

Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine  
Udruženje za unapređenje zaštite životne sredine „Novi Sad“  
Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



# Valorizacija materijala u tretmanu otpadnih voda – ekološki prihvatljiva rešenja

MSc Aleksandra Kulić Mandić

Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu

Novi Sad 8-10. septembar, 2021.

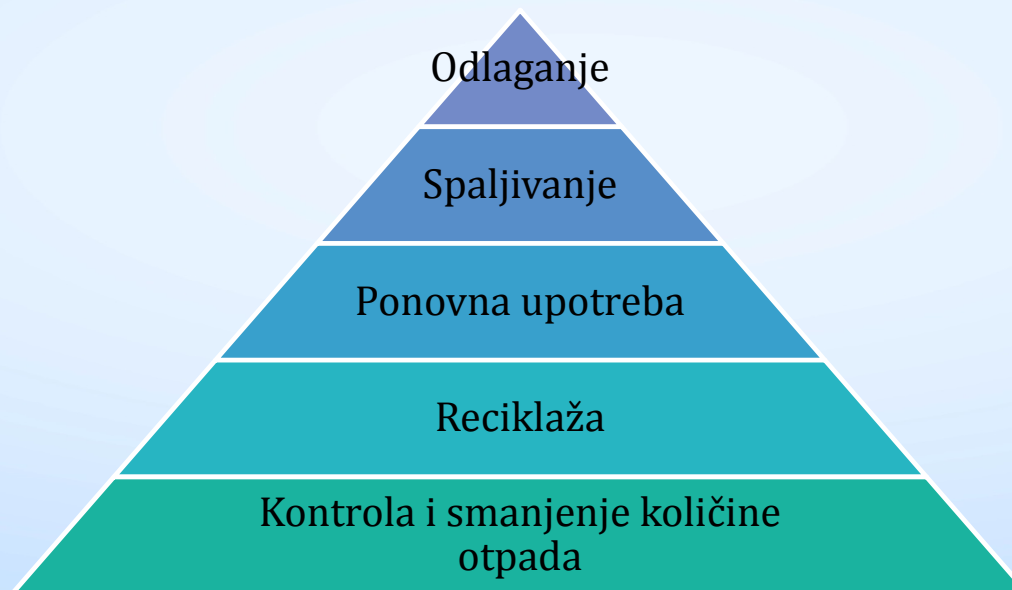


Фонд за науку  
Републике Србије



# Upravljanje otpadnim materijalima

- ⇒ Generalno, upravljanje čvrstim otpadom je fokusirano na:
- ⇒ **Kontrolu,**
  - ⇒ **Smanjenje količine i**
  - ⇒ **Reciklažu** otpada i nusprodukata.



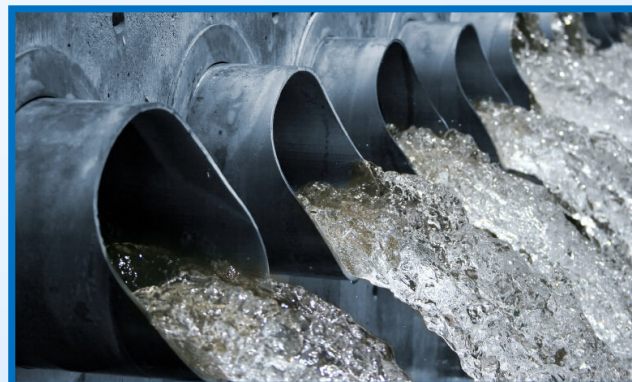
# Valorizacija otpadnih materijala

- ⇒ Optimizacija ciklusa materijala – *od sirovine, gotovog materijala, komponente, proizvoda, zastarelog proizvoda i njegovog konačnog odlaganja.*
- ⇒ Jedan od principa cirkularne ekonomije sa fokusom na otpadne materije je njihovo **kaskadiranje**.



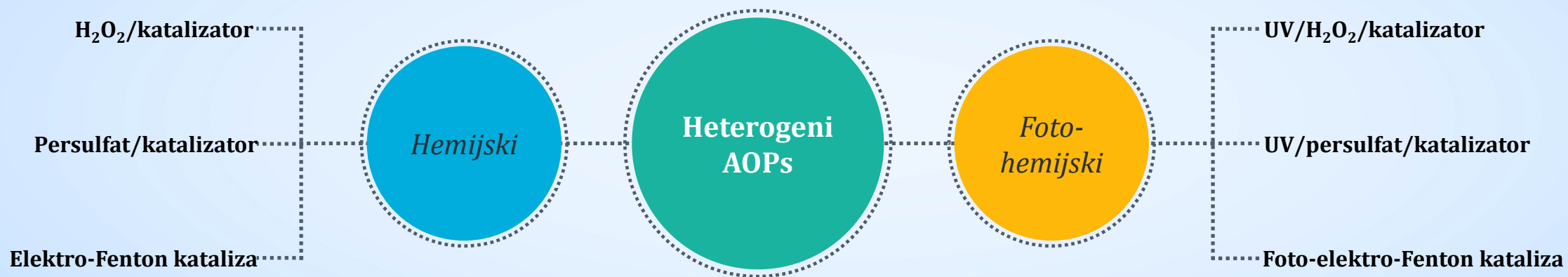
# Otpadne vode

- ⇒ U dostupnim naučnim istraživanjima, u proteklim godinama, najčešće je ispitivana degradacija:
- ⇒ **Tekstilnih boja i**
  - ⇒ **Fenolnih jedinjenja.**



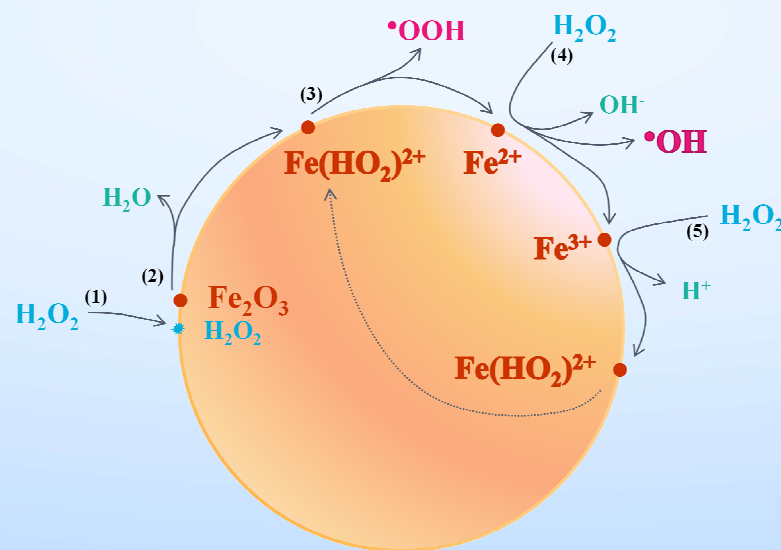
# Unapređeni oksidacioni procesi (AOPs)

⇒ Kada je kao cilj postavljena primena čvrstih, otpadnih, industrijskih ostataka u AOPs tretmanima otpadnih voda, izdvajaju se **heterogeni procesi**.



# Heterogeni Fenton-proces

- ⇒ Mehanizam reakcije je zasnovan na dekompoziciji  $\text{H}_2\text{O}_2$ , najčešće adsorbovanog na površini katalizatora, uz pomoć jona Fe i/ili drugih prelaznih metala, gde nastaju visoko reaktivne vrste - **hidroksilni radikali** ( $\cdot\text{OH}$ ).
- ⇒ Potom dolazi do **oksidacije organskih polutanata** u vodenoj sredini i na površini katalizatora, jer je moguća hemisorpcija  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{OH}$  i zagađujućih materija.



# Otpadni materijali

- ⇒ Broj materijala koji se mogu primenjivati kao katalizatori Fentonove reakcije je velik, a dele se na:
- ⇒ **Podržane** (*eng.* supported; čvrst materijal služi kao porozan nosač aktivnih jona-potrebno je izvršiti hemijsku modifikaciju) i
  - ⇒ **Nepodržane** (*eng.* non-supported; materijal sadrži aktivne jone u svojoj strukturi-nema potrebe za modifikacijom).

## Podržani materijali

*Gline  
Zeoliti  
Slilka  
Aktivni ugalj  
Biosorbenti*

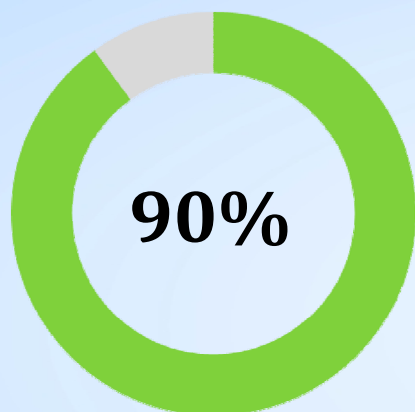
*Crveni mulj  
Piritna izgoretina  
Leteći pepeo  
Pepeo iz visoke peći  
Pepeo iz elektrolyčne peći*

## Nepodržani materijali



# Pregled dosadašnjih istraživanja

## Livački pesak



## Reactive Black 5

[Boja]=100 mg/l  
pH=3  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=2.2 mM  
[Kat]=2.5 g/l  
t=45 min

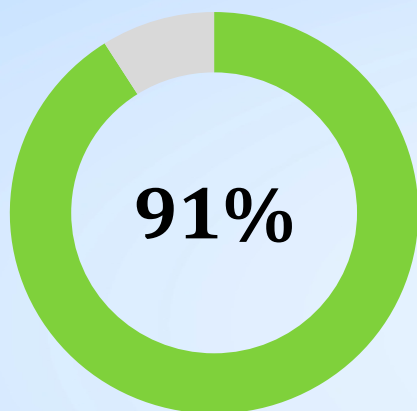
- ⇒ Livačka industrija proizvodi u velikim količinama otpadni pesak koji se koristi za kalupiranje.
- ⇒ Sastoji se od kvarcnog peska, gline, ugljenika i ostataka Fe.
- ⇒ Rajput i dr., (2016) su **solarnim foto-Fenton procesom** degradirali reaktivnu, diazo boju:
  - ⇒ Pri niskoj pH vrednosti i koncentraciji oksidanta uklonjeno je 90% boje.
- ⇒ Oliveira i dr., (2011) su sproveli preliminarno istraživanje obezbojavanja indigo carmin boje u **heterogenom Fentonovom procesu**:
  - ⇒ Postignuto je uklanjanje od 90% pri pH 6, ali uz znatno produženu reakciju (210 min) i nisku početnu koncentraciju boje (50 mg/l).





## Pregled dosadašnjih istraživanja

### Pepeo sa dna peći



### Sunset Yellow

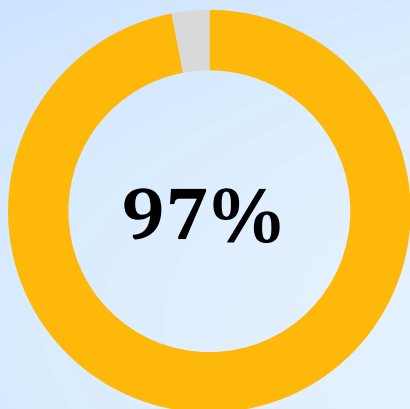
[Boja]=75 mg/l  
pH=2.7  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10 mM  
[Kat]=0.9 g/l  
t=60 min

- ⇒ Proizvodnja električne energije u termoelektranama rezultuje znatnim količinama pepela na dnu peći nakon sagorevanja uglja.
- ⇒ Dati materijal je bogat Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>.
- ⇒ Drumm i dr., (2019) su ispitivali efikasnost **foto-Fenton procesa** uz upotrebu fluorescentne lampe:
  - ⇒ Postignuta je visoka efikasnost obojavanja u kiseloj sredini tokom 1 časa.
  - ⇒ Izluživanje Fe je bilo nisko (3 mg/l).



# Pregled dosadašnjih istraživanja

## Kanalizacioni mulj



## Amaranth

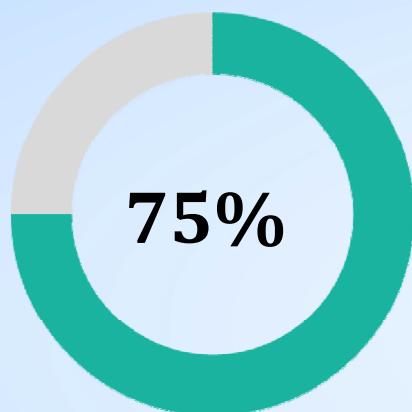
[Boja]=50 mg/l  
pH=2.8  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5.5 mM  
[Kat]=0.75 g/l  
t=30 min

- ⇒ Čvrsti ostatak nakon prečišćavanja komunalnih otpadnih voda je kanalizacioni mulj.
- ⇒ Bogat je Fe i Al, najpre zbog koraka flokulacije tokom prečišćavanja vode.
- ⇒ Grassi i dr., (2020) su ovaj mulj termički obradili, pri čemu je dobijen mezoporozni katalizator. Isti je korišćen u **foto-Fenton procesu** sa fluorescentnom lampom:
  - ⇒ Postignuta je visoka efikasnost obojavanja u kiselj sredini, uz nisko izluživanje Fe (1 mg/l).
- ⇒ Suprotno, Kong i dr., (2016) su karbotermalnom modifikacijom dobili katalizator **heterogene Fentonove reakcije**:
  - ⇒ Aktivan pri pH 8 (98%), uz veću potrebu za katalizatorom (2 g/l) i oksidantom (17 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



## Pregled dosadašnjih istraživanja

### Piritna izgoretina



### Realan efluent

[Boja]=702 mg/l

pH=3

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=50 mM

[Kat]=40 g/l

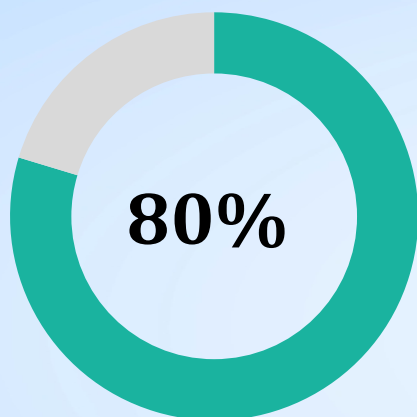
t=12 h

- ⇒ Proizvodnja sumporne kiseline podrazumeva prženje minerala pirita (FeS<sub>2</sub>), što rezultuje stvaranjem tzv. piritne izgoretine.
- ⇒ Ona je praškasta, a pored visokog udela Fe sadrži i Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni...
- ⇒ Kerkez i dr., (2018) su izgoretinom katalizovali **heterogeni Fenton-proces**, pomoću kog je vršeno obezbojavanje realnog efluenta sačinjenog od smeše 6 različitih tekstilnih boja:
  - ⇒ Visoka koncentracija boja je zahtevala nisku pH vrednost medijuma, visoku koncentraciju Fentonovog reagensa i prolongirano vreme reakcije.
  - ⇒ Pored zadovoljavajuće efikasnosti procesa, određeni teški metali (Pb, Cu, Cr, Cd) su izluženi u vodeni rastvor.



# Pregled dosadašnjih istraživanja

## Crveni mulj



## Realan efluent

[Boja]=ND

pH=3

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4.3 mM

[Kat]=1 g/l

t=180 min

- ⇒ Tokom Bajerovog procesa proizvodnje glinice nastaje opasan otpad – crveni mulj.
- ⇒ Svoju karakterističnu boju ima prvenstveno zbog Fe, a moguće je prisustvo i Al, Zn, Ti, Ca, itd.
- ⇒ Kulić i dr., (2018) su nakon ispiranja i termičke obradecrveni mulj primenili u heterogenom Fenton-procesu obezbojavanja realnog efluenta tekstilne industrije:
  - ⇒ Nisu poznati nazivi i karakteristike prisutnih boja.
  - ⇒ Zadovoljavajuća efikasnost je postignuta u kiseloj sredini i relativno kratkom vremenskom periodu.



# Pregled dosadašnjih istraživanja

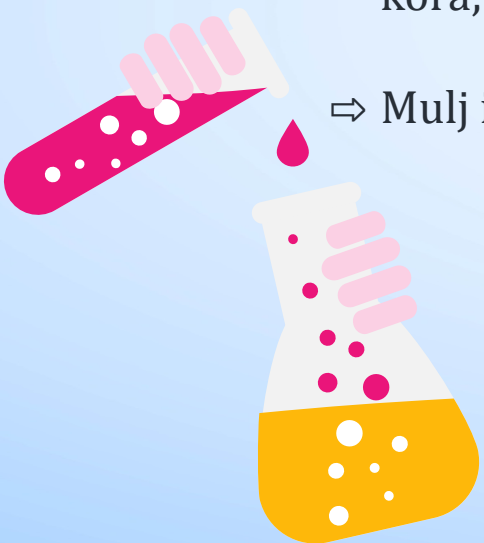


⇒ Od otpadnih materijala, nosača aktivnih jona, dodatih procesom impregnacije, izdvajaju se sledeći:

⇒ Sojine ljuspice; Kulić Mandić i dr., (2021)

⇒ Biougljevi proizvedeni iz poljoprivrednog otpada – pirinčana ljuska, kokosova kora; Rubeena i dr., (2018)

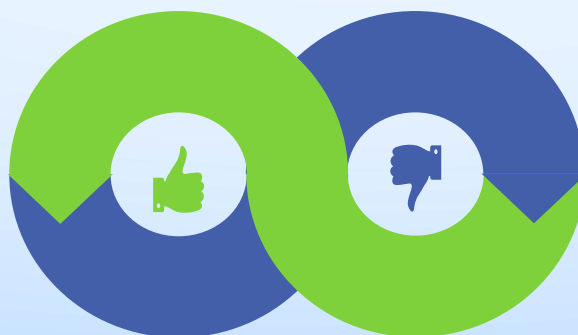
⇒ Mulj iz papirne industrije ; Zhou i dr., (2016)



# Zaključak



- ⇒ Upotrebom otpadnih materijala u tretmanu otpadnih voda se podiže njihova vrednost (*eng. value addition*).
- ⇒ Snižavaju se ukupni troškovi tretmana, ali i odlaganja na deponiju ili spaljivanja otpada.
- ⇐ Neophodno je pratiti izluživanje aktivnih jona, jer njihove visoke koncentracije u vodenoj sredini dovode do sekundarnog zagađivanja.



## Spisak literature



- ⇒ Rajput i dr., (2016) – 10.3846/16486897.2016.1109517
- ⇒ Oliveira i dr., 2011 – 10.1016/j.jhazmat.2011.08.002
- ⇒ Kerkez i dr., (2018) – 10.24867/GRID-2018-p20
- ⇒ Drumm i dr., (2019) – 10.1007/s11270-019-4327-2
- ⇒ Grassi i dr., (2020) – 10.1016/j.eti.2019.100544
- ⇒ Kong i dr., (2016) – 10.1016/j.envpol.2016.06.012
- ⇒ Kulić i dr., (2018) – 10.24867/GRID-2018-p21
- ⇒ Kulić Mandić i dr., (2021) – 10.2298/HEMIND210427023K
- ⇒ Rubeena i dr., (2018) – 10.1016/j.jenvman.2018.08.055
- ⇒ Zhou i dr., (2016) – 10.1016/j.jes.2015.11.030



# Hvala na pažnji!



Фонд за науку  
Републике Србије

