

BORISLAV MALINOVIĆ¹, JOVO MANDIĆ¹,
MIOMIR PAVLOVIĆ², MILORAD TOMIĆ²

Originalni naučni rad
UDC :628.16:504.4.054

Smanjenje HPK-vrijednosti otpadnih voda anodnom oksidacijom u industriji poludisperzija i disperzija

Otpadne vode industrije poludisperzija i disperzija (boja) sadrže znatne količine suspendovanih neorganskih i organskih čestica (pigmenti, punila i razni dodaci). U radu je opisana upotreba anodne oksidacije kao jedan od mogućih postupaka za eliminaciju organskih i neorganskih materija u otpadnim vodama kroz direktno oduzimanje elektrona na anodi ili indirektno obrazovanjem aktivnog kiseonika, odnosno OH-radikala. Korištene su čelične i aluminijumske elektrode, a efikasnost uklanjanja HPK-vrijednosti se povećava sa vremenom elektrolize i primjenom aluminijumske elektrode uz povećanje provodljivosti rastvora dodatkom H₂SO₄.

Ključne riječi: anodna oksidacija, HPK-vrijednost, poludisperzija, disperzija, otpadne vode.

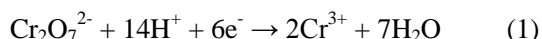
UVOD

Pri utvrđivanju stepena zagađenosti otpadnih voda, posebna pažnja se posvećuje ukupnom sadržaju organskih materija, prije svega onih, koje se brzo mikrobiološki razgrađuju. Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) kao zbirni parametar obuhvata sadržaj svih materija u otpadnim vodama koje se mogu oksidirati. Pored organskih materija tu spada i čitav niz neorganskih supstanci.

Praktično potpuna oksidacija skoro svih organskih materija rastvorenih u vodi, a takođe i mnogih nerastvorenih dešava se primjenom kalijumdihromata u jako kiseloj sredini u prisustvu Ag-sulfata kao katalizatora i Hg(II)sulfata za maskiranje hloridnog jona. Iz potrošnje dihhromata izračunava se potreba kiseonika za oksidaciju organskih materija do CO₂ i H₂O. Azot pri tim oksidacijama prelazi u amonijumsulfat [1].

Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) je količina kiseonika ekvivalentna potrošenom dihhromatu za oksidaciju organskih materija i oksidabilnog dijela neorganskih materija u određenoj zapremini površinske ili otpadne vode koja se ispituje. HPK se može smatrati kao aproksimativna mjera teoretske potrošnje kiseonika, tj. kao količina kiseonika koja se potroši pri potpunoj oksidaciji organskih komponenti u neorganske proizvode i koristi se za procjenu stepena zagađenja vode organskim materijama [2].

Iz utrošene količine dihhromata izračunava se ekvivalent utošenog kiseonika. Dihromat se redukuje prema jednačini:



Adrese autora: ¹Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, ²Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik

Rad primljen: 10.08.2012.

Iz jednačine (1) vidi se da je svaki dihhromatni jon po oksidacionoj sposobnosti ekvivalentan sa tri kiseonikova atoma, jer svaki atom kiseonika prima dva elektrona kada reaguje kao oksidaciono sredstvo.

OTPADNE VODE INDUSTRIJE POLU-DISPERZIJA I DISPERZIJA

Otpadne vode industrije boja (disperzije, poludisperzije) su uglavnom otpadne vode nastale pranjem tankova i opreme nakon proizvodnje određene šarže proizvoda. To najčešće rezultira nastajanje razrijeđene boje kao otpadne vode. Imajući u vidu ostale vode za ispiranje, koncentracija suspendovanih supstanci u otpadnoj vodi može znatno varirati.

Jedan od načina tretmana ovakvih otpadnih voda je ponovno korišćenje ispirnih voda na način da se minimizira količina otpadnih voda. To se može učiniti na dva načina:

- Otpadna voda se može ponovno koristiti za pranje, no to će dovesti do prilično brzog pogoršanja čistoće tankova i opreme, a i voda će postati prilično koncentrovana suspenzija.

- Druga varijanta je da se istraži ponovno korišćenje ispirne vode umjesto svježe napojne vode. Veliki problem koji treba riješiti je kvalitet proizvoda na koji ne smije uticati ponovna upotreba ispirne vode.

Na primjer, ovisno o porijeklu, vode za ispiranje mogu da sadrže čvrste supstance s nepoželjnim svojstvima kao što su teksture ili boje koje mogu utjecati na kvalitetu proizvoda. Ispirne vode s teksturom ili bojom se jedino mogu koristiti u proizvodima sa istom teksturom ili bojom. Osim toga vodu od pranja ograničava i prostor za skladištenje. U tom smislu, proizvodnja boja zavisi od potražnje na tržištu, tj. ne mogu se sve ispirne vode trenutno iskoristiti.

Otpadne vode ove industrije se sastoje od vode i komponenti boja (uglavnom čvrste supstance koje su

suspendovane u otpadnoj vodi). Ove otpadne vode ne mogu biti ispuštene direktno u javnu kanalizaciju jer ne zadovoljavaju neke maksimalno dozvoljene izlazne parametre kao što su mutnoća, hemijska potrošnja

kiseonika (HPK), biološka potrošnja kiseonika (BPK₅) i ukupno suspendovane čestice. Analiza ispirnih voda industrije boja koja je korišćena u eksperimentalnom dijelu rada je data u tabeli 1.

Tabela 1 - Rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja otpadne vode

Parametar	Nađena vrijednost	MDV	Jedinica mjere	Metoda
Hemijska potrošnja kiseonika HPK (iz K ₂ Cr ₂ O ₇)	25100	125	gO ₂ /m ³	BAS ISO 6060:2000
pH	7,1	6,5-9,0	pH jed.	BAS ISO 10523:2002
Alkalitet, kao CaCO ₃	970	-	mg/L	UMH 045
Elektroprovodljivost	1623	-	μS/cm	SMEWW 19 th 2510 B
Ukupne čvrste materije (isparni ostatak)	12430	-	mg/L	UMH 036
Ukupan gubitak žarenjem	4143	-	mg/L	UMH 062
Ukupan žareni ostatak	8287	-	mg/L	UMH 062
Talog nakon 0,5h taloženja	1,5	≤0,5	mL/L	UMH 058
Ukupne susp. materije	892	≤35	g/m ³	UMH 046
BPK ₅	406	≤25	gO ₂ /m ³	BAS ISO 5815-1
Amonijačni azot	1,31	≤10	g/m ³ N	SMEWW 19 th 4500-NH ₃ F
Nitritni azot	<0,01	≤1	g/m ³ N	SMEWW 19 th 4500-NO ₂ B
Nitratni azot	0,8	≤10	g/m ³ N	SMEWW 19 th 4500-NO ₃ B
Ukupni fosfor	0,58	≤3	g/ m ³ P	SMEWW 19 th 4500-P E
Gvožđe, Fe	750	≤2000	mg/m ³	SMEWW 19 th 3500-Fe D
Mangan, Mn	250	≤500	mg/m ³	SMEWW 19 th 3500-Mn D
Ukupni hrom, Cr	<50	≤100	mg/m ³	SMEWW 19 th
Nikl, Ni	<10	≤10	mg/m ³	SMEWW 19 th
Kobalt, Co	<50	≤500	mg/m ³	SMEWW 19 th
Bakar, Cu	30	≤300	mg/m ³	SMEWW 19 th
Cink, Zn	113	≤1000	mg/m ³	SMEWW 19 th
Kadmijum, Cd	<10	≤10	mg/m ³	SMEWW 19 th
Olovo, Pb	<10	≤10	mg/m ³	SMEWW 19 th
MDV - Prema Pravilniku o uslovima za ispuštanje otpadnih voda u površinske vode (Sl. Glasnik RS, br. 44/01)				

Najčešći tretman otpadnih voda u industriji boja u praksi je koagulacija i flokulacija korišćenjem željeznog hlorida. Sadržaj čvrstih supstanci u vodi je promjenjiv i sadržaj željeznog hlorida mora biti proporcionalan sadržaju čvrstih supstanci u vodi. To ponekad dovodi do predoziranja željeznog hlorida. Kada se to dogodi, vode se moraju odložiti kao toksični otpad zbog visoke koncentracije Fe³⁺ jona. To zbriježavanje je skupo, tako da uklanjanje posljedica predoziranja predstavlja značajan trošak za preduzeće.

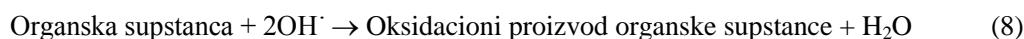
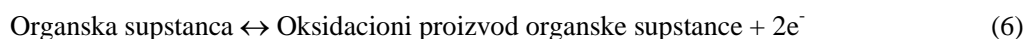
Čvrste supstance u boji mogu se podijeliti u dvije kategorije [3]: čestice koje se talože pod utjecajem

sile teže u nekoliko sati (cca. 10mm u promjeru) i čestice koje tvore koloidnu suspenziju (cca 0.1mm u promjeru). Koagulacija se definiše kao destabilizacija koloidnih suspenzija, a flokulacija kao naknadna aglomeracija malih čestica u flokule koje relativno brzo rastu. Kombinacijom ova dva procesa dolazi do odvajanja koloidnih suspenzija u mulj koji sadrži čvrste supstance i čistu tečnost.

MATERIJALI I METODE

Oksidacija materija sadržanih u otpadnim vodama anodnom oksidacijom se vrši direktnim oduzimanjem

elektrona na anodi ili indirektno obrazovanjem aktivnog kiseonika, odnosno OH – radikala. Anodna oksidacija je elektrodna reakcija zasnovana na elektrolizi. Iako se elektroliza, a takođe i anodna oksidacija, kao fizičko-hemijski postupak, koristi za izdvajanje materija, već duže vrijeme se primjenjuje i za obradu otpadnih voda. Velika mogućnost elektrolize je i smanjenje vrijednosti HPK. Pri elektrolizi se odigravaju dva paralelna procesa, katodna i anodna reakcija. U našem slučaju, zbog vrlo visoke vrijednosti HPK otpadnih voda industrije boja, najinteresantnija je reakcija oksidacije (anodna reakcija).



Reakcija (2) protiče ako je rastvor neutralan, odnosno, kiseo, dok reakcije (3), (4) i (5) protiču u alkalnim rastvorima. Reakcije (6), (7) i (8) mogu pored reakcija (2), (3), (4) i (5) proticati i dovode anodnom, odnosno, hemijskom oksidacijom do smanjenja HPK vrijednosti.

Pored toga, čitav niz organskih jedinjenja kao metanol, etanol, butanol, pentanol, heksanol, etil glikol, glicerol, formaldehid, acetaldehid, sirćetna kiselina, propionska kiselina i fenol u odsustvu hloridnih jona anodno oksidiraju [5]. Ako u rastvoru nema drugih redoks sistema, ovo je zasnovano na oduzimanju elektrona u kontaktu sa anodom kako je prikazano jednačinom (6).

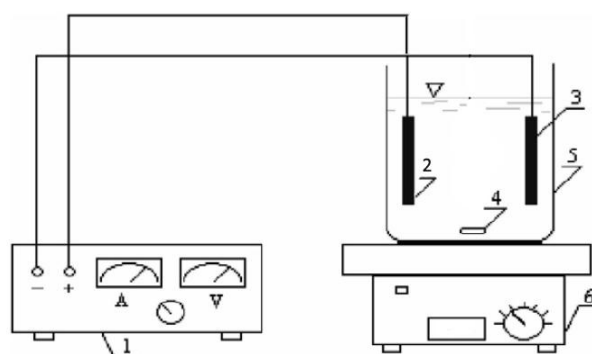
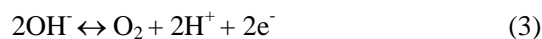
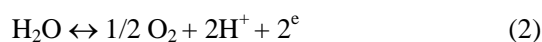
Različite fizičke i hemijske tehnike su korišćene za prečišćavanje ovakvih otpadnih voda, međutim većina njih postaje nezadovoljavajuća zbog uvođenja novih i strožijih zakonskih regulativa koje se tiču ispušta otpadnih voda.

Eksperimenti su provedeni u elektrolitičkoj ćeliji zapremine 400 ml. Električna energija je obezbjeđena laboratorijskim izvorom napajanja (ispravljač tipa UD, Iskra, Slovenija) sa indikatorima napona i struje.

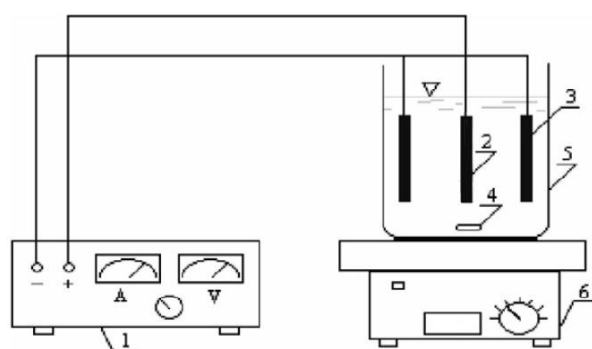
Ćelija ima magnetnu mješalicu u cilju obezbjeđenja dobrog i konstantnog mješanja. Kao anoda, korišćena je aluminijska i anoda od nerđajućeg čelika (dimenzija 5 x 5 cm), a ploče nerđajućeg čelika (dimenzija 5 x 5 cm) kao katoda.

U prvom slučaju obje elektrode (od nerđajućeg čelika) su uronjene vertikalno u ćeliju i nalaze se paralelno jedna u odnosu na drugu (slika 1). U drugom slučaju, aluminijska anoda je u centru ćelije okružena dvjema katodama od nerđajućeg čelika (slika 2). Svi eksperimenti su izvedeni u laboratorijskim uslovima pri naponu od 5 V.

Kod smanjivanja HPK vrijednosti pomoću anodne oksidacije u vodenim rastvorima u zavisnosti od pH vrijednosti sljedeju sljedeće reakcije [4]:



Slika 1 - Šematski prikaz elektrolitičke ćelije (1-izvor el. energije, 2-čelična anoda, 3-čelična katoda, 4-magnet mješalice, 5-elektrohemijska ćelija, 6-magnetna mješalica)



Slika 2 - Šematski prikaz elektrolitičke ćelije (1-izvor el. energije, 2-aluminijska anoda, 3-čelična katoda, 4-magnet mješalice, 5-elektrohemijska ćelija, 6-magnetna mješalica)

Otpadna voda, korišćena u ovom radu je uzorkovana iz lokalnog pogona za proizvodnju boja. Eksperiment je vršen sa originalnim uzorkom (rastvor I)

čija je vrijednost elektroprovodljivosti bila visoka (1623 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i uzorkom kome je dodata sumporna kiselina (rastvor II) kao podržavajući elektrolit – “supporting electrolyte” (3245 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Rastvori koji ne sadrže provodljive soli, imaju veći električni otpor i zbog toga se mora koristiti za istu gustinu struje veći napon.



Slika 3 - Prikaz aparature za određivanje HPK vrijednosti

Elektroliza se provodila 20 minuta, a mjerenje HPK je vršeno zatvorenom spektrofotometrijskom refluks metodom u intervalu od 10 minuta na termobloku (COD Reactor, Hach, SAD), spektrofotometru (COD CheckItDirect, Lovibond, Njemačka) pomoću

standardnih kiveta (Test Tube MR, Lovibond, Njemačka).

REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu nije proučavan uticaj napona, već je korišten stalni napon od 5 V uz dvije vrste anoda, tj. od nerđajućeg čelika i aluminijuma. Pri anodnoj oksidaciji rastvora I, pri naponu od 5 V, zabilježena je struja od 0,3 A (čelična anoda), odnosno 0,41 A (Al anoda) što govori o većem otporu elektrolita ovog uzorka. Rezultati anodne oksidacije rastvora I su dati u tabeli 2.

Zbog većeg otpora rastvora I, u rastvor II je dodata sumporna kiselina koja je znatno smanjila otpor elektrolita. Pri anodnoj oksidaciji rastvora II, pri naponu od 5 V, zabilježena je struja od 2,6 A (čelična anoda), odnosno 3,9 A (Al anoda) što govori i o prednosti aluminijumske u odnosu na anodu od nerđajućeg čelika. Rezultati anodne oksidacije rastvora II su dati u tabeli 3.

Efikasnost uklanjanja HPK za oba rastvora je povećana kako je povećavano vrijeme trajanja elektrolize i primjenom aluminijumske anode. Pretpostavka je da bi efikasnost bila i daleko veća da je još povećano vrijeme elektrolize.

Tabela 2 - Parametri i rezultati anodne oksidacije rastvora I

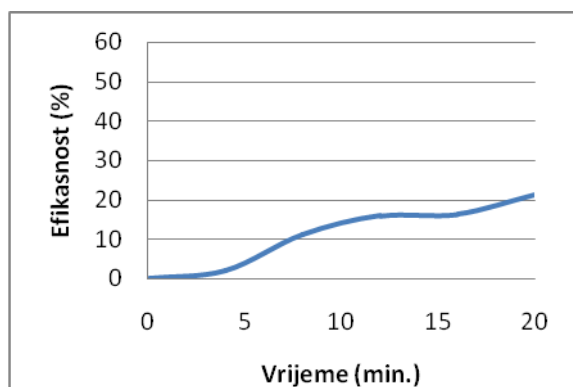
Rastvor I		Rastvor I	
<i>anoda: čelik; katoda: čelik; U = 5V; I = 0,3A</i>		<i>anoda: Al; katoda: čelik; U = 5V; I = 0,41A</i>	
HPK (t=0 min.)	25100 mg O ₂ /L	HPK (t=0 min.)	25100 mg O ₂ /L
HPK (t=4 min.)	24600 mg O ₂ /L	HPK (t=4 min.)	24000 mg O ₂ /L
HPK (t=8 min.)	22300 mg O ₂ /L	HPK (t=8 min.)	21200 mg O ₂ /L
HPK (t=12 min.)	21100 mg O ₂ /L	HPK (t=12 min.)	18900 mg O ₂ /L
HPK (t=16 min.)	21000 mg O ₂ /L	HPK (t=16 min.)	17000 mg O ₂ /L
HPK (t=20 min.)	19800 mg O ₂ /L	HPK (t=20 min.)	15400 mg O ₂ /L

Rastvor I		Rastvor I	
<i>anoda: čelik; katoda: čelik; U = 5V; I = 0,3A</i>		<i>anoda: Al; katoda: čelik; U = 5V; I = 0,41A</i>	
Efikasnost uklanjanja (t=0 min.)	0 %	Efikasnost uklanjanja (t=0 min.)	0 %
Efikasnost uklanjanja (t=4 min.)	1,99 %	Efikasnost uklanjanja (t=4 min.)	4,38 %
Efikasnost uklanjanja (t=8 min.)	11,15 %	Efikasnost uklanjanja (t=8 min.)	15,53 %
Efikasnost uklanjanja (t=12 min.)	15,93 %	Efikasnost uklanjanja (t=12 min.)	24,70 %
Efikasnost uklanjanja (t=16 min.)	16,33 %	Efikasnost uklanjanja (t=16 min.)	32,27 %
Efikasnost uklanjanja (t=20 min.)	21,11 %	Efikasnost uklanjanja (t=20 min.)	38,64 %

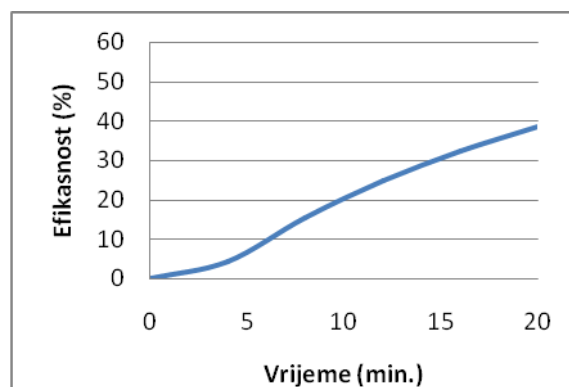
Tabela 3 - Parametri i rezultati anodne oksidacije rastvora II

Rastvor II		Rastvor II	
<i>anoda: čelik; katoda: čelik; U = 5V; I = 2,6A</i>		<i>anoda: Al; katoda: čelik; U = 5V; I = 3,9 A</i>	
HPK (t=0 min.)	25100 mg O ₂ /L	HPK (t=0 min.)	25100 mg O ₂ /L
HPK (t=4 min.)	24400 mg O ₂ /L	HPK (t=4 min.)	22300 mg O ₂ /L
HPK (t=8 min.)	22400 mg O ₂ /L	HPK (t=8 min.)	18600 mg O ₂ /L
HPK (t=12 min.)	20100 mg O ₂ /L	HPK (t=12 min.)	16100 mg O ₂ /L
HPK (t=16 min.)	18600 mg O ₂ /L	HPK (t=16 min.)	13900 mg O ₂ /L
HPK (t=20 min.)	17100 mg O ₂ /L	HPK (t=20 min.)	10900 mg O ₂ /L

Rastvor II		Rastvor II	
<i>anoda: čelik; katoda: čelik; U = 5V; I = 2,6 A</i>		<i>anoda: Al; katoda: čelik; U = 5V; I = 3,9 A</i>	
Efikasnost uklanjanja (t=0 min.)	0 %	Efikasnost uklanjanja (t=0 min.)	0 %
Efikasnost uklanjanja (t=4 min.)	2,78 %	Efikasnost uklanjanja (t=4 min.)	11,15 %
Efikasnost uklanjanja (t=8 min.)	10,75 %	Efikasnost uklanjanja (t=8 min.)	25,89 %
Efikasnost uklanjanja (t=12 min.)	19,92 %	Efikasnost uklanjanja (t=12 min.)	35,85 %
Efikasnost uklanjanja (t=16 min.)	25,89 %	Efikasnost uklanjanja (t=16 min.)	44,62 %
Efikasnost uklanjanja (t=20 min.)	31,87 %	Efikasnost uklanjanja (t=20 min.)	56,58 %

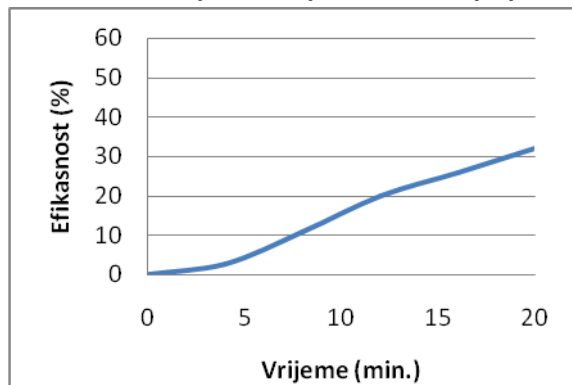


a)

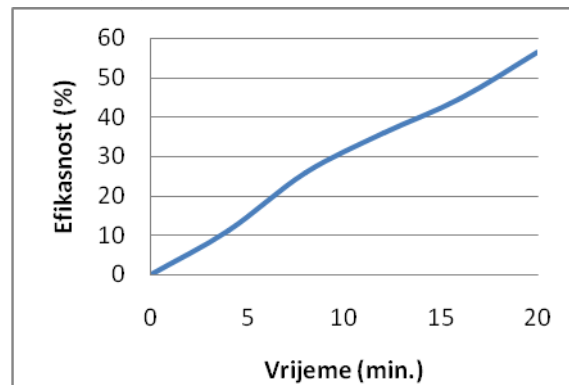


b)

Grafik 1,2 - Efikasnost smanjenja HPK za rastvor I (a-čelična anoda, b-Al anoda)

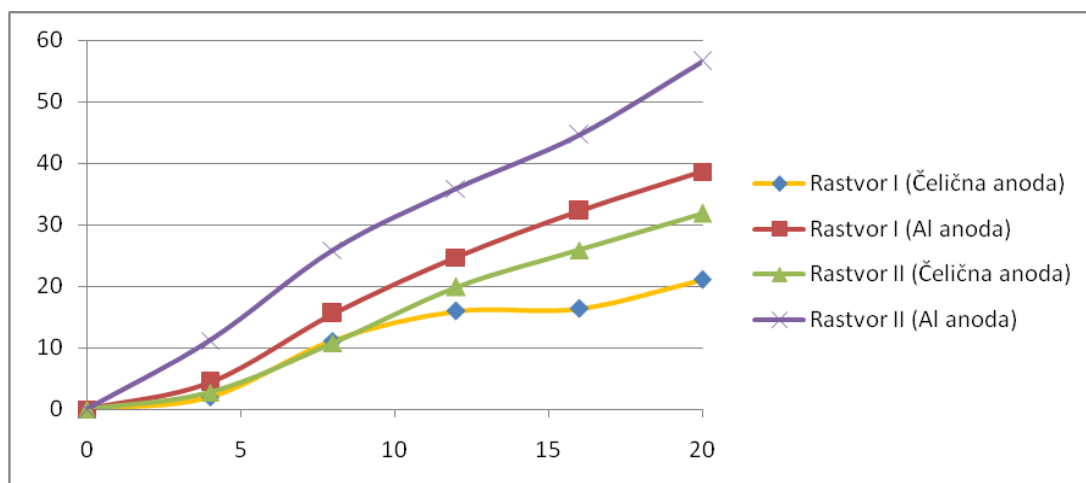


a)



b)

Grafik 3, 4 - Efikasnost smanjenja HPK za rastvor II (a-čelična anoda, b-Al anoda)



Grafik 5 - Efikasnost smanjenja HPK za rastvor I i II sa čeličnom i Al anodom

ZAKLJUČAK

Oksidacija materija sadržanih u otpadnim vodama anodnom oksidacijom se vrši direktnim oduzimanjem elektrona na anodi ili indirektno obrazovanjem aktivnog kiseonika, odnosno OH – radikala.

Na osnovu rezultata istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Anodna oksidacija se teže sprovodi kod otpadnih voda koje ne sadrže provodljive soli, tj. imaju veći električni otpor i zbog toga se mora koristiti za istu gustinu struje veći napon ili se naknadno dodaju supstance koje će smanjiti otpor elektrolita.
- Povećanjem vremena elektrolize povećava se efikasnost smanjenja HPK vrijednosti.
- Na anodnu oksidaciju veliki uticaj ima vrsta anodnog materijala i raspored elektroda.
- Pravilnim izborom anodnog materijala i ukoliko je potrebno, smanjenjem otpornosti elektrolita,

moguće je postići veliku efikasnost uklanjanja HPK vrijednosti (>50 %) za relativno malo vrijeme elektrolize (<30 minuta).

LITERATURA

- [1] R.Kellner, *Analytical Chemistry-A Modern Approach to Analytical Science*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [2] G.Schwedt, *The Essential Guide to Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [3] L.L. Jewell i saradnici, *Toward zero waste production in the paint industry*, Water SA Vol. 30 No. 5 (Special edition), 2004.
- [4] L. Hartinger.: "Abwasser- und Recyclingtechnik", Hanser-Verlag, 1991.
- [5] Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering.: "Abwasser Technik in der Produktion", WEKA Fachverlag für technische Führungskräfte GmbH, 1995., 5/5.2.2.

ABSTRACT

REDUCTION OF COD-VALUE OF WASTEWATER BY ANODIC OXIDATION IN INDUSTRY OF SEMI-DISPERSION AND DISPERSION

Wastewater industry semi-dispersion and dispersion (dye) contain considerable amounts of suspended inorganic and organic particles (pigments, fillers or additives). This paper describes the use of anodic oxidation as one of the possible procedures for the elimination of organic and inorganic substances in wastewater by directly electrochemically take electrons on the anode, or indirectly, forming of active oxygen or OH-radicals. Were used steel and aluminum electrodes and removal efficiency of COD-value increases with time of electrolysis and using aluminum electrodes with increasing conductivity of solution addition H_2SO_4 .

Key words: anodic oxidation, COD-value, semi-dispersion, dispersion, waste water.

Paper received: 10.08.2012.

Scientific paper