

# Degradacija industrijske azo boje u vodenom rastvoru primenom heterogenog Fenton procesa (leteći pepeo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Milena R. Bečelić-Tomin, Milena B. Dalmacija, Božo D. Dalmacija, Ljiljana M. Rajić, Dragana D. Tomašević

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija

## Izvod

Cilj ovog rada bio je ispitivanje degradacije industrijske azo boje u vodenom rastvoru primenom heterogenog Fenton procesa uz upotrebu letećeg pepela kao katalizatora. Ispitivani su efekti različitih eksperimentalnih parametara na reakciju oksidacije boje. Određeni su optimalni uslovi pri kojima je postignuta efikasnost obezbojavanja 98,9% i mineralizacije 96,5% nakon 150 min trajanja reakcije. Optimalni uslovi su: inicijalni pH 3, T = 22 °C, količina letećeg pepela: 0,1 g/l i [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 6 mM za rastvor koncentracije azo boje Rosso Zetanyl B-NG od 100 mg/l. Primenjeni proces se pokazao efikasnim u degradaciji Industrijske azo boje pri korišćenju letećeg pepela kao katalizatora u svežem stanju ili pri ponovnoj upotrebi posle njegove regeneracije. Korišćenje letećeg pepela kao katalizatora smatra se ekonomičnom i pogodnom solucijom sa aspekta zaštite životne sredine u smislu njenog iskorišćenja kao otpadnog materijala.

**Ključne reči:** heterogen Fenton proces; leteći pepeo; industrijska azo boja; obezbojavanje; mineralizacija.

Dostupno na Internetu sa adresu časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Tokom poslednje decenije, istraživanja na polju hemijskog tretmana vode išla su u pravcu razvoja i optimizacije velikog broja oksidacionih procesa poznatih pod zajedničkom nazivom unapređeni procesi oksidacije (engl. *advanced oxidation processes* – AOPs). AOPs su veoma efikasne i relativno novije metode oksidacije/degradacije mnogih organskih i neorganskih materija [1,2]. Osnovna karakteristika metoda koje pripadaju grupi unapređenih procesa oksidacije je generisanje hidroksil radikala ( $\cdot\text{OH}$ ), oksidacionih vrsta sa visokim oksidacionim potencijalom od 2,33 V [3,4], koji učestvuju u procesima oksidacije i mineralizacije organskih molekula do netoksičnih produkata [5–8].

AOPs imaju potencijal da postanu nove tehnologije tretmana otpadnih voda koje potiču iz tekstilne industrije [9]. Primena „Fenton reagensa“ kao jedne od metoda koja pripada ovoj grupi, do sada se pokazala vrlo uspešnom u degradaciji sintetičkih boja [10,11]. Primena tzv. „homogenih Fenton procesa“ podrazumeva kombinaciju Fe<sup>2+</sup> ili Fe<sup>3+</sup> soli i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> čijom reakcijom dolazi do formiranja  $\cdot\text{OH}$ . Prednosti ovih procesa u odnosu na druge oksidacione tehnike su u tome što nije neophodna upotreba energije za aktiviranje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reakcija se odvija na atmosferskom pritisku, sobnoj temperaturi [12] i relativno velikom brzinom [13]. Međutim, primenom ovog procesa produkuje se velika količina mulja u formi precipitata gvožđe-hidroksida nastalog

## NAUČNI RAD

UDK 667.281:544.47/.48:66.099.7

Hem. Ind. 66 (4) 487–496 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111126113B

neutralizacijom kisele reakcione smeše (ovaj proces se uspešno odvija na pH ≤3). Samim tim, troškovi upotrebe hemikalija, tj. soli gvožđa neophodnih za odvijanje ovog procesa uvećavaju se za troškove odlaganja nastalog mulja [14].

Brojna istraživanja su pokazala da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može da oksiduje organske polutante u prisustvu čvrstih katalizatora koji sadrže gvožđe [15–20]. Ovi procesi su u literaturi poznati kao „heterogeni Fenton procesi“. Ukoliko se kao katalitička podrška u heterogenom Fenton procesu koriste otpadni materijali, to sa jedne strane može redukovati troškove primene ovih procesa, a sa druge strane omogućiti upotrebu otpada u svrhu tretmana otpadnih voda. U tom smislu, jednu od opcija predstavlja primena letećeg pepela koji nastaje u postrojenjima za proizvodnju električne energije [21]. Njegovo korišćenje za uklanjanje boje iz otpadnih voda tekstilne industrije ili industrije boja smatra se ekonomičnim i pogodnim u smislu zaštite životne sredine [22]. Leteći pepeo iz termoelektrana koje koriste ugalj sadrži brojne metalne i nemetalne okside (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, itd.) i/ili njihove komplekse (kvarc, ferit, hematite, mullit, aluminosilikat, magnetit, itd.) [23] od kojih se većina koristi u tretmanu otpadnih voda nastalih, na prvom mestu, u procesu bojenja tekstilnih vlakana. Leteći pepeo može da se koristi kao adsorbens zaostale boje iz otpadnih voda ili kao katalizator u procesu katalize dekompozicije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> što je i predmet proučavanja ovog rada. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao sastavna komponenta letećeg pepela može u kiselom rastvoru produkovati Fe<sup>3+</sup> čijom reakcijom sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dolazi do formiranja kompleksnih intermedijera Fe–O<sub>2</sub>H<sup>2+</sup> koji se spontano razlažu do  $\cdot\text{OOH}$  i Fe<sup>2+</sup>. Formirani Fe<sup>2+</sup> reaguju sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri čemu ponovo dolazi

Prepiska: M. Bečelić-Tomin, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obrađovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: milena.becelic-tomin@dh.uns.ac.rs

Rad primljen: 26. novembar, 2011

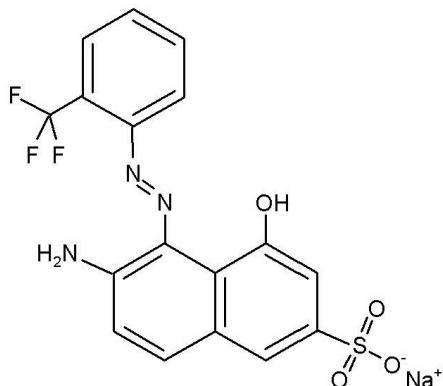
Rad prihvaćen: 27. decembar, 2011

do produkcije •OH i samim tim je ciklus mehanizma uspostavljen.

Cilj ovog rada bio je ispitivanje mogućnosti i efikasnosti primene letećeg pepela iz Termoelektrane Kolubara kao katalizatora u heterogenom Fenton procesu primenjenom na sintetičkom rastvoru industrijske azo boje. Praćeni su efekti pH, temperature, koncentracije letećeg pepela, inicijalne koncentracije  $H_2O_2$  i inicijalne koncentracije boje na efikasnost obezbojavanja i istovremeno izluživanje gvožđa iz letećeg pepela. Pri definisanim optimalnim uslovima obezbojavanja, ispitana je efikasnost oksidacije odnosno mineralizacije boje.

## METODOLOGIJA ISPITIVANJA

Hemikalije koje su korišćene u ovom radu su:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 30%  $H_2O_2$  i  $H_2SO_4$  (Aldrich Chemical Company). Industrijska azo boja Rosso Zetanyl B-NG dobijena je iz tekstilne fabrike Italtex-Intimo (Novo Miloševo) i korišćena je bez daljeg prečišćavanja. Na slici 1 predstavljena je struktura korišćene boje. Karakteriše je dvostruka veza između dva atoma azota ( $-N=N-$ ). Ova azo grupa je zajedno sa ostalim hromoforama odgovorna za boju i predstavlja najaktivnije mesto za „napad“ oksidacionih agenasa [9]. Sintetički rastvor boje različitih koncentracija pripremljen je sa bidestilovanom vodom.



Slika 1. Struktura boje Rosso Zetanyl B-NG.  
Figure 1. Structure of dye Rosso Zetanyl B-NG.

## Analitičke metode

Obezbojavanje sintetičkog rastvora boje praćeno je merenjem apsorbancije,  $A$ , na talasnoj dužini maksimalne apsorbancije,  $\lambda_{max}$ , korišćenjem UV/Vis spektrofotometra PG Instruments Ltd T80+ UV/Vis, model: UV 1800 (Shimadzu, Japan). Mineralizacija rastvora boje praćena je na osnovu merenja sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) korišćenjem Elementar Germany Liqui TOCII analizatora.

## Karakterizacija letećeg pepela

Leteći pepeo klase C korišćen u ovom radu potiče iz Termoelektrane Kolubara. Sastav (mas. %) letećeg pepela dat je u jednoj od predhodnih publikacija [25]:  $SiO_2$

(39,4),  $Al_2O_3$  (20,1),  $Fe_2O_3$  (4,95),  $MgO$  (4,01),  $CaO$  (2,32),  $K_2O$  (0,64),  $Na_2O$  (2,12) i  $SO_3$  (1,88). Pepeo je pre izvođenja eksperimenta opran tri puta sa bidestilovanom vodom i sušen 1 h na 105 °C. Određivanje sadržaja ukupnog gvožđa u pepelu izvršeno je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru Perkin Elmer Analyst 700, nakon adekvatne pripreme uzorka korišćenog pepela digestijom u pećnici za mikrotalasnu digestiju Milestone Ethos. Digestija je izvršena prema uputstvu proizvođača. Izmeren sadržaj ukupnog gvožđa u pepelu iznosio je 30,541 mg/kg. Difraktogram letećeg pepela (slika 2) dobijen je na difraktometru Seifert MZIV (2θ 10–70°;  $V = 30$  kV;  $I = 30$  mA). Najveći, karakterističan pik potiče od  $SiO_2$ , uz izražene pikove koji ukazuju na prisustvo  $Fe_2O_3$ .

## Procedura ispitivanja

Eksperiment je izведен na sledeći način: pH vrednost osnovnog rastvora boje podešavana je korišćenjem  $H_2SO_4$ , zatim je u rastvor boje dodat lebdeći pepeo i nakon par minuta 30%  $H_2O_2$ . Za reakcije koje su se odvijale na temperaturi od 22 °C izvršena je serija jar test eksperimenata na aparaturi FC6S Velp scientific, Italy, gde su reakcione smeše zapremine 0,25 l kontinualno mešane u laboratorijskim čašama od 1 l u trajanju od 120 min, pri brzini 150 obrt/min. Za eksperimente izvedene na temperaturi višoj od sobne temperature (40 i 65 °C) korišćena je termostatska magnetna mešalica. Reakcija je zaustavljana na 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 i 150 min dodatkom  $Na_2SO_3$  u višku. Nakon centrifugiranja na 2500 obrt/min i uklanjanja letećeg pepela iz rastvora, izvršeno je merenje apsorbance,  $A$ , na talasnoj dužini maksimalne apsorbance zaostale boje i sadržaj izluženog gvožđa u rastvoru. Kriterijum u pogledu sadržaja izluženog gvožđa je 2 mg/l koliko se zahteva direktivama Evropske Unije ukoliko se tretirana voda ispušta direktno u recipiente [26,27].

Efikasnost obezbojavanja i oksidacije dobijena je primenom sledećih formula:

$$100(A_0 - A)/A_0 = \text{Efikasnost obezbojavanja (\%)} \quad (1)$$

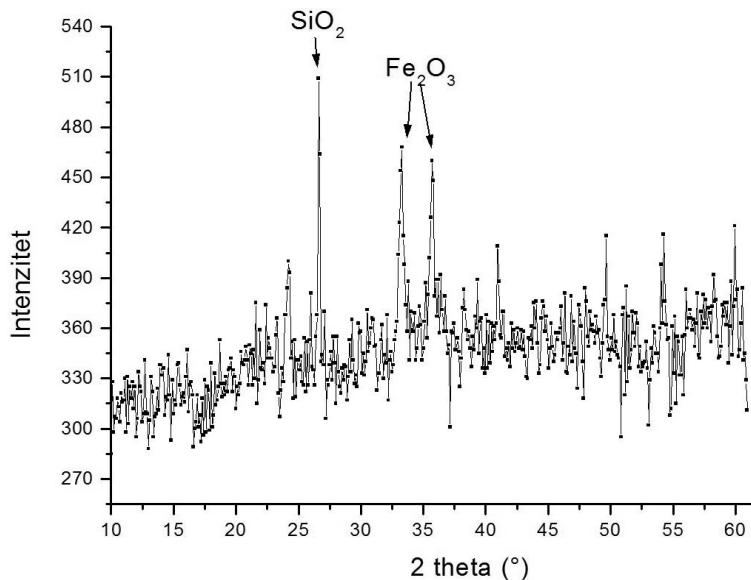
$$100(TOC_0 - TOC)/TOC_0 = \text{Efikasnost oksidacije (\%)} \quad (2)$$

gde su  $A$  i  $TOC$  vrednosti dobijene nakon određenog vremena, a  $A_0$  i  $TOC_0$  predstavljaju početne vrednosti apsorbancije i ukupnog organskog ugljenika. Ispitivanje mogućnosti ponovne upotrebe letećeg pepela izvršeno je nakon njegovog odvajanja iz rastvora filtriranjem, sušenja u sušnicu 12 h na 105 °C i žarenja 4 h u peći za žarenje na 500 °C.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Efekat pH

Promene pH vrednosti mogu da imaju uticaj na heterogene Fenton reakcije koje se odigravaju na površini katalizatora [28]. Uticaj pH na efikasnost obezbojavanja

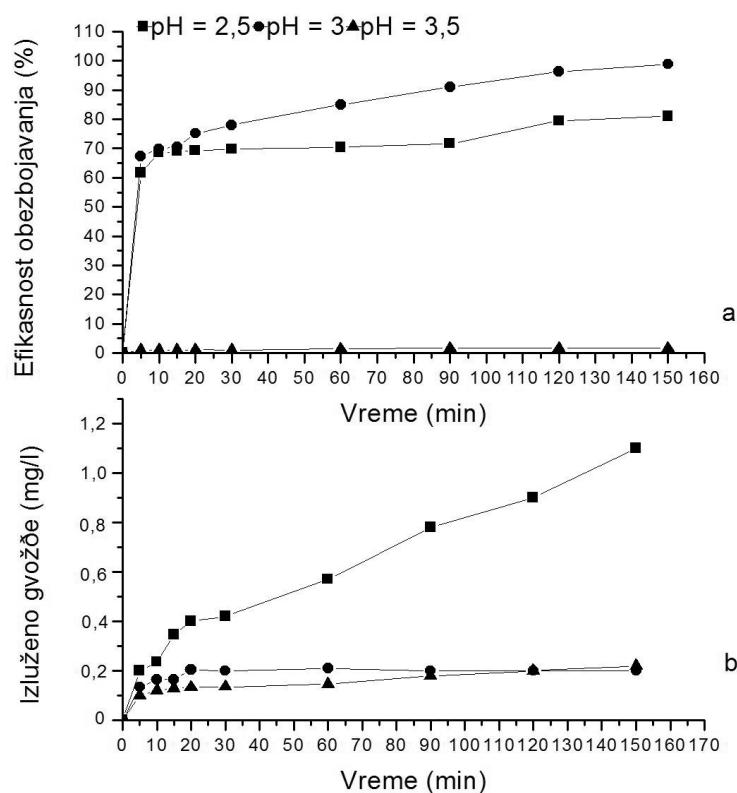


Slika 2. Difraktogram letećeg pepela.  
Figure 2. X-ray diffractogram of fly ash.

sintetičkog rastvora boje korišćene u ovom radu ispitana je u opsegu pH vrednosti 2,5–3,5. Rezultati su prikazani na slici 3a.

Postignuta efikasnost obezbojavanja nakon 150 min kontaktnog vremena iznosila je 98,9; 81,0 i 1,6% za pH

3, 2,5 i 3,5 redom. Rezultati ukazuju da Fenton proces sa upotrebom letećeg pepela kao katalizatora, slično kao i konvencionalan Fenton proces [29,30], pokazuje najveću efikasnost za pH ≈3 i trend pada efikasnosti obezbojavanja sa povećanjem pH vrednosti.



Slika 3. Efekat pH vrednosti na a) efikasnost obezbojavanja i b) sadržaj gvožđa u rastvoru. Koncentracija boje: 100 mg/l; koncentracija letećeg pepela: 0,1 g/l; koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 6mM; temperatura 22 °C.

Figure 3. Effect of pH on a) decolorization efficiency and b) content of iron in solution. Concentration of dye: 100 mg/l; pH 3.0; concentration of fly ash: 0.1 g/l; concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 6mM; temperature 22 °C.

Sadržaj izluženog gvožđa u rastvoru se smanjuje sa povećanjem pH vrednosti (slika 3b). Povećanje sadržaja izluženog gvožđa sa vremenom izraženo je u rastvoru sa inicijalnom vrednošću pH 2,5. Izmeren sadržaj izluženog gvožđa nakon 150 min kontaktног vremena iznosio je 1,1 mg/l. Izluživanje gvožђa je značajno sporiji proces na višim pH vrednostima. U rastvorima sa inicijalnom vrednošću pH 3 i 3,5, izmerene su približno iste vrednosti gvožђa 0,2 mg/l na kraju reakcije. S obzirom na to da je najveći procenat uklonjene boje postignut za pH 3, uz prihvatljiv sadržaj gvožђa u rastvoru nakon planiranog reakcionog vremena, dalja eksperimentalna istraživanja sprovedena su u rastvoru date pH vrednosti.

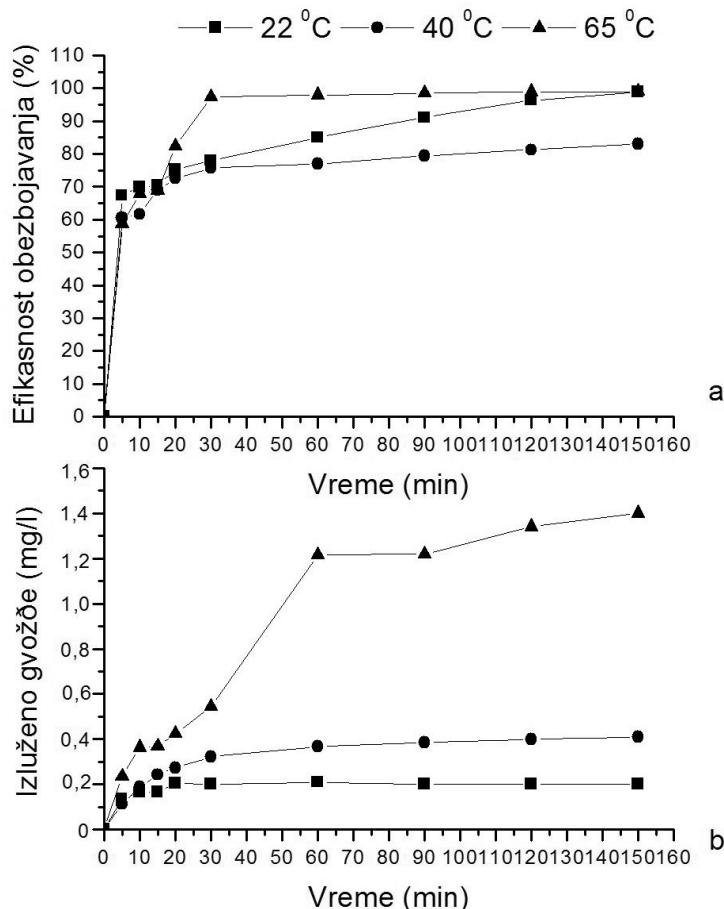
#### Efekat temperature

Ispitivanje efekta temperature na uklanjanje boje izvršeno je na 22, 40 i 65 °C. Sa slike 4a uočljivo je da se nakon 150 min od početka reakcije najveći procenat obezbojavanja od 99,5% postiže pri temperaturi rastvora boje od 65 °C. Takođe je uočeno da je brzina reakcije obezbojavanja na ovoj temperaturi veća u odnosu na brzinu reakcije pri nižim temperaturama. Ovaj efekat je uočen već nakon 30 min od početka reakcije.

Naime, efikasnost uklanjanja boje je nakon ovog vremena za oko 20% veća u odnosu na efikasnost obezbojavanja postignuto na nižim temperaturama rastvora. Ovaj efekat je očekivan pošto je prema Arenijusovom zakonu, kinetička konstanta produkcije  $\cdot\text{OH}$  u eksponentijalnoj zavisnosti od reakcione temperature [31]. Međutim, sa porastom temperature, sadržaj gvožђа u rastvoru takođe raste (slika 4b). Nakon 150 min od početka reakcije, koncentracija gvožђа u rastvoru iznosila je 0,39 mg/l na temperaturi od 40 °C i 1,34 mg/l na 65 °C. Na temperaturi od 22 °C detektovan sadržaj gvožђа u rastvoru je najmanji i sam proces izluživanja je znatno usporeniji nakon 20 min od početka reakcije što ukazuje na dugoročniju stabilnost letećeg pepela kao katalizatora na ovoj temperaturi u odnosu na više ispitivane temperature. Stoga su ostali efekti na proces obezbojavanja i izluživanja gvožђа praćeni na sobnoj temperaturi.

#### Efekat koncentracije letećeg pepela

Efekat koncentracije letećeg pepela (0,05; 0,1 i 0,2 g/l) na efikasnost obezbojavanja prikazan je na slici 5a. Povećanje dodate mase letećeg pepela sa 0,05 na 0,1 g



Slika 4. Efekat temperature na a) efikasnost obezbojavanja i b) sadržaj gvožđa u rastvoru. Koncentracija boje: 100 mg/l; pH 3,0; masena koncentracija letećeg pepela: 0,1 g/l; koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 6 mM.

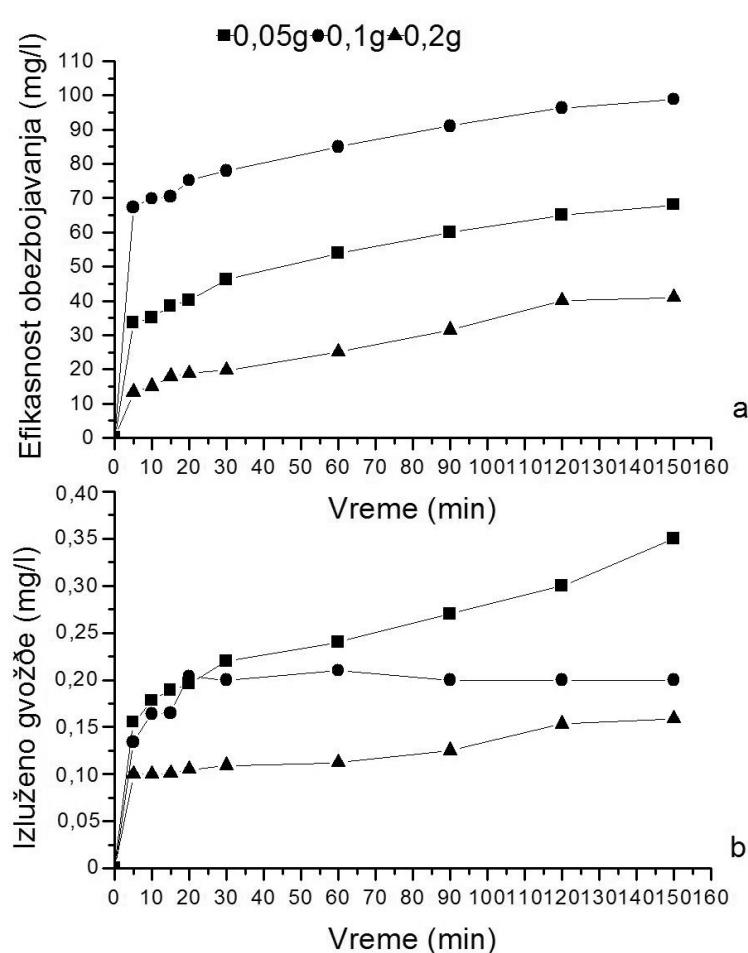
Figure 4. Effect of temperature on a) decolorization efficiency and b) content of iron in solution. Concentration of dye: 100 mg/l; pH 3,0; concentration of fly ash: 0,1 g/l; concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 6 mM.

u rastvor boje dovelo je do značajnog unapređenja efikasnosti obezbojavanja. Predpostavlja se da je razlog tome povećanje, sa jedne strane, raspoložive površine na kojoj se odvija reakcija i, sa druge strane, jona gvožđa u Fenton procesu. Pri dodatku 0,2 g letećeg pepela u rastvor došlo je do pada efikasnosti i brzine obezbojavanja rastvora. Maksimalna postignuta efikasnost obezbojavanja iznosila je 41%. Ova pojava se može objasniti adsorpcijom frakcije  $H_2O_2$  i molekula boje na različitim česticama letećeg pepela, umesto na susednim mestima iste čestice, što je u određenoj meri sprečilo njihovu međusobnu reakciju. Pojedini autori su ovu pojavu objasnili kao posledicu formiranja kompleksa gvožđa i nepoželjnih reakcija između gvožđa i ostalih vrsta formiranih radikala [32,33]. Oslobađanje gvožđa u rastvor u zavisnosti od koncentracije dodatog katalizatora u toku reakcionog vremena prikazano je na slici 5b. Zapaženo je da se izluživanje gvožđa smanjuje sa povećanjem koncentracije pepela. Sadržaj gvožđa u rastvoru nakon dodatka 0,05 g letećeg pepela, pri zaustavljanju reakcije na 150 min iznosio je 0,35 mg/l, dok je pri dodatku 0,2 g letećeg pepela u rastvor izmerena duplo niža koncen-

tracija gvožđa, 0,16 mg/l. Međutim, imajući u vidu postignutu efikasnost obezbojavanja, smatra se da je optimalna koncentracija letećeg pepela pri datim ostalim uslovima reakcije 0,1 g/l.

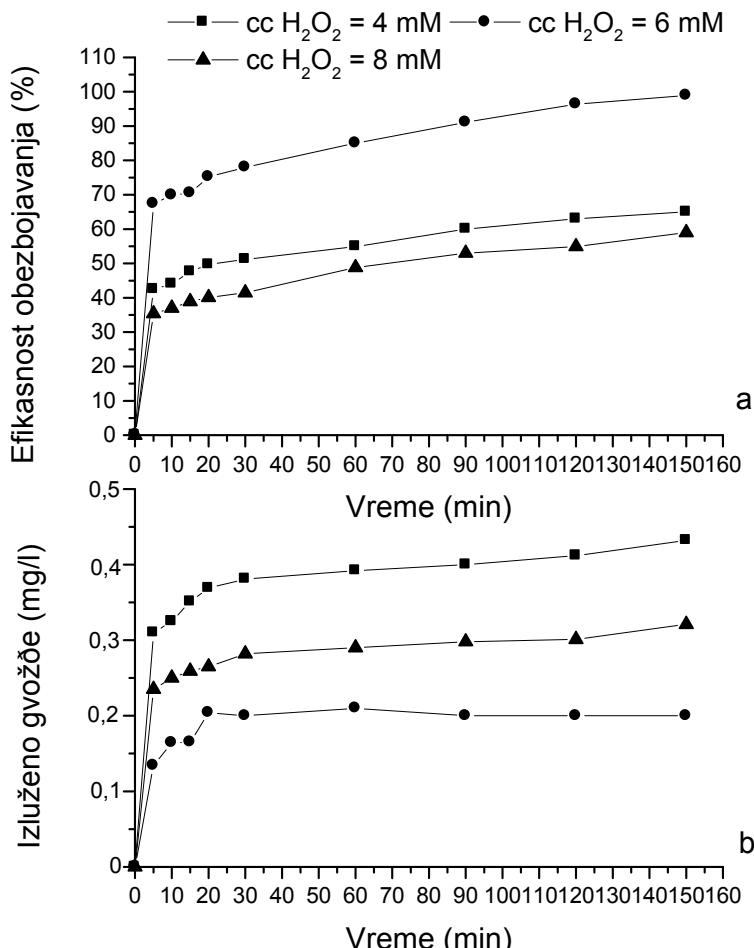
#### Efekat inicijalne koncentracije $H_2O_2$

Na slici 6a prikazana je zavisnost efikasnosti obezbojavanja od primenjene inicijalne koncentracije  $H_2O_2$  (4, 6 i 8 mM) u ispitivanom vremenskom periodu. Najbolja efikasnost obezbojavanja i najveća brzina reakcije postignuta je pri inicijalnoj koncentraciji 6 mM  $H_2O_2$ . Najmanji procenat uklonjene boje od 59%, nakon 150 min od početka reakcije postignut je pri najvećoj inicijalnoj koncentraciji 8 mM  $H_2O_2$ , dok je nešto viša efikasnost od 65% postignuta pri inicijalnoj koncentraciji 6 mM  $H_2O_2$ . Prema literaturi [34,35] efekat smanjene efikasnosti procesa pri višim koncentracijama  $H_2O_2$  od optimalne može se objasniti pojmom pri kojoj molekuli  $H_2O_2$  „zarobe“  $\cdot OH$  i time smanje verovatnoču njihovog napada na organske molekule što istovremeno utiče na smanjenu efikasnost ukanjanja boje.



Slika 5. Efekat koncentracije letećeg pepela na a) efikasnost obezbojavanja i b) sadržaj gvožđa u rastvoru. Koncentracija boje: 100 mg/l; pH 3,0; koncentracija  $H_2O_2$ : 6 mM; temperatura 22 °C.

Figure 5. Effect of fly ash concentration on a) decolorization efficiency and b) content of iron in solution. Concentration of dye: 100 mg/l; pH 3,0; concentration of  $H_2O_2$ : 6 mM; temperature 22 °C.



Slika 6. Efekat koncentracije  $H_2O_2$  na a) efikasnost obezbojavanja i b) sadržaj gvožđa u rastvoru. Koncentracija boje: 100 mg/l; pH 3,0; koncentracija letećeg pepela: 0,1 g/l; temperatura 22 °C.

Figure 6. Effect of  $H_2O_2$  concentration on a) decolorization efficiency and b) content of iron in solution. Concentration of dye : 100 mg/l; pH 3,0; concentration of fly ash: 0.1 g/l; temperature 22 °C.

Po isteku 150 min od početka reakcije, izmerene koncentracije gvožđa u rastvoru (slika 6b) pri različitim inicijalnim koncentracijama  $H_2O_2$  iznosile su: 0,43 mg/l (4 mM  $H_2O_2$ ); 0,2 mg/l (6 mM  $H_2O_2$ ) i 0,32 mg/l (8 mM  $H_2O_2$ ). Prema navedenim rezultatima može se zaključiti da je za date reakcione uslove obezbojavanja optimalna inicijalna koncentracija 6 mM  $H_2O_2$ .

#### Efekat inicijalne koncentracije boje

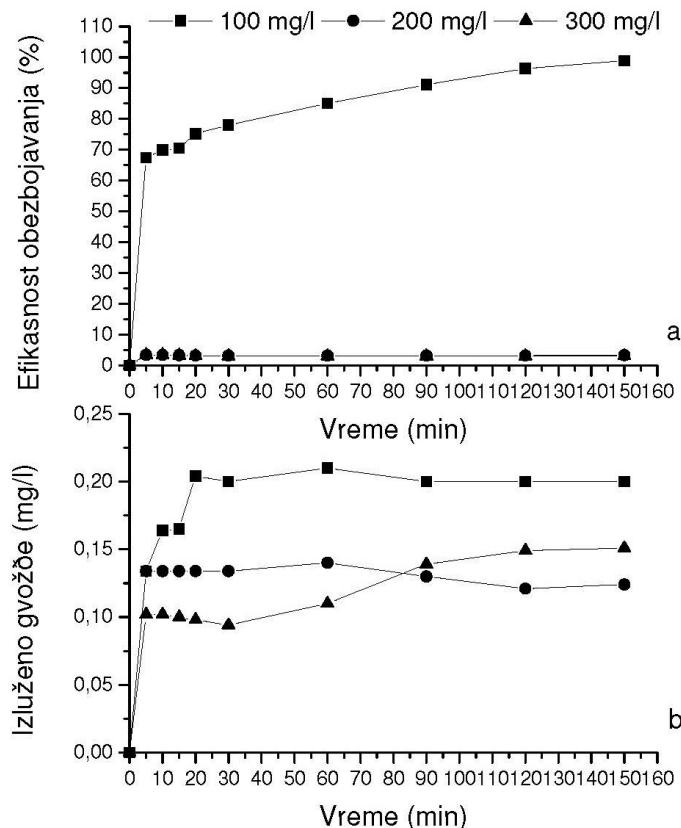
Efekat inicijalne koncentracije boje na efikasnost obezbojavanja prikazan je na sliki 7a. Generalno posmatrajući, sa povećanjem koncentracije boje efekat obezbojavanja se smanjuje. Naime, povećanje koncentracije boje dovodi i do povećanja broja molekula boje u rastvoru, pri istom broju  $\cdot OH$ , što za posledicu ima ovakav efekat. Pri inicijalnoj koncentraciji boje 300 mg/l postignuta efikasnost uklanjanja boje nakon 150 min iznosila je samo 3%. Može se zaključiti da se pri uslovima reakcije za koje je ustanovljeno da su optimalni (ovo se prvenstveno odnosi na inicijalnu koncentraciju  $H_2O_2$  i koncentraciju letećeg pepela) postiže visoka efikasnost

obezbojavanja rastvora boje inicijalne koncentracije 100 mg/l. Za postizanje efikasnog uklanjanja boje iz rastvora viših koncentracija zahtevaju se dodatna ispitivanja.

Analizom zavisnosti izluženog gvožđa od koncentracije rastvora boje uočen je suprotan efekat (slika 7b). Pri inicijalnoj koncentraciji boje od 200 i 300 mg/l, sadržaj gvožđa u rastvoru na kraju kontaktnog vremena bio je približno isti, 0,12 mg/l, i istovremeno niži od sadržaja gvožđa u rastvoru boje koncentracije 100 mg/l.

#### Efikasnost primjenjenog tretmana u mineralizaciji vodenog rastvora boje

Efikasnost primjenjenog tretmana u mineralizaciji rastvora boje praćena je pri optimalnim uslovima utvrđenim pri ispitivanju različitih faktora uticaja na proces obezbojavanja u predviđenom kontaktnom vremenu. Stepen mineralizacije boje određen je merenjem sadržaja ukupnog organskog ugljenika u rastvoru nakon zavrsenja reakcije. Sadržaj TOC u osnovnom rastvoru pre primjenjenog tretmana iznosio je 40,1 mg/l. Rezul-



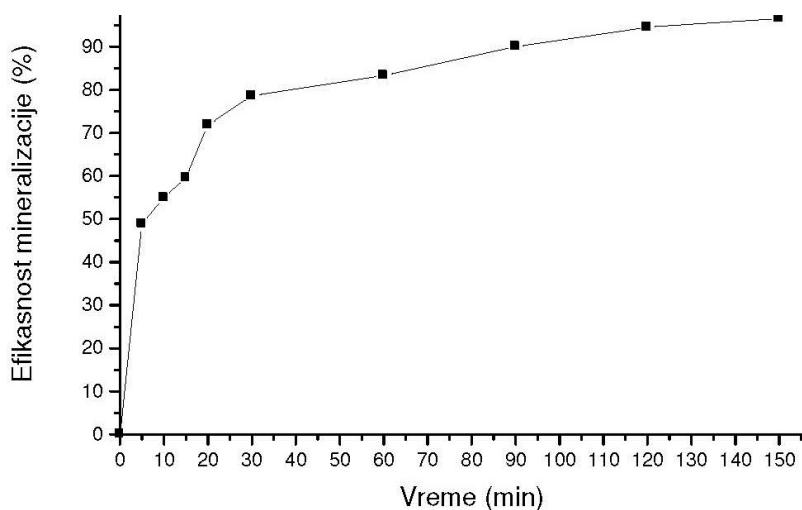
Slika 7. Efekat inicijalne koncentracije boje na a) efikasnost obezbojavanja i b) sadržaj gvožđa u rastvoru. pH 3,0; koncentracija letećeg pepela: 0,1 g/l; koncentracija  $H_2O_2$ : 6 mM; temperatura 22 °C.

Figure 7. Effect of initial concentration of dye on a) decolorization efficiency and b) content of iron in solution. pH 3.0; concentration of fly ash: 0.1 g/l; concentration of  $H_2O_2$ : 6 mM; temperature 22 °C.

tati su prikazani na slici 8. Ustanovljeno je da se već nakon 5 min od početka reakcije postiže efikasnost mineralizacije od oko 50%. Maksimalna redukcija sadržaja ukupnog organskog ugljenika postignuta nakon 150 min od početka reakcije iznosila je 96,5%.

#### Ponovna upotreba pepela

Radi ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe pepela vršena je njegova rekuperacija, odnosno ponovno vraćanje u proces pod određenim optimalnim uslovi-

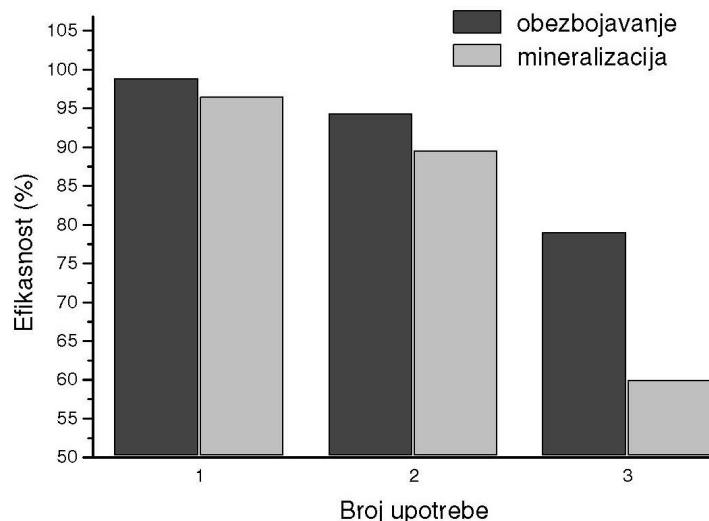


Slika 8. Efikasnost mineralizacije. Koncentracija boje: 100 mg/l; pH 3,0; koncentracija letećeg pepela: 0,1 g/l; koncentracija  $H_2O_2$ : 6 mM; temperatura 22 °C.

Figure 8. Mineralization efficiency. Concentration of dye : 100 mg/l; pH 3.0; concentration of fly ash: 0.1 g/l; concentration of  $H_2O_2$ : 6 mM; temperature 22 °C.

ma. Na slici 9 prikazano je poređenje postignute efikasnosti degradacije boje pri korišćenju letećeg pepela kao svežeg materijala i postignute efikasnosti pri nje-govoj ponovnoj upotrebi. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se ponovnom upotrebom letećeg pepela kao katalitičke podrške produkcije  $\cdot\text{OH}$  u ovom procesu postiže značajna efikasnost i u pogledu obezbojavanja (94,4%) i u pogledu mineralizacije (89,6%). Dalje korišćenje istog letećeg pepela za degradaciju boje pokazalo se nedovoljno efikasnim.

procesu na sintetičkom uzorku boje, dalja istraživanja treba usmeriti na mogućnost primene ovog procesa na originalnom uzorku otpadne vode nastale u procesu bojenja azo bojama. Sadržaj ovih otpadnih voda, pored prisutne boje, najčešće čini i niz pomoćnih sredstava. To su uglavnom površinski aktivne materije koje se dodaju banji za bojenje za bolje fiksiranje i bolju egalizaciju boje, a koja mogu biti od velikog uticaja na obezbojavanje i efikasnost mineralizacije zaostale boje u otpadnoj vodi.



Slika 9. Efikasnost degradacije boje pri ponovnom korišćenju letećeg pepela.  
Figure 9. The efficiency of dye degradation with reused fly ash.

## ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivan je tretman sintetičkog rastvora industrijske azo boje Rosso Zetanyl B-NG. Rezultati eksperimentalnih istraživanja ukazali su na značajan uticaj inicijalne pH vrednosti rastvora, inicijalne koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  i boje, koncentracije letećeg pepela i temperature na degradaciju boje heterogenim Fenton procesom uz upotrebu letećeg pepela kao katalizatora. Optimalne vrednosti operativnih parametara su: pH 3,  $T = 22^\circ\text{C}$ , leteći pepeo = 0,1 g/l,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6 \text{ mM}$  i  $[\text{Rosso Zetanyl B-NG}]_0 = 100 \text{ mg/l}$ . Rezultati su ukazali na mogućnost efikasnog korišćenja primjenjenog procesa u tretmanu otpadnih voda koje potencijalno mogu da sadrže boje istih struktura kao što je Rosso Zetanyl B-NG. Leteći pepeo kao katalizator produkcije  $\cdot\text{OH}$  pod optimalnim uslovima rada pokazao je visoku aktivnost i stabilnost u predviđenom vremenu tokom kojeg je trajala reakcija (koncentracija gvožđa u rastvoru oko 2 mg/l). Pored toga, mogućnost ponovne upotrebe letećeg pepela u primjenjenom procesu smatra se značajnim rezultatom ovog rada.

S obzirom na to da su rezultati prikazani u ovom radu dobijeni primenom letećeg pepela iz Termoelektrane Kolubara kao katalizatora u heterogenom Fenton

## Zahvalnost

Istraživanja su finansirana od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije (Projekat III43005 i TR3700). Autori se zahvaljuju kolegama sa Departmana za fiziku Univerziteta u Novom Sadu koji su dostupnom instrumentalnom tehnikom pomogli u karakterizaciji korišćenog letećeg pepela.

## LITERATURA

- [1] A. Mohey El-Dein, J.A. Libra, U. Wiesmann, Mechanism an kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hidrogen peroxide and UV radiation, Chemosphere **52** (2003) 1069–1077.
- [2] D. Georgious, P. Melidis, A. Aivasidis, K. Gimouhopoulos, Degradation of azo reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, Dyes Pigments **52** (2002) 69–78.
- [3] M.F. Hou, L. Liao, W.D. Zhang, X.Y. Tang X, H.F. Wan, G.C.Yin, Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Chemosphere **83** (2011) 1279–1283.
- [4] N. Remya, J.G. Lin, Current status of microwave application in wastewater treatment – A review, Chem. Eng. J. **166** (2010) 797–813.

- [5] V.K. Gupta, N. Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J. Environ. Manage.* **90** (2009) 2313–2342.
- [6] B.R. Prasannakumar, I. Regupathi, T. Murugesan, An optimization study on microwave irradiation decomposition of phenol in the presence of  $H_2O_2$ , *J. Chem. Technol. Biot.* **84** (2008) 83–91.
- [7] D.H. Han, S.Y. Cha, H.Y. Yang, Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/ $H_2O_2$  process and kinetic study, *Water Res.* **38** (2004) 2782–2790.
- [8] P. Klan, M. Vavrik, Non-catalytic remediation of aqueous solutions by microwave-assisted photolysis in the presence of  $H_2O_2$ , *J. Photoch. Photobio., A* **177** (2006) 24–33.
- [9] R. Idel-aouad, M. Valiente, A. Yaacoubi, B. Tanouti, M. Lopez-Mesas, Rapid decolorization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.* **186** (2011) 745–750.
- [10] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 501–551.
- [11] C. Bouasla, M. El-Hadi Samar, F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination* **254** (2010) 35–41.
- [12] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* **98** (2003) 33–50.
- [13] Y. Yang, P. Wang, P.S. Shi, Y. Liu, Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 238–245.
- [14] S.F. Kang, C.H. Liao, M.C. Chen, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere* **46** (2002) 923–928.
- [15] H. Kušić, A. Lončarić Božić, N. Koprivanac, S. Papić, Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites, *Dyes Pigments* **74** (2007) 388–395.
- [16] M.B. Kasiri, H. Aleboyeh, A. Aleboyeh, Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Appl. Catal., B* **84** (2008) 9–15.
- [17] M. Neamtu, C. Catrinescu, A. Kettrup, Effect of dealumination of iron(III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide, *Appl. Catal., B* **51** (2004) 149–157.
- [18] M. Dükkancı, G. Gündüz, S. Yılmaz, Y.C. Yaman, R.V. Prikhod'ko, I.V. Stolyarova, Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions, *Appl. Catal., B* **95** (2010) 270–278.
- [19] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, *Appl. Catal., B* **99** (2010) 1–26.
- [20] M. Aleksic, H. Kušić, N. Koprivanac, D. Leszczynska, A. Lončarić Božanić, Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water. The application of zeolite assisted AOPs, *Desalination* **257** (2010) 22–29.
- [21] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* **269** (2010) 1–15.
- [22] Y.-L. Song i J.-T. Li, Degradation of C.I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/ $H_2O_2$  combining ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* **16** (2009) 440–444.
- [23] S. Khanra, D. Mallik, S.N. Dutta, S.K. Chaudhuri, Studies on the phase mineralogy and leaching characteristics of coal fly ash, *Water Air Soil Poll.* **107** (1998) 251–275.
- [24] K. Swades, C. i B. Sur, Oxidative decolorization of reactive dye solution using fly ash as catalyst, *J. Environ. Eng.* **126** (2000) 583–594.
- [25] M. Dalmacija, M.Prica, B. Dalmacija, S. Rončević, Lj. Rajić, Correlation between the results of sequential extraction and effectiveness of immobilization treatment of lead- and cadmium-contaminated sediment, *ScientificWorldJournal* **10** (2010) 1–19.
- [26] J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. Lopez-Peinado, R.M. Martin-Aranda, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Appl. Catal., B* **71** (2007) 44–56.
- [27] M. Dükkancı, G. Gunduz, S. Yılmaz, R.V. Prihod'ko, Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis, *J. Hazard. Mater.* **181** (2010) 343–350.
- [28] Y. Zhao, J. Hu, Photo-Fenton degradation of 17b-estradiol in presence of a-FeOOHR and  $H_2O_2$ , *Appl. Catal., B* **78** (2008) 250–258.
- [29] C. Walling, Fenton's reagent revisited, *Accounts Chem. Res.* **8** (1975) 125–131.
- [30] N. Kang, D.S. Lee, J. Yoon, Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenol, *Chemosphere* **47** (2002) 915–924.
- [31] J. Herney-Ramirez, M. Lampinen, M. Vicente, C. Costa, L. Madeira, Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 284–294.
- [32] J. De Laat, T.G. Le, Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process, *Appl. Catal., B* **66** (2006) 137–294.
- [33] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity, *Catal. Today* **126** (2005) 107–108.
- [34] C. Walling, A. Goosen, Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2987–2999.
- [35] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, F. Ghanbari, A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process, *J. Hazard. Mater.* **148** (2007) 98–102.

**SUMMARY****DEGRADATION OF INDUSTRIAL AZO DYE IN AQUEOUS SOLUTION BY HETEROGENEOUS FENTON PROCESS  
(FLY ASH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Milena R. Bečelić-Tomin, Milena B. Dalmacija, Božo D. Dalmacija, Ljiljana M. Rajić, Dragana D. Tomašević

*University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection,  
Novi Sad, Serbia*

(Scientific paper)

The aim of this study was to investigate the possibilities and efficiency of heterogeneous Fenton process with the use of fly ash from thermal power plants Kolubara, Serbia, as the catalyst in the degradation of industrial azo dye Zetanyl Rosso B-NG. The effects of various experimental parameters such as pH, temperature, concentration of fly ash, the initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and initial concentration of dye on the kinetics and efficiency of decolorization were investigated. Simultaneous leaching of iron from fly ash was monitored. The optimum conditions had been determined, and it was found that decolorization efficiency obtained after 150 min of reaction, was about 98.9%. The optimal parameters were: initial pH 3; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 6 mM; dosage of fly ash = 0.1 g/l (for dye concentration of 100 mg/l); temperature = 22 °C. The effectiveness of the applied treatment for mineralization of dye solution was investigated, under optimal conditions determined by the examination of various factors influencing the decolorization process at the specified contact time. The maximum achieved reduction of total organic carbon content was 96.5%. The results indicate that the reuse of fly ash as the catalyst support in •OH production in this process achieves significant efficiency in terms of decolorization, 94.4% and mineralization, 89.6%. Furthermore, fly ash showed adequate stability during the reaction (low iron leaching, concentrations under optimal reaction condition were about 2 mg/l).

**Keywords:** Heterogeneous Fenton process • Fly ash • Industrial azo dye • Decolorization • Mineralization