

Utjecaj vrste sirove vode na učinkovitost smanjenja THMPF metodom koagulacije i flokulacije

Lendić, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:192795>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Barbara Lendić

**UTJECAJ VRSTE SIROVE VODE NA UČINKOVITOST SMANJENJA
THMPF METODOM KOAGULACIJE I FLOKULACIJE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za ekologiju i toksikologiju
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda
Tema rada je prihvaćena na VII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2022./2023. održanoj 2. svibnja 2023.
Mentor: prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić
Pomoć pri izradi:

Utjecaj vrste i kvalitete sirove vode na učinkovitost smanjenja THMPF metodom koagulacije i flokulacije

Barbara Lendić, 0113146716

Sažetak: Prirodne organske tvari, željezo, karbonati i drugi spojevi prisutni su u podzemnim i površinskim vodama te u velikim količinama narušavaju kvalitetu vode za piće. U svrhu pročišćenja vode i postizanja parametara kvalitete prihvatljivih za konzumaciju, voda se obrađuje različitim procesima. Jedan od učestalih procesa jest koagulacija s flokulacijom. Procesom koagulacije mogu se ukloniti neželjene tvari, ali i smanjiti potencijal nastanka trihalometana, odnosno dezinfekcijskih nusprodukata. Ova fizikalno-kemijska metoda temelji se na destabilizaciji i aglomeriranju čestica u vodi pomoću koagulanata te filtraciji obrađene vode u svrhu izdvajanja navedenih čestica. Na učinkovitost koagulacije utječu parametri poput pH i tvrdoće, ali i pravilan odabir koagulanta. U ovome su diplomskom radu korištena tri koagulanta: FeCl_3 , FeNO_3 te FeSO_4 . Usporedba njihove učinkovitosti promatrana je mjerenjem sljedećih parametara: pH, vodljivost, ukupna tvrdoća, utrošak KMnO_4 , koncentracija ukupnog željeza, UV apsorbancija (203 i 254 nm) te potencijal nastanka trihalometana. Navedeni parametri mjereni su na šest različitih uzoraka vode korištenjem navedena tri koagulanta.

Ključne riječi: koagulacija i flokulacija, podzemne vode, površinske vode, organske tvari

Rad sadrži: 50 stranica
33 slike
8 tablica
20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

| | |
|---|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Dajana Gašo Sokač</i> | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | član-mentor |
| 3. prof. dr. sc. <i>Maja Molnar</i> | član |
| 4. doc. dr. sc. <i>Valentina Bušić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 15. rujna 2023.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Ecology and Toxicology
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water Technology and Wastewater Treatment

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VII held on May 2nd, 2023.

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, prof.

Technical assistance:

The effect of the raw water type and quality on the THMPF reduction efficiency by coagulation and flocculation method

Barbara Lendić, 0113146716

Summary: Natural organic substances, iron, carbonates and other compounds are present in groundwater and surface water and, in large quantities, impair the quality of drinking water. For the purpose of purifying water and achieving quality parameters acceptable for consumption, water is treated by various processes. One of the common processes is coagulation with flocculation. The coagulation process can remove unwanted substances, but also reduce trihalomethane formation potential, i.e. disinfectant by-products. This physico-chemical method is based on destabilization and agglomeration of particles in water using coagulants and filtration of treated water for the purpose of extracting these particles. The effectiveness of coagulation is influenced by parameters such as pH and hardness, but also by the correct selection of coagulants. Three coagulants were used in making of this thesis: FeCl₃, FeNO₃ and FeSO₄. The comparison of their efficiency was observed by measuring the following parameters: pH, conductivity, hardness, consumption of KMnO₄, total iron concentration, UV absorbance (203 and 254 nm) and the trihalomethane formation potential. These parameters were measured on six different water samples using the three coagulants listed.

Key words: coagulation and flocculation, groundwater, surface water, organic matter

Thesis contains: 50 pages
33 figures
8 tables
20 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. PhD, prof. <i>Dajana Gašo Sokač</i> | chair person |
| 2. PhD, prof. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | supervisor |
| 3. PhD, prof. <i>Maja Molnar</i> | member |
| 4. assistant prof. <i>Valentina Bušić</i> | stand-in |

Defense date: September 15, 2023.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr.sc. Mirni Habuda-Stanić na podršci, odvojenom vremenu, ljubaznosti i ukazanom povjerenju tijekom izrade ovoga diplomskog rada. Hvala i gđi Ivanki Cindrić na svim savjetima tijekom eksperimentalnog dijela rada. Hvala Vam na ugodnoj suradnji!

Hvala i kolegicama sa sveučilišta u Coimbri, Riti Medeiros i Sofiji Jacinto, na lijepim sjećanjima iz laboratorija i pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela!

Hvala mojoj obitelji, roditeljima Đurđici i Domagoju i sestri Anamariji. Hvala dečku Dominiku i najboljoj prijateljici Tei. Hvala vam na svojoj podršci, motivaciji, razumijevanju. Hvala što ste uvijek bili uz mene, poticali me, olakšali mi i uljepšali ovaj put.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. PODZEMNE I POVRŠINSKE VODE | 4 |
| 2.2. ORGANSKE TVARI U VODI | 5 |
| 2.3. METODA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE..... | 7 |
| 2.4. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI VODE NA KOAGULACIJU..... | 9 |
| 2.5. UTJECAJ TVRDOĆE VODE NA KOAGULACIJU | 10 |
| 2.6. TRIHALOMETANI | 12 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 13 |
| 3.1. ZADATAK..... | 14 |
| 3.2. MATERIJALI I METODE..... | 14 |
| 3.2.1. Otopine i kemikalije | 14 |
| 3.2.2. Aparatura i instrumenti | 15 |
| 3.3. OBRADA UZORAKA VODE KOAGULACIJOM I FLOKULACIJOM | 16 |
| 3.4. MJERENJE PARAMETARA KAKVOĆE VODE..... | 17 |
| 3.4.1. pH vrijednost | 17 |
| 3.4.2. Vodljivost | 18 |
| 3.4.3. Ukupna tvrdoća | 18 |
| 3.4.4. Udio ukupnog otopljenog željeza | 19 |
| 3.4.5. Utrošak kalijeva permanganata..... | 20 |
| 3.4.6. UV apsorbancija | 20 |
| 3.4.7. Potencijal nastanka trihalometana (THMFP) | 21 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 23 |
| 4.1. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA APSORBANCIJU UV_{254} | 24 |
| 4.2. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA POTENCIJAL NASTANKA TRIHALOMETANA (THMFP)..... | 26 |
| 4.3. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA pH VRIJEDNOST | 28 |
| 4.5. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA UTROŠAK $KMnO_4$ | 31 |
| 4.6. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA UKUPNU TVRDOĆU | 34 |
| 4.6. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA KONCENTRACIJU UKUPNOG ŽELJEZA | 37 |
| 4.6.1. Utjecaj zaostale količine željeza na rezultate apsorbancije UV_{254} i THMFP..... | 38 |
| 4.6.2. Usporedba učinkovitosti koagulanata pri uklanjanju željeza..... | 43 |
| 4.7. UDIO NITRATA NAKON OBRADU VODE DOZIRANJEM $FeNO_3$ | 43 |
| 5. ZAKLJUČCI | 45 |
| 6. LITERATURA | 48 |

Popis oznaka, kratica i simbola

NOM – prirodne organske tvari (Natural Organic Matter)

DBP - dezinfekcijski nusprodukti (Disinfection By-products)

THMFP – potencijal nastanka trihalometana (Trihalomethane Formation Potential)

EDTA – etilendiamintetraoctena kiselina

MDK - maksimalno dopuštena koncentracija

1. UVOD

Voda je glavni sastojak svih živih bića. Iako je jednostavna molekula, u prirodi često ima kompleksan i vrlo raznolik sastav ovisan o geografskom području, geološkim procesima, ljudskoj aktivnosti i aktivnosti drugih živih organizama. Navedeni čimbenici uzrok su razlikama u prisutnosti mineralnih komponenata, kao i razlikama u udjelu i prisutnosti različitih organskih tvari u vodi.

Voda za piće može biti površinska ili se može crpiti iz podzemlja. Takva voda, kako bi bila ispravna za ljudsku potrošnju, mora ispunjavati uvjete propisane Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 30/23), dok su metode analiza vode za ljudsku potrošnju, kao i maksimalne dopuštene koncentracije pojedinih tvari u vodi, propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023).

Većina podzemnih i površinskih voda u svom sastavu sadrže pojedine tvari ili vrste mikroorganizama u koncentracijama višim od maksimalno dopuštenih. Stoga su razvijene brojne metode uklanjanja i smanjivanja koncentracija prisutnih nepoželjnih komponenata kako bi se postigla kvaliteta vode koja odgovara zakonskoj regulativi. Jedna od zastupljenijih metoda smanjivanja i uklanjanja nepoželjnih tvari iz vode jest koagulacija s flokulacijom. Koagulacija s flokulacijom proces je uklanjanja nepoželjnih čestica iz vode, najčešće uporabom metalnih soli poput aluminijeva i željezova nitrata, sulfata te klorida. Ova se metoda temelji na neutralizaciji naboja nepoželjnih čestica, kako bi se postiglo njihovo povezivanje u veće nakupine i tako omogućilo njihovo uklanjanje.

Cilj ovoga diplomskog rada bio je ispitati utjecaj vrste koagulantna na učinkovitost obrade vode metodom koagulacije i flokulacije. Ispitan je učinak tri koagulantna: željezova (III) klorida, željezova (II) sulfata te željezova nitrata, na uzorcima tri podzemne vode uzete s različitih lokacija (bunar Bizovac, podzemna voda s crpilišta tvrtke Vodovoda Osijek d.o.o. i podzemna voda s crpilišta tvrtke Baranjski vodovod d.o.o.) te s uzorcima tri površinske vode (voda iz rijeke Drave, voda iz rijeke Dunav, voda iz rijeke Karašice). Istraživanje je usmjereno prema utvrđivanju učinkovitosti dodanog koagulantna za svaku ispitanu vodu, a učinak je određen mjerenjem sljedećih parametara: pH, vodljivost, tvrdoća, utrošak KMnO_4 , uklanjanje željeza, UV apsorbancija (254 nm) te potencijal nastanka trihalometana.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. PODZEMNE I POVRŠINSKE VODE

Podzemna voda je voda koja se nalazi u porama i šupljinama tla, a tamo dopijeva direktno iz padalina ili, indirektno, iz kanala, rijeka ili jezera. Ova voda čini 2/3 rezerve svježe vode na Zemlji i koristi se u kućanstvu, poljoprivredi i industriji. Uglavnom se crpi iz bunara, a visok udio mineralnih tvari poput magnezija, željeza i kalcija karakterističan je za ove vode. U površinske se vode ubrajaju sve vodene površine na Zemlji. Kemijska i fizikalna svojstva podzemnih i površinskih voda određuju njihovu prihvatljivost u uporabi, a određuju se analizama koje podrazumijevaju mjerenje npr. pH vrijednosti, vodljivosti, tvrdoće, boje, okusa, prozirnosti, temperature i utvrđivanje prisutnosti patogenih mikroorganizama, itd. Ipak, patogeni su rijetko prisutni u podzemnim vodama jer podzemne i površinske vode nisu često u izravnom dodiru, što ovisi o položaju i veličini otvora vodonosnog sloja (Ojo i sur., 2012.).

Zagađenje voda može biti rezultat ljudskih ili prirodnih aktivnosti, a u novije vrijeme često i klimatskih promjena, čemu su izravno izložene površinske vode. Ipak, podzemne vode također su podložne zagađenju. Urbanizacija, napredak poljoprivrede i industrije doveli su do povećanja udjela kemijskih, bioloških i radioaktivnih kontaminanata u vodi. Najčešći izvori zagađenja su septičke jame, nepropisno zbrinut otpad, gnojiva na bazi nitrata te životinjski otpad. Stupanj kontaminacije vode ovisi o količini i sastavu otpada te o učinkovitosti njegova zbrinjavanja. Zagađenje predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje, ali i kvalitetu tla i šuma. Toksični metali i drugi kontaminanti koji kroz vodu dopijuju u tlo, putem korijena utječu na rast poljoprivrednih kultura izazivajući bolesti biljaka i smanjenje prinosa. Halogenirani spojevi, pesticidi i ostatci lijekova vrlo su stabilni i teško razgradivi te stoga njihova prisutnost predstavlja opasnost za vodeni ekosustav te zdravlje ljudi (Li i sur., 2021.).

Kako bi se navedeni problemi sveli na minimum, obvezna je obrada vode koja se provodi u cilju uklanjanja toksičnih spojeva i patogena. S obzirom da u cilju zadovoljenja svjetske potrebe za vodom populacija najčešće koristi podzemne vode, zagađenja predstavljaju velik problem, a obrada vode može zahtijevati značajna financijska sredstva. Odabir metode obrade vode ovisi o stupnju zagađenja i prirodi tvari koje iz vode treba ukloniti, a neke od najčešće primjenjivanih metoda su aeracija, koagulacija, flokulacija, filtracija, sedimentacija, dezinfekcija (Ojo i sur., 2012.).

2.2. ORGANSKE TVARI U VODI

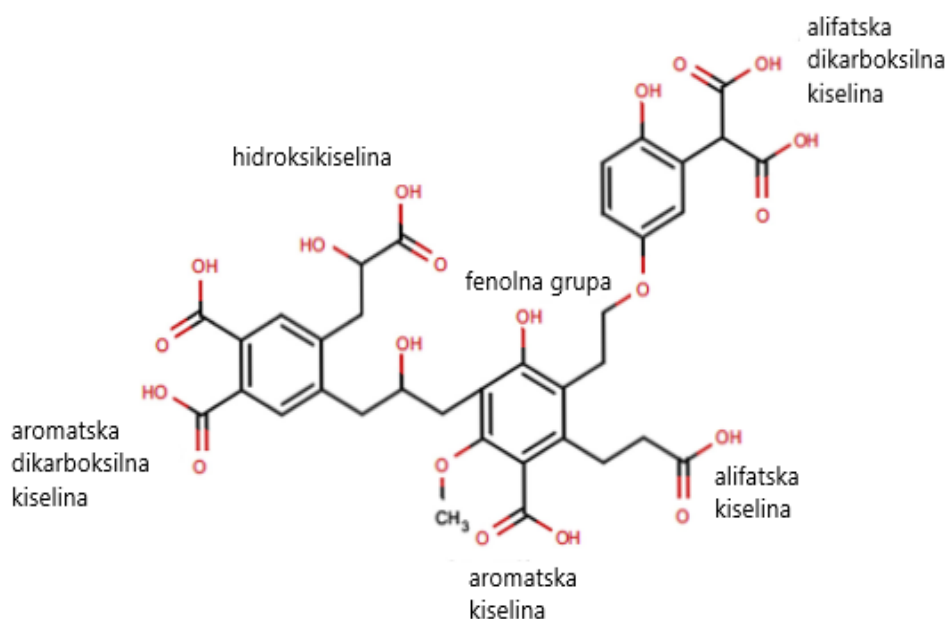
Prirodne organske tvari u vodi se nalaze u različitim koncentracijama, ovisno o biogeokemijskim ciklusima koji se odvijaju u okolini vodnog tijela. Potječu od biljaka, algi i bakterija prisutnih blizu vode i koji se mogu naći u njoj. Uslijed njihove sposobnosti vezivanja teških metala i raznih hidrofobnih i hidrofilnih molekula, prisutnost organskih tvari može utjecati na brojna fizikalna svojstva vode, poput boje, okusa i mirisa. Dodatan negativan aspekt pojave organskih tvari u vodi jest njihovo sudjelovanje u reakcijama nastanka opasnih nusprodukata dezinfekcije vode, koji nastaju primjerice kod kloriranja vode.

Organske tvari u vodi podrazumijevaju kemijske spojeve koji se razlikuju u veličini, strukturi, molekularnoj masi i naboju. Sadrže različite funkcionalne skupine poput hidroksilne, nitrozo, amino, fenolne i drugih, koje su često negativno nabijene pri neutralnoj pH vrijednosti (Silanpää, 2015.).

Kvaliteta vode za ljudsku potrošnju, između ostalog, procjenjuje se mjerenjem udjela otopljenog organskog ugljika koji je ujedno i pokazatelj količine otopljenih organskih tvari. Istraživanjima je dokazano kako su glavni izvori otopljenog organskog ugljika tlo i biljni otpad, odnosno uginuli dijelovi biljaka poput osušenog lišća i stabljika. U kojoj mjeri će organske tvari imati negativan utjecaj na preradu i distribuciju vode ovisi o bioraspoloživosti organskih tvari te o sposobnosti mikroorganizama da ih iskoriste (Shen i sur., 2014.).

Organske tvari u vodi mogu imati hidrofilni i hidrofobni karakter, no u prirodnim vodama uglavnom prevladavaju hidrofobne huminske tvari. To su visokomolekularni kompleksni spojevi (**Slika 1**) nastali djelomičnom razgradnjom biomolekula te produkti rekombinacije navedenih s jednostavnijim biomolekulama. Huminske se tvari dijele na 3 frakcije koje se razlikuju u topljivosti u vodi pri određenim pH vrijednostima: huminska kiselina (topljiva pri lužnatom pH), fulvinska kiselina (topljiva u kiselom i u lužnatom pH) i humin. Za razliku od ostalih organskih tvari poput masnih kiselina, organskih kiselina, šećera i aminokiselina, huminske tvari nisu lako razgradive i bioraspoložive mikroorganizmima, što je i razlog njihove veće koncentracije u vodi. Zbog svoje specifične građe, ove tvari imaju sposobnost vezanja teških metala i drugih štetnih spojeva te ih je potrebno ukloniti iz vode. Keliraju metale i metalne okside, stvarajući s njima komplekse, posebice s olovom, bakrom i kadmijem. U

vodenoj fazi, navedeni su kompleksi stabilni, međusobno se odbijaju što onemogućuje ili otežava njihovo povezivanje i precipitaciju (Sharma i Anthal, 2016.).



Slika 1. Građa huminske kiseline (Silanpää, 2015.)

Organske tvari u vodi zbog navedenih svojstava otežavaju provođenje jediničnih operacija u obradi vode, a metode s kojima je moguće ukloniti prirodne organske tvari iz vode su adsorpcija, koagulacija s flokulacijom, membranska filtracija, ionska izmjena, elektrokemijske metode i drugi. Svaka od metoda ima svoje prednosti i nedostatke (**Tablica 1**). Najčešći nedostaci jediničnih operacija prerade vode su nastanak mulja, začepljenje filtera i/ili membrana te brzo zasićenje adsorpcijskih kolona (Silanpää, 2015.).

Tablica 1. Metode uklanjanja organskih tvari iz vode (Silanpää, 2015.)

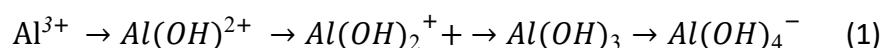
| Metoda uklanjanja | Prednosti | Nedostaci |
|----------------------------|---|---|
| Adsorpcija | Vrlo učinkovito, lako uklanjanje hidrofobnih frakcija organskih tvari | Potrebna česta regeneracija adsorbensa |
| Koagulacija s flokulacijom | Jeftinija metoda, učinkovito | Stvaranje mulja |
| Ionska izmjena | Vrlo učinkovito, slabo nastajanje nusprodukata dezinfekcije | Potrebna dodatna faza obrade |
| Membranske metode | Stvaranje velikih flokula, lako izdvajanje | Energetski zahtjevna metoda, potrebna dodatna faza obrade |
| Elektrokemijske metode | Inovativno, smanjene potrebe za dodatnim kemikalijama | Cijena postupka i opreme |

Metoda koja se pokazala ekonomski najisplativijom, a pritom vrlo učinkovitom, jest koagulacija s flokulacijom praćena flotacijom ili sedimentacijom te izdvajanjem čestica procesom filtracije. Metoda je pogodna za uklanjanje hidrofobnih frakcija organskih tvari u vodi, dok je pri uklanjanju hidrofilnih frakcija uočena manja učinkovitost. Smatra se kako je razlog tomu manji naboj hidrofilnih frakcija koji onemogućuje asocijaciju molekula i time njihovo izdvajanje (Silanpää, 2015.).

2.3. METODA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE

Primarni cilj procesa koagulacije i flokulacije jest uklanjanje čestica koje u vodi stvaraju замуćenje i uzrokuju obojenje te uklanjanje bakterija. Sam proces sastoji se od nekoliko sukcesivnih koraka: sudaranje i povezivanje čestica, tvorba flokula, sedimentacija, izdvajanje. S obzirom da su čestice u vodi najčešće negativnog naboja, one se međusobno odbijaju, što onemogućuje njihovo povezivanje i u konačnici, uklanjanje. Dodatkom koagulanta u vodenu suspenziju, postiže se neutralizacija naboja suspendiranih čestica te njihovo međusobno povezivanje u veće, okom vidljive nakupine. Koagulanti su najčešće otopine metalnih soli, dijele se na dvije skupine: aluminijeve i željezne soli (kloridi, nitrati, sulfati). Navedeni spojevi imaju suprotan naboj od naboja čestica prisutnih u suspenziji te ih neutraliziraju i omogućuju njihovo međusobno povezivanje. Relativno su jeftini i jednostavni za uporabu. Glavni nedostatak im je ovisnost učinkovitosti o određenoj pH vrijednosti te temperaturi, ali i prekomjerno stvaranje flokulacijskog mulja koji se mora propisno zbrinuti (Prakash i sur., 2014.).

Mehanizam destabilizacije negativno nabijenih čestica objašnjava se kroz neutralizaciju negativnog naboja na različite načine. Jednadžba (1) prikazuje intermedijarne produkte hidrolize željeznih i aluminijevih soli koji su kationski, odnosno pozitivno nabijeni, te se elektrostatski povezuju s anionima u suspenziji. Daljnjom hidrolizom nastaju metalni hidroksidi i u konačnici, pri visokom pH nastaju metalni anioni.

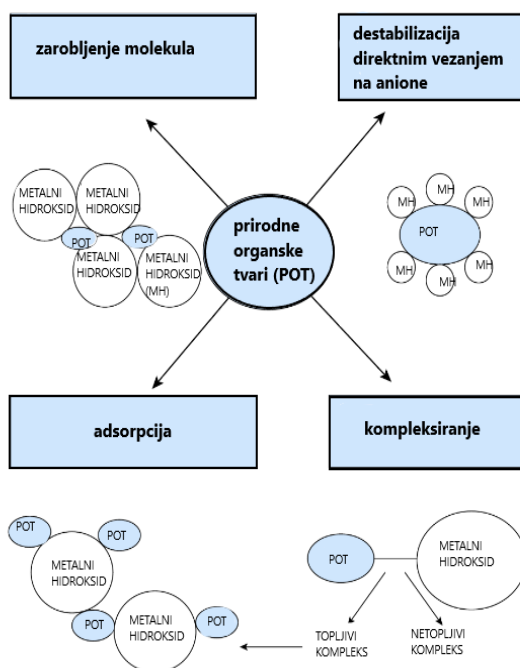


Ipak, pri neutralnoj i lužnatoj pH vrijednosti, kationski produkti hidrolize su malobrojni te se destabilizacija negativno nabijenih čestica tada pripisuje pozitivno nabijenom talogu. Naime, dodatkom metalnog koagulanta u vodu, dolazi do hidratizacije metalnih kationa (Fe ili Al) sa

šest molekula vode. Hidrolizom hidratiziranih metala, dolazi do otpuštanja protona i nastanka hidroksidnih iona metala. Otpuštanjem protona i rastom pH vrijednosti, ravnoteža se pomiče udesno. Sve većim porastom pH vrijednosti, u većoj količini nastaju metalni hidroksidi koji su slabo topljivi te djeluju kao adsorbens. Navedeni hidroksidi mogu biti pozitivno nabijeni ukoliko je pH vrijednost vode niža od njihove izoelektrične točke.

Tada bi se takav pozitivno nabijeni talog mogao smatrati uzrokom neutralizacije negativno nabijenih čestica ukoliko je pH vode neutralan ili blago lužnat (Gregory i Duan, 2001.).

Navedeni mehanizam podrazumijeva četiri interakcije (**Slika 2**) negativno nabijenih molekula, u koje pripadaju i prirodne organske tvari (NOM), s metalnim hidroksidima, a to su: vezanje molekula, kompleksiranje, destabilizacija izravnim vezanjem na anione te adsorpcija. Svojstva u vodi prisutnih prirodnih organskih tvari imaju značajan utjecaj na odabir doze koagulanta. Ukoliko se radi o visokomolekularnim hidrofobnim tvarima, visoke doze koagulanta nisu potrebne. Tada se destabilizacija temelji na promjeni naboja i elektrostatskom povezivanju, a tvari navedenih svojstava vrlo su negativno nabijene i time podložne utjecaju koagulanta. Ipak, ako molekule imaju malu molekulsku masu ili se radi o nehuminskim tvarima, tada se destabilizacija temelji na adsorpciji te je potrebno dodati veću količinu koagulanta (Silanpää, 2015.).



Slika 2. Mehanizmi uklanjanja prirodnih organskih tvari primjenom koagulanta (Silanpää, 2015.)

S obzirom da doza koagulanta više ovisi o svojstvima čestica u suspenziji nego o njihovoj količini, ne postoji točan stehiometrijski odnos između doze koagulanta i koncentracije čestica u suspenziji. Odnosno, iako bi se moglo pretpostaviti da veći broj čestica zahtijeva veću dozu koagulanta, to ne mora uvijek biti slučaj jer, kako je navedeno, dozu koagulanta određuju svojstva čestica i mehanizam destabilizacije. Nadalje, u većini istraživanja uočeno je da previsoka koncentracija koagulanta može imati negativan učinak na destabilizaciju. Razlog tomu je vraćanje neutraliziranog naboja u prethodno stanje i time restabilizacija čestica (Gregory i Duan, 2001.).

Nakon procesa koagulacije, slijedi flokulacija. To je faza koja uključuje sporo miješanje pri kojem se nevidljive čestice polako povezuju u vidljive nakupine. Učestalijim sudarima postiže se dodatno nakupljanje čestica te one s vremenom počinju padati na dno posude. U praksi se često doziraju visokomolekularni polimeri za učinkovitiju flokulaciju i ubrzanje slijeganja flokula (Prakash i sur., 2014.).

2.4. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI VODE NA KOAGULACIJU

Jedan od najvažnijih fizikalno-kemijskih parametara vode jest pH vrijednost. Navedeni parametar utječe na topljivost, oksido-redukcijske procese te na kiselo-bazne reakcije, ali i na prisutnost bakterija i onečišćujućih tvari u vodi. Pri niskoj pH vrijednosti, pojačana je toksičnost cijanida i sulfida, dok je pri visokoj karakteristična precipitacija metalnih spojeva i toksičnost amonijaka te pojava neugodnog okusa i mirisa. Značajno odstupanje od prosječne pH vrijednosti vode dobar je pokazatelj kontaminacije i indikator vrste zagađenja. Ipak, istraživanja su pokazala kako pH vrijednost i drugi parametri poput mutnoće, otopljenih organskih tvari te prisutnosti metala, nisu uvijek u jasnom odnosu. Naime, mjerenjima je utvrđeno kako pH vrijednost izvan očekivanih granica ne znači nužno odstupanje ostalih parametara. Ova pojava karakteristična je više za površinske vode. Razlog tomu je zaštićenost podzemnih voda u odnosu na površinske i time manja promjenjivost njihova sastava. Činjenica da ne postoji potpuna korelacija između pH vrijednosti i ostalih parametara vode otežava izradu prediktivnih modela u svrhu određivanja kakvoće vode preko izmjerenih pH vrijednosti (Saalidong i sur., 2022.).

Prilikom obrade vode, važno je odrediti optimalnu pH vrijednost za što učinkovitije uklanjanje nepoželjnih čestica. Kod procesa koagulacije, početna pH vrijednost vode određuje koja je

količina koagulanta potrebna te je li potrebno dodavati kiselinu ili lužinu za što bolju destabilizaciju negativnih čestica. Naime, niža pH vrijednost vode zahtijeva dodatak lužine jer je poznato kako se dodatkom koagulanta, pH vrijednost dodatno snižava. U suprotnom ne bi nastajali kationski produkti odgovorni za neutralizaciju naboja. Nasuprot, kod blago lužnate pH vrijednosti vode nema potrebe za dodatkom kiseline jer se pH svakako snižava tijekom procesa. Ipak, ako se radi o znatnije višoj pH vrijednosti, dodatak kiseline potreban je za postizanje optimuma djelovanja koagulanta (Silanpää, 2015.).

Namještanje pH vrijednosti do optimuma vrlo je značajno za uspješnost koagulacije. Ukoliko se ne bi dodala lužina u suspenziju niske pH vrijednosti, nastale bi topljive molekule vezanjem određenih aniona za metalne katione. Tada bi se, umjesto stvaranja pozitivno nabijenog taloga, dobili topljivi spojevi koje je teško ukloniti (Gregory i Duan, 2001.).

2.5. UTJECAJ TVRDOĆE VODE NA KOAGULACIJU

Tvrdoća vode opisuje se kao sposobnost vode da reagira sa sapunom, pri čemu tvrda voda zahtijeva veću količinu sapuna za proizvodnju pjene. Tvrdoću vode u najvećoj mjeri čini udio kalcijevih i magnezijevih soli u vodi. Tvrdoća vode klasificira se kao: ukupna tvrdoća (sve kalcijeve i magnezijeve soli), karbonatna (privremena) tvrdoća (kalcijevi i magnezijevi hidrogenkarbonati i karbonati), nekarbonatna (trajna) tvrdoća (nekarbonatne kalcijeve i magnezijeve soli) i druge. Najčešće se izražava kao mg CaCO₃/L ili u njemačkim stupnjevima te se prema tim vrijednostima voda klasificira (**Tablica 2**). Tvrdoća se određuje titracijom pomoću EDTA uz korištenje Eriokroma crno T kao indikatora.

Tablica 2. Klasifikacija vode prema tvrdoći (Kralj, 2017.)

| Tip vode | Ukupna tvrdoća (mg/L CaCO ₃) | Ukupna tvrdoća (°nj) |
|---------------------|--|----------------------|
| Meka voda | <71,4 | <4 |
| Lagano tvrda voda | 71,4-142,8 | 4-8 |
| Umjereno tvrda voda | 142,8-321,4 | 8-18 |
| Tvrda voda | 321,4-535,7 | 18-30 |
| Jako tvrda voda | >535,7 | >30 |

Kalcijevi i magnezijevi kationi zajedno s bikarbonatnim anionom nalaze se u ravnoteži s karbonatom, ugljikovim dioksidom i vodom, što je prikazano u kemijskoj jednadžbi (2).



U prirodnim je vodama ugljikov dioksid odgovoran za taloženje kalcijeva karbonata. Ukoliko ga ima dovoljno, ne dolazi do taloženja. Navedeno je karakteristično za podzemne vode, dok je za površinske vode češća pojava precipitacije karbonata.

Ukoliko se dovede toplina, ravnoteža biva pomaknuta u smjeru nastanka karbonata koji se taloži, a ugljikov dioksid se zagrijavanjem uklanja. Stoga je zagrijavanje jedan od načina smanjenja karbonatne tvrdoće (Hem, 2005.).

Mineralni sastav vode utječe na njezina senzorska svojstva, ali i na zdravlje čovjeka. Pretjeran unos kalcija i magnezija povezuje se s rizikom od osteoporoze, bolesti krvožilnog sustava, nefrolitijaze i drugih oboljenja. Nadalje, tvrdoća vode od velikog je značaja u sustavima cijevi s obzirom da visoka koncentracija određenih minerala dovodi do korozije cijevi te nakupljanja kamenca (Akram i sur., 2018.).

Procesom koagulacije, tvrdoća se samo djelomično uklanja, no to ni nije primarni cilj navedenog procesa s obzirom da postoje drugi načini smanjenja tvrdoće vode. Istraživanja su pokazala kako je veći udio kalcijevih i magnezijevih soli u vodi pogodan za učinkovitije provođenje koagulacije. Razlog tomu je pH pogodan za precipitaciju karbonata koji naknadno djeluju kao adsorbensi i koprecipitacijski čimbenici za neželjene tvari u vodi. Ipak, visoka tvrdoća često zahtijeva visoke doze određenog koagulanta za željenu učinkovitost, no to može negativno utjecati na ostale parametre (pH vrijednost iznad/ispod dopuštene razine, prevelika količina zaostalog željeza/aluminija). Stoga je nekada potrebno naknadno provesti rekarbonizaciju, najčešće primjenom ugljikova (IV) oksida, kako bi se pH vrijednost vratila na dopuštenu razinu (Kaleta i Puskarewicz, 2019.).

2.6. TRIHALOMETANI

Poznato je kako su prirodne organske tvari prekursori dezinfekcijskih nusprodukata (DBP-ova) poput trihalometana, haloacetonitrila te haloacetatnih kiselina. Navedeni spojevi nastaju tijekom dezinfekcije, reakcijom prirodnih organskih tvari i dezinfekcijskih sredstava. Najčešće, dezinfekcija vode podrazumijeva uporabu klora, zatim monokloramina, dikloramina, natrijeva klorata te ozona, a i fizikalne metode poput tretiranja vode UV zračenjem. Navedene metode koriste se za uništenje bakterija, virusa i parazita u vodi i time se osigurava zdravstvena ispravnost vode. Ipak, nastali nusprodukti dezinfekcije predstavljaju opasnost za zdravlje zbog svojeg toksičnog učinka. Osim doze dezinfekcijskih sredstava, nastanak DBP-ova ovisi i o svojstvima vode poput temperature, pH vrijednosti, prisutnosti I^- te Br^- iona te o kemijskim svojstvima prirodne organske tvari u vodi (Golea i sur., 2017.).

Trihalometani su spojevi oblika CHX_3 , gdje X predstavlja halogene elemente poput klora, broma, fluora i joda. U vodi su najznačajniji sljedeći trihalometani: bromoform, bromdiklormetan, dibromklormetan i kloroform. Navedeni spojevi nastaju reakcijom klora s postojećim ionima u vodi te prirodnom organskom tvari. Naime, dodatkom klora ili hipokloritnih soli u vodu, dolazi do nastanka hipokloritne kiseline (HClO). Ova je kiselina vrlo jak oksidans te, ako su jodidni ili bromidni ioni već prisutni, njih oksidira do hipojodaste (HOI) i hipobromne (HOBr) kiseline. Tada dobiveni spojevi reagiraju s prirodnom organskom tvari i, reakcijama supstitucije i oksidacije, nastaju trihalometani i ostali DBP-ovi (Pérez--Lucas i sur., 2022.).

Istraživanja su pokazala da konzumacija klorirane vode uzrokuje veću pojavnost kolorektalnog karcinoma, karcinoma mokraćnog mjehura, poremećaja reproduktivnog sustava, zastoja u razvoju te infantilne smrtnosti. Stoga se koncentracija trihalometana određuje u obrađenoj vodi, dok se u neobrađenoj određuje THMFP, odnosno potencijal nastanka trihalometana (Culea i sur., 2009.).

Zbog značajnog zdravstvenog rizika, udio trihalometana obvezno se određuje u vodi za ljudsku potrošnju, a maksimalno dopuštena koncentracija određena je Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju NN 64/2023 i iznosi, za ukupnu koncentraciju trihalometana, MDK= 100 $\mu\text{g/L}$.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak je ovoga diplomskog rada usporediti učinkovitost obrade vode primjenom tri različita koagulanta u različitim uzorcima vode (površinskim i podzemnim) te utvrditi pri kojoj se koncentraciji postiže najbolja djelotvornost.

Korišteni koagulanti su željezov (III) klorid, željezov (II) sulfat i željezov nitrat. Koagulanti su dozirani u obliku 1%-tne otopine koagulanta na litru vode u rasponu od 0,5 do 20 mililitara po litri. Istraživanje je provedeno s osam različitih koncentracija koagulanta na šest uzoraka vode. Parametri kvalitete vode prema kojima se utvrđuje djelotvornost su pH vrijednost, vodljivost, tvrdoća, udio željeza, utrošak kalijeva permanganata, UV-apsorbancija te potencijal nastanka trihalometana. Ispitivanja se provode Jar-testom, a navedeni parametri određeni su analizama ili pomoću analitičkih uređaja.

3.2. MATERIJALI I METODE

U radu su korišteni uzorci površinskih i podzemnih voda. Uzorci vode iz tri rijeke (Drava – lokacija Osijek, Dunav – lokacija Vukovar, Karašica – lokacija Črnkovci) korišteni su kao primjeri površinske vode, dok su uzorci podzemne vode uzeti s vodocrpilišta tvrtke Vodovod-Osijek d.o.o., vodocrpilišta tvrtke Baranjski vodovod d.o.o. te iz privatnog bunara u mjestu Bizovac.

3.2.1. Otopine i kemikalije

U ovome su radu korištene otopine tri različita koagulanta. To su otopina željezova (III) klorida, otopina željezova (II) sulfata i otopina željezova nitrata. Otopine su pripremljene dodatkom 1 g metalnog koagulanta u 100 mL destilirane vode.

Željezni klorid jedan je od najčešće korištenih koagulanata zbog svoje jednostavnosti i učinkovitosti. Navedeni koagulant, a i ostali željezni koagulanti slični su koagulantima na bazi aluminijske soli, no razlikuju se po tome što intermedijeri hidrolize njihovih hidratiziranih kationa pokazuju manju topljivost u širem rasponu pH vrijednosti. Ipak, to ih ne čini djelotvornijima u svakoj vodi jer, kako je prethodno napomenuto, djelotvornost koagulanta ovisi o svojstvima čestica prisutnih vodi (Gregory i Duan, 2001.).

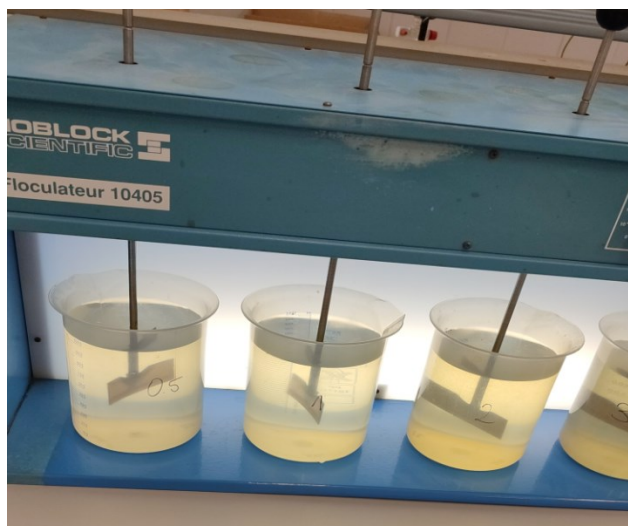
3.2.2. Aparatura i instrumenti

U radu su korišteni:

- Jar-test (Bioblock Scientific, Njemačka)
- Konduktometar (Mettler-Toledo, SAD)
- pH-metar (Mettler-Toledo, SAD)
- UV-VIS spektrofotometar (Analitik Jena, Njemačka)
- VIS Spektrometar (Hach Lange, SAD)

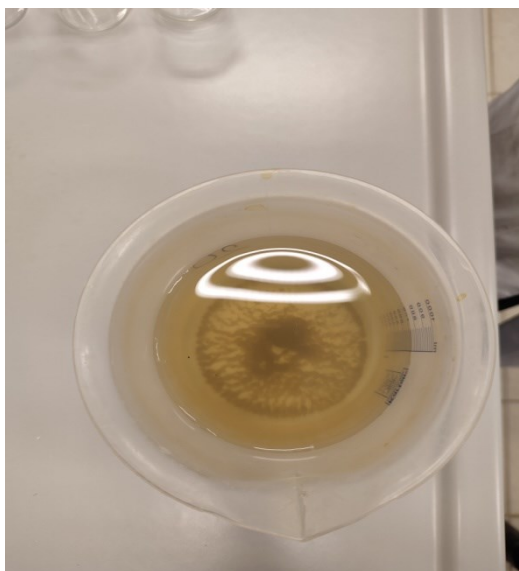
Jar-test uređaj je za simulaciju koagulacije i flokulacije u vodi. Sadrži mješače tijelo s lopaticama i motor. Postoji mogućnost regulacije broja okretaja i vremena trajanja miješanja. Svrha ovoga uređaja jest miješanje vode u koju je dodan koagulant kako bi se potakla prvo neutralizacija i koagulacija, a zatim povezivanje čestica u veće flokule te njihovo izdvajanje iz vode. Obično prva faza miješanja podrazumijeva veći broj okretaja u svrhu poticanja koagulacije, a druga faza miješanja manji broj okretaja, kako bi se potakla flokulacija.

Za potrebe ovoga istraživanja, miješanje je provedeno u dva stupnja. U prvom stupnju broj okretaja iznosio je 120 okr/min u vremenu od 3 minute. Zatim je u drugom stupnju uređaj podešen na 30 okr/min te je miješanje trajalo 10 minuta. Neposredno prije miješanja, dodala se određena količina koagulanta. Paralelno su miješana 4 uzorka vode s različitim koncentracijama koagulanta (**Slika 3**).



Slika 3. Prikaz rada Jar-testa

Nakon miješanja, nekoliko minuta je potrebno da nastale flokule sedimentiraju. Vizualno se procijeni kraj sedimentacije te potom slijedi filtracija kroz filter papir, što je vidljivo na **Slikama 4 i 5**. Potrebno je prikupiti oko 500 mL filtrata koji se kasnije koristi za mjerenje ostalih parametara.



Slika 4. Sedimentirani talog



Slika 5. Filtracija vode nakon koagulacije i flokulacije

3.3. OBRADA UZORAKA VODE KOAGULACIJOM I FLOKULACIJOM

Koagulacija i flokulacija proces je kojim se prvenstveno uklanjaju zamućenje, boja te organske tvari iz vode koje ih uzrokuju. Nakon koagulacije potrebno je pustiti da talog sedimentira i potom filtrirati pročišćenu vodu (El-Batrawy i sur., 2020.).

Tijekom istraživanja, korišteno je šest uzoraka vode. Tri su uzorka podzemne vode, a tri su površinske vode (iz tri rijeke). Otopine koagulanata FeCl_3 , FeNO_3 i FeSO_4 dodavane su na litru uzorka u sljedećim volumenima:

- 0,5 mL
- 1 mL
- 2 mL
- 3 mL

- 5 mL
- 10 mL
- 15 mL
- 20 mL

Utjecaj svakog pojedinačnog koagulanta (u osam koncentracija) ispitan je kako bi se utvrdilo koji koagulant pokazuje najbolju djelotvornost. Učinak koagulanata ispitan je mjerenjem UV apsorbancija (254 i 203 nm) i izračunom potencijala nastanka trihalometana prije i nakon obrade vode te mjerenjem pH vrijednosti, vodljivosti, tvrdoće vode, utroška KMnO_4 i koncentracije ukupnog željeza. Navedeni parametri mjereni su na šest različitih uzoraka vode korištenjem navedena tri koagulanta.

Koagulanti su dodani neposredno prije miješanja, odnosno provođenja Jar-testa. Tijekom miješanja praćeno je nastajanje flokula. Nakon slijeganja flokula, uslijedila je filtracija i potom analiza filtrata određivanjem parametara kvalitete. Parametri kvalitete ispitivani su i na početnom uzorku (bez koagulanta) kako bi se utvrdila učinkovitost koagulacije poslije obrade.

3.4. MJERENJE PARAMETARA KAKVOĆE VODE

3.4.1. pH vrijednost

Navedeni parametar definira se kao negativni logaritam koncentracije vodikovih iona. To je bezdimenzionalni broj kojim se definira kiselost ili lužnatost otopine. Voda za ljudsku potrošnju prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) mora ispunjavati zahtjev za pH vrijednošću u rasponu od 6,5 do 9,5.

Mjerenje pH vrijednosti provodi se potenciometrijski pomoću elektroda. Članak sadrži dvije elektrode: referentnu i indikatorsku. Prije i između svakog mjerenja, potrebno je elektrodu isprati deioniziranom vodom.

U istraživanju je za mjerenje pH vrijednosti korišten pH-metar Mettler-Toledo.

3.4.2. Vodljivost

Vodljivost se definira kao sposobnost vode da provodi električnu struju. S obzirom da struju vode ioni, vodljivost se povećava povećanjem koncentracije iona u vodi. Mjerna jedinica za vodljivost prema SI sustavu je siemens po metru (S/m). Uobičajena metoda za mjerenje vodljivosti uključuje uporabu konduktometra (Hassan Omer, 2019.).

Na vodljivost, osim koncentracije iona, također utječe i temperatura. Pri razlici od 1°C, vodljivost je promjenjiva za oko 2%. Standardna temperatura za mjerenje vodljivosti iznosi 25°C (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000.).

Za potrebe ovoga istraživanja, korišten je konduktometar Mettler-Toledo SevenEasy. Mjerenje se provodilo uranjanjem elektrode u uzorak i očitanjem vrijednosti dobivene na uređaju. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) najviše dopuštena vrijednost (MDK) za vodljivosti iznosi 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.4.3. Ukupna tvrdoća

Kalcijevi i magnezijevi ioni zajedno s bikarbonatnim, karbonatnim, sulfatnim i kloridnim anionima čine ukupnu tvrdoću vode koja se definira kao zbroj kalcijeve i magnezijeve tvrdoće, a izražava se kao mg/L CaCO_3 (Hassan Omer, 2019.).

U ovome se radu ukupna tvrdoća određivala titrimetrijski. U Erlenmeyerovu tikvicu dodaje se 100 mL filtrata, 2 mL puferske otopine amonijeva klorida (NH_4Cl) te indikatora Eriokroma crno T na vrhu žličice.



Slika 6. Promjena boje nakon titracije

Titracija se provodi pomoću 0,01 M otopine EDTA. Dodatkom indikatora boja uzorka postaje ružičasta. Tijekom titracije dolazi do promjene boje iz ružičaste/ljubičaste u plavu (**Slika 6**), što ujedno označava kraj titracije.

Učinkovitost koagulanta u smanjenju tvrdoće vode određuje se prema sljedećoj jednadžbi (3):

$$učinkovitost (tvrdoća) = \frac{°nj_{(početni)} - °nj_{(konačni)}}{°nj_{(početni)}} \times 100\% \quad (3)$$

Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) ne definira najvišu dopuštenu vrijednost (MDK) ukupne tvrdoće vode za ljudsku potrošnju.

3.4.4. Udio ukupnog otopljenog željeza

Iako se smatra da željezo ne predstavlja nužno zdravstvenu opasnost, ima znatan utjecaj na senzorska svojstva vode. Već pri malim koncentracijama može izazvati gorčinu, a u dodiru sa zrakom, otopljeno željezo uzrok je zamućenju i obojenju vode te ju čini neprihvatljivom za potrošače (Hassan Omer, 2019.).

Željezo u vodi može se analizirati kao ukupno željezo (otopljeno i neotopljeno), ukupno otopljeno željezo te željezo u trovalentnom obliku. Određivanje je provedeno spektrofotometrijski (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000.).

Udio ukupnog otopljenog željeza određivao se dodatkom 50 mL filtrata, a potom se određenim redoslijedom dodaju sljedeći reagensi: hidrosilamonijev klorid (1 mL), acetatni pufer (4 mL), 1,10-fenantrolin (2 mL). Nakon dodatka sva tri navedena reagensa, uzorci se ostave 15 minuta na tamnom mjestu. Nakon 15 minuta, slijedi mjerenje na spektrometru s kojeg se očitava apsorbancija na 510 nm i pomoću kalibracijske krivulje utvrdi udio željeza.

Učinkovitost koagulanta u smanjenju željeza u vodi određuje se prema sljedećoj jednadžbi (4):

$$učinkovitost (Fe) = \frac{Fe_{(početni)} - Fe_{(konačni)}}{Fe_{(početni)}} \times 100\% \quad (4)$$

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) za koncentraciju ukupnog željeza iznosi 200 µg/l.

3.4.5. Utrošak kalijeva permanganata

Utrošak kalijeva permanganata indirektan je pokazatelj udjela organskih tvari u vodi. Kalijev permanganat oksidira organske tvari biljnog, životinjskog i ljudskog porijekla, ali i neke anorganske tvari poput željeza i nitrita (Kralj, 2017.)

Određivanje utroška $KMnO_4$ provodi se titracijom u vrućem. U Erlenmeyer tikvicu doda se 100 mL filtrata te 5 mL sumporne kiseline. Potom slijedi zagrijavanje do vrenja, nakon čega se dodaje 15 mL 0,002M otopine $KMnO_4$, što otopinu boja u ružičasto. Ponovno se zagrijava do vrenja i onda ključa 10 minuta (**Slika 7**). Nakon 10 minuta, dodaje se 15 mL 0,005 M oksalne kiseline koja obezboji ružičastu otopinu. Slijedi titracija otopinom 0,002 M $KMnO_4$ do promjene boje u blijedoružičastu (**Slika 8**).



Slika 7. Vrenje uzorka s otopinom $KMnO_4$



Slika 8. Promjena boje uzorka nakon titracije

Učinkovitost koagulantata u smanjenju utroška $KMnO_4$ u vodi određuje se prema sljedećoj jednadžbi (5):

$$\text{učinkovitost } (KMnO_4) = \frac{\text{utrošak } KMnO_4(\text{početni}) - \text{utrošak } KMnO_4(\text{konačni})}{\text{utrošak } KMnO_4(\text{početni})} \times 100\% \quad (5)$$

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) za utrošak $KMnO_4$ iznosi 5 mg/l O_2 .

3.4.6. UV apsorbancija

Kao i mjerenje utroška KMnO_4 , mjerenje apsorbancije UV zračenja koristi se za indirektno određivanje udjela organskih tvari u vodi s obzirom da one pokazuju tendenciju apsorpcije određenih valnih duljina svjetlosti. Osim navedenog, na dobivene vrijednosti mogu utjecati i otopljeni kisik te koloidne čestice i anorganske tvari poput željeznih i nitratnih iona. Navedeni ioni mogu ometati mjerenje i uzrokovati pojavu netočnih podataka o udjelu organskih tvari (Mason i sur., 2016).

Za mjerenje se u istraživanju koristio UV-VIS spektrofotometar Analytik Jena (**Slika 9**). U kvarcne kivete dodaje se uzorak te se apsorbancija mjeri pri valnoj duljini $\lambda = 203$ i 254 nm. Nakon svakog uzorka, potrebno je isprati kivetu destiliranom vodom i sljedećim uzorkom kako bi se izbjegle pogreške u rezultatima mjerenja.



Slika 9. UV-VIS spektrofotometar

Učinkovitost koagulant u smanjenju vrijednosti apsorbancije u vodi određuje se prema sljedećoj jednadžbi (6):

$$\text{učinkovitost } (A_{254}) = \frac{A_{254(\text{početni})} - A_{254(\text{konačni})}}{A_{254(\text{početni})}} \times 100\% \quad (6)$$

Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) ne propisuje maksimalno dopuštenu koncentraciju (MDK) UV apsorbancije.

3.4.7. Potencijal nastanka trihalometana (THMFP)

Prirodne organske tvari u vodi, čija građa ovisi o samom porijeklu organskog materijala, ali i svojstvima vode koja su uvjetovana klimatskim i ekološkim uvjetima, zajedno s dezinfekcijskim

sredstvima stvaraju trihalometane i druge DBP-ove. Zbog svih navedenih čimbenika, potencijal za nastanak trihalometana razlikuje se u svakoj vodi. Određuje se mjerenjem apsorbancije na UV-VIS spektrofotometru, pri valnim duljinama $\lambda = 203 \text{ nm}$ i $\lambda = 254 \text{ nm}$ (Habuda-Stanić i Stjepanović, 2022.).

Postupak mjerenja se u istraživanju provodio jednako kao kod mjerenja UV apsorbancije za određivanje udjela organskih tvari, a THMFP se računa prema jednadžbi (7):

$$THMFP = \frac{A_{254}}{A_{203}} \quad (7)$$

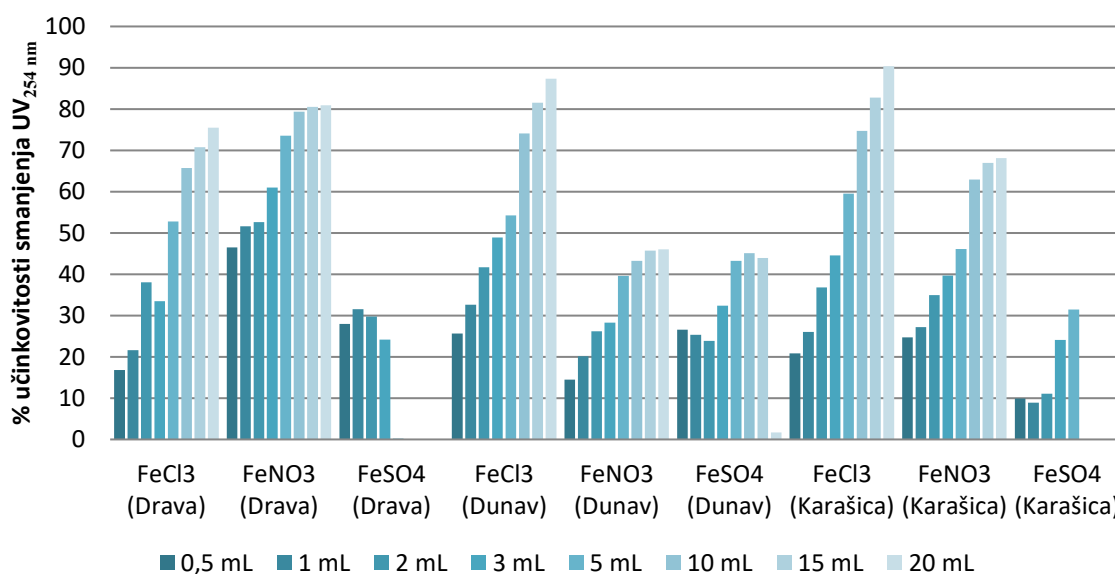
Učinkovitost koagulanta u smanjenju THMFP u vodi određuje se prema sljedećoj jednadžbi (8):

$$učinkovitost (THMFP) = \frac{THMFP_{(početni)} - THMFP_{(konačni)}}{THMFP_{(početni)}} \times 100\% \quad (8)$$

4. REZULTATI I RASPRAVA

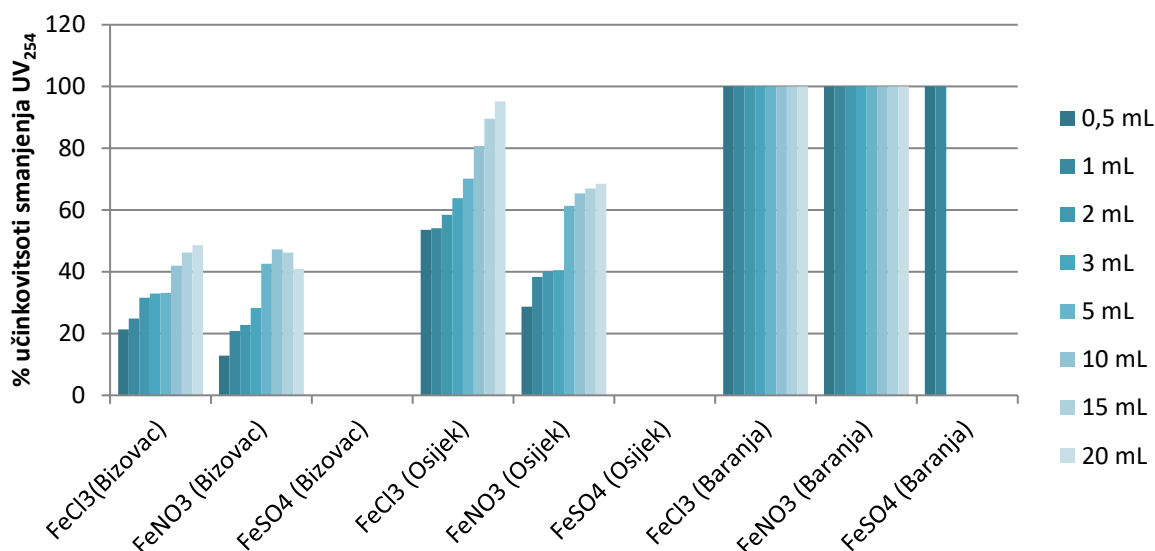
4.1. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA APSORBANCIJU UV₂₅₄

Apsorbancija UV₂₅₄ indirektni je pokazatelj udjela u vodi prisutnih prirodnih organskih tvari koje imaju potencijal sudjelovanja u reakcijama nastanka trihalometana. Mjerenje apsorbancije UV₂₅₄ provedeno je na svim korištenim uzorcima površinskih i podzemnih voda, prije i nakon obrade vode doziranjem ispitanih koagulanata. Dobiveni rezultati prikazani su na Slikama 10 – 12.



Slika 10. Utjecaj doziranja koagulanata na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄ kod ispitanih uzoraka površinskih voda

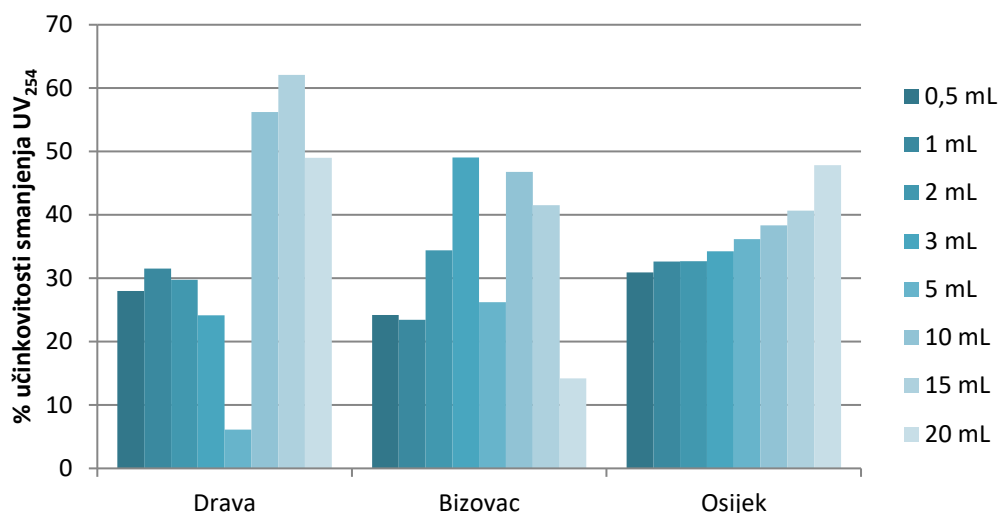
Povećanjem doze svih koagulanata, uočena je povećana učinkovitost smanjenja UV₂₅₄ kod uzoraka površinske vode pri čemu je učinkovitost smanjenja UV₂₅₄ proporcionalna povećanju doze koagulanata. Odstupanja su jedino zabilježena pri doziranju FeSO₄, u dozama koagulanata >5 mL kod uzoraka vode rijeke Drave i rijeke Karašice gdje je nakon obrade uzoraka zabilježeno povećanje vrijednosti UV₂₅₄ u odnosu na početnu vrijednost. Naime, mjerenjem UV apsorbancije nakon dodatka FeSO₄, dobivene su i do dva puta veće vrijednosti u odnosu na početni uzorak, što je pri izračunu postotka učinkovitosti dalo negativne rezultate. Navedeno upućuje na nedjelotvornost željezova sulfata u uklanjanju organskih tvari.



Slika 11. Utjecaj doziranja koagulanata na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄ kod ispitanih uzoraka podzemnih voda

Na grafičkom prikazu (**Slika 11**) uočljiv je jednak trend. Kao i u slučaju površinskih voda, djelotvornost smanjenja apsorbancije u podzemnim vodama povećava se povećanjem doze koagulanata, osim u slučaju korištenja FeSO₄. Negativan rezultat, na grafu prikazan kao 0 % učinkovitosti smanjenja UV₂₅₄, mogao bi se pogrešno protumačiti kao povećanje udjela organskih tvari dodatkom veće količine koagulanta. Stoga je provedena ponovna filtracija za pojedine uzorke naknadno te je ponovno mjerena UV apsorbancija kod uzoraka u kojima je korišten FeSO₄ za koagulaciju. Za uzorak Dunava nije provedena naknadna filtracija jer je uočen samo pad djelotvornosti, ali ne i povećanje udjela organskih tvari u odnosu na početni uzorak. Uzorak Dunava se od uzoraka Drave i Karašice razlikuje u pH vrijednosti (početni pH Dunava iznosio je >8,3, a Drava i Karašica imale su pH 7,5-7,7) te se pretpostavlja kako je navedeni koagulant učinkovitiji pri višoj pH vrijednosti.

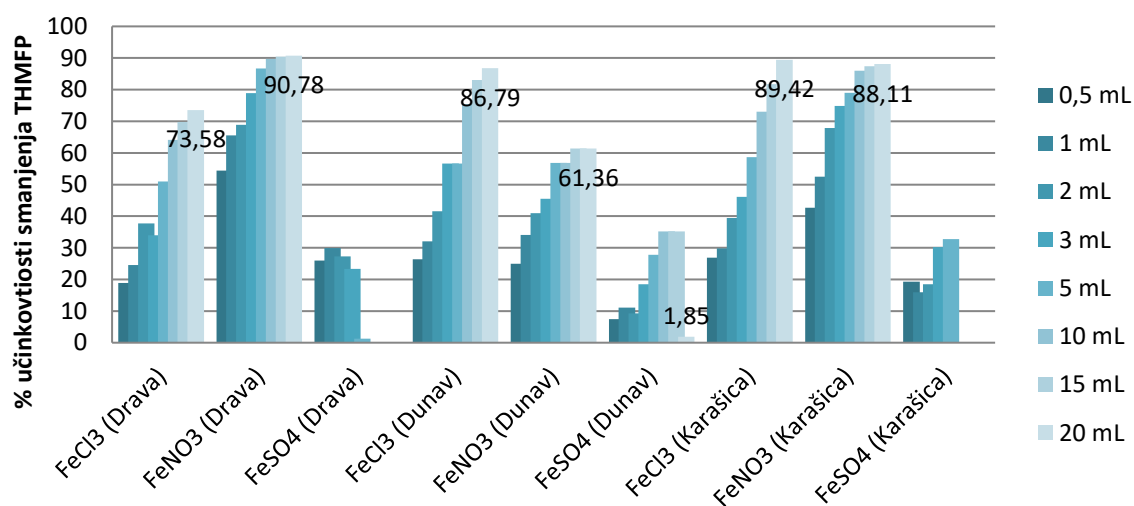
Naknadnom filtracijom vode iz Drave, vode iz bunara u Bizovcu te podzemne vode s osječčkog crpilišta, uočeno je povećanje učinkovitosti smanjenja UV₂₅₄ u usporedbi s uzorcima bez dodatne filtracije (**Slika 12**). Naknadnom filtracijom dobiveni su pozitivni rezultati čak i pri višim dozama koagulanata.



Slika 12. Prikaz povećanja učinkovitosti smanjenja UV_{254} nakon naknadne filtracije

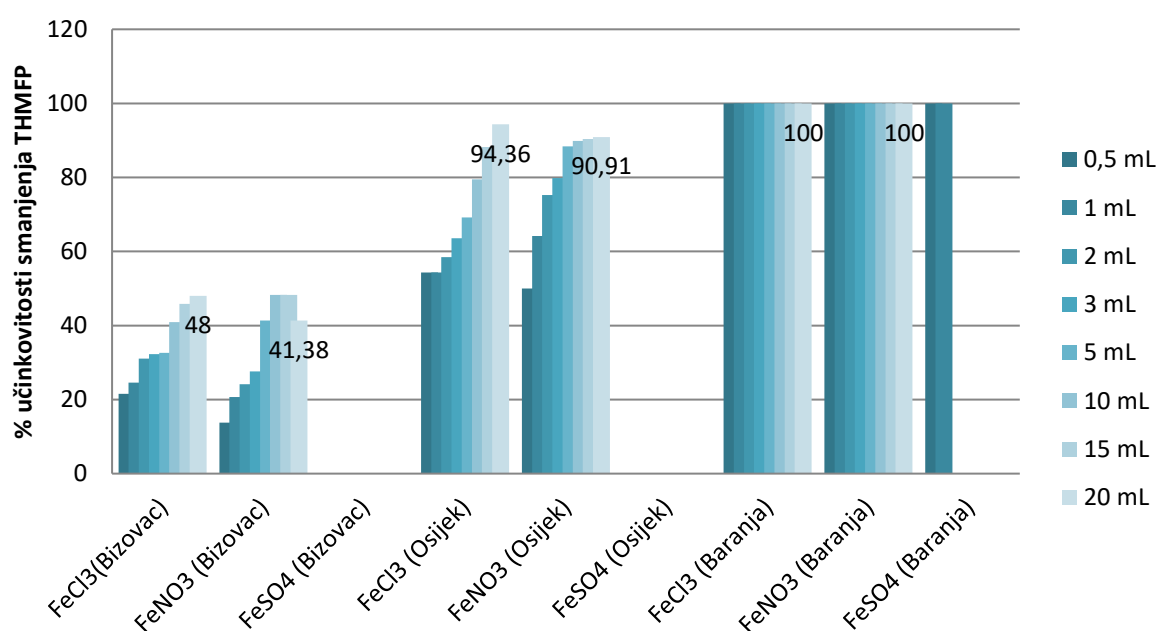
4.2. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA POTENCIJAL NASTANKA TRIHALOMETANA (THMFP)

Potencijal nastanka trihalometana (THMPF) određen je pomoću jednadžbe (7) i izmjerenih apsorbancije na UV_{203} i UV_{254} prije i nakon obrade korištenih uzoraka površinske i podzemne vode, a dobiveni rezultati prikazani su na Slikama 13 – 15.



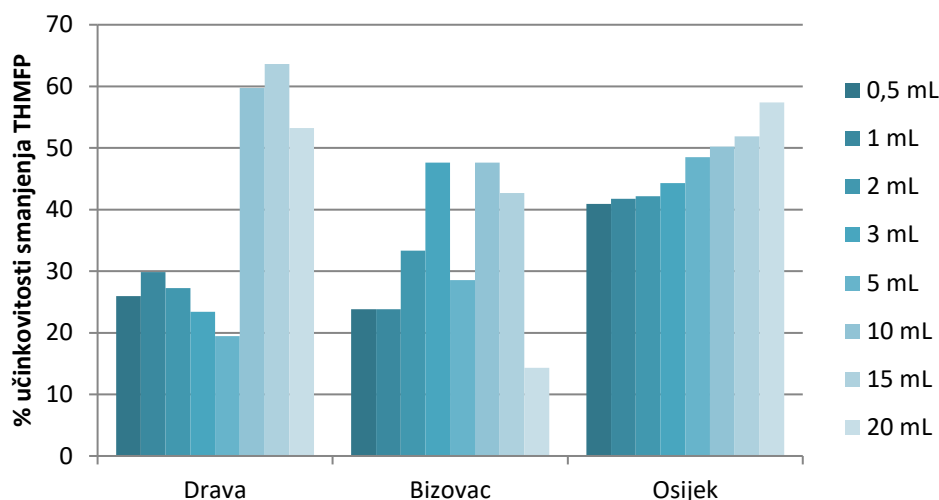
Slika 13. Utjecaj doziranja koagulanata na učinkovitosti smanjenja THMFP kod ispitanih uzoraka površinskih voda

S obzirom na povezanost vrijednosti potencijala nastanka trihalometana i UV apsorbancije pri 254 nm), grafički prikaz (**Slika 13**) učinkovitosti smanjenja THMFP sličnih je raspona vrijednosti kao kod prikaza smanjenja UV apsorbancije pri 254 nm. Uočljivo je da je doza koagulanata povezana s učinkovitošću smanjenja THMFP u slučajevima uporabe FeCl_3 i FeNO_3 , dok FeSO_4 pokazuje ponovno negativne rezultate, na grafu vidljive kao 0 % učinkovitosti smanjenja THMFP, i kod uzoraka površinskih i kod uzoraka podzemnih voda (**Slika 14**). Željezov klorid i željezov nitrat pokazuju uglavnom jednaku učinkovitost (pri obradi uzorka vode rijeke Karašice i pri obradi svih podzemnih voda).



Slika 14. Utjecaj doziranja koagulanata na učinkovitosti smanjenja THMFP kod ispitanih uzoraka podzemnih voda

Naknadnom filtracijom uzorka vode rijeke Drave te uzorka podzemne vode Bizovac i osječkog crpilišta (obrada s FeSO_4) te ponovnim određivanjem THMFP, dobiveni su pozitivni rezultati (**Slika 15**). Ipak, FeCl_3 i FeNO_3 pokazali su se djelotvorniji nego FeSO_4 u istim uzorcima vode.



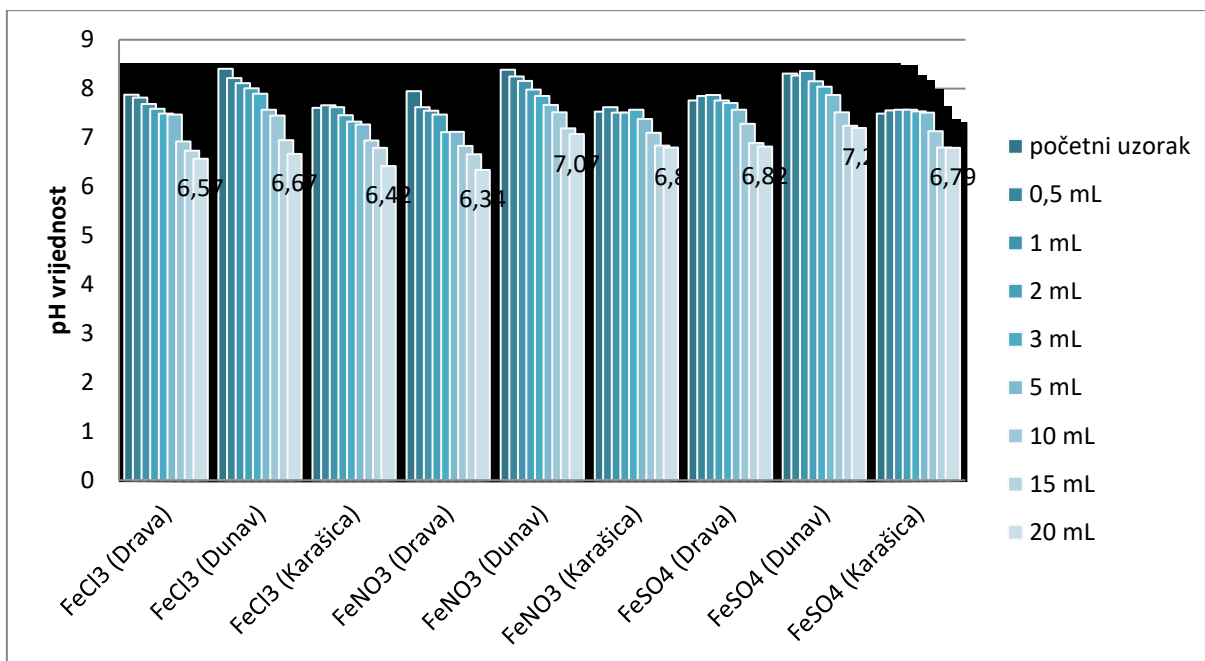
Slika 15. Prikaz učinkovitosti smanjenja THMFP u naknadno filtriranim ispitanim uzoraka podzemnih voda

4.3. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA pH VRIJEDNOST

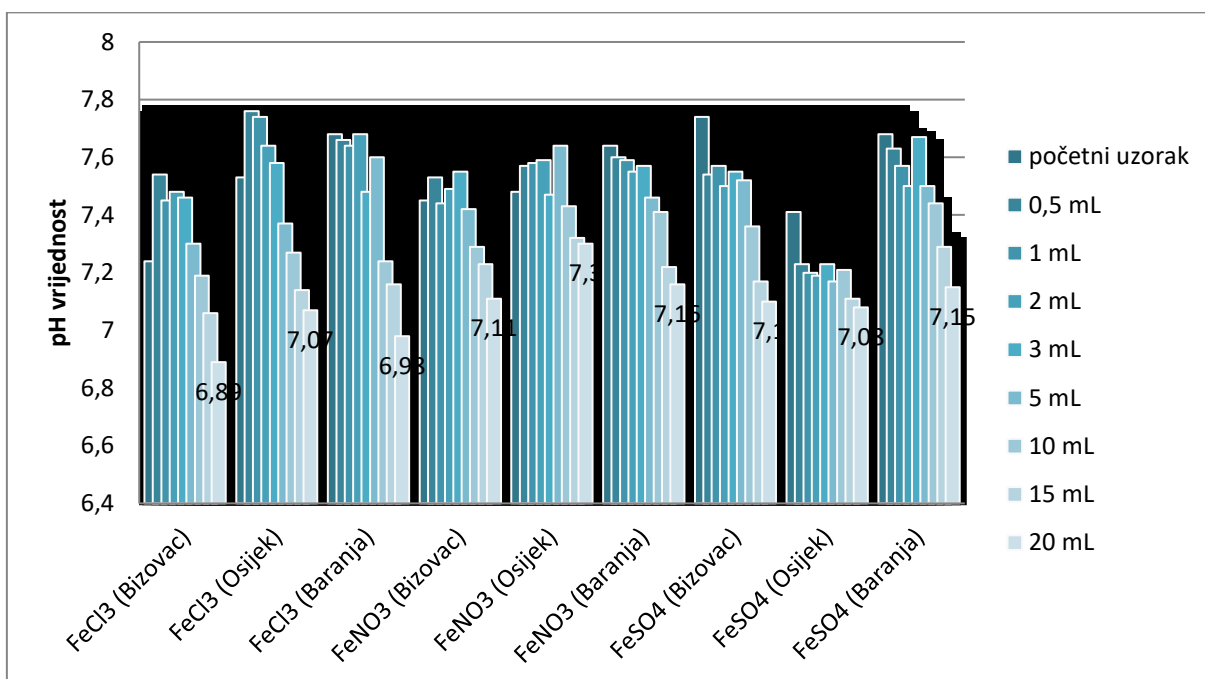
pH vrijednost pokazatelj je koncentracije vodikovih iona, odnosno kiselosti ili lužnatosti medija. pH vrijednost vode jedan je od najznačajnijih procesnih parametara većine metoda obrade voda. pH vrijednosti ispitanih uzoraka vode mjerena je potenciometrijski pomoću pH-metra prije i nakon obrade svih ispitanih uzoraka vode a dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 16 – 17**.

Početne pH vrijednosti kod svih su uzoraka riječnih i podzemnih voda bile unutar dopuštene granice prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023).

Na grafičkom je prikazu (**Slika 16** i **Slika 17**) vidljiv trend smanjenja pH vrijednosti kod uzoraka površinske vode nakon doziranja povećanih količina koagulanata u uzorke. U slučaju podzemne vode, vidljivo je blago povećanje pH vrijednosti pri manjim koncentracijama koagulanata, dok je dodatkom većih količina koagulanata jasno vidljivo smanjenje pH vrijednosti. U uzorcima kojima je dodana najveća količina koagulanata vidljivo je znatno smanjenje pH vrijednosti te je uglavnom blizu minimalno dopuštenoj vrijednosti, a u slučaju željezova klorida na uzorku Drave, čak i prelazi graničnu vrijednost.



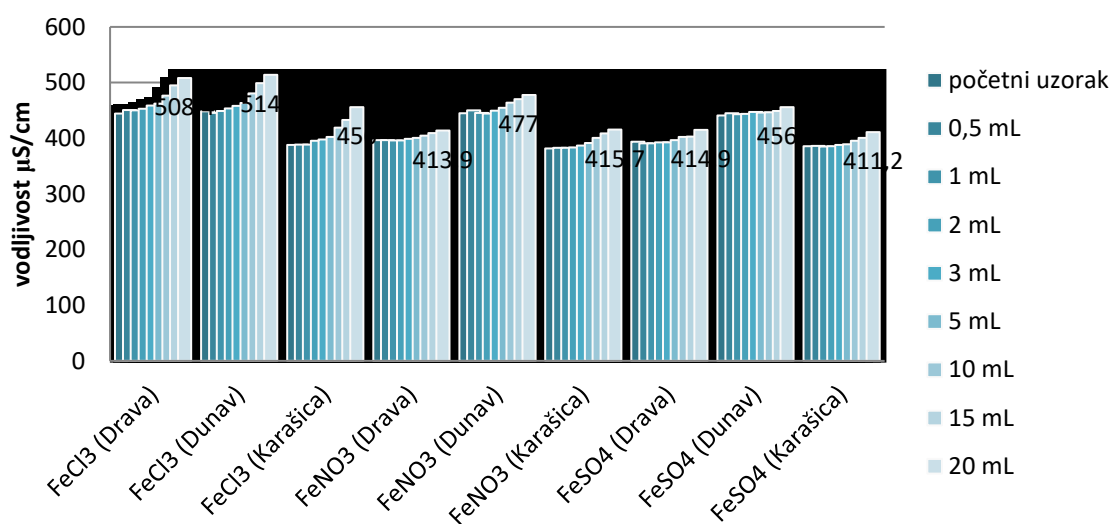
Slika 16. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na pH vrijednosti ispitanih uzoraka površinskih voda



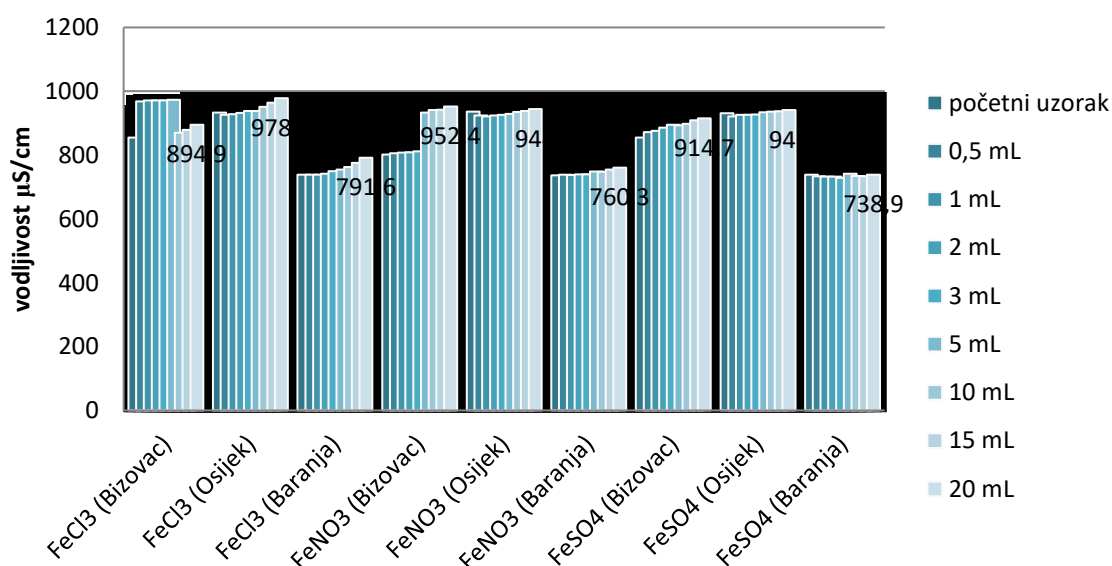
Slika 17. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na pH vrijednosti ispitanih uzoraka podzemnih voda

4.4. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA VODLJIVOST

Vodljivost je sposobnost medija da provodi električnu struju, a ovisi o koncentraciji otopljenih iona u vodi i temperaturi vode. Vodljivost ispitanih uzoraka vode mjerena je pomoću konduktometra, prije i nakon obrade svih ispitanih uzoraka vode a dobiveni rezultati prikazani su na Slikama 18 – 19.



Slika 18. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na vodljivost ispitanih uzoraka površinskih voda

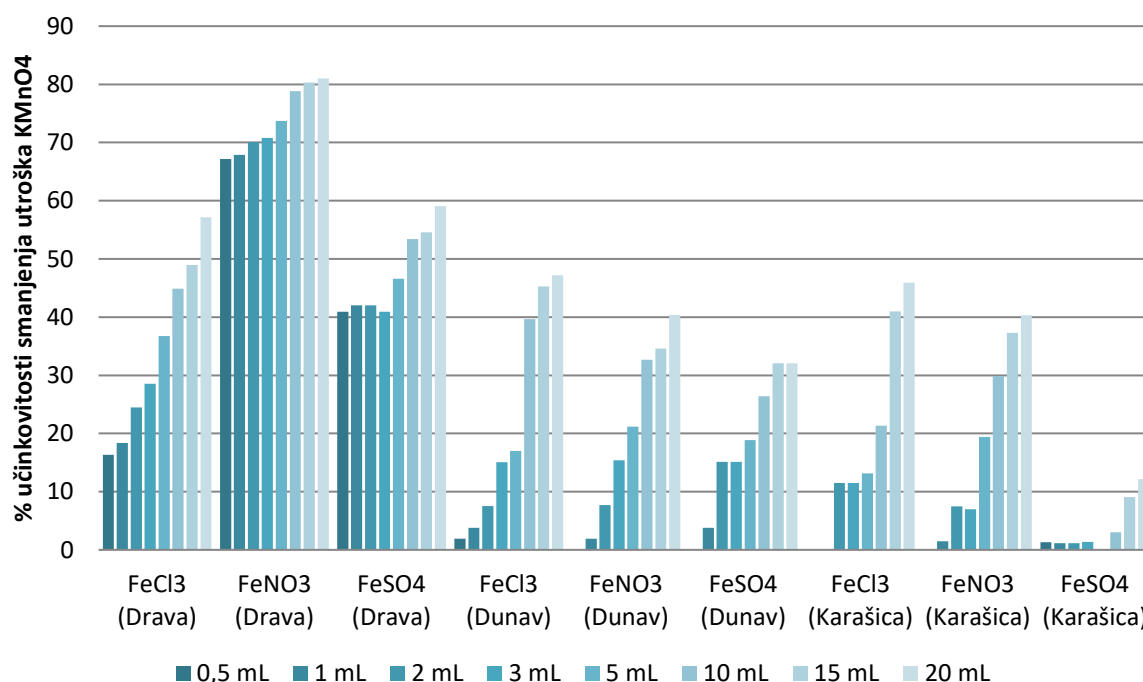


Slika 19. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na vodljivost ispitanih uzoraka podzemnih voda

Početni uzorci pokazuju vodljivost unutar granica maksimalno dopuštene razine (koja iznosi $2500 \mu\text{S}/\text{cm}$). Grafički prikaz utjecaja dodatka koagulanata na vodljivost uzoraka površinskih voda pokazuje trend blagog povećanja vodljivosti (**Slika 18**). U slučaju podzemne vode, slično kao i s pH vrijednošću, odnos dodane količine koagulanata i vodljivosti nije tako jasan, iako se generalno također može uočiti blago povećanje vodljivosti kod većine uzoraka (**Slika 19**). I kod ispitanih uzoraka podzemne i kod ispitanih uzoraka površinske vode, dodatkom svih količina koagulanata, vodljivost ne prelazi zadanu MDK vrijednost.

4.5. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA UTROŠAK KMnO_4

Utrošak kalijeva permanganata indirektan je pokazatelj udjela organskih tvari u vodi, a određen je titrimetrijski prije i nakon obrade svih ispitanih uzoraka vode. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 20 – 21**.



Slika 20. Prikaz utjecaja dodatka koagulanata na učinkovitost smanjenja utroška KMnO_4 kod ispitanih uzoraka površinskih voda

Na **Slici 20** uočljivo je smanjenje utroška KMnO_4 s povećanjem dodane količine koagulanata kod ispitanih uzoraka površinskih voda.

Najznačajnije povećanje djelotvornosti uočljivo je kod uporabe željezova klorida te kod uporabe željezova nitrata. Željezov sulfat pokazuje najslabije djelovanje, osim u slučaju uzorka

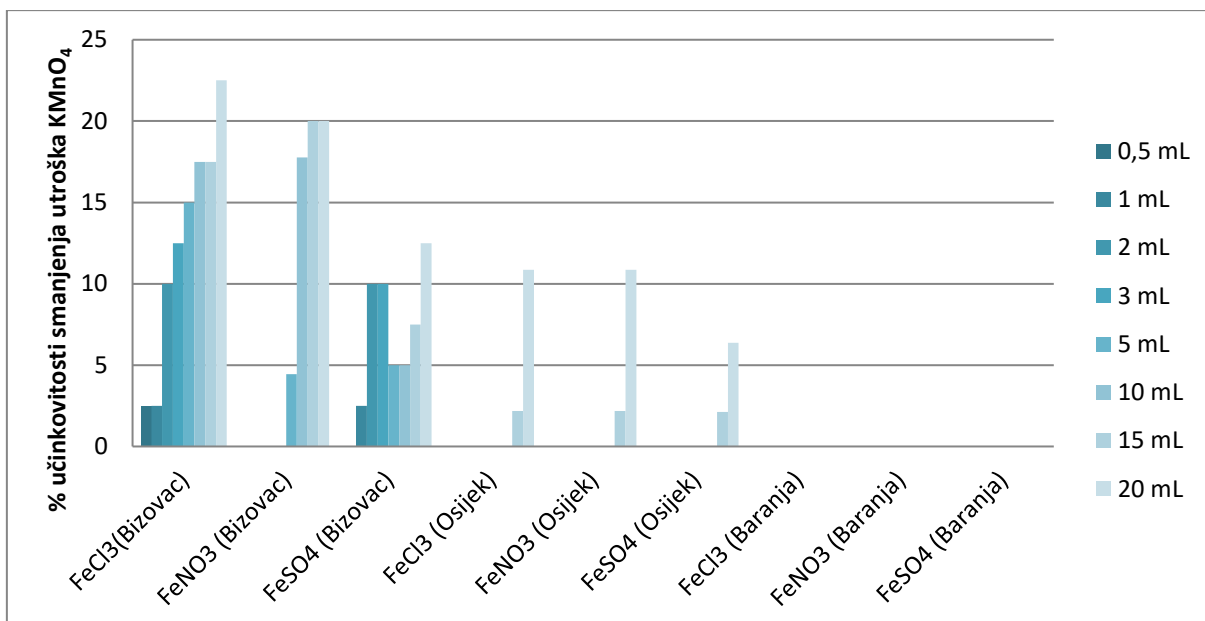
Drave, no tamo odnos dodane količine koagulanta i povećanja učinkovitosti nije izražen kao pri doziranju druga dva ispitana koagulanta. Prilikom uporabe FeCl_3 i FeNO_3 , uočljiva je korelacija između povećanja doze koagulanta i učinka smanjenja potrošnje, dok je kod FeSO_4 uočljivo da u nekim slučajevima veća količina ne znači nužno i bolji učinak, već i slabiji ili barem jednak.

U tabličnom prikazu (**Tablica 3**) vidljive su vrijednosti utroška količine kalijeva permanganata u početnim uzorcima te u uzorcima u kojima je postignuto najveće smanjenje potrošnje KMnO_4 . U svakom od uzoraka vidljivo je najučinkovitije smanjenje utroška kalijeva permanganata pri najvećoj dodanoj količini (20 mL), te je u svim uzorcima razina potrošnje unutar granica maksimalno dopuštene količine (5 mg O_2/L , odnosno 20 mg KMnO_4/L).

Tablica 3. Prikaz utroška KMnO_4 u uzorcima površinskih voda (početni uzorci i uzorci s najučinkovitijom količinom koagulanata)

| | FeCl_3 | | FeNO_3 | | FeSO_4 | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| | Početni uzorak (mg KMnO_4/L) | Najučinkovitija doza (mg KMnO_4/L) | Početni uzorak (mg KMnO_4/L) | Najučinkovitija doza (mg KMnO_4/L) | Početni uzorak (mg KMnO_4/L) | Najučinkovitija doza (mg KMnO_4/L) |
| Drava | 15,488 | 6,634 (20 mL) | 43,302 | 8,218 (20 mL) | 27,814 | 11,378 (20 mL) |
| Dunav | 16,752 | 8,850 (20 mL) | 16,436 | 9,798 (20 mL) | 16,752 | 11,379 (20 mL) |
| Karašica | 19,280 | 10,430 (20 mL) | 21,177 | 12,643 (20 mL) | 20,861 | 18,332 (20 mL) |

Kod obrađenih uzoraka podzemne vode, dobiveni su suprotni rezultati od rezultata postignutih pri obradi površinskih voda. Jedino je kod uzorka vode iz bunara u Bizovcu vidljiv trend povećanja učinkovitosti uporabom veće količine koagulanta (u slučaju FeCl_3 i FeNO_3). Kod uzorka podzemne vode s crpilišta tvrtke Vodovoda-Osijek d.o.o., uočljivo je kako samo visoke doze koagulanta imaju utjecaj na smanjenje utroška KMnO_4 , dok je u slučaju podzemne vode crpilišta tvrtke Baranjski vodovod d.o.o., vidljivo povećanje utroška KMnO_4 pri svim ispitanim dozama testiranih koagulanata, te je učinkovitost smanjenja utroška KMnO_4 0 % (**Slika 21**).



Slika 21. Prikaz utjecaja dodatka koagulanata na učinkovitost smanjenja utroška KMnO_4 kod ispitanih uzoraka podzemnih voda

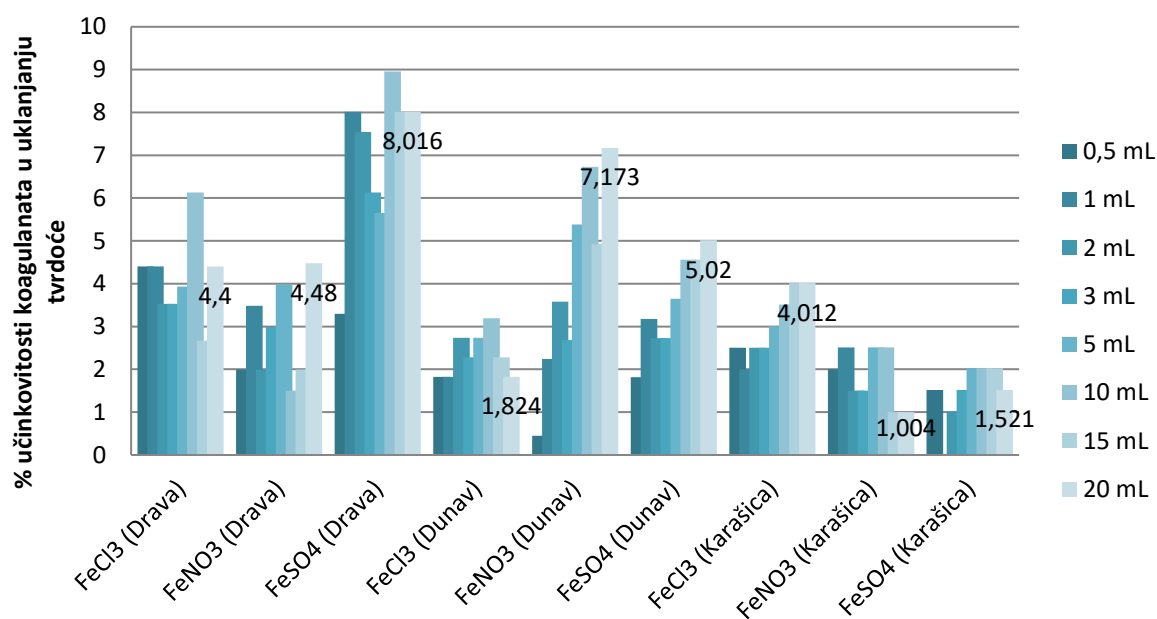
Negativne vrijednosti, na grafu vidljive kao 0 % učinkovitosti smanjenja utroška KMnO_4 , dobivene kod obrađenih uzoraka podzemne vode crpilišta tvrtke Baranjski vodovod d.o.o. rezultat su povećanja koncentracija pojedinih tvari u vodi nakon obrade koagulantima. Ipak, usporedbom početnih vrijednosti UV apsorbancija pri 254 nm (**Tablica 4**), uočeno je kako ta voda ima znatno nižu vrijednost UV apsorbancije u početnom uzorku (0,0094) u usporedbi s primjerice vodom iz Drave, Dunava, Karašice ili bunara u Bizovcu što ukazuje na relativnu čistoću početnog uzorka vode iz Baranje. Nakon doziranja koagulantima, kako je u vodi vrlo mala koncentracija organskih tvari, dozirani koagulanti se ne uklanjaju iz vode vezanjem na organske tvari kao kod drugih ispitanih uzoraka, već ostaju otopljeni u vodi što uzrokuje porast utroška KMnO_4 . Početni uzorak osječke podzemne vode ima nešto višu vrijednost UV apsorbancije nego ostali uzorci te je učinkovitost koagulanata u smanjenju utroška KMnO_4 vidljiva tek pri većim dozama (>15 mL). Utrošak KMnO_4 samo se uvjetno može uzeti kao pokazatelj prisutnosti organskih tvari u vodi jer se i tvari anorganskog podrijetla oksidiraju kalijevim permanganatom.

Tablica 4. Usporedba početnih vrijednosti UV apsorbancija uzoraka i djelotvornosti koagulanata

| | UV (254 nm) | FeCl ₃ | | FeNO ₃ | | FeSO ₄ | |
|-----------------|-------------------|---|--|---|--|---|--|
| | | Utrošak KMnO ₄ (početni) | Utrošak KMnO ₄ (pri 20 mL) | Utrošak KMnO ₄ (početni) | Utrošak KMnO ₄ (pri 20 mL) | Utrošak KMnO ₄ (početni) | Utrošak KMnO ₄ (pri 20 mL) |
| Drava | 0,1126 | 15,488 | 6,634 | 43,302 | 8,218 | 27,814 | 11,378 |
| Dunav | 0,1169 | 16,752 | 8,850 | 16,436 | 9,798 | 16,752 | 11,379 |
| Karašica | 0,1403 | 19,280 | 10,430 | 21,177 | 12,643 | 20,861 | 18,332 |
| Bizovac | 0,0879 | 12,643 | 9,798 | 14,223 | 11,379 | 12,643 | 11,063 |
| Vodovod | 0,1698 | 14,539 | 12,959 | 14,539 | 12,959 | 14,855 | 13,907 |
| Baranja | 0,0094 | 3,793 | 6,638 | 3,793 | 9,166 | 3,793 | 9,482 |

4.6. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA UKUPNU TVRDOĆU

Ukupnu tvrdoću vode primarno određuje koncentracija u vodi prisutnih kalcijevih i magnezijevih iona zajedno s bikarbonatnim, karbonatnim, sulfatnim i kloridnim anionima. Ukupna tvrdoća određivana je titrimetrijski prije i nakon obrade svih ispitanih uzoraka vode. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 22 – 23**.



Slika 22. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na učinkovitost smanjenja tvrdoće kod ispitanih uzoraka površinskih voda

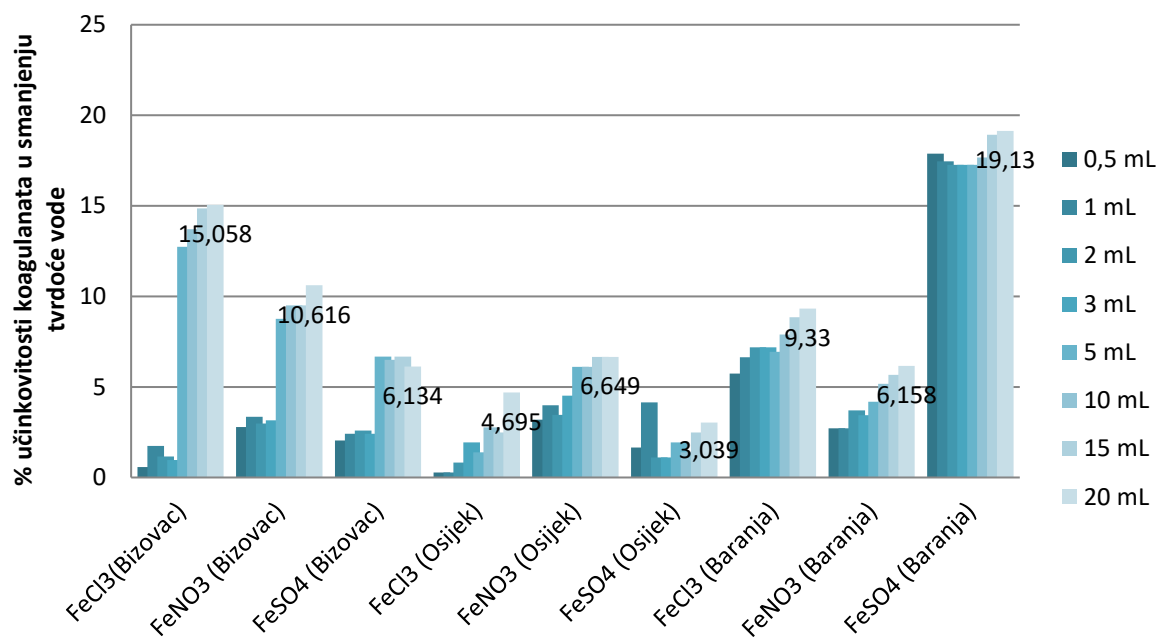
Tablica 5. Prikaz usporedbe vrijednosti tvrdoće u početnim uzorcima i uzorcima nakon koagulacije

| | FeCl ₃ | | FeNO ₃ | | FeSO ₄ | |
|-----------------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| | Početni uzorak (°nj) | Najučinkovitija doza (°nj) | Početni uzorak (°nj) | Najučinkovitija doza (°nj) | Početni uzorak (°nj) | Najučinkovitija doza (°nj) |
| Drava | 12,73 | (10 mL) 11,95 | 11,27 | (20 mL) 10,77 | 11,89 | (10 mL) 10,823 |
| Dunav | 12,28 | (10 mL) 11,89 | 12,51 | (20 mL) 11,61 | 12,28 | (20 mL) 11,664 |
| Karašica | 11,22 | (15 mL) 10,77 | 11,16 | (1 mL) 10,88 | 11,05 | (5 mL) 10,823 |

Na grafičkom je prikazu (**Slika 22**) vidljivo kako doziranje sva tri koagulantna nema znatan utjecaj na smanjenje tvrdoće. Učinkovitost smanjenja tvrdoće iznosi od 1 do 9 %. Nadalje, vidljivo je kako ne postoji povezanost između doze koagulantna i učinkovitosti smanjenja tvrdoće, odnosno, veća doza ne znači nužno veće smanjenje tvrdoće. Niti jedan koagulant ne pokazuje učinkovito djelovanje u svim slučajevima, već se svaki pokazao boljim od druga dva u različitim uzorcima vode. Primjerice, u slučaju Drave, FeSO₄ pokazuje najveću djelotvornost, u slučaju Dunava FeNO₃, a u slučaju Karašice FeCl₃. Djelotvornost koagulanata pri smanjenju ukupne tvrdoće, između ostalog, ovisi o tvrdoći početnog uzorka. U ovome su slučaju tvrdoće sva 3 uzorka približno jednakih vrijednosti (između 11 i 13 °nj) te se prema tome mogu sva tri uzorka vode okarakterizirati kao umjereno tvrde vode.

U **Tablica 5** vidljive su male razlike u djelotvornosti smanjenja tvrdoće između različitih koagulanata. Također ne uočava se povezanost doze koagulantna i učinkovitosti djelovanja kod smanjenja ukupne tvrdoće vode.

Utjecaj koagulanata na učinkovitost smanjenja ukupne tvrdoće podzemne vode razlikuje se od učinkovitosti istih kod površinske vode. Naime, ni u ovom slučaju ne postoji izravna povezanost doze koagulantna s učinkovitošću uklanjanja, no ipak je vidljivo (**Slika 23**) da je učinkovitost smanjenja tvrdoće veća kod podzemnih u odnosu na učinkovitost kod površinskih voda što je vjerojatno uzrokovano i višom ukupnom tvrdoćom kod uzoraka podzemnih voda. Također, niti jedan koagulant ne pokazuje značajno bolji učinak u odnosu na druga dva ispitana.



Slika 23. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na učinkovitost smanjenja tvrdoće kod ispitanih uzoraka podzemne vode

U **Tablica 6** vidljivo je kako su najveću djelotvornost smanjenja ukupne tvrdoće vode postignute kod različitih doza koagulanata. Ipak, u više je slučajeva najveća doza koagulanata (20 mL) bila najdjelotvornija u smanjenju ukupne tvrdoće, nego što je to bilo pri obradi uzoraka površinskih voda. Nadalje, podzemne vode imale su veću početnu tvrdoću, te je značajnija razlika između ukupne tvrdoće početnih uzoraka i tretiranih uzoraka.

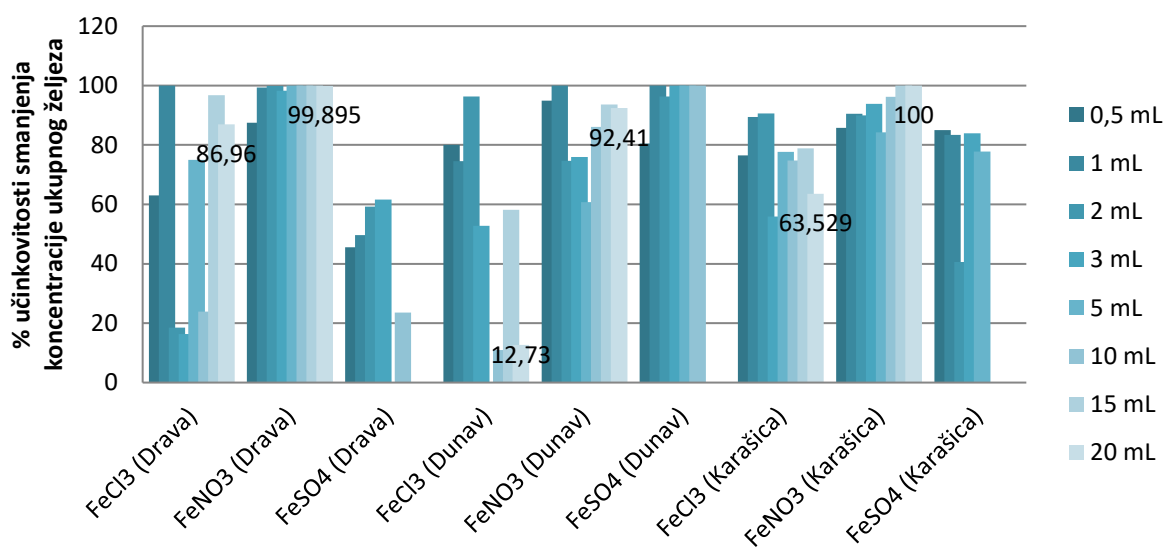
Tablica 6. Prikaz usporedbe vrijednosti tvrdoće u početnim uzorcima i uzorcima nakon koagulacije

| | FeCl ₃ | | FeNO ₃ | | FeSO ₄ | |
|----------------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| | Početni uzorak (°nj) | Najučinkovitija doza (°nj) | Početni uzorak (°nj) | Najučinkovitija doza (°nj) | Početni uzorak (°nj) | Najučinkovitija doza (°nj) |
| Bizovac | 29,05 | (20 mL) 24,67 | 30,11 | (20 mL) 26,92 | 30,23 | (5 mL) 28,21 |
| Vodovod | 20,30 | (20 mL) 19,35 | 21,09 | (15 mL) 19,68 | 20,30 | (1 mL) 19,46 |
| Baranja | 23,44 | (20 mL) 21,25 | 22,77 | (20 mL) 21,37 | 26,97 | (20 mL) 21,81 |

Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima prethodnih istraživanja (Kaleta i Puskarewicz, 2019.) koja su utvrdila da proces koagulacije i flokulacije značajnije ne utječe na smanjenje ukupne tvrdoće. Kaleta i Puskarewicz (2019.) također navode da povišene koncentracije kalcijevih i magnezijevih soli u vodi povećavaju učinke koagulacije jer tijekom procesa djeluju kao adsorbensi.

4.6. UTJECAJ DOZIRANJA KOAGULANATA NA KONCENTRACIJU UKUPNOG ŽELJEZA

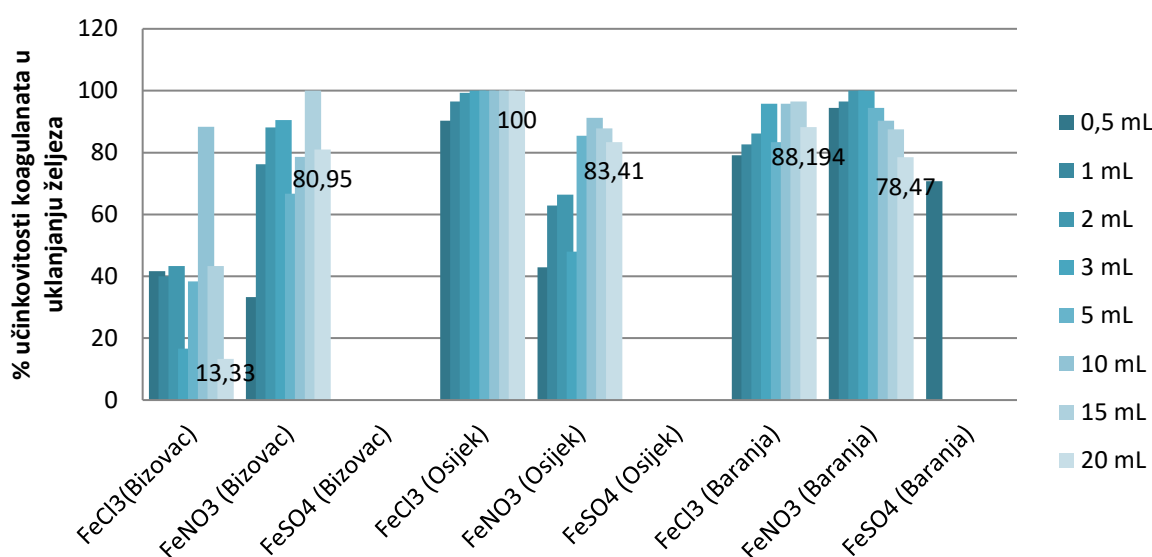
Povećane koncentracije ukupnog željeza u vodi mogu biti posljedica geološkog sastava tla ili mogu biti uzrokovane doziranjem otopina željezovih soli (koagulanata) tijekom procesa prerade vode za ljudsku potrošnju. Koncentracije ukupnog željeza određivane su spektrometrijski prije i nakon obrade svih ispitanih uzoraka vode. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 24 – 25**.



Slika 24. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na uklanjanje željeza kod ispitanih uzoraka površinskih voda

Kod uporabe FeCl₃ i FeNO₃, zabilježeno je smanjenje ukupne koncentracije željeza iako učinak uklanjanja se nije proporcionalno povećavao povećanjem količine koagulanata. Na grafovima (**Slika 24 i 25**) su brojačno prikazani postotci učinka uklanjanja ukupnog željeza pri najvećoj dozi od 20 mL. U nekim je slučajevima ta doza omogućila 100 %-tno uklanjanje željeza, dok je u drugim omogućila tek 10-12 %, a u nekim slučajevima, željezo uopće nije uklonjeno pri toj dozi. Kod uporabe FeSO₄, vidljivo je da u svim uzorcima ostaje vrlo velika količina željeza nakon

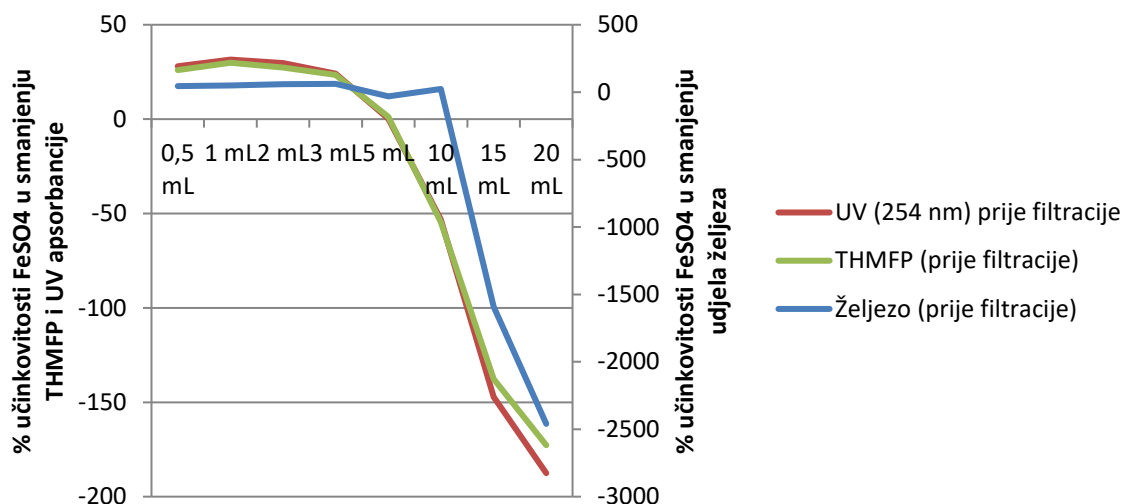
obrade vode, te je učinkovitost uklanjanja 0 % nakon koagulacije. Mjerenjima količine željeza nakon koagulacije uporabom FeSO_4 utvrđene su koncentracije željeza preko 10 puta veće u odnosu na početni uzorak. Razlog navedenoj pojavi povećanja koncentracije ukupnog željeza u uzorcima moguće je povezati s valencijskim oblikom iona željeza kod koagulanata FeSO_4 , gdje je željezo u dvovalentom obliku, a koji ima značajno bolju topljivost u vodi u odnosu na trovalentni ion željeza koji lako i brzo stvara teško topljivi talog željezova (III) hidroksida putem kojeg se ioni željeza uklanjaju iz vode nakon doziranja koagulanata.



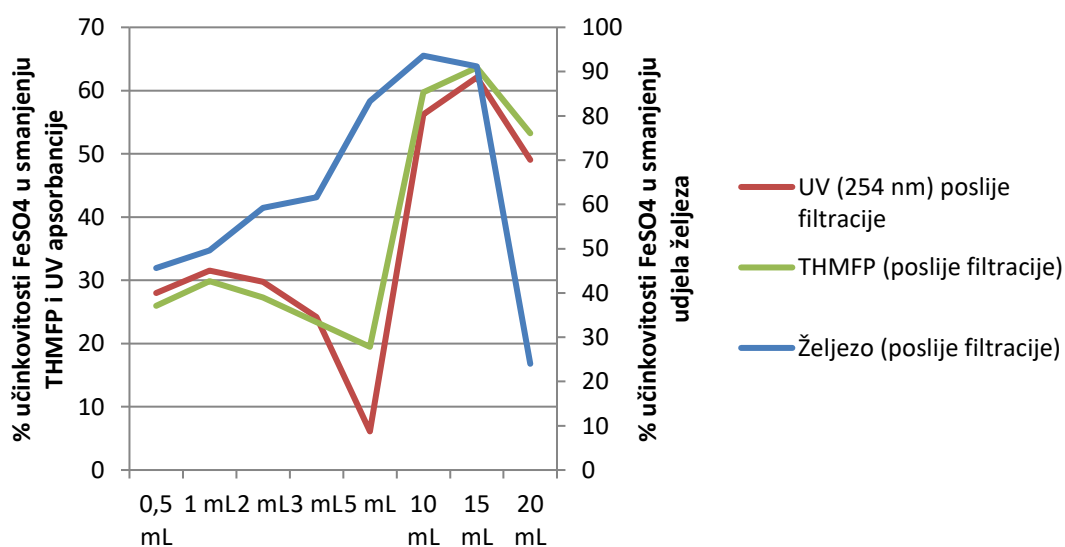
Slika 25. Prikaz utjecaja doziranja koagulanata na uklanjanje željeza kod ispitanih uzoraka podzemnih voda

4.6.1. Utjecaj zaostale količine željeza na rezultate apsorbanije UV_{254} i THMFP

S obzirom na značajnu količinu željeza utvrđenu u uzorcima obrađenim s FeSO_4 , uočena je povezanost viška željeza i negativnih rezultata kod UV apsorbanije pri 254 nm i THMFP. Kako je ranije navedeno, naknadnom filtracijom uzoraka, dobiveni su pozitivni rezultati kod vrijednosti apsorbanije i THMFP, te je ponovno mjerena i koncentracija ukupnog željeza pri čemu su zabilježene manje koncentracije ukupnog željeza. Na **Slikama 26 – 31** prikazane su vrijednosti UV_{254} , THMFP i koncentracije ukupnog željeza prije i nakon dodatne filtracije uzorka vode rijeke Drave, te uzorka podzemne vode iz Bizovca, s osječkog i baranjskog crpilišta.



Slika 26. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄, vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza kod uzorka vode iz rijeke Drave

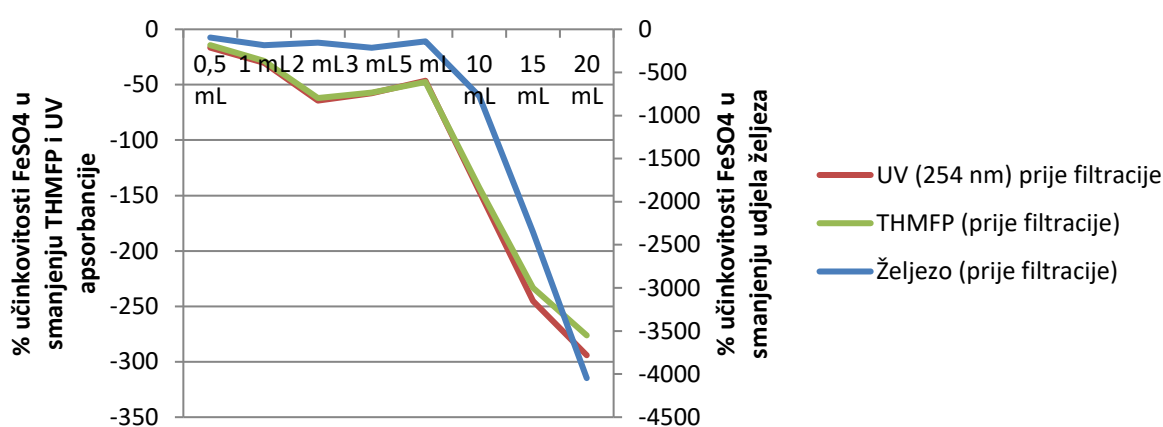


Slika 27. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄, vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza nakon dodatne filtracije kod uzorka vode iz rijeke Drave

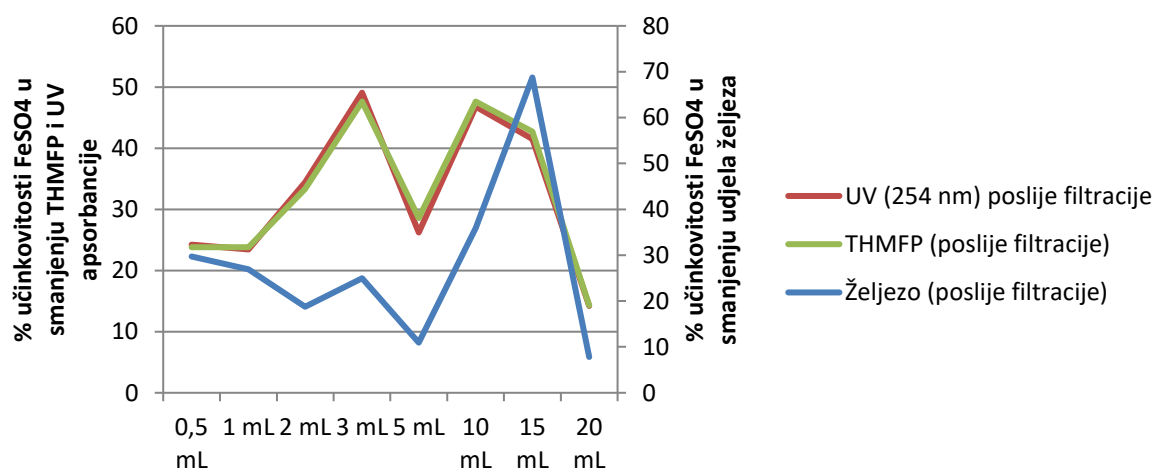
Uočena je povezanost zaostale količine željeza i negativnih rezultata kod smanjenja UV apsorbcije i THMFP nakon obrade uzorka vode s FeSO₄ (**Slika 26**). Značajna količina u vodi zaostalog ukupnog željeza (do 30 puta više od početne vrijednosti kod uzorka s najvećom dozom koagulanta) uzrokuje očitiranje oko 3 puta veće apsorbcije UV₂₅₄, a time i povećanje potencijala nastanka trihalometana. Ponovnom filtracijom obrađenog uzorka vode te mjerenjem željeza i UV₂₅₄, vidljivo je značajno smanjenje koncentracije željeza te smanjenje vrijednosti UV₂₅₄ i THMF. Uočljivo je i da, nakon naknadne filtracije, promjenjivost u

koncentraciji ukupnog željeza utječe na varijacije rezultata mjerenja apsorbancije UV₂₅₄, a time i varijacije u vrijednostima THMFP (Slika 27).

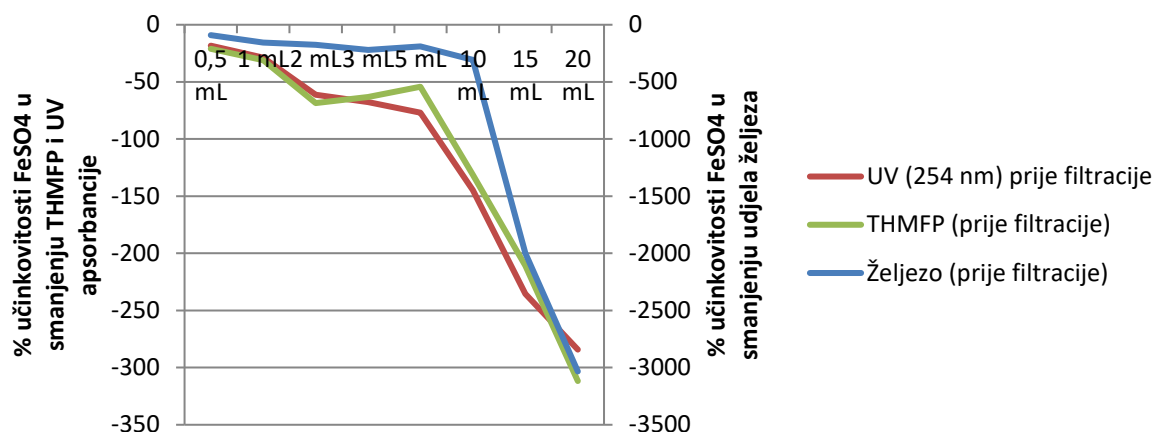
Primjerice, pri doziranju 15 mL koagulanta, vidljivo je da je naknadnom filtracijom željezo uklonjeno za oko 90 %, pri čemu je učinkovitost smanjenja vrijednosti apsorbancije UV₂₅₄ i THMFP iznosila blizu 60 %. S druge strane, povećanjem doze na 20 mL, vidljivo je smanjenje djelotvornosti uklanjanja željeza, a time je i smanjenje vrijednosti apsorbancije UV₂₅₄ i THMFP za 10-15 %.



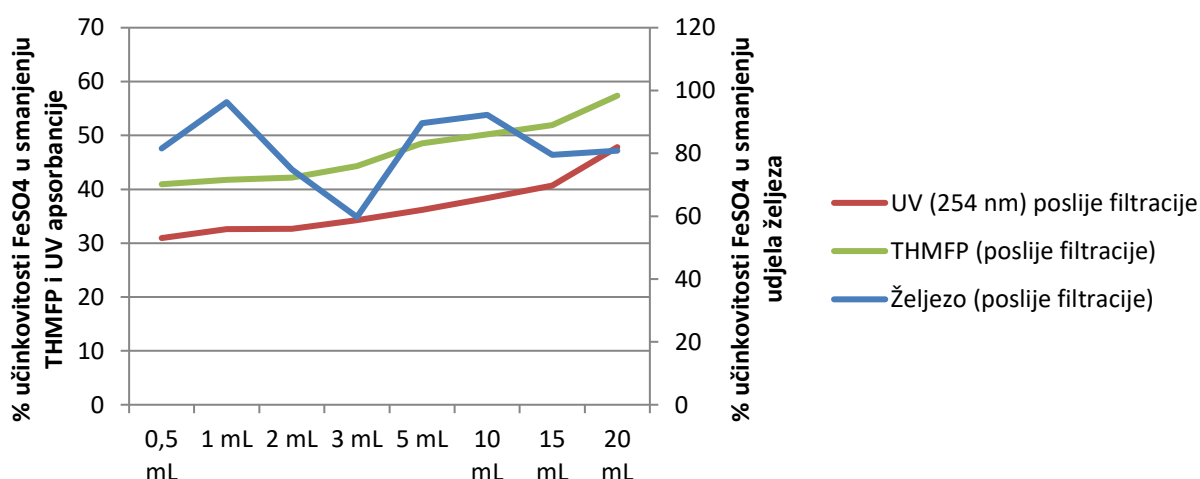
Slika 28. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄, vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza kod uzorka podzemne vode iz Bizovca



Slika 29. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄, vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza nakon dodatne filtracije kod uzorka podzemne vode iz Bizovca



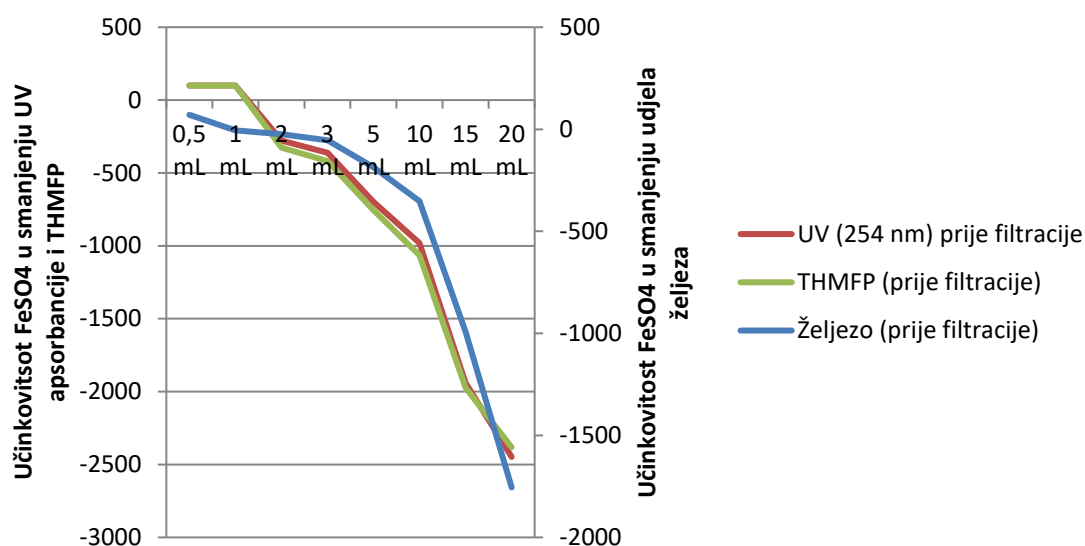
Slika 30. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄, vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza kod uzorka podzemne vode s crpilišta tvrtke Vodovod-Osijek d.o.o.



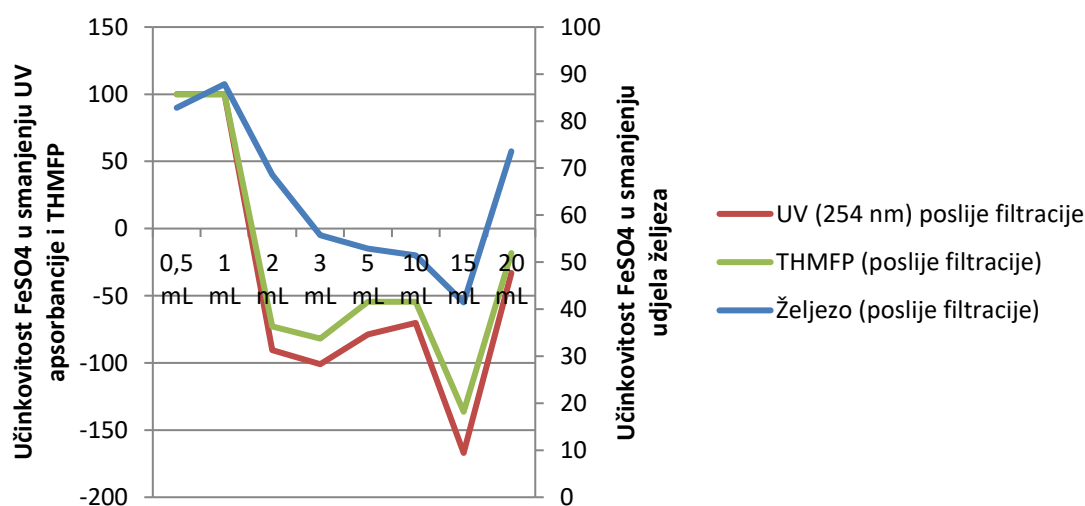
Slika 31. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV₂₅₄, vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza nakon dodatne filtracije kod uzorka podzemne vode s crpilišta tvrtke Vodovod-Osijek d.o.o.

Podzemna voda iz Baranje razlikuje se po rezultatima od ostalih uzoraka vode zbog svoje čistoće u usporedbi s ostalim vodama. Ipak, taj je uzorak dobar pokazatelj utjecaja zaostatka željeza na druge rezultate. Prvi graf (**Slika 32.**) pokazuje jednak trend kao i ostali prikazani uzorci, a na drugom je grafu (**Slika 33.**) ponovno uočljivo poboljšanje rezultata po uklanjanju viška željeza. Pretpostavlja se da negativni rezultati na lijevoj ordinati nisu uzrokovani zaostatkom željeza već nekim drugim komponentama nastalim tijekom reakcije vode s

koagulantom. Isti se uzorak vode kod procjene učinkovitosti smanjenja utroška KMnO_4 jedini potpuno razlikovao u rezultatima, što se pripisuje čistoći početnog uzorka i slaboj filtraciji uzorka s dodanim koagulantom.



Slika 32. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV_{254} , vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza kod uzorka podzemne vode s crpilišta tvrtke Baranjski vodovod d.o.o.



Slika 33. Utjecaj doze koagulanta na učinkovitost smanjenja UV_{254} , vrijednosti THMFP i smanjenja koncentracije ukupnog željeza nakon dodatne filtracije kod uzorka podzemne vode s crpilišta tvrtke Baranjski vodovod d.o.o.

4.6.2. Usporedba učinkovitosti koagulanata pri uklanjanju željeza

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023), MDK za koncentraciju ukupnog željeza u vodi za ljudsku potrošnju iznosi 200 µg/L. U **Tablica 7** prikazane su izmjerene koncentracije ukupnog željeza u početnim uzorcima te koncentracije ukupnog željeza u uzorcima nakon doziranja koagulanata.

Željezov klorid i željezov nitrat pokazuju visoku učinkovitost pri uklanjanju željeza te uzrokuju povećanje koncentracije željeza u uzorcima vode nakon obrade.

Pri obradi vode doziranjem FeSO₄, u uzorcima dolazi do povećanja koncentracije željeza što može biti posljedica visoke topljivosti dvovalentnog iona željeza u vodi.

Najbolja učinkovitost pri obradi vode postignuta je doziranjem željezova nitrata, potom doziranjem željezova klorida, pri čemu su rezidualne koncentracije ukupnog željeza kod primjene oba koagulanta ispod MDK vrijednosti.

Tablica 7. Usporedba učinkovitosti koagulanata u smanjenju koncentracije ukupnog željeza

| | Drava | Dunav | Karašica | Bizovac | Vodovod | Baranja |
|--------------------------------|-------|-------|----------|---------|---------|---------|
| Početni uzorak (µg/L) | 230 | 137,5 | 425 | 150 | 722,5 | 360 |
| FeCl₃ (µg/L) | 7,5 | 5 | 40 | 17,5 | 0 | 12,5 |
| FeNO₃(µg/L) | 0 | 0 | 0 | 0 | 95 | 0 |
| FeSO₄ (µg/L) | 120 | 0 | 67,5 | 312,5 | 738,22 | 102,5 |

4.7. UDIO NITRATA NAKON OBRADJE VODE DOZIRANJEM FeNO₃

Primjenom željezova klorida i željezova nitrata postignuti su slični rezultati pri uklanjanju željeza, no najučinkovitije uklanjanje postignuto je doziranjem željezova nitrata. Nakon obrade vode s FeNO₃ izmjerene su koncentracije nitrata u obrađenim uzorcima, a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 8**. Koncentracija nitrata određena je mjerenjem apsorbancije pri λ = 220 nm s UV-VIS spektrofotometrom u obrađenim uzorcima vode rijeke Drave s FeNO₃.

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023), MDK za koncentraciju nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iznosi 50 mg/L. Iz **Tablice 8** vidljivo je da je koncentracija nitrata u uzorcima vode

nakon obrade viša od navedene MDK vrijednosti pri uporabi doze FeNO₃ višim od 10 ml/l uzorka vode.

Tablica 8. Koncentracije nitrata u uzorcima vode rijeke Drave nakon obrade dodatkom FeNO₃

| Doza koagulanta | A (220 nm) | mg/L |
|-----------------|------------|--------|
| 0,5 mL | 1,2271 | 23,32 |
| 2 mL | 1,9345 | 37,027 |
| 10 mL | 2,6919 | 51,71 |
| 15 mL | 3,0563 | 58,77 |
| 20 mL | 3,1382 | 60,35 |

5. ZAKLJUČCI

Zadatak je ovoga diplomskog rada bio je usporediti učinkovitost obrade metodom koagulacije i flokulacije. Učinkovitost metode ispitana je u ovisnosti o vrsti uzorka vode (podzemna, površinska) te vrsti koagulantata (željezov (III) klorid, željezov (II) sulfat i željezov nitrat). Koagulantata su dozirani u obliku 1%-tne otopine koagulantata na litru vode u rasponu od 0,5 do 20 mililitara po litri, a učinkovitost metode određena je mjerenjem pH vrijednosti, vodljivosti, ukupne tvrdoće, koncentracije ukupnog željeza, utroška kalijeva permanganata, UV-apsorbancija te potencijal nastanka trihalometana.

Iz dobivenih rezultata eksperimentalnog dijela ovog rada, zaključeno je sljedeće:

- Obradom uzoraka površinske i podzemne vode korištenim koagulantima rezultiralo je smanjenjem vrijednosti apsorbcije UV_{254} pri čemu je udio smanjenja rastao proporcionalno s porastom doze dodanog koagulanata. Najveći udio smanjenja apsorbcije UV_{254} postignut je pri obradi uzorka vode iz Dunava i Karašice doziranjem željezova (III) klorida, dok je pri doziranju željezova sulfata uočen i trend povećanja apsorbcije UV_{254} u odnosu na početnu vrijednost. Kod podzemnih voda najučinkovitije smanjenje apsorbcije UV_{254} postignuto je kod uzoraka vode iz Baranje, dok je kod uzoraka vode iz Bizovca i Osijeka, uočen porast apsorbcije UV_{254} nakon doziranja željezova (II) sulfata.
- Obrada uzoraka površinske i podzemne vode korištenim koagulantima rezultirala je smanjenjem vrijednosti potencijala nastanka trihalometana (THMPF) kod svih uzoraka površinske i podzemne vode kada su korišteni koagulantata željezov klorid i željezov nitrat pri čemu je porast doze rezultirao povećanjem smanjenja THMPF. Odstupanje i porast potencijala nastanka trihalometana zabilježen je samo pri obradi uzoraka vode sa željezovim (II) sulfatom.
- Doziranje ispitivanih koagulanata u uzorke površinskih i podzemnih voda u najvećem broju uzoraka rezultiralo je smanjenjem pH vrijednosti, pri čemu je smanjenje pH vrijednosti bilo izraženije kod uzoraka podzemnih voda i doziranja željezova (II) sulfata.
- Doziranje ispitivanih koagulanata u uzorke površinskih i podzemnih voda nije značajnije uzrokovalo promjenu vodljivosti.
- Obrada uzoraka površinske i podzemne vode korištenim koagulantima rezultirala je smanjenjem utroška $KMnO_4$ kod svih uzoraka površinskih voda, dok je kod obrade pojedinih uzoraka podzemnih voda došlo do povećanja utroška $KMnO_4$ u odnosu na

početnu vrijednost. Najučinkovitijim pri smanjenju utroška KMnO_4 i kod podzemnih i kod površinskih voda pokazao se koagulant željezov klorid.

- Doziranje ispitivanih koagulanata u uzorke površinskih i podzemnih voda uzrokovalo je smanjenje ukupne tvrdoće kod svih uzoraka površinske i podzemne vode. I kod površinskih i kod podzemnih voda, najznačajnije smanjenje ukupne tvrdoće postignuto je pri obradi uzorka vode sa željezovim (II) sulfatom (voda rijeke Drave, podzemna voda s crpilišta tvrtke Baranjski vodovod d.o.o.)
- Doziranje željezova (II) klorida i željezova nitrata kod svih uzoraka površinskih i podzemnih voda rezultiralo je smanjenjem koncentracije ukupnog željeza, dok je doziranje željezova (II) sulfata kod svih uzoraka površinskih i podzemnih voda uzrokovalo povećanje koncentracije ukupnog željeza u obrađenim uzorcima vode.

Uzimajući u obzir sve dobivene rezultate može se zaključiti da se za obradu ispitanih uzoraka površinske i podzemne vode najpogodnijim pokazao koagulant željezov (III) klorid. Naime, iako je u pojedinim slučajevima željezov nitrat pokazao iznimnu učinkovitost, analizom obrađenih uzoraka vode utvrđeno je da značajno doprinosi povećanju koncentracija nitrata koje su u pojedinim uzorcima bile i iznad MDK vrijednosti.

Slabijoj učinkovitosti željezova sulfata doprinosi u njegovoj molekuli prisutni dvovalentni ion željeza koji ima slabiji neutralizacijski učinak te sporiju tvorbu željezova hidroksida putem kojeg se uklanjaju prirodne organske tvari i druge komponente prisutne u uzorcima vode.

6. LITERATURA

- Akram S., Rehman F.: Hardness in Drinking-Water, its Sources, its Effects on Humans and its Household Treatment. *Journal of Chemistry & Applications* 4: 1-4, 2018.
- Culea M., Cozar O., Ristoiu D.: Methods validation for THMs determination in drinking water. *Journal of Environmental Protection and Ecology* 41:1594 – 1597, 2009.
- El-Batrawy O.A., El-Sonbati M.A., El-Awadly E.M., Hegazy T.A.: Study on Ferric Chloride Coagulation Process and Fenton's Reaction for Pretreatment of Dairy Wastewater. *Current Science International* 9:1-10, 2020.
- Golea D.M., Upton A., Jarvis P., Moore G., Sutherland S., Parsons S.A., Judd S.J.: THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research* 112:226-235, 2017.
- Gregory J., Duan J.: Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and Applied Chemistry* 73: 2017–2026, 2001.
- Habuda-Stanić M., Stjepanović M.: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda: Upute za laboratorijske vježbe. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2022.
- Hassan Omer N.: Water Quality Parameters. *Water Quality - Science, Assessments and Policy*, str. 1-19, IntechOpen, London, 2019.
- Hem J.D.: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. U.S. Geological Survey, Reston, 1985.
- Kaleta J., Puzskarewicz A.: Influence of Water Hardness on the Effectiveness of Coagulation of Humic Compounds. *Journal of Ecological Engineering* 20: 126–134, 2019.
- Kralj E.: Pokazatelji i indeksi kakvoće podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske. *Doktorska disertacija*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2017.
- Kuleš M., Habuda-Stanić M.: Analiza vode. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2000.
- Li P., Karunanidhi D., Subramani T., Srinivasamoorthy K.: Sources and Consequences of Groundwater Contamination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 80:1-10, 2021.

- Mason J.D., Cone M.T., Fry E.S.: Ultraviolet (250–550 nm) absorption spectrum of pure water. *Applied Optics* 55:7163-7172, 2016.
- Ojo O., Otieno F.A.O., Ochieng G.M.: Groundwater: Characteristics, qualities, pollutions and treatments: An overview. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* 4:162-170, 2012.
- Pérez-Lucas G., Martínez-Menchón M., Vela N., Navarro S.: Removal assessment of disinfection by-products (DBPs) from drinking water supplies by solar heterogeneous photocatalysis: A case study of trihalomethanes (THMs). *Journal of Environmental Management* 321:1-8, 2022.
- Prakash N.B., Sockan V., Jayakaran P.: Waste Water Treatment by Coagulation and Flocculation. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology* 3:479-484, 2014.
- Saalidong B.M., Aram S.A., Otu S., Lartey P.O.: Examining the dynamics of the relationship between water pH and other water quality parameters in ground and surface water systems. *PLoS ONE* 17: 1-17, 2022.
- Sharma A., Anthal R.: Humic Substances in Aquatic Ecosystems: A Review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 5:18462-18470, 2016.
- Shen Y., Chapelle F.H., Strom E.W., Benner R.: Origins and bioavailability of dissolved organic matter in groundwater. *Biogeochemistry* 122:61–78, 2015.
- Silanpää M.: *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*. Elsevier, Waltham, 2015.