

INTEGRALNI PRISTUP RJEŠAVANJU PROBLEMATIKE INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA

AN INTEGRATED APPROACH TO THE INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT

Dinko Vujević¹, Aleksandra Mikić², Sandra Lenček³, Dragana Dogančić¹, Saša Zavrtnik¹, Vitomir Premur¹, Aleksandra Anić Vučinić¹

¹ Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Zavod za inženjerstvo okoliša, Hallerova aleja 7, HR-42000 Varaždin, HRVATSKA dvujevic@gfv.hr

² Lotus 91 d.o.o., Braće Radić 103a, Jalkovec, HR-42000 Varaždin, HRVATSKA

³ Varaždinska županija, Upravni odjel za prostorno uređenje i graditeljstvo, Franjevački trg 7, HR-42000, Varaždin, HRVATSKA

Sažetak: Industrijske otpadne vode predstavljaju značajan ekološki problem zbog sadržaja teško razgrađivih i toksičnih spojeva te se kao takve ne mogu ispustiti u prirodne prijamnike bez prethodne odgovarajuće obrade. Kako niti jedna od raspoloživih metoda obrade nije idealna tj. uz neke prednosti postoje i ograničenja njihove samostalne primjene, metode se mogu kombinirati u tzv. integralnim procesima. U ovom je radu za obradu industrijske otpadne vode nastale u procesima čišćenja dimnih plinova (DPV), kao potencijalno učinkovite metode obrade ovakvog tipa industrijskih otpadnih voda, studirana primjena koagulacije/flokulacije, adsorpcije te njihove kombinirane primjene. Kao koagulant/flokulant ispitivani su aluminijev(III) sulfat i željezov(III) klorid, a aktivni ugljen kao adsorbens. Kvaliteta obrađene otpadne vode procijenjena je određivanjem stupnja uklonjenog zamućenja i sadržaja ukupnog organskog ugljika. Kao optimalni parametri integralnog procesa obrade DPV otpadne vode odabrani su koncentracija željezovog(III) klorida u iznosu od 0,37 mmol/dm³ i pH 5. Pri ovim je uvjetima uklonjeno 62,7 % zamućenja i 9,2 % ukupnog organskog ugljika. Tako obrađena otpadna voda podvrgnuta je obradi procesom adsorpcije uz primjenu 0,1 g/dm³ aktivnog ugljena uz vrijeme miješanja u iznosu od 30 minuta čime je uklonjeno 91,3 % zamućenja i 12,8 % ukupne organske tvari u odnosu na početne vrijednosti.

Ključne riječi: industrijske otpadne vode, obrada otpadnih voda, koagulacija/flokulacija, adsorpcija, integralni pristup obrade.

Abstract: Industrial wastewater presents significant environmental issue due to the content of persistent and toxic compounds so it cannot be discharged into the natural recipients without prior adequate treatment. Since none of available wastewater treatment methods is ideal, i.e. with certain advantages they have limitations of the application, so they can be combined in the so called integrated processes. In this work for the treatment of industrial wastewater generated in the processes of exhaust gasses purification (EG), as potentially efficient treatment methods for such type of industrial wastewater, the application of the coagulation/flocculation, adsorption as well as its combined use have been studied. As coagulants/flocculants aluminium sulphate and ferric chloride were examined and activated carbon as adsorbent. The quality of the treated water was estimated on the basis of the determination of the turbidity extent and total organic carbon content. As the optimal parameters of the integrated process in EG wastewater treatment, concentration of ferric chloride of 0.37 mmol/dm³ and pH 5 were chosen. In this case 97 % of the turbidity and 9.2 % of the total organic carbon have been removed. This wastewater has been subjected to the final treatment step by the adsorption using 0.1 g/dm³ of activated carbon whereas 91.3 % of the turbidity and 12.8 % of total organic carbon content in comparison with initial parameters were removed after 30 minutes.

Keywords: industrial wastewater, wastewater treatment, coagulation/flocculation, adsorption, an integrated treatment approach.

Received: 23.01.2014 / Accepted: 30.04.2014

Znanstveni rad

1. UVOD

Povećanje svjetske populacije kao i rastuća proizvodnja različitih proizvoda koji omogućavaju sve moderniji način života, u mnogim zemljama uzrokuje nastanak sve veće količine otpada koji opterećuje mehanizme prirodnog pročišćavanja. Pri tome poseban problem predstavljaju industrijske otpadne vode zbog toga što sadrže teško razgrađive i toksične organske spojeve i teške metale. Ukoliko se takve otpadne vode ispuste u prirodne prijamnike (potoci, rijeke, jezera i mora) bez prethodne odgovarajuće obrade mogu ozbiljno

narušiti ravnotežu u biljnom i životinjskom svijetu te imati negativne posljedice na ljudsko zdravlje. Osim toga ispuštanje industrijskih otpadnih voda u razvijenim zemljama svijeta ograničeno je sve strožom zakonskom regulativom. Stoga je iznalaženje odgovarajuće metode za obradu jedinog tipa industrijske otpadne vode vrlo važno i pridaje mu se veliki značaj (Tušar 2009).

Općenito gledajući za obradu industrijskih otpadnih voda na raspolaganju su biološki, fizikalno-kemijski i kemijski postupci obrade. Niti jedna od ovih metoda nije idealna tj. uz neke prednosti postoje i ograničenja njihove samostalne primjene. Kako bi se uklonili eventualni

nedostaci te poboljšala kvaliteta obrađene otpadne vode ove se metode mogu kombinirati u tzv. integralnim procesima primjenjivim u obradi industrijskih otpadnih voda iz različitih industrija (Ayoub *et al.* 2011; Konsowa *et al.* 2010; Appollo *et al.* 2013; Mehta & Chavan 2009).

Svrha ovog rada bila je u laboratorijskom mjerilu istražiti mogućnost obrade industrijske otpadne vode nastale u procesu pročišćavanja dimnih plinova pri obradi tiskanih pločica u mikrovalnoj peći i to integralnim pristupom uz primjenu koagulacije/flokulacije i adsorpcije kao završnog stupnja obrade otpadne vode. Uvidom u znanstvenu literaturu nisu pronađeni radovi koji prikazuju problematiku obrade ovog tipa otpadnih voda a pogotovo ne primjenu koagulacije/flokulacije te adsorpcije na aktivnom ugljenu odnosno integralni pristup u pročišćavanju otpadnih voda nastalih pri pročišćavanju dimnih plinova u obradi tiskanih pločica u mikrovalnoj peći.

2. INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE

Industrijske otpadne vode nastaju u tvornicama i industrijskim pogonima nakon upotrebe vode u procesu proizvodnje, kao i prilikom pranja aparata, uređaja i dr., tj. u industrijske otpadne vode ubrajaju se sve otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih voda. Danas postoji veliki broj različitih tipova industrijskih otpadnih voda, čije karakteristike ovise o tehnologiji same proizvodnje. Pojedine industrijske otpadne vode mogu sadržavati sastojke koji su otrovni ili teško razgradivi i interferiraju s florom i faunom ali isto tako utječu i na čovjeka. Ti sastojci u otpadnim vodama obuhvaćaju teške metale, kiseline, lužine, naftu i naftne derivate, masti i mineralna ulja, radioaktivne izotope, sintetičke i kemijske spojeve, odnosno tu se ubrajaju svi oni sastojci koje ne sadržavaju prirodne vode (Tušar 2009).

Prije ispuštanja industrijskih otpadnih voda u gradsku kanalizacijsku mrežu ili prirodni prijemnik, potrebno ih je obraditi nekom od odgovarajućih metoda obrade kako bi se postigle vrijednosti pokazatelja onečišćenja ispod zakonom propisanih vrijednosti. Stoga, obrada otpadnih voda započinje odmah nakon upotrebe vode. U tu svrhu se otpadna voda prikuplja i podvrgava fizikalnim, kemijskim i/ili biološkim procesima obrade prije nego što se vrati u okoliš. Vrsta procesa koji će biti primijenjen za obradu otpadne vode ovisi o načinu upotrebe vode i mjestu gdje će obrađena otpadna voda biti ispuštena (Tušar 2009).

2.1. Fizikalno-kemijski procesi

Fizikalno-kemijski procesi obrade otpadnih voda obuhvaćaju čitav niz procesa od kojih su za obradu industrijskih otpadnih voda najznačajniji koagulacija/flokulacija i adsorpcija.

Koagulacija je proces u kojem koloidne čestice, otopljene u nekom kapljevitom sustavu, gube svoju stabilnost te oblikuju nakupine koje sadrže više čestica. Kad takve nakupine postignu određenu veličinu ne

karakterizira ih više Brown-ovo gibanje pa se zbog djelovanja sile teže talože i izdvajaju iz disperzne faze. Vremensko razdoblje u kojem su koloidni sustavi stabilni može iznositi od nekoliko sekundi pa do nekoliko godina. Nakupine koloidnih čestica, nastale pri koagulaciji, često se nazivaju flokule pa je i sam proces dobio naziv flokulacija. Neki autori potpuno izjednačavaju značenje izraza koagulacija i flokulacija, dok ih drugi razlikuju. Prema ovim drugima, flokulacija je proces u kojem se čestice međusobno privlače slabim silama ili pak povezuju u flokule preko adsorbiranih molekula flokulanta makromolekularne prirode.

Koagulacija je u uskoj vezi sa stabilnošću koloidnih otopina i nastupa samo u slučaju kad je stabilnost sustava narušena (De Gennes 1987). Koagulacija/flokulacija podrazumijeva primjenu organskih (polimeri) ili anorganskih koagulanata/flokulanata (mineralne soli polivalentnih kationa) kojima se narušava stabilnost sustava što rezultira nastankom flokula i taloženjem (Amuda & Alde 2006; Aguilar *et al.* 2005; De Gennes 1987; Degremont 1991). Željezove(III) soli, najčešće $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, vrlo često se upotrebljavaju kao koagulant pri obradi različitih tipova otpadnih voda (Amuda & Alde 2006; Verma *et al.* 2010; Garcia-Heras & Forster 1989; Lefebvre & Legube 1990).

Parametri procesa koagulacije/flokulacije uključuju veličinu i oblik posude, brzinu i vrijeme brzog miješanja, brzinu i vrijeme sporog miješanja, pH vrijednost sustava te koncentraciju koagulacijskog sredstva. Za određivanje optimalnih parametara koagulacije/flokulacije pri obradi otpadne vode najšire upotrebljavani postupak je metoda "jar test", kojom se mogu brzo i ekonomično dobiti važni podaci za projektiranje postrojenja te vođenje i modeliranje procesa u industrijskom mjerilu. Još pred nekoliko desetljeća objavljena je nekolicina radova o usavršavanju "jar test" metode (Argman 1971; Griffiths & Williams 1972).

Radovi uključuju istraživanje procesa flokulacije, brzog miješanja i njihovog utjecaja na taloženje. Prednost procesa koagulacije/flokulacije u komercijalnoj izvedbi je njeno relativno jednostavno izvođenje i kratkoća vremena potrebna za provođenje procesa. Glavni nedostatak je velika količina nastalog mulja koji predstavlja sekundarni otpad i kojeg je potrebno naknadno zbrinjavati što iziskuje dodatna financijska sredstva.

Adsorpcija je jedan od fizikalno-kemijskih procesa pri kojem se tvari iz tekuće faze vežu na čvrstu. Sam proces uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbens). Adsorbens je čvrsta tvar koja ima svojstvo vezanja molekula plina ili molekula iz otopine na svojoj površini. To je naročito izraženo kod poroznih tvari čija je specifična aktivna površina znatno veća od geometrijske površine (aktivni ugljen, silikagel, zeoliti...) (Faust & Aly 1999).

Prednost procesa adsorpcije u komercijalnoj primjeni je relativno jednostavno provođenje procesa a glavni nedostatak odnosi se na cijenu adsorbensa (aktivni ugljen) i njegovo zbrinjavanje nakon upotrebe.

3. MATERIJALI I METODE

S obzirom da je svrha ovog rada istraživanje mogućnosti integralnog pristupa u obradi industrijske otpadne vode nastale u procesu pročišćavanja dimnih plinova, kao potencijalno učinkoviti proces obrade ovog tipa otpadne vode, studirana je primjena koagulacije/flokulacije i adsorpcije kao završnog stupnja obrade industrijske otpadne vode u laboratorijskom mjerilu. U tu je svrhu industrijska otpadna voda predobrađena procesom kogaulacije/flokulacije. Dobiveni supernatant je zatim podvrgnut procesu adsorpcije u svrhu poboljšanja kvalitete obrađene vode. Kvaliteta obrađene otpadne vode procijenjena je određivanjem stupnja uklonjenog zamućenja i stupnja uklonjenog ukupnog organskog ugljika. Zamućenje je određeno uz pomoć Turbidimetra 2100 P (HACH) koji zamućenje izražava u nefelometrijskim jedinicama zamućenja (Nephelometric Turbidity Units – NTU). Sadržaj ukupnog organskog ugljika u mg/dm³ određen je pomoću TOC-V_{CPN}, Total Organic Carbon Analyser-a (Shimadzu). Ove analize provedene su u Laboratoriju za Geokemiju okoliša, Geotehničkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Industrijska otpadna voda studirana u okviru ovog rada potječe iz procesa pirolitičke razgradnje tiskanih pločica u mikrovalnoj peći. Tiskane pločice se obrađuju na ovaj način u svrhu regeneracije plemenitih metala. U tehnološkom procesu regeneracije plemenitih metala nastaju dvije vrste otpadnih voda. Jedna otpadna voda potječe iz procesa obrade mulja, a druga iz procesa pročišćavanja dimnih plinova. Za potrebe ovog istraživanja otpadna voda iz procesa čišćenja mulja je označena oznakom MV, a otpadna voda od ispiranja dimnih plinova oznakom DPV.

Sve kemikalije korištene u ovom radu bile su analitičkog stupnja čistoće, proizvedene od strane Kemike, Zagreb te su upotrijebljene bez daljnjeg pročišćavanja. Destilirana voda korištena tijekom istraživanja proizvedena je u Laboratoriju za Geokemiju okoliša, Geotehničkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. pH vrijednost korištene vode iznosila je 5 a vodljivost 0,8 μS/cm.

Miješanje odnosno homogenost otopina osiguravana je pomoću laboratorijske miješalice (IKA® KS 130 basic) a pH vrijednost je mjerena pH-metrom (Sension 156, HACH).

Svi eksperimenti ponovljeni su tri puta. Dobiveni rezultati se nisu značajnije razlikovali.

Detaljna analiza kemijskog sastava MV otpadne vode provedena je u Laboratoriju LASI S.r.L., u mjestu Pieve Al Toppo u Italiji. Rezultati ove analize prikazani su u Tablici 1. Sastav DPV otpadne vode određen je u Laboratoriju Cabro SpA, u mjestu Arezzo, također u Italiji. Rezultati analize prikazani su Tablicom 2. Određivanje pH vrijednosti, zamućenja i sadržaja ukupnog organskog ugljika u MV i DPV otpadnoj vodi provedeno je u Laboratoriju za geokemiju okoliša, Geotehničkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Rezultati ovih analiza prikazani su Tablicom 3.

Tablica 1. Analiza kemijskog sastava MV otpadne vode

SASTAV	KONCENTRACIJA, mg/kg
Benzen	0,67
Drugi aromatski ugljikovodici	< 1
Organohalogeni spojevi	< 0,5
Naftalen	36,8
Acenaftilen	4,61
Acenaften	7,7
Fluoren	43,1
Fenantren	73
Antracen	7,7
Fluoranten	12,2
Piren	13,8
Benzo (a) antracen	3,83
Crisene	10
Benzo (b) fluoranten	2,75
Benzo (k) fluoranten	1,13
Benzo (j) fluoranten	1,57
Benzo (e) piren	2,98
Benzo (a) piren	1,14
Indeno (1, 2, 3, -cd) piren	0,318
Dibenzo (a, h) antracen	0,153
Benzo(g, h, i) perilen	0,301
Drugi policiklički aromatski ugljikovodici	< 0,1

Tablica 2. Analiza kemijskog sastava DPV otpadne vode

SASTAV	KONCENTRACIJA, mg/kg
Bakar	2,7
Kadmij	0,1
Nikal	3,1
Olovo	9,5
Cink	18,4

Tablica 3. Početni pokazatelji onečišćenja otpadne vode

TIP INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE	pH	NTU	TOC, mg/dm ³
Otpadna voda iz procesa čišćenja mulja (MV)	3,18	2,25	11280
Otpadna voda iz procesa čišćenja dimnih plinova (DPV)	4,37	4,15	4413,5

3.1. Koagulacija/flokulacija

Koagulacija/flokulacija otpadne vode istraživane u ovom radu provedena je uz aluminijev(III) sulfat i željezov(III) klorid u laboratorijskim čašama volumena 100 mL. Na sobnoj temperaturi je 50 mL industrijske otpadne vode podvrgnuto brzom miješanju (240 okretaja u minuti) kroz jednu minutu pa je zatim brzina miješanja smanjena na 160 okretaja u minuti. Ukupno vrijeme brzog i sporog miješanja iznosilo je 15 minuta. Varirana je koncentracija koagulant (0,37 mmol/dm³; 1,11 mmol/dm³; 1,85 mmol/dm³; 3,7 mmol/dm³; 11,1 mmol/dm³ i 18,5 mmol/dm³) i pH vrijednost otopine (3,5; 4; 4,5; 5). Podešavanje pH vrijednosti sustava provedeno je odmah nakon dodatka koagulant (Amuda & Alde 2006; Aguilar *et al.* 2005) s otopinom natrijevog hidroksida koncentracije 5 mol/dm³ i kloridnom kiselinom koncentracije 2 mol/dm³. Tako obrađena otpadna voda ostavljena je preko noći u svrhu eventualnog taloženja pod utjecajem gravitacije. Uzorak supernatanta je podvrgnut daljnjoj analizi u svrhu određivanja zamućenja i sadržaja ukupnog organskog ugljika.

3.2. Adsorpcija

Učinkovitost procesa adsorpcije onečišćivala iz industrijske otpadne vode ispitivana je pri različitim odvagama adsorbensa. Kao adsorbens korišten je aktivni ugljen. Aktivni ugljen je korišten bez daljnjeg pročišćavanja (Konsowa *et al.* 2010; Dialynas & Diamadopoulou 2008; Mehta & Chavan 2009; Ayoub *et al.* 2011). Proces adsorpcije vođen je kod sobne temperature, u laboratorijskim čašama od 100 mL, uz volumen MV odnosno DPV otpadne vode od 50 mL uz početne pH vrijednosti (Tablica 3) i miješanje na mehaničkoj miješalici pri 240 okretaja u minuti. Vrijeme miješanja iznosilo je 30, 60, 120 minuta i 20 sati. Prije daljnje analize u svrhu određivanja stupnja zamućenja i sadržaja ukupnog organskog ugljika, uzorci su profiltrirani kroz filter papir (Spezialpapierfabrik Niederschlag, No. 390 Φ 11 cm) kako bi se odvojila čvrsta faza od kapljevine.

3.3. Ekonomska analiza

Ekonomska analiza je provedena upotrebom jednostavnog izraza koji se uobičajeno koristi za izračunavanje isplativosti procesa korištenih pri obradi otpada i zaštiti okoliša (Rubin & Davidson 2001).

$$Isplativost = \frac{Trošak}{Postotak uklonjenog oneč.} \quad (1)$$

Što je manji brojčani iznos omjera isplativosti, manje je novca potrebno za smanjivanje emisija onečišćivala.

U razmatranje su u obzir uzete trenutno važeće cijene korištenih kemikalija p.a. stupnja čistoće iz kataloga (Sigma-Aldrich), prikazanih Tablicom 4. te cijena električne energije u iznosu od 0,85 kn/kWh (HEP 2014).

Cijene kemikalija u korištenom katalogu izražene su u eurima. Preračunavanje u kune provedeno je prema srednjem tečaju na dan 05. travnja 2014. (HNB 2014) kada je vrijednost 1 eura iznosila 7,643652 kuna.

Tablica 4. Cijene korištenih kemikalija

KEMIKALIJA	CIJENA, kN/kg
FeCl ₃ ×6H ₂ O	867,55
NaOH	294,00
HCl	386,07
Al ₂ (SO ₄) ₃ ×18H ₂ O	605,38
Aktivni ugljen	356,19

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Optimiranje procesa koagulacije/flokulacije

U svrhu određivanja najučinkovitijeg koagulant, njegove količine kao i pH vrijednosti, optimiran je proces koagulacije/flokulacije za obradu otpadne vode iz procesa čišćenja mulja (MV). Provedena je serija eksperimenata ("jar testovi"), u laboratorijskim čašama, volumena 100 mL, pri sobnoj temperaturi, uz primjenu brzog i sporog miješanja na mehaničkoj miješalici. Ispitivane pH vrijednosti odgovarale su onima koje su neki autori koristili pri istraživanju učinkovitosti aluminijevog(III) sulfata i željezovog(III) klorida u obradi otpadnih voda procesom koagulacije/flokulacije (Verma *et al.* 2010; Meteš *et al.* 2004). Koncentracije koagulanata i pH vrijednost sustava su varirane u svrhu određivanja optimalnih vrijednosti, tj. utvrđivanja onih vrijednosti pri kojima će biti postignuto jasno odjeljivanje faza (talog-supernatant) odnosno ostvaren maksimalni stupanj uklanjanja zamućenja i sadržaja ukupnog organskog ugljika uz istovremenu upotrebu minimalne količine koagulant što je i svrha provođenja ("jar testa"). Inače, pojava koagulacije/flokulacije je u uskoj vezi sa smanjenom vrijednošću zeta potencijala sustava koji opet ovisi o pH. Za postizanje optimalne vrijednosti zeta potencijala u sustavu, potrebno je varirati pH (Woodard 2001).

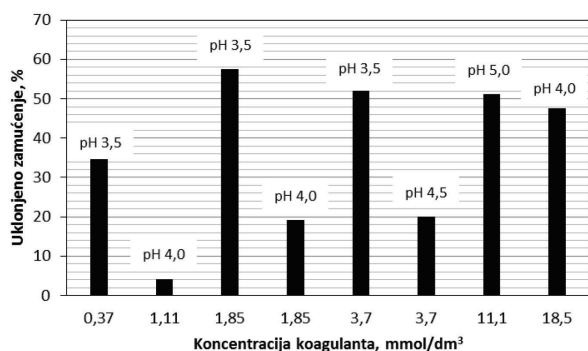
Eksperimenti optimiranja procesa koagulacije/flokulacije onečišćenja u otpadnoj vodi MV provedeni su uz upotrebu koagulanata aluminijevog(III) sulfata i željezovog(III) klorida s volumenom otpadne vode 50 mL pri različitim pH vrijednostima. Prvi set eksperimenata koagulacije/flokulacije onečišćenja u MV otpadnoj vodi proveden je uz upotrebu aluminijevog(III) sulfata. Uočeno je da nije došlo do stvaranja flokula odnosno taloženja kod niti jedne ispitivane koncentracije pa su daljnja ispitivanja provedena uz korištenje željezovog(III) klorida kao potencijalnog koagulant/flokulant za obradu studirane otpadne vode.

Naredni set eksperimenata proveden je uz upotrebu željezovog(III) klorida. Kod svih ispitivanih koncentracija vrlo brzo, nakon dodatka koagulant u MV

otpadnu vodu, vidljivo je stvaranje flokula što je u nekim slučajevima rezultiralo stvaranjem taloga tj. stvaranjem jasne granice između faza.

Rezultati dobiveni optimiranjem procesa koagulacije/flokulacije onečišćenja u MV otpadnoj vodi uz upotrebu željezovog(III) klorida prikazani su grafički (Slika 1). Radi preglednosti, prikazani su samo najbolji rezultati tj. one pH vrijednosti i koncentracije koagulant/flokulanta kod kojih su postignuti najviši stupnjevi uklonjenog zamućenja. Inače, početne vrijednosti zamućenja (Tablica 3) u MV otpadnoj vodi su unutar granica koje propisuje zakonska regulativa (Pravilnik NN 125/13) dok je za DPV otpadnu vodu ta vrijednost blago prekoračena.

Iz slike je vidljivo da je maksimalni stupanj uklanjanja zamućenja u iznosu od 57,3 % dobiven pri koncentraciji željezovog (III) klorida od 1,85 mmol/dm³ uz pH vrijednost sustava 3,5. Pri ovim uvjetima uklonjeno je 8,4 % ukupnog organskog ugljika (Tablica 5).

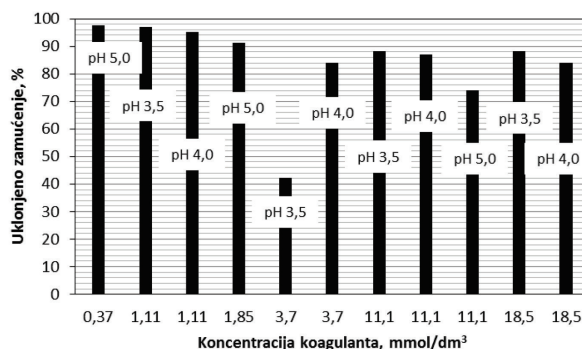


Slika 1. Optimiranje procesa koagulacije/flokulacije za obradu MV otpadne vode uz upotrebu željezovog(III) klorida

Idući set eksperimenata proveden je u svrhu optimiranja procesa koagulacije/flokulacije onečišćenja u otpadnoj vodi iz procesa čišćenja dimnih plinova (DPV) uz upotrebu željezovog(III) klorida. Također je vrlo brzo nakon dodatka koagulant uočeno stvaranje flokula koje su nakon djelovanja gravitacijske sile, u nekim slučajevima rezultirale nastankom taloga, tj. stvaranjem jasne granice između faza.

Rezultati i ovih pokusa prikazani su grafički (Slika 2). I ovdje su radi preglednosti, prikazani samo najbolji rezultati tj. one pH vrijednosti i koncentracije koagulant/flokulanta kod kojih su postignuti najviši stupnjevi uklonjenog zamućenja.

Iz slike je vidljivo da je maksimalni stupanj uklanjanja zamućenja u iznosu od 97,4% postignut pri koncentraciji željezovog(III) klorida od 0,37 mmol/dm³ uz pH vrijednost sustava 5. Pri ovim uvjetima uklonjeno je 9,2 % ukupnog organskog ugljika (Tablica 5).



Slika 2. Optimiranje procesa koagulacije/flokulacije za obradu DPV otpadne vode uz upotrebu željezovog(III) klorida

Tablica 5. Stupanj uklonjenog ukupnog organskog ugljika (TOC) u studiranim procesima

PROCES	PROCESNI UVJETI	STUPANJ UKLONJENOG TOC-a, %
Koagul./flokul. MV otpadne vode	$c(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ mM/dm}^3$ $\text{pH} = 3,5$	8,4
Adsorpcija MV otpadne vode	$\gamma(\text{akt. uglj.}) = 0,1 \text{ g/dm}^3$ $t = 60 \text{ min.}$ $\text{pH} = 3,18$	2,0
Koagul./flokul. DPV otpadne vode	$c(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 0,37 \text{ mM/dm}^3$ $\text{pH} = 5$	9,2
Adsorpcija DPV otpadne vode	$\gamma(\text{akt. uglj.}) = 0,1 \text{ g/dm}^3$ $t = 30 \text{ min.}$ $\text{pH} = 4,37$	12,7
Koagul./flokul. DPV otpadne vode + adsorpcija	$c(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 0,37 \text{ mM/dm}^3$ $\text{pH} = 5$ $t = 30 \text{ min.}$	9,2 + 12,8

4.2. Optimiranje procesa adsorpcije

U svrhu određivanja optimalne količine adsorbensa za postizanje maksimalnog učinka adsorpcije onečišćenja u otpadnoj vodi iz procesa čišćenja mulja (MV) te iz procesa čišćenja dimnih plinova (DPV), provedena je serija eksperimenata uz upotrebu četiri različite koncentracije aktivnog ugljena. Adsorpcijski testovi su provedeni pri sobnoj temperaturi, uz volumen otpadne vode od 50 mL pri koncentraciji aktivnog ugljena od 0,1; 0,2; 0,5 i 1,0 g/dm³, bez dodatnog podešavanja pH (Tablica 3). Vrijeme miješanja iznosilo je 30, 60, 120 minuta i 20 sati. Nakon kontakta otpadne vode s adsorbensom, uzorci su profiltrirani, a filtrat je podvrgnut određivanju stupnja zamućenja i sadržaja ukupnog organskog ugljika.

U Tablici 6. prikazani su rezultati optimiranja procesa adsorpcije onečišćenja otpadne vode iz procesa čišćenja mulja (MV). Kao najučinkovitiji proces adsorpcije odabran je pokus u kojem je uz koncentraciju adsorbensa od 0,1 g/dm³ nakon 60 minuta uklonjeno gotovo 70 % zamućenja. Pri ovim procesnim uvjetima uklonjeno je 2,0

% ukupnog organskog ugljika (Tablica 5). Aktivni ugljen nije dodatno pročišćavan prije upotrebe (Konsowa *et al.* 2010; Dialynas & Diamadopoulou 2008; Mehta & Chavan 2009; Ayoub *et al.* 2011) Relativno slaba učinkovitost uklanjanja organske tvari pri ovim procesnim uvjetima može se tumačiti činjenicom se u procesu adsorpcije istovremeno odvijala i desorpcija organske tvari u sustav.

Tablica 6. Optimiranje procesa adsorpcije za obradu otpadne vode iz procesa pročišćavanja mulja (MV) uz upotrebu aktivnog ugljena

KONCENTRACIJA AKTIVNOG UGLJENA, g/dm ³	UKLONJENO ZAMUĆENJE, %		
	VRIJEME MIJEŠANJA, min.		
	60	120	1200
0,1	69,8	81,3	74,2
0,2	70,7	76,9	81,3
0,5	73,3	75,6	76
1,0	77,3	64,4	69,3

U Tablici 7. prikazani su rezultati optimiranja procesa adsorpcije onečišćenja otpadne vode iz procesa čišćenja dimnih plinova (DPV). Kao najučinkovitiji proces adsorpcije odabran je pokus u kojem je uz koncentraciju adsorbensa od 0,1 g/dm³ nakon 30 minuta uklonjeno 92 % zamućenja. Pri ovim procesnim uvjetima uklonjeno je 12,7 % ukupnog organskog ugljika (Tablica 5). Veća uspješnost uklonjenog ukupnog organskog ugljika u DPV otpadnoj vodi u odnosu na MV otpadnu vodu može se pripisati činjenici da je MV otpadna voda sadržavala veći stupanj ukupne organske tvari u odnosu na DPV otpadnu vodu (Tablica 3).

Tablica 7. Optimiranje procesa adsorpcije za obradu otpadne vode iz procesa pročišćavanja dimnih plinova (DPV) uz upotrebu aktivnog ugljena

KONCENTRACIJA AKTIVNOG UGLJENA, g/dm ³	UKLONJENO ZAMUĆENJE, %		
	VRIJEME MIJEŠANJA, min.		
	30	60	120
0,1	92,3	89,4	81,2
0,2	91,1	93,0	91,1
0,5	88,0	92,5	88,0
1,0	92,1	91,6	84,3

4.3. Obrada otpadne vode kolagulacijom/flokulacijom i adsorpcijom

Iz prethodnih poglavlja je razvidno da dobiveni rezultati ostavljaju prostora za poboljšanje u smislu povećanja eko-učinkovitosti. Naime, treba svakako imati na umu da procesom koagulacije/flokulacije nastaje talog, odnosno mulj koji predstavlja sekundarni otpad i kojeg u realnom procesu obrade otpadne vode koagulacijom/flokulacijom treba zbrinuti što iziskuje dodatni angažman vremenskih, prostornih i novčanih resursa. Također i proces adsorpcije sam po sebi ima

nedostatke u smislu cijene adsorbensa, njegove regeneracije i njegovog zbrinjavanja nakon upotrebe.

Stoga je u okviru ovog istraživanja proveden set eksperimenata s ciljem utvrđivanja primijenjivosti integralnog pristupa u rješavanju problematike pročišćavanja obrade otpadne vode na način da se uz upotrebu manje količine koagulanta/flokulanta postigne relativno zadovoljavajući stupanj obrade uz minimalno nastajanje taloga. Na taj će način za završni stupanj obrade otpadne vode prethodno obrađene procesom koagulacije/flokulacije biti potrebno utrošiti manje adsorpcijskog sredstva. U tu je svrhu uzet supernatant dobiven obradom otpadne vode iz procesa čišćenja dimnih plinova (DPV) uz najmanju koncentraciju željezovog(III) klorida tj. 0,37 mmol/dm³ i pH vrijednost koja je najbliža početnoj pH vrijednosti DPV otpadne vode tj. pH 5. Pri ovim je uvjetima uklonjeno 97 % zamućenja i 9,2 % ukupnog organskog ugljika (Slika 2, Tablica 5).

DPV voda obrađena na ovaj način podvrgnuta je obradi procesom adsorpcije uz primjenu 0,1 g/dm³ aktivnog ugljena i vrijeme miješanja u iznosu od 30 minuta jer su se ovi procesni parametri pokazali kao najučinkovitiji za postizanje najbolje kvalitete obrađene vode procesom adsorpcije (Tablica 7). Vrijednost zamućenja u ovako obrađenoj otpadnoj vodi tj. otpadnoj vodi obrađenoj integralnim pristupom smanjena je za 91,3 % u odnosu na početnu vrijednost DPV otpadne vode. Postignuti stupanj uklanjanja ukupne organske tvari iznosio je 12,8 % u odnosu na početnu vrijednost DPV otpadne vode (Tablica 5).

4.3. Ekonomska analiza studiranih procesa obrade industrijske otpadne vode

U svrhu određivanja ekonomske isplativosti optimalnih procesa obrade studiranih otpadnih voda provedena je ekonomska analiza prema izrazu (1), a na temelju postignutog stupnja uklonjenog sadržaja ukupnog organskog ugljika (Tablica 5). Pri tome su u obzir uzete cijene korištenih kemikalija (Tablica 4) i cijene električne energije utrošene u procesu miješanja ispitivanih otopina (HEP 2014). Rezultati izračuna prikazani su u Tablici 8.

Tablica 8. Ekonomska isplativost optimalnih procesa

PROCES	ISPLATIVOST, kN/% × 10 ⁻²
Koagulacija/flokulacija MV otpadne vode s FeCl ₃ ×6H ₂ O	5,91
Adsorpcija MV otpadne vode s aktivnim ugljenom	34,51
Koagulacija/flokulacija DPV otpadne vode s FeCl ₃ ×6H ₂ O	5,20
Adsorpcija DPV otpadne vode s aktivnim ugljenom	2,73
Koagulacija/flokulacija DPV otpadne vode s FeCl ₃ ×6H ₂ O uz adsorpciju na aktivnom ugljenu	7,91

Iz Tablice 8. je vidljivo da je za uklanjanje onečišćenja iz MV otpadne isplativiji proces koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom od adsorpcije s obzirom na dobivenu nižu vrijednost omjera troška i postotka uklonjenog onečišćenja u iznosu od $5,91 \times 10^{-2}$ kn/%. Manja isplativost procesa adsorpcije s aktivnim ugljenom može se pripisati nižem stupnju uklanjanja ukupne organske tvari. Što se tiče uklanjanja onečišćenja iz DPV otpadne vode, ekonomska analiza provedena u okviru ovog rada pokazala je da je proces adsorpcije s aktivnim ugljenom gotovo dva puta isplativiji proces u odnosu na isplativost procesa koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom s obzirom na dobivenu nižu vrijednost omjera troška i postotka uklonjenog onečišćenja u iznosu od $2,73 \times 10^{-2}$ kn/%. Manja isplativost procesa koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom za pročišćavanje MV otpadne vode u odnosu na DPV otpadnu vodu može se pripisati manjem postignutom stupnju uklonjenog onečišćenja koje je u direktnoj vezi s otprilike 2,5 puta većim organskim opterećenjem sadržanim u MV otpadnoj vodi (Tablica 3).

Nadalje, ekonomska analiza je pokazala da je integralni proces koagulacije/flokulacije za obradu DPV otpadne vode manje isplativ od pojedinačnih procesa obrade, što je i logično jer zahtijeva upotrebu željezovog(III) klorida i aktivnog ugljena te veći utrošak električne energije potrebne za miješanje u procesu koagulacije/flokulacije i adsorpcije. Međutim, treba uzeti u obzir da u procesu koagulacije/flokulacije uz upotrebu metalnih soli nastaje znatna količina mulja (Aguilar *et al.* 2005; Verma *et al.* 2010; Ayoub *et al.* 2011). S obzirom da mulj predstavlja sekundarni otpad, čije neophodno zbrinjavanje u industrijskom mjerilu znatno poskupljuje proces obrade, opravdana je primjena integralnog pristupa u obradi industrijskih otpadnih voda jer upotrebom manje količine koagulant nastaje i manja količina mulja (Mehta & Chavan 2009) pa je za očekivati da bi u ovom slučaju ekonomska analiza pokazala veću isplativost integralnog procesa obrade u odnosu na samostalan proces obrade koagulacijom/flokulacijom.

5. ZAKLJUČAK

Za obradu industrijskih otpadnih voda iz procesa obrade mulja (MV) i čišćenja dimnih plinova (DPV) nastalih prilikom regeneracije plemenitih metala, ispitivana je mogućnost primjene koagulacije/flokulacije uz upotrebu aluminijevog(III) sulfata i željezovog(III) klorida, adsorpcije uz upotrebu aktivnog ugljena te integralnog pristupa koji je uključivao kombinaciju ovih dviju metoda. Aluminijev(III) sulfat se pokazao kao potpuno neučinkovit koagulant/flokulant za obradu ovog tipa industrijskih otpadnih voda. S druge strane, upotrebom $1,85 \text{ mmol/dm}^3$ željezovog(III) klorida za obradu MV otpadne vode, postignut je maksimalan stupanj uklanjanja zamućenja u iznosu od 57,3 % pri pH vrijednosti sustava 3,5. Pri ovim je uvjetima uklonjeno 8,4 % ukupnog organskog ugljika. Maksimalan stupanj uklanjanja zamućenja u iznosu od 97,4 % u DPV otpadnoj vodi postignut je upotrebom $0,37 \text{ mmol/dm}^3$ željezovog(III) klorida pri pH vrijednosti sustava 5. Pri

ovim je uvjetima uklonjeno 9,2 % ukupnog organskog ugljika. Optimalna koncentracija adsorbensa za uklanjanje onečišćenja iz MV otpadne vode iznosila je $0,1 \text{ g/dm}^3$ pri čemu je nakon 60 minuta uklonjeno gotovo 70 % zamućenja te 2,0 % ukupnog organskog ugljika. Primjenom $0,1 \text{ g/dm}^3$ aktivnog ugljena, za adsorpciju onečišćenja u DPV otpadnoj vodi nakon 30 minuta uklonjeno je 92,3 % zamućenja i 12,7 % ukupnog organskog ugljika. Kao optimalni parametri integralnog procesa obrade DPV otpadne vode odabrani su koncentracija željezovog(III) klorida u iznosu od $0,37 \text{ mmol/dm}^3$ i pH 5 pri čemu je uklonjeno 97 % zamućenja i 9,2 % ukupnog organskog ugljika, a u završnom stupnju obrade uz primjenu $0,1 \text{ g/dm}^3$ aktivnog ugljena i vrijeme miješanja u iznosu od 30 minuta, vrijednost zamućenja smanjena je za 91,3 %, a stupanj ukupne organske tvari za 12,8 %, u odnosu na početnu vrijednost DPV otpadne vode.

Dobiveni rezultati ukazuju da se uz parametre procesa koagulacije/flokulacije, adsorpcije te kombinirane upotrebe obiju metoda korištenih za pročišćavanje MV i DPV otpadne vode može postići zadovoljavajući stupanj obrade otpadne vode s obzirom na uklanjanje zamućenja. Što se tiče uklanjanja sadržaja ukupnog organskog ugljika, dobiveni rezultati ostavljaju prostora za daljnje istraživanje u smislu iznalaženja procesnih parametara uz koje će se dobiti veći stupanj uklanjanja ukupne organske tvari.

6. ZAHVALE

Zahvaljujemo djelatnicima Zavoda za hidrotehniku, Laboratorija za geokemiju okoliša na nesebičnom ustupanju laboratorijskog prostora, vremena i instrumenata te izvođenja analiza.

Posebno zahvaljujemo pokojnom doc.dr.sc. Predragu Tepešu, voditelju laboratorija u vrijeme izrade eksperimentalnog dijela ovog rada kojem i posvećujemo ovaj rad. Neka ti je vječna slava i hvala!

Zahvaljujemo Geotehničkom fakultetu na financijskom pokrivanju troškova analiza.

7. LITERATURA

- Amuda O S, Alde A (2006) Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. *Desalination* 196:22-31
- Aguilar M I, Sáez, Lloréns, Soler A, Ortuño, Meseguer V, Fuentes A (2005) Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere* 58:47-56
- Appollo S, Onyango M S, Ochieng A (2013) An integrated anaerobic digestion and UV photocatalytic treatment of distillery wastewater. *J Hazard Mater* 261:435-442
- Argman Y A (1971) Pilot-Plant Studies of Flocculation. *J Am Water Works Assoc* 63:775-777
- Ayoub G M, Hamzeh A, Semerjian L (2011) Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption. *Desalination* 273:359-365

De Gennes P G (1987) Polymers at an interface; a simplified view. *Adv Colloid Interface Sci* 27:189-209

Degremont G (1991) *Water Treatment Handbook*, Springer-Verlag, New York, SAD

Dialynas E, Diamadopoulos E (2008) Integration of immersed membrane ultrafiltration with coagulation and activated carbon adsorption for advanced treatment of municipal wastewater. *Desalination* 230:113-127

Faust S D, Aly O M (1999) *Chemistry of Water Treatment*. Lewis Publishers, Washington D.C., SAD

Garcia-Heras J L, Forster C F (1989) Treating bleaching effluent for suspended solids and color. *Tappi J* 72:199-206

Griffiths J D, Williams R G (1972) Application of Jar-Test Analysis at Phoenix AZ. *J Am Water Works Assoc* 64:825-830

HEP Operater distribucijskog sustava d.o.o. Tarifni modeli. Dostupno na: <http://www.hep.hr/ods/kupci/tarifni.aspx>. Citirano 05.04.2014.

HNB. Tečajna lista. Dostupno na: <http://www.hnb.hr/tecajn/htecajn.htm>. Citirano 05.04.2014.

Konsowa A H, Ossman M E, Chen Y, Crittenden J C (2010) Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon. *J Hazard Mater* 176:181-185

Lefebvre E, Legube B (1990) Iron(III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration. *Water Res* 24:591-606

Legrini O, Oliveros E, Braun A M (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev* 93:671-698

Mehta V, Chavan A (2009) Physico-chemical Treatment of Tar-Containing Wastewater Generated from Biomass Gasification Plants. *WASET* 57:161-168

Meteš A, Kovačević D, Vujević D, Papić S (2004) The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. *Water Res* 38:3373-3381

Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. *Narodne novine* 125/13.

Rubin E S, Davidson C I (2001) *Introduction to Engineering & the Environment*. McGraw-Hill International Edition, New York

Sigma-Aldrich. Katalog. Dostupno na: <http://www.sigma-aldrich.com/>. Citirano 05.04.2014.

Tušar B (2009) *Pročišćavanje otpadnih voda*. Kigen d.o.o., Zagreb

Verma S, Prasad B, Mishra I M (2010) Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics. *J Hazard Mater* 178:1055-1064

Woodard F (2001) *Methods for Treating Wastewaters from Industry*. Butterworth Heinemann, New Delhi