

Primena elektrohemijских метода за пречишћавање отпадних вода. део II. електрофлотација и електрохемијска оксидација

U radu je dat pregled primene elektroflotacije i elektrooksidacije u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Takođe, razmatrana je i primena elektrohemijskih tehnologija u slučajevima zagađenja vode refraktorskim polutantima. Dat je i pregled elektroda koje se preporučuju u pojedinačnim slučajevima.

Ključне речи: *отпадне воде, електрофлотација, електрооксидација*

1. UVOD

Problem zagađenja vode, vazduha i zemljišta toksičnim i kancerogenim materijama, neorganskog i organskog porekla prisutan je u mnogim granama industrije (tekstilnoj, automobilskoj, elektro idr.). Da ne bi došlo do sve veće akumulacije toksičnih komponenata u prirodnim resursima neophodno je prečišćavanje ili neutralizacija štetnog dejstva bilo koje vrste otpada. Primenom savremenih tehnologija prečišćavanja moguće je problem zagađenja smanjiti. Veliki je broj istraživanja koja se bave problematikom prečišćavanja otpada, a samo su neka od njih našla i praktičnu primenu. Tehnologije sa primenom električne struje u procesima prečišćavanja otpadnih voda i voda za piće, do skora su bile skupe metode koje se nisu praktično primenjivale, ali su bile predmet velikog broja istraživanja. Elektrohemiske tehnologije prečišćavanja voda su sledeće:

- Elektrodepozicija
- Elektrokoagulacija
- Elektroflotacija
- Elektrohemijska oksidacija
- Elektrohemijska redukcija.

U poslednje dve decenije elektrohemijike tehnologije nalaze sve veću praktičnu primenu, naročito u slučajevima kada se radi o vodi zagađenoj refraktornim polutantima.

2. ELEKTROFLOTACIJA

Elektroflotacija je jednostavan proces u kome se polutanti odvajaju na površini vode uz pomoć malih mehurova vodonika i kiseonika koji se stvaraju elektrolizom vode. Elektrohemijska reakcija na katodi redukuje vodonik iz vode do elementarnog gasa. Paralelno na anodi teče proces oksidacije kiseonikovog jona iz vode do gasa kiseonika. Primarna primena metode je u koncentraciji minerala iz rude.

Adresa autora: Institut za bakar, Bor, Zeleni bulevar
35

2.1. Faktori koji utiču na efikasnost elektroflotacije

Proces elektroflotacije se može sagledati preko sledećih parametara:

- Efikasnosti uklanjanja polutanata
- Potrošnje energije
- Potrošnje hemikalija

Efikasnost uklanjanja polutanata u velikoj meri zavisi od veličine mehurova koji prolaze kroz sistem. Potrošnje energije je u direktnoj vezi sa izgledom uređaja, materijalima koji se koriste kao elektrode, uslovima koji vladaju u sistemu (gustina struje, provodljivost efluenta i drugo). Ako su čestice koje se žele ukloniti iz vode nanelektrisane onda se preporučuje da i mehurovi budu nanelektrisani (suprotnim nanelektrisanjem).

Uticaj pH vrednosti

Veličina mehurova koji se stvaraju u sistemu su u direktnoj vezi sa pH vrednosti otpadne vode. Na pH 7 (neutralna sredina) mehurovi vodonika koji se formiraju su najmanji. Za kiseonik važi pravilo da sa povećanjem pH vrednosti raste i veličina mehurova. Treba napomenuti da veličina mehurova zavisi i od materijala od koga su izrađene katode i anode.

Tabela 1 - Zavisnost veličine mehurova vodonika od pH vrednosti

pH vrednost	Veličina mehurova vodonika
2	23 µm
4	16±2 µm
6	27 µm

Promena veličine mehurova date u tabeli 1 važe pri gustini struje od 500A/m².

Tokom rada može doći do variranja pH vrednosti, što dovodi do promene radnih uslova u sistemu i neželjenih posledica. Da ne bi došlo do ovog efekta, tokom rada se u sistem dodaje puferski rastvor radi održavanja pH vrednosti. Bez prisutnih pufera u blizini katode dolazi do brzog povećanja pH vrednosti, a u anodnom delu do smanjenja.

Uticaj gustine struje na proces elektroflotacije

U zavisnosti od gustine struje i stanja površine elektroda varira količina i veličina mehurova koji se generišu u sistemu. U tabeli 2. prikazana je zavisnost veličine mehurova od parametara u sistemu.

Tabela 2 - Zavisnost veličine mehurova od gustine struje i materijala od koga je napravljena elektroda

Elektrodni materijal	Gustina struje (A/m^2)				
	125	200	250	300	375
	Prečnik mehurova vodonika (μm)				
Nerdajući čelik	34	32	29	26	22
200 mreža	39	35	32	31	28
100 mreža	45	40	38	30	32
60 mreža	49	45	42	40	37
Elektrodni matrijal	Prečnik mehurova kiseonika (μm)				
Platinska ploča	48		46		42
200 mreža	50		45		38

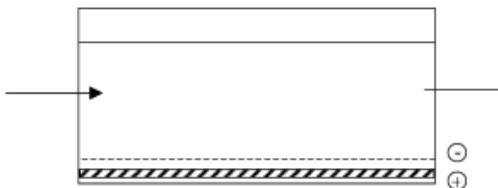
Istraživanjem je ustanovljeno da je veličina mehurova suprotno proporcionalna gustini struje u slučaju niskih područja gustina struje. Za područja većih gustina struja, većih od $200 A/m^2$, ne postoji jasna teorija koja bi dala zavisnost ove dve veličine. Promena veličine mehurova u području visokih gustina struje data je u tabeli 3.

Tabela 3 - Prosečna veličina mehurova u zavisnosti od gustine struje pri upotrebi grafitne elektrode u rastvoru natrijum-sulfata sa dejonizovanom vodom

Jonska jačina	Gustina struje (A/m^2)	gas	Prosečna veličina mehurova (μm)
0,1	52,3	O_2	18,6
	98,5		21,2
	129,2		23,3
	196,7		17,1
	212,3		37,9
	295,4		20,0
	393,8		20,7
	492,3		28,7
	590,8		26,2
	689,2		20,7
	787,7		25,3
	886,1		31,5
	55,4	H_2	29,7
	98,5		37,7
	196,9		19,3
0,01	33,8	O_2	27,0
	46,2		24,7
	58,5		22,0
	36,9	H_2	37,6
	43,1		37,3
	55,4		22,0

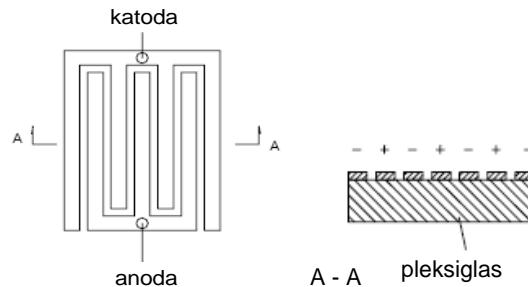
Raspored elektroda

Položaj elektroda koji se najčešće može videti u praksi prikazan je na slici 1.



Slika 1 - Konvencionalni raspored elektroda pri elektroflotaciji

Katoda je od nerdajućeg čelika pričvršćena na 10-50 mm iznad anode. Raspored elektroda je jako bitan jer utiče na efikasnost flotacije. Položaj anode na dnu uređaja za elektroflotaciju ne obezbeđuje brzu distribuciju gasa u struju otpadne vode. Ako je i provodljivost vode mala, potrošnja energije biće neprihvatljivo visoka. Novi način rasporeda anoda prikazan na slici 2 i omogućava brzu distribuciju malih mehurova u strujni tok otpadne vode.

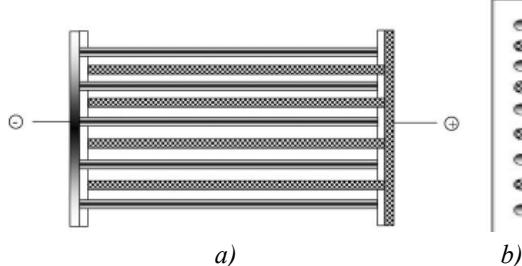


Slika 2 - Nov način rasporeda elektroda po Chenu

Brza distribucija mehurova je jako bitna jer obezbeđuje da mehurovi ostanu mali, u suprotnom se mehurovi mogu spajati međusobno u mehur većih dimenzija što je nepoželjno u slučaju elektroflotacije. Stvaranje većih mehurova smanjuje efikasnost postupka i dovodi do smanjenja dostupnih malih efikasnih flokula i već formirane flokule sa polutantima mogu se narušiti i dodatno smanjiti efikasnost postupka. Međutim kada su obe elektrode raspoređene horizontalno kao na slici 1, takozvana otvorena konfiguracija, dozvoljava i katodi i anodi stalni kontakt sa strujom vode direktno. Mehurići koji se stvaraju u sistemu na obe elektrode mogu se odmah dispergovati u struju otpadne vode i brzo lepe za flokulante čime se postiže veća efikasnost elektroflotacije. Nešto drugačiji raspored elektroda prikazan je na slici 20. Prednost se ogleda u uniformnosti površine elektroda i povećanju efikasnosti.

Otvorena konfiguracija elektroda pokazala se sasvim efikasnom u flotaciji ulja i suspedovanih soli. Značajna je ušteda na energiji što se objašnjava malim međuprostorom između elektroda koji se može

uočiti i na slici 1 i 2. Voltaža koja se zahteva pri elektroflotaciji zavisi od otpora koji se javljaju u rastvoru, što direktno utiče i na provodljivost rastvora. Pad pritiska u sistemu proporcionalan je međuprostoru između elektroda. Smanjenjem rastojanja između elektroda značajno se utiče na smanjenje potrošnje električne energije. Kod novog načina rasporeda elektroda taj međuprostor može biti manji od 2 mm.



Slika 3 - Alternativni raspored elektroda pri elektroflotaciji a) pogled odozgo; b) pogled sa strane

Efikasnost elektroflotacije primarno zavisi od veličine mehurova koji se stvaraju u sistemu. To je zbog činjenice da manji mehurovi omogućavaju stvaranje veće kontaktne površine. Primera radi, sa titanijumove DSA anode distribuiru se 90% mehurova koji su između 15-45 μm veličine, sa DAF elektrode odvajaju se mehurovi veličine 50-70 μm .

Tabela 4 - Ekonomski parametri pri tretiranju zauljanih voda

Tip tretmana	Elektroflotacija	Flotacija vazduhom	Prinudna flotacija	Gravaciono odvajanje
Veličina mehurova (μm)	1-30	50-100	0,5	
Specifična potrošnja energije (W/m^3)	30-50	50-60	100-150	50-100
Potrošnja vazduha (m^3/m^3)		0,02-0,06	1	
Hemski uslovi	IC	OC+F	OC	IC+F
Vreme procesa	10-20	30-40	30-40	100-120
Zapremina taloga (kao procenat od zapremine tretirane vode)	0,05-0,1	0,3-0,4	3-5	7-10
Efikasnost otklanjanja ulja (%)	99-99,5	85-95	60-80	50-70
Efikasnost otklanjanja suspendovanih soli (%)	99-99,5	90-95	85-90	90-95

U tabeli 4. prikazani su različiti flotacioni procesi pri tretiranju zauljanih voda. Kada je provodljivost

otpadne vode mala, direktnom primenom elektroflotacije potroši se velika količina električne energije. U ovakvim se slučajevima preporučuje dodavanje kuhinjske soli [1].

Elektrode na kojima se izdvaja kiseonik

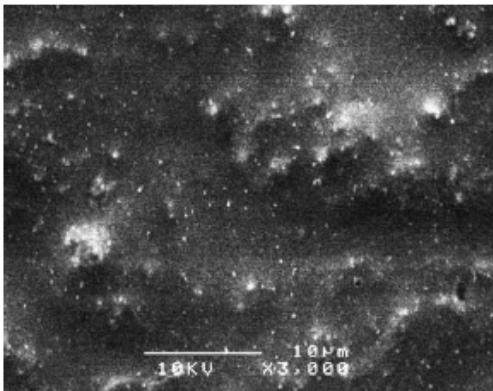
Sistem elektroda predstavlja glavni deo elektrofiltracione jedinice. Gvožđe, aluminijum i nerđajući čelik su jeftine, dostupne i pogodne istovremeno i za elektrokoagulaciju i elektrofiltraciju i spadaju u ratvorne anode. Nerastvorne anode su grafit i olovooksid koji se mogu koristiti u elektroflotaciji. Takođe su jeftin materijal i dostupan, ali pokazuju nadpotencijal za izdvajanje kiseonika i slabu izdržljivost. Kada je u pitanju upotreba olovooksida kao anode takođe se javlja problem moguće pojave toksičnog Pb^{2+} , što dovodi do sekundarnog zagađenja. Neka istraživanja uključila su upotrebu platine ili platiniranih mrežastih anoda. Ove elektrode pokazuju veću stabilnost u poređenju sa grafitnim i olovooksidnim anodama, ali poskupljuju proces prečišćavanja i čine ga manje privlačnim za praktičnu primenu.

Dimenzionalno stabilne $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ (DSA) anode pružaju visoki kvalitet procesa uz oslobađanje hlora, ali imaju kratak vek trajanja ako se na njima izdvaja kiseonik. Poslednjih decenija pažnju su privukle anode bazirane na DSA sa IrO_x , a traju 20 puta duže nego u slučaju RuO_2 . Ta_2O_5 , TiO_2 i ZrO_2 kao stabilizatorai da bi se smanjili troškovi i/ili da bi se poboljšale osobine prevlake. Treća komponenta može biti i CeO_2 . Optimalni sadržaj IrO_x komponente je 80 mol % za $\text{IrO}_x\text{-ZrO}_2$, 70 mol % za $\text{IrO}_x\text{-Ta}_2\text{O}_5$, 40 mol % za $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$. Ako je sadržaj manji vek trajanja elektroda oštro opada. Ti/ IrO_x - Sb_2O_5 - SnO_2 elektrode sa sadržajem IrO_x 10 mol % su nedavno otkrivene i pokazale su da se mogu koristiti 1600 h u ubrzanom testu veka trajanja i predviđa se da će vek trajanja biti 9 godina u uslovima jako kiselih rastvora i upotrebom gustine struje od 1000 A/m^2 . Ako se u obzir uzmu eksploatacioni uslovi na neztralnoj pH vrednosti i primena manjih gustina struje, sadržaj IrO_x se može smanjiti na 2,5 mol %, a da se ne utiče na elektrohemiju stabilnost.

Na slici 4. prikazana je morfologija elektrode sastava $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Istraživanja su pokazala da antimон i kalaj poboljšavaju strukturu filma RuO_2 . Elektrode su ispitivane na stabilnost u ubrzanom testu veka trajanja. Stabilnost je velika, tek nakon 307 h testa elektroda pokazuju nedostatke. Stabilnost ove elktrode je 15 puta veća od elektrode samo na bazi RuO_2 .

Smatra se da razlog nastanka nedostatka nakon 307 h testa mogu biti sledeći: pasivizacija osnovnog metalra, potrošnja ili odlepljivanje prevlake, kao i mehanička oštećenja. Gubitak mase elektrode nakon

testa je 70%, a smatra se da se gubitak odnosi uglavnom na gubitak prevlake, što znači da se nakon određenog vremena ispitivanja izgubilo 70% prevlake i zahteva servisiranje elektrode. Treba napomenuti da se u uslovima normalne eksploatacije elektrode mnogo duže od vremena prođe pre nego što je neophodno servisiranje elektroda nego vreme koje se dobija ubrzanim testom veka trajanja.



Slika 4 - Površina elektrode sastava $Ti/RuO_2-Sb_2O_5-SnO_2$ (SEM snimak)

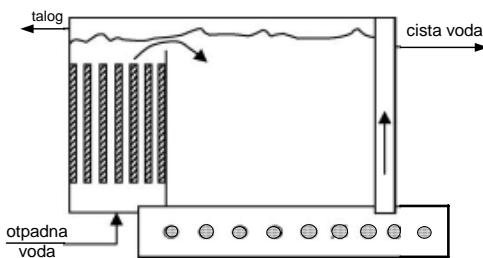
Jednačina koja povezuje vek trajanja elektroda sa primjenjenom gustinom struje je sledeća:

$$VT^\alpha \frac{I}{i^\alpha} \quad (1)$$

gde je α koeficijent čija vrednost varira od 1,4 - 2,0 [2].

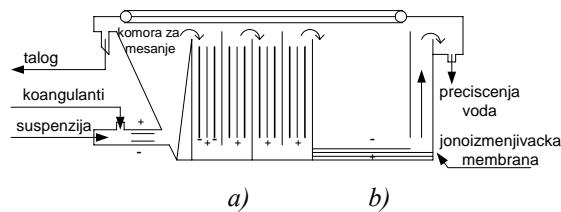
2.2. Uredaji za elektroflotaciju

Sistemi za elektroflotaciju sastoje se od dve elektrode, dovoda energije i jedinice za obradu taloga. Elektrode su obično smeštene na dno uređaja ili blizu dna. U zavisnosti od oblika elektroflotacijske celije, elektrode se mogu postaviti vertikalno ili horizontalno. Elektroflotacione celije koje su sada u primeni su uglavnom sa horizontalnim položajem elektroda. Proces elektroflotacije se obično kombinuje sa elektrokoagulacijom ili elektroflokulacijom. Kombinacija elektroflotacije i elektrokoagulacije prikazan je na slici 5.



Slika 5 - Kombinovani proces elektrokoagulacije i elektroflotacije

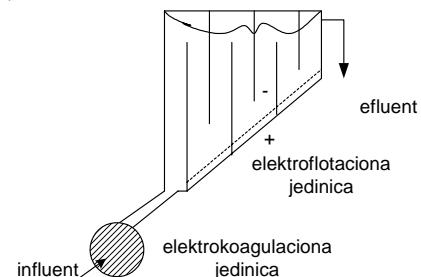
Da bi se omogućilo dobro mešanje reagenasa sa polutantima pre flotacije preporučuje se da medijum bude u fluidizovanom stanju. Prikaz uređaja sa fluidizovanim medijem dat je na slici 6.



Slika 6 - Elektroflotacija sa fluidizovanim medijem, a) gruba elektroflotacija; b) fina elektroflotacija

Ovako dizajnirani uređaj za elektroflotaciju omogućava intenzivni kontakt čvrste faze u delu za mešanje sa koagulantima i pospešuje formiranje aglomerata suspendovanih čestica. Drugi stadijum, fina elektroflotacija, omogućava otklanjanje i finih dispergovanih čestica iz vode. Ugradnjom i jonoizmenjivačke membrane u delu fine elektroflotacije omogućava se kontrola pH vrednosti tretirane vode.

Dodavanjem pregrada u elektroflotacionu celiju povećava se iskoršćenje gasa koji se stvara iako zapremina flotacije koja je upošljena nije regularna (slika 7).

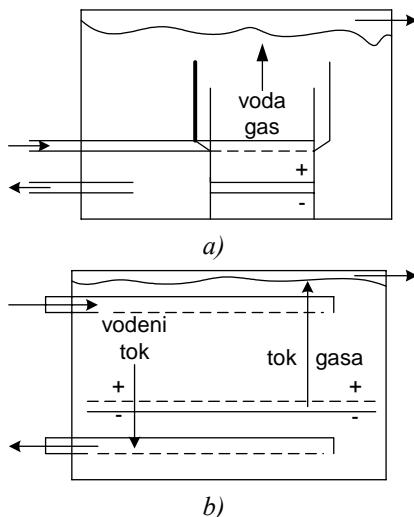


Slika 7 - Elektroflotaciona celija sa pregradama

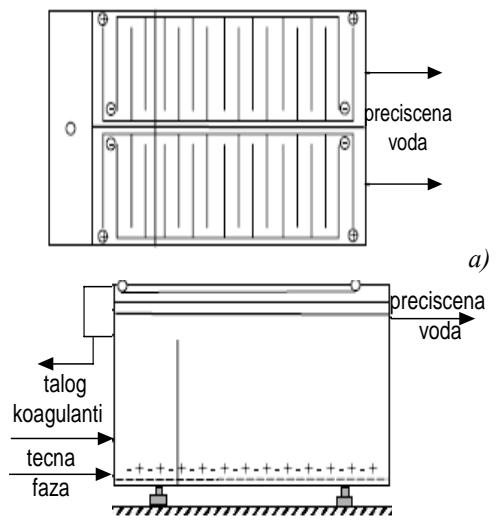
Takođe postoje varijacije u smislu strujanja efuenta. Na slici 8 prikazan je primer istostrujnog i protivstrujnog toka efluenta u celiji za elektroflotaciju. Da bi se izbegao kontakt atoma vodonika i kiseonika sa česticama suspendovanim u vodi nekada je neophodno anodni i katodni deo odvojiti od dela u kome se mešaju reaktanti, voda i generisani gas. Prilikom projektovanja procesa elektroflotacije traga koristiti dostupne i poznate jednačine koje se inače koriste u te svrhe, a koje su nastale na osnovu pređasnijih ispitivanja u laboratorijama, kao i primenom istih u industrijskim uslovima.

Na slici 9. prikazan je sistem koji se sastoji od spoljašnjeg zida, skupljača taloga i baterije elektroda. Materijal za obloge je polipropilen pravouglog oblika. Jedinica je podeljena na dva dela. Svaki deo se dalje deli na dve komore. Baterije elktroda su postavljene vertikalno. Jedinica je opremljena sa ulaznim

i izlaznim cevima koje omogućavaju vezu sa skupljačem taloga. Bateriju elektroda čine ploče debljine 1 mm. Katode su od nerđajućeg čelika, a anode od Ti/Ru-TiO₂. Rastojanje između elektroda je 3 mm. Oblik elektroda na vrhu je takav da sprečava formiranje taloga, a rasporedom elektroda se izbegavaju kratki ciklusi kruženja. Primjenjuje se jednosmerna struja. Dimenzije celog uređaja su okvirno 2100 mmx1115 mm x 1500 mm. Kapacitet dozvoljava prečišćavanje vode i više od 10 m³/h. Specifična potrošnja električne energije je 0,2-0,4 kWh/m³



Slika 8 - Varijacije toka gasa u odnosu na tok vode u jedinici za elektroflotaciju, a) istostrujni tok; b) protivstrijui tok



Slika 9 - Tipičan izgled celije za elektroflotaciju, a) pogled odozgo; b) pogled sa strane

Faze u radu su sledeće:

- tečna faza se uvodi u sistem u prve dve komore, a zatim preko prelivnika u sledeće dve komore. Preko

otvora na dnu voda prelazi u sledeću komoru. Deo koji služi za odvajanje taloga je postavljen suprotno od pravca kretanja fluida sa konusnim dnom. Talog se preko odvodne cevi otklanja iz sistema.

Hemijski koagulanti i flokulanti se ubacuju u sistem da bi se intenziviralo prečišćavanje. Hemski flokulant-koagulant koji se preporučuje je po sastavu: SiO₂ 25 g/dm³, Al₂O₃ 17 g/dm³ i Fe₂O₃ 0,9 g/dm³. U tabeli 5. data je komparacija između metode elektroflotacije i sedimentacije.

Tabela 5 - Komparacija prečišćavanja otpadnih voda elektroflotacijom i sedimentacijom

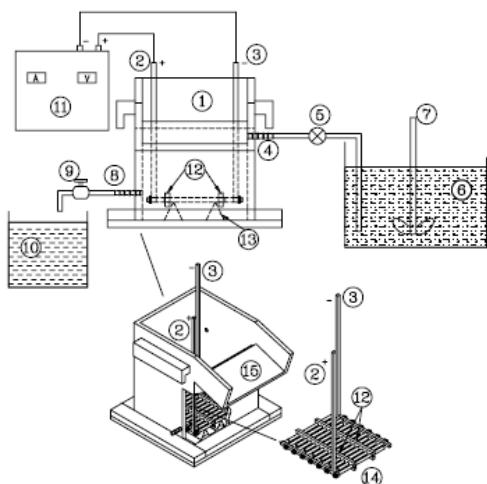
Parametri	Metoda prečišćavanja	
	Sedimentacija	Elektroflotacija
Vreme trajanja	2,0-7,0	0,2-0,4
Potrošnja hemikalija (g/dm ³)	0,20-0,40	0,02-0,04
Efikasnost (%)	70-80	95-99
Vlažnost taloga (%)	98,5-99,8	92,0-95,0
Zapremina taloga (%)	17,0-20,0	0,1-0,2
Početni uslovi u sistemima: pH 7, BOD ₅ =50-100mg/dm ³ , SS=1700-28,900 mg/dm ³ , mlečna boja		

2.3. Primena elektroflotacije

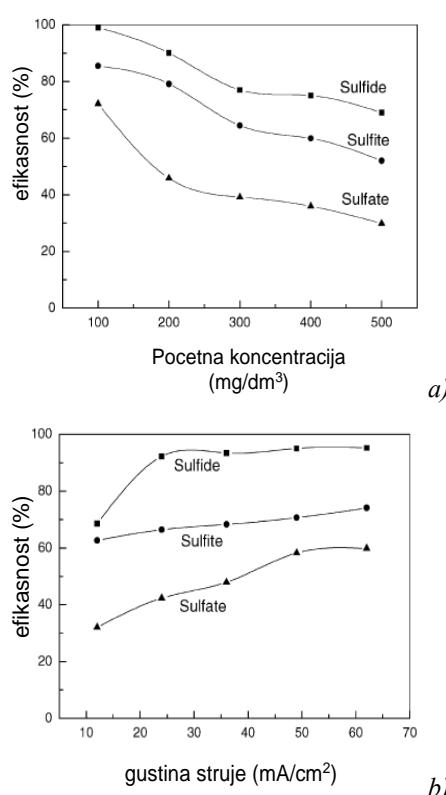
Elektroflotacija se primjenjuje u procesima separacije, koncentracije suspendovanih čestica. Isti princip se primjenjuje i prilikom primene elektroflotacije u procesima prečišćavanja otpadnih voda. Otpadne vode iz rudnika, vode zaprljane uljima, vode iz koksara, zemljишne vode, vode nastale u industriji hrane ili iz restorana, otpadne vode iz mlekaru, gradska kanalizacija, jamske vode, vode koje sadrže koloidne čestice, teške metale, vode sa sadržajem zlata ili sredbra ili drugih plemenitih metala.

Otpadne vode iz industrije koje prečišćavaju se primenom elektroflotacije. Sam proces je kompleksan i predstavlja kombinaciju više procesa. Proučavan je sa strane uklanjanja sulfida, sulfata i sulfita koji su prisutni u ovim otpadnim vodama. Istraživanja su bazirana na primeni rastvornih anoda od aluminijuma ili gvožđa koje su se pokazale efikasnije u odnosu na nerastvorne anode. Rastvoreni metal sa anode i prisutni joni sulfida grade nerastvorne soli koje se talože. Proces uključuje elektrooksidaciju, koagulaciju, taloženje, flotaciju i elektroflotaciju.

Izgled jedne elektroflotacione celije koja se nalazi u sistemu prečišćavanja otpadnih voda iz industrije kože dat je na slici 10 [3].



Slika 10 - Šematski dijagram elektroflotacione čelije,
1) elektroflotacioni tank; 2) anodni vod; 3) katodni vod;
4) ulaz; 5) pumpa; 6) tank za pripremu; 7) mešać; 8)
izlaz; 9) izlazni ventil; 10) tank za pražnjenje; 11) izvor
energije; 12) šipke; 13) poluga; 14) raspored elektroda;
15) izlaz za penu

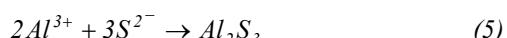
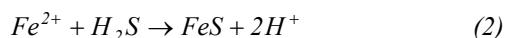


Slika 11 - Efikasnost elektroflotacije u zavisnosti od: a)
početne koncentracije zagadživača; b) gustine struje

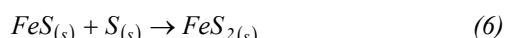
Efikasnost elektroflotacije u zavisnosti od početne koncentracije i gustine struje prikazani su na slici

11. Uslovi eksperimenta su: vreme trajanja elektroflotacije 600s, anode od gvožđa, gustina struje za eksperiment prikazan na slici 11a je za sulfide 32mA/cm², za sulfat i sulfite 62mA/cm², pH vrednost efluenta 7. Uslovi eksperimenta prikazani na slici 11b su: vreme trajanja elektroflotacije 600s, anode od gvožđa, početna koncentracija zagađivača 100mg/dm³ [4].

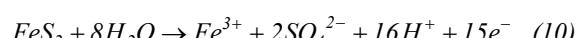
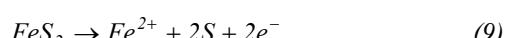
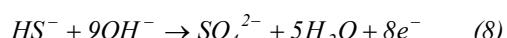
Jednačine kojima se može prikazati procesi elektroflotacije otpadnih voda sa sadržajem sulfida, sulfita i sulfata su sledeće:



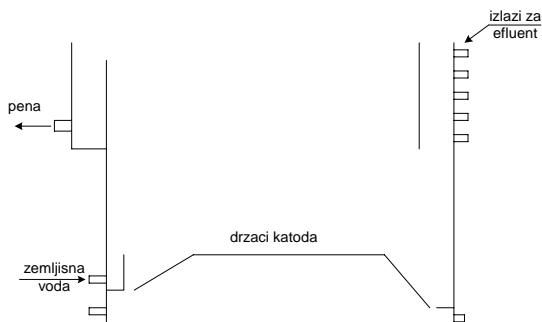
Pošto tokom nekih reakcija koje će kasnije biti opisane nastaje i elementarni sumpor dolazi do sledeće reakcije:



Reakcije sulfide:



Elektroflotacija nalazi primenu i u procesima prečišćavanja zemljишne vode. Izgled reaktora za elektroflotacioni proces prečišćavanja zemljишne vode prikazan je na slici 12. Pena koja se odvaja u gornjem delu reaktora sadrži teške metale i male količine magnezijuma i kalcijuma. Katode su od nerđajućeg čelika, anode su od platine ili platinirane osnove u obliku tankih ploča smeštene u blizini katoda na razdaljini od 5cm. Pre početka procesa prečišćavanja zemljишne vode moraju se odrediti karakteristike vode (pH vode, temperatura, koncentracija metala i cijanida), jer se svaka zemljишna voda razlikuje po navedenim karakteristikama. Drugi deo studije prečišćavanja zemljишne vode podrazumeva određivanje dubine vode do koje se reaktor puni, potrebnu energiju i vreme zadržavanja neophodno za predviđeno prečišćavanje. U slučajevima kada je zemljишna voda bogata određenim metalima pristupa se izvlačenju korisnih elemenata elektrolizom nakon procesa elektroflotacije [5].



Slika 12 - Elektroflootacioni reaktor za prečišćavanje zemljiste vode

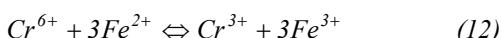
3. PRIMENA KOMBINACIJE PROCESA ELEKTROKOAGULACIJE I ELEKTROFLOTACIJE U TRETMANIMA PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Većina tretmana otpadnih voda se ne mogu svrstati samo u jednu grupu procesa. Svi tretmani uglavnom predstavljaju kombinaciju elektroflotacije, elektrokoagulacije, elektrooksidacije, precipitacije i drugih procesa čijom se kombinacijom obezbeđuje zadovoljavajući kvalitet prečišćene vode. Jedna od primena kombinacije procesa elektrokoagulacije i elektroflotacije je u slučaju sadržaja Cr⁶⁺ jona u otpadnim vodama. Primenom dva procesa, bez upotrebe filtera moguće je smanjiti sadržaj hroma na koncentracije ispod 0,5 mg/dm³ uz prethodnu redukciju šestovalentnog hroma do trovalentnog. Elektrokoagulacija i elektroflotacija smanjuje sadržaj čvrstih čestica na 3 mg/dm³. Vreme koje zahteva kombinacija procesa za efikasno uklanjanje hroma i čvrstih čestica je 1,2 h.

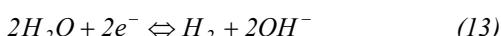
U elektrokoagulacionoj ćeliji, primenom Fe elektrode dolazi do redukcije Cr⁶⁺ do Cr³⁺ i precipitacije Cr(OH)₃ i Fe(OH)₃.

Proces se može predstaviti sledećim reakcijama:

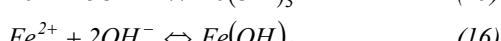
Anodna oksidacija:



Katodna redukcija:



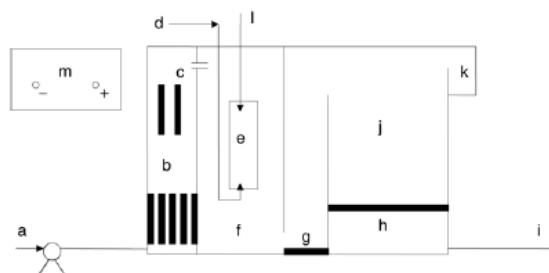
Koprecipitacija:



Osnovni nedostatak ovog procesa, kao samostalnog odnosi se na vodonik koji se oslobođa na katodi i koji sprečava taloženje nastale čvrste faze,

tako da se zahteva filtriranje. Da bi se otklonili ovi nedostaci nakon elektrokoagulacije uvodi se proces elektroflotacije. Uloga elektroflotacije je da formiraju čvrstu fazu u elektrokoagulacionoj ćeliji podigne na površinu tretirane vode, omogući njen otklanjanje i odvajanje od prečišćene vode.

Na slici 13. prikazan je šematski proces prečišćavanja otpadne vode kombinacijom procesa elektrokoagulacije i elektroflotacije.



Slika 13 - Tretman otpadne vode kombinacijom elektrokoagulacije i elektroflotacije, a) ulazni rastvor; b) reaktor; c) vezna cev; d) komprimovani vazduh; e) strujsna cev; f) elektrokoagulaciona ćelija; g) elektroflotaciona ćelija-1; h) elektroflotaciona ćelija-2; i) izlazni rastvor; j) separator; k) skupljač mulja; l) alkalni pufer rastvor; m) izvor jednosmerne struje

Veliki uticaj na elektrokoagulaciju ima pH vrednost. Proces se vodi na pH 6-8. Vrednosti pH manje od 3 ili veće od 10 pokazale su povećanje koncentracije hroma i smanjenje koncentracije Fe³⁺, što umanjuje efikasnost procesa. Prisustvo jona Fe³⁺ je bitna zbog nastanka nerastvornog hidroksida koji igra ulogu flokulanta. Istraživanja su pokazala da korišćenjem kombinacije elektroda od aluminijuma i gvožđa u proces prečišćavanja otpadnih voda sa sadržajem hroma povećava efikasnost procesa i smanjuje sadržaj hroma na 0,3 mg/dm³. Elektrode u elektrokoagulacionu ćeliju raspoređuju se naizmenično: Fe:Al:Fe:Al [6].

4. PREČIŠĆAVANJE OTPADNE VODE PRIMENOM PROCESA ELEKTROOKSIDACIJE

Prva primena elektrooksidacije u procesima prečišćavanja otpadnih voda je u postupcima razlaganja cijanida. Tokom zadnje dve decenije istraživanja su usmerena u pravcu povećanja efikasnosti procesa elektrooksidacije primenom različitih vrsta elektroda, povećanjem elektrokatalitičke aktivnosti i elektrohemiske stabilnosti elektrodnog materijala, istraživanje mehanizma i kinetike degradacije polutanata, ispitivanje uticaja pojedinih faktora na tok procesa. Eksperimenti su bazirani na ispitivanju anodnog materijala.

4.1. Indirektni elektrooksidacioni procesi

Jedan primer elektrooksidacije je primena hlora i hipohlorita koji se sam stvara na anodi i dovodi do

razaranja zagadivača prisutnih u vodi. Činjenica koja je uticala da se ova metoda elektrooksidacije napusti je mogućnost stvaranja organskih jedinjenja sa hlorom kao intermedijera ili krajnjih produkata procesa, što predstavlja sekundarno zagadjenje.

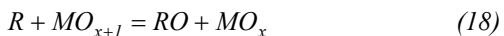
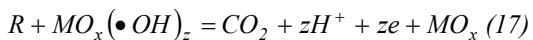
Elektrooksidacija vodonik-peroksidom je druga metoda. Katodni materijal je porozni ugljen-politetrafluoroetilen (PTFE) sa kiseoničnim napajanjem, a anoda je Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ ili Pt. Dodavanjem Fe²⁺ jona u obliku soli gvožđa, direktno u otpadnu vodu na mestu prečišćavanja ili formiranjem ovih iona procesom rastvaranja anode tokom procesa prečišćavanja dovodi do elektro-Fenton reakcije.

Farmer je predložio drugu vrstu elektrooksidacije, takozvana indirektna elektrooksidacija u tretiranju mešovitih i hazardnih voda. Tokom ovog procesa metalni joni, takozvani posrednici oksiduju se na anodi od niže valence - stabilne, do veće valence - reaktivnije.

Kada reaktivni joni dospevaju u masu otpadne vode reaguju direktno sa organskim zagadivačima i degradiraju ih, takođe mogu dovesti do oslobođanja slobodnih radikala hidroksilne grupe koji takođe ubrzavaju razgradnju zagadivača. Posrednici su se redukovali tokom reakcije razaranje i sada se nalaze u obliku stabilne niže valence sve do momenta dok ne dođu ponovo u kontakt sa anodom i pređu u više reaktivnije oksidaciono stanje što zatvara ciklus procesa. Kao posrednici upotrebljavaju se Ag²⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺ i Ni²⁺ joni. Jedini uslov da posrednici efikasno rade je da sredina bude jako kisela. Takođe se javlja mogućnost sekundarnog zagadjenja teškim i toksičnim metalima. Ove mane procesa ograničile su primenu indirektnе elektrooksidacije.

4.2. Direktni elektrooksidacioni procesi

Direktna elektrooksidacija odigrava se na anodi uz pomoć generisanog fizički adsorbovanog „aktivnog kiseonika“ (adsorbovanog hidroksil radikala, •OH) ili hemisorbovanog „aktivnog kiseonika“ (kiseonik hemisorbovan u obliku Mo_{x+1}). Proces je nazvan anodnom oksidacijom ili direktnom oksidacijom. „Aktivni kiseonik“ uzrokuje kompletno sa-gorevanje organskih jedinjenja (R). Hemisorbovan kiseonik učestvuje u formiranju selektivno oksidovanih produkata:



Slobodni radikal •OH mnogo je efikasniji pri oksidaciji zagadivača u odnosu na kiseonik iz Mo_{x+1}.

Stvaranje kiseonika na anodi teče prema sledećoj reakciji:



Veliki prenapetost za oslobođanje kiseonika zahteva se za reakcije (17) i (18) praćeno visokim

stepenom iskorišćenja struje. U suprotnom se veći deo struje troši na reakciju cepanje vode.

Anodna oksidacija ne zahteva dodavanje velikih količina hemikalija u otpadne vode ili ubacivanje kiseonika u katodni prostor, nema tendencije stvaranja sekundarnog zagadjenja i zahteva malo prateće opreme. Ove prednosti je čine atraktivnom u odnosu na druge procese prečišćavanja vode. Važan deo anodne oksidacije je anodni materijal. Istraživanja su sprovedena sa anodama od staklastog ugljenika, Ti/RuO₂, Ti/Pt-Ir, vlaknasti ugljenik, MnO₂, Pt-crni ugljenik, porozni ugljenični filc, nerdajući čelik i drugih varijanti ugljenika. Međutim nijedna od nabrojanih nema dovoljnu aktivnost, a ponekad ni stabilnost.

Prenapetost izdvajanja kiseonika

Već je napomenuto da anodna aktivnost zavisi od prenapetosti izdvajanja kiseonika. U tabeli 6. data je veza između anodnih materijala i prenapetosti izdvajanja kiseonika i uslovi u sistemu.

Tabela 6 - Prenapetost za pojedine anode u procesu anodne oksidacije

Anode	Vrednosti prenapetosti (V)	Uslovi u sistemu
Pt	1,3	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
Pt	1,6	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
IrO ₂	1,6	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
Grafit	1,7	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
PbO ₂	1,9	1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
SnO ₂	1,9	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
Pb-Sn (93:7)	2,5	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
TiO ₂	2,2	1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
Si/BDD	2,3	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
Ti/BDD	2,7	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
DiaChem	2,8	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄

U tabeli 7. dati su potencijali za tipične hemijske reakcije.

Tabela 7 - Potencijali za tipične hemijske reakcije

Oksidansi	Formirani potencijal
H ₂ O/•OH	2,80
O ₂ /O ₃	2,07
SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻	2,01
MnO ₂ /MnO ₄ ²⁻	1,77
H ₂ O/H ₂ O ₂	1,77
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻	1,57
Ag ⁺ /Ag ²⁺	1,5
Cl ⁻ /Cl ₂	1,36
Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻	1,23
H ₂ O/O ₂	1,23

Kada je u pitanju IrO₂, Pt i grafit mali je nadpotencijal izdvajanja kiseonika. Ovo prouzrokuje efikasnu oksidaciju zagadivača na ovim anodama uključujući vrlo malu gustinu struje ili u prisustvu

visoke koncentracije hlorida ili metalnih posrednika. Kada je gustina struje visoka značajano je smanjenje efikasnosti i izdvajanje kiseonika. Borirani dijamant (BDD) nanet kao film na osnovi titana predstavlja DiaChem elektrode koje daju visoke prenапетости izdvajanja kiseonika. Primena visokih vrednosti gustina struje sa minimalnom količinom sporednih reakcija. Vodeći je proces po efektivnosti i iskorišćenju.

Uslovi izvođenja anodne oksidacije

U tabeli 8. dati su uslovi za izvođenje anodne oksidacije za razgradnju različitih zagadivača. Dva su parametra najbitnija, a to su gustina struje i iskorišćenje struje.

Tabela 8 - Zagadivači i parametri anodne oksidacije

Anode	Zagadivač	Gustina struje (A/m ²)	Iskorisćenje struje (%)	Efikasnost otklanjanja (%)
Granularni grafit	Fenol	0,03-0,32	70	70, 50%
Grafite ploče	Fenol	10-100	24,6-63,5	6-17%
Pt ili Ti/Pt	Fenol	300		30%
	Amonijak	8,5	53	95%
	Glukoza	100-900	15-20	30%
PbO ₂	Anilin	I=2 A	15-40	>90% za 1 h
	Fenol	I=1,2,3 A		46-80%
Ti/PbO ₂	Fenol	300		40%
	Rastvor nastao luženjem čvrstog otpada	50-150	30 %	90%
	Glukoza	100-900	30-40	80-95%
	2-hlorofenol	80-160	35-40	
IrO ₂	1,4-benzohinon	Mala	17	
	Hlorovani fenoli	0,6	54	
		50	1,8	
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	2-hlorofenol	80-160	35-40	80-95%
	Glukoza	100-900	Manje od 20	30%
	Fenol	300		100%
		500	58	
TiO ₂	Trihloretilen	Fiksni potencijal 2,5-4,3 V	Manje od 32	10-70%

Borirana dijamantska elektroda (Borondoped diamond electrode, BDD)

Dijamant je materijal karakterističan po mnogim osobinama: velika tvrdoća, velika čvrstoća, velika stabilnost i otpornost na temperaturne šokove, otporan na infracrvene zrake, velika topotna provo-

dljivost, velika mobilnost elektrona i praznina, visoko polje električnog razlaganja, visoka hemijska inertnost. Sloj dijamanta se obično nanosi CVD postupkom (hemijska depozicija iz pare). Sloj koji se deponova ranijim metodama imao je brzinu rasta od 0,01 μm/h i sadržao je ugljenik koji se nije transformirao u dijamant što je zahtevalo dodatne operacije na povišenim temperaturama i pritiscima da bi se film oslobođio nehomogenosti.

U novije vreme pronađen je način od strane dva naučnika, Derjaguina i Fedoseeva koji omogućava brzinu rasta veću od 1 μm/h. Dodavanjem bora filmu dijamanta povećava se provodljivost. Obično se bor dodaje u obliku B₂H₆ ili B(OCH₃)₃ koji se dodaje u struju gasa iz koga se izdvaja film dijamanta ili se dodaje u obliku praha koji se ubacuje u blizini ivice osnovnog materijala pre nego što se ubaci u CVD komoru. Prednosti BDD elektrode su mnogobrojne: nadpotencijal oslobođanja kiseonika i vodonika su veći, nalazi primenu kao biosenzor in vitro ili in vivo, u elektrohemiskim sintezama i analizama, pogodna je za istraživanja okoline na duži vremenski period. Najefikasnija u slučajevima degradacije vatrostalnih materijala ili zagadivača kao što su amonijak, cijanidi, fenoli, hlorofenoli, anilin, TCE i različitih boja.

Za razliku od PbO₂, SnO₂, TiO₂, BDD depovan na osnovi Si, Ta, Nb i W CVD postupkom pokazuje izuzetnu elektrohemiju stabilnost. Pokazuje vek trajanja od 850h u takozvanom ubrzanim testu na 100 000 A/m² u 0,5 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru.

Za industrijske uslove se ne preporučuje primena BDD na Si podlozi iz razloga slabe provodljivosti Si i krhkosti. Nedostatak drugih elektroda sa filmom BDD je cena koštanja osnovnog materijala [7].

Tabela 9 - Oksidacija različitih organskih zagadivača na Si/BDD elektrodi

Zagadivač	Uslovi oksidacije	Iskorišćenje struje (%)
Fenol	Početna koncentracija 0,002 mol/dm ³ , gustina struje 300 A/m ² , pH 2, navelikrisanje 4,5 Ah/dm ³ , krajnja koncentracija fenola manja od 3 mg/dm ³	33,4
CN ⁻	Početna koncentracija 1 mol/dm ³ , gustina struje 360 A/m ² , 95% CN ⁻ se eliminiše, 1 mol/dm ³ KOH	41
Izopropanol	Početna koncentracija 0,17 mol/dm ³ , gustina struje 300 A/m ² , efikasnost oko 90% pri konverziji	Više od 95
Sirčetna kiselina	Početna koncentracija 0,17 mol/dm ³ , gustina struje 300 A/m ² , efikasnost 90% pri konverziji, 1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	85

U tabelama 10. i 11. prikazani su rezultati dobijeni postupkom elektrooksidacije pri tretmanu prečišćavanja otpadnih voda sa sadržajem navede-

nih zagađivača određene početne koncentracije u rastvoru, primenom Ti/BDD i Ti/Sb₂O₅-SnO₂ elektrode.

Tabela 10 - Rezultati dobijeni pri radu sa Ti/BDD elektrodom za oksidaciju zagađivača

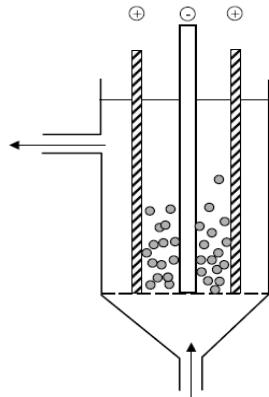
Zagađivač	i (A/m ²)	Naelektrisanje. (Ah/ dm ³)	Početna konc. zagad. (mg/dm ³)	Ti/BDD	
				Krajnja konc. zagad. (mg/dm ³)	Iskorišćenje struje (%)
Sirćetna kiselina	200	5,53	1090	33	64,0
Maleinska kiselina	200	6,43	1230	46	61,7
fenol	100	4,85	1175	39	78,5
Orange II	200	6,25	1120	95	54,9
Reaktivno crveno HE-3B	200	6,25	920	45	46,9

Tabela 11 - Rezultati dobijeni pri radu sa Ti/Sb₂O₅-SnO₂ elektrodom za oksidaciju zagađivača

Zagađivač	i (A/m ²)	Naelektrisanje (Ah/ dm ³)	Početna konc. zagad. (mg/dm ³)	Ti/Sb ₂ O ₅ -SnO ₂	
				Krajnja konc. zagad. (mg/ dm ³)	Iskorišćenje struje (%)
Sirćetna kiselina	200	5,53	1090	756	20,2
Maleinska kiselina	200	6,43	1230	557	35,0
fenol	100	4,85	1175	450	50,1
Orange II	200	6,25	1120	814	16,4
Reaktivno crveno HE-3B	200	6,25	920	714	11,0

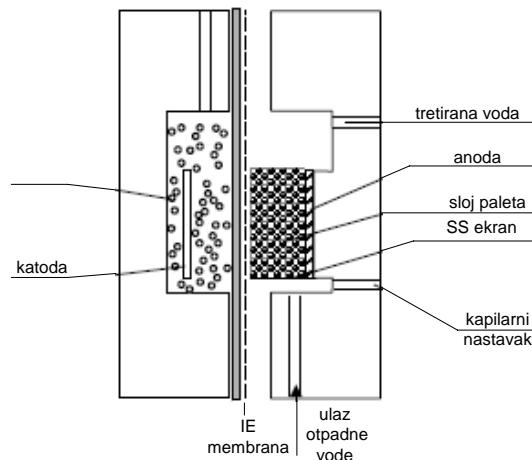
4.3. Uredaji za elektrooksidaciju

Reaktori u kojima se odigrava elektrooksidacija slični su reaktorima koji služe pri izvlačenju plemenitih metala iz voda. Takođe se najviše obraća pažnja na iskorišćenje struje i masu zagađivača koja se može odstraniti iz zapremine reaktora u jedinici vremena (takozvano polje vreme-prostor). Najjednostavniji dizajn elektrooksidacionog reaktora su bipolarne ćelije. Opremljene su elektrodama u obliku ploča. Postoje neke ćelije i sa cilindričnim elektrodama čija je unutrašnjost ispunjena sferičnim česticama sa BDD prevlakom koje igraju ulogu bipolarne elektrode. Kako izgleda jedna takva ćelija prikazano je na slici 14.

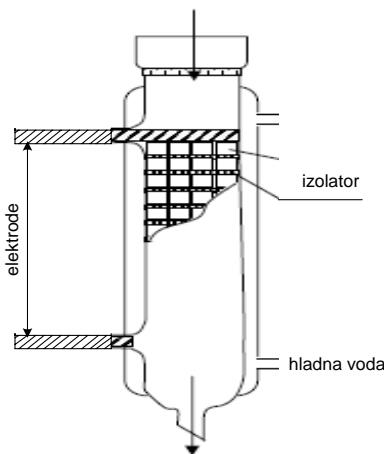


Slika 14 - Izgled elektrooksidacionog reaktora sa cilindričnim elektrodama (bi-polarna ćelija)

Pakovani sloj čestica oblika tablete 1mm u prečniku. Na slici 15 i 16 prikazan je reaktor u obliku kule sa mrežom koja odvaja slojeve od bipolarizovanih slojeva. Takođe je testirana i filter presa kao oblik elektrooksidacionog reaktora kojim se poboljšava maseni transport, a našao je primenu pri oksidaciji i redukciji, istovremeno i u nitrifikaciji i denitrifikaciji, to je takozvani bio-reaktor u kome se mikroorganizmi immobiliziraju na anodi [8].



Slika 15 - Elektrohemski reaktor sa pakovanim slojem

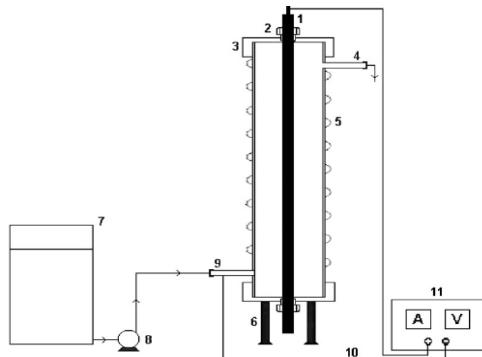


Slika 16 - Bi-polarni elektrohemski reaktor

4.4. Primena elektrooksidacije

Elektrooksidacija svoju najveću primenu ima u slučajevima kada otpadna voda sadrži organske komponente. Jedna od najčešćih organskih jedinjenja koja se mogu naći u vodi, a spada u jako toksične su fenoli. Istraživanja elektrooksidacije fenola su mnogobrojna i iz razloga što je proces složen, često nije potpun i oksidacija ne ide do krajnjih produkata kao kod drugih organskih jedinjenja, tj. do vode i ugljen-dioksida.

Na slici 17. prikazan je izgled čelije za elektrohemsku oksidaciju.

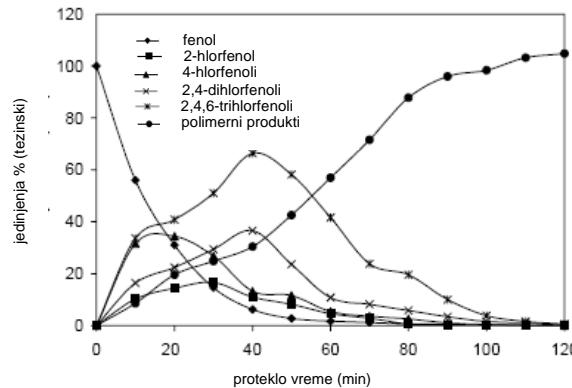


Slika 17 - Elektrohemski cevni reaktor za elektrooksidaciju; 1) ugljenične elktrode; 2) zavrtanj od pleksi-glasa; 3) poklopac reaktora; 4) otvor za pražnjenje reaktora; 5) izmenjivač topline; 6) nosači reaktora; 7) rezervoar; 8) transportna pumpa; 9) linija transporta fluida; 10) konektori; 11) izvor jednosmerne struje

Ugljenične elektrode su cilindrične, prečnika 1,32 cm. Katode su od nerđajućeg čelika, cilindričnog oblika, hemijskog sastava: 0.045 C, 0.40 Si, 1.18 Mn, 0.026 P, 0.001 S, 17.45 Cr, 10.14 Ni, 0.46 Ti, ostatak je Fe.

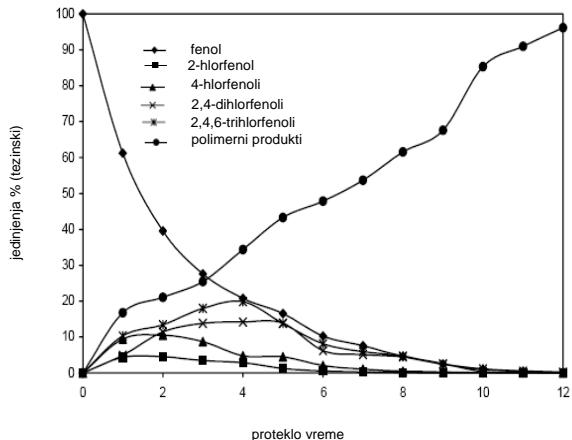
Na slici 18. prikazana je zavisnost konverzije organskih jedinjenja u zavisnosti od vremena za sledeće

uslove: početna koncentracija fenola 496 mg/dm^3 , gustina struje $32,9 \text{ mA/cm}^2$, temperatura 25°C , ukupna koncentracija elektrolita 120 g/dm^3 .



Slika 18 - Težinski procenat konverzije pojedinih organskih komponenti u zavisnosti od vremena

Eksperiment je ponovljen sa sledećim početnim uslovima: početna koncentracija fenola 3505 mg/dm^3 , gustina struje $32,9 \text{ mA/cm}^2$, temperatura 25°C , ukupna koncentracija elektrolita 120 g/dm^3 . Dobijeni rezultati prikazani su na slici 19.



Slika 19 - Težinski procenat konverzije pojedinih organskih komponenti u zavisnosti od vremena

Rezultati pokazuju da u zavisnosti od početnog sadržaja fenola zavisi vreme koje je neophodno za njihovu celokupnu konverziju (sa slikama 18. i 19.) vidi se da je 40 min potredno za 100% uklanjanje fenola ukoliko je početna koncentracija 496 mg/dm^3 , a 3 h je neophodno za uklanjanje 98% fenola, ukoliko je početna koncentracija bila 3505 mg/dm^3 .

Prisustvo hlorovanih derivata organskih jedinjenja u otpadnim vodama ili dodavanjem NaCl radi povećanja provodljivosti rastvora, tokom procesa elektrooksidacije dolazi do oslobađanja hlorova.

Kao sekundarni produkt može nastati hipohlorasta kiselina HOCl koja je jako oksidaciono sredstvo i pomaže proces prečišćavanja putem indirektnog procesa oksidacije [9].

ZAKLJUČAK

Opisani elektroprocesi sa primenom u tretmanima otpadnih voda ili voda za piće pokazali su veliku efikasnost uklanjanja toksičnih i kancerogenih komponenata iz vode.

Različit karakter otpadnih voda zahteva različit izbor procesa koji će se primeniti da bi krajnji rezultat bila prečišćena voda koja zadovoljava propisane standarde.

U slučajevima da je otpadna voda zagađena teškim metalima može se primeniti proces elektroflotacije ili kombinacija elektrokoagulacije i elektroflotacije.

U slučajevima zagađenja vode organskim materijama, najekonomičniji, najefektivniji i najefikasniji proces prečišćavanja je elektrohemija oksidacija.

Iz navedenih razloga neophodno je odrediti karakter vode, karakteristike zagađivača pa tek nakon toga pristupiti izboru procesa koji bi opravdao svoju primenu.

LITERATURA

- [1] B. K. Korbahti, A. Tanyolac, Water Research 37 (2003) 1505–1514
- [2] M. Murugananthan, G. B. Raju, S. Prabhakar, Journal of Hazardous Materials B109 (2004) 37–44
- [3] M. Murugananthan, G. Bhaskar Raju, S. Prabhakar, Separation and Purification Technology 40 (2004) 69–75
- [4] X. Chen, G. Chen, Electrochimica Acta 50 (2005) 4155–4159
- [5] C. P.C. Poon, Journal of Hazardous Materials 55 (1997) 159-170
- [6] P. Gao, X. Chen, F. Shen, G. Chen, Separation and Purification Technology 43 (2005) 117–123
- [7] X. Chen, G. Chen, F. Gao, P. L. Yue, Journal of Environment Science Tehnology 37 (2003) 021-026
- [8] G. Chen, Separation and Purification Technology 38 (2004) 11–41
- [9] B. K. Korbahti, A. Tanyolac, Water Research 37 (2003) 1505–1514

ABSTRACT**APPLICATIONS OF ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES IN WASTEWATER TREATMENT. PART II. ELECTROFLOTATION AND ELECTROCHEMICAL OXIDATION**

In the paper, the applications of electroflootation and electrooxidation in wastewater treatment are presented. The electrochemical technologies for purification of water polluted by refractory materials are described, too. Although its given arrangement of the electrodes in specific cases.

Key words: waste water, electroflootation, electrooxsidaion