

Peroksodisulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih otpadnih voda

Dr.sc. **Igor Peternel**, dipl.ing.
Dr.sc. **Anita Ptiček Siročić**, dipl.ing.
Prof.dr.sc. **Natalija Koprivanac**, dipl.ing.
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Zagreb, Hrvatska
e-mail: peternel@fkit.hr
Prispjelo 22.2.2012.

UDK 677.027:628.3
Izvorni znanstveni rad

Ispuštanje obojenih otpadnih voda iz pogona primjene bojila kao što je tekstilna industrija, jedna je od glavnih prijetnji okolišu zbog opasnosti za zdravlje cjelokupne flore i faune zbog toksičnosti, vrlo često i kancerogenosti organskih onečišćivala prisutnih u obojenim otpadnim vodama. Takve otpadne vode neophodno je obraditi prije ispusta. Upravljanje tehnološkim otpadnim vodama podrazumijeva multidisciplinarni pristup i usuglašavanje sa sve strožom zakonskom regulativom Europske unije. U ovom radu, napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes – AOP): procesi Fentonovog tipa, UV/O₃, UV/S₂O₈²⁻/O₃, primijenjeni su za razgradnju i mineralizaciju organskog bojila C.I. Reactive Red 45 (RR 45) u vodenoj otopini. Za navedene procese određeni su optimalni uvjeti za maksimalnu djelotvornost razgradnje organskog onečišćivala, a na osnovi promjene sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC). Fotooksidativna razgradnja i mineralizacija RR45 ispitana je primjenom UV zračenja u prisutnosti peroksodisulfata u šaržnom fotoreaktoru. Ispitivan je utjecaj početne koncentracije peroksodisulfata, pH vrijednosti, koncentracije bojila RR45 i dodanog sintetskog zeolita na stupanj razgradnje i mineralizacije. U procesima ozonacije mijenjane su početne pH vrijednosti te je ispitan utjecaj koncentracije peroksodisulfata i ozona na ukupnu djelotvornost procesa obrade. Dobiveni rezultati pokazuju da maksimalan stupanj mineralizacije ovisi o reakcijskim uvjetima za svaki od primijenjenih procesa.

Ključne riječi: napredni oksidacijski procesi, organska reaktivna bojila, mineralizacija, sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC)

1. Uvod

Otpadne vode industrije proizvodnje bojila i tekstilne industrije specifičan su problem onečišćenja okoliša, ne samo zbog toga što sadrže različite toksične spojeve, nego i zbog činjenice da prisutno obojenje može imati negativne posljedice na cjelokupan biljni i životinjski svijet ako se

ne ukloni prije ispuštanja u prirodne prijavnike [1]. Naime, obojenje može apsorbirati, pa čak i reflektirati Sunčevu svjetlost, te na taj način spriječiti rast mikroorganizama u vodi, što pak negativno utječe na hranidbeni lanac flore i faune. Procijenjeno je da se oko 12 % proizvedenih bojila gubi u otpadnim vodama tijekom procesa proizvodnje i primjene.

Reaktivna bojila karakterizira visoka topljivost i sklonost hidrolizi pa ona zaostaju u otpadnim vodama proizvodnje nakon izolacije produkata, ali i u otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja, uzrokujući visoko opterećenje, što za posljedicu ima povećanje troškova zbrinjavanja otpadnih voda. Također, za otpadne vode reaktivnih bojila karakteristična je

prisutnost organskih halogenida. Obojene otpadne vode stoga je nužno prije ispuštanja u okoliš obraditi nekom od danas raspoloživih metoda obrade [1, 2].

U posljednjih desetak godina sve se češće primjenjuju napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes – AOP) kao alternativa klasičnim kemijskim, biološkim i fizikalnim procesima obrade otpadnih voda. Glavna prednost tih procesa, u usporedbi s ostalim spomenutim procesima je brza i djelotvorna razgradnja organskih onečišćivala, u idealnome slučaju do vode i ugljičnog dioksida uz nastajanje gotovo zanemarivih količina sekundarnog otpada. Navedeni se procesi definiraju kao procesi u kojima pod utjecajem kemijske, električne ili energije zračenja nastaju vrlo reaktivne čestice, hidroksilni radikali i to u količini dovoljnoj da oksidiraju većinu kompleksnih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature [3].

Ovisno o načinu stvaranja hidroksilnih radikala, napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke, mehaničke i električne procese [4]. U kemijske procese ubrajaju se procesi koji uključuju upotrebu ozona i/ili vodikovog peroksida, pa čak i uz prisutnost nekih katalizatora (Fentonov proces). Kod fotokemijskih i fotokatalitičkih procesa hidroksilni radikali nastaju pod utjecajem UV zračenja uz prisutnost oksidansa (vodikov peroksid i/ili ozon) ili katalizatora (TiO_2 , ZnO) [4-6].

U posljednje vrijeme sve se više istražuje upotreba alternativnih oksidansa u naprednim oksidacijskim procesima. Jedan od takvih oksidansa je peroksodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) čiji standardni elektrodni potencijal iznosi 2,05 V [7]. Dodatkom peroksodisulfata može se unaprijediti djelotvornost UV procesa, pri čemu se prisutno organsko onečišćivalo osim direktnom fotolizom razgrađuje i nastalim sulfatnim radikalima ($\text{SO}_4^{\cdot-}$).

Reakcije peroksodisulfata su spore na sobnoj temperaturi, pa se proces može ubrzati zagrijavanjem ili zračenjem, što ubrzava razgradnju $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikala [8].



Također, slično kao kod procesa Fentonovog tipa temeljenom na radikalnom mehanizmu razgradnje, dodatkom iona prijelaznih metala, odnosno željezovih soli kao aktivatora peroksodisulfata dolazi do stvaranja sulfatnih radikala. Sulfatni radikali $\text{SO}_4^{\cdot-}$ snažni su oksidansi visokog oksidacijskog potencijala (2,6 V) zbog čega mogu razgraditi brojna organska onečišćivala prisutna u vodi [8]. Uz sulfatne radikale u sustavu nastaju i hidroksilni radikali koji doprinose ukupnoj djelotvornosti procesa razgradnje.

U ovom istraživanju ispitivana je i uloga dodatka sintetskih zeolita u smislu eventualnog povećanja procesne učinkovitosti. Zeoliti su hidratizirani, mikroporozni, kristalični aluminosilikati koji sadrže katione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (npr. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Na temelju kristalne strukture dijele se na vlaknaste, pločaste i kubične kristale od kojih posljednje dvije grupe imaju najveći potencijal za industrijsku primjenu. Prema porijeklu mogu biti prirodni i sintetski. Svojstva koja zeolitima daju mogućnost da se upotrebljavaju kao katalizatori u industrijskim procesima su niska gustoća i veliki slobodni volumen nakon dehidratacije, visok hidratacijski stupanj, mogućnost izmjene kationa, sorpcijska svojstva, katalitička svojstva, jednolični molekularni kanalići, visoka selektivnost i mogućnost podešavanja kiselosti [9]. S obzirom na veličinu pora unutar svoje strukture, u zeolit je omogućen ulazak relativno velikih kationa poput natrija, barija, kalija, pa čak i većih molekula i kationskih grupa, vode, amonija, karbonatnih i nitratnih iona. Sposobnost zeolita da adsorbiraju jednu, a isključe drugu vrstu mo-

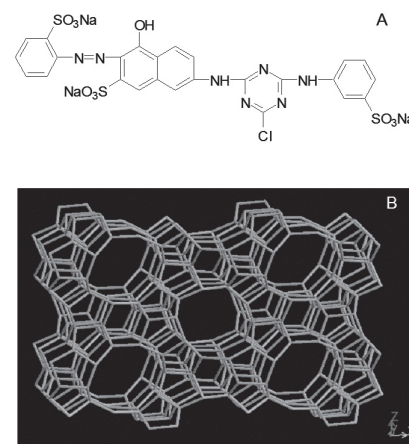
lekula, proširila je primjenu zeolita [10].

U ovom radu istraživani su sljedeći napredni oksidacijski procesi za razgradnju i mineralizaciju organskog bojila C.I. Reactive Red 45 (RR 45) u vodenoj otopini: $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, UV/ O_3 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{O}_3$. Za navedene procese određeni su optimalni uvjeti za maksimalnu djelotvornost razgradnje organskog onečišćivala, a na osnovi promjene sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC).

2. Eksperimentalni dio

2.1. Kemikalije

Kao modelno organsko onečišćivalo korišteno je bojilo C.I. Reactive Red 45 (RR45); Ciba-Geigy čija je strukturna formula prikazana na sl. 1a, dok je struktura korištenog sintetskog zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$, Zeolyst International prikazana na sl.1b. Pri pro-



Sl.1 Strukture: (A) bojila RR45; (B) zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$

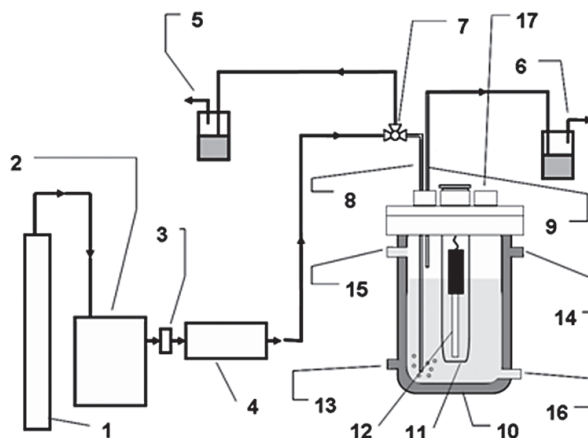
vođenju eksperimenata korištene su sljedeće kemikalije: KOH (p.a.); H_2SO_4 (96 %); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (p.a.), $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, proizvedene u tvornici Kemika, Zagreb dok je FeZSM5 pripremljen iz $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ na temelju postupka opisanog u literaturi [11].

2.2. Eksperimentalne metode

Svi eksperimenti su provedeni u 0,8 L šaržnom fotoreaktoru. U sredinu reaktora okomito je postavljena kvar-

cna kiveta u kojoj je smještena niskotlačna živina žarulja (UV-C, 254 nm) UVP-Ultra Violet Products, Cambridge, UK, koja je spojena na izvor električne struje. Reaktor je zatvoren staklenim poklopcem na kojem je otvor za uzimanje uzoraka. Homogenost ispitivane otopine osigurana je stalnim miješanjem pomoću magnetskog miješala. Konstantna temperatura je osigurana hlađenjem reakcijske smjese rashladnom vodom koja cirkulira kroz plašt. Za eksperimente u kojima je ozon korišten kao oksidans, reaktorska konfiguracija je modificirana (sl.2). Ovdje se plin, čisti kisik (>99,9 %), uvodio u ozon generator, MIC Systems, Valdosta Georgia, SAD, u svrhu proizvodnje ozona. Izlazna smjesa plina ozona i kisika iz ozon generatora bila je uvođena u reaktor kroz pločasti raspršivač od poroznog stakla koji je bio smješten u donjoj polovici reaktora. Protok izlaznog plina iz ozon generatora, odnosno ulaznog plina u reaktor, bio je podešen na 0,5 L/min, te je pri takvom protoku reaktor bio konstantno snabdijevan ozonom. Koncentracija ozona kontrolirana je standardnom jodometrijskom titracijom pomoću ispiralice smještene ispred ulaza plina u reaktor. Konstantnost protoka izlaznog plina, odnosno koncentracije ozona u ulaznom plinu u reaktor, bila je praćena spektrofotometrijskom metodom za određivanje ozona u plinskoj fazi. Reaktorski sustav je zatvoren, a višak ozona se odvodio kroz ventilacijski sustav. Ispitivan je utjecaj različitih pH vrijednosti (3-11) i koncentracija $K_2S_2O_8$ (5, 10, 15 mM) pri konstantnoj koncentraciji RR45 od 80 mg/L. Također je ispitan i utjecaj početne koncentracije ozona u reakcijskoj smjesi na djelotvornost procesa.

Reakcijsko vrijeme je ograničeno na 60 min, osim u slučaju kada je određivano vrijeme potrebno za potpunu mineralizaciju. Početne pH vrijednosti i koncentracije kalij peroksodisulfata ispitane su u rasponu od 3 do 11 i 0,5 do 50 mM. Reakcijska smjesa je miješana magnetskim miješalom na



Sl.2 Shematski prikaz reaktora za procese uz UV zračenje: (1) spremnik kisika, (2) ozon generator, (3) mjerno osjetilo protoka, (4) UV-VIS spektrofotometar, (5) i (6) ispiralice s KI za mjerenje ulazne i izlazne koncentracije plina, (7) trostruki ventil, (8) i (9) ulazni plin u kivetu, (10) stakleni reaktor s plaštom za hlađenje, (11) kvarcna kiveta, (12) UV lampa, (13) i (14) ulaz i izlaz rashladne vode, (15) i (16) ulaz i izlaz reakcijske smjese, (17) otvor za uzimanje uzoraka tekuće faze te izlaz plina iz reaktora

temperaturi od 20 (+/- 0,2) °C. KOH (p.a.); H_2SO_4 (96 %) korištene su za podešavanje početne pH vrijednosti. Uzorci reakcijske smjese analizirani su svakih 15 min. Uzorci sa zeolitima su centrifugirani prije spektrofotometrijskih mjerenja kako bi se uklonile zaostale čvrste čestice iz otopine. Svi eksperimenti su ponovljeni tri puta i izračunate su prosječne vrijednosti.

2.3. Analitičke metode

UV/VIS spektrofotometrijskom analizom Perkin Elmer, određena je karakteristična valna duljina RR 45, $\lambda=520$ nm, pri kojoj je praćena promjena koncentracije bojila, te određen stupanj obezbojenja modelne otopine bojila. Mineralizacija bojila praćena je određivanjem ukupnog organskog ugljika (TOC), TOC- V_{CPN} , SHIMADZU, Japan.

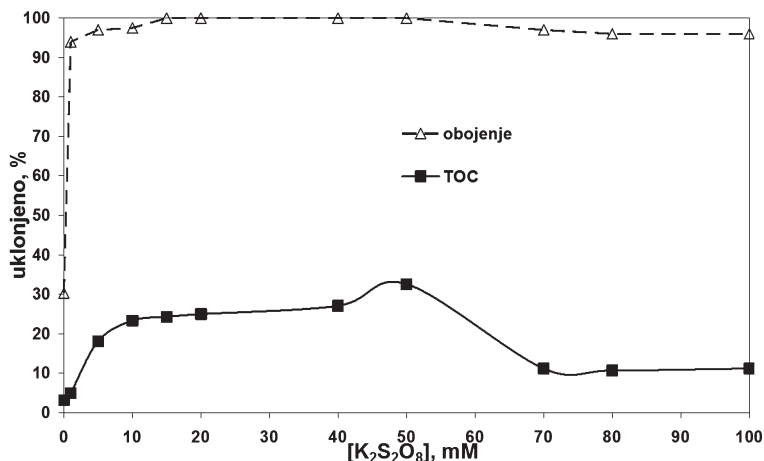
3. Rezultati i rasprava

U prethodno objavljenom znanstvenom istraživanju istraživano je UV/ $S_2O_8^{2-}$ proces za obradu obojenih otpadnih voda onečišćenih RR45 organskim bojilom. Sustav je optimiran u smislu pronalazačenja optimalne početne koncentracije fotooksidansa, te pH vrijednosti za maksimalni stu-

panj obezbojenja i mineralizacije [13].

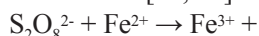
Nakon obrade modelne otpadne vode bojila RR45 koncentracije 80 ppm UV/ $S_2O_8^{2-}$ procesom dolazi do potpunog obezbojenja, međutim mineralizacija je samo djelomična. U svrhu eventualnog poboljšanja, u ovom je radu ispitivana kombinacija upotrebe fotooksidansa $K_2S_2O_8$ te željezo(II)-soli, primijenjen je tzv. Fentonu sličan proces. Provedena je serija eksperimenata kako bi se odredili optimalni uvjeti: koncentracija $K_2S_2O_8$ kao fotooksidansa, pH vrijednost i koncentracija $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$.

Djelotvornost $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ procesa u smislu njegove sposobnosti da razgradi organsko onečišćivalo u otopini ovisi o početnoj koncentraciji $K_2S_2O_8$, pa je u prvom nizu eksperimenata studiran njen utjecaj na stupanj obezbojenja i mineralizacije modelne otopine RR45. Studirani raspon početnih koncentracija iznosi od 0 do 100 mM. Svi eksperimenti provedeni su pri sljedećim reakcijskim uvjetima: pH 3, 80 ppm RR45, 1 mM $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, a rezultati su prikazani na sl.3. S povećanjem koncentracije $K_2S_2O_8$ od 1 do 50 mM, raste postotak uklanjanja TOC-a te stupanj obezbojenja,

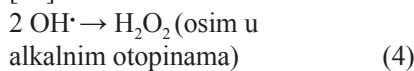


Sl.3 Utjecaj početne koncentracije K₂S₂O₈ na učinkovitost obezbojenja i mineralizacije RR45 kombiniranim Fe²⁺/S₂O₈²⁻ procesom vođenim kod pH 3, 1 mM FeSO₄×7 H₂O, c(RR45)= 80 ppm

što je u vezi s porastom koncentracije SO₄²⁻ i OH radikala u otopini prema mehanizmu [12, 14].



Nadalje, na sl.3. može se uočiti da stupanj mineralizacije doseže najveću vrijednost od 32,6 % kod koncentracije K₂S₂O₈ od 50 mM. Nakon što se postigne kritična koncentracija kalij peroksodisulfata u otopini, u ovom slučaju 50 mM, daljnje povećanje koncentracije negativno utječe na djelotvornost procesa u smislu postotka uklonjene TOC vrijednosti, pa tako kod 100 mM K₂S₂O₈ stupanj mineralizacije iznosi svega 11,2 %. Taj negativan trend se može objasniti činjenicom da se pri višim koncentracijama S₂O₈²⁻ prekomjerno stvaranje hidroksil radikala rekombinira u manje reaktivan H₂O₂ jed. (4) i (5) [15].



Koncentracija K₂S₂O₈ od 50 mM određena je kao optimalna pri razgradnji bojila RR45 Fe²⁺/S₂O₈²⁻ procesom.

Kako i reaktivnost K₂S₂O₈ i procesi Fentonovog tipa u znatnoj mjeri ovise o pH vrijednosti, provedena je serija eksperimenata radi određivanja optimalne pH vrijednosti. Ispitane su

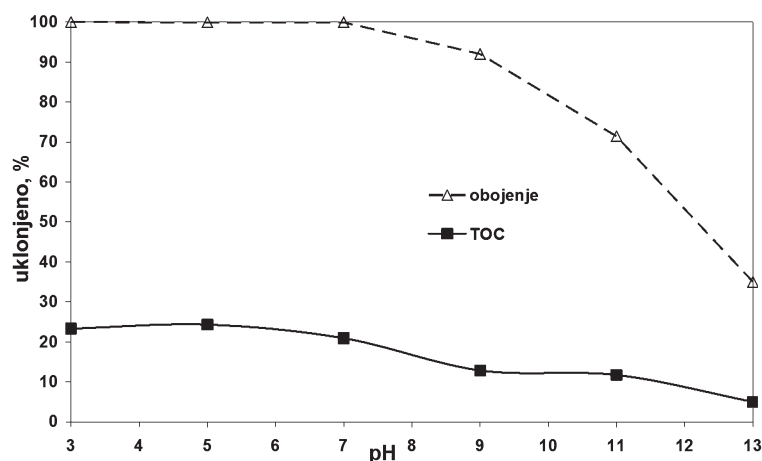
početne vrijednosti u rasponu od kiselog (pH 3) do lužnatog (pH 13) pri ranije određenoj optimalnoj vrijednosti koncentracije K₂S₂O₈ od 50 mM za modelnu otopinu RR45 (c = 80 ppm); c(FeSO₄×7 H₂O) = 1 mM.

Na sl.4 može se vidjeti da se najveća učinkovitost, odnosno najviši stupanj obezbojenja (100 %) i smanjenja vrijednosti TOC-a (32,6 %), postiže u kiselom mediju, pri pH 3. Povećanje pH vrijednosti do neutralnog, odnosno pH 7, nema vidljivog utjecaja na obezbojenje, no s druge strane, stupanj mineralizacije se smanjuje te pri pH 7 iznosi 17,2 %. Daljnjim povećanjem pH vrijednosti znatno se sma-

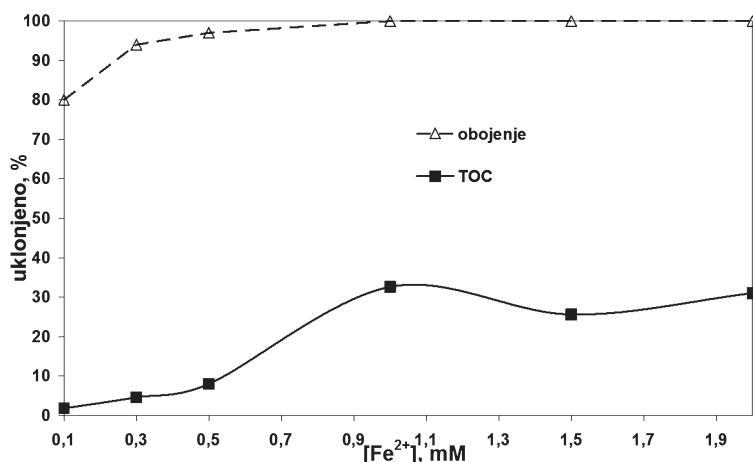
njuje postotak obezbojenja. Najveći pad učinkovitosti razgradnje bojila događa se u vrlo baznom području, između pH 11 i pH 13.

Također je vidljivo da i stupanj mineralizacije poprima negativan trend prelaskom iz kiselog u bazni medij, tako da pri pH 13 iznosi samo 5 %. Smanjena procesna djelotvornost u baznom mediju može se objasniti sljedećim razlozima: stvaranje željezovih hidroksida koji nisu sastavni dio Fentonovog katalitičkog kruga, nestabilnošću H₂O₂ pri visokim pH vrijednostima, relativno velikim količinama SO₄²⁻ i OH⁻, katalitički stvorenima u baznim uvjetima, što uzrokuje rekombinaciju tih dvaju radikala (jed. 4.) [16, 17].

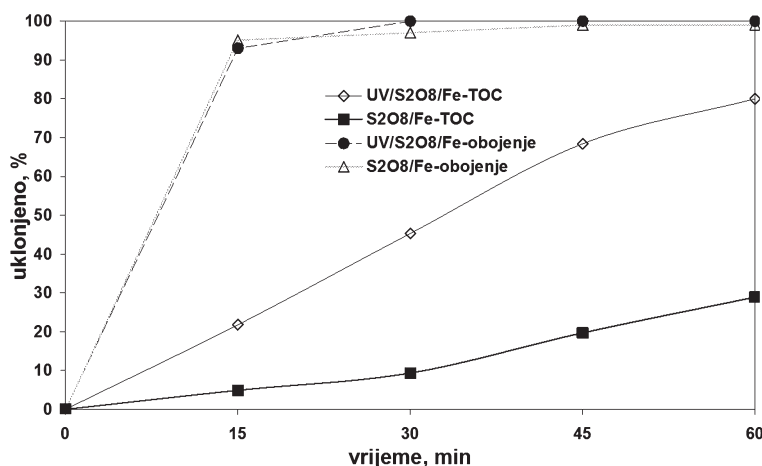
Koncentracija željezove soli jedan je od ključnih parametara o kojima ovisi učinkovitost procesa Fentonovog tipa. Eksperimenti su provedeni kod ranije određene optimalne pH vrijednosti (pH 3) te koncentracije K₂S₂O₈ (50 mM) i modelne otopine RR45 (80 ppm). Ispitano je područje koncentracija FeSO₄×7 H₂O od 0,1 do 2 mM te je na sl.5 vidljivo da se s povećanjem koncentracije Fe-soli povećava i stupanj obezbojenja; pri koncentraciji Fe²⁺ od 1 mM obezbojenje je 100 % te ostaje maksimalno i daljnjim povećanjem koncentracije do 2 mM. Stupanj mineralizacije,



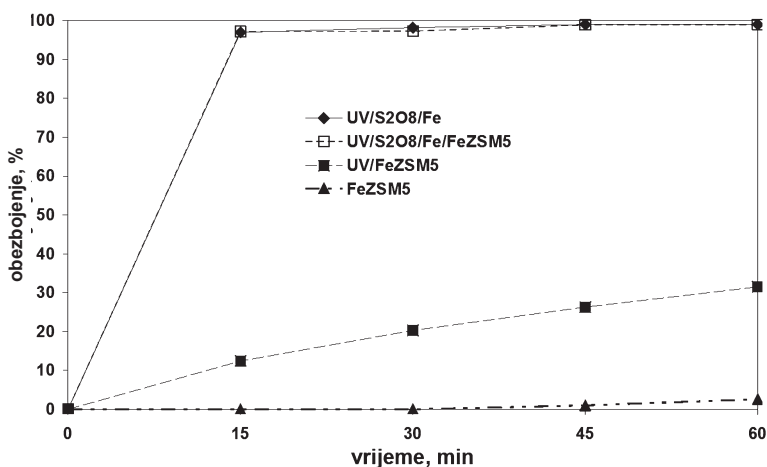
Sl.4 Utjecaj početne pH vrijednosti na učinkovitost obezbojenja i mineralizacije RR45 Fe²⁺/S₂O₈²⁻ procesom; c(K₂S₂O₈)= 50 mM, c(RR45) = 80 ppm, c(FeSO₄ × 7 H₂O) = 1 mM



Sl.5 Utjecaj koncentracije FeSO₄×7H₂O na stupanj obezbojenja i mineralizacije modelne otopine RR45 Fe²⁺/S₂O₈²⁻ procesom; pH 3, c(K₂S₂O₈)= 50 mM, c(RR45) = 80 ppm



Sl.6 Utjecaj dodatka UV zračenja na učinkovitost procesa Fentonovog tipa; optimalni uvjeti



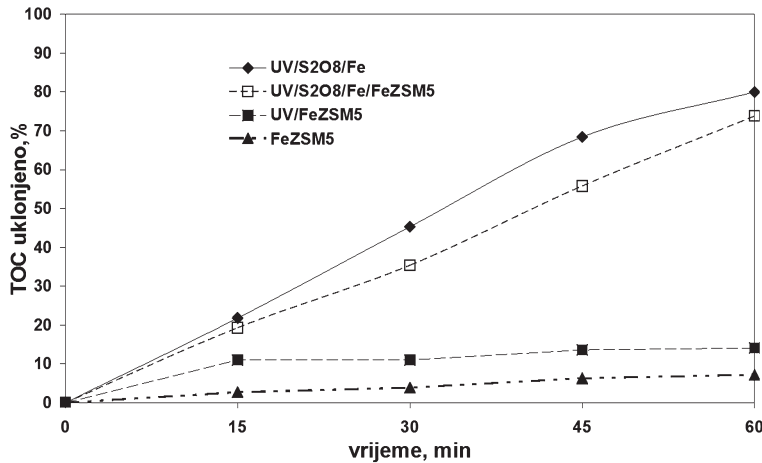
Sl.7 Utjecaj zeolita na obezbojenje modelne otopine bojila RR45 FeZSM5, UV/FeZSM5, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺/FeZSM5 i UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ procesima pri optimalnim uvjetima

odnosno smanjene TOC vrijednosti, također raste s porastom koncentracije Fe- katalizatora, te pri koncentraciji od 1 mM doseže najveću vrijednost od 32,6 %. Pri koncentraciji Fe- soli 1,5 mM dolazi do pada učinkovitosti procesa u smislu smanjenja stupnja mineralizacije do 25,6 %. Ipak, s daljnjim porastom koncentracije od 1,5 do 2,0 mM, dolazi do laganog rasta postotka mineralizacije otopine bojila (31,2 %). S obzirom na dobivene rezultate, ali i na prijašnja iskustva, koncentracija Fe- soli 1,0 mM odabrana je kao optimalna koncentracija katalizatora i korištena je u daljnjem eksperimentalnom radu.

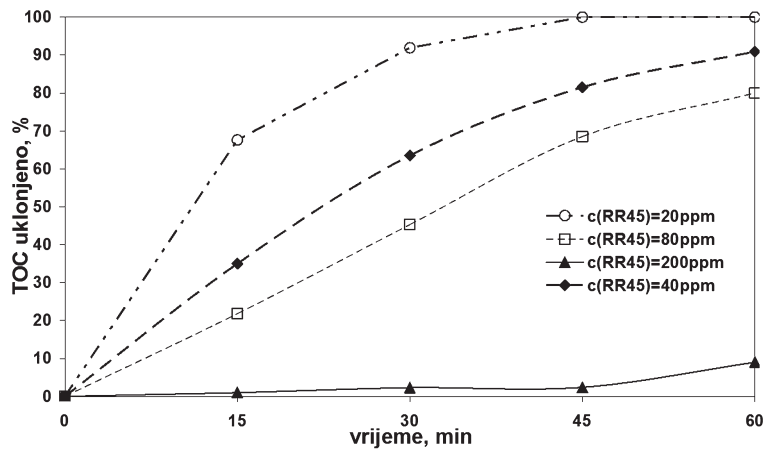
Nakon što su određeni optimalni parametri Fe²⁺/S₂O₈²⁻ procesa: pH 3, c(FeSO₄×7H₂O) = 1 mM te c(K₂S₂O₈) = 50 mM, uspoređeni su UV/Fe²⁺/S₂O₈²⁻ i Fe²⁺/S₂O₈²⁻ proces pri navedenim uvjetima. S obzirom na to da je iz literature poznato da dodatak UV zračenja pozitivno utječe na učinkovitost razgradnje organskih onečišćivala procesima Fentonovog tipa [18], provedeni su dodatni eksperimenti da bi se utvrdio eventualni pozitivni efekt kod primjene K₂S₂O₈ kao potencijalnog fotooksidansa.

Na sl.6 je vidljivo da dolazi do potpunog obezbojenja primjenom oba procesa. Iz brzine i stupnja obezbojenja nije vidljiva veća učinkovitost procesa s UV zračenjem. No, s druge strane, razlika u stupnju mineralizacije je velika; nakon završetka procesa iznosi 28,9 % za Fe²⁺/S₂O₈²⁻ te 60,8 % za UV/Fe²⁺/S₂O₈²⁻. Na veliku razliku u postotku uklonjenog TOC-a najviše utječe fotolitičko djelovanje UV zračenja koje u kombinaciji sa K₂S₂O₈ uzrokuje fotooksidaciju RR45.

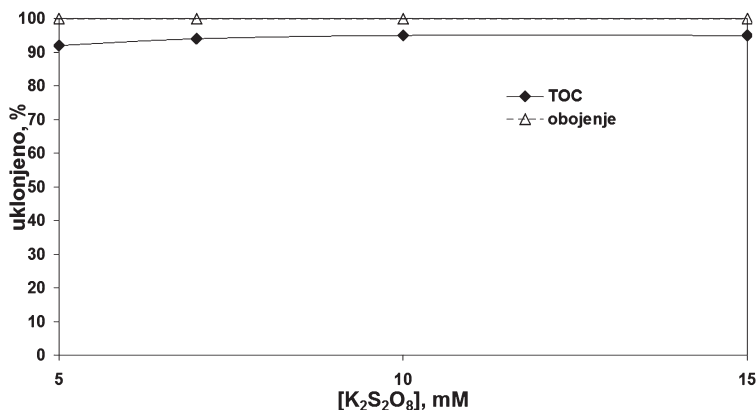
Upotreba sintetskih zeolita kao krutih katalizatora u procesima Fentonovog tipa je vrlo obećavajuća zbog njihovih specifičnih svojstava koja im omogućuju prednost pred drugim nosiocima iona željeza, zbog sposobnosti da adsorbiraju manje organske molekule [19]. Kako bi se ispitala primjenjivost FeZSM5 zeolita kao katalizatora u procesima Fentonovog tipa, provedena su četiri eksperimenta pri optimal-



Sl.8 Utjecaj zeolita na mineralizaciju modelne otopine bojila RR45 FeZSM5, UV/FeZSM5, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺/FeZSM5 i UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ procesima pri optimalnim uvjetima



Sl.9 Utjecaj koncentracije modelne otopine bojila RR45 na stupanj mineralizacije pri pH3, c(FeSO₄×7 H₂O) = 1 mM, c(K₂S₂O₈) = 50 mM



Sl.10 Utjecaj koncentracije K₂S₂O₈ na stupanj obezbojenja i mineralizacije modelne otopine RR45 UV/O₃/S₂O₈²⁻ procesom pri pH 10 i 20 mg/L O₃

nim uvjetima: pH 3, c(FeSO₄×7 H₂O) = 1 mM te c(K₂S₂O₈) = 50 mM. Rezultati su prikazani na sl.7 i 8.

U prvom dijelu je ispitivan utjecaj samog zeolita na stupanj obezbojenja i mineralizacije, u odsutstvu Fe- katalizatora, fotooksidansa K₂S₂O₈ te UV zračenja. U drugom slučaju određen je stupanj obezbojenja i mineralizacije RR45 u prisutnosti zeolita i UV zračenja. U trećem procesu, uz zeolit FeZSM5, u reakcijskoj smjesi podvrgnutoj fotooksidaciji prisutni su i FeSO₄×7 H₂O te K₂S₂O₈. Četvrti eksperiment je proveden pri ranije određenim optimalnim uvjetima, no bez dodatka zeolita.

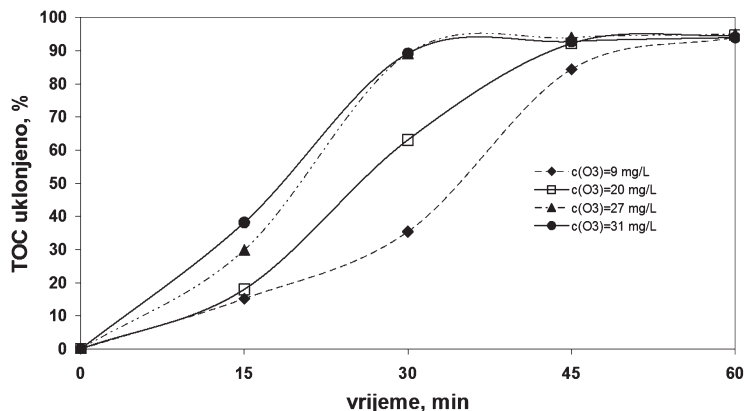
Stupanj obezbojenja najmanji je u prisutnosti samog zeolita (2,6 %), povećava se u slučaju provedbe UV/FeZSM5 procesa (31,5 %), te postiže najveću vrijednost od 99,6 % za UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺/FeZSM5 te UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ proces (sl.7).

Nadalje, na sl.8 može se vidjeti da je stupanj mineralizacije također najmanji za kontrolni proces samo sa zeolitom, u odsutnosti Fe- katalizatora, fotooksidansa i UV zračenja (7,2 %). Usporedbom procesa Fentonovog tipa može se primijetiti da je dodatak sintetskog zeolita imao blagi negativan utjecaj na brzinu mineralizacije modelne otopine RR45. Razlog je u činjenici da učinkovitost UV zračenja ovisi o turbiditetu sustava. Dodatkom zeolita dolazi do замуćenja otopine, a time se smanjuje učinkovitost UV zračenja i za razgradnju fotooksidansa i za stvaranje hidroksil radikala, tj. razgradnju bojila RR45 direktnom fotolizom. Dodatni razlog može biti već ranije uočeno ponašanje zeolita u sličnim sustavima gdje nastaju hidroksil radikali, tj. njihov negativan utjecaj [20-22].

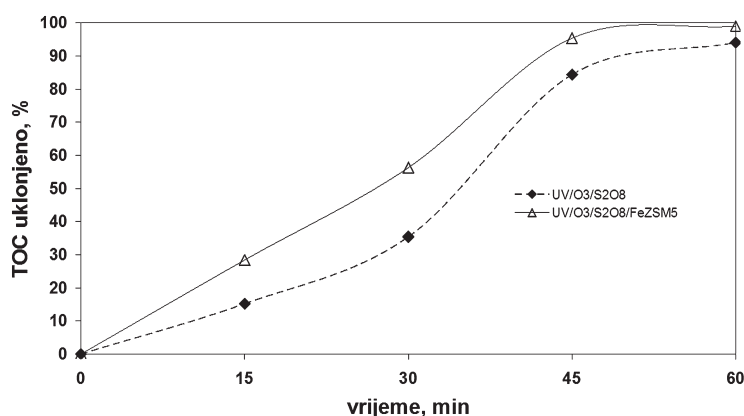
Koncentracija bojila je također jedan od parametara o kojima ovisi učinkovitost procesa Fentonovog tipa i iz tog razloga je ispitivan njen utjecaj na stupanj mineralizacije pri optimalnim uvjetima: pH 3, 1 mM FeSO₄×7 H₂O, 50 mM K₂S₂O₈. Na sl.9 se vidi da se za najnižu koncentraciju modelne otopine bojila od 20 ppm već nakon 45 min postiže potpuna mineralizacija. Kako se koncentracija bojila povećava, tako se smanjuje postotak uklonjene TOC vrijednosti: 90,9 % za 40 ppm bojila, 60,8 % za 80 ppm RR45 te 9,0 % za

Na sl.9 se vidi da se za najnižu koncentraciju modelne otopine bojila od 20 ppm već nakon 45 min postiže potpuna mineralizacija. Kako se koncentracija bojila povećava, tako se smanjuje postotak uklonjene TOC vrijednosti: 90,9 % za 40 ppm bojila, 60,8 % za 80 ppm RR45 te 9,0 % za

Na sl.9 se vidi da se za najnižu koncentraciju modelne otopine bojila od 20 ppm već nakon 45 min postiže potpuna mineralizacija. Kako se koncentracija bojila povećava, tako se smanjuje postotak uklonjene TOC vrijednosti: 90,9 % za 40 ppm bojila, 60,8 % za 80 ppm RR45 te 9,0 % za



Sl.11 Utjecaj koncentracije ozona na stupanj mineralizacije RR45 UV/O₃/S₂O₈²⁻ procesom (pH10, c (RR45) = 80 ppm, c (K₂S₂O₈) = 15 mM)



Sl.12 Utjecaj dodatka zeolita FeZSM5 na djelotvornost UV/O₃/S₂O₈²⁻ procesa (pH 10, c (FeZSM5)) = 1,0 g/L, c (K₂S₂O₈) = 15 mM, c (O₃)=9 mg/L)

koncentraciju modelne otopine od 200 ppm. U ovom slučaju, pad učinkovitosti može se objasniti pojavom „inner filter“ efekta zbog visokog molarnog koeficijenta ekstinkcije bojila, pa porastom njegove koncentracije otopina postaje sve više nepropusna za UV zračenje.

Ozon je poznat kao vrlo učinkovito oksidacijsko sredstvo kod uklanjanja organskih onečišćivala iz vodenih sustava, posebno u kombinaciji sa UV i/ili H₂O₂. Ustanovljeno je da je pri procesu ozonacije pH otopine prevladavajući čimbenik za obradu otpadnih voda koje sadrže organska onečišćivala [23, 24].

Utjecaj početne pH vrijednosti modelne otopine bojila RR45 na djelotvornost UV/O₃ procesa u smislu obezbojenja i mineralizacije proučavan je i objavljen u prethodnom istraživanju [25]. Kompletno obezbo-

jenje je postignuto u čitavom ispitivanom pH području; 3 do 11. Vrijednosti mineralizacije kod ovog su procesa čak i veće u usporedbi s onima zabilježenim kod ispitivanja UV/H₂O₂ procesa i rastu od 30,8 % uklonjenog TOC-a pri pH 3 do najviše izmjerene vrijednosti od 40,1 % uklonjenog TOC-a u alkalnom mediju (pH 10). Daljnje povećanje pH od 10 do 11 uzrokuje smanjenje vrijednosti mineralizacije do 35,2 % uklonjenog TOC-a nakon 60 min obrade. Najbolji rezultati obrade ovim naprednim oksidacijskim procesom postignuti su u alkalnom mediju, što je u skladu s očekivanjima s obzirom na to da molekula ozona pokazuje nestabilnost u neutralnim i alkalnim uvjetima te dovodi do njegove razgradnje i nastajanja hidroksil radikala prema jednadžbi.(6) [25]:



U svrhu poboljšanja stupnja mineralizacije, proces UV/O₃ je kombiniran s fotokatalizatorom K₂S₂O₈. Ispitan je utjecaj nekoliko koncentracija fotooksidansa: 5, 10 i 15 mM, rezultati su prikazani na sl.10.

Na sl.10 jasno je uočljivo da je pri provedbi UV/O₃/S₂O₈²⁻ procesa maksimalni stupanj obezbojenja postignut u cijelom ispitivanom rasponu početnih koncentracija fotooksidansa. S porastom koncentracije K₂S₂O₈ s 5 na 10 mM, postotak uklonjenog TOC-a se povećava i ostaje na istoj vrijednosti (95,0 %) i pri koncentraciji od 15 mM. Dodatak fotokatalizatora značajno povećava stupanj mineralizacije bojila RR45, što upućuje na sinergijsko djelovanje dvaju oksidansa, ozona i kalijevog peroksidisulfata. Potrebna su dodatna istraživanja kako bi se odredio mehanizam njihovog međudjelovanja.

U sljedećem dijelu ovog rada ispitan je i utjecaj koncentracije ozona kao vrlo značajnog parametra kod UV/O₃/S₂O₈²⁻ procesa. Svi eksperimenti provedeni su za modelnu otopinu bojila RR45 koncentracije 80 ppm pri pH 10 i koncentraciji fotooksidansa K₂S₂O₈ 15 mM. Praćena je kinetika razgradnje bojila i prikazana je na sl.11. Brzina mineralizacije najveća je za najvišu koncentraciju ozona (31 mg/L) u prvih 30 min reakcije. Nakon tridesete minute reakcije brzina i stupanj mineralizacije praktički se izjednačavaju za ispitane koncentracije ozona od 27 i 31 mg/L, da bi nakon 60 min postotak uklonjene TOC vrijednosti bio jednak za sve ispitane koncentracije ozona. Budući da se smatra da postoji sinergija više razgradnih mehanizama te je dotok ozona konstantan tijekom obrade modelne otpadne vode, dok je drugi oksidans dodan samo na početku procesa, može se pretpostaviti sljedeće: do 30. minute trajanja procesa prisutan je sinergijski učinak razgradnih mehanizama, dok nakon 30. minute procesa dolazi do stvaranja sulfatnih iona i alifatskih kiselina kao

razgradnih produkata, te time i do znatnog smanjenja pH otopine, što pak uzrokuje smanjenje reaktivnosti ozona, ali i $K_2S_2O_8$.

U završnom dijelu ovog istraživanja ispitan je utjecaj dodatka sintetskog zeolita FeZSM5 na učinkovitost UV/ $O_3/S_2O_8^{2-}$ procesa. Eksperimenti su provedeni pri koncentraciji ozona 9 mg/L, a kako bi se lakše utvrdio eventualni efekt dodatnog zeolita jer pri višim koncentracijama ozona dolazi do brze mineralizacije. Na sl.12 vidljivo je da je mineralizacija otopine bojila brža uz dodatak sintetskog zeolita u cijelom uspoređivanom području, te se približno potpuna mineralizacija postiže već nakon 45 min provedbe procesa. Kombiniranje FeZSM5 sa UV/ $O_3/S_2O_8^{2-}$ procesom, gdje su željezovi ioni ugrađeni u rešetku zeolita, jedna je vrsta Fentonu sličnog procesa gdje se Fentonova reakcija odvija na površini zeolita, a manjim dijelom i u otopini. Time se izbjegava dodatno opterećivanje otopine anionima, a i koncentracija željezovih iona u otopini bitno je smanjena u odnosu na homogene tipove Fentonovog procesa [26]. Iz rezultata se može zaključiti da dodatak Fe-zeolita pozitivno utječe na djelotvornost procesa jer dolazi do dodatnog stvaranja hidroksil radikala Fentonovim mehanizmom.

4. Zaključci

U ovom je radu istraživana primjena naprednih oksidacijskih procesa za razgradnju i mineralizaciju organskog bojila C.I. Reactive Red 45 (RR 45) u vodenoj otopini: $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, UV/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, UV/ O_3 , UV/ $S_2O_8^{2-}/O_3$. Učinkovitost razgradnje bojila RR45 ocijenjena je na osnovi stupnja obezbojenja i mineralizacije modelne otpadne vode. Određeni su optimalni procesni parametri za maksimalnu djelotvornost svakog od procesa. Također, pri određenim optimalnim uvjetima ispitana je uloga dodatka sintetskog zeolita FeZSM5. Najučinkovitiji proces Fentonovog tipa za razgradnju bojila RR45 je UV/

$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ proces pri $c(K_2S_2O_8)=50$ mM, pH 3 i $c(Fe^{2+})=1$ mM uz potpuno obezbojenje i stupanj mineralizacije 80,1 %. Najveći stupanj mineralizacije modelne otopine bojila RR45 procesima ozonacije postignut je za UV/ $O_3/S_2O_8^{2-}$ proces pri pH 10 i $c(K_2S_2O_8)=15$ mM, te iznosi 95,51 % uz potpuno obezbojenje otopine. Dodatak sintetskog zeolita FeZSM5 povećava ukupnu procesnu djelotvornost u smislu brzine razgradnje i mineralizacije, što je posebno došlo do izražaja kod primjene kombiniranog UV/ $O_3/S_2O_8^{2-}/FeZSM5$ gdje dolazi do gotovo potpune mineralizacije bojila već nakon 45 min provedbe procesa. Ispitivanjem utjecaja dodatka sintetskih zeolita koji u svojoj strukturi sadrže željezove ione može se zaključiti da dolazi do dodatnog stvaranja hidroksil radikala Fentonovim mehanizmom, što pak pozitivno utječe na ukupnu procesnu djelotvornost, te se takav način obrade obojenih otpadnih voda može ocijeniti kao industrijski potencijalno primjenjiv.

Zahvaljujemo Ministarstvu znanosti, tehnologije i športa RH na financijskoj potpori, Projekt 125-1253092-1981

Literatura:

- [1] Lin D.H.F., B.G. Liptak: Environmental Engineers Handbook, 2nd ed., Lewis Publishers, Boca Raton, XVI, 1997
- [2] Corbitt R.A.: Standard Handbook of Environmental Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 3.15-3.18, 1999
- [3] Andreozzi R. et al.: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today 53 (1999), 51-59
- [4] Bell J., C.A. Buckley: Treatment of a textile dye in the anaerobic baffled reactor, Water SA, 29 (2003), 129-134
- [5] Sauer T.P. et al.: Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38—Elimination and degradation kinetics, Journal of Hazardous Materials, B135 (2006), 274-279
- [6] Mounir B., et al.: Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis, Journal of

- Hazardous Materials 148 (2007), 513-520
- [7] Lau T.K., N.J.D. Graham: The Aqueous Degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV / S_2O_8 : Study of Reaction Mechanisms via Dimerization and Mineralization, Environmental Science and Technology 41 (2007), 613-619
- [8] Ferrarese, E., G. Andreottola, I.A. Oprea: Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, Journal of Hazardous Materials 152 (2008), 128-139
- [9] Jansen J. et al.: Advanced Zeolite Science and Applications, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokio, 85 (1994), 236-237
- [10] Karge H.G. et al.: Zeolites and Related Microporous Materials, Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, (2005.), 264-267
- [11] Rauscher M. et al.: Preparation of a highly reactive FeZSM5 catalyst through solid-state ion exchange for the catalytic decomposition of N₂O, Applied Catalysis, A.General 184 (1999), 249-256
- [12] Lau T.K., W. Chu, N.J.D. Graham: The Aqueous Degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV/ S_2O_8 : Study of Reaction Mechanisms via Dimerization and Mineralization, Environmental Science and Technology 41 (2007), 613-619
- [13] Peternel I., I. Grčić, N. Koprivanac: Degradation of reactive azo dye by UV/peroxodisulfate system: an experimental design approach, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 100 (2010) 33-44
- [14] Buxton G.V., T.N. Malone, G.A. Salmon: Reaction of $SO_4^{\bullet-}$ with Fe^{2+} , Mn^{2+} and Cu^{2+} in aqueous solution, Journal of the Chemical Society 93 (1997), 2893-2897
- [15] Qiao R. et al.: Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide, Toxicon 45 (2005), 745-752
- [16] McCallum J.E.B., S.A. Madison, S. Alkan, R.L. Depinto, R.U.R. Wahl: Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye, Environmental Science and Technology (2000), 5157-5164
- [17] Modirshahla N., M.A. Behnajady, F. Ghanbary: Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton

- processes, *Dyes and Pigments* 73 (2007), 305-310
- [18] Parsons S.: *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 2004
- [19] Kawai T., K. Tsutsumi: Adsorption characteristics of surfactants and phenol on modified zeolites from their aqueous solutions, *Colloid and Polymer Science* 273 (1995), 787-792
- [20] Kušić H. et al.: Smanjenje organskog opterećenja obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [21] Kušić H., et al.: Hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolites for colored wastewater degradation, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 8 (2005), 172-181
- [22] Kušić H., N. Koprivanac, B.R. Locke: Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolite catalysts, *Journal of Hazardous Materials* 125 (2005), 190-200
- [23] Arslan-Alaton I., I.A. Bacioglu, D.W. Bahnemann: Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes, *Water Research* 36 (2002), 1143-1154
- [24] Chu W., C.W. Ma: Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Research* 34 (2000), 3153-3160
- [25] Peternel I., N. Koprivanac, H. Kusić: UV-based processes for reactive azo dye mineralization, *Water Research* 40 (2006), 525-532
- [26] Kušić H., N. Koprivanac, I. Selanec: Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance, *Chemosphere* 65 (2006), 65-73

SUMMARY

Peroxodisulphate salts as novel photooxidants for colored wastewater treatment

I. Peternel, A. Ptiček Siročić, N. Koprivanac

The discharge of colored wastewaters from the plant application industries, such as the textile industry, is one of the major threats to the environment due to the documented health hazards caused by the toxicity and very often by the carcinogenic nature of contained organic contaminants. Hence, such wastewaters is necessary to treat prior to discharge. Wastewater management technology involves a multidisciplinary approach and complies with stringent law regulation of the European Union. In the present study, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Fenton type processes, UV/ O_3 , UV/ $S_2O_8^{2-}/O_3$, have been applied to degrade and mineralize organic dye C. I. Reactive Red 45 (RR 45) in water solution. Optimal process conditions for the highest mineralization efficiency were determined on the basis of total organic carbon (TOC). The photooxidative degradation and mineralization of RR45 was investigated using UV radiation in the presence of peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$) salt in a batch photoreactor. The influence of peroxodisulfat dosage, pH, initial dye concentration and added synthetic zeolites ZSM5 type on the rate of color removal and mineralization extents was also studied. In the case when ozonation processes were applied, the influence of initial pH, peroxodisulfat dosage and initial dye concentration on the rate of color removal and decrease of TOC values was studied. Obtained results show that maximal partial mineralization extents depended on the reaction conditions for each of the applied processes.

Key words: advanced oxidation processes, organic reactive dyes, mineralization, total organic carbon (TOC)

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology

Zagreb, Croatia

e-mail: peternel@fkit.hr

Received February 22, 2012

Peroxodisulfatsalze als neuartige Photooxidantien für die Behandlung farbiger Abwässer

Die Ableitung von farbigen Abwässern aus der Textilfärberei stellt eine der größten Bedrohungen für die Umwelt aufgrund der dokumentierten Gesundheitsrisiken infolge Toxizität und sehr oft infolge der karzinogenen Wirkung des enthaltenen organischen Schadstoffs dar. Deshalb ist es erforderlich, solches Abwasser zu behandeln, bevor es abgeleitet wird. Abwasser-Management-Technologie beinhaltet einen multidisziplinären Ansatz und entspricht den strengen Gesetzesregelungen der Europäischen Union. In der vorliegenden Studie, Advanced Oxidation Processes (AOP): Fenton-Typ- Prozesse, UV / O_3 , UV / $S_2O_8^{2-}/O_3$, sind angewendet worden, um den organischen Farbstoff CI Reactive Red 45 (RR 45) in wässriger Lösung abzubauen und zu mineralisieren. Optimale Prozessbedingungen für die höchste Mineralisierungs-Leistungsfähigkeit wurden aufgrund des gesamten organischen Kohlenstoffs bestimmt. Der photooxidative Abbau und die Mineralisierung von RR45 wurden unter Verwendung der UV-Strahlung in Anwesenheit des Peroxodisulfat-Salzes ($S_2O_8^{2-}$) in einem Batch-Photoreaktor untersucht. Der Einfluss von Peroxodisulfat-Dosierung, pH-Wert, anfänglicher Farbstoffkonzentration und zugegebenen synthetischen Zeolithen auf den Grad des Abbaus und der Mineralisierung wurde ebenfalls untersucht. In den Osonierungsverfahren wurden anfängliche pH-Werte geändert und der Einfluss der Ozon- und Peroxodisulfatkonzentration auf die Gesamteffizienz des Behandlungsprozesses untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der maximale Grad der Mineralisierung von den Reaktionsbedingungen für jeden der angewandten Prozesse abhängt.