

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"



Značaj primene unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu otpadnih voda

Prof. dr Milena Bečelić-Tomin

Novi Sad 8-10. septembar, 2021.



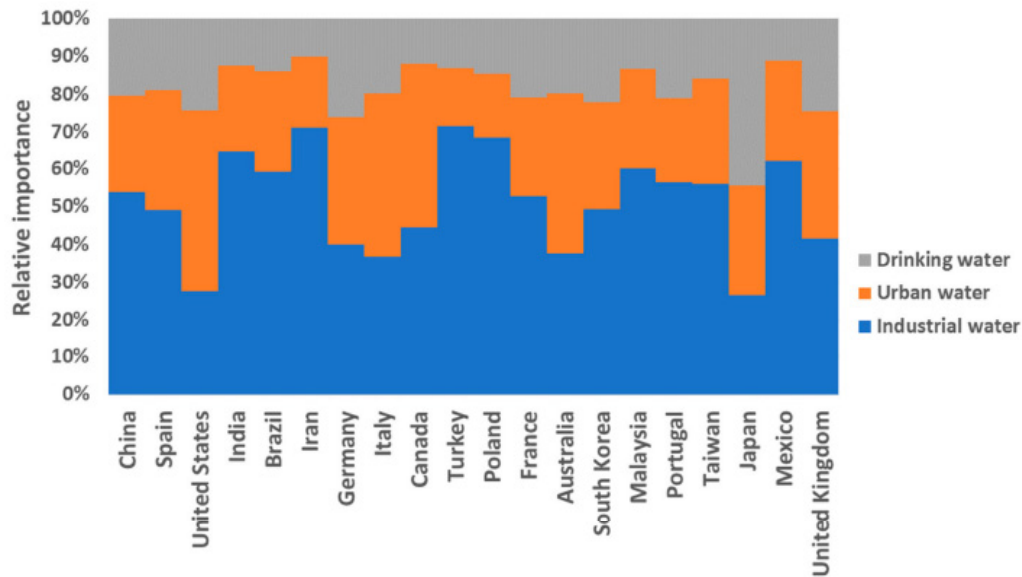


Figure 7. Relative importance given by each country to each type of water.

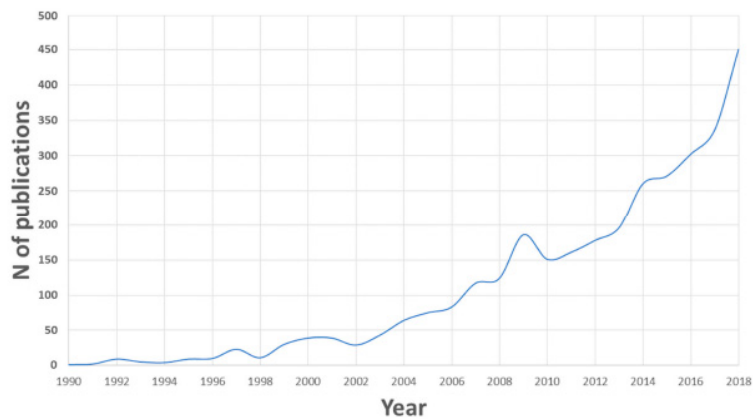
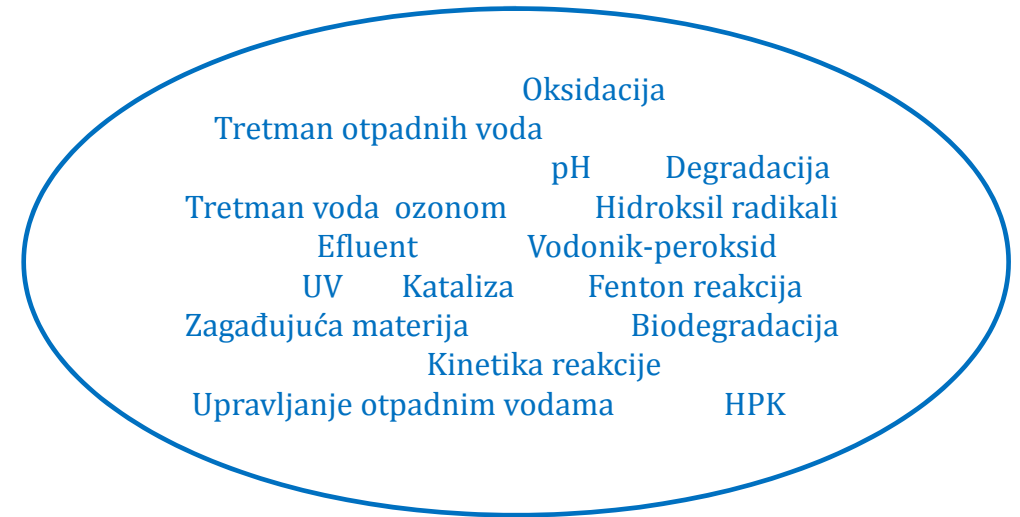


Figure 1. Trend of the number of publications per year in wastewater and advanced oxidation from the years 1990–2018.

Izvor: Garrido-Cardenas et al., 2019



Primena AOPs u tretmanu otpadnih voda



- Karakteristika većine oksidacionih procesa: stvaranje reaktivnih vrsta kiseonika kao što su hidroksilni radikali i/ili sulfatnih radikala u dovoljnoj meri potrebnoj za tretman otpadnih voda
- Fokus istraživanja: Primena kao pojedinačni tretmani ili u kombinaciji sa drugim tretmanima
- Materije od interesa: perzistentne organske zagađujuće materije; patogeni mikroorganizami



Faktori koji određuju primenu

- karakteristike otpadnih voda,
- dugoročni uticaji zagađujućih materija u na životnu sredinu
- tehnička primenljivost,
- regulatorni zahtevi,
- ekonomski aspekti



Vrste procesa za tretman otpadnih voda sa visokim sadržajem organskih materija



- Fotokatalitički oksidacioni procesi,
- Fenton oksidacioni procesi (kuplovani sa: fotokatalizom, elektrohemijским, sonohemijским i sonofotokatalitičkim procesima)
- Proces katalitičke oksidacije vlažnim vazduhom (kuplovani sa elektrohemijским procesima)
- Oksidacija ozonom (kuplovana sa: UV, ultrazvučnim zračenjem i katalitičkim procesima)
- Elektrohemijски oksidacioni procesi

AOPs :
hidroksilni radikali
sulfatni radikali



Vrste odpadnih voda sa visokim sadržajem organskih materija

- Zauljene otpadne vode iz petrohemijske i prehrambene industrije
- Obojene otpadne vode
- Farmaceutske otpadne vode
- Ocedne vode sa deponija



Karakteristike zauljenih odpadnih voda iz petrohemijske i prehrambene industrije

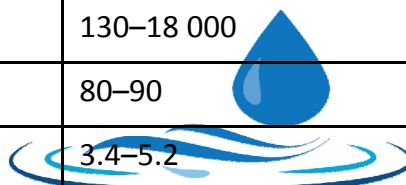
Petrohemijska industrija

- Ulja
- H₂S (merkaptani)
- NH₃ (NH₄⁺)
- Fenoli
- Organske materije (HPK, BPK, TOC)
- CN⁻ (CNS⁻)
- Ukupne suspendovane materije
- Jedinjenja amina

Proizvodnja maslinovog i palminog ulja

- Organske materije (HPK, BPK)
- Ukupne suspendovane materije
- Niska vrednost pH
- Ulja

Parametar	Koncentracioni opseg
HPK	15 000–100 000
BPK	10 250–43 750
Ukupne suspendovane materije	5000–54 000
Masti i ulja	130–18 000
Temperatura	80–90
pH	3.4–5.2



Efikasnost AOPs

Metod	Poreklo otpadne vode	Efikasnost
Elektrohemijska oksidacija	<u>Petrohemijska postrojenja,</u> <u>rafinerije</u>	Uklanjanje HPK: 63%-100% ; ulja: 70%-99 %
Difuzija vazduha -elektrohemijska oksidacija-magnetni biougalj		
Elektrohemijski kombinovana flotacija		
Katalitička oksidacija vlažnim vazduhom		
Katalitička oksidacija vlažnim vazduhom+mikrotalasi		
Katalizovana ozonizacija		
Fenton proces		
Foto-Fenton proces		



Metod	Poreklo otpadne vode	Efikasnost
AOPs na bazi sulfatnih radikala (Mikrotalasi+persulfat)	Mlinovi za dobijanje maslinovog ulja	Uklanjanje HPK: 64%-71%; boje: 95%-98% fenola: 88%
AOPs na bazi sulfatnih radikala (Elektro/Fe(II)/persulfat)	Mlinovi za dobijanje maslinovog ulja	
AOPs na bazi sulfatnih radikala (Elektro/persulfat)	Mlinovi za dobijanje palminog ulja	Uklanjanje HPK:78%; boje: 98%



Karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije

- Boje
- Organske materije (HPK, BPK, TOC)
- Ukupne suspendovane materije
- Ukupne rastvorljive materije
- NH_4^+ , NH_2^- , PO_4^- , SO_4^{2-} ,
- Elektroprovodljivost
- Pb, Cu, Zn, Cr
- Ulja
- NaOH, Na_2CO_3 , NaCl

Parametar	Koncentracioni opseg
HPK	150-30 000
BPK	80-6000
Ukupne suspendovane materije	15-8000
Masti i ulja	5,5-50
Temperatura	21-60
pH	6-10
Sulfati	500-1000



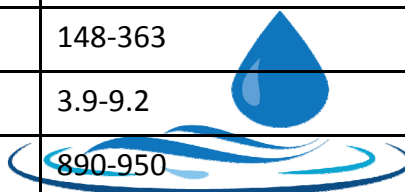
Metod	Poreklo odpadne vode	Efikasnost
Fotokatalitička oksidacija	Sintetički i realni uzorci iz postrojenja <u>tekstilne industrije</u>	Obezbojavanje: 90-100% Mineralizacija: 65-75%
Fenton proces		
Sono-Fenton		
Elektro-Fenton proces		
Katalitička oksidacija vlažnim vazduhom		
Ozonizacija		
Katalitička ozonizacija		
Sono-ozonizacija		
Elektrohemijska oksidacija		
Sono-elektrohemijska oksidacija		
AOPs na bazi sulfatnih radikala		



Karakteristike otpadnih voda farmaceutske industrije

- Organske materije (HPK, BPK)
- Farmaceutska aktivna jedinjenja
- Volatilna organska jedinjenja
-

Parametar	Koncentracioni opseg
HPK	375-32 500
BPK	200-6000
TOC	860-4940
Ukupne suspendovane materije	15-8000
Ukupne rastvorene materije	675-9320
NH ₃ -N	148-363
pH	3.9-9.2
Sulfati	890-950



Proizvodi za ličnu higijenu

- Parfemi
- Sredstva za sunčanje
- Repelenti protiv komaraca i insekata
- Dezinfektanti
- Sapuni i šamponi



Farmaceutici

- Analgetici
- Antibiotici
- Antikolektivna sredstva
- Antidepresivi
- Antiseptici
- Anti-inflamatorni
- Hormoni
- β -blokatori
- Barbiturati
- Regulatori masti u krvi



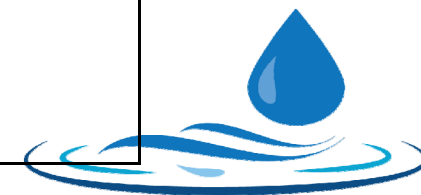
Metod	Poreklo odpadne vode	Efikasnost
Fotokatalitička oksidacija	Sintetički i realni uzorci iz bolnica, veterinarskih ustanova, gradske otpadne vode.	HPK: 60-80% Mineralizacija: 50-80%
Fenton proces		
Elektro-Fenton proces		
Katalitička oksidacija vlažnim vazduhom		
Katalitička ozonizacija		
Nanofiltracija kombinovana sa UV/O ₃		
Foto-elektrohemijska oksidacija		
Sono-elektrohemijska oksidacija		
AOPs na bazi sulfatnih radikala		



Karakteristike ocednih voda sa deponija

- Organske materije (HPK, BPK)
- NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}
- Cr, Pb, Cu
-

Starost (god.)	0-5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
HPK	> 10 000	5 000-10 000	< 5 000
BPK ₅ /HPK	0,5-1	0,1-0,5	>0,1
NH ₃ -N	< 400	-	> 400
volatilne masne kis./huminske i fulvinske kis.	volatilne masne kis. (80%)	volatilne masne kis. (5-30%)+huminske i fulvinske kis.	huminske i fulvinske kis. (80%)



Metod	Poreklo odpadne vode	Efikasnost
Fotokatalitička oksidacija	Deponije različite starosti	HPK: 60-92% TOC: 53-72% Obezbojavanje: 83-97%
Fenton proces, neutralizacija, ultrafiltracija		
Elektro-Fenton proces		
Katalitička oksidacija vlažnim vazduhom		
Ozonizacija		
Katalitička ozonizacija		
Elektro-katalitička oksidacija		
Elektrohemijska oksidacija		
AOPs na bazi sulfatnih radikala		



Prednosti i nedostaci AOPs

Osnovna prednost: visok stepen mineralizacije zagađujućih materija

Osnovni nedostaci: određeni uslovi reakcije i troškovi tretmana



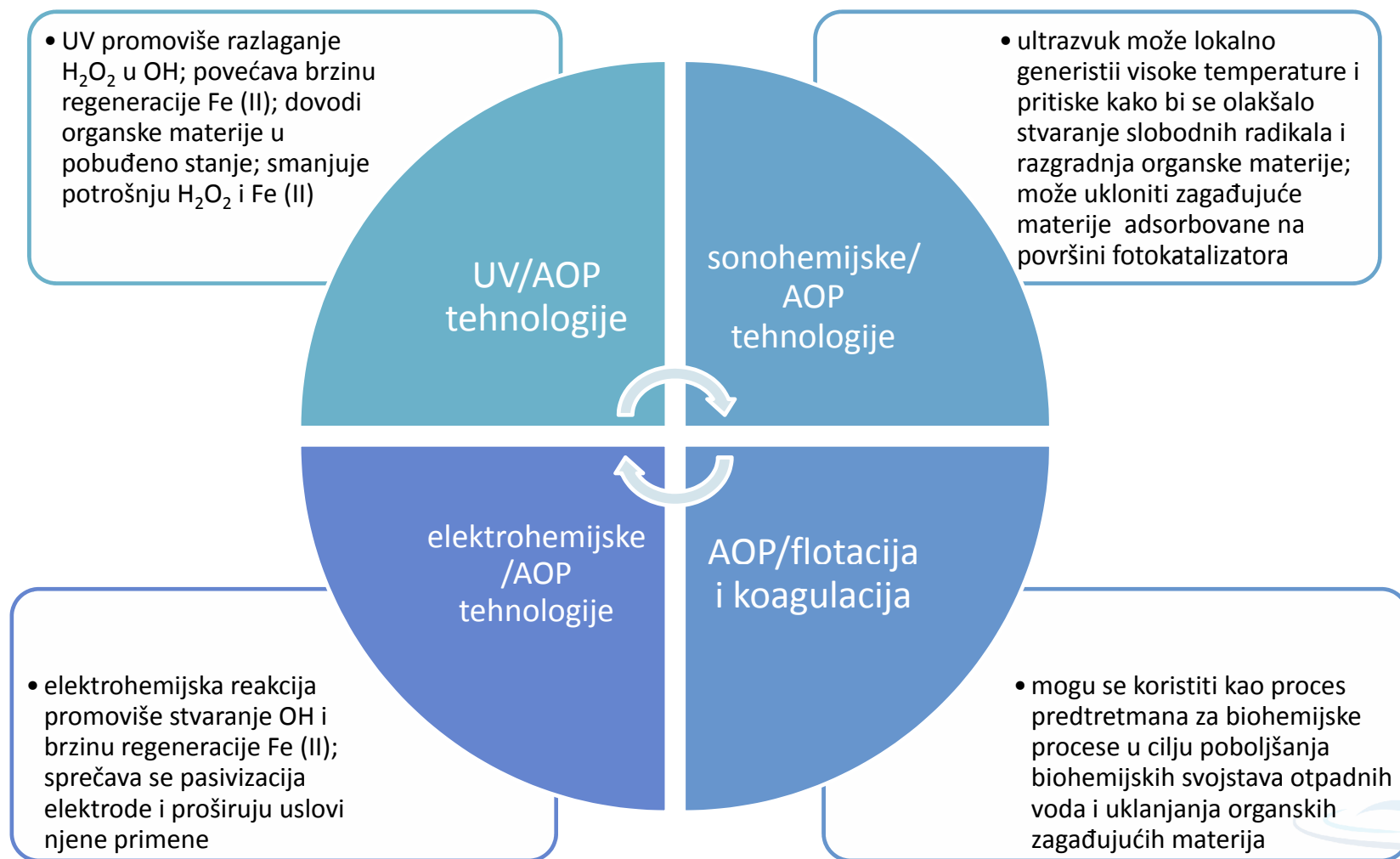
Nedostaci/izazovi za dalje istraživanje



- niska pH vrednost pri kojoj se odvijaju reakcije oksidacije
- neefikasno recikliranje čestica katalizatora i nedovoljno podataka ponovne upotreba katalizatora
- izluživanje metala koji su korišćeni za aktivaciju
- potrošnja energije i duže vreme potrebno za zagrevanje
- nemogućnost postizanja potpune mineralizacije organskih materija
- formiranje toksičnih intermedijera reakcije oksidacije
- radna temperatura i pritisak

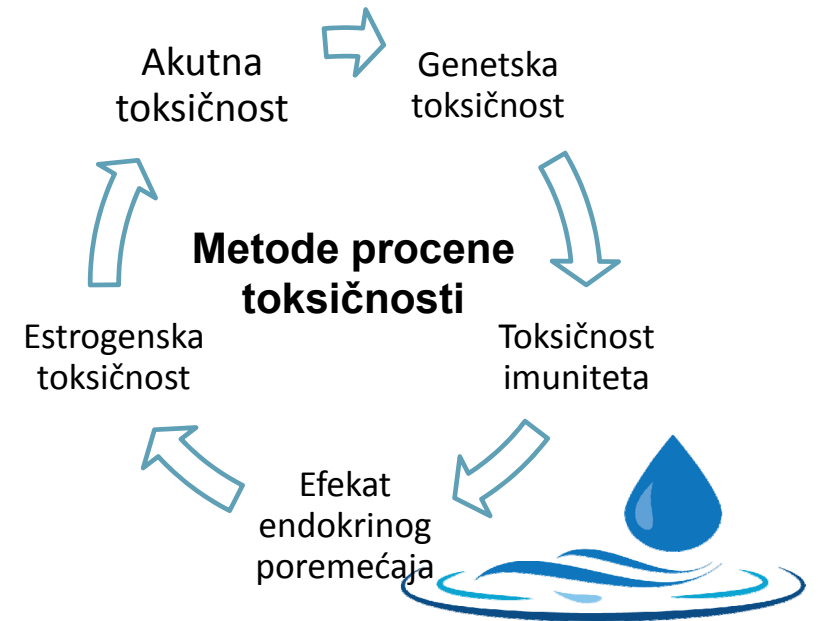


Prednosti hibridnih tehnika sa AOPs



Prednosti hibridnih tehnika sa AOPs u smanjenju toksičnosti otpadne vode

- Toksičnost otpadne vode se u većini slučajeva smanjuje nakon tretmana AOPs
- U slučaju nastajanja toksičnih intermedijera:
 - membranska tehnologija
 - adsorpciona jedinica, filter sa aktivnim ugljem



Razvoj novih materijala



Metalno-organski materijali

Proizvode se koordinacionim reakcijama između metalnih jona/klastera (npr. prelazni metali i lantanidi) i organski ligandi, sa velikom površinom i kristalnom strukturom
Trenutno, više od 20.000 ovakvih, različitih materijala je sintetizovano

Metalni silikati

imaju veliku specifičnu površinu i posebnu fizičko-hemijska svojstva, koja se mogu koristiti za katalitičke reakcije. Ovde spadaju: mezoporozni silicijum, kvarc, zeolit, saponit i drugi silikatni materijali kao nosioci gvožđa i oksida gvožđa

Katalizatori na bazi gvožđa pomešani sa drugim metalima ili poluprovodničkim materijalima

Jezgro/ljuska ili šuplja struktura u katalizatoru na bazi gvožđa može se koristiti kako bi se povećala upotreba svetlosne energije. Na primer: mezokristalne Z3-dopirane Fe_3O_4 šuplje podmikrosfere; $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetne dvostruke šuplje sfere sa mezoporožnom ljuskom

Ugljenične nanocevi (CNT)

Ugljenične nanocevi sa gvožđem za uklanjanje organskih zagađujućih materija pri fotoaktivaciji





Hvala na pažnji

