

Sanja Papić, Ivana Grčić, Natalija Koprivanac, Jarolim Meixner*

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

*DINA-Petrokemija d. d., Omišalj

Obrada industrijske otpadne vode iz proizvodnje vinil-klorida primjenom koagulacije, flokulacije i Fentonova procesa

UDK 628.335:66.06

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 1. 7. 2010.

Prihvaćeno / Accepted: 22. 3. 2011.

Sažetak

Vinil-klorid (VC) važna je industrijska kemikalija koja se upotrebljava u proizvodnji poli(vinil-klorida) (PVC). Kao rezultat velike potrebe za PVC-om svjetska proizvodnja VC-a u stalnom je porastu. Pri tome je važan element i briga za zaštitu okoliša. Svrha ovog rada je istražiti obradu otpadne vode iz procesa oksikloriranja etena (OXY toka) u proizvodnji vinil-klorida petrokemijske industrije DINA-e iz Omišlja. Ustanovljena je djelotvornost i optimalni parametri procesa koagulacije, flokulacije i napredne Fentonove oksidacije za obradu OXY toka. Ustanovljen je kemijski sastav i izmjerene su vrijednosti pokazatelja kvalitete vode prije i nakon obrade naprednom oksidacijom. Koagulacijom i flokulacijom postignuta je niska djelotvornost uklanjanja organskog sadržaja. Maksimalno je uklonjeno 24 % TOC-a (ukupnoga organskog ugljika) koagulacijom s polialuminij-kloridom, dok je s oba poliakrilatna flokulanta, anionskim i kationskim, uklonjeno samo 2 – 13 %. Nasuprot tomu, nakon obrade Fentonovim procesom izmjerene su zadovoljavajuće vrijednosti pokazatelja kvalitete vode. Postignuto je uklanjanje TOC-a od 97 %, a koncentracije prisutnih spojeva, osim NaCl, znatno su snižene.

KLJUČNE RIJEČI:

Fentonov proces
flokulacija
industrijske otpadne vode
koagulacija
napredni oksidacijski procesi
obrada otpadnih voda

KEY WORDS:

advanced oxidation processes
coagulation
Fenton process
flocculation
industrial wastewaters
wastewater treatment

Treatment of wastewater from production of vinyl chloride by coagulation, flocculation and Fenton process

Summary

Vinyl chloride (VC) is an important industrial reagent used in the production of polyvinyl chloride (PVC). The strong demand for PVC resulted in constant growth of worldwide VC production. Accordingly, an important element is also the care for environmental protection. The aim of this work

was to study the treatment of wastewater originating from the process of oxychlorination of ethylene (OXY effluent) in the production of vinyl chloride in the petrochemical industry, DINA Omišalj. The efficiency and optimal process parameters for coagulation, flocculation and advanced Fenton oxidation for the treatment of OXY effluent were established. The characterization of wastewater before and after treatment by advanced oxidation was carried out. Low efficiencies of coagulation and flocculation were observed; only 24% of initial total organic carbon concentration (TOC) was removed by coagulation using polyaluminium chloride, while only 2-13% of TOC was removed by flocculation with polyacrilates. Nevertheless, characterization of wastewater following the treatment by the Fenton process showed satisfactory results. In addition, 97% of TOC was removed and a notable decrease in concentration of all present compounds except for NaCl was achieved by the Fenton process.

Uvod / Introduction

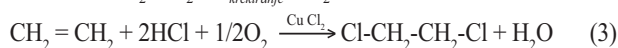
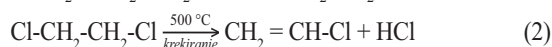
Obrada industrijskih otpadnih voda postaje sve važnijom jer su radi sprječavanja onečišćenja okoliša postavljene stroge norme za njihovo ispuštanje. Pročišćavanje otpadnih voda petrokemijske industrije vrlo je izazovan problem jer sadržavaju različite organske spojeve postojane na biološku obradu, uključujući naftne ugljikovodike i klorirane organske spojeve.¹ To su toksični spojevi koji sprječavaju mikrobnu aktivnost, što će, ako se koristi konvencionalni dvostupanjski proces obrade aktivnim muljem, rezultirati lošom kvalitetom obrađene vode. Spomenuti proces obrade prema tome nije djelotvoran za obradu otpadnih voda petrokemijske industrije. Istražuju se i primjenjuju različiti tipovi procesa obrade. Tako se na primjer djelotvornost bioloških procesa može poboljšati instaliranjem nosača od poliuretanske pjene u postrojenja obrade otpadnih voda aktivnim muljem i tako proces transformirati u biofilmski proces u kojem se provodi bioaugmentacija. Dodaju se posebno modificirani sojevi bakterija adaptirani petrokemijskoj otpadnoj vodi.^{2,3,4} Također je ispitivana upotreba membranskih bioreaktora (MBR).⁵ Pročišćavanje koagulacijom može se koristiti prije biološke obrade.⁶ Osim procesa biološke obrade primjenjivani su i elektrokemijski postupci.^{1,7,8,9}

Za slučajeve industrijskih otpadnih voda koje su onečišćene postojanim i toksičnim organskim spojevima, kao što su otpadne vode petrokemijske industrije, moderni postupci zaštite okoliša nude tzv. napredne oksidacijske procese (e. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs), koji se koriste različitim reakcijskim sustavima (UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, Fe²⁺/H₂O₂ – Fentonov reagens i drugi), a svima je zajednička karakteristika proizvodnja hidroksilnih radikala (OH[•]).^{10,11} Hidroksilni radikali su čestice s vrlo visokim oksidacijskim potencijalom koje reagiraju brzo i neselektivno s većinom organskih onečišćenja. AOP-i se mogu upotrebljavati samostalno ili kao dio integralnih procesa koji uključuju biološke ili fizikalno-kemijske metode obrade. U literaturi su navedeni rezultati uporabe UV/H₂O₂ procesa u predobradi petrokemijske otpadne vode, koji su pokazali da se postojani spojevi mogu razgraditi u manje toksične oblike, čime se smanjuje inhibicija biokultura.¹² Za razgradnju organskih spojeva postojanih prema mikroorganizmima veliku djelotvornost pokazali su i napredni oksidacijski procesi kao što su foto-Fentonov proces,¹³ ozonizacija¹⁴ i sonoliza.¹⁵

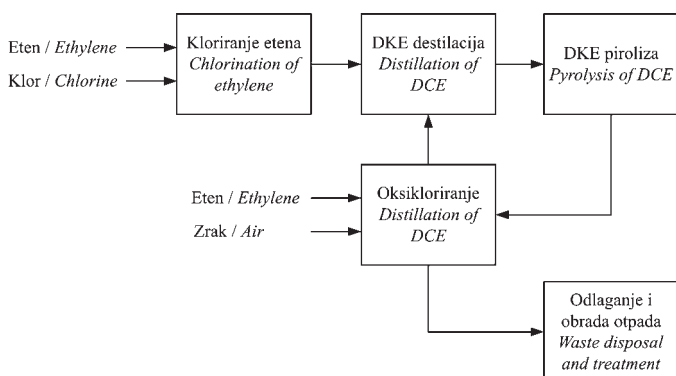
Ovaj rad bavi se otpadnim vodama iz procesa proizvodnje VC-a. U području industrijskoga kompleksa *DINA* d. d., Omišalj, 2010. godine izgrađit će se postrojenje za proizvodnju poli(vinil- klorida). Svrha zahvata je zaokružiti proizvodni lanac od VC-a do PVC-a, s obzirom na to da se na lokaciji *DINA*-e već nalazi postrojenje za proizvodnju VC-a kapaciteta 200 000 t/god. Prijašnjih godina proizvedeni VC otpremao se kupcima koji su ga upotrebljavali u postrojenjima za proizvodnju PVC-a pomorskim putem. Izgradnjom postrojenja za proizvodnju PVC-a proizvedeni VC odmah će se upotrijebiti kao ulazna tvar u proizvodnji PVC-a, a kupcima će se isporučivati PVC prah, koji se ne kategorizira kao opasna tvar. Za obradu realnog uzorka otpadne vode, tzv. OXY toka petrokemijske industrije *DINA*-e iz Omišlja iz procesa oksikloriranja etena u proizvodnji VC-a u ovom radu primijenjen je napredan oksidacijski Fentonov proces. Otpadna voda prethodno je karakterizirana na temelju kemijskog sastava i pokazatelja kvalitete vode (pH, vodljivost, mutnoća, A_{254} , KPK, BPK₅, TC, IC, TOC i AOX). Ustanovljen je utjecaj procesnih parametara, koncentracije soli željeza i vodikova peroksida pri konstantnoj temperaturi i optimalnom pH 3 na djelotvornost Fentonove oksidacije za sniženje organskog sadržaja otpadne vode. Fentonov proces primijenjen je i u obradi simulirane otpadne vode (SIM) koja je pripravljena na temelju ustanovljenih karakteristika OXY toka. Također su za obradu OXY toka, radi usporedbe i dobivanja informacije o djelotvornosti fizikalno-kemijskog tipa obrade, primijenjeni procesi koagulacije i flokulacije.

Proces proizvodnje vinil-klorida / Vinyl chloride production process

Vinil-klorid jedan je od najvažnijih monomera u proizvodnji polimera i bilježi se neprekidan rast njegove proizvodnje; svjetska proizvodnja 2005. godine iznosila je $35 \cdot 10^6$ tona. Očekuje se prosječan godišnji rast od 5,4 % od 2010. do 2013. godine.¹⁶ Danas najekonomičniji i najzastupljeniji proces proizvodnje VC-a je etenski postupak, koji se temelji na procesima kloriranja etena u 1,2-dikloretan (DKE) (jednadžba 1), dehidrokloriranju (pirolitičkoj razgradnji) DKE-a u vinil-klorid (jednadžba 2) i oksikloriranju etena s klorovodičnom kiselinom iz procesa pirolitičke razgradnje DKE-a (jednadžba 3).¹⁷



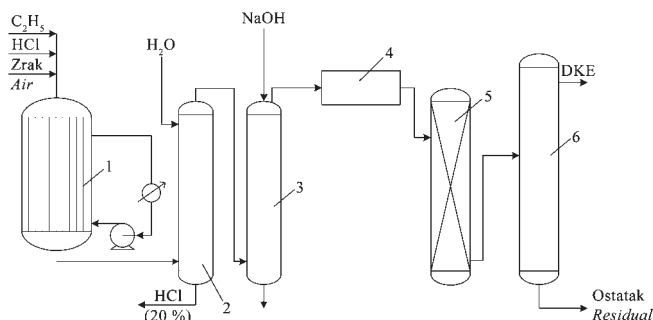
Blok-shema procesa dobivanja VC-a, koja uključuje kloriranje etena, pirolizu 1,2-dikloretana, oksikloriranje etena te odlaganje i obradu otpada (vode, otapala, plinova), prikazana je na slici 1.



SLIKA 1 – Blok-shema dobivanja vinil-klorida procesom kloriranja/oksidiranja etena i pirolize 1,2-dikloretana (DKE)

FIGURE 1 – Flowchart of the production of vinyl chloride by chlorination/oxidation of ethylene and pyrolysis of 1,2-dichloroethane (DCE)

Otpadna voda (OXY tok) korištena u ovom radu dobivena je iz procesa oksikloriranja etena. Oksikloriranje etena klorovodičnom kiselinom iz procesa pirolitičke razgradnje 1,2-dikloretana je vrlo egzotermna reakcija. Najčešće se provodi procesom u plinovitoj fazi, uz bakrove soli kao katalizator, pri temperaturi od oko 230 °C i tlaku od 2 do 4 bara. Dijagram tijeka procesa u plinovitoj fazi prikazan je na slici 2.



SLIKA 2 – Dijagram tijeka proizvodnje 1,2-dikloretana oksikloriranjem etena: 1 - cijevni reaktor, 2 - kolona (ispiranje HCl), 3 - kolona (ispiranje otopinom NaOH), 4 - kondenzacija, 5 - sušenje, 6 - destilacija

FIGURE 2 – Flow diagram for production of 1,2-dichloroethane by oxychlorination of ethylene: 1 - tubular reactor, 2 - column (washing HCl), 3 - column (washing with NaOH), 4 - condensation, 5 - drying, 6 - distillation

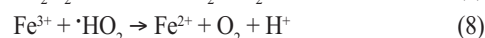
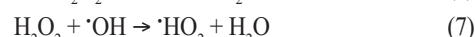
Ulazne tvari $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCl}/\text{O}_2$ (zrak) u stehiometrijskom omjeru uvode se u cijevni reaktor s fiksnim slojem katalizatora, ili u vrtložni reaktor. Procesni parametri su: temperatura 200 - 300 °C i tlak 12 - 14 bara. Hlađenje reaktora provodi se s difenil-oksidiom Dow Chem. Co. uz proizvodnju vodene pare. Konverzija je 95 % po prolazu. Proizvodi se ispiru vodom i otopinom NaOH (uklanja se HCl), kondenziraju hlađenjem, a destilacijom se odvaja vrlo čist diklor-etan (> 99 %). Ukupna reakcija (jednadžba 4) dobivanja vinil-klorida (uključivo kloriranje, oksikloriranje i pirolizu) je sljedeća:



Dio etena (2 - 5 %) reagira sporednim reakcijama, posebice stvarajući oksidacijske produkte i više klome derivate.

Fentonov proces / Fenton process

U Fentonovu procesu reakcijom Fe^{2+} iona s vodikovim peroksidom proizvode se hidroksilni radikali (jednadžba 5). Ostale glavne reakcije uključene u ovom procesu prikazane su jednadžbama 6 - 9. Hidroksilni radikali reagiraju s organskim spojem RH prisutnim u otpadnoj vodi rezultirajući nastajanjem organskog radikala R (jednadžba 9) koji se dalje razlaže u manje fragmente, odnosno odvija se konverzija organskog onečišćenja u vodi u jednostavne, relativno bezopasne i anorganske molekule¹⁰.



Eksperimentalni dio / Experimental

Kemikalije / Chemicals

Upotrijebljene kemikalije $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 %-tni H_2O_2 , HCl, H_2SO_4 , NaOH, NaHCO_3 (*Kemika*, Hrvatska) i HCOONa (*Fluka*, Švicarska) bile su p. a. čistoće. Uzorak 1,2-dikloretana (DKE), kao i uzorak OXY otpadne vode dobiveni su iz *DINA-Petrokemije*, Omišalj, Hrvatska.

Koagulant EP 38 (polialuminij-klorid, 18 % Al_2O_3) i poliakrilatni flokulanti AN 905 (anionski) i FO 4700 (kationski) dobiveni su od proizvođača *Chromeco*, Hrvatska.

Instrumenti i metode / Instruments and methods

U eksperimentalnom radu korišteni su sljedeći instrumenti: pHmetar/konduktometar (*Handylab pH/LF*, *Schott Instruments GmbH*, SR Njemačka); turbidimetar (*2100 P Turbidimeter*, *Hach*, SAD); UV/VIS spektrofotometar (*UV/VIS spectrophotometer Lambda EZ 201*, *Perkin Elmer*, SAD); analizator ukupnoga organskog ugljika (*TOC-V_{CPN} 5000 A*, *Total Organic Carbon Analyzer*, *Shimadzu*, Japan); analizator adsorbiranih organskih halogenida (*DX-2000 Absorbable Organic Halide*, *AOX Analyzer*, *Dohrmann*, Velika Britanija); plinsko-maseni kromatograf GC/MS (*Mass spectrometer 2200*, *Gas chromatograph CP-3800*, *Varian Saturn*, SAD) s kapilarnom kolonom 20 m · 0,2 mm · 0,25 μm HP-5; visokotlačni kapljevinski kromatograf (*High-pressure liquid chromatograph HPLC*, *Shimadzu*, Japan, 5 μm · 25 cm · 4,6 mm, *C18 column*, *Supelco Discovery*, SAD, *UV detector*, *SPD-M10A_{VP}*, *Shimadzu*, Japan) s mobilnom fazom 0,1 % H_3PO_4 i protokom 0,18 ml/min; analizator KPK/BPK (*DR 2800 spectrophotometer*, *Hach Lange*, SR Njemačka); FT-IR spektrofotometar (*Spectrum One*, *Perkin Elmer*, SAD).

Pri određivanju klorida i karbonata primijenjene su standardne analitičke metode.¹⁸

Postupak rada / Experimental procedures

Koagulacija i flokulacija / Coagulation and flocculation

Upotrijebljeni su koagulant polialuminij-klorid (EP 38) te dva poliakrilatna flokulanta, anionski (AN 905) i kationski (FO 4700). EP 38 djeluje u području pH 6 - 7, a preporučene doze su 10 - 100 mg/l; AN 905 djeluje od neutralnoga prema bazičnome, a FO 4700 od neutralnoga prema kiselom području, oba u koncentracijama od oko 1 mg/l. Za eksperimente su pripravljene 0,1 %-tne otopine AN 905 i FO 4700 te 1 %-tna otopina EP 38. Otopine su pripravljene dodavanjem određene količine koagulant ili flokulanta u destiliranu vodu uz intenzivno miješanje na magnetnoj miješalici dva sata. Prema uputi proizvođača, za ovaj tip industrijske otpadne vode koagulant i flokulanti korišteni su odvojeno.

Koagulacija i flokulacija provedene su u laboratorijskim čašama na polivalentnoj magnetnoj miješalici s ispitnom količinom OXY otpadne vode volumena 100 ml prema sljedećem postupku:

- podešavanje pH otpadne vode s 30 %-tnim otopinama H_2SO_4 i NaOH
- dodavanje određenog volumena prethodno pripremljenih otopina koagulant ili flokulanta uz brzo miješanje (650 min^{-1}) u trajanju od 2 min te nastavak sporog miješanja (50 min^{-1}) još 20 min
- tako obrađena voda ostavljena je da stoji 24 sata radi taloženja, nakon čega je u kapljevini iznad taloga izmjerena koncentracija ukupnoga organskog ugljika (TOC).

Fentonova oksidacija / Fenton oxidation

Propisno čuvana OXY otpadna voda iz procesa oksikloriranja etena dobivena je iz *DINA-Petrokemije*, Omišalj. Na temelju analize OXY otpadne vode pripravljena je simulirana otpadna voda (SIM) otapanjem HCOONa, DKE, NaHCO_3 i NaCl u destiliranoj vodi u koncentracijama navedenima u tablici 1.

Obrada otpadnih voda, realne i simulirane, provedena je u kotlastom reaktoru s plaštem i magnetnim miješanjem. Konstantna temperatura (22 ± 1 °C) održavana je protokom vode kroz plašt reaktora. Svi eksperimenti provedeni su s ispitnom količinom otpadne vode od 500 ml prema sljedećem postupku:

- podešavanje pH otpadne vode na pH 3 korištenjem 30 %-tnih otopina H_2SO_4 i NaOH
- dodavanje određene količine reagensa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i H_2O_2
- provođenje reakcije oksidacije u trajanju od 120 min uz uzimanje po 1 ml reakcijske smjese u određenim vremenskim intervalima
- centrifugiranja
- TOC analiza.

TABLICA 1 – Sastav simulirane otpadne vode (SIM)

TABLE 1 – Composition of the simulated wastewater (SIM)

HCOONa, g dm^{-3}	8,0
DKE / DCE, g dm^{-3}	0,02
NaHCO_3 , g dm^{-3}	70,0
NaCl, g dm^{-3}	45,0
pH-vrijednost	10,0
TOC, mg dm^{-3}	2930

Osim prema navedenom postupku proveden je i eksperiment sa stupnjevitim dodavanjem reagensa u nultoj, 30. i 60. minuti provođenja Fentonova procesa.

OXY tok je nakon obrade jednostupanjskim Fentonovim procesom, kod nađenih optimalnih uvjeta, analiziran određivanjem smanjenja koncentracija spojeva identificiranih prije obrade i mjerenjem vrijednosti pokazatelja kvalitete vode.

Rezultati i rasprava / Results and discussion

Rezultati dobiveni u ovom radu mogu se podijeliti u četiri sekcije:

- karakterizacija industrijske otpadne vode iz procesa oksikloriranja etena (OXY toka)
- ispitivanje djelotvornosti koagulacije i flokulacije u obradi OXY toka
- ispitivanje djelotvornosti naprednoga oksidacijskog Fentonova procesa u obradi OXY toka i karakterizacija vode nakon obrade te
- ispitivanje djelotvornosti Fentonova procesa u obradi simulirane otpadne vode (SIM).

Karakterizacija OXY toka / Characterization of OXY effluent

U tablici 2 pokazane su karakteristike OXY toka s obzirom na vrijednosti pokazatelja kvalitete vode, a u tablici 3 dan je njegov kemijski sastav. Može se zaključiti da se radi o visoko opterećenoj otpadnoj vodi, koja svakako zahtijeva djelotvoran proces obrade da bi zadovoljila kriterije za ispuštanje u prirodni prijamnik prema Pravilniku o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama.¹⁹

TABLICA 2 – Karakteristike OXY toka

TABLE 2 – OXY effluent characteristics

Parametar / Parameter	Vrijednost / Value
pH-vrijednost	9,5
Vodljivost / Conductivity, $\mu\text{S cm}^{-1}$	75 000
Mutnoća / Turbidity, NTU	10,8
A_{254} , cm^{-1}	2,2
KPK / COD, mg dm^{-3}	3960
BPK ₅ / BOD ₅ , mg dm^{-3}	1850
BPK ₅ :KPK / BOD ₅ :COD	0,47
TC, mg dm^{-3}	14600
IC, mg dm^{-3}	11 850
TOC, mg dm^{-3}	2750
AOX, $\mu\text{g dm}^{-3}$	89,7

KPK (kemijska potrošnja kisika / chemical oxygen demand), BPK₅ (biološka potrošnja kisika / biological oxygen demand), TC (ukupni ugljik / total carbon), IC (anorganski ugljik / inorganic carbon), TOC (ukupni organski ugljik / total organic carbon), AOX (adsorbirani organski halogenidi / absorbable organic halide)

Izmjerena je visoka električna vodljivost zbog prisutnosti velikih količina soli. Mutnoća od 10,8 NTU upućuje na malu koncentraciju suspendirane tvari. Apsorbancija pri 254 nm u UV spektru OXY toka pripisuje se aromatskim spojevima čiji je izvor nepoznat, no može se pretpostaviti da su u malim koncentracijama ušli u proces s tehnološkom vodom. Izmjerene su visoke koncentracije kemijske i biološke potrošnje kisika, KPK i BPK₅. Parametar biorazgradljivosti, omjer BPK₅ / KPK = 0,47 pokazuje dobru biorazgradljivost, no vrlo visoka koncentracija NaCl onemogućuje biološku obradu OXY toka. Ova otpadna voda sadržava visoke koncentracije organskoga i anorganskog ugljika.

TABLICA 3 – Kemijski sastav OXY toka

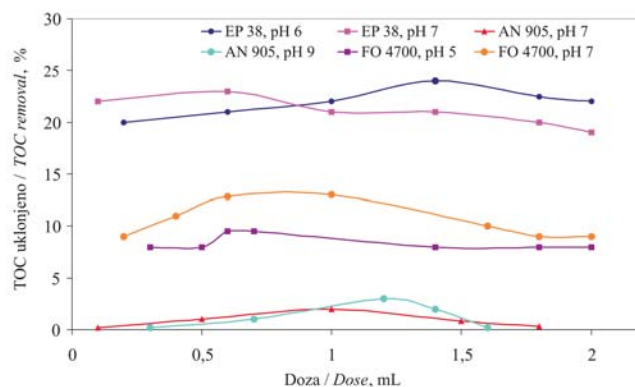
TABLE 3 – OXY effluent chemical composition

Kemijski spoj / Chemical compound	Koncentracija Concentration, g dm ⁻³
NaCl	45,0
Na ₂ CO ₃	15,0
NaHCO ₃	70,0
HCOONa	10,0
1,4-dioksan / 1,4-dioxane	1 - 50 · 10 ⁻⁶
3-kloropropionil klorid 3-chloropropionyl chloride	1 - 50 · 10 ⁻⁶
(2-diklorometil)-1,3-dioksolan (2-dichloromethyl)-1,3-dioxolane	1 - 50 · 10 ⁻⁶
1,2,3,5-tetrakloroanisol (metoksibenzen) / 1,2,3,5-tetrachloroanisole (metoxybenzene)	1 - 50 · 10 ⁻⁶
triklorofenol / trichlorophenol	1 - 50 · 10 ⁻⁶
2,4,6-triklorofenil acetat 2,4,6-trichlorophenyl acetate	1 - 50 · 10 ⁻⁶
Ftalati / Phthalates	1 - 50 · 10 ⁻⁶
1,2-dikloreten (DKE) 1,2-dichloroethane (DCE)	5 · 10 ⁻³

Prema prikazanoj kemijskoj karakterizaciji (tablica 3) vidljivo je da anorganski ugljik odgovara prisutnosti natrijeva karbonata i natrijeva hidrogenkarbonata, a da se visoka koncentracija organskog ugljika može pripisati najvećim dijelom prisutnosti natrijeva formijata koji nastaje sporednim reakcijama u procesu oksikloriranja etena. Pokazatelj AOX (koncentracija adsorbiranih organskih halogenida) potvrđuje malu koncentraciju prisutnih organski vezanih halogenida od kojih je najviše 1,2-dikloretena (DKE), čija je izmjerena koncentracija 5 · 10⁻³ g/l. Ustanovljena je i prisutnost drugih kloriranih ugljikovodika u malim koncentracijama. Njihovo podrijetlo nije poznato, a može se pretpostaviti da su nastali sporednim reakcijama u procesu ili ulazom putem tehnološke vode.

Obrada OXY toka koagulacijom i flokulacijom / OXY effluent treatment by coagulation and flocculation

Radi usporedbe i dobivanja informacija o djelotvornosti fizikalno-kemijskog tipa obrade primijenjene su koagulacija i flokulacija. Kao koagulant korišten je polialuminij-klorid (EP 38) te polimerni flokulanti (poliakrilati) anionskoga (AN 905) i kationskog (FO 4700) tipa. U pH-području u kojem su djelotvorni ustanovljena je njihova doza kojom se ukloni najviše organskog sadržaja iz otpadne vode. Utjecaj pH i doze koagulant ili flokulanta na djelotvornost uklanjanja organskog sadržaja iz OXY toka prikazan je na slici 3.



SLIKA 3 – Utjecaj pH-vrijednosti i doze koagulant ili flokulanta (u 100 ml vode) na djelotvornost uklanjanja organskog sadržaja iz OXY toka

FIGURE 3 – Influence of the pH and the dose of coagulant or flocculant (in 100 ml of water sample) on the efficiency in the removal of organic content from OXY effluent

Najveća djelotvornost postignuta je s EP 38 kod pH 6, TOC je smanjen 24 %. Smanjenje TOC-a upotrebom polimernih flokulanta je vrlo malo, maksimalno 13 % s FO 4700 i 2,5 % s AN 905. Može se zaključiti da koagulacija i flokulacija s primijenjenim EP 38, AN 905 i FO 4700 nisu prikladne metode za obradu OXY otpadne vode.

Obrada OXY toka primjenom Fentonova procesa / OXY effluent treatment by the Fenton process

Fentonov proces je jedan od naprednih oksidacijskih procesa koji je dobro poznat i uspješno primjenjivan za obradu različitih tipova industrijskih otpadnih voda. Pokazano je da Fentonov reagens (Fe²⁺/H₂O₂) može razgraditi različite organske spojeve, među kojima i one toksične, teško biološki razgradljive.¹¹ U ovom radu primijenjen je za razgradnju organskih spojeva prisutnih u OXY toku karakteristika pokazanih u tablicama 2 i 3. Organskom opterećenju ove otpadne vode najviše pridonosi prisutnost natrijeva formijata. U literaturi je nađeno da su za razgradnju mravlje kiseline u otpadnim vodama primjenjivani različiti procesi: npr. sonokemijski²⁰, elektrokemijski²¹, foto-Fentonov²² i katalitička mokra oksidacija²³.

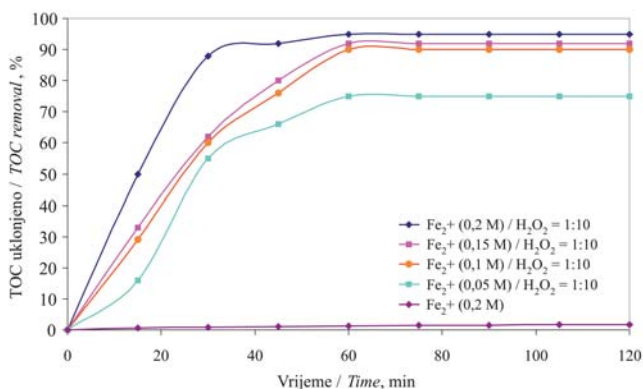
U ovom radu, za obradu industrijske otpadne vode iz procesa oksikloriranja etena primijenjen je Fentonov proces iako su izmjerene vrijednosti KPK i TOC bile vrlo visoke. Naime, primjena naprednih oksidacijskih procesa u obradi otpadnih voda koje karakterizira TOC > 1000 mg/l ne preporučuje se isključivo iz ekonomskih razloga. U ovom slučaju radi se o razgradnji formijata koji lako oksidiraju, odnosno mineraliziraju primjenom AOP-a s mnogo manjom količinom reagensa od one koja je potrebna npr. za mineralizaciju aromatskih spojeva u otpadnim vodama.

Djelotvornost Fentonova procesa za uklanjanje TOC-a iz OXY toka prikazana je na slici 4. Prikazan je utjecaj procesnih parametara, koncentracije željeza, Fe²⁺ i H₂O₂ u molarnom omjeru Fe²⁺ / H₂O₂ = 1 / 10.

Valja istaknuti važnost ispitivanja utjecaja ovih procesnih parametara na djelotvornost Fentonova procesa za oksidativnu razgradnju organskog onečišćenja u vodi. Fe²⁺ ioni i H₂O₂ ne sudjeluju samo u reakciji stvaranja •OH radikala (jednadžba 1) nego su također i hvatači slobodnih radikala, što znači da reagiraju s •OH radikalima i troše ih u reakcijama prikazanim jednadžbama (3) i (10), zbog čega se smanjuje njihova koncentracija potrebna za razgradnju organskog onečišćenja u vodi.



Upotrijebljene koncentracije Fe²⁺ i H₂O₂, kao i njihov molarni omjer mogu utjecati na koncentraciju i brzinu stvaranja •OH radikala, ali i na nepoželjan efekt hvatača, pa je stoga važna upotreba njihovih optimalnih koncentracija (10).



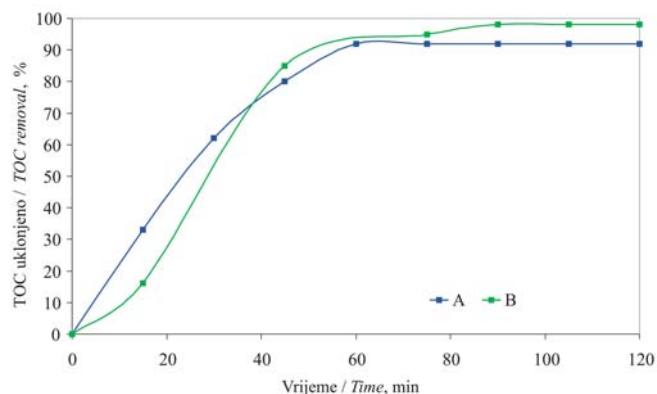
SLIKA 4 – Utjecaj koncentracije Fe²⁺ i H₂O₂ na djelotvornost Fentonova procesa za uklanjanje organskog sadržaja iz OXY toka

FIGURE 4 – Influence of the concentration of Fe²⁺ and H₂O₂ on the efficiency of the Fenton process in the removal of organic content from OXY effluent

Djelotvornost procesa ispitana je pri koncentraciji Fe²⁺ od 0,05 M, 0,10 M, 0,15 M i 0,20 M u molarom omjeru Fe²⁺ / H₂O₂ = 1 / 10. Kod svih ispitivanih koncentracija Fe²⁺ maksimalna djelotvornost postignuta je za 60 minuta s najvećom brzinom uklanjanja TOC-a u prvih 30 minuta trajanja procesa. Maksimalno uklanjanje TOC-a od 95 % postiže se s 0,20 M Fe²⁺. Povećanjem koncentracije Fe²⁺ od 0,05 do 0,10 M djelotvornost se povećava za 15 %, a daljnjim povećanjem do 0,20 M samo neznatno (slika 4). Iako zagrijavanje do maksimalno 40 °C pogoduje procesu, svi eksperimenti provedeni su pri konstantnoj temperaturi od 22 ± 1 °C, što je postignuto cirkuliranjem rashladne vode kroz plašt reaktora. Oksidacija organskih spojeva Fentonovim reagensom je egzotermna reakcija. Dovodi do zagrijavanja otpadne vode tijekom obrade. Zagrijavanje je poželjno jer podizanje temperature od 20 – 40 °C dovodi do povećanja brzine reakcije. Uklanjanje svakih 1 000 mg/l KPK dovodi do zagrijavanja za 4 – 5 °C. Eksperimenti Fentonove oksidacije provedeni su pri pH 3. Vodikov peroksid i željezovi ioni stabilniji su kada pH nije veći od 3,5 i mogu ostvariti bolji redoks-sustav i stvoriti veću koncentraciju •OH radikala, pa prema tome i bolje razgraditi organska onečišćenja u vodi. Kada je pH > 4 Fe²⁺ ioni lako prelaze u Fe³⁺ ione koji imaju tendenciju stvaranja hidroksi kompleksa. Osim toga, vodikov peroksid također je nestabilan u alkalnoj otopini, raspada se na kisik i vodu te gubi oksidacijsku sposobnost.²⁴ Zakiseljavanjem OXY toka prije obrade dolazi i do taloženja karbonata, što je poželjno zato što smanjuju djelotvornost napredne oksidacije, jer su karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni hvatači za •OH radikale.

Uz primjenu Fentonova procesa za obradu OXY toka, a vezano uz rezultate prikazane na slici 4, vrlo je bitno raspraviti i objasniti sve aspekte procesa. Naime, tijekom procesa dolazi do stvaranja nezanemarljive količine taloga. Talog može nastati u kompleksnim reakcijama koje se u ovom procesu odvijaju s onečišćenjima prisutnima u otpadnoj vodi. Obradom OXY otpadne vode, zbog njezina kemijskog sastava, talog može nastati zakiseljavanjem vode, čime dolazi do taloženja karbonata, a mjerenjem se očituje u sniženju koncentracija anorganskog ugljika (IC). Koncentracija ukupnoga organskog ugljika (TOC) eventualno se može sniziti i zbog taloženja organskih spojeva iz otpadne vode. Pri obradi OXY toka do njihova taloženja može doći jedino koagulacijom s upotrijebljenom željezovom soli (FeSO₄ · 7H₂O) u kiselome mediju. To znači da treba razlikovati dva mehanizma uklanjanja organskog sadržaja: koagulacijom i razgradnjom (mineralizacijom) naprednom oksidacijom. Zbog toga je proveden eksperiment samo s Fe²⁺ (bez H₂O₂) kod pH 3. Rezultati su pokazali (slika 4) da je koagulacijom uklonjeno samo 2 % TOC-a.

Budući da OXY tok karakterizira visoka koncentracija ukupnoga organskog ugljika (TOC = 2 750 mg/l), prisutan je problem pjenjenja prilikom obrade Fentonovim reagensom, stoga je ispitano provođenje procesa na način da se reagensi dodaju obročno. Usporedba djelotvornosti Fentonova procesa ovisno o načinu izvedbe prikazana je na slici 5. U jednostupanjskom procesu A, 0,15 M Fe²⁺ i 1,5 M H₂O₂ dodano je jednoobročno, dok je u trostupanjnom procesu B ista količina reagensa razdijeljena u tri obroka od 0,05 M Fe²⁺ i 0,5 M H₂O₂ koji su dodani u nultoj, 30. i 60. minuti trajanja procesa. Obročnim dodavanjem reagensa riješen je problem pjenjenja, a djelotvornost procesa nije smanjena, što je moguće s obzirom na smanjenu inicijalnu koncentraciju •OH radikala. Naprotiv, djelotvornost procesa uz ovakvu izvedbu povišena je za oko 7 %.



SLIKA 5 – Usporedba djelotvornosti jednostupanjskoga i trostupanjskog Fentonova procesa; dodavanje reagensa A: t = 0 min, 0,15 M Fe²⁺/1,5 M H₂O₂; dodavanje reagensa B: t = 0, 30 i 60 min, 0,05 M Fe²⁺/0,5 M H₂O₂

FIGURE 5 – Comparative study of the efficiency of one-stage (A) and three-stage Fenton process (B); adding reagents A: t = 0 min, 0.15 M Fe²⁺/1.5 M H₂O₂; adding reagents B: t = 0, 30 and 60 min, 0.05 M Fe²⁺/0.5 M H₂O₂

Eksperimenti su pokazali visoku djelotvornost Fentonova procesa za smanjenje organskog opterećenja OXY otpadne vode. Uklonjeno je 97 % TOC-a. Koncentracije ostalih pokazatelja i tvari u vodi nakon obrade te postotak smanjenja u odnosu na vrijednosti prije obrade prikazani su u tablici 4. Visoko je i zadovoljavajuće smanjenje koncentracije svih kemijskih spojeva (osim natrijeva klorida), IC, AOX te znatno smanjenje električne vodljivosti.

Iako su vrijednosti TOC, KPK i BPK obradom smanjene za oko 90 %, još su previsoke za ispuštanje u prirodni prijamnik. Ovako obrađena voda može proći još jedan stupanj Fentonove napredne oksidacije. No mnogo je isplativije, s obzirom na indeks biorazgradljivosti, za ovu otpadnu vodu smanjenoga organskog sadržaja nakon obrade, te potrebnog uklanjanja NaCl nekim od postupaka desalinizacije, npr. membranskim procesima ili isparavanjem,²⁵ što nije provedeno u ovom radu, i neutralizacije, provesti dodatnu biološku obradu. U tom slučaju Fentonova oksidacija može se provoditi do željene razine uklanjanja TOC-a, koja se može odrediti razmatranjem djelotvornosti same biološke obrade te ekonomskih aspekata.

Obrada simulirane otpadne vode (SIM) primjenom Fentonova procesa / Simulated wastewater (SIM) treatment by Fenton process

Otpadna voda iz procesa oksikloriranja etena (OXY tok) vrlo je kompleksnog sastava. Simulirana otpadna voda iz ovoga industrijskog procesa pripravljena je samo s konstituentima koji u najvećem dijelu pridonose organskom i anorganskom opterećenju. Njezine karakteristike prikazane su u tablici 1. Da bi se potvrdila djelotvornost Fentonova procesa ustanovljena obradom OXY otpadne vode, eksperimenti su provedeni i na

simuliranom uzorku otpadne vode (SIM). Rezultati su prikazani na slici 6. Pri različitim uvjetima, koncentracije Fe^{2+} od 0,03 M i 0,05 M u molar-nim omjerima $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ od 1/5, 1/20 i 1/55 ustanovljeno je uklanjanje TOC-a. Vidljivo je da povećanjem molarnog omjera s 1/5 na 1/20 dolazi do brže oksidacije organske tvari u vodi, no konačna djelotvornost nakon 120 minuta trajanja procesa podjednaka je u oba eksperimenta, u kojima je uklonjeno 100 % ili gotovo 100 % TOC-a.

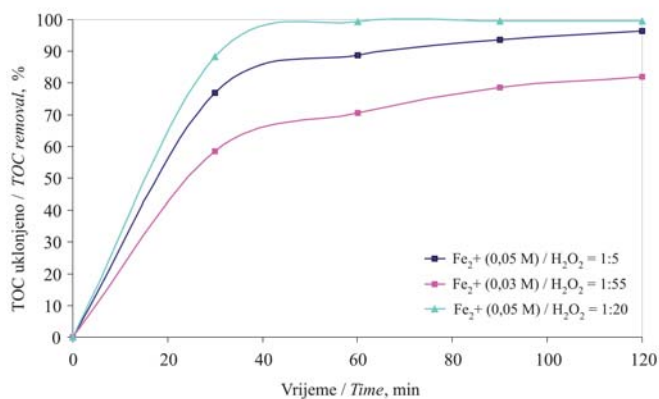
Daljnje povećanje molarnog omjera $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na 1/55 nije djelotvorno jer se time smanjuje brzina i konačni stupanj razgradnje organske tvari za oko 30 %. To se objašnjava viškom H_2O_2 koji nepovoljno djeluje na proces zato što troši hidroksilne radikale prema jednadžbi 7 u kojoj nastaju manje reaktivni perhidroksilni radikali. Smanjenjem koncentracije hidroksilnih radikala smanjuje se i stupanj oksidacije organske tvari u vodi.

Uklanjanje organske tvari iz SIM otpadne vode je 100 % s 0,05 M Fe^{2+} i 1,00 M H_2O_2 (1/20), a iz OXY otpadne vode 95 % s 0,20 M Fe^{2+} i 2,00 M H_2O_2 . Prema tome, iako je početna vrijednost TOC-a u oba uzorka podjednaka, da bi se TOC obradom gotovo potpuno uklonio, za obradu OXY toka potrebna je veća koncentracija reagensa. Tomu je uzrok kompleksan sastav realnog uzorka otpadne vode, gdje i drugi konstituenti, iako prisutni u malim koncentracijama, utječu na Fentonov proces oksidativne razgradnje.

TABLICA 4 – Karakterizacija OXY toka nakon obrade primjenom jednostupanjskog Fentonova procesa (0,15 M Fe^{2+} /1,5 M H_2O_2)

TABLE 4 – Characterization of OXY effluent after treatment by one-stage Fenton process (0.15 M Fe^{2+} /1.5 M H_2O_2)

Parametar / Parameter	Vrijednost Value	Smanjenje u odnosu na vrijednost prije obrade Decrease with respect to the value before treatment, %
pH-vrijednost / pH - value	3,0	-
Vodljivost / Conductivity, $\mu\text{S cm}^{-1}$	103,0	99,86
Mutnoća / Turbidity, NTU	0,2	98,2
A_{254} , cm^{-1}	0	100
KPK / COD, mg dm^{-3}	243	93,9
BPK ₅ / BOD ₅ , mg dm^{-3}	169	90,9
BPK ₅ :KPK / BOD ₅ :COD	0,70	-
TC, mg dm^{-3}	63	99,6
IC, mg dm^{-3}	6	99,9
TOC, mg dm^{-3}	57	97,9
AOX, $\mu\text{g dm}^{-3}$	0	100
NaCl, g dm^{-3}	44	2,2
Na_2CO_3 , g dm^{-3}	2	86,7
NaHCO_3 , g dm^{-3}	5	92,9
HCOONa , g dm^{-3}	0,04	99,6
1,4-dioksan / 1,4-dioxane, g dm^{-3}	0	100
3-kloropropionil klorid / 3-chloropropanoyl chloride, g dm^{-3}	0	100
(2-diklorometil)-1,3-dioksolan / (2-dichloromethyl)-1,3-dioxolane, g dm^{-3}	0	100
1,2,3,5-tetrakloroanisol (metoksibenzen) / 1,2,3,5-tetrachloroanisole (methoxybenzene), g dm^{-3}	0	100
triklorofenol / trichlorophenol, g dm^{-3}	0	100
2,4,6-triklorofenil acetat / 2,4,6-trichlorophenyl acetate, g dm^{-3}	0	100
Ftalati / Phthalates, g dm^{-3}	0	100
1,2-dikloretan (DKE) / 1,2-dichloroethane (DCE), g dm^{-3}	0	100

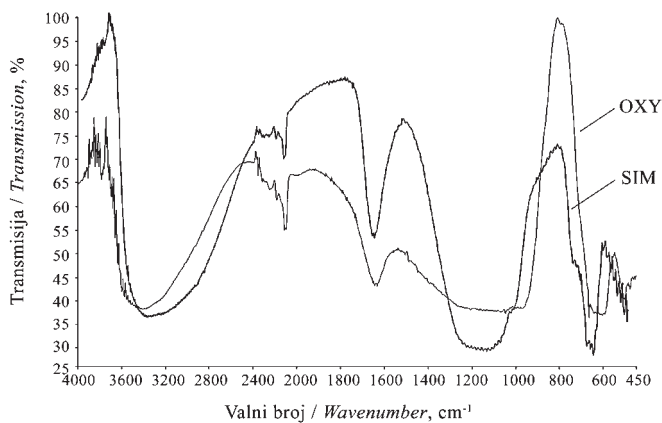


SLIKA 6 – Utjecaj koncentracije Fe^{2+} i H_2O_2 na djelotvornost Fentonova procesa za uklanjanje organskog sadržaja iz simulirane otpadne vode (SIM)

FIGURE 6 – Influence of the concentration of Fe^{2+} and H_2O_2 on the efficiency of Fenton process in the removal of organic content from simulated wastewater (SIM)

Analiza taloga / Sludge analysis

Tijekom obrade otpadnih voda (OXY i SIM) primjenom Fentonova procesa stvara se talog. Na slici 7 prikazani su FT-IR spektri nastalih taloga.



SLIKA 7 – FT-IR spektri taloga nastalog tijekom Fentonove obrade OXY i SIM otpadne vode

FIGURE 7 – FT-IR spectra of the sludge formed during the Fenton treatment of OXY and SIM wastewater

Može se zaključiti da se sastoje uglavnom od precipitata željezovih hidroksida, $[\text{Fe}_m(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_y]$, što potvrđuju vrpce rastezanja O-H veze između $3\ 600$ i $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ te vrpce rastezanja Fe-O veze ispod $500\ \text{cm}^{-1}$. Široke vrpce u području od $1\ 200$ do $950\ \text{cm}^{-1}$ mogle bi se pripisati rastezanju S-O i C-O veze koje se nalaze u kelatiranim željezovim sulfato kompleksima $[\text{Fe}(\text{L})\text{SO}_4]$. U ispitivanim sustavima oksalatni anion je mogući ligand (L) za spomenute komplekse.

Zaključci / Conclusions

Industrijska otpadna voda iz procesa oksikloriranja etena (OXY tok) karakterizirana je na temelju ustanovljenoga kemijskog sastava i izmjerenih vrijednosti pokazatelja kvalitete vode. Može se zaključiti da se radi o visoko opterećenoj otpadnoj vodi i potrebno je primijeniti djelotvoran proces obrade da bi se zadovoljili kriteriji za ispuštanje u prirodni prijamnik.

Ustanovljena je optimalna doza koagulanta i flokulanata te optimalne pH vrijednosti za uklanjanje organskog opterećenja OXY toka. Najveća djelotvornost postignuta je s koagulantom EP 38, TOC je smanjen 24 %. Smanjenje TOC-a upotrebom polimernih flokulanata je vrlo malo, maksimalno 13 % s FO 4700 i 2,5 % s AN 905. Može se zaključiti da koagulacija i flokulacija, s korištenim koagulantom i flokulantima, nisu prikladne metode za obradu OXY otpadne vode.

Ispitana je djelotvornost Fentonova procesa u obradi realne (OXY) i simulirane (SIM) industrijske otpadne vode. Ustanovljen je utjecaj procesnih parametara, koncentracije željezove soli i vodikova peroksida, na uklanjanje organskog opterećenja. Kod optimalnih uvjeta, nakon 60 minuta trajanja procesa, postignuta je visoka djelotvornost: uklonjeno je 97 % (OXY tok) i 100 % (SIM) TOC-a, a koncentracije i vrijednosti ostalih pokazatelja i tvari (osim natrijeva klorida) zadovoljavajuće su smanjene obradom. Prema tome, Fentonov proces napredne oksidacije može se primijeniti za obradu otpadne vode iz procesa oksikloriranja etena samostalno, a može se preporučiti i njegova kombinacija s biološkom obradom nakon uklanjanja natrijeva klorida.

Zahvala / Acknowledgement

Zahvaljujemo Nacionalnoj zakladi za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj Republike Hrvatske, Rijeka, uz čije su financiranje u sklopu projekta pod naslovom Doprinos očuvanju ekosustava obradom otpadnih vodotokova u DINA-Petrokemiji, Omišalj, provedena istraživanja opisana u ovom radu.

Literatura / References

- Dimoglo, A. et al.: *Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies*, Clean Technologies and Environmental Policy, 6(2004), 288-295.
- Guo, J. F. et al.: *Start-up of two-stage bioaugmented anoxic-oxic (A/O) biofilm process treating petrochemical wastewater under different DO concentrations*, Bioresource Technology, 100(2009), 3483-3488.
- Hu, X. W. et al.: *Biotreatment of p-nitrophenol and nitrobenzene in mixed wastewater through selective bioaugmentation*, Bioresource Technology, 99(2008), 4529-4533.
- Kasai, Y. et al.: *Degradative capacities and bioaugmentation potential of an anaerobic benzene-degrading bacterium strain DN11*, Environmental Science and Technology, 41(2007), 6222-6227.
- Qin, J. J. et al.: *Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR*, Journal of Membrane Science, 293(2007), 161-166.
- Demirci, S., Erdogan, B., Ozcimder, R.: *Wastewater treatment at petroleum refinery using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids*, Water Research, 32(1998), 3495-3499.
- Cho, S. H., Lee, H. J., Moon, S. H.: *Integrated electroenzymatic and electrochemical treatment of petrochemical wastewater using a pilot scale membraneless system*, Process Biochemistry, 43(2008), 1371-1376.
- Chou, S. S. et al.: *Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro Fenton method*, Water Research, 33(1999), 751-756.
- Huang, Y. H. et al.: *Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro Fenton method*, Water Science and Technology, 39(1999), 145-149.
- Parsons, S.: *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 2004.
- Andreozzi, R. et al.: *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today, 53(1999), 51-59.
- Juang, L., Tseng, D. H., Yang, S.: *Treatment of petrochemical wastewater by UV/H₂O₂ photodecomposed system*, Water Science and Technology, 36(1997), 357-365.
- Chen, C. Y., Wu, P. S., Chung, Y. C.: *Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water*, Bioresource Technology, 100(2009), 4531-4534.
- Li, L. et al.: *Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 170(2009), 411-416.
- Sivasankar, T., Moholkar, V. S.: *Physical insights into the sonochemical degradation of recalcitrant organic pollutants with cavitation bubble dynamics*, Ultrasonics Sonochemistry, 16(2009), 769-781.
- www.answers.com/topic/vinyl-chloride
- Janović, Z.: *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D.: *Standard methods for the examination of water and wastewater treatment*, 20th edition, APHA&AWWA&WEF, SAD, 1998.
- Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, NN 94/08.
- Gogate, P. R., Mujumdar, S., Pandit, A. B.: *Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction*, Advances in Environmental Research, 7(2003), 283-299.
- Nonaka, H., Matsumura, Y.: *Electrochemical oxidation of carbon monoxide, methanol, formic acid, ethanol, and acetic acid on a platinum electrode under hot aqueous conditions*, Journal of Electroanalytical Chemistry, (2002)520, 101-110.
- Rossetti, G. H., Albizzati, E. D., Alfano, O. M.: *Modeling of a flat plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction*, Solar Energy, (2004)77, 461-470.
- Vospernik, M., Pintar, A., Levec, J.: *Application of a catalytic wet air oxidation of formic acid*, Chemical Engineering and Processing, 45(2006), 404-414.
- Kuo, W. G.: *Decolorizing dye wastewater with Fenton reagent*, Water Research, 26(1992)7, 881-886.
- Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K., Wie, J.-M.: *Advances in seawater desalination technologies*, Desalination, 221(2008), 47-69.

DOPISIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Sanja Papić
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19
HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
E-pošta / E-mail: spapic@fkit.hr