

Kvalitet voda – Procesi fizičko-hemijskog i hemijskog prečišćavanja voda - II deo Water quality – Physico-chemical and chemical processes for water purification – part II

student: Marjan Randelović, Prirodno-matematički fakultet u Nišu,
hemija@gmail.com

preduzeće/supervizor: JKP „Naissus“ u Nišu.

mentori prakse: Prof. dr Aleksandra Zarubica (zarubica2000@yahoo.com) i Prof.
dr Vlastimir Đokić (dzul@masfak.ni.ac.rs).



ZADATAK: Zadatak studenta u okviru ove studentske prakse je da sintetiše dva nova materijala koji bi se mogli uspešno primeniti za uklanjanje štetnih sastojaka iz otpadnih voda automobilske industrije. Naime, jedan materijal je baziran na hemijskoj i termijskoj modifikaciji treseta, dok je drugi materijal po svojoj prirodi keramički kompozit definisane elektrohemijske aktivnosti. Postupcima hemijskog i termijskog tretmana može se upravljati polarnošću i kiselo-baznim svojstvima treseta, čime se njegova svojstva mogu optimizovati za uklanjanje određenih zagađivača iz voda. Na drugoj strani procesima naslojavanja i mikrolegiranja može se kontrolisati sinterovanje kompozitne keramike.

1. UVOD

U svim granama industrije koriste se velike količine vode, koja se upotrebljava za pranje, hlađenje, kao rastvarač, reaktant ili medijum u kome se odigrava hemijska reakcija itd. U svakom slučaju, na kraju tehnološkog procesa pojavljuju se velike količine otpadne vode, koja se može ispustiti u životnu sredinu jedino ukoliko ispunjava standarde propisane od strane nadležnih institucija. Nekontrolisano ispuštanje otpadnih voda u kojima su definisane maksimalne koncentracije zagađivača prekoračene, mogu da izazovu velike negativne promene u ekosistemima. Naime, dejstvu toksičnih supstanci izložena su sama živa bića koja ih putem vode i hrane direktno unose u sebe, pri čemu se dalja distribucija zagađivača odvija lancem ishrane. Veliki problem predstavlja i mobilnost nekih zagađivača u životnom staništu, a zavisi od njihovih hemijskih osobina, pa je nekada teško predvideti njihov put i eventualnu mogućnost kontaminacije pitkih podzemnih voda. Problem otpadnih voda u automobilskoj industriji je takođe prisutan. U ovoj grani industrije postoje brojni tehnološki procesi koji se ne mogu odvijati bez vode i uključuju ED (electro-deposition) procese, fosfatiranje i pasivizaciju, odmaščivanje, hromiranje itd. Velike količine otpadnih voda, nastalih ovim putem, sadrže PO_4^{3-} , Cr^{6+} i druge teške metale, ulja, hlorovane alkane, itd., a prečišćavaju se najčešće hemijskim taloženjem, koagulaciono-flokulacionim procesima i membranskim tehnologijama. Postupci klasičnog taloženja, koji se često koriste za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda od teških metala, imaju ograničenu primenu, jer se njihova koncentracija može smanjiti samo do nivoa koji je određen proizvodom rastvorljivosti teško rastvornog jedinjenja i često je znatno veći od koncentracija propisanih od strane nadležnih institucija. Još jedna poteškoća je uklanjanje malih koncentracija toksičnih teških metala iz vode što uglavnom zahteva primenu skupih tehnologija, zasnovanih na reversnoj osmozi, jonskoj izmeni itd. Ovaj problem otvara



moгуćnost za razvoj novih, alternativnih materijala i tehnologija za tretman voda zagađenih teškim metalima. U okviru ove studentske prakse izvršena je sinteza dve grupe novih materijala koji bi se efikasno upotrebljavali za uklanjanje teških metala, organskih materija i fosfata iz otpadnih voda automobilske industrije u određenim fazama prečišćavanja. Jedna grupa materijala je bazirana na hemijskoj i termijskoj modifikaciji prirodnog treseta, koji predstavlja jeftin i lako dostupan prekursor. Treset je delimično raspadnuti biljni organski material, kompleksnog sastava, sa ligninom, celulozom i huminskim kiselinama, kao glavnim konstituentima. Obično je braon boje, veoma porozan i nastaje u uslovima gde nema dovoljno kiseonika, tako da je akumulacija biljnog materijala veća od brzine razgradnje. Pomenuti konstituenti, a naročito lignin i huminske kiseline, imaju veliki broj polarnih funkcionalnih grupa, koje uzrokuju hidrofilnost treseta, sposobnost da bubri u vodi i dobra sorpciona svojstva za polarna jedinjenja i katjone teških metala. Najzastupljenije funkcionalne grupe na tersetu su: hidroksilne grupe (alkoholna i fenolna), keto, aldehidne, karboksilne, etarske itd.

Druga grupa materijala su elektrohemijski aktivni keramički kompoziti na bazi alumosilikatne matrice, koja je takođe jeftin i lako dostupan polazni materijal u sintezi. Dobijanje keramičkih kompozita obuhvata i veoma složene procese sinterovanja. Keramički materijali poseduju niz dobrih osobina, kao što su: visoko-temperaturna otpornost i tvrdoća, otpornost na koroziju i degradaciju, velika hemijska stabilnost što ih čini često korišćenim konstrukcionim materijalom. Zato se keramika svrstava u materijale visoke tehnologije i zauzima posebno mesto u tehnološkoj revoluciji, s obzirom da ne postoji grana industrije na koju razvoj keramike nije imao uticaj. Takođe, značajna je primena ovih materijala u kontroli zagađivača u životnoj sredini i vodi za piće, što je predmetni problem ove studentske prakse.

2. OPIS REALIZOVANIH AKTIVNOSTI

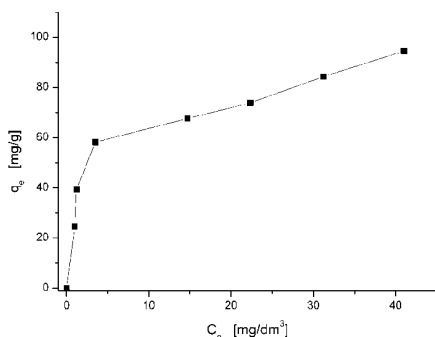
Adsorpcija na jeftinim materijalima, kao što je treset je atraktivno rešenje za uklanjanje jonskih i koloidnih formi metala iz vodenih sistema. Zbog svojih loših fizičkih osobina i hemijske nestabilnosti, sirovi treset nije pogodan za široku komercijalnu upotrebu. Hemijski i termijski tretman, granulisanje i imobilizacija u vidu sfera su neka od rešenja da se pomenuti nedostaci nativnog treseta u tretmanu otpadnih voda prevaziđu. Prirodni treset je najpre zasićen Ca^{2+} jonima, a potom je izvršen termijski tretman prema sledećem temperaturnom režimu. Zagrevanje je započeto od sobne temperature, brzinom $6^{\circ}C/min$ do $230^{\circ}C$ i na toj temperaturi još 3 h. Nakon hlađenja, material je suspendovan u 0,1 M HCl i mešan na magnetnoj mešalici, a potom proceden na Bihnerovom levku. Proces je ponovljen dva puta, a potom je material ispran na levku sa dosta dejonizovane vode i na kraju vrelo dejonizovanom vodom. Dakle, ovde se ne radi o karbonizaciji treseta, već o neznatnoj modifikaciji, iako treset može poslužiti i kao polazni materijal u proizvodnji aktivnih ugljeva, ali su tada prinosi sinteze znatno manji. Koncentracija kiselih grupa na površini je određena konduktometrijskom titracijom vodene suspenzije modifikovanog treseta, a sorpciona svojstva su ispitana u interakciji sa vodenim rastvorima katjonske boje metil violet 6B. Ravnotežna adsorpcija je prikazana adsorpcionom izotermom, koja je analizirana Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelima.

Keramički kompozit je sintetisan naslojavanjem aluminijum oksida, mikrolegiranog kalajem, na čestice bentonita, a onda je dobijenoj plastičnoj masi dodat prah metalnog aluminijuma. Napravljene su sfere prečnika oko 1 cm, koje su siterovane na $900^{\circ}C$ u inertnoj atmosferi azota. Mikrolegiranje, kao postupak kojim se upravlja strukturno osetljivim svojstvima poluprovodnika i dielektrika, uveo je M. Purenović, pri čemu u svojim objavljenim studijama govori o uticaju mikrolegiranja, pre svega, na elektrohemijsko ponašanje materijala u kontaktu sa vodom i o mogućnosti primene tih materijala u tehnologijama za tretman pitkih voda.

3. OSTVARENI REZULTATI

U toku modifikacije treseta dolazi do polimerizacije i imobilizacije huminskih i fulvo kiselina, što smanjuje njihovu rastvorljivost, a dobijeni sorbent ne bubri u vodi, hemijski je stabilniji i lakše se odvaja od tečne faze. Takođe, u toku dobijanja materijala nastaju radikali koji daljom reakcijom dovode do formiranja peroksida ili do beta cepanja glukoznih jedinica celuloze, što uzrokuje dehidrataciju ili depolimerizaciju celuloze koja se nalazi u tresetu. Obe reakcije su veoma brze u poređenju sa reakcijom nastajanja radikala. Takođe, hemijsko-termičkim tretmanom se može upravljati kiselinsko-baznim svojstvima površine, kao i njenom polarnošću, čime se mogu projektovati karakteristike modifikovanog treseta, kao adsorbensa, na selektivno uklanjanje željene komponente iz voda.

Na Slici 1 je data adsorpciona izoterma boje MV 6B za početne koncentracije boje od 50 do 250 mg/dm³.



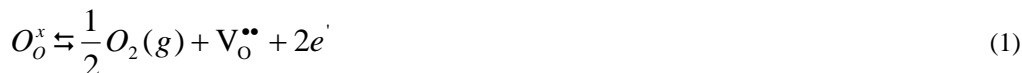
Slika 1 - Adsorpciona izoterma MV 6B na HTMT

U Tabeli 1. date su vrednosti konstanti Langmuirove i Freundlichove jednačine adsorpcione izoterme za adsorpciju MV 6B na HTMT.

Tabela 1 - Parametri adsorpcionih izoterma

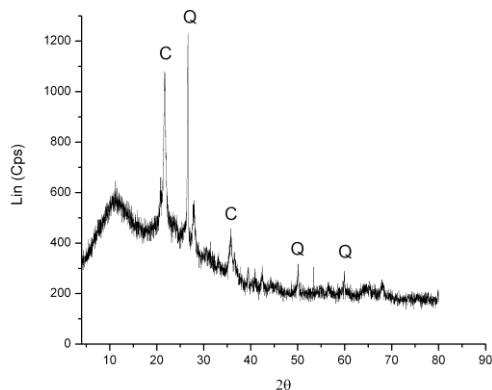
Langmuir					Freundlich		
K_L	α_L	q_0	R_L	r^2	K_F	n	r^2
(dm ³ /g)	(dm ³ /mg)	(mg/g)	/	/	(mg ^{1-1/n} dm ^{3/n} g ⁻¹)	/	/
25,62	0,2657	96,43	0,016- 0,045	0,968	38,98	4,56	0,938

U toku sinteze i sinterovanja keramičkog kompozita, zahvaljujući vrlo niskom parcijalnom pritisku kiseonika unutar keramičke sfere ($p_{O_2} = 2.02 \cdot 10^{-39}$ Pa), dolazi do stvaranja nestehiometrijskih oksida sa viškom metala i pomeranja stacionarnog potencijala aluminijuma ka negativnim vrednostima. Nastajanje nestehiometrijskih oksida i slobodnih elektrona je prikazano jednačinom (1)



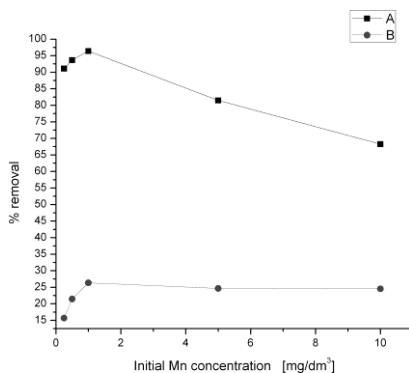
Precizno definisanim uslovima sinterovanja se postiže amorfizacija površine kristalnih zrna, kao i pokretanje dislokacija i izazivanje fragmentacije zrna. Na dodirima amorfni i kristalni oblasti u kontaktu sa vodom, odvijaju se brojni elektrohemijski procesi, koji su odgovorni za redukciju mangana i njegovu depoziciju na katodnim oblastima heterogene površine

kompozita. Karakterizacija materijala je izvršena rendgeno-strukturnom (XRD), FTIR i SEM metodom, a utvrđena je i promena redos svojstava vode u kontaktu sa kompozitom. Rendgenski difraktogram je dat na Slici 2.



Slika 2- Rendgeno-strukturna analiza kompozita. (C-kristobalit, Q-kvarc)

Uklanjanje jonske i koloidne forme mangana je prikazano na Slici 3.



Slika 3 - Procenat uklanjanja Mn^{2+} i koloidnog MnO_2 iz vode, nakon kontaktnog perioda od 20 min

Materijal je pokazao visoku efikasnost u uklanjanju jonske i koloidne forme mangana. Jonska forma Mn^{2+} se redukuje do metalnog mangana i zadržava u porama materijala, čime je sprečeno reverzibilno otpuštanje i vraćanje u vodu. Dakle, osnovni mehanizmi uklanjanja su redukcija na mikrokotodama kompozita i adsorpcija na poroznoj kompozitnoj keramici. Koloidna forma se elektroforetskim procesima vezuje za kompozit. Takođe treba imati u vidu da dolazi i do redukcije, ali se ona sporo odvija zbog strukture koloidne micle, date jednačinom (2)



Nakon 30 min kontaktnog perioda dolazi do potpune koagulacije koloidnog mangana, jer se tada elektrohemijaskim rastvaranjem kompozita dostiže kritična koncentracija Al^{3+} jona, kao koagulant. Koloidni mangan se kao talog, zajedno sa voluminoznim $Al(OH)_3$ vrlo lako odvaja ceđenjem ili centrifugiranjem.



4. ZAKLJUČAK

Upravljanjem površinskim svojstvima, koncentracijom i vrstom površinskih funkcionalnih grupa, dobijeni su materijali na bazi treseta koji imaju dobre karakteristike pri uklanjanju zagađivača iz otpadnih voda. Hemijsko-termijski modifikovani treset ispoljava izražen afinitet prema štetnim sastojcima u vodi a sorpciona aktivnost je ispitana u interakciji sa vodenim rastvorima katjonske boje metil violet 6B. Dobijena kompozitna keramika je u kontaktu sa vodom nestabilna i podložna koroziji, jer se na njoj površini odvijaju elektrohemijski, adsorpcioni i jonoizmenjivački procesi, koji dovode do elektrohemijske redukcije, depozicije i adsorpcije određenih polutanata na površini ili u porama keramike. U toku interakcije, imajući u vidu nastanak Al^{3+} jona, dolazi i do spontanah koagulaciono-flokulacionih procesa, veoma važnih u prečišćavanju voda. Dobijeni keramički kompoziti su našli značajnu primenu za prečišćavanje pitkih i otpadnih voda od teških metala. Značaj i doprinos ove studentske prakse automobilske industriji je što se razvojem navedenih originalnih materijala i njihovom implementacijom u vidu ispune u kolonama ili reaktorima za prečišćavanje otpadnih voda iz automobilske industrije, mogu na ekonomičan i efikasan način rešiti problemi vezani za zaštitu i očuvanje životne sredine.

LITERATURA

- [5] **M. Randelović**, M. Purenović, A. Zarubica, J. Purenović, I. Mladenović, G. Nikolić, Alumosilicate ceramics based composite microalloyed by Sn: An interaction with ionic and colloidal forms of Mn in synthetic water, *Desalination*, 279 (1-3) (2011) 353-358.
- [6] **M. Randelović**, M. Purenović, J. Purenović, M. Momčilović, Removal of Mn^{2+} from water by bentonite coated with immobilized thin layers of natural organic matter, *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 60(8) (2011) 486-493.
- [7] **M. Randelović**, M. Purenović, A. Zarubica, M. Kostić, R. Ljupković, A. Bojić, Dobijanje biosorbenta hemijsko-termičkom modifikacijom treseta i primena u prečišćavanju vode, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu* 20 (2011) 44-51.
- [8] Purenović, M. 1992 Yu patent P 669/92.