,19	1,27	66,41	79,28	91,79
	60	2,41	1,09	0,31	84,37	92,93	98,00

C_{0(Cu)} = 15,41 mg L⁻¹

Tabela 49. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	14,52	14,24	12,95	5,78	7,59	15,96
	5	14,21	13,77	12,45	7,79	10,64	19,21
	10	13,29	12,78	11,74	13,76	17,07	23,82
	20	12,26	11,93	10,74	20,44	22,62	30,30
	40	10,58	8,72	8,04	31,35	43,39	47,84
	60	7,66	6,62	5,35	50,27	57,03	65,26
1,0	1	14,14	13,04	12,45	8,24	15,38	19,21
	5	13,45	11,61	11,20	12,72	24,66	27,32
	10	12,69	10,95	10,28	17,65	28,94	33,29
	20	10,90	9,24	8,00	29,24	40,05	48,08
	40	8,08	6,68	5,02	47,56	56,63	67,46
	60	5,68	5,00	2,57	63,13	67,53	83,34
1,5	1	14,37	13,93	12,94	6,75	9,60	16,03
	5	13,99	13,19	12,53	9,21	14,41	18,69
	10	13,17	12,33	11,34	14,54	19,99	26,41
	20	12,14	10,99	10,38	21,22	28,70	32,64
	40	10,26	6,93	5,91	33,42	55,01	61,65
	60	6,01	5,69	3,69	61,02	63,07	76,05

C_{0(Cu)} = 15,41 mg L⁻¹

Tabela 50. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	14,19	13,85	12,78	7,92	10,12	17,07
	5	14,04	12,99	12,30	8,89	15,70	20,18
	10	13,21	12,29	10,55	14,28	20,25	31,54
	20	12,02	10,38	9,72	22,00	32,64	36,96
	40	9,39	7,77	5,60	39,08	49,57	63,67
	60	7,37	5,52	1,97	52,15	64,17	87,20
1,0	1	13,74	12,60	11,02	10,84	18,25	28,49
	5	12,84	11,12	10,44	16,68	27,84	32,28
	10	12,01	9,98	8,73	22,06	35,22	43,35
	20	10,19	8,47	6,34	33,87	45,05	58,84
	40	6,82	5,44	2,29	55,74	64,69	85,15
	60	3,13	1,76	0,89	79,72	88,61	94,23
1,5	1	14,33	13,21	12,66	7,01	14,28	17,85
	5	13,78	12,32	11,56	10,58	20,05	24,98
	10	12,73	11,33	10,34	17,39	26,48	32,90
	20	12,02	9,94	8,48	22,00	35,52	44,97
	40	9,53	6,73	2,84	38,17	56,34	81,58
	60	4,24	3,15	1,23	72,51	79,55	92,00

C_{0(Cu)} = 15,41 mg L⁻¹

Tabela 51. Efikasnosti uklanjanja bakra iz OSV sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Cu) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	14,18	13,82	12,84	7,98	10,32	16,68
	5	13,26	12,94	11,92	13,95	16,03	22,65
	10	12,42	11,49	9,91	19,40	25,44	35,67
	20	10,39	8,99	7,09	32,58	41,67	54,01
	40	8,17	5,91	3,85	47,01	61,66	75,03
	60	6,77	4,34	1,31	56,07	71,86	91,48
1,0	1	13,62	11,41	10,08	11,62	25,96	34,59
	5	12,16	10,63	9,91	21,11	31,02	35,69
	10	10,95	8,92	7,54	28,94	42,15	51,06
	20	9,45	7,71	4,06	38,68	49,95	73,67
	40	6,11	4,41	1,12	60,35	71,37	92,74
	60	2,53	1,09	0,61	83,61	92,96	96,03
1,5	1	13,87	12,93	12,00	9,99	16,09	22,13
	5	13,05	11,76	11,16	15,31	23,69	27,58
	10	11,88	10,37	8,97	22,91	32,71	41,81
	20	10,13	9,35	6,32	34,26	39,36	58,97
	40	6,71	4,92	2,31	56,45	68,05	85,00
	60	3,82	2,32	0,79	75,19	84,94	94,89

C_{0(Cu)} = 15,41 mg L⁻¹

Uklanjanje nikla iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Tabela 52. Efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Ni) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	1,70	1,67	1,60	0,24	1,65	6,17
	5	1,69	1,66	1,59	1,00	2,64	6,52
	10	1,68	1,63	1,54	1,47	4,41	9,34
	20	1,64	1,57	1,48	3,70	8,05	12,87
	40	1,63	1,52	1,45	4,41	10,99	14,63
	60	1,61	1,46	1,41	5,35	14,39	17,04
1,0	1	1,64	1,63	1,57	3,41	4,29	7,81
	5	1,62	1,60	1,55	4,58	5,88	9,22
	10	1,59	1,57	1,51	6,40	7,87	11,22
	20	1,57	1,56	1,48	7,64	8,52	13,16
	40	1,56	1,50	1,41	8,64	11,81	17,45
	60	1,52	1,42	1,36	10,99	16,33	20,33
1,5	1	1,61	1,59	1,52	5,41	6,52	10,52
	5	1,59	1,56	1,46	6,58	8,17	14,45
	10	1,58	1,53	1,42	7,11	10,05	16,33
	20	1,56	1,53	1,40	8,40	10,34	17,74
	40	1,52	1,48	1,36	10,75	13,28	20,27
	60	1,47	1,39	1,26	13,92	18,10	25,73

C_{o(Ni)} = 1,702 mg L⁻¹

Tabela 53. Efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Ni) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	1,01	0,97	0,94	40,89	42,77	45,01
	5	0,97	0,92	0,88	42,95	45,77	48,47
	10	0,90	0,85	0,83	47,41	50,18	51,23
	20	0,85	0,83	0,78	50,29	51,41	54,00
	40	0,81	0,78	0,68	52,41	54,05	59,93
	60	0,77	0,64	0,57	54,58	62,22	66,45
1,0	1	0,86	0,79	0,69	49,29	53,41	59,34
	5	0,80	0,73	0,63	53,00	57,40	62,81
	10	0,74	0,65	0,57	56,35	61,63	66,63
	20	0,67	0,58	0,50	60,63	65,75	70,45
	40	0,65	0,46	0,42	62,10	73,03	75,50
	60	0,51	0,42	0,37	69,80	75,50	78,50
1,5	1	0,76	0,71	0,63	55,23	58,34	63,10
	5	0,72	0,68	0,58	57,52	60,16	65,98
	10	0,64	0,61	0,53	62,28	64,22	68,98
	20	0,57	0,53	0,47	66,33	68,98	72,50
	40	0,47	0,41	0,39	72,27	75,79	76,91
	60	0,40	0,33	0,22	76,67	80,61	87,31

C_{o(Ni)} = 1,702 mg L⁻¹

Tabela 54. Efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Ni) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	0,66	0,57	0,41	61,28	66,51	75,79
	5	0,62	0,55	0,34	63,45	67,69	80,26
	10	0,59	0,43	0,30	65,16	74,50	82,14
	20	0,58	0,42	0,29	66,10	75,21	83,02
	40	0,57	0,35	0,26	66,51	79,20	84,61
	60	0,32	0,28	0,21	81,14	83,73	87,49
1,0	1	0,51	0,42	0,29	70,21	75,21	82,96
	5	0,44	0,35	0,28	74,44	79,44	83,84
	10	0,36	0,33	0,16	78,67	80,43	90,36
	20	0,34	0,32	0,14	79,79	81,08	91,83
	40	0,31	0,31	0,06	81,79	82,02	96,36
	60	0,21	0,20	0,03	87,60	88,31	98,41
1,5	1	0,16	0,10	0,04	90,89	94,36	97,41
	5	0,10	0,05	0,03	93,89	97,00	98,18
	10	0,05	0,04	0,01	97,36	97,65	99,18
	20	0,04	0,03	0,01	97,83	98,06	99,71
	40	0,02	0,01	0,00	98,94	99,18	99,76
	60	0,01	0,00	0,00	99,59	99,76	99,94

C_{o(Ni)} = 1,702 mg L⁻¹

Tabela 55. Efikasnosti uklanjanja nikla iz OSV sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Ni) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	0,84	0,81	0,77	50,82	52,17	55,05
	5	0,81	0,76	0,71	52,41	55,41	58,11
	10	0,76	0,71	0,64	55,29	58,58	62,22
	20	0,70	0,66	0,54	59,11	61,52	68,04
	40	0,59	0,58	0,48	65,28	65,86	71,97
	60	0,54	0,50	0,41	68,21	70,56	76,09
1,0	1	0,69	0,65	0,57	59,34	62,10	66,63
	5	0,62	0,58	0,53	63,45	66,04	68,74
	10	0,58	0,54	0,50	65,86	68,39	70,74
	20	0,54	0,48	0,43	68,45	71,86	74,56
	40	0,48	0,42	0,37	71,97	75,15	78,55
	60	0,41	0,38	0,28	76,20	77,97	83,78
1,5	1	0,65	0,45	0,31	61,99	73,33	81,55
	5	0,59	0,38	0,28	65,63	77,97	83,43
	10	0,51	0,34	0,23	69,92	79,79	86,25
	20	0,45	0,30	0,21	73,56	82,49	87,96
	40	0,37	0,25	0,18	78,44	85,61	89,60
	60	0,32	0,21	0,13	80,96	87,43	92,54

C_{o(Ni)} = 1,702 mg L⁻¹

Uklanjanje cinka iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Tabela 56. Efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Zn) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	10,56	10,44	10,07	6,47	7,55	10,81
	5	10,51	10,33	9,78	6,91	8,50	13,37
	10	10,37	10,00	9,53	8,15	11,43	15,59
	20	10,17	9,64	8,44	9,92	14,60	25,29
	40	9,34	8,27	7,54	17,27	26,75	33,22
	60	8,73	6,60	5,11	22,64	41,59	54,74
1,0	1	10,34	10,13	10,00	8,41	10,27	11,43
	5	10,24	10,01	9,71	9,30	11,34	13,96
	10	10,05	9,75	8,86	10,98	13,60	21,56
	20	9,75	8,22	7,12	13,68	27,16	36,91
	40	9,01	7,18	6,44	20,21	36,39	42,94
	60	8,03	5,06	3,78	28,89	55,23	66,49
1,5	1	10,25	10,01	9,76	9,21	11,34	13,59
	5	9,99	9,46	9,36	11,48	16,21	17,10
	10	9,29	8,65	8,47	17,68	23,38	24,94
	20	8,56	7,69	5,31	24,15	31,86	52,94
	40	7,32	5,78	3,96	35,16	48,84	64,92
	60	6,48	4,36	1,91	42,61	61,42	83,08

C_{o(Zn)} = 11,29 mg L⁻¹

Tabela 57. Efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Zn) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	11,20	11,01	10,88	0,80	2,48	3,63
	5	11,12	10,95	10,71	1,51	3,01	5,14
	10	11,08	10,90	10,65	1,86	3,45	5,67
	20	11,04	10,88	10,55	2,21	3,63	6,55
	40	11,00	10,83	10,39	2,57	4,07	7,97
	60	10,91	10,75	10,21	3,37	4,78	9,57
1,0	1	10,94	10,89	10,77	3,10	3,54	4,61
	5	10,90	10,82	10,64	3,45	4,16	5,78
	10	10,84	10,71	10,41	3,99	5,14	7,77
	20	10,80	10,64	10,10	4,34	5,76	10,54
	40	10,72	10,53	9,48	5,05	6,73	16,03
	60	10,61	10,44	9,09	6,02	7,53	19,49
1,5	1	10,73	10,56	10,43	4,96	6,47	7,62
	5	10,58	10,42	10,38	6,29	7,71	8,06
	10	10,43	10,34	10,27	7,62	8,41	9,03
	20	10,36	10,17	9,92	8,24	9,92	12,12
	40	10,22	9,83	8,27	9,48	12,90	26,75
	60	10,09	8,53	7,22	10,63	24,45	36,05

C_{o(Zn)} = 11,29 mg L⁻¹

Tabela 58. Efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Zn) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	10,90	10,77	10,70	3,45	4,61	5,23
	5	10,87	10,72	10,68	3,72	5,05	5,40
	10	10,84	10,67	10,53	3,99	5,49	6,73
	20	10,78	10,60	10,08	4,52	6,11	10,72
	40	10,71	10,52	9,32	5,14	6,82	17,48
	60	9,46	8,53	7,57	16,24	24,49	32,97
1,0	1	10,70	10,65	10,58	5,23	5,67	6,29
	5	10,65	10,59	10,51	5,67	6,20	6,91
	10	10,60	10,56	10,32	6,11	6,47	8,59
	20	10,58	10,24	9,78	6,29	9,30	13,42
	40	10,07	9,40	8,55	10,85	16,72	24,30
	60	9,13	8,21	7,16	19,10	27,28	36,58
1,5	1	10,58	10,48	10,36	6,29	7,17	8,24
	5	10,49	10,38	10,23	7,09	8,06	9,39
	10	10,36	10,26	9,81	8,24	9,12	13,14
	20	10,19	10,00	9,43	9,74	11,43	16,46
	40	9,70	9,37	7,48	14,07	17,02	33,72
	60	9,11	8,14	5,70	19,30	27,87	49,52

C_{o(Zn)} = 11,29 mg L⁻¹

Tabela 59. Efikasnosti uklanjanja cinka iz OSV sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	C _(Zn) (mg L ⁻¹)			E (%)		
0,5	1	10,73	10,68	10,61	4,96	5,40	6,02
	5	10,71	10,63	10,50	5,14	5,85	7,00
	10	10,70	10,53	10,03	5,23	6,73	11,16
	20	10,67	10,42	9,61	5,49	7,71	14,88
	40	10,34	10,27	8,54	8,41	9,03	24,37
	60	9,13	7,60	5,70	19,10	32,73	49,49
1,0	1	10,67	10,59	10,44	5,49	6,20	7,53
	5	10,60	10,50	10,40	6,11	7,00	7,88
	10	10,50	10,49	9,98	7,00	7,09	11,65
	20	10,45	9,75	9,12	7,44	13,64	19,26
	40	9,73	8,24	7,56	13,84	27,02	33,00
	60	8,56	7,18	4,64	24,15	36,39	58,89
1,5	1	10,60	10,34	9,99	6,11	8,41	11,48
	5	10,52	10,13	9,76	6,82	10,27	13,59
	10	10,25	10,00	9,36	9,21	11,42	17,10
	20	9,99	9,43	8,47	11,48	16,45	24,94
	40	9,29	7,65	5,96	17,68	32,24	47,18
	60	8,33	5,31	3,96	26,24	52,94	64,92

C_{o(Zn)} = 11,29 mg L⁻¹

Uklanjanje organskih supstanci iz otpadnog sredstva za vlaženje EKF tretmanom

Tabela 60. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV sa Fe(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₇₈			E (%)		
0,5	1	3,648	3,583	3,444	6,41	8,07	11,65
	5	3,575	3,471	3,398	8,29	10,96	12,83
	10	3,505	3,440	3,364	10,08	11,75	13,70
	20	3,419	3,372	3,292	12,29	13,51	15,55
	40	3,370	3,281	3,225	13,55	15,84	17,27
	60	3,300	3,230	3,185	15,34	17,14	18,29
1,0	1	3,707	3,677	3,543	4,90	5,67	9,11
	5	3,615	3,574	3,452	7,26	8,31	11,44
	10	3,530	3,497	3,398	9,44	10,29	12,83
	20	3,455	3,385	3,331	11,36	13,16	14,55
	40	3,400	3,340	3,291	12,78	14,32	15,57
	60	3,365	3,288	3,222	13,67	15,65	17,34
1,5	1	3,763	3,705	3,659	3,46	4,95	6,13
	5	3,635	3,602	3,550	6,75	7,59	8,93
	10	3,573	3,531	3,478	8,34	9,42	10,77
	20	3,491	3,435	3,382	10,44	11,88	13,24
	40	3,432	3,396	3,334	11,95	12,88	14,47
	60	3,400	3,361	3,292	12,78	13,77	15,55

$$A_{o(378)} = 3,898$$

Tabela 61. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV sa Al(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₇₈			E (%)		
0,5	1	3,579	3,445	3,322	8,18	11,62	14,78
	5	3,527	3,374	3,276	9,52	13,44	15,96
	10	3,468	3,313	3,178	11,03	15,01	18,47
	20	3,367	3,177	3,106	13,62	18,50	20,32
	40	3,310	3,066	2,973	15,08	21,34	23,73
	60	3,191	2,965	2,876	18,14	23,94	26,22
1,0	1	3,679	3,546	3,423	5,62	9,03	12,19
	5	3,569	3,465	3,369	8,44	11,11	13,57
	10	3,502	3,421	3,302	10,16	12,24	15,29
	20	3,411	3,354	3,233	12,49	13,95	17,06
	40	3,339	3,255	3,143	14,34	16,49	19,37
	60	3,236	3,109	3,023	16,98	20,24	22,45
1,5	1	3,713	3,648	3,506	4,75	6,41	10,06
	5	3,615	3,566	3,433	7,26	8,52	11,93
	10	3,541	3,508	3,371	9,17	10,01	13,52
	20	3,473	3,425	3,295	10,91	12,13	15,48
	40	3,389	3,332	3,224	13,06	14,52	17,28
	60	3,339	3,231	3,111	14,34	17,11	20,18

$$A_{o(378)} = 3,898$$

Tabela 62. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV sa Al(-)/Fe(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₇₈			E (%)		
0,5	1	3,351	3,234	3,146	14,03	17,03	19,29
	5	3,269	3,114	3,040	16,14	20,12	22,01
	10	3,156	2,999	2,921	19,04	23,06	25,06
	20	3,059	2,865	2,781	21,52	26,50	28,66
	40	2,952	2,790	2,631	24,27	28,42	32,50
	60	2,806	2,696	2,528	28,01	30,84	35,15
1,0	1	3,421	3,335	3,238	12,24	14,44	16,93
	5	3,337	3,274	3,153	14,39	16,01	19,11
	10	3,256	3,184	2,986	16,47	18,32	23,40
	20	3,144	3,059	2,866	19,34	21,52	26,48
	40	3,023	2,915	2,734	22,45	25,22	29,86
	60	2,915	2,819	2,685	25,22	27,68	31,12
1,5	1	3,530	3,455	3,342	9,44	11,36	14,26
	5	3,449	3,356	3,223	11,52	13,90	17,32
	10	3,350	3,237	3,153	14,06	16,96	19,11
	20	3,273	3,191	3,025	16,05	18,14	22,40
	40	3,183	3,051	2,950	18,36	21,74	24,32
	60	3,097	2,952	2,848	20,55	24,27	26,94

$$A_{o(378)} = 3,898$$

Tabela 63. Efikasnosti uklanjanja organskih supstanci iz OSV sa Fe(-)/Al(+) kombinacijom elektroda za ispitivane EKF parametre

i (mA cm ⁻²)		2	4	8	2	4	8
r (cm)	t (min)	A ₃₇₈			E (%)		
0,5	1	3,093	2,927	2,787	20,65	24,91	28,51
	5	2,937	2,773	2,629	24,65	28,86	32,55
	10	2,785	2,607	2,487	28,55	33,12	36,20
	20	2,623	2,531	2,411	32,71	35,07	38,15
	40	2,519	2,413	2,296	35,38	38,10	41,09
	60	2,390	2,273	2,172	38,69	41,70	44,29
1,0	1	3,212	3,099	2,865	17,60	20,50	26,49
	5	3,111	3,001	2,740	20,18	23,02	29,71
	10	2,962	2,763	2,616	24,01	29,11	32,89
	20	2,790	2,691	2,466	28,42	30,96	36,75
	40	2,633	2,591	2,396	32,45	33,53	38,55
	60	2,542	2,431	2,300	34,78	37,63	40,99
1,5	1	3,346	3,200	2,999	14,17	17,90	23,06
	5	3,234	3,155	2,866	17,03	19,07	26,48
	10	3,048	2,880	2,753	21,81	26,12	29,37
	20	2,915	2,752	2,631	25,21	29,40	32,50
	40	2,815	2,688	2,555	27,77	31,05	34,45
	60	2,719	2,562	2,449	30,24	34,28	37,18

$$A_{o(378)} = 3,898$$

9.5. PRILOG V – Kinetika EKF tretmana otpadnog razvijača

Tabela 64. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje mutnoće iz EKF tretiranog OR i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k_1 (min ⁻¹)	R	R ²	k_2 (NTU ⁻¹ min ⁻¹)	R	R ²
Al(-)/Al(+)	0,5	2	0,076	0,997	0,995	2,08 10 ⁻³	0,887	0,786
		4	0,092	0,989	0,977	4,83 10 ⁻³	0,951	0,905
		8	0,139	0,980	0,961	1,53 10 ⁻³	0,987	0,975
	1,0	2	0,084	0,972	0,946	2,98 10 ⁻³	0,970	0,941
		4	0,102	0,987	0,975	0,020	0,886	0,785
		8	0,342	0,978	0,956	0,196	0,913	0,834
	1,5	2	0,077	0,998	0,995	2,33 10 ⁻³	0,912	0,832
		4	0,096	0,977	0,954	8,25 10 ⁻³	0,944	0,890
		8	0,185	0,962	0,926	6,82 10 ⁻³	0,980	0,960
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,063	0,992	0,985	1,08 10 ⁻³	0,932	0,868
		4	0,082	0,946	0,895	8,81 10 ⁻⁴	0,907	0,822
		8	0,113	0,979	0,958	0,094	0,891	0,794
	1,0	2	0,078	0,963	0,927	9,85 10 ⁻⁴	0,960	0,922
		4	0,096	0,926	0,858	1,04 10 ⁻³	0,977	0,954
		8	0,272	0,897	0,855	1,86 10 ⁻³	0,976	0,953
	1,5	2	0,067	0,969	0,940	9,13 10 ⁻⁴	0,956	0,915
		4	0,089	0,995	0,990	0,012	0,880	0,774
		8	0,182	0,993	0,986	0,032	0,895	0,801
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,049	0,979	0,959	9,62 10 ⁻⁵	0,988	0,976
		4	0,054	0,979	0,958	1,64 10 ⁻⁴	0,988	0,977
		8	0,064	0,979	0,959	0,008	0,949	0,900
	1,0	2	0,060	0,931	0,867	2,39 10 ⁻⁴	0,991	0,982
		4	0,067	0,926	0,857	5,38 10 ⁻⁴	0,954	0,909
		8	0,070	0,930	0,864	0,001	0,986	0,972
	1,5	2	0,052	0,959	0,920	1,31 10 ⁻⁴	0,994	0,989
		4	0,060	0,973	0,946	2,86 10 ⁻⁴	0,951	0,905
		8	0,070	0,961	0,923	0,001	0,963	0,928
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,043	0,988	0,977	6,73 10 ⁻⁵	0,990	0,980
		4	0,050	0,990	0,981	1,15 10 ⁻⁴	0,956	0,914
		8	0,061	0,974	0,949	2,31 10 ⁻⁴	0,970	0,942
	1,0	2	0,052	0,973	0,946	2,17 10 ⁻⁴	0,956	0,915
		4	0,068	0,981	0,962	3,43 10 ⁻⁴	0,940	0,883
		8	0,073	0,972	0,945	5,09 10 ⁻⁴	0,972	0,945
	1,5	2	0,045	0,959	0,920	8,74 10 ⁻⁵	0,992	0,985
		4	0,056	0,966	0,934	1,80 10 ⁻⁴	0,957	0,916
		8	0,065	0,970	0,940	3,12 10 ⁻⁴	0,963	0,927

Tabela 65. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje bakra iz EKF tretiranog OR i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k_1 (min ⁻¹)	R	R ²	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R	R ²
Al(-)/Al(+)	0,5	2	0,040	0,963	0,927	0,008	0,998	0,995
		4	0,056	0,919	0,845	0,027	0,996	0,991
		8	0,067	0,942	0,888	0,067	0,975	0,951
	1,0	2	0,067	0,923	0,852	0,051	0,995	0,991
		4	0,116	0,963	0,928	1,496	0,868	0,754
		8	0,112	0,945	0,893	2,051	0,930	0,865
	1,5	2	0,060	0,990	0,981	0,031	0,934	0,873
		4	0,077	0,928	0,862	0,097	0,995	0,989
		8	0,070	0,904	0,817	0,125	0,998	0,996
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,038	0,993	0,986	0,006	0,988	0,977
		4	0,049	0,942	0,887	0,016	0,989	0,978
		8	0,053	0,899	0,809	0,025	0,983	0,968
	1,0	2	0,056	0,925	0,856	0,022	0,974	0,949
		4	0,075	0,924	0,854	0,095	0,976	0,952
		8	0,103	0,980	0,961	1,461	0,977	0,954
	1,5	2	0,052	0,993	0,986	0,015	0,965	0,931
		4	0,060	0,918	0,843	0,031	0,980	0,961
		8	0,057	0,904	0,817	0,051	0,997	0,993
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,038	0,991	0,982	0,006	0,932	0,869
		4	0,047	0,949	0,900	0,012	0,993	0,985
		8	0,050	0,930	0,864	0,020	0,991	0,981
	1,0	2	0,043	0,932	0,868	0,010	0,968	0,938
		4	0,053	0,893	0,797	0,021	0,973	0,947
		8	0,051	0,916	0,839	0,040	0,980	0,960
	1,5	2	0,040	0,977	0,955	0,007	0,996	0,991
		4	0,048	0,915	0,838	0,014	0,992	0,984
		8	0,051	0,952	0,906	0,028	0,988	0,976
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,027	0,999	0,998	0,003	0,973	0,948
		4	0,038	0,972	0,945	0,006	0,989	0,977
		8	0,042	0,963	0,926	0,010	0,996	0,992
	1,0	2	0,041	0,928	0,860	0,007	0,982	0,965
		4	0,046	0,917	0,842	0,012	0,988	0,976
		8	0,048	0,932	0,868	0,020	0,979	0,958
	1,5	2	0,034	0,982	0,965	0,004	0,996	0,993
		4	0,042	0,914	0,836	0,008	0,985	0,970
		8	0,044	0,921	0,849	0,013	0,985	0,970

Tabela 66. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje organskih supstanci iz EKF tretiranog OR i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k_1 (min ⁻¹)	R	R ²	k_2 (min ⁻¹)	R	R ²
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,006	0,945	0,892	1,13 10 ⁻⁴	0,961	0,923
		4	0,007	0,961	0,923	1,35 10 ⁻⁴	0,977	0,954
		8	0,007	0,983	0,967	1,42 10 ⁻⁴	0,989	0,978
	1,0	2	0,005	0,922	0,850	8,91 10 ⁻⁵	0,941	0,886
		4	0,007	0,963	0,927	1,18 10 ⁻⁴	0,977	0,955
		8	0,006	0,984	0,968	1,26 10 ⁻⁴	0,991	0,982
	1,5	2	0,005	0,920	0,846	7,37 10 ⁻⁵	0,931	0,867
		4	0,006	0,950	0,902	9,69 10 ⁻⁵	0,965	0,931
		8	0,006	0,983	0,967	1,07 10 ⁻⁴	0,991	0,982
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,006	0,951	0,905	9,70 10 ⁻⁵	0,949	0,900
		4	0,006	0,927	0,859	1,04 10 ⁻⁴	0,955	0,912
		8	0,005	0,940	0,884	8,78 10 ⁻⁴	0,966	0,932
	1,0	2	0,004	0,954	0,910	6,75 10 ⁻⁵	0,957	0,917
		4	0,005	0,941	0,886	7,17 10 ⁻⁵	0,956	0,914
		8	0,005	0,945	0,894	8,34 10 ⁻⁵	0,976	0,953
	1,5	2	0,004	0,968	0,938	5,79 10 ⁻⁵	0,963	0,928
		4	0,004	0,951	0,904	6,53 10 ⁻⁵	0,957	0,916
		8	0,005	0,943	0,890	7,56 10 ⁻⁵	0,949	0,900
Al(-)/Al(+)	0,5	2	0,004	0,929	0,863	6,14 10 ⁻⁵	0,942	0,887
		4	0,004	0,930	0,866	7,23 10 ⁻⁵	0,944	0,890
		8	0,004	0,895	0,801	7,36 10 ⁻⁵	0,912	0,831
	1,0	2	0,003	0,925	0,856	4,54 10 ⁻⁵	0,936	0,876
		4	0,003	0,930	0,866	5,20 10 ⁻⁵	0,942	0,888
		8	0,004	0,945	0,892	5,82 10 ⁻⁵	0,954	0,910
	1,5	2	0,003	0,956	0,915	4,32 10 ⁻⁵	0,963	0,928
		4	0,003	0,933	0,871	4,71 10 ⁻⁵	0,944	0,891
		8	0,003	0,912	0,832	5,04 10 ⁻⁵	0,923	0,851
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,003	0,915	0,837	3,83 10 ⁻⁵	0,924	0,854
		4	0,003	0,846	0,715	4,11 10 ⁻⁵	0,860	0,739
		8	0,003	0,789	0,623	4,75 10 ⁻⁵	0,834	0,647
	1,0	2	0,003	0,927	0,859	3,47 10 ⁻⁵	0,934	0,872
		4	0,003	0,860	0,740	3,73 10 ⁻⁵	0,874	0,764
		8	0,003	0,824	0,679	4,49 10 ⁻⁵	0,837	0,701
	1,5	2	0,002	0,923	0,853	2,90 10 ⁻⁵	0,930	0,864
		4	0,003	0,898	0,806	3,66 10 ⁻⁵	0,909	0,827
		8	0,003	0,856	0,733	3,77 10 ⁻⁵	0,870	0,757

9.6. PRILOG VI – Kinetika EKF tretmana otpadnog sredstva za vlaženje

Tabela 67. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje bakra iz EKF tretiranog OSV i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k_1 (min ⁻¹)	R	R ²	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R	R ²
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,027	0,997	0,994	0,005	0,962	0,925
		4	0,038	0,994	0,988	0,010	0,939	0,881
		8	0,051	0,995	0,989	0,022	0,947	0,897
	1,0	2	0,038	0,980	0,960	0,011	0,897	0,805
		4	0,046	0,976	0,952	0,018	0,972	0,944
		8	0,079	0,991	0,981	0,139	0,936	0,877
	1,5	2	0,030	0,996	0,992	0,006	0,952	0,906
		4	0,040	0,989	0,978	0,013	0,920	0,846
		8	0,062	0,997	0,993	0,049	0,900	0,810
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,013	0,994	0,988	0,001	1,000	0,999
		4	0,020	0,997	0,994	0,003	0,997	0,994
		8	0,038	0,992	0,984	0,011	0,921	0,849
	1,0	2	0,027	0,981	0,962	0,005	0,924	0,853
		4	0,037	0,965	0,931	0,012	0,878	0,771
		8	0,052	0,991	0,983	0,027	0,976	0,953
	1,5	2	0,022	0,994	0,989	0,003	0,964	0,930
		4	0,029	0,989	0,979	0,006	0,945	0,894
		8	0,047	0,996	0,993	0,019	0,928	0,860
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,011	0,998	0,996	0,001	0,991	0,982
		4	0,015	0,999	0,999	0,002	0,989	0,978
		8	0,030	0,971	0,943	0,007	0,905	0,820
	1,0	2	0,024	0,981	0,962	0,004	0,932	0,868
		4	0,031	0,970	0,941	0,007	0,898	0,806
		8	0,044	0,996	0,991	0,017	0,940	0,883
	1,5	2	0,019	0,944	0,891	0,003	0,897	0,805
		4	0,023	0,980	0,961	0,004	0,932	0,869
		8	0,041	0,990	0,981	0,012	0,946	0,896
Al(-)/Al(+)	0,5	2	0,010	0,987	0,974	9,85 10 ⁻⁴	0,971	0,943
		4	0,013	0,996	0,993	0,001	0,988	0,975
		8	0,015	0,990	0,981	0,002	0,969	0,940
	1,0	2	0,015	0,999	0,997	0,002	0,986	0,972
		4	0,020	0,999	0,997	0,002	0,996	0,992
		8	0,026	0,996	0,993	0,005	0,960	0,921
	1,5	2	0,014	0,963	0,927	0,002	0,930	0,865
		4	0,016	0,991	0,983	0,002	0,990	0,981
		8	0,022	0,991	0,983	0,003	0,971	0,944

Tabela 68. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje nikla iz EKF tretiranog OSV i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k_1 (min ⁻¹)	R	R ²	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R	R ²
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,010	0,881	0,777	0,022	0,861	0,741
		4	0,011	0,970	0,941	0,030	0,981	0,963
		8	0,019	0,937	0,878	0,032	0,962	0,925
	1,0	2	0,013	0,958	0,917	0,040	0,960	0,921
		4	0,017	0,927	0,859	0,036	0,917	0,840
		8	0,040	0,993	0,987	0,540	0,955	0,912
	1,5	2	0,048	0,969	0,939	2,131	0,951	0,905
		4	0,048	0,985	0,969	3,632	0,911	0,829
		8	0,059	0,959	0,920	14,82	0,914	0,835
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,008	0,990	0,980	0,011	0,995	0,991
		4	0,008	0,988	0,976	0,012	0,994	0,989
		8	0,010	0,977	0,954	0,019	0,990	0,981
	1,0	2	0,008	0,981	0,962	0,016	0,990	0,981
		4	0,009	0,971	0,943	0,018	0,986	0,973
		8	0,012	0,997	0,993	0,030	0,991	0,983
	1,5	2	0,011	0,972	0,945	0,026	0,990	0,980
		4	0,012	0,962	0,925	0,040	0,986	0,972
		8	0,014	0,977	0,955	0,073	0,984	0,968
Al(-)/Al(+)	0,5	2	0,004	0,930	0,866	0,005	0,943	0,888
		4	0,006	0,966	0,934	0,008	0,965	0,932
		8	0,008	0,995	0,991	0,011	0,994	0,989
	1,0	2	0,008	0,969	0,939	0,012	0,971	0,943
		4	0,010	0,978	0,956	0,020	0,990	0,980
		8	0,011	0,979	0,959	0,021	0,993	0,986
	1,5	2	0,011	0,990	0,981	0,020	0,998	0,996
		4	0,011	0,997	0,994	0,028	0,999	0,999
		8	0,011	0,973	0,947	0,046	0,938	0,881
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,001	0,947	0,896	5,31 10 ⁻⁴	0,948	0,899
		4	0,001	0,987	0,975	0,002	0,990	0,979
		8	0,002	0,958	0,917	0,002	0,962	0,925
	1,0	2	0,001	0,960	0,922	7,88 10 ⁻⁴	0,963	0,927
		4	0,002	0,989	0,978	0,001	0,989	0,978
		8	0,002	0,992	0,985	0,002	0,994	0,989
	1,5	2	0,002	0,997	0,993	9,85 10 ⁻⁴	0,996	0,992
		4	0,002	0,982	0,964	0,001	0,981	0,963
		8	0,003	0,967	0,935	0,002	0,971	0,942

Tabela 69. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje cinka iz EKF tretiranog OSV i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k ₁ (min ⁻¹)	R	R ²	k ₂ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R	R ²
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,003	0,994	0,988	3,46 10 ⁻⁴	0,992	0,985
		4	0,008	0,984	0,969	9,18 10 ⁻⁴	0,973	0,947
		8	0,011	0,974	0,949	1,51 10 ⁻³	0,953	0,907
	1,0	2	0,004	0,993	0,985	4,62 10 ⁻⁴	0,988	0,976
		4	0,012	0,986	0,972	1,62 10 ⁻³	0,971	0,942
		8	0,015	0,976	0,952	2,56 10 ⁻³	0,951	0,904
	1,5	2	0,008	0,995	0,990	9,74 10 ⁻⁴	0,999	0,998
		4	0,014	1,000	0,999	2,17 10 ⁻³	0,994	0,988
		8	0,026	0,991	0,981	5,96 10 ⁻³	0,971	0,943
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,002	0,901	0,812	2,50 10 ⁻⁴	0,896	0,802
		4	0,005	0,854	0,730	5,50 10 ⁻⁴	0,846	0,716
		8	0,010	0,951	0,905	1,25 10 ⁻³	0,928	0,861
	1,0	2	0,004	0,960	0,922	3,72 10 ⁻⁴	0,954	0,910
		4	0,007	0,992	0,984	7,92 10 ⁻⁴	0,990	0,979
		8	0,013	0,966	0,934	1,89 10 ⁻³	0,937	0,878
	1,5	2	0,004	0,993	0,985	4,24 10 ⁻⁴	0,989	0,977
		4	0,011	0,972	0,945	1,48 10 ⁻³	0,952	0,907
		8	0,016	0,989	0,979	2,53 10 ⁻³	0,969	0,940
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,002	0,858	0,737	2,03 10 ⁻⁴	0,855	0,730
		4	0,003	0,846	0,715	3,51 10 ⁻⁴	0,841	0,707
		8	0,006	0,967	0,935	6,23 10 ⁻⁴	0,955	0,913
	1,0	2	0,003	0,950	0,902	2,57 10 ⁻⁴	0,945	0,893
		4	0,004	0,978	0,957	4,65 10 ⁻⁴	0,972	0,944
		8	0,007	0,991	0,982	7,62 10 ⁻⁴	0,983	0,967
	1,5	2	0,003	0,996	0,991	2,53 10 ⁻⁴	0,994	0,987
		4	0,005	0,975	0,951	4,40 10 ⁻⁴	0,968	0,937
		8	0,010	0,986	0,972	1,31 10 ⁻³	0,974	0,948
Al(-)/Al(+)	0,5	2	3,165 10 ⁻⁴	0,986	0,972	3,39 10 ⁻⁵	0,952	0,907
		4	3,490 10 ⁻⁴	0,960	0,922	3,21 10 ⁻⁵	0,961	0,924
		8	9,611 10 ⁻⁴	0,976	0,953	9,15 10 ⁻⁵	0,978	0,957
	1,0	2	4,843 10 ⁻⁴	0,988	0,977	4,50 10 ⁻⁵	0,989	0,978
		4	6,701 10 ⁻⁴	0,962	0,925	6,30 10 ⁻⁵	0,964	0,928
		8	0,003	0,996	0,991	2,96 10 ⁻⁴	0,997	0,994
	1,5	2	9,225 10 ⁻⁴	0,946	0,895	8,90 10 ⁻⁵	0,949	0,900
		4	0,003	0,943	0,889	3,42 10 ⁻⁴	0,935	0,874
		8	0,007	0,986	0,972	7,51 10 ⁻⁴	0,982	0,965

Tabela 70. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje organskih supstanci iz EKF tretiranog OSV i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k ₁ (min ⁻¹)	R	R ²	k ₂ (min ⁻¹)	R	R ²
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,004	0,943	0,890	1,42 10 ⁻³	0,955	0,911
		4	0,004	0,946	0,895	1,49 10 ⁻³	0,957	0,916
		8	0,004	0,945	0,893	1,53 10 ⁻³	0,957	0,915
	1,0	2	0,004	0,957	0,915	1,37 10 ⁻³	0,965	0,931
		4	0,004	0,937	0,878	1,40 10 ⁻³	0,948	0,898
		8	0,003	0,931	0,867	1,44 10 ⁻³	0,941	0,885
	1,5	2	0,003	0,929	0,863	1,09 10 ⁻³	0,939	0,882
		4	0,004	0,911	0,830	1,24 10 ⁻³	0,922	0,851
		8	0,003	0,939	0,882	1,34 10 ⁻³	0,948	0,899
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,003	0,976	0,952	9,16 10 ⁻⁴	0,980	0,961
		4	0,003	0,936	0,876	9,58 10 ⁻⁴	0,944	0,891
		8	0,004	0,967	0,935	1,27 10 ⁻³	0,974	0,949
	1,0	2	0,003	0,977	0,955	8,23 10 ⁻⁴	0,982	0,964
		4	0,003	0,979	0,959	9,26 10 ⁻⁴	0,983	0,967
		8	0,003	0,932	0,868	1,05 10 ⁻³	0,940	0,883
	1,5	2	0,002	0,957	0,916	6,22 10 ⁻⁴	0,962	0,926
		4	0,002	0,965	0,931	7,74 10 ⁻⁴	0,970	0,942
		8	0,002	0,952	0,907	8,02 10 ⁻⁴	0,959	0,919
Al(-)/Al(+)	0,5	2	0,002	0,977	0,955	5,41 10 ⁻⁴	0,980	0,960
		4	0,002	0,978	0,956	7,18 10 ⁻⁴	0,982	0,963
		8	0,002	0,983	0,966	7,76 10 ⁻⁴	0,986	0,973
	1,0	2	0,002	0,956	0,914	5,37 10 ⁻⁴	0,961	0,924
		4	0,002	0,989	0,979	6,15 10 ⁻⁴	0,991	0,982
		8	0,002	0,987	0,975	6,17 10 ⁻⁴	0,989	0,979
	1,5	2	0,002	0,937	0,878	4,64 10 ⁻⁴	0,942	0,887
		4	0,002	0,977	0,955	5,58 10 ⁻⁴	0,981	0,962
		8	0,002	0,975	0,951	5,61 10 ⁻⁴	0,979	0,958
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,002	0,943	0,889	4,47 10 ⁻⁴	0,947	0,897
		4	0,002	0,949	0,900	4,66 10 ⁻⁴	0,954	0,909
		8	0,001	0,966	0,934	5,90 10 ⁻⁴	0,969	0,938
	1,0	2	0,001	0,902	0,814	4,16 10 ⁻⁴	0,908	0,824
		4	0,002	0,910	0,827	4,51 10 ⁻⁴	0,915	0,838
		8	0,001	0,932	0,869	5,13 10 ⁻⁴	0,937	0,878
	1,5	2	0,001	0,893	0,797	4,18 10 ⁻⁴	0,899	0,808
		4	0,001	0,889	0,791	4,14 10 ⁻⁴	0,895	0,800
		8	0,002	0,902	0,813	4,58 10 ⁻⁴	0,907	0,823

Tabela 71. Konstante brzine reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za uklanjanje mutnoće iz EKF tretiranog OSV i koeficijenti korelacije

Kombinacija elektroda	r (cm)	i (mA cm ⁻²)	k_1 (min ⁻¹)	R	R ²	k_2 (NTU ⁻¹ min ⁻¹)	R	R ²
Al(-)/Al(+)	0,5	2	0,005	0,937	0,878	5,34 10 ⁻⁵	0,950	0,902
		4	0,005	0,963	0,928	5,90 10 ⁻⁵	0,973	0,946
		8	0,005	0,955	0,911	6,64 10 ⁻⁵	0,966	0,934
	1,0	2	0,005	0,985	0,971	5,90 10 ⁻⁵	0,991	0,983
		4	0,004	0,886	0,785	5,37 10 ⁻⁴	0,902	0,813
		8	0,003	0,993	0,986	5,54 10 ⁻⁴	0,992	0,985
	1,5	2	0,005	0,953	0,909	5,49 10 ⁻⁵	0,966	0,932
		4	0,004	0,925	0,856	5,95 10 ⁻⁵	0,942	0,887
		8	0,005	0,885	0,783	6,81 10 ⁻⁵	0,905	0,818
Al(-)/Fe(+)	0,5	2	0,005	0,948	0,900	4,95 10 ⁻⁵	0,961	0,924
		4	0,005	0,980	0,959	5,41 10 ⁻⁵	0,985	0,971
		8	0,005	0,982	0,965	5,97 10 ⁻⁵	0,989	0,977
	1,0	2	0,005	0,975	0,950	5,75 10 ⁻⁵	0,984	0,968
		4	0,005	0,942	0,887	5,87 10 ⁻⁵	0,954	0,911
		8	0,007	0,964	0,929	9,77 10 ⁻⁵	0,977	0,955
	1,5	2	0,005	0,961	0,923	5,57 10 ⁻⁵	0,972	0,945
		4	0,005	0,953	0,908	5,68 10 ⁻⁵	0,965	0,931
		8	0,006	0,926	0,858	6,30 10 ⁻⁵	0,946	0,896
Fe(-)/Al(+)	0,5	2	0,004	0,949	0,900	3,17 10 ⁻⁵	0,960	0,922
		4	0,004	0,955	0,912	3,81 10 ⁻⁵	0,964	0,930
		8	0,004	0,926	0,858	4,82 10 ⁻⁵	0,941	0,886
	1,0	2	0,003	0,900	0,811	3,73 10 ⁻⁵	0,911	0,830
		4	0,003	0,933	0,870	4,84 10 ⁻⁵	0,941	0,886
		8	0,004	0,921	0,849	5,49 10 ⁻⁵	0,937	0,878
	1,5	2	0,004	0,919	0,845	3,40 10 ⁻⁵	0,932	0,868
		4	0,003	0,928	0,862	3,81 10 ⁻⁵	0,940	0,884
		8	0,005	0,922	0,851	5,40 10 ⁻⁵	0,938	0,880
Fe(-)/Fe(+)	0,5	2	0,003	0,897	0,805	2,63 10 ⁻⁵	0,912	0,832
		4	0,004	0,915	0,838	3,18 10 ⁻⁵	0,926	0,858
		8	0,004	0,936	0,876	3,99 10 ⁻⁵	0,948	0,898
	1,0	2	0,004	0,939	0,883	3,56 10 ⁻⁵	0,950	0,903
		4	0,003	0,906	0,821	3,91 10 ⁻⁵	0,917	0,841
		8	0,003	0,950	0,902	4,59 10 ⁻⁵	0,958	0,918
	1,5	2	0,003	0,944	0,891	3,18 10 ⁻⁵	0,953	0,908
		4	0,003	0,933	0,871	3,31 10 ⁻⁵	0,941	0,885
		8	0,003	0,965	0,930	3,47 10 ⁻⁵	0,971	0,944

9.7. PRILOG VII – GC/MS kvalitativan profil organskih supstanci u EKF tretiranom otpadnom razvijaču

Tabela 72. GC/MS kvalitativan profil organskih supstanci u EKF tretiranom OR sa verovatnoćom prisustva > 75%

Lokacija	NIST	AMDIS
Ugljovodonici		
Pentadekan	+	+
Undekan	+	+
Polciklični aromatični ugljovodonici (PAH)		
Naftalen	+	+
1-Naftalenol	+	+
2-Naftalenol	+	+
Piren	+	+
Alkoholi i etri		
2-etil-1-heksanol	+	+
1-undekanol	+	+
1-dodekanol	+	+
1-tetradekanol	+	+
Fenilmetanol	+	+
α,α -4-trimetil-3-cikloheksen-1-metanol	+	+
2-(2-butoksietoksi)-etanol	+	+
2-fenoksi-etanol	+	+
Aldehidi, ketoni, fenoli		
Benzaldehid	+	+
2-hloro-1-fenil-etanon	+	+
Difenilmetanon	+	+
Fenol	+	+
3-metil-fenol	+	+
4-metil-fenol	+	+
3,5 -dimetil-fenol	+	+
p-terc-butyl -fenol	+	+
2,4-di-terc-butyl-fenol	+	+
o-fenil-fenol	+	+
Bis-4,4'-(1-metiletiliden) -fenol	+	+
Supstituisani benzeni i derivati benzena		
1-metil-3-(1-metiletil)-benzen	+	+
1-metil-3-propil-bezen	+	+
1-metoksi-4-(2-propenil)- benzene	+	+
4-metil-1,2-diaminobenzen	+	+
Vanilin	+	+
Benzoeva kiselina	+	+
2,5-dimetil-benzoeva kiselina	+	+
3,5-dimetil-benzoeva kiselina	+	+
p-terc-butyl-benzoeva kiselina	+	+
Metal estar benzoeve kiseline	+	+
4-metil metil estar benzoeve kiseline	+	+
Organske kiseline, estri i soli organskih kiselina		
3-fenil propanska kiselina	+	+
Heptanska kiselina	+	+
Oktanska kiselina	+	+
Nonanska kiselina	+	+

Lokacija	NIST	AMDIS
Dekanska kiselina	+	+
Dodekanska kiselina	+	+
Tertridekanska kiselina	+	+
Heksadekanska kiselina	+	+
Metil estar oktanske kiseline	+	+
Metil estar dekanske kiseline	+	+
Metil estar dodekanske kiseline	+	+
Metil estar tetradekanske kiseline	+	+
Metil estar heksadekanske kiseline	+	+
1-naftil-metilkarbamat	+	+
1(3H)-Izobenzofuranon (lakton)	+	+
Anhidrid ftalne kiseline	+	+
Organoazotna jedinjenja		
Hinolin	+	+
Izohinolin	+	+
3-(1-metil-2-pirolidinil)-(S)-piridin	+	+
Heterociklično organsko jedinjenje sa kiseonikom		
Dibenzofuran	+	+
Amini		
N-butil-butanamin	+	+
Anilin	+	+
Difenilamin	+	+
Terpeni		
Kamfor	+	+

9.8. PRILOG VIII – GC/MS kvalitativan profil organskih supstanci u EKF tretiranom otpadnom sredstvu za vlaženje

Tabela 73. GC/MS kvalitativan profil organskih supstanci u EKF tretiranom OSV sa verovatnoćom prisustva > 75%

Lokacija	NIST	AMDIS
Ugljovodonici		
Eikosan	+	+
Heneikosan	+	+
Tetrakosan	+	+
Heksakosan	+	+
Heptakosan	+	+
Oktakosan	+	+
Triakontan	+	+
Tridecen	+	+
Heksadecen	+	+
Policiklični aromatični ugljovodonici (PAH)		
1-Naftalenol	+	+
2-Naftalenol	+	+
Antracen	+	+
Alkoholi i etri		
Fenilmetanol	+	+
1-heksanol	+	+
2-etil-1-heksanol	+	+
1-undekanol	+	+
1-dodekanol	+	+
1-tetradekanol	+	+
bis(hlorometil) etar	+	+
2-butoksi-etanol	+	+
2-(heksiloksi)-etanol	+	+
2-fenoksi-etanol	+	+
2-(2-etoksietoksi)-etanol	+	+
2-(2-butoksietoksi)-etanol	+	+
2-[2-(2-butoksietoksi) etoksi]- etanol	+	+
Ketoni i fenoli		
1-(2,4,6-trimetilfenil)-etanon	+	+
1-fenil-1-propanon	+	+
Fenol	+	+
2-metoksi-fenol	+	+
m-terc-butyl-fenol	+	+
2,4-di-terc-butyl-fenol	+	+
o-fenil-fenol	+	+
Supstituisani benzeni i derivati benzena		
1,2,3,5-tetrametil-benzene	+	+
1,3-dimetil-5-(1-metiletil)-benzen	+	+
Benzoeva kiselina	+	+
p-aminotoluen	+	+
Vanillin	+	+
Metil estar benzoeve kiseline	+	+
4-metil metil estar benzoeve kiseline	+	+

Lokacija	NIST	AMDIS
Organske kiseline, estri i soli organskih kiselina		
Dodekanska kiselina	+	+
Tertridekanska kiselina	+	+
Heksadekanska kiselina	+	+
Oktadekanska kiselina	+	+
Fumarna kiselina dikarbonska	+	+
Tereftalna kiselina	+	+
Metil estar oktanske kiseline	+	+
Metil estar dekanske kiselina	+	+
Metil estar tetradekanske kiseline	+	+
Metil estar heksadekanske kiseline	+	+
Metil estar 9-(Z)-oktadekanske kiseline	+	+
Metil estar oktadekanske kiseline	+	+
1-metil-1-nitrozourea	+	+
N-(4-etoksifenil)-acetamid	+	+
N-butylbenzensulfonamid	+	+
Organoazotna jedinjenja		
Diazometan	+	+
2-Etilpiridin	+	+
Hidrazid maleinske kiseline	+	+
Organska jedinjenja sa azotom i kiseonikom		
5-hloro-2-metil-2H-izotiazol-3-on	+	+
1,3-benzotiazol	+	+
Amini		
Fenilamin	+	+

10. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM

Savka Adamović je rođena 31.03.1976. godine u Novom Sadu, od oca Zdravka i majke Milke Majkić. 2004. godine stekla je zvanje diplomirani hemičar sa prosekom 9,28 na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Diplomski rad pod naslovom: „FT IC spektroskopsko određivanje vodonične veze N-metilformamida sa etrima“, je odbranila sa ocenom 10,00. 2010. godine stekla je zvanje magistar hemijskih nauka sa prosekom 10,00 na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, odbranivši magistarsku tezu pod naslovom: „FTIR spektroskopsko ispitivanje N-H...O vodonične veze N-cikloalkilbenzamida sa etrima“. Autor je i koautor 7 radova u SCI časopisima, 14 radova u naučnim časopisima i preko 60 radova na međunarodnim i domaćim skupovima.

Od 01.12.2009. godine zaposlena na Fakultetu tehnoloških nauka u Novom Sadu kao saradnik u nastavi, a od 01.02.2011. godine kao asistent sa magistraturom za užu naučnu oblast Grafičko inženjerstvo i dizajn.

Spisak rezultata M21 - Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (3)

1. **Adamović S.**, Prica M., Dalmacija B., Rapajić S., Novaković D., Pavlović Ž., Maletić S.: Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, Vol. 9, No 1, pp. 152-162, ISSN 1878-5352.
2. Prica M., **Adamović S.**, Dalmacija B., Rajić Lj., Tričković J., Rapajić S., Bečelić-Tomin M.: The Electrocoagulation/Flotation Study: The Removal of Heavy Metals from the Waste Fountain Solution, *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, Vol. 94, pp. 262-273, ISSN 0957-5820.
3. Kiurski J., Ranogajec J., Vučetić (Petrović) S., Zorić D., **Adamović S.**, Oros I., Krstić J.: Fired clay with polymer addition as printing developer purifier, *Applied Clay Science*, 2012, Vol. 65, No 65/66, pp. 48-52, ISSN 0169-1317.

Spisak rezultata M23 - Rad u međunarodnom časopisu (4)

1. Kiurski J., Oros I., Ralević N., Kovačević I., **Adamović S.**, Krstić J., Čomić L.: Cluster and principal component analysis in the assessment of fountain solution quality, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2013, Vol. 8, No 1, pp. 19-23, ISSN 1842-4090
2. Kiurski J., **Adamović S.**, Oros I., Krstić J., Vojinović-Miloradov M.: The removal Efficiency of Heavy Metals from Spent Printing Developer, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2012, Vol. 7, No 1, pp. 5-16, ISSN 1842-4090.
3. Kiurski J., **Adamović S.**, Oros I., Krstić J., Kovačević I.: Adsorption feasibility in the Cr(total) Ions Removal from Waste Printing Developer, *Global Nest Journal*, 2012, Vol. 14, No 1, pp. 18-23, ISSN 1790-7632.

4. Nikolić A., Gobor L., Despotović V., **Majkić S.**: Excess molar volumes of N-methylformamide + tetrahydrofuran, + 2-butanone, + ethylacetate at the temperatures between 303.15 K and 318.15 K, *Journal of Molecular Liquids*, 2006, No 126, pp. 95-98.

Spisak rezultata M33 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (38)

1. Nikolić A., Gobor L., Petrović S., **Adamović S.**: N-H...O hydrogen bonding: FT IR study of N-butylacetamide-ether systems, 7. International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Beograd, 21-23 Septembar, 2004, pp. 158-160.

2. Kiurski J., Oros I., Krstić J., **Adamović S.**, Vojinović-Miloradov M., Mihailović A., Grujić S.: The spectrochemical analysis of waste printing inks, 18. International Scientific and Professional Meeting: ECOLOGICAL TRUTH- EcoIst 10, Apatin: University of Belgrade - Technical Faculty Bor, 1-4 Jun, 2010, pp. 126-132, ISBN 978-86-80987-79-1.

3. Prica M., Kiurski J., Dalmacija B., Pešić V., **Adamović S.**: Organic and inorganic load of waste waters of some printing facilities in the territory of the city of Novi Sad, 16. International Symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics, Zlatibor: University of Belgrade - Faculty of Technology and Metallurgy, 15-18 Jun, 2010, pp. 109-112, ISBN 978-86-7401-267-3.

4. Prica M., Kiurski J., **Adamović S.**: The incorporation potential of lead and zinc from contaminated sediment in a clay-based material, 10. International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Beograd: Society of Physical Chemists of Serbia, 22 Septembar, 2010, pp. 576-578, ISBN 978-86-82475-18-7.

5. Kiurski J., Obadović D., Cvetinov M., **Adamović S.**, Oros I., Krstić J.: Absorption spectra as the indicator of fountain solution aging, 10. International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Beograd: Society of Physical Chemists of Serbia, 22 Septembar, 2010, pp. 591-593, ISBN 978-86-82475-18-7.

6. Kiurski J., Krstić J., Oros I., **Adamović S.**, Vojinović-Miloradov M.: Waste printing inks as a pollutant of graphic environment, 5. International Symposium on Graphic Engineering and Design, GRID, Novi Sad: Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, 11-12 Novembar, 2010, pp. 207-210, ISBN 978-86-7892-294-7.

7. Prica M., Kiurski J., **Adamović S.**: Lack of waste treatments in printing industry in Serbia, 18. International Scientific and Professional Meeting: ECOLOGICAL TRUTH- EcoIst 10, Apatin: University of Belgrade, Technical Faculty Bor, 1-4 Jun, 2010, pp. 126-132, ISBN 978-86-80987-79-1.

8. Kiurski J., **Adamović S.**, Krstić J., Oros I., Kovačević I., Mihailović A., Grujić S.: Removal of Cu(II) ion from waste printing developer, 19. XIX International Scientific and Professional Meeting "ECOLOGICAL TRUTH" ECO-IST 11, Bor: University of Belgrade, technical Faculty Bor, 1-4 Jun, 2011, pp. 103-109, ISBN 978-86-80987-84-2.

9. Kiurski J., Krstić J., Oros I., **Adamović S.**, Turk Sekulić M., Mihailović A., Đogo M.: Emission reduction and economic effects of using eco-friendly chemicals in printing, 11. The international conference Engineering of Environment Protection, Bratislava: Slovak

University of Technology in Bratislava, faculty of Mechanical Engineering, 14-16 Jun, 2011, pp. 143-148, ISBN 978-80.227-3519-3.

10. Kiurski J., **Adamović S.**, Oros I., Krstić J., Adamović D.: Formaldehyde in screen printing indoor, 17. Int. Symp. on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 19 Septembar, 2011, pp. 189-192, ISBN 978-963-315-066-5.

11. Kiurski J., Đogo M., Turk Sekulić M., **Adamović S.**, Oros I., Krstić J., Vojinović-Miloradov M.: Wastewater characterisation of screen printing, 17. Int. Symp. on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 19 Septembar, 2011, pp. 172-175, ISBN 978-963-315-066-5.

12. Kiurski J., Oros I., **Adamović S.**, Čomić L.: The composition of sheet-fed offset printing inks, 12. Eco-Ist'12, Zaječar: University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, 30-2 Maj, 2012, pp. 200-205, ISBN 978-86-80987-98-9.

13. Adamović D., Kiurski J., **Adamović S.**, Oros I., Krstić J., Kovačević I.: Waste management Assessment in Screen Printing, 18. International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, faculty of Mechanical Engineering, 26-28 Jun, 2012, pp. 7-12, ISBN 978-80-227-3723-4.

14. Adamović D., Dorić J., Vojinović-Miloradov M., Turk Sekulić M., Radonić (Jakšić) J., Krajinović S., **Adamović S.**: BTEX in the exhaust emissions of motor vehicles, 1. Global Conference on Global Warming, Istanbul: Istanbul Technical University (ITU) / International Association for Hydrogen Energy, 8-12 Jul, 2012, pp. 1165-1171, ISBN ISBN 978-605-89885-1.

15. **Adamović S.**, Rajić Lj., Prica M., Milošević R., Puškarević I., Zorić V.: Electrocoagulation/Electroflotation Treatment of Offset Printing Developers, 6. International Symposium on Graphic Engineering and Design, GRID, Novi Sad: Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Desing, Novi Sad, 15-16 Novembar, 2012, pp. 293-297, ISBN 978-86-7892-457-6.

16. Prica M., Dalmacija B., Pešić V., Milošević R., Banjanin B., Zorić V., **Adamović S.**: Possibility of using cardboard mill sludge in immobilization of copper from contaminated sediment, 6. International Symposium on Graphic Engineering and Design, GRID, Novi Sad: Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Desing, Novi Sad, 15-16 Novembar, 2012, pp. 317-320, ISBN 978- 86-7892-457-6.

17. Prica M., Bečelić-Tomin M., Dalmacija B., **Adamović S.**, Pešić V., Kerkez Đ., Kašiković N.: Integrated Pollution Prevention Control in Small and Medium Printing Houses in Vojvodina (Serbia), 7. International Science Conference Reporting for Sustainability, Bečići: The Regional Environmental Center for Central and Eastern Europe, Country Office Serbia, 7-10 Maj, 2013, pp. 359-363, ISBN 978-86-7550-070-4.

18. Prica M., Kovač P., Dalmacija M., Dalmacija B., **Adamović S.**, Tomašević D.: Lead Leaching Mechanism from Mixtures Stabilized with Cardboard Mill Sludge, 19. International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, Časta-Papiernička: Faculty of

Mechanical Engineering STU in Bratislava, 11-13 Jun, 2013, pp. 291-296, ISBN 978-80-227-3955-9.

19. Prica M., Kovač P., Dalmacija M., Dalmacija B., **Adamović S.**, Krčmar D.: Stabilization Degree Evaluation of Stabilized Products with Cardboard Mill Sludge, 19. International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, Časta-Papiernička: Faculty of Mechanical Engineering STU in Bratislava, 11-13 Jun, 2013, pp. 297-303, ISBN 978-80-227-3955-9.

20. Adamović D., Radonić (Jakšić) J., Vojinović-Miloradov M., **Adamović S.**, Prica M., Đogo M., Turk Sekulić M.: Waste Water Management in the Meat Industry, 19. International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, Časta Papiernička: Slovak University of Technology Bratislava, 11-13 Jun, 2013, pp. 1-6, ISBN 978-80-227-3955-9.

21. **Adamović S.**, Prica M., Dalmacija B., Rajić Lj., Adamović D.: Removal of Copper Ions Present in Waste Offset Printing Developer by Electrocoagulation–Electroflotation Process, 11. Seminar in Graphic Arts, Pardubice: University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology Department of Graphic Arts and Photophysics, 17-18 Jun, 2013, pp. 97-101.

22. **Adamović S.**, Prica M., Adamović D., Rajić Lj., Dalmacija B.: The Influence of Aluminum and Iron Electrodes on Deposition of Organic Substances from the Waste Developer By Electrocoagulation, 19. International Symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics, Zlatibor: Tehnološkometalurški fakultet Univerziteta u Beogradu Centar celulozno-papirne, ambalažne i grafičke industrije Srbije, 25-28 Jun, 2013, pp. 95-99, ISBN 978-86-7401-304-5.

23. Prica M., **Adamović S.**, Dalmacija B., Rajić Lj., Adamović D.: Analysis of Kinetics Decontamination of the Waste Offset Developer by Using Electrocoagulation, 19. International Symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics, Zlatibor: Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu Centar celulozno-papirne, ambalažne i grafičke industrije Srbije, 25-28 Jun, 2013, pp. 101-105, ISBN 978-86-7401-304-5.

24. **Adamović S.**, Prica M., Rajić Lj., Dalmacija B., Tričković J., Adamović D., Novaković D.: Electrocoagulation/Electro-Flotacion Removal of Turbidity from Industrial Waste Printing Developer, 19. International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 23 Septembar, 2013, pp. 76-79, ISBN 978-963-315-141-9.

25. Prica M., Dalmacija M., Dalmacija B., Krčmar D., Tomašević D., Novaković D., **Adamović S.**: Cardboard Mill Sludge Stabilization Potential, 19. International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 23 Septembar, 2013, pp. 84-87, ISBN 978-963-315-141-9.

26. Prica M., Novaković D., **Adamović S.**, Dedijer S., Pavlović Ž., Karlović I., Kašiković N.: Environmental problems in printing industry in Serbia, 4. 4thInternational Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies, Budimpešta: Sandor Rejto Faculty of Light Industry and Environmental Engineering, Obuda University, 20-22 Novembar, 2013, pp. 409-415, ISBN 978-615-5018-93-0.

27. Adamović D., Mihajlović I., Pap S., Vojinović-Miloradov M., Radonić (Jakšić) J., Turk Sekulić M., **Adamović S.**: Application of adsorption process in the treatment of meat industry waste water, 19. International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 23. Szeptember, 2013, pp. 241-244, ISBN 978-963-315-141-9.
28. **Adamović S.**, Prica M., Dalmacija B., Rajić Lj., Tričković J., Adamović D., Maletić S.: The Electrocoagulation/Flotation Removal of Copper from the Waste Fountain Solution by using Electrodes of Iron and Aluminum, 20. 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 22. Szeptember, 2014, pp. 106-109, ISBN 978-963-12-1161-0.
29. Prica M., **Adamović S.**, Radonić (Jakšić) J., Turk Sekulić M., Novaković D., Adamović D., Maletić S.: The Printed Graphic Products Waste – A Potential Source of Metals at Landfills, 20. 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 22. Szeptember, 2014, pp. 110-113, ISBN 978-963-12-1161-0.
30. Adamović D., Vojinović-Miloradov M., Dorić J., **Adamović S.**, Mihajlović I.: Benzene Emission During NEDC, 20. 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, 22. Szeptember, 2014, pp. 102-105, ISBN 978-963-12-1161-0.
31. **Adamović S.**, Prica M., Radonić (Jakšić) J., Turk Sekulić M., Adamović D., Maletić S.: The Leaching of Zinc from Printed Graphic Product Waste, 7. INTERNATIONAL Symposium on Graphic Engineering and Design GRID, Novi Sad: Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, 13-14. Novembar, 2014, pp. 375-378, ISBN 978-86-7892-645-7.
32. **Adamović S.**, Kovač P., Prica M., Novaković D., Dalmacija B., Rajić Lj., Krčmar D.: The kinetics of organic substances removal from the waste offset printing developer by the electrocoagulation/flotation with a combination of electrodes, 20. Conference Engineering of Environment Protection - TOP2014, Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 10-12. Jun, 2014, pp. 1-6, ISBN 978-80-227-4174-3.
33. Prica M., Kovač P., **Adamović S.**, Radonić (Jakšić) J., Turk Sekulić M., Maletić S., Adamović D.: Assessing the effects of nickel from printed graphic products waste on the soil after their disposal, 20. Conference Engineering of Environment Protection - TOP2014, Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 10-12. Jun, 2014, pp. 411-416, ISBN 978-80-227-4174-3.
34. Adamović D., Vojinović-Miloradov M., Dorić J., Miloradov M., **Adamović S.**: Optimal Working Regime of IC Engine from the Point of Emission Characteristics, 12. International Scientific Conference "Flexible Technologies" - MMA, Andrevlje: Faculty of Technical Sciences, Department of Production Engineering, 25-26. Szeptember, 2015, pp. 207-210, ISBN 978-86-7892-722-5.
35. **Adamović S.**, Prica M., Dalmacija B., Tričković J., Kragulj Isakovski M., Maletić S., Adamović D.: The Combined Electrocoagulation/Flotation and Adsorption Processes for

Organic Substances Regeneration of Waste Printing Developer, 21. Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, Szeged, 28 Septembar, 2015, pp. 83-86, ISBN 978-963-306-411-5.

36. Prica M., **Adamović S.**, Radonić (Jakšić) J., Turk Sekulić M., Velimirović M., Tričković J.: Potential Impact of Engineered Nanomaterials Release into Environment, 21. Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, Szeged, 28 Septembar, 2015, pp. 269-272, ISBN 978-963-306-411-5.

37. Adamović D., Vojinović-Miloradov M., Radonić (Jakšić) J., Turk Sekulić M., **Adamović S.**: Pollution from Meat Processing Factories, 21. Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged: SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, Szeged, 28 Septembar, 2015, pp. 79-82, ISBN 978-963-306-411-5.

38. Adamović D., Vojinović-Miloradov M., Dorić J., **Adamović S.**: Urban Driving and Emission of Carcinogenic Substances, 5. Towards a humane city, Novi Sad: Faculty of Technical Sciences, 5-6 Novembar, 2015, pp. 433-437, ISBN 978-86-7892-739-3

Spisak rezultata M34 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (13)

1. Kiurski, J., Prica, M., **Adamović, S.**, Radin Oros, I., Krstić, J., The possibility of metal removal from used printing developer by natural zeolite and activated carbon, 20th Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Book of Abstracts, Seville, Spain, 23-27 Maj, 2010., pp. 248.

2. Kiurski, J., Adamović, D., Krstić, J., Oros, I., **Adamović, S.**, Mihajlović, A., Grujić, S., The influence of formaldehyde on printing indoor, 12th Danube-Kris-Mures-Tisa Euroregion Conference on Food, Environment and Health, Book of Abstracts (CD-ROM), Novi Sad, Serbia, 14-15 Septembar, 2010., pp. 69, ISBN: 978-86-80995-84-7.

3. Kiurski, J., **Adamovic, S.**, Oros, I., Krstic, J., Grujic, S., Mihailovic, A., Removal efficiency of Zn(II) ions from waste printing developer, 7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD), Book of Abstrakt, Mytilene, Lesvos, Grece, 29 Avgust - 3 Septembar, 2010., pp. 249.

4. Adamović, D., Kiurski, J., Djogo, M., **Adamović, S.**, Vojinović-Miloradov, M., VOC emissions in offset printing plants, 11th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 11), Book of Abstracts, Portorož, Slovenia, 8-11 Decembar, 2010, pp. 41, ISBN: 978-961-6311-66-3.

5. Kiurski, J., Adamović, D., Oros, I., Krstić, J., **Adamović, S.**, Ozone and Volatile Organic Compounds as Prominent Pollutants of Printing Indoor, 21th Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC 11), Book of Abstracts, Milan, Italy, 15-19 Maj, 2011., pp. 257.

6. Kiurski, J., Ranogajec, J., Pašaljić, S., Petrović, S., Zorić, D., Oros, I., **Adamović, S.**, Clay Derivative Materials with Polymer Addition as Adsorbent for Zn(Ii) Ion Removal from

Printing Developer, EUROCLAY 2011 Clay science at the crossroad of civilizations, Book of Abstracts, Antalya, Greece, 26 Maj - 1 Jun, 2011, pp. 266-267.

7. Adamović, D., Kiurski, J., **Adamović, S.**, Turk Sekulić, M., Exposure to organic solvents in printing plants, Third Regional Conference INDUSTRIAL ENERGY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION IN SOUTHERN EUROPE, Kopaonik, Serbia, 21-25 Jun, 2011, pp. 38-39, ISBN: 978-86-7877-022-7.

8. Kiurski, J.S., Ranogajec, J.G., Zoric, D.B., **Adamović, S.Z.**, Oros, I.B., Krstić, J.D., A modified clay material as cost-effective sorbent for waste printing developer decontamination, 22th Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC 12), Book of Abstracts, Berlin, Germany, 20-25 Maj, 2012., pp. 295.

9. Adamović, D., Radonić, J., **Adamović, S.**, Vojinović-Miloradov, M., Pap, S., Turk Sekulić, M., Prica, M., Formaldehyde in ambient air of anatomy laboratory, 14th Euehems international conference on chemistry and the environment (ICCE), Book of Abstracts, Barcelona, Spain, 25-28 Jun, 2013, pp. 80.

10. Adamovic, D., Vojinovic-Miloradov, M., Doric, J., Radonic, J., **Adamovic, S.**, raspopovic, N., Benzene in motor vehicle exhaust, 14th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 14), Book of Abstracts, Budva, Montenegro, 4-7 Decembra, 2013., pp. 81-82, ISBN: 978-9940-9059-1-0.

11. **Adamović, S.**, Kovač, P., Prica, M., Dalmacija, B., Pavlović, Ž., Stančić, M., The success of electrocoagulation/flotation treatment in removing turbidity from waste fountain solution, 21th International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, 2015), Book of Abstracts, Bratislava, Slovakia, 23-25 Jun, 2015., pp. 18, ISBN 978-80-227-4376-1.

12. Prica, M., Kovač, P., Tričković, J., **Adamović, S.**, Velimirović, M., Engineered nanomaterials in waste streams, 21th International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, 2015), Book of Abstracts, Bratislava, Slovakia, 23-25 Jun, 2015., pp. 64, ISBN 978-80-227-4376-1.

13. Adamović, D., Vojinović-Miloradov, M., Miloradov, M., Dorić, J., **Adamović, S.**, Radonić, J., Turk-Sekulic, M., Residual toluene concentrations in exhaust gas waste stream, 21th International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, 2015), Book of Abstracts, Bratislava, Slovakia, 23-25 Jun, 2015., pp. 17, ISBN 978-80-227-4376-1.

Spisak rezultata M51 - Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (8)

1. Kiurski, J., Adamović, D., Oros, I., Krstić, J., **Adamović, S.**, Vojinović Miloradov, M., Kovačević, I., Correlation between Ozone and Total VOCs in Printing Environment, Journal of Chemistry and Chemical Engineering 5(5) (2011) 423-428, ISSN 1934-7375.

2. Kiurski, J., **Adamović, S.**, Oros, I., Krstić, J., Đogo, M., Detection and Quantification of Ozone in Screen Printing Facilities, International Journal of Civil and Environmental Engineering 3(3) (2011) 137-142, ISSN: 2077-1223.

3. Grujić, S., Mihailović, A., Kiurski, J., **Adamović, S.**, Adamović, D., Noise level investigation in printing industry in Novi Sad, Serbia, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 76 (2011) 256-258, ISSN: 1307-6884.
4. Kiurski, J., **Adamovic, S.**, Krstic, J., Oros, I., Vojinovic-Miloradov, M., Adsorption efficiency of low-cost materials in the removal of Zn(II) ions from printing developer, *Acta Technica Corviniensis* 4 (2011) 61-66, ISSN 2067-3809.
5. Kiurski, J., Maric, B., Djakovic, V., **Adamović, S.**, Oros, I., Krstić, J., The Impact Factors of the Environmental Pollution and Workers Health in Printing Industry, *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology* 61 (2012) 897-900, ISSN: 1307-6884.
6. Kiurski, J., Nedović, Lj., **Adamović, S.**, Oros, I., Krstić, J., Čomić, L., Formaldehyde as Screen Printing Indoor Pollutant, *International Journal of Structural and Civil Engineering* 1(2) (2012) 18-25, ISSN: 2277-7032.
7. Kiurski, J., Nedović, Lj., **Adamović, S.**, Oros, I., Krstić, J., Kovačević, I., Čomić, L., Nonlinear Correlation Model of Ozone in Screen Printing Facilities, *American Journal of Environmental Engineering* 2(2) (2012) 35-38, ISSN: 2166-465X.
8. Kiurski, J., Oros, I., Ralevic, N., Kovacevic, I., **Adamovic, S.**, Krstic, J., Nedovic, Lj., Multivariate Statistical Interpretation of Fountain Solutions as Indicator of Environmental Pollution, *Journal of Environmental Indicators* 7 (2012) 11-19, ISSN: -.

Spisak rezultata M52 - Rad u časopisu nacionalnog značaja (1)

1. Milošević, R., Kašiković, N., Novaković, D., Stančić, M., **Adamović, S.**, Investigation of the Printing Pressure Level Application Influence on Sheet-Fed Offset Print Quality, *Machine Design* 5(4) (2013) 1821-1259, ISSN: 1821-1259.

Spisak rezultata M53 - Rad u naučnom časopisu (5)

1. Lasica, M., **Adamović, S.**, Prica, M., Migracija metala iz štampanog plakata, *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 2013, Vol. 28, No 18, pp. 3468-3471, ISBN:0350-428X.
2. Dramlić N., Prica, M., **Adamović, S.**, Dedijer, S., FTIR studija uticaj rastvarača na flekso štamparske forme, *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 2013, Vol. 28, No 18, pp. 3492-3495, ISBN:0350-428X.
3. Marković, N., **Adamović, S.**, Prica, M., Praćenje migracije metala iz polimernih flekso štampanih ambalažnih materijala, *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 2014, Vol. 29, No 3, pp. 574-577, ISBN: 0350-428X.
4. **Adamović, S.**, Prica, M., Radonić, J., Turk Sekulić, M., Pap, S., Safety evaluation of the leaching of metals from the printed graphic product wastes, *Journal of Graphic Engineering and Design*, 2014, Vol. 5, No 2, pp. 9-15, ISBN: 2217-379X.
5. Milovanović, I., **Adamović, S.**, Prica, M., Uticaj rastvora različitih pH vrednosti na otisak grafičke boje za digitalnu štampu, *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 2015, Vol. 30, No 8, pp. 1363-1366, ISBN:0350-428X.

Spisak rezultata M63 - Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (7)

1. Adamović, D., Turk Sekulić, M., Radonić, J., **Adamović, S.**, Ekspozicija benzenu u radnom okruženju Rafinerije Novi Sad, Skup Zaštita na radu u 21. veku teorija i praksa, Tara, Srbija, 4-8. oktobar, 2011, pp. 257-260, ISBN 978-86-87495-24-1.
2. Kiurski, J., **Adamović, S.**, Oros, I., Adamović, D., Krstić, J., Total VOCs emissions from screen printing, 50. Jubilarno savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Srbija, 14-15. jun, 2012, pp. 116-119, ISBN 978-86-7132-049-8.
3. Prica, M., **Adamović, S.**, Novaković, D., Pavlović, Ž., Kašiković, N., Dedijer, S., Adamović, D., Mogućnost smanjenja otpada u grafičkoj industriji, 10. Konferencija Otpadne vode, komunalni čvrst otpad i opasan otpad, Zlatibor, Srbija, 1-3 april, 2014., pp. 117-121, ISBN: 978-86-82931-61-4.
4. Prica, M., **Adamović, S.**, Turk-Sekulić, M., Radonić, J., Adamović, D., Novaković, D., Karlović, I., Praćenje migracije metala iz otpadnog štampanog grafičkog materijala, 10. Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrst otpad i opasan otpad, Zlatibor, Srbija, 1-3 april, 2014., pp. 122-126, ISBN: 978-86-82931-61-4.
5. Prica, M., **Adamović, S.**, Radonić, J., Turk Sekulić, M., Pavlović, Ž., Adamović, D., Kašiković, N., Procena uticaja cinka iz otpadnih polimernih flekso štampanih grafičkih materijala na životnu sredinu nakon njihove dispozicije, 8th Proceedings of the Metrology and Quality in Production Engineering and Environmental Protection (ETIKUM 2014), Novi sad, Srbija, 19-20 jun, 2014., pp.175-178, ISBN: 978-86-7892-616-7.
6. Prica, M., Tričković, J., Velimirović, M., Bečelić-Tomin, M., Kerkez, Đ., **Adamović, S.**, Inženjerski nanomaterijali u životnoj sredini, 45. Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni, čvrst otpad i opasan otpad, Budva, Montenegro, 21-23 april, 2015., pp. 224-228.
7. **Adamović, S.**, Prica, M., Elektrokoagulaciono uklanjanje bakra iz otpadnog materijala grafičke industrije, 9th Proceedings of the Metrology and Quality in Production Engineering and Environmental Protection (ETIKUM 2015), Novi sad, Srbija, 19-20 jun, 2015., pp.117-120, ISBN: 978-86-7892-712-6.

Spisak rezultata M64 - Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (5)

1. **Adamović, S.**, Prica, M., Adamović, D., Radonić, J., Mogućnosti primene i efikasnost elektrokoagulacije u tretmanu otpadnog ofset razvijaača, 6. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine EnviroChem 2013, sa međunarodnim učešćem "Hemija zaštita životne sredine", Vršac, Srbija, 21-24. maj, 2013., pp. 198-199, ISBN: 978-86-7132-052-8.
2. Adamović, D., Dorić, J., **Adamović, S.**, Radonić, J., Prica, M., Aromatična jedinjenja u izduvnim gasovima motornih vozila, 6. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine EnviroChem 2013, sa međunarodnim učešćem "Hemija zaštita životne sredine", Vršac, Srbija, 21-24. maj, 2013., pp. 158-159, ISBN: 978-86-7132-052-8.
3. Prica, M., **Adamović, S.**, Turk-Sekulić, M., Radonić, J., Novaković, D., Procena uticaja otpadnih štampanih grafičkih materijala na životnu sredinu u AP Vojvodini, 7. InterRegioSci, Vlada AP Vojvodine, Novi Sad, Srbija, 8. maj, 2014., pp.135-135, ISBN: -.

4. **Adamović, S.**, Prica, M., Adamović, D., Radonić, J., Turk Sekulić, M., Migracija olova iz omota bombona, 7. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine sa međunarodnim učešćem - EnviroChem 2015, Palić, Srbija, 9-12. jun, 2015., pp. 250-251, ISBN: 978-86-7132-058-0.

5. Adamović, D., Vojinović-Miloradov, M., Dorić, J., **Adamović, S.**, Turk Sekulić, M., Radonić, J., Emisija toluena u uslovima gradske vožnje, 7. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine sa međunarodnim učešćem - EnviroChem 2015, Palić, Srbija, 9-12. jun, 2015., pp. 69-70, ISBN: 978-86-7132-058-0.

Spisak rezultata M72 - Odbranjen magistarski rad (1)

1. **Majkić S.**: FTIR spektroskopsko ispitivanje N–H···O vodonične veze N-cikloalkilbenzamida sa etrima, Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, 2010, str. 1-79.

Didaktička sredstva (1)

1. Kiurski, J., **Adamović, S.**, Grafičko okruženje – praktikum, FTN izdavaštvo, Edicija tehničke nauke – Udžbenici, br. 283, 2010., ISBN: 978-86-7892-301-4.