

# Mogućnost primene ferata(VI) u tretmanu efluenta industrijske otpadne vode u laboratorijskim uslovima

Ljiljana N. Nikolić-Bujanović, Milan I. Čekerevac, Milena M. Tomić, Mladen Z. Zdravković

IHIS Techno-experts d.o.o, Batajnički put 23, Beograd

## Izvod

U ovom radu prikazani su efekti primene ferata(VI) u tretmanu efluenta industrijske otpadne vode (IOV) u laboratorijskim uslovima. Korišćeni uzorci su mešavina efluenata otpadne vode iz različitih industrijskih postrojenja čiji sastav je određen analizom uzoraka pre tretmana feratom(VI). Određivanjem fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka, nađena je veoma visoka vrednost hemijske potrošnje kiseonika (HPK), 833,28 mg/l (uzorak 1) odnosno 26331 mg/l (uzorak 2), kao i koncentracija pojedinih polutanata viša od maksimalno dozvoljene. Primenjeni  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  sintetisan je elektrohemijomskom metodom i primenjivan *in situ*. Fizičko-hemijskim ispitivanjem uzoraka, posle tretmana različitim količinom (2, 5, 8 i 10 ml)  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  koncentracije 8 g/l pokazano je da se ferat(VI) može koristiti kao višefunkcionalno sredstvo pri prečišćavanju industrijske otpadne vode, pri čemu se količina zagađujućih materija svodi ispod maksimalno dozvoljenih vrednosti. Pokazana je visoka efikasnost ferata(VI) kao snažnog osidansa pri uklanjanju ukupnog P i do 99,5%, kao i suspendovanog materijala. Takođe je ukazano na visoku sorpcionu moć nastalog gvožđe(III)-hidroksida koji svojom razvijenom površinom apsorbuje 95,5%  $\text{F}^-$  i uklanja ih iz rastvora u obliku mulja.

**Ključne reči:** industrijska otpadna voda, ferat(VI), uklanjanje P i  $\text{F}^-$ .

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

Industrijske otpadne vode (IOV) nastaju upotrebom vode u tehnološkim procesima kao i u procesima proizvodnje energije. Sadržaj zagađujućih materija u IOV, koje su danas najveći zagađivači vodnih resursa, potiče iz proizvodnih procesa i varira u zavisnosti od vrste industrije: metalska, industrija celuloze i papira, farmaceutska, industrija prerade kože, nafte, gasa, prehrambena industrija, duvanska industrija, itd. S obzirom na postojeće direktive i zakonske uredbe [1–4] o sastavu efluenta IOV pre ispuštanja u recipijent, svuda u svetu se izuzetna pažnja poklanja postrojenjima i metodama za prečišćavanje IOV. Kontrolom voda iz industrijskih postrojenja na ulazu u recipijent od strane referentnih laboratorija dobijaju se podaci o kvantitativnom i kvalitativnom prisustvu zagađujućih materija u IOV. Metode koje se koriste pri procesima prečišćavanja IOV ne daju uvek zadovoljavajuće rezultate u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije polutanata, usled složenog sastava IOV kao i usled formiranja mnogih nusproizvoda tokom tretmana konvencionalnim metodama [5]. U tretmanu voda kao oksidaciona i dezinfekciona sredstva najčešće se primenjuju hlor, hipohlorit, hlor-dioksid, ozon, vodonik peroksid ili njihova kombinacija, kao i UV katalitički oksidacioni procesi. Međutim, problem ovih metoda je formiranje potencijalno

štetnih bioprodukata kao trihalometana i bromida [6]. Osim što postoji potreba za ekološki povoljnim oksidansima, takođe postoji potreba i za ekološki povoljnim koagulantima jer se pokazalo da koagulant na osnovi 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 [7].

Primena ferata(VI) u tretmanu otpadnih voda (OV) predstavlja potencijalnu atraktivnu alternativu kao samostalni višenamenski proces tretmana ili integrisan sa konvencionalnim metodama. U procesu tretmana OV ferat(VI) je moguće koristiti kao snažno oksidaciono, koagulaciono i flokulaciono sredstvo i kao efikasan dezinfektant [8–10] koji u poređenju sa uobičajenim sredstvima tretmana ne daje toksične bioprodukte [11]. Jedna od bitnih prednosti ferata(VI) je netoksičnost  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , snažnog koagulanta i flokulanta, koji nastaje redukcijom ferata(VI) pri oksidaciji polutanata prisutnih u OV različitog porekla i sastava [7,12,13]. Upotreba ferata(VI) kao višefunkcionalnih hemijskih reagenasa ima direktne aplikativne prednosti u jednostavnosti i ekonomskoj isplativosti postupka tretmana IOV, procednih voda deponija, pijaćih voda, sanitarnih otpadnih voda i otpadnih voda agrara. Primenom ferata(VI) u procesu tretmana voda postiže se izbegavanje formiranja toksičnih nusproizvoda, korišćenje jedne hemikalije, jednog sistema za doziranje i mešanje, manju dozu hemikalije nego kod konvencionalnih oksidanata i koagulanata, pa samim tim i manju proizvodnju mulja [14].

NAUČNI RAD

UDK 628.3.034.2:544.6

Hem. Ind. 69 (1) 43–50 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND131001017N

Prepiska: Lj.N. Nikolić-Bujanović, IHIS Techno-experts Beograd, Batajnički put 23, Beograd, Srbija.

E-pošta: [ihis@eunet.rs](mailto:ihis@eunet.rs)

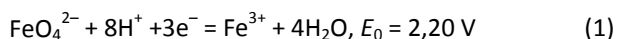
Rad primljen: 1. oktobar, 2013

Rad prihvaćen: 11. mart, 2014

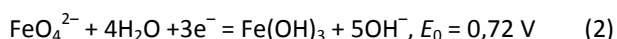
Istraživanja [15] pokazuju visoku efikasnost ferata(VI) pri uklanjanju mikropolutanata u postupcima obrade OV. Ferat(VI) ima mogućnost uklanjanja polutanata prisutnih u koncentracijama reda  $\mu\text{g/L}$  do  $\text{ng/L}$  koji se konvencionalnim metodama tretmana OV ne mogu ukloniti ili je preostala koncentracija polutanata viša od maksimalno dozvoljene [16].

Visok oksido–redukциони potencijal ferata(VI) u odnosu na konvencionalna sredstva dezinfekcije vode, oslobađanje nascentnog kiseonika pri oksidaciji vode, kao i izostanak formiranja hlornih i drugih toksičnih nusproizvoda, daje izuzetnu prednost feratu(VI) kao dezinfektantu. Poređenja su pokazala [17,18] veću efikasnost ferata(VI) primenjenog za prečišćavanje vode u odnosu na aluminijum sulfat i gvožđe sulfat, i to za 50% kod smanjenja zamućenja, 30% kod smanjenja ukupne hemijske potrošnje kiseonika i 10% veću efikasnost uništavanja bakterija.

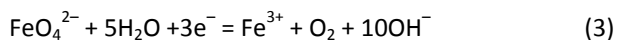
Reakcija redukcije ferata(VI) u kiseloj sredini prikazana je jednačinom (1) [19]:



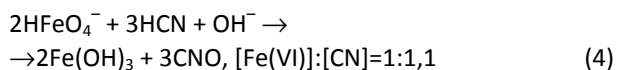
a u alkalnoj sredini reakcijom (2) [19]:



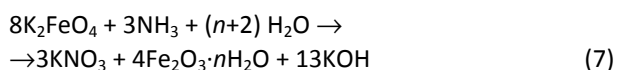
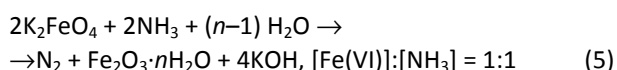
dok se pri oksidaciji vode feratom(VI) oslobađa nascentni kiseonik, snažni oksidacioni agens [20]:



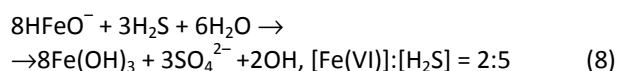
Feratom(VI) se mogu efikasno oksidovati različite vrste organskih i neorganskih jedinjenja i kompatibilan je sa drugim metodama prerade OV pa ih je moguće kombinovati [21]. Prema istraživanjima [22], maksimalan opseg procenta oksidacije feratom(VI), pri pH 8 je bio 18–47%, 23–47%, 85–100% i 32–55% za benzen, hlorobenzen, alilbenzen i 1-heksen-4-ol, redom, dok se fenoli kao frekventne zagađujuće materije u otpadnim i rečnim vodama mogu ukloniti od 99 do 100% tretmanom feratom(VI) koncentracije 0,1–2,0  $\text{mg/dm}^3$  tokom delovanja u trajanju od 30 min pri pH > 8 na temperaturi 25 °C [23]. Proučavana je i oksidacija nekoliko neorganskih polutanata, kao što su cijanidi [24,25]:



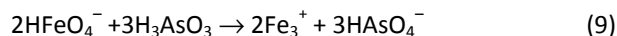
amonijak [24,26]:



i vodonik-sulfid [27,28]:



Istovremeno odigravanje procesa oksidacije i koagulacije primenom ferata(VI) omogućava uklanjanje niza metala i teških metala iz rastvora čak i arsena(III) koji se efikasno oksidiše feratom(VI) prema jednačini (9), a zatim koagulacijom i flokulacijom nastalim  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  uklanja u vidu mulja [29,30]:



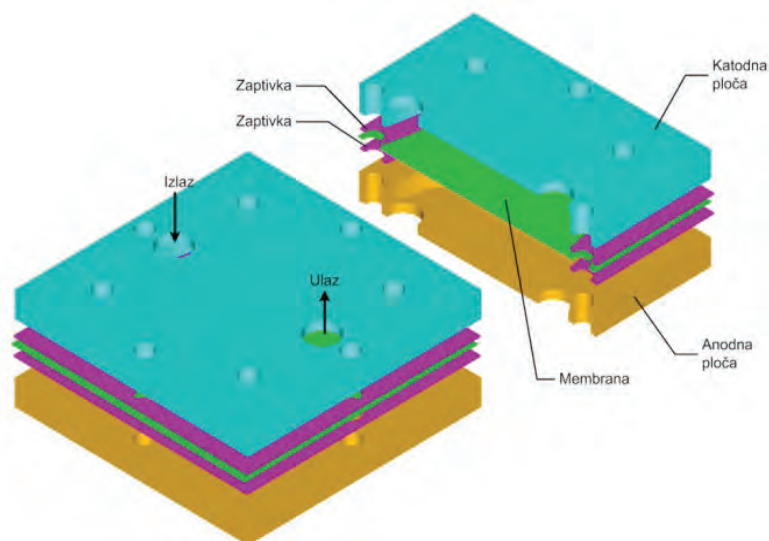
Ferat(VI) se može dobiti hemijskom sintezom: oksidacijom feri jedinjenja hipohloritima u jako alkalnim vodenim rastvorima i u rastopima oksidacijom feri jedinjenja alkalnim peroksidima, ili elektrohemijском sintezom, anodnim ratvaranjem gvožđa u jako alkalnim rastvorima (pH > 10) u transpaktivnoj oblasti [31,32]. Najprihvatljiviji metod sinteze ferata(VI) pri kontinualnoj primeni je elektrohemijска sinteza pri čemu se ferat(VI) *in situ* primenjuje pri prečišćavanju OV. Višegodišnjim naučno istraživačkim radom, prvi put kod nas, uspešno je elektrohemijском metodom sintetisan ferat(VI), a uz optimizaciju i objašnjenje anodnih procesa [32–34].

Ovaj rad prikazuje rezultate laboratorijskog eksperimenta primene elektrohemijски sintetisanog ferata(VI) u tretmanu efluenta IOV. Cilj eksperimenta je bio da se pokaže mogućnost i efikasnost primene ferata(VI) pri procesu uklanjanju polutanata iz efluenta IOV.

S obzirom na to da je tretman rađen samo na laboratorijskom nivou neophodno je dalje optimizovati količinu primenjenog ferata(VI) za pojedinačne polutante kao i obezbediti ponovljivost dobijenih rezultata.

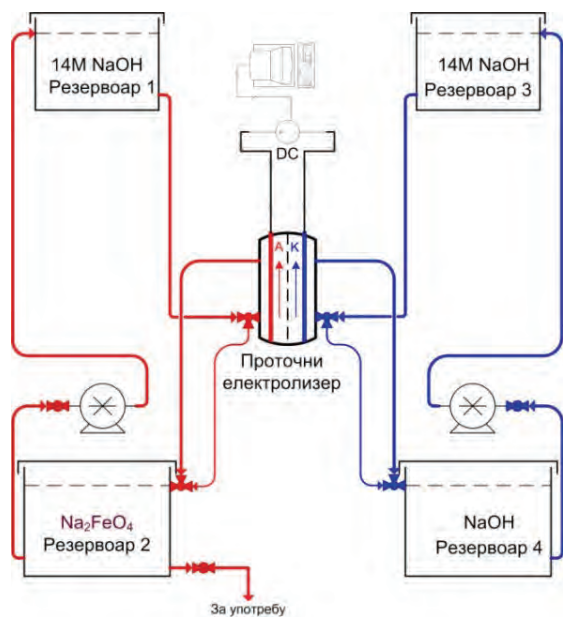
## EKSPERIMENTALNI RAD

Korišćeni rastvor 10 M NaOH pripreman je od NaOH p.a. kvaliteta, proizvođača Centrohema, Stara Pazova. Za pripremu rastvora korišćena je demineralizovana voda. Rastvor  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  koncentracije 8 g/l korišćen za tretman uzoraka efluenta IOV sintetisan je elektrohemijским postupkom. Postupak elektrohemijске sinteze alkalnog rastvora ferata(VI) vršen je u laboratorijskom postrojenju za elektrohemijску sintezu ferata(VI) sa protočnom dvodelnom elektrohemijском ćelijom [34], slike 1 i 2, i zasnovan na transpaktivnom anodnom rastvaranju legura gvožđa u rastvoru 10 M NaOH, u skladu sa prethodnim istraživanjima [32,33]. Anoda je od legure gvožđa sa sadržajem: silicijuma između 1,6 i 6%, ugljenika do 0,1%, mangana do 0,1%, bakra, sumpora i aluminijuma na nivou nečistoća. Katoda je od nerđajućeg čelika u obliku lima. Postupak anodnog rastvaranja vršen je u vremenu od 3 časa jačinom struje od 2,5 A ( $j = 85 \text{ mA cm}^{-2}$ ) i pri temperaturi od 25 °C, pri



Slika 1. Šema protočne elektrohemijske ćelije za sintezu ferata(VI).  
Figure 1. Scheme of the flow electrochemical cell for the synthesis of ferrate(VI).

čemu je dobijen rastvor  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  koncentracije 8 g/l. Koncentracija sintetisanog ferata(VI) kontrolisana je titrimetrijskom hromitnom metodom [35] pri temperaturi od 25 °C. Za tretman uzoraka efluenta IOV korišćen je sveže sintetisan ferat(VI).



Slika 2. Šema pilot postrojenja za sintezu ferata(VI).  
Figure 2. Scheme of the pilot plant for the synthesis of ferrate(VI).

Uzorci IOV korišćeni u eksperimentu uzorkovani su iz rezervoara smeše efluenta više vrsta IOV koji potiču iz različitih industrija: gumarske, prehrambene, proizvodnje toplotne energije, farmi. Korišćena IOV prethodno je tretirana nekom od osnovnih metoda tretmana kao što su taloženje prisutnog čvrstog materijala,

filtracija i neutralizacija. Rezultati kvalitativne i kvantitativne analize uzoraka smeše efluenta IOV dati su u tabeli 1.

Korišćena su dva uzorka zapremine od po  $V = 1$  l, fizičko–hemijskih karakteristika datih u tabeli 1. Oba ispitivana uzorka, najpre su tretirana sa 10 ml 10 M NaOH i posle taloženja od 24 h dekantovana. Posle tretmana NaOH izmerena je vrednost  $\text{pH}=12$  kod oba uzorka i 1 M sumpornom kiselinom podešena na vrednost  $\text{pH} 9$ . U dekantovane uzorke rastvora od 250 ml dodato je po 2, 5, 8, i 10 ml  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  koncentracije 8 g/l. Posle taloženja od 24 h uzorci su dekantovani i 1 M sumpornom kiselinom  $\text{pH}$  vrednost oba dekantovana rastvora je podešena do  $\text{pH} 7$ .

U tabeli 1 dati su rezultati kvalitativne i kvantitativne analize uzoraka IOV posle tretmana feratom(VI).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Analiza fizičko–hemijskih karakteristika ispitivanih uzoraka efluenta IOV posle tretmana  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ , tabela 1, pokazala je izuzetnu efikasnost ferata(VI) u uklanjanju organskih i neorganskih zagađujućih materija. U ispitivanim uzorcima, HPK je bio 833,28 mg/l (uzorak 1) odnosno 26331 mg/l (uzorak 2) što predstavlja 18 odnosno 580 puta veću vrednost od dozvoljene (dozvoljeno 45–150 mg/l) u zavisnosti od vrste tehnološke otpadne vode [4], dok su koncentracije pojedinih metala bile nekoliko puta veće od dozvoljenih (Cu dozvoljeno 0,1 mg/l, Zn dozvoljeno 0,2 mg/l) [4]. Takođe, nađena je visoka koncentracija ukupnog fosfora (dozvoljeno 2 mg/l) i fluorida (dozvoljeno 20 mg/l), 2–3 puta veća od dozvoljene [4]. Zabeležena je i izuzetno visoka kiselost ispitivane IOV  $\text{pH} < 1$  koja je nastala zakišeljavanjem uzoraka sumpornom kiselinom u cilju

Tabela 1. Fizičko–hemijske karakteristike efluenta industrijske otpadne vode – uzorci 1 i 2, pre i posle tretmana sa  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$   
 Table 1. Physicochemical characteristics of industrial wastewater effluent – samples 1 and 2, before and after the treatment

Parametar	Jedinica	Rezultati analize OV uzorak 1		Rezultati analize OV uzorak 2	
		Pre tretmana	Posle tretmana	Pre tretmana	Posle tretmana
Suspendovane materije	–	0,074	290	0,194	878
Taložne materije	mg/l	< 0,3	< 0,1	< 1	< 0,1
HPK	mg/l	833,28	333	26331	2 916
Amonijak	mg/l	7,9615	8,70	1,0839	44,75
Nitriti	mg/l	0,2902	3,12	0,2829	0,560
Nitrati	mg/l	44,64	100	42,66	128,4
Ukupan fosfor	mg/l	5,06	0,025	4,16	0,92
Fluoridi	mg/l	49	2,22	51,6	2,61
Sulfati	mg/l	2197	13917	9578	13898
Olovo	mg/l	< 0,030	< 0,03	0,072	< 0,03
Cink	mg/l	0,116	0,02	0,498	0,021
Bakar	mg/l	2,945	0,174	9,205	0,0848
Kadmijum	mg/l	< 0,005	0,005	< 0,005	< 0,005
Nikl	mg/l	0,016	0,002	0,048	0,002
pH	–	< 1	6,61	< 1	7,43

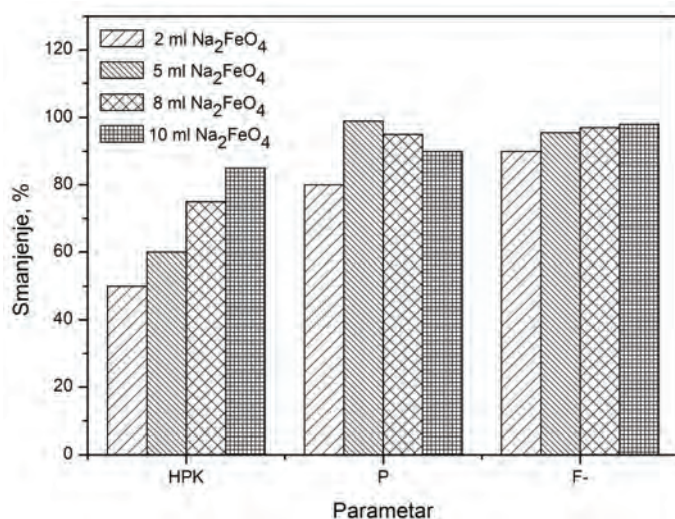
konzervacije. Iz tog razloga su najpre uzorci tretirani čistim 10 M NaOH što je povećalo pH vrednost, ali i uklonilo deo prisutnih jona metala koji su prešli u nerastvorno stanje i kao takvi uklonjeni iz rastvora. U tabeli 1 prikazani su rezultati fizičko-hemijske analize uzoraka od 250 ml IOV, pre i posle tretmana sa 5 ml  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  koncentracije 8 g/l. Analiza uzoraka koji su tretirani sa 2, 8 i 10 ml  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  rađena je samo za pojedinačne parametre (HPK, P i F) i uporedni rezultati su prikazani na histogramima, slike 3 i 4.

Predtretmanom uzoraka IOV NaOH eliminisan je iz rastvora deo polutanata, jona metala. Sa jedne strane predtretman NaOH umanjuje količinu potrebnog ferata(VI) za oksidaciju prisutnih polutanata, jer se ferat(VI)

neće trošiti na uklanjanje metala. Istovremeno, NaOH rastvoru podešava vrednost od pH 9 pri kome je ferat(VI) najstabilniji [7,36].

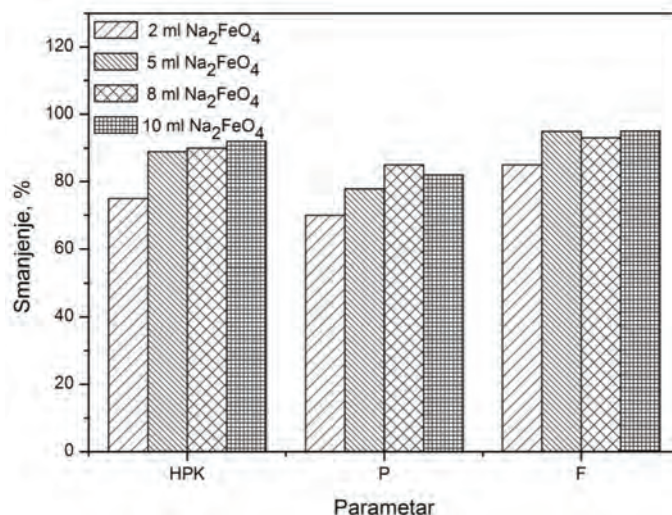
Na slikama 5 i 6 jasno se uočava promena u rastvoru nakon dodatka ferata(VI), koagulacija i flokulacija prisutnih zagađujućih materija fero(III)hidroksidom koji nastaje kao produkt redukcije ferata(VI). Gvožđe(III)-hidroksid ima veoma razvijenu površinu što mu omogućava adsorpciju nastalih produkata u reakciji oksidacije prisutnih polutanata feratom(VI), njihovu koagulaciju, flokulaciju i uklanjanje u obliku mulja.

Prema fizičko–hemijskim karakteristikama ispitanih uzoraka pre i posle tretmana efluenta IOV, koncentracija većine polutanata smanjena je za oko 60–99% u



Slika 3. Uporedni rezultati hemijske analize odabranih parametara uzorka 1 otpadne vode pre i posle tretmana.

Figure 3. Comparative results of the chemical analysis of selected parameters sample 1 wastewater before and after treatment.



Slika 4. Uporedni rezultati hemijske analize odabranih parametara uzorka 2 otpadne vode pre i posle tretmana.  
Figure 4. Comparative results of the chemical analysis of selected parameters sample 2 wastewater before and after treatment.



Slika 5. Izgled uzorka otpadne vode pre tretmana feratom(VI).  
Figure 5. Physical samples of wastewater before treatment by ferrate(VI).



Slika 6. Izgled uzorka otpadne vode po dodatku ferata(VI), koagulacija i obrazovanje flokula.  
Figure 6. Physical samples of wastewater by addition of ferrate(VI), coagulation and formation of flocs.

odnosu na početno stanje. S obzirom na to da su metali uglavnom istaloženi i uklonjeni natrijum(I)hidroksidom značajno je uporediti procenat smanjenja HPK, P i F u zavisnosti od količine dodatog ferata(VI). Prema rezul-

tatima prikazanim na histogramima, slike 3 i 4, značajno je smanjenje koncentracije ukupnog P, 7099,5%, čijem se uklanjanju u tretmanu voda posvećuje velika pažnja [37,38] jer je direktan uzročnik eutrofikacije (prekomernog rasta algi), i fluorida od 89-95,5% u odnosu na početnu vrednost. Međutim, s obzirom na to da je ferat(VI) neselektivno oksidaciono sredstvo veliki deo primenjenog ferata(VI) troši se na oksidaciju organskog materijala. Kako je nivo HPK tretiranih uzoraka IOV bio visok naročito u uzorku 2 i efikasnost uklanjanja P je nešto smanjena. Snažna koagulaciona svojstva Fe(OH)<sub>3</sub> dolaze do izražaja upravo u uklanjanju F<sup>-</sup> koji se mogu uklanjati upravo kompleksiranjem i koagulacijom sa Fe<sup>3+</sup> [39]. Sa povećanjem količine dodatog ferata(VI) dolazi do nešto većeg procenta eliminisanja P. Međutim, istovremeno se povećava i količina nastalog Fe(OH)<sub>3</sub> u reakciji oksidacije polutanata, koji svojim snažnim sorpcionim svojstvima značajno povećava količinu uklonjenih fluorida. Formiranje veće količine Fe(OH)<sub>3</sub>, usled katalitičkog efekta Fe(OH)<sub>3</sub> na proces raspadanja ferata(VI), prouzrokuje slabije iskorišćenje ferata(VI) u procesu oksidacije polutanata. Takođe treba ukazati na činjenicu da se usled veoma pozitivnog oksido-redukcionog potencijala deo ferata(VI) utroši na oksidaciju vode prema jednačini (3).

Rezultati analize IOV, tabela 1, posle tretmana feratom(VI) pokazuju i znatno povećanje prisutnog amonijaka, nitrata i nitrita, što je posledica prisustva velike kontaminiranosti organskim i biološkim materijalom koje sadrže azotna jedinjenja, a koje ferat(VI) oksidiše i razgrađuje do amonijaka, nitrata i nitrita. Uklanjanje azotnih jedinjenja iz rastvora može se vršiti procesima nitrifikacije odnosno oksidacije NH<sub>3</sub> do NO<sub>3</sub> pod dejstvom nitrifikacionih bakterija u aerobnim uslovima i denitrifikacije, redukcije NO<sub>3</sub> bez prisustva O<sub>2</sub> do elementarnog azota [40]. Međutim, oksidacija NH<sub>3</sub> se

takođe može uspešno vršiti feratom(VI) [26] prema jednačinama (6)–(8) pri čemu se pod određenim uslovima ( $\text{Fe}:\text{NH}_3 = 1:1$  i pH 9–10) 83%  $\text{NH}_3$  oksidiše do elementarnog azota, jednačina (6). Kako je u ranijim istraživanjima [10] pokazano ponovnim tretmanom ispitivanih uzoraka IOV feratom(VI), prisustvo amonijaka, nitrata i nitrita bilo bi značajno smanjeno jer bi se usled jako male koncentracije drugih polutanata ferat(VI) trošio na oksidaciju amonijaka, nitrata i nitrita. Proces denitrifikacije se time može izbeći.

Povećana koncentracija sulfata u ispitivanim uzorcima, posledica je dodavanja sumporne kiseline rastvoru zbog podešavanja pH vrednosti za optimalno delovanje ferata(VI). Posle tretmana IOV feratom(VI) prisutne sulfata je moguće lako neutralizovati rastvorom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i ukloniti ih iz rastvora kao talog  $\text{CaSO}_4$ .

## ZAKLJUČAK

Primerom tretmana IOV u laboratorijskim uslovima pokazano je da se elektrohemijski sintetisan ferat(VI) može uspešno koristiti u procesu obrade IOV kao snažno oksidaciono, koagulaciono i flokulaciono sredstvo uz ekološki provoljne produkte, svođenjem količine zagađujućih materija na maksimalno dozvoljene vrednosti. Utvrđena je visoka efikasnost ferata(VI) pri uklanjanju ukupnog P i  $\text{F}^-$ , ali u zavisnosti od visine HPK odnosno prisustva ukupnih organskih materija. Pri visokim vrednostima HPK veći deo ferata(VI) se troši na oksidaciju organskog materijala što doprinosi manjoj efikasnosti pri uklanjanju P i  $\text{F}^-$ . Snažno sorpciono svojstvo i velika razvijena površina  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , kao produkta redukcije ferata(VI) dolazi do izražaja posebno kod uklanjanja  $\text{F}^-$  koji se samo kompleksiranjem sa  $\text{Fe}^{3+}$  mogu ukloniti iz rastvora. Istovremeno sa većom količinom dodatog ferata(VI) dolazi do izražaja katalitički efekat  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  na proces raspadanja ferata(VI) što prouzrokuje slabije iskorišćenje ferata(VI) u procesu oksidacije polutanata.

Međutim, sa stanovišta efikasnosti i što većeg iskorišćenja ferata(VI) neophodna je dalja optimizacija procesa tretmana feratom(VI) za pojedinačne zagađujuće materije.

## Zahvalnica

Autori zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja u okviru čijih projekata, TR 34025 i 31080, projektnog perioda 2011–2014, je ovaj rad urađen. Takođe zahvaljujemo Institutu "Vatrogas", Novi Sad, na pruženoj tehničkoj podršci pri eksperimentalnom radu.

## LITERATURA

[1] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Council Directive 96/61/EEC.

- [2] Zakon o vodama, Sl. Glasnik RS, br. 30/2010.
- [3] Zakon o zaštiti životne sredine, Sl. Glasnik RS, br. 135/04.
- [4] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovi za njihovo dostizanje, Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012.
- [5] T.P. Driscoll, *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*, 3<sup>rd</sup> ed., Water Environment Federation, Alexandria, VA, 2008.
- [6] A. Yasar, A.B. Tabinda, Anaerobic treatment of industrial wastewater by UASB reactor integrated with chemical oxidation processes; an overview, *Pol. J. Environ. Stud.* **19** (2010) 1051–1061.
- [7] 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.
- [8] V.K. Sharma, Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant, *Adv. Environ. Res.* **6**(2) (2002) 143–156.
- [9] 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.
- [10] M.I. Čekerevac, Lj.N. Nikolić-Bujanović, M.B. Mirković, N.H. Popović, Application of electrochemically synthesized ferrate(VI) in the purification of wastewater from coal separation plant, *Hem. Ind.* **64** (2010) 423–430.
- [11] S.J. DeLuca, A.C. Chao, C. Smallwood Jr., Ames test of ferrate treated water, *J. Environ. Eng. ASCE* **109** (1983) 1159–1167.
- [12] 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.
- [13] V. Lescuras-Darrou, F. Lapique, G. Valentin, Electrochemical ferrate generation for wastewater treatment using cast irons with high silicon contents, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 57–63.
- [14] C. Stanford, J.Q. Jiang, M. Alsheyab, Electrochemical production of ferrate (iron VI): Application to the wastewater treatment on a laboratory scale and comparison with iron (III) coagulant, *Water Air Soil Poll.* **209** (2010) 483–488.
- [15] B. Yang, G.G. Ying, J.L. Zhao, S. Liu, L.J. Zhou, Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents, *Water Res.* **46** (2012) 2194–2204.
- [16] J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain), *Environ. Int.* **33** (2007) 596–601.
- [17] 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.
- [18] J.Q. Jiang, Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 617–623.

- [19] R.H. Wood, The heat, free energy, and entropy of the ferrate(VI) ion, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 2038–2041.
- [20] H. Goff, R.K. Murmann, Studies on the mechanism of isotropic oxygen exchange and reduction of ferrate(VI) ion ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971) 6058–6065.
- [21] J.D. Rush, Z. Zhao, B.H.J. Bielski, Reaction of ferrate(VI)/ferrate(V) with hydrogen peroxide and superoxide anion – a stopped-flow and premix pulse radiolysis study, *Free Radical Res.* **24** (1996) 187–198.
- [22] T.D. Waite, M. Gilbert, Oxidative destruction of phenol and other organic water residuals by iron(VI) ferrate. *J. Water Pollut. Control. Fed.* **50** (1978) 543–551.
- [23] Y. Lee, J. Yoon, U. 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.
- [24] V.K. Sharma, W. Rivera, J.O. Smith, B. O'Brien, Ferrate(VI) oxidation of aqueous cyanide, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2608–2613.
- [25] N. Costarramone, A. Kneip, A. Castetbon, Ferrate(VI) oxidation of cyanide in water, *Environ. Technol.* **25** (2004) 945–956.
- [26] V.K. Sharma, J.T. Bloom, V.N. Joshi, Oxidation of ammonia by ferrate(VI), *J. Environ. Sci. Health, A* **33** (1998) 635–650.
- [27] V.K. Sharma, J.O. Smith, F.J. Millero, Ferrate(VI) oxidation of hydrogen sulfide, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2486–2491.
- [28] V.K. Sharma, R.A. Rendon, F.J. Millero, Oxidation of sulphur-containing compounds by ferrate(VI) in the aquatic environment, *Abstr. Pap. J. Amer. Chem. Soc.* **217** (1999) 110.
- [29] C.M. Vogels, M.D. Johnson, Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions, Technical completion report, Account number 01423922, New Mexico Wat. Res. Inst., New Mexico State University, Las Cruces, NM, 1998.
- [30] Y.M. 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.* **37a** (2003) 5750–5756.
- [31] F. Beck, R. Kaus, M. Oberst, Transpassive dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 173–183.
- [32] M.I. Čekerevac, Lj.N. Nikolić-Bujanović, M.V. Simičić, Investigation of electrochemical synthesis of ferrate Part I: Electrochemical behavior of iron and its several alloys in concentrated alkaline solutions, *Hem. Ind.* **63** (2009) 387–395.
- [33] Lj. Nikolić-Bujanović, M. Čekerevac, M. Vojinović-Miloradov, A. Jokić, M. Simičić, A comparative study of iron-containing anodes and their influence on electrochemical synthesis of ferrate(VI), *J. Ind. Eng. Chem.* **18** (2012) 1931–1936.
- [34] M. Čekerevac, Lj. Nikolić-Bujanović, M. Mirković, A. Jokić, Tehničko rešenje: "Protočni elektrolizer za proizvodnju vodenog rastvora ferata(VI) pogodnog za preradu voda različitog porekla", 2011, Prirodno-matematički fakultet, Kosovska Mitrovica.
- [35] J.M. Schreyer, G.V. Thompson, L.T. Ockerman, Oxidation of chromium(III) with potassium ferrate(VI), *Anal. Chem.* **22** (1950) 1426–1427.
- [36] F.R. Espinoza-Quinones, M.M.T. Fornari, A.N. Módenes, S.M. Palácio, F.G. da Silva Jr, N. Szymanski, Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation, *Chem. Eng. J.* **151** (2009) 59–65.
- [37] L.E. De-Bashan, Y. Bashan, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Water Res.* **38** (2004) 4222–4246.
- [38] G.K. Morse, S.W. Brett, J.A. Guy, J.N. Lester, Review: phosphorus removal and recovery technologies, *Sci. Total Environ.* **212** (1998) 69–81.
- [39] R. Weerasooriyaa, D. Aluthpatabandib, Chemical kinetics of iron(III)-fluoride complexation, *Toxicol. Environ. Chem.* **69** (1999) 1–8.
- [40] W.K. Johnson, G.T. Schroepfer, Nitrogen Removal by Nitrification and Denitrification, *Journal WPCF* **36** (1964) 1015–1036.

## SUMMARY

### POSSIBLE APPLICATIONS OF FERRATE(VI) IN THE TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER EFFLUENT IN THE LABORATORY

Ljiljana N Nikolić-Bujanović, Milan I Čekerevac, Milena M Tomić, Mladen Z Zdravković

*IHS Techno-experts d.o.o, Batajnički put 23, Beograd*

(Scientific paper)

This paper shows the effects of ferrate(VI) application in the treatment of industrial wastewater effluent in laboratory conditions. The used samples are mixture of wastewater effluent from various industrial plants whose composition was determined by analyzing samples before the ferrate(VI) treatment. Determining physical-chemical characteristics of the samples showed very high chemical oxygen demand (COD) and the concentrations of individual pollutants are higher than the allowed maximum. In the tested samples, the COD was from 18 (sample 1) to 580 times (sample 2) greater than allowed (allowed 45–150 mg/l), while the concentrations of certain metals were several times higher than allowed (Cu allowed 0,1 mg/l, Zn allowed 0,2 mg/l). Also, a high concentration of total phosphorus content (allowed 2 mg/l) and fluoride was found (allowed 20 mg/l), 2–3 times higher than permissible. The applied  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  was synthesized by electrochemical method and applied *in situ*. Physical-chemical testing of samples, after treatment with different amounts (2, 5, 8, and 10 ml) of  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  in concentration of 8 g/l showed that ferrate(VI) can be used as a multifunctional agent in the purification of industrial wastewater, where in the amount of contaminating matter is reduced below the maximum permitted level. It was demonstrated the high efficiency of ferrate(VI) as a strong oxidant in the removal of total P and suspended materials. Also pointed out was the high sorption power of the generated ferric(III)hydroxide, which with its developed surface absorbs 95,5% of the  $\text{F}^-$  and removes it from the solution in the form of sludge. The shown high efficiency of ferrate(VI) in the total removal of P (70 to 99.5%) and  $\text{F}^-$  (89 to 95.5%), depending on the presence of the total COD value or the presence of the total organic substances. At high values of the COD the major part of ferrate(VI) is consumed in the oxidation of organic material and the formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , which accelerate the process of decomposition of ferrate(VI), which contributes to reduced efficiency of the removal of P and  $\text{F}^-$ .

*Keywords:* Industrial wastewater effluent

• Ferrate(VI) • P and  $\text{F}^-$  removal