

Optimizacija hemijskog prečišćavanja otpadne vodene emulzije iz procesa obrade obojenih metala

Cilj ovog rada je unapređenje postupka za obradu otpadnih vodenih emulzija iz procesa obrade obojenih metala. Ispitivanje postupka je izvršeno na laboratorijskom nivou koristeći kao model emulziju napravljenu od ulja Fesol 09 (FAM, Kruševac) i destilovane vode. Emulzija je tretirana rastvorom gvožđe(III)-hlorida na različitim pH vrednostima (7, 9, 11 i 12). Efikasnost hemijskog prečišćavanja je merena određivanjem hemijske potrošnje kiseonika (HPK) koristeći kalijum-permanganat kao oksidujuću reagens. Takođe, ispitivan je uticaj kalcijumovog jona na proces prerade emulzije. Na osnovu dobijenih rezultata definisan je optimalni postupak hemijskog prečišćavanja metodom taloženja rastvorom gvožđe(III)-hlorida. Nađeno je da su optimalni uslovi za obradu otpadnih vodenih emulzija: jako bazna sredina, koncentracija gvožđe(III)-hlorida od 3.7 mmol/dm^3 i koncentracija hidratisanog kreča od 5.4 mmol/dm^3 . Takođe, merena je efikasnost uklanjanja teških metala tokom hemijske obrade otpadne vodene emulzije. Utvrđeno je da se tokom obrade otpadne vodene emulzije uklanja više od 90% bakra i cinka, tako da je zaostala koncentracija ovih metala više od dvadeset puta manja od maksimalnih propisom dozvoljenih vrednosti za ove metale.

Uvod

Pomoćna sredstva pri obradi metala obezbeđuju rashlađivanje i podmazivanje u toku obrade i time produžavaju vek trajanja alata. Najširu primenu u mnogim procesima obrade imaju mineralna ulja, kao što su Fesol 05 i Fesol 09 (FAM, Kruševac). Pored

pozitivnih efekata na proces obrade metala, pomoćna sredstva pri obradi metala mogu imati i negativan uticaj na životnu sredinu. Na otpadne vode, nastale nakon procesa obrade metala, poslednjih desetak godina se gleda kao na krajnje opasne zagađivače. Jedan od načina da se ta opasnost smanji je prečišćavanje otpadnih vodenih emulzija pre odlaganja. Hemijska koagulacija, iza koje sledi gravitaciono taloženje, često se primenjuje za prečišćavanje otpadnih voda ove vrste. U ovim procesima prečišćavanja kao koagulanti najčešće se koriste aluminijum-sulfat, gvožđe(III)-hlorid, hidratirani kreč i polielektroliti (Cheremisinoff 2002). Prilikom hidrolize soli aluminijuma i gvožđa dolazi do formiranja teško rastvorljivih hidroksida koji se u vodi ponašaju kao koloidi i skloni su aglomeraciji. Teško rastvorljivi hidroksidi metala prisutne zagađivače u vodi uključuju u svoju strukturu ili ih adsorbuju na površini agregata. Gvožđe(III)-hlorid kao koagulant daje dobre rezultate za najširi opseg koncentracije i pH, pogotovo za pH vrednosti iznad 4 (Kuusik, Viisimaa 1999).

Hemijski postupak, razvijen na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, sastoji se u delovanju aluminijum-sulfata kao koagulanta, koji destabilizuje emulziju, i hidratisanog kreča, kao baze i taložnog sredstva, koji povećava pH suspenzije i taloži prisutne jone metala u obliku hidroksida.

U ovom istraživanju hemijska obrada modela vodene emulzije sastoji se u delovanju gvožđe(III)-hlorida kao koagulanta. Poznato je da aluminijum-sulfat, koji se koristi kao koagulant u procesima hemijskog prečišćavanja, u kombinaciji sa hidratiranim krečom ne samo da izaziva koagulaciju koloidnih čestica, već i smanjuje sile adhezije čime se olakšava dehidratacija mulja (Fresenius *et al.*, 1989). U cilju utvrđivanja uticaja kalcijumovih jona ispitana je i efikasnost prečišćavanja gvožđe(III)-hloridom uz dodatak hidratisanog kreča.

Cilj istraživanja je iznalaženje optimalnih uslova za hemijsko prečišćavanje vodenih emulzija

Milena Petrović (1988), Vlasotince, Južnomoravskih brigada 4, učenica 3. razreda Gimnazije "Stevan Jakovljević" u Vlasotincu

MENTOR:
dr Zoran Todorović, docent na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu Univerziteta u Nišu

mineralnih ulja (Fesol 09) nastalih u procesu obrade obojenih metala.

Materijal i metode

Model vodene emulzije napravljen je rastvaranjem 2.07 g ulja Fesol 09 u 1 dm³ destilovane vode. Na ovom modelu je na različitim pH vrednostima (7, 9, 11 i 12) ispitivan uticaj koncentracije jona kalcijuma na efikasnost hemijskog prečišćavanja, koja je merena preko smanjenja organskog opterećenja i koncentracije jona bakra i cinka. Efikasnost izdvajanja organske materije praćena je merenjem potrošnje kalijum-permanganata pre i posle obrade emulzije, dok je koncentracija metala određivana metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije. Takođe, praćena je brzina sedimentacije, odnosno merena visina stuba bistre tečnosti svakih 30 sekundi tokom prva 2 minuta, zatim narednih 5 minuta u periodima od 60 sekundi i u periodima od 300 sekundi poslednjih 20 minuta taloženja.

Obrađivano je po 500 cm³ vodene emulzije dodavanjem 1 cm³ rastvora gvožđe(III)-hlorida (koncentracije 1.85 mol/dm³). Prilikom ispitivanja uticaja kalcijumovog jona na efikasnost prečišćavanja u probe je dodavano po 50, 125, 200 i 300 mg hidratisanog kreča. U modele vodene emulzije takođe su dodavane 1, 5, 10 i 20 MDK koncentracije bakra i cinka prilikom ispitivanja uticaja hemijskog prečišćavanja na njihove koncentracije. Nakon dodavanja rastvora, emulzija je mešana 5 minuta brzinom 120 obrtaja/min (faza koagulacije), a zatim 30 minuta brzinom od 54 obrtaja/min (faza flokulacije). Tako izmešani model-sistem ostavljen je da se staloži i pri tome je praćena promena visine stuba bistre tečnosti iznad taloga u zavisnosti od vremena.

Za određivanje potrošnje kalijum-permanganata uzeto je 10 cm³ emulzije, koja je zatim, uz dodatak 5 cm³ H₂SO₄ (1:3), zagrevana do ključanja. U ključali rastvor dodato je 5.5 cm³ KMnO₄ ($c = 0.0023$ mol/dm³) i nastavljeno sa zagrevanjem. U probe je zatim dodavano 5.5 cm³ oksalne kiseline ($c = 0.0050$ mol/dm³). Tako obezbojeni rastvor je titrovan kalijum-permanganatom do pojave ružičaste boje, postojane 30 s. Ukoliko bi prilikom dodavanja 5.5 cm³ KMnO₄ došlo do obezbojavanja rastvora dodate količine kalijum-permanganata su povećavne (Poček 1990). Za proračun potrošnje kalijum-permanganata korišćena je sledeća formula:

$$P = \frac{[(a + c) \cdot M' - \frac{2bM''}{5}]}{V} \cdot 1000 \cdot 158.04 \text{ mg/dm}^3$$

gde je: P – potrošnja KMnO₄ u mg/dm³, M' – koncentracija KMnO₄, M'' – koncentracija H₂C₂O₄, c – zapremina rastvora KMnO₄ koncentracije M' utrošenog za titraciju u cm³, V – zapremina uzorka u cm³, a – zapremina rastvora KMnO₄ koncentracije M' , dodatog uzorku, u cm³, b – zapremina rastvora H₂C₂O₄ koncentracije M'' , dodatog uzorku, u cm³.

U zavisnosti od probe, emulziji su dodati rastvori različitih koncentracija teških metala, koje su jednake ili višestruko veće (5, 10 i 20 puta) od maksimalno dozvoljenih vrednosti (MDK). MDK vrednost za bakar iznosi 2 mg/dm³, a za cink 5 mg/dm³ (Ljubisavljević *et al.* 1995).

Efikasnost prečišćavanja se računa po formuli $(P_0 - P)/P_0$, gde P_0 predstavlja utrošenu količinu kalijum-permanganata pre obrade emulzije i iznosi 1544 mg/dm³ emulzije, a P utrošenu količinu kalijum-permanganata nakon određene hemijske obrade.

Rezultati i diskusija

U tabelama 1 i 2 prikazane su vrednosti potrošnje kalijum-permanganata i efikasnost prečišćavanja modela vodene emulzije dodatkom rastvora gvožđe(III)-hlorida sa i bez dodatka hidratisanog kreča (5.4 mmol/dm³).

Tabela 1. Potrošena količina kalijum-permanganata i efikasnosti prečišćavanja modela vodene emulzije tretirane gvožđe(III)-hloridom

pH	P_{KMnO_4} [mg/L]	Efikasnost (%)
7	201	86.7
9	219	85.8
11	306	80.1
12	313	79.7

Dodatkom koagulant gvožđe(III)-hlorida stvara se suspenzija flokulisanih čestica, koje su po sastavu, pre svega, gvožđe-hidroksid. Gvožđe(III)-hidroksid se izdvaja u obliku flokulisanog, želatinoznog taloga, koji se teško taloži i dehidratiše (Patterson 1985). Razgradnja emulzije se odigrava u dva koraka koji slede jedan za drugim: koagulacija i flokulacija. U prvom koraku, dodatkom koagulant

gvožđe(III)-hlorida, izaziva se destabilizacija vodene emulzije. Ovaj proces odigrava se odmah po dodatku koagulantna vodenoj emulziji, uz intenzivno mešanje, koje osigurava ravnomernu raspodelu koagulantna.

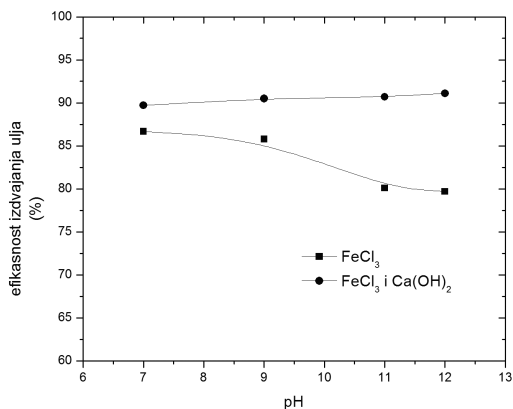
Tabela 2. Potrošena količina kalijum-permanganata i efikasnosti prečišćavanja modela vodene emulzije tretirane gvožđe(III)-hloridom i hidratisanim krečom u koncentraciji 200 mg Ca(OH)₂ u 500 cm³ emulzije.

pH	P [mg/L KMnO ₄]	Efikasnost (%)
7	155	89.7
9	146	90.5
11	144	90.7
12	137	91.1

Dodatkom gvožđe(III)-hlorida postiže se izoelektrično stanje koloidnih čestica, koje se karakteriše njihovom elektroneutralnošću. Dodatkom suprotno naelektrisanih jona smanjuje se elektrostatičko površinsko naelektrisanje (zeta potencijal), tako da se koloidne čestice mogu privlačiti i spajati u veće aglomerate (flokule). Druga faza, flokulacija, obuhvata transportne procese koji obezbeđuju maksimalan broj sudara čestica, usled čega se stvaraju aglomerati koji dalje rastu do veličine kada se lako izdvajaju iz suspenzije. Ova faza se odigrava uz umereno mešanje, koje potpomaže transportne procese, a ne vodi razbijanju stvorenih aglomerata. Stvaranje i taloženje gvožđe(III)-hidroksida je glavni faktor za ukupnu efikasnost procesa prečišćavanja, uključujući koagulaciju, flokulaciju i taloženje flokulisanih čestica.

Kao što je poznato, aluminijum-sulfat u kombinaciji sa hidratisanim krečom ne samo da izaziva koagulaciju koloidnih čestica, već i smanjuje sile adhezije, čime se olakšava dehidratacija mulja (Fresenius *et al.* 1989). U cilju utvrđivanja uticaja hidratisanog kreča ispitana je efikasnost prečišćavanja gvožđe(III)-hloridom pri različitim pH vrednostima uz dodatak hidratisanog kreča od 200 mg u 500 cm³ emulzije (tabela 2). Kao što se vidi, dodatkom hidratisanog kreča, odnosno u prisustvu kalcijumovog jona efikasnost prečišćavanja gvožđe(III)-hloridom ne zavisi od pH vrednosti.

Rezultati ispitivanja efikasnosti prečišćavanja prikazani su na slici 1.



Slika 1. Efikasnost prečišćavanja modela vodene emulzije tretirane gvožđe(III)-hloridom i smešom gvožđe(III)-hlorida i hidratisanog kreča u koncentraciji 200 mg Ca(OH)₂ u 500 cm³ emulzije.

Figure 1. Clearance efficiency of model emulsion treated by iron(III)-chloride and mixture of iron(III)-chloride and hydrated lime

Kako kalijum-permanganat različito reaguje na različitim pH vrednostima, međusobno se mogu porediti efikasnosti prečišćavanja na samo određenim pH vrednostima. Efikasnost na pH = 7 iznosi 86.8% prilikom hemijskog prečišćavanja bez dodatka hidratisanog kreča i raste na 89.7% nakon dodavanja hidratisanog kreča. Na pH = 9 razlika u efikasnosti pre i posle dodavanja hidratisanog kreča je veća i raste sa 85.8% na 90.5%. Daljim povećanjem pH raste i razlika u efikasnosti. Na pH = 11 raste sa 80.2% na 90.7%, dok na pH = 12 raste sa 79.7% na 91.1%. Kao što se vidi na slici 1, efikasnost prečišćavanja je veća prilikom prerade emulzije gvožđe(III)-hloridom u kombinaciji sa hidratiranim krečom.

Tabela 3. Uticaj kalcijumovog jona na efikasnost prečišćavanja modela vodene emulzije gvožđe(III)-hloridom i hidratisanim krečom pri konstantnoj pH vrednosti pH=12

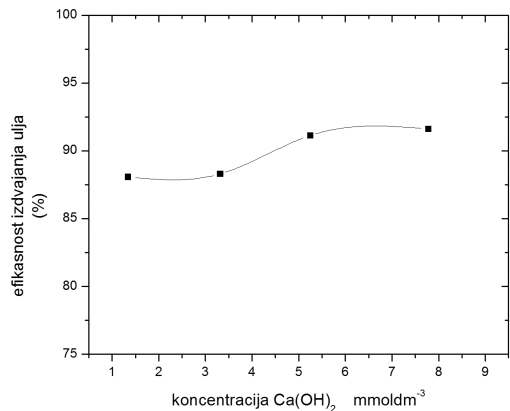
Koncentracija Ca(OH) ₂ [mg/500 cm ³ emulzije]	P _{KMnO4} [mg/L]	Efikasnost (%)
50	184	88.1
125	181	88.3

200	138	91.1
300	130	91.6

U cilju utvrđivanja uticaja jona kalcijuma na efikasnost prečišćavanja modela emulzije izvršene su hemijske obrade modela gvožđe(III)-hloridom pri konstantnoj pH vrednosti ($\text{pH} = 12$), uz dodatak različitih količina kalcijumovog jona. Iz tabele 3 se vidi da sa povećanjem količine dodatog kalcijum-hidroksida sa 50 mg na 300 mg dolazi do povećanja efikasnosti prečišćavanja sa 88.1 na 91.6%. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 2.

U otpadnoj vodenoj emulziji mineralnog ulja iz procesa obrade obojenih metala uvek se nalaze joni cinka, bakra, kadmijuma, olova, gvožđa, mangana i dr., koji trajno zagađuju životnu sredinu ako se otpadne emulzije neodgovorno ispuštaju u vodotokove. U cilju procene uticaja hemijske obrade vodenih emulzija na izdvajanje jona ovih metala u otpadnim vodenim emulzijama, merene su koncentracije jona bakra i cinka pre i posle obrade modela emulzije gvožđe(III)-hloridom i hidratisanim krečom. Obradivane su emulzije koje su sadržale ove metale u koncentracijama koje su jednake ili višestruko veće (5, 10 i 20 puta) od maksimalno dozvoljenih vrednosti (MDK) za pojedine metale. Tipične koncentracije jona nekih metala u otpadnim vodenim emulzijama su (u mg/dm^3): cink 12.9 i bakar 5.5 (Kovačević 2003), koje su značajno manje od koncentracija metala koje su primenjene u ovom ispitivanju. Kao što se vidi iz tabele 4, hemijskom obradom vodenih emulzija, pored ukljanjanja organskog zagađenja, efikasno se uklanjaju joni bakra i cinka. Koncentracije zaostalih metala nakon obrade su manje od njihovih MDK vrednosti čak i prilikom dodavanja 20 puta većih koncentracija. Efikasnost ukljanjanja jona cinka je preko 98%, dok je efikasnost ukljanjanja jona bakra do 90% i kada su njegove koncentracije 20 puta veće od MDK vrednosti. To je bitno radi procene graničnih vrednosti do kojih mogu da se opterećuju emulzije teškim metalima u procesima obrade obojenih metala.

U cilju utvrđivanja uticaja kiselosti bez prisustva kalcijumovog jona na brzinu bistrenja posle hemijske obrade ispitivana je brzina bistrenja modela emulzija pri konstantnim pH vrednostima. Brzine bistrenja (sedimentacije) praćena je vizuelno, uz merenje promene položaja granice bistre zone sa vremenom. U odsustvu kalcijumovog jona, nezavisno od pH vrednosti u opsegu 7 do 12, ne dolazi do



Slika 2. Uticaj kalcijumovog jona na efikasnost prečišćavanja modela vodene emulzije gvožđe(III)-hloridom i hidratisanim krečom pri konstantnoj $\text{pH}=12$

Figure 2. The effect of calcium ion on chemical efficiency of oily-wastewater treatment of emulsion treated by iron(III)-chloride and hydrated lime at constant $\text{pH}=12$

taloženja emulzije posle hemijske obrade, već se emulzija razgrađuje i stvara se suspenzija flokulisanih čestica koje lebde unutar tečnosti. Posmatranjem je konstatovano da su flokulisane čestice najkрупnije pri $\text{pH} = 9$.

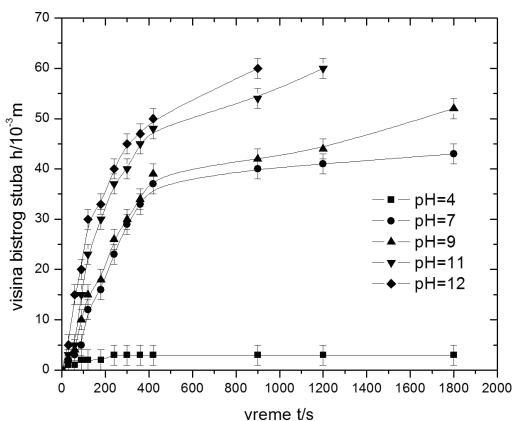
Slike 3 i 4 ilustruju uticaj pH vrednosti i koncentracije teških metala na brzinu sedimentacije nakon hemijske obrade.

U prisustvu kalcijumovog jona dolazi do taloženja flokulisanih čestica, a brzina bistrenja zavisi od pH. Na slici 3 prikazane su zavisnosti visine zone bistre tečnosti od vremena pri bistrenju modela emulzija posle hemijske obrade gvožđe(III)-hloridom i hidratisanim krečom (200 mg hidratisanog kreča na 500 cm^3 emulzije u kojoj je koncentracija ulja 2.074 g/dm^3) na različitim pH vrednostima. Kao što se vidi na slici 3, sa povećanjem pH znatno se ubrzava bistrenje i skraćuje vreme trajanja bistrenja. Za razliku od bistrenja posle hemijske obrade bez dodatka hidratisanog kreča, gde se flokulisane čestice nisu taložile, u prisustvu kalcijumovog jona u baznoj sredini taloženje flokula je jako brzo.

Kao što pokazuje slika 4, brzina bistrenja emulzije posle hemijske obrade zavisi i od koncentracije metalnih jona. Sa povećanjem koncentracije metal-

Tabela 4. Promena koncentracije jona Cu, Zn i Cd posle hemijske obrade modela emulzije pri koncentraciji hidratisanog kreča 300 mg Ca(OH)₂ na 500 cm³ emulzije i pH = 12

Koncentracija jona	Koncentracija metala pre obrade emulzije	Koncentracija metala nakon obrade emulzije	Procenat zaostalog metala nakon obrade emulzije
Cu (MDK = 2 mg/dm ³)			
MDK	2	0.195	9.75
5 MDK	10	0.472	4.72
10 MDK	20	0.472	2.36
20 MDK	40	0.982	2.46
Zn (MDK = 5 mg/dm ³)			
MDK	5	0.075	1.50
5 MDK	25	0.095	0.38
10 MDK	50	0.231	0.46
20 MDK	100	1.572	1.57

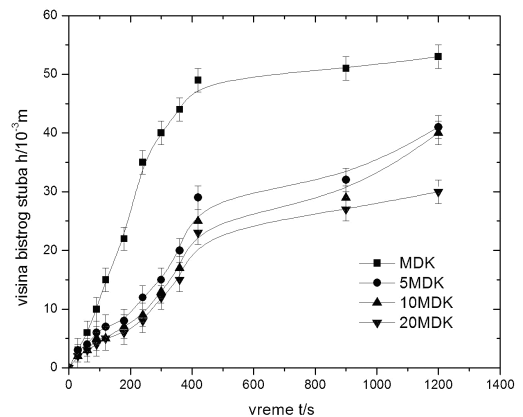


Slika 3. Uticaj kiselosti na brzinu bistenja modela emulzije ulja Fesol 09 gvožđe(III)-hloridom i hidratisanim krečom

Figure 3. Acidity effect on sedimentation rate of model emulsion made by Fesol 09 treated by iron(III)-chloride and hydrated lime

nih jona u emulziji usporava se brzina bistenja suspenzija flokulisanih čestica. To je posledica građenja voluminoznih hidroksida dodatih teških metala.

Zaključak



Slika 4. Uticaj koncentracije teških metala na brzinu bistenja kada su koncentracije metala jednake MDK, 5MDK, 10MDK i 20MDK

Figure 4. Sedimentation rate of model emulsion made by Fesol 09 in presence of heavy metals ions (Cu, Zn and Cd) in concentrations of one, five, ten and twenty times more than the allowed limits

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Prisustvo kalcijumovog jona povećava efikasnost prečišćavanja gvožđe(III)-hloridom nezavisno od pH vrednosti.

- Hemijskom obradom vodenih emulzija pored uklanjanja organskog zagađenja, efikasno se uklanjaju joni bakra i cinka i kada su njihove koncentracije 20 puta veće od MDK vrednosti. Joni cinka se efikasno uklanjaju čak i do 98%, dok se joni bakra uklanjaju do 90% kada emulzija sadrži 20 puta veće koncentracije od njihovih MDK vrednosti.
- Hemijskom obradom vodenih emulzija samo gvožđe(III)-hloridom (bez dodatka hidratisanog kreča) pri svim pH vrednostima stvara se suspenzija flokulisanih čestica koje lebde unutar tečnosti.
- Povećanjem pH ubrzava se bistrenje i skraćuje se vreme trajanja bistrenja posle hemijske obrade gvožđe(III)-hloridom i hidratisanim krečom.
- Povećanje koncentracije metalnih jona u emulziji usporava bistrenje suspenzija flokulisanih čestica.

Literatura

Cheremisinoff N P. 2002. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Boston: Bitterworth and Heinemann, pp 97-102

Đorđević, D. 2006. Optimizacija hemijskog prečišćavanja otpadne vodene emulzije iz procesa obrade obojenih metala. Diplomski rad. Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu.

Fresenius W., Schneider W., Boehenke B., Poeppinghaus K. 1989. *Waste Water Technology: Origin, Collection, Treatment and Analysis of Waste Water*. Berlin: Springer

Kuusik R., Viisimaa L. 1999. A new dual coagulant for water purification. *Water Research*, 33 (9): 2075.

Ljubisavljević D., Đukić A., Babić B. 1995. *Prečišćavanje optadnih voda*. Beograd: Građevinski fakultet

Poček B. 1990. *Voda za piće*. Beograd: Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu

Veljković V., Kovačević V., Lazić M., Savić D., Skala D. 2003. Treatment of used oil-in water emulsions from a non-ferrous metalworking plant. II Regional Symposium "Chemistry and Environment" – Proceedings. Kruševac, pp. 263-264.

Milena Petrović

Optimization of Waste Metal Working Fluids Treatment

Oily wastewater generated by various industries and subsequently discharged into the natural environment creates a major ecological problem throughout the world. This wastewater occurs most frequently in a form of oil-in-water emulsion. A particularly stable emulsion is generated by the metal-finishing or metalworking industry during mechanical operations such as grinding, rolling, alkaline degreasing and transportation. Oily wastewater is characterized by a complex composition because it may contain oil (mineral, vegetable or synthetic), fatty acids, emulsifiers, corrosion inhibitors, bactericides and other chemicals. The traditional methods for the separation of oil emulsion can be classified as chemical, mechanical and thermal. The chemical methods are used most often and they are primarily based on the breakage of waste oil-in-water emulsion by the combined effects of coagulant (aluminium-sulphate, iron(III)-chloride, etc.) and lime, used as a base and precipitation agent.

The purpose of this work was to develop a technology for treating the waste oil-in-water emulsion from non ferrous metal processing plant. The technology was developed on the laboratory level using model emulsion prepared from mineral oil FESOL 09 (FAM, Kruševac) and distilled water. The emulsion was treated by iron(III)-chloride on different pH values (7, 9, 11, 12). Efficiency of the chemical treatment was measured by chemical oxygen demand (COD) using potassium-permanganate as the oxidizing agent. The effect of calcium ion was also investigated. On the bases of investigated results the optimum chemical treatment method by iron(III)-chloride was defined. For the optimum waste oil-in-water emulsion chemical treatment it is necessary to add the iron(III)-chloride in a concentration of 3.7 mmol/dm³, lime in concentration of 5.4 mmol/dm³ and strong basic medium (about pH 12). The efficiency of heavy metal removal from waste oil emulsion by chemical treatment was also demon-

strated. More than 90% off Cu and Zn were removed from the emulsion which contained Cu and Zn in concentrations more than twenty times higher than the maximum concentration allowed by law.