

MILAN I. ČEKEREVAC
LJILJANA N.
NIKOLIĆ-BUJANOVIĆ
MARKO B. MIRKOVIĆ
NEGICA H. POPOVIĆ

IHIS Techno-experts, Beograd

NAUČNI RAD

UDK 661.872'022:543.55:62835

DOI: 10.2298/HEMIND100325047C

PRIMENA FERATA(VI) SINTETIZOVANOG ELEKTROHEMIJSKIM POSTUPKOM U PROCESIMA PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Ispitana je efikasnost primene rastvora Na_2FeO_4 dobijenog elektrohemijskim postupkom kao oksidacionog, koagulacionog i dezinfekcionog sredstva za prečišćavanje vode iz procesa separacije uglja, koja je zagađena organskim i neorganskim materijama i patogenim bakterijama. Efikasnost dekontaminacije određena je upoređivanjem sadržaja štetnih sastojaka u otpadnoj vodi pre i posle tretmana $0,45 \text{ dm}^3$ otpadne vode sa ukupno 100 mg, odnosno 222 mg dm^{-3} Na_2FeO_4 . Rezultati su pokazali visoku efikasnost dekontaminacije natrijum-feratom(VI), tako da je posle tretmana permanganatni indeks smanjen za oko tri puta, hemijska potrošnja kiseonika (HPK) 13,4 puta, petodnevna biohemijska potrošnja kiseonika (BPK₅) 7,1 puta, sadržaj gvožđa i mangana manji je za oko 3 puta, mutnoća je smanjena za više od 5,77 puta, koncentracija As^{3+} je smanjena za 1,45 puta, a amonijaka čak 7,35 puta. Ferat(VI) pokazao je i izuzetno snažno dezinfekciono dejstvo, jer su posle njegove primene uklonjene sve aerobne i koliformne bakterije. Standardnom mikrobiološkom metodom (SRPS EN ISO 9308-1 otkriveno je prisustvo velike količine aerobnih i koliformnih bakterija u meri da određivanje njihovog tačnog broja prema ovom standardu nije bilo moguće. Posle tretmana navedene bakterije nisu detektovane. Procenjeno je da bi voda iz postrojenja za separaciju uglja posle tretiranja primenjenim postupkom mogla da se ispušta u vodotokove bezbedno po okolinu, uz prethodno podešavanje pH vrednosti, uklanjanje arsena, taloženje sulfata dodavanjem kalcijum hidroksida, kao i denitrifikaciju.

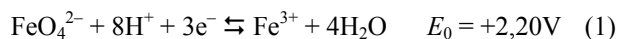
Potreba da se pronađe ekološki pogodna zamena za primenu hlora i hipohlorita kao oksidacionih i dezinfekcionih materija u procesima prečišćavanja voda uslovlila je razvoj niza alternativnih postupaka čijom se primenom izbegava nastajanje rezidualnih hlornih jedinjenja i hloriganih organskih jedinjenja, koja su se pokazala veoma opasnim i štetnim po okolinu. Ferat(VI), zbog pogodnih fizičko-hemijskih osobina, kao što su visok oksidacioni potencijal samih ferata(VI) i kiseonika koji nastaje oksidacijom vode, i velike moći koagulacije gvožđe(III)-hidroksida, produkta redukcije ferata(VI), pokazao se kao vrlo efikasno i ekološki prihvatljivo oksidaciono, dezinfekciono i koagulaciono sredstvo u veoma različitim oblastima primene [1–15]. Na primer, efikasno se može primeniti u postupcima hemijskih sinteza kao vrlo snažan oksidans, kao jako dezinfekciono sredstvo za uništavanje patogenih organizama, kao sredstvo za koagulaciju, flokulaciju i razgradnju otrova hemijskog i biološkog porekla, za uklanjanje teških metala iz voda i otpadnih voda, za uklanjanje radioaktivnih elemenata iz radioaktivnih otpadnih voda i slično tome [1–3].

Ferat(VI) jeste, pored toga, prepoznat kao jedno od malobrojnih sredstava koje istovremeno vrši dezinfekciju, razgradnju i oksidaciju neorganskih i organskih zagađivača, kao i uklanjanje koloidnog i suspendovanog materijala i teških metala pri tretmanu voda, pa zato i nalazi sve širu primenu u ekološki prihvatljivim proce-

sima tretmana voda i kao alternativni reagens za dezinfekciju vode koji se može koristiti umesto hlornih jedinjenja [1,2,4–6]. Ferat(VI), za razliku od hlora ili kiseoničkih jedinjenja hlora (koji se u prečišćavanju vode za piće primenjuju u više od 90% slučajeva), ne gradi u procesima tretmana voda štetna jedinjenja po ljude i biosferu, kao što su izuzetno štetna hloriganska (na primer, trihlormetan), ili sa jonima broma, kancerogena bromna jedinjenja, bromate. Pokazano je da primenom uobičajenih dezinfekcionih sredstava za tretman voda, tj. hlornih jedinjenja i ozona, može nastati i do 500 produkata štetnih po ljudsko zdravlje [7].

Efikasnost postupka prerade voda primenom ferata(VI) objašnjava se visokim oksido-redukcionim potencijalom u kiseljoj i neutralnoj sredini, jednačina (1), nastajanjem gvožđe(III)-hidroksida, proizvoda redukcije ferata(VI), izuzetno dobrog koagulacionog i flokulacionog sredstva, i kiseonika, koji nastaje oksidacijom vode feratom(VI).

Reakcije redukcije ferata(VI) u kiseljoj sredini prikazana je jednačinom (1):



Oksido-redukcionni potencijal ferata(VI) u kiseljoj sredini je viši i od oksido-redukcionog potencijala ozona, koji iznosi 2,076 V. Efikasnost u uklanjanju i do 99,9% koliformnih i anaerobnih bakterija (iz roda *Pseudomonas* i *Escherichia coli*), kao i virusa (virus f2 Coliphage) objašnjena je upravo visokim oksido-redukcionim potencijalom ferata(VI) [8]. Takođe, pokazano je da je za uništavanje *E. coli* potrebna mnogo manja količina ferata (svega 5×10^{-5} M), kao i dosta kra-

Autor za prepisku: S M. Čekerevac, IHIS Techno-experts, Batajnički put 23, Beograd.

E-pošta: ihis@eunet.rs

Rad primljen: 25. mart 2010.

Rad prihvaćen: 20. jul 2010.

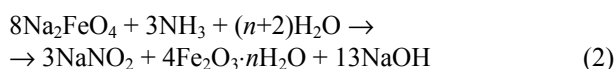
će vreme, nego što je to slučaj sa dezinfekcijom hipohloritom [8,9].

Poređenja su pokazala veću efikasnost ferata(VI) primenjenog za prečišćavanje vode od aluminijum-sulfata i gvožđe-sulfata, i to za 50% kod smanjenja zamućenja, 30% kod smanjenja ukupne hemijske potrošnje kiseonika, uz 10% veću efikasnost uništavanja bakterija. Za razliku od ferata(VI), koagulanti na osnovu aluminijum-sulfata ili polialuminijum-hlorida značajno gube moć koagulacije u vodama bogatim organskim materijalom, što ih čini manje efikasnim, a posebno na temperaturama prerade voda nižim od 15 °C [10].

Pored toga, pokazalo se da veoma često primenjena sredstva za koagulaciju i flokulaciju u postupku dobijanja pitke vode na bazi jedinjenja aluminijuma (aluminijum-sulfat i aluminijum-hlorid), zbog prisustva rezidualnog aluminijuma u vodi posle tretmana, veoma štetno utiču na nervni sistem čoveka, uzrokujući nervna oboljenja kao što je Alchajmerov sindrom.

Ferati(VI) pokazali su se i kao moćna oksidaciona jedinjenja u procesima oksidacije i razgradnje neorganskih zagađivača, kao što su amonijak, cijanidi, sulfidi i drugi [6].

Oksidacija amonijaka feratom (VI) prikazana je reakcijom (2):



Tako, dejstvo ferata(VI) u koncentraciji od 7×10^{-4} mol dm^{-3} dovodi do potpune oksidacije 10^{-3} mol dm^{-3} NH_3 do elementarnog azota, u rasponu temperatura od 10 do 40 °C i pH od 10,5 do 11 [6].

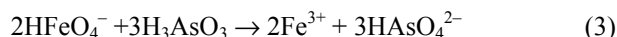
Vodonik-sulfid se oksidacijom feratom(VI) pri pH rastvora 9–11,5 i odnosu koncentracija $[\text{Fe(VI)}]:[\text{H}_2\text{S}] = 1:10$ prevodi u $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^- ili SO_4^{2-} [6].

Pokazano je [9–11] da ferati(VI) mogu efikasno ukloniti cijanide iz vode, više od 99% za vreme od nekoliko sekundi, pri odnosu koncentracija $[\text{Fe(VI)}]:[\text{CN}] = 1:1,1$.

Teški metali su često prisutni u otpadnim vodama i po uobičajenim procedurama uklanjaju se flokulacijom i koagulacijom pomoću soli Fe(II), Fe(III) i Al(III) koje u vodi hidrolizuju i grade hidrokside. Međutim, ovaj proces koagulacije i flokulacije teških metala navedenim hidroksidima vrlo često otežava nastajanje koloidnih kompleksa ovih metala sa organskim jedinjenjima, uvek prisutnim u otpadnim vodama, koji teško mogu koagulisati bez prethodne oksidacije organskih jedinjenja u koloidnom kompleksu. Ferat(VI) primenjen kao koagulaciono sredstvo ima prednost u odnosu na soli Fe(II), Fe(III) i Al(III) zbog kombinacije njegovog koagulacionog i snažnog oksidacionog dejstva, pri čemu se razgrađuju organska jedinjenja koja sprečavaju efikasnu koagulaciju. Tako se primenom ferata(VI) može efikasno smanjiti koncentracija prisutnih teških metala,

Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} i Hg^{2+} , u zagađenim vodama i svesti na niske vrednosti, u granicama od 10 do 100 mg dm^{-3} , zavisno od tretiranog metala [12].

Isto tako, feratom(VI) se može veoma uspešno smanjiti koncentracija arsena u vodi oksidacijom pokretljivijih jedinjenja arsena(III) u manje pokretna jedinjenja arsena(V) u stehiometričkom odnosu prema jednačini (3), što je pokazano na primeru prečišćavanja rečne vode. Tretiranjem rečne vode bogate arsenom sa 2 mg dm^{-3} ferata(VI), koncentracija arsena je smanjena sa početnih 517 $\mu\text{g dm}^{-3}$ na dozvoljenih 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$ [13]:



Fenoli, česti i veliki zagađivači otpadnih i rečnih voda, mogu se tretmanom vode hlorom, hipohloritom ili ozonom samo delimično ukloniti, dok se tretmanom feratom(VI) koncentracije 0,1–2,0 mg dm^{-3} tokom 30 min, pri pH > 8 i na temperaturi 25 °C, mogu razložiti i do 100% [14].

Pokazano je da [15], u poređenju sa drugim koagulansima koji se najčešće primenjuju u tretmanu voda, aluminijum(III)-sulfatom i gvožđe(II)-sulfatom, pri srazmernoj količini primenjenog koagulansa ferat(VI), postiže veću efikasnost u otklanjanju ili smanjenju koncentracije aromatičnih organskih jedinjenja koje daju obojenje, smanjenju ukupne količine utrošenog kiseonika i ukupnog broja bakterija u tretiranim vodama. Primena ferata(VI) olakšava i tretiranje nastalog organskog mulja u daljem procesu prečišćavanja, jer kao bolje koagulaciono sredstvo utiče na veće smanjenje zapremine mulja u odnosu na pomenute koagulanse.

Cilj ovog rada je ispitivanje efikasnosti primene ferata(VI) dobijenog elektrohemijским postupkom [16,17] kao oksidacionog, koagulacionog i dezinfekcionog sredstva za tretman uzorka teško zagađene otpadne vode iz separacije uglja, u laboratorijskim uslovima.

EKSPERIMENTALNI RAD

Uzorak otpadne vode iz pogona za separaciju uglja prečišćavan je bez prethodnog taloženja i filtriranja suspendovanog materijala u laboratorijskim uslovima, tretmanom sveže napravljenim rastvorom Na_2FeO_4 koncentracije 1 g dm^{-3} . Rastvor je dobijen elektrohemijским postupkom [17] anodnim rastvaranjem elektro-čelika M120 u 10 M NaOH pri konstantnoj gustini struje od 0,046 A cm^{-2} u vremenu od 3 h.

Uzorak otpadne vode zapremine 450 ml tretiran je na temperaturi 18–20 °C sa ukupno 100 ml rastvora koncentracije 1 g dm^{-3} Na_2FeO_4 u 10 M NaOH u staklenom peharu uz mešanje magnetnom mešalicom.

Postupak je izveden u tri uzastopne faze prečišćavanja, zbog velikog sadržaja organskog materijala i koloidne i suspendovane materije u kontaminiranoj vodi.

I Faza. Dodavanje 40 ml rastvora ferata(VI) u otpadnu vodu uz intenzivno mešanje do nestanka karak-

teristične boje ferata(VI), zatim je uz blago mešanje izvedena koagulacija i flokulacija nastalog gvožđe(III)-hidroksida u trajanju od 10 min. Filtriranje je izvedeno na Bihnerovom levku pod sniženim pritiskom kroz kvantitativni filter papir kvaliteta crne trake. Zbog povećanja pH vrednosti tretiranog rastvora posle dodavanja rastvora ferata(VI) sa 7,7 na 13–14 izvršeno je podešavanje kiselosti filtrata na pH 2 dodavanjem rastvora H_2SO_4 .

II Faza. Dodavanje narednih 40 ml rastvora ferata(VI) u filtrat iz I faze uz intenzivno mešanje do nestanka karakteristične boje ferata(VI), a zatim je uz blago mešanje izvedena koagulacija i flokulacija u trajanju od 20 min. Filtriranje i podešavanje pH je izvedeno na isti način kao u I fazi.

III Faza. Dodato je još 20 ml rastvora ferata(VI) u filtrat iz II faze uz intenzivno mešanje do nestanka karakteristične boje ferata(VI) posle čega je vrednost pH porasla na 10. Rastvor je ostavljen da miruje 16 sati da se završe hemijski procesi, koagulacija i taloženje suspendovane materije, a zatim je filtriran na isti način kao u prethodnim fazama.

Hemijska i mikrobiološka analiza sadržaja otpadne vode i prečišćene vode izvršena je prema propisanim standardizovanim procedurama navedenim u tabeli 1 u akreditovanim laboratorijama. Hemijski sastav i fizičke karakteristike otpadne vode ispitivani su standardnim metodama, pre i posle prečišćavanja, u laboratoriji MOL a.d., Beograd.

Mikrobiološka analiza rađena je na ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija, ukupne koliformne bakterije i koliformne bakterije fekalnog porekla u uzorku, pre i posle tretmana, u laboratoriji Gradskog zavoda za javno zdravlje u Beogradu.

Koncentracije anjona (nitriti, nitrati, sulfati i fosfati) određivane su na jonskom hromatografu Dionex QIC, a sadržaj katjona (gvožđe, mangan i arsen) određivan je pomoću atomskog apsorpcionog spektrofotometra Varian AA-1275. Koncentracija amonijum jona određivana na spektrofotometru Shimadzu UV-120-02.

Ispitivanja sadržaja patogenih bakterija vršena su standardizovanom metodom zasejavanja uzorka 1 cm^3 vode na odgovarajućoj podlozi u petrijevoj šolji. Podloge su bile hranljivi agar za aerobne bakterije i endo agar za koliformne bakterije i koliformne bakterije fekalnog porekla. Laboratorijski materijal i oprema su prethodno sterilisani, a postupak uzimanja i zasejavanja uzoraka je rađen u strogo sterilnim uslovima.

Uzorak aerobnih bakterija je temperiran na $37\text{ }^\circ\text{C}$, a broj kolonija bakterija se očitavao nakon 24 i 48 sati. Brojane su sve kolonije izrasle na podlozi, a rezultati su izraženi brojem izraslih kolonija po 1 cm^3 uzorka. Zasejani uzorak sa koliformnim bakterijama je temperiran na $37\text{ }^\circ\text{C}$, a sa koliformnim bakterijama fekalnog porekla na $44\text{ }^\circ\text{C}$, i broj kolonija je očitavan 48 sati nakon za-

sejavanja. U obzir je uziman broj svih kolonija izraslih na podlozi, a rezultati su izraženi brojem izraslih kolonija po 1 dm^3 uzorka vode.

REZULTATI I DISKUSIJA

Uzorak otpadne vode iz pogona za preradu – separaciju – uglja, tabela 1, odlikuje se velikom mutnoćom, prisustvom vidljivih otpadnih materija, izrazito crnom bojom, velikim suvim ostatkom isparenja, velikom količinom suspendovane materije, malim sadržajem rastvorenog kiseonika, visokim vrednostima hemijske potrošnje kiseonika (HPK) i petodnevnne biohemijske potrošnje kiseonika (BPK_5) i visokim utroškom permanganata. Izrazito visoka vrednost HPK, koja za 65 puta prevazilazi dozvoljenu vrednost ($45\text{ mg O}_2\text{ dm}^{-3}$) za kvalitet otpadnih voda koje se ispuštaju u prirodni recipijent [18] i visok permanganatni indeks ukazuju na veliku koncentraciju materije organskog porekla, dok jako veliki odnos HPK/ $BPK_5 = 34,3$ pokazuje da je znatno veće prisustvo organske materije (kao što su ugljena prašina, lignin i celuloza) koja se ne može biološkim putem razložiti. Sadržaj amonijaka takođe je veoma visok, tj. 20,5 puta veći od dozvoljenih $0,5\text{ mg dm}^{-3}$. Sadržaj arsena je veći 13 puta od dozvoljenih $0,05\text{ mg dm}^{-3}$.

Sadržaj fenola u vodi je 256 puta veći od dozvoljenih $0,01\text{ mg dm}^{-3}$. Pored toga, karakteristični su i povećan sadržaj katjona gvožđa u odnosu na dozvoljene vrednosti [18] i velika bakteriološka zagađenost.

Hemijska analiza prečišćenog uzorka otpadne vode urađena je samo za određen broj karakterističnih parametara zagađenosti otpadne vode. Uporedni rezultati hemijske i biohemijske analize uzorka pre i posle tretiranja sa rastvorom Na_2FeO_4 prikazani su histogramima na slici 1.

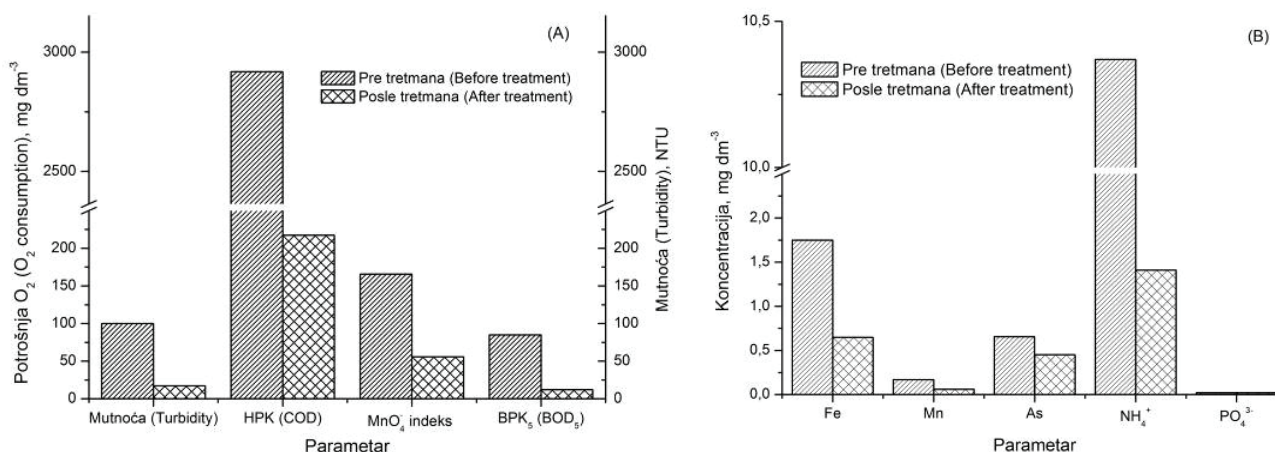
Na slikama 2–4 prikazana je promena izgleda tretiranog uzorka kontaminirane vode sastava prikazanog u tabeli 1 u pojedinim fazama prečišćavanja primenom rastvora ferata(VI).

Najočiglednija promena koja je posledica delovanja ferata(VI) na uzorak otpadne vode je veliko smanjenje mutnoće i obojenja rastvora.

Početak procesa koagulacije i flokulacije vidljiv je neposredno po dodavanju rastvora ferata(VI) i već posle jednog minuta uočava se da je ferat(VI) oksidisao velike količine organskih materija koje daju obojenje i oslobađanje nascentnog kiseonika nastalog oksidacijom vode feratom(VI), a koji dodatno povećava efikasnost oksidacionog dejstva primenjenog postupka. Smanjenje zamućenosti uzorka otpadne vode i početak taloženja suspendovanih čestica i koloida je posledica formiranja gvožđe(III)-hidroksida snažnog koagulacionog sredstva proizvoda redukcije ferata(VI) do Fe(III). Pored toga, po dodavanju ferata(VI) nestaje neprijatan miris otpadne vode usled oksidacije izvora mirisa, kao što su sulfidi, merkaptani i amini. Na slici 3 prikazan je izgled uzorka

Tabela 1. Fizičko hemijske karakteristike otpadne vode iz postrojenja za preradu uglja pre prerade
Table 1. Physical and chemicals characteristics of effluent water from the coal separation plant

Parametar	Metoda	Merna jedinica	Sadržaj
Vidljive otpadne materije	–	–	da
Mutnoća	Stand.Met. 2130 B	NTU	>100,00
Boja (opisno)	–	–	crna
Specifična provodljivost	ASTM D 1125	mS/cm	654,00
Rasvoreni kiseonik	ASTM D 888 B	mg dm ⁻³	3,20
pH vrednost	SRPS H.Z1.111	–	7,21
Ostatak isparenja-nefiltriran	Stand.Met. 2540 B	mg dm ⁻³	2762,00
Ostatak isparenja-filtriran	Stand.Met. 2540 C	mg dm ⁻³	736
Suspendovane materije	Stand.Met. 2540 D	mg dm ⁻³	2088
Sedimentne materije	P-IV-8	ml dm ⁻³	5
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	EPA M 410.2	mg O ₂ dm ⁻³	2918,29
Permanganatni indeks	SRPS ISO 8467	mg O ₂ dm ⁻³	165,57
Petodnevnna biohemijska potrošnja kiseonika (BPK ₅)	SRPS ISO 5815	mg O ₂ dm ⁻³	85
Amonijum-jon	SRPS H.Z1.184	mg NH ₄ ⁺ dm ⁻³	10,37
Nitrati	Stand.Met. 2540 B	mg N dm ⁻³	0,005
Nitriti	Stand.Met. 2540 B	mg N dm ⁻³	0,005
Hloridi	Stand.Met. 2540 B	mg dm ⁻³	137,05
p-alkalitet (karbonati, hidroksidi)	SRPS H.Z1.124	ml 0.1M HCl dm ⁻³	0,00
m-alkalitet(karbonati, bikarbonati, hidroksidi)	SRPS H.Z1.124	ml 0.1M HCl dm ⁻³	46,18
Sulfati	Stand.Met. 2540 B	mg dm ⁻³	56,27
Fosfati	Stand.Met. 2540 B	mg dm ⁻³	0,020
Gvožđe	EPA M 236.1	mg dm ⁻³	1,75
Mangan	EPA M 243.1	mg dm ⁻³	0,17
Fenoli	SRPS ISO 6439 B	mg dm ⁻³	2,567
Arsen	EPA M 206.2	mg dm ⁻³	0,657



Slika 1. Uporedni rezultati hemijske analize odabranih parametara uzorka otpadne vode pre i posle tretmana 450 ml otpadne vode sa 100 ml rastvora 1 g dm⁻³ Na₂FeO₄ u 10 M NaOH. A) Potrošnja kiseonika i mutnoća. B) Katjoni i fosfat.

Figure 1. Comparative results of chemical analysis of selected parameters of wastewater sample before and after treatment of 450 ml of sample water with 100 ml 1 g dm⁻³ solution of Na₂FeO₄ in 10 M NaOH. A) Oxygen consumption and turbidity. B) Cations and phosphate.

posle dodavanja ukupno 80 mg Na₂FeO₄. Vidi se izražen efekat oksidacionog, koagulacionog i flokulacionog dejstva ferata(VI), uzorak tečnosti je kristalno providan bez vidljivih suspendovanih materija što jasno pokazuje veliku sorpcionu i flokulacionu moć sveže nastalog

gvožđe(III)-hidroksida. Ipak, po intenzivnoj boji rastvora jasno je da količina od 80 mg Na₂FeO₄ ferata(VI) nije dovoljna za uklanjanje svih prisutnih organskih i neorganskih materija, pa je uzorak dodatno tretiran sa 20 mg

Na_2FeO_4 i ostavljen 18 sati da se završi proces koagulacije i oksidacije.

Na slici 4 prikazan je izgled uzorka posle tretmana sa ukupno 100 mg natrijum-ferata(VI), mirovanja i filtriranja, gde se uočava da je došlo do dalje razgradnje obojenih materija. Posle filtriranja uzorak sa slike 4 podvrgnut je biohemijskoj i hemijskoj analizi.



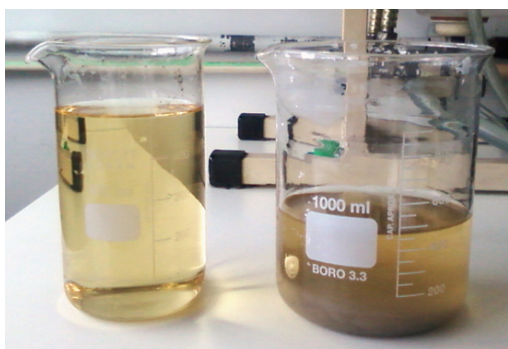
Slika 2. Izgled uzorka otpadne vode iz postrojenja za preradu uglja pre tretmana feratom(VI).

Figure 2. The look of sample of effluent water from coal separation plant before treatment with ferrate(VI).



Slika 3. Izgled uzorka otpadne vode sa slike 2 posle 30 min od dodavanja ukupno 80 mg Na_2FeO_4 .

Figure 3. The appearance of wastewater sample from Fig. 2 30 min after treatment with 80 mg of Na_2FeO_4 .



Slika 4. Izgled uzorka sa slike 3 posle tretiranja sa dodatnih 20 mg Na_2FeO_4 , 18 sati mirovanja i posle filtriranja.

Figure 4. The appearance of sample from Fig. 3 after treatment with additional 20 mg of Na_2FeO_4 , 18 hours of standstill, and after filtration.

Poređenjem rezultata prikazanih u tabelama 1 i 2 i histogramima na slici 1 očigledan je izuzetno snažan efekat prečišćavanja teško zagađene otpadne vode iz separacije uglja tretmanom isključivo rastvorom natrijum-ferata(VI). Posle tretmana sa ukupno 100 mg natrijum-ferata(VI) praktično su u potpunosti uklonjene sve suspendovane i koloidne čestice, dok je rastvor kristalno bistar i blago obojen. U poređnom analizom, tabela 2, pokazano je da je uklonjeno 2762 mg čvrste materije odnosno 2088 mg suspendovane materije. Koncentracija štetnih materija kao što je prikazano histogramom, slika 1, značajno je smanjena posle tretmana rastvorom ferata(VI), skoro za tri puta je smanjen permanganatni indeks, HPK smanjen za 13,4 puta, a BPK_5 smanjen za 7,1 puta.

Tabela 2. Rezultati mikrobiološke analize uzorka otpadne vode pre i posle tretmana 80 cm^3 rastvora 1 g dm^{-3} Na_2FeO_4 u 10 M NaOH

Table 2. Results of microbial analysis of wastewater before and after treatment with 80 cm^3 of solution of 1 g dm^{-3} Na_2FeO_4 in 10 M NaOH

Bakterije	Merna jedinica	Uzorak otpadne vode	Uzorak posle prečišćavanja Na_2FeO_4
Aerobne mezofilne bakterije	br/ cm^3	Bezbroj	Nema
Koliformne bakterije	br/ cm^3	Bezbroj	Nema
Koliformne bakterije fekalnog porekla	br/ cm^3	Bezbroj	Nema

Razlika u potrošnji kiseonika EPA metodom preko HPK (bihromatni postupak) i permanganatnim indeksom potiče od toga što kod veoma zagađenih otpadnih voda [19] u nekim slučajevima oko 30% organske materije ne može oksidisati permanganatom i ovaj indeks se u ovom slučaju koristi samo kao relativna metoda. Vrlo visok utrošak kiseonika, prema oba parametra, ukazuje na prisustvo velike količine organske materije i živih organizama.

Razlika u HPK pre i posle tretmana feratom(VI) od oko 2,7 $\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$ ili 0,084 $\text{mol O}_2 \text{ dm}^{-3}$, odnosno 0,04 mol O_2 potrošenih po uzorku stehiometrijski odgovara 0,05 $\text{mol Na}_2\text{FeO}_4$ ili 8,3 $\text{g Na}_2\text{FeO}_4$. Kako je pri tretmanu u uzorak dodato ukupno 100 mg Na_2FeO_4 jasno je da je efikasnost uklanjanja organskog materijala iz otpadnih voda rezultat destabilizacije koloida feratom(VI) i velike adsorpcione moći gvožđe(III)-hidroksida nastalog njegovom redukcijom.

Sadržaj gvožđa i mangana smanjen je 2,68 odnosno 2,83 puta, As^{3+} 1,45 puta, a amonijaka čak 7,35 puta.

Jedinjenja As(V) zbog znatno manje pokretljivosti u odnosu na jedinjenja As(III) efikasno se uklanjaju

sorpcijom na veoma razvijenoj površini gvožđe(III)-hidroksida. Prema jednačini (3), za oksidaciju 3 mola (368,75 g) AsO_3^{3-} u AsO_4^{3-} teorijski je potrebno 2 mola FeO_4^{2-} (239,69 g), odnosno 0,65 g FeO_4^{2-} po 1 g AsO_3^{3-} ili za početnih 0,657 mg AsO_3^{3-} u otpadnoj vodi stehiometrijski je potrebno 0,43 mg FeO_4^{2-} . Očigledno je da smanjenje koncentracije AsO_3^{3-} , zbog njegove nepotpune oksidacije u AsO_4^{3-} , nije dovoljno za bezbedno ispuštanje u kanalizaciju (granica je $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$) i u ovom slučaju potrebno je vršiti dodatno uklanjanje arsena. Ovde treba ukazati na činjenicu da je ferat(VI) neselektivno oksidaciono sredstvo i da se zbog jako pozitivnog oksido-redukcionog potencijala dobar deo ferata(VI) utroši na oksidaciju vode.

Rezultati mikrobiološke analize su prikazani u tabeli 2.

Na preparatu hranljive podloge zasejane uzorcima otpadne vode pre tretmana Na_2FeO_4 , uočene su brojne kolonije aerobnih i koliformnih bakterija ($\gg 200$) koje se standardnom metodom očitavanja, zbog preklapanja nisu mogle prebrojati. Na preparatu hranljive podloge zasejanih uzorcima prečišćenom otpadnom vodom posle tretmana sa ukupno 100 mg Na_2FeO_4 , na površini hranljive podloge nisu uočen kolonije bakterija.

Rezultati bakterioloških ispitivanja pokazali su da se tretmanom rastvorom ferata(VI), bakteriološki i hemijski veoma zagađenih otpadnih voda, može izvršiti njihova potpuna dezinfekcija primenom relativno veoma malih količina ferata(VI), kako je već pokazano u radovima [2,8]. Ovakva efikasnost u uklanjanju patogenih mikroorganizama može se objasniti visokim oksidacionim potencijalom ferata(VI) i kiseonika, koji ih oksidišu, i njihovom velikom apsorpcijom u gvožđe(III)-hidroksidu.

Na osnovu iznetih rezultata primene rastvora ferata(VI) dobijenog elektrohemijom putem u laboratorijskom postupku tretmana otpadne vode iz separacije uglja, koji su saglasni sa citiranim primerima iz literature [1–15], jasno je da je efekat prečišćavanja vrlo visok i da se prečišćena voda po najvećem broju parametara (HPK, BPK, mutnoća, suspendovane materije, gvožđe, sadržaj koliformnih i fekalnih bakterija) može ispuštati u prirodne recipijente po okončanom tretmanu uklanjanja sulfata i nitrata. Praktično jedini izuzetak je sadržaj arsena koji je i dalje iznad granične vrednosti, iako je značajno smanjen, a za čiju eliminaciju je potreban dodatni naknadni tretman rastvorom ferata(VI).

Veliko povećanje koncentracije nitrata objašnjava se nastankom nitrata pri oksidaciji velike količine organskog i biološkog materijala, koji sadrže azotna jedinjenja, u otpadnoj vodi. Nitrati se uspešno mogu ukloniti biohemijom postupkom denitrifikacije u anoksičnim uslovima kada bakterije uzimaju kiseonik, potreban za oksidaciju ugljovodonika, iz nitrata i prevode ga u azot

ili elektrohemijom redukcijom nitratnog i nitritnog anjona primenom inertnih elektroda.

Veliki porast koncentracije sulfata je posledica davanja sumporne kiseline rastvoru, zbog podešavanja pH vrednosti za optimalno delovanje ferata(VI). Sulfate je moguće lako neutralizovati sa rastvorom Ca(OH)_2 i ukloniti ih iz rastvora kao talog CaSO_4 , gips, koji se može valorizovati u industriji građevinskog materijala. Ipak, kada bi se u realnom postupku primenio znatno koncentrovaniji rastvor ferata(VI), realno moguće koncentracije 15 g dm^{-3} natrijum-ferata(VI), i srazmerno tome dodala manja količina natrijum hidroksida, količina sulfata nastalih kao posledica podešavanja pH tretirane otpadne vode bila bi za više od reda veličine manja.

Za prečišćavanje otpadne vode sa tako velikim sadržajem primesa, visokim vrednostima HPK i BPK₅ i bakteriološki vrlo zagađene, klasičan pristup tretmanu bio bi relativno složen i samim tim skup, i sastojao bi se iz niza postupaka koji bi obuhvatali prethodno taloženje suspendovanog materijala, zatim oksidaciju snažnim oksidacionim sredstvima kao što su hlor ili hipohlorit (ozonizacija je skup postupak), nakon toga primenu sredstava za koagulaciju i flokulaciju za sorpciju produkata oksidacije i koloida na bazi soli Al(III) i Fe(II, III) ili specijalnih oksida Fe razvijene površine, čija je cena dosta visoka, i konačno taloženje i filtriranje gela aluminijum(III)-hidroksida ili gvožđe(III)-hidroksida. Ovde treba posebno istaći da bi se primenom klasičnog postupka zbog velike količine organske materije, morala primeniti prethodna oksidacija rastvora hlorom ili hipohloritom (ozonizacija ili primena peroksida je skupa) čijim se proizvodima oksidacije dodatno zagađuje okolina, zbog nastajanja izuzetno opasnih po okolinu hlor-organskim jedinjenjima (trihlometan na primer). Feri-hidroksid (ili aluminijum-hidroksid) koriste se u oba slučaja kao aktivne supstance za koagulaciju i flokulaciju, samo što je u slučaju primene ferata(VI) njihova količina znatno manja zbog efikasnije koagulacije.

ZAKLJUČAK

Veoma zagađena otpadna voda iz separacije uglja zapremine $0,45 \text{ dm}^3$, koju karakteriše prisustvo velike količine koloidnih i suspendovanih čestica, velika koncentracija hemijskih jedinjenja organskog i neorganskog porekla, kao i prisustvo brojnih koliformnih i fekalnih bakterija, tretirana je u laboratorijskim uslovima sa 100 ml rastvora natrijum-ferata(VI) u 10 M NaOH koncentracije 1 mg cm^{-3} , bez prethodne pripreme i optimizacije postupka.

Rezultati hemijske i bakteriološke analize vode pre i posle tretmana pokazali su veoma veliku efikasnost ferata(VI) primenjenog kao oksidansa organskih i neorganskih jedinjenja u otpadnoj vodi i veliki potencijal za

njihovo uklanjanje iz kontaminirane vode putem koagulacije i flokulacije.

Takođe je pokazano da ferat(VI) ima izuzetne dezinfekcione sposobnosti, jer eliminiše u potpunosti sve aerobne i koliformne bakterije u sinergiji sa nascentnim kiseonikom nastalim oksidacijom vode feratom(VI).

Dokazano je da postupak elektrohemijaskog dobijanja ferata(VI) [16,19] omogućuje jednostavan i jeftin način dobijanja rastvora ferata(VI) u koncentracijama pogodnim za direktnu primenu u procesima prerade otpadnih voda različitog porekla i kompleksne, hemijske i biološke, zagađenosti.

Zahvalnost

Ovaj rad je urađen u okviru projekta TP 19029 za period 2008/2010. godina Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] V.K. Sharma, F. Kazama, H. Jiangyong, A.K. Ray, Ferrates(iron(VI) and iron(V)) – environmentally-friendly oxidants and disinfectant, *J. Water Health* **3** (2005) 45–58.
- [2] S. Licht, X. Yu, D. Qu, Electrochemical Fe(VI) water purification and remediation, In: *Ferrates, Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment*, Ed. V. K. Sharma, ACS Symposium Series 985, American Chemical Society, Washington, DC, 2008, pp. 268–291.
- [3] J. Q. Jiang, B. Lloyd, Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Water Res.* **36** (2002) 1397–1408.
- [4] F. Kazama, Viral inactivation by potassium ferrate, *Water Sci. Technol.* **31** (1995) 165–168.
- [5] J. Q. Jiang, S. Wang, A. Panagouloupoulos, The exploration of potassium ferrate (VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment, *Chemosphere* **63** (2006) 212–219.
- [6] V.K. Sharma, Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant, *Adv. Environ. Res.* **6** (2002) 143–156.
- [7] V.K. Sharma, Disinfection performance of Fe(VI) in water and wastewater: A review, *Water Sci. Technol.* **55** (2007) 225–232.
- [8] J. Q. Jiang, S. Wang, A. Panagouloupoulos, The role of potassium ferrate (VI) in the inactivation of *Escherichia coli* and in the reduction of COD for water remediation, *Desalination* **210** (2007) 266–273.
- [9] M. Alsheyab, J-Q. Jiang, C. Stanford, On-line production of ferrate with electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review, *J. Environ. Manage.* **90** (2009) 1350–1356.
- [10] J. Q. Jiang, Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 617–623.
- [11] T. Diwakar, K. Hyoung-Uk, C. Bong-Jong, L. Seung-Mok, K. Oh-Heung, C. Kyu-Man, Y. Jae- Kyu, Ferrate(VI): A green chemical for the oxidation of cyanide in aqueous/waste solutions, *J. Environ. Sci. Health, Part A* **42** (2007) 803–810.
- [12] V.K. Sharma, Destruction of cyanide and thiocyanate by ferrate [iron (VI)], *EJMP&EP* **3** (2003) 301–308.
- [13] R. Bartzatt, M. Cano, L. Johnson, D. Nagel, Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water, *J. Toxicol. Environ. Pollut.* **18** (2002) 91–96.
- [14] Y. Lee, I.H.Um, J. Yoon, Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 5750–5756.
- [15] Y. Lee, J. Yoon, and Urs Von Gunten, Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe (VI)), *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 8978–8984.
- [16] M.I. Čekerevac, Lj.N. Nikolić-Bujanović, M.V. Simičić, Istraživanje elektrohemijaskog postupka sinteze ferata. I deo: Elektrohemijasko ponašanje gvožđa i nekih legura u koncentrovanim alkalnim rastvorima, *Hem. ind.* **63** (2009) 387–395.
- [17] M.I. Čekerevac, Lj.N. Nikolić-Bujanović, A. Jokić, M.V. Simičić, Istraživanje elektrohemijaskog postupka sinteze ferata. II deo: Optimizacija parametara procesa elektrohemijaskog sinteze ferata i metoda analitičke kontrole procesa, *Hem. ind.* **64** (2010) 111–119.
- [18] Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda i načinu njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju i prirodni recipijent, *Sl. List RCG*, 10/97, 21/97.
- [19] C. Jingsheng, Y. Tao, E. Ongley, Influence of high levels of total suspended solids on measurement of COD and BOD in the Yellow River, China, *Environ. Monit. Assess.* **116** (2006) 321–334.

SUMMARY**APPLICATION OF ELECTROCHEMICALLY SYNTHESIZED FERRATE(VI) IN THE PURIFICATION OF WASTEWATER FROM COAL SEPARATION PLANT**

Milan I. Čekerevac, Ljiljana N. Nikolić-Bujanović, Marko B. Mirković, Negica H. Popović

IHS Techno-experts, Batajnički put 23, 11080 Beograd, Serbia

(Scientific paper)

The oxidative and coagulation efficiency of Na_2FeO_4 solution, electrochemically generated by trans-passive anodic oxidation of electrical steel in 10 M NaOH solution, is confirmed in the process of purification of heavily contaminated wastewater from a coal separation plant. The decontamination efficiency is evaluated by comparing the values of selected contamination parameters obtained by chemical and biochemical analysis of plant effluent water and water obtained after decontamination with ferrate(VI) solution in a relatively simple laboratory procedure. A sample of 450 ml of wastewater is treated in laboratory conditions with 100 cm³ solution of 1 mg dm⁻³ Na_2FeO_4 in 10 M NaOH. The chemical analyses of effluent water after treatment have shown almost 3 times lower permanganate index, about 3 times lower iron content, 1.45 times lower As^{3+} content, 7.35 times lower ammonia content. Turbidity and chemical oxygen demand (COD) is reduced for more than 5.77 and 13.4 times, respectively. The suspended and colloid matter is eliminated from the effluent water after treatment with ferrate(VI) solution. Also, biochemical exploration has confirmed high efficiency of ferrate(VI) in organics and microbial elimination showing 7.1 times lower 5-days bio-chemical oxygen demand (BOD_5), and total elimination of aerobic and anaerobic bacteria from effluent water. According to standards on quality of industrial wastewater effluents, it may be concluded that ferrate(VI) treatment of wastewater almost completely eliminates excess of dangerous chemicals and pathogen bacteria, with the exemption of arsenic. Thus, ferrate(VI) shows capable performance in treatment of coal separation plant wastewater.

Ključne reči: Ferat(VI) • Elektrohemijaska sinteza • Otpadne vode • Separacija uglja • Prečišćavanje • Dezinfekcija

Key words: Ferrate(VI) • Electrochemical synthesis • Wastewater • Coal separation • Purification • Disinfection