

Ispitivanje efikasnosti i optimizacija procesa hemijske koagulacije za preradu komunalnih otpadnih voda

Cilj istraživanja je procena efikasnosti metode hemijske koagulacije za uklanjanje fosfatnih jona i organskih materija iz otpadnih voda i određivanje optimalnih uslova za njenu primenu. Uzorak otpadne vode je uzet sa mesta izlivanja beogradske kanalizacije u reku Savu. U laboratorijskim uslovima simulirana je primena metoda hemijske koagulacije aluminijum sulfatom i gvožđe (III) hloridom na uzorku komunalne otpadne vode. Metoda je primenjivana na različitim vrednostima pH. Pre i posle tretmana vode hemijskim koagulantima vršena je hemijska analiza vode, pri čemu su određivane mutnoća, koncentracije ukupnih fosfata, gvožđa i aluminijuma, kao i hemijska potrošnja kiseonika. Rezultati pokazuju da primena aluminijum sulfata ($Al_2(SO_4)_3$) i gvožđe (III) hlorida ($FeCl_3$) u procesu hemijske koagulacije za prečišćavanje otpadnih voda dovodi do efikasnog uklanjanja suspendovanih materija, fosfata i organskih materija uz minimalan porast koncentracije jona metala poreklom iz primenjenog koagulant. Uzimajući u obzir ove parametre, koji su u tretiranoj vodi značajno ispod maksimalnih dozvoljenih koncentracija za otpadne vode, voda tretirana hemijskim koagulantima ($FeCl_3$ i $Al_2(SO_4)_3$) može biti bezbedno ispuštena u recipijente nakon dodatnog tretmana za uklanjanje nitratnih jedinjenja. Pokazano je da su optimalne pH vrednosti otpadne vode za primenu metode hemijske koagulacije aluminijum sulfatom i gvožđe (III) hloridom između 6 i 8, što znači da se metoda može primenjivati i bez prethodne korekcije pH u otpadnoj vodi.

Uvod

Komunalne vode se smatraju najvećim zagađivačima vodotokova. Polazeći od činjenice da je voda najvažniji resurs XXI veka, razvijene evropske zemlje posvećuju vodama veliku pažnju. Direktiva 91/271/EEC (EEC 1991) daje standardne koncentracije merenih parametara kojih moraju da se pridržavaju zemlje članice EU. Prečišćavanje otpadnih voda predstavlja jednu od najracionalnih mera u domenu zaštite voda od zagađenja. Zato je jedan od najvažnih zadataka u oblasti zaštite voda izgradnja i optimalno funkcionisanje postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

Beograd nema izgrađeno ni jedno takvo postrojenje, pa se sve kanalisane vode prikupljene sistemom Beogradske kanalizacije (BK) ispuštaju bez prečišćavanja u recipijente Dunav i Savu i druge gradske vodotokove, što čini grad velikim zagađivačem. Pregledom podataka dobijenih od Laboratorije JKP Beogradski vodovod i kanalizacija, kvalitet i količina otpadnih komunalnih voda na svim izlivima u reke Savu i Dunav su međusobno prilično ujednačene tokom višegodišnjeg praćenja (Sekulić i Kostić 2011). Sadržaj organskih materija, izražen kao hemijska potrošnja kiseonika (HPK) i biološka potrošnja kiseonika (BPK) u komunalnim vodama koje se ispuštaju u reke, veći je od propisanih vrednosti. Takođe, nitrati, nitriti i ukupni fosfati su iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK) (EEC 1991). U sastav komunalnih voda Beograda ulaze i prirodne organske materije iz voda

Sara Antić (2000), Novi Beograd, Omladinskih brigada 7a, učenica 3. razreda Zemunske gimnazije, Beograd

MENTORI:

dr Biljana Dojčinović, dipl. hemičar, viši naučni saradnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

dr Dejan Grujić, doktor medicine, specijalista kliničke biohemije, Dom zdravlja Novi Kneževac

sa ulica i organske materije iz drugih izvora za- gađenja. Do sada nije poznata optimizovana metoda hemijske koagulacije za preradu komunalnih voda Beograda.

Cilj istraživanja je procena efikasnosti metode hemijske koagulacije za uklanjanje fosfatnih jona i organskih materija iz otpadnih voda beogradske kanalizacije i određivanje optimalnih uslova za njenu primenu.

Materijal i metode

Istraživanje je izvedeno početkom februara 2017. godine. U okviru terenskih istraživanja uzorkovana je komunalna otpadna voda sa mesta njenog izlivanja iz gradske kanalizacione mreže u reku Savu, na lokaciji „Šest topola” kod Beogradskog sajma. Uzorak vode ostavljen je da stoji na sobnoj temperaturi 24 sata kako bi se suspendovane materije istaložile. Nakon toga je odliven supernatant koji je korišćen u daljem eksperimentalnom radu.

Laboratorijski rad obuhvatio je simulaciju primene metode hemijske koagulacije u eksperimentalnim uslovima i određivanje koncentracije ukupnih fosfata i hemijske potrošnje kiseonika (HPK) u vodi pre i posle tretmana hemijskim koagulantima. Određivane su i koncentracije jona metala (aluminijuma i gvožđa) kako bi se procenila količina ovih jona, poreklom iz hemijskog koagulantata, koja zaostaje u vodi nakon tretmana (Greenberg *et al.* 1998). Kao hemijski koagulant u istraživanju korišćeni su aluminijum sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) i gvožđe (III) hlorid (FeCl_3) (Liu *et al.* 2013). Hemijska potrošnja kiseonika određivana je standardnom volumetrijskom metodom. Koncentracije ukupnih fosfata, gvožđa i aluminijuma izmerene su metodom induktivno spregnute plazme optičke emisije spektroskopije. Mutnoća je određivana turbidimetrijski,

a pH metodom pHmetrije. Primena metode hemijske koagulacije sa oba koagulantata ispitana je na uzorcima vode u kojima su prethodno podešavane različite celobrojne pH vrednosti u intervalu od 3 do 11. Korekcija pH vrednosti uzorka vršena je uz pomoć rastvora sumporne kiseline koncentracije 0.1 mol/L, natrijum hidroksida koncentracije 0.1 mol/L i kontinuiranog praćenja vrednosti pH uz pomoć pH-metra.

Eksperimentalni postupak primene hemijske koagulacije: Nakon što je odmereno je 50 cm³ vode u kojoj je prethodno podešena odgovarajuća pH vrednost, uzorak vode je mešan na magnetnoj mešalici 30 sekundi na 250 obrtaja/min. U toku mešanja dodato je 5 mL rastvora hemijskog koagulantata ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ili FeCl_3) odgovarajuće koncentracije (0.8 mmol/L) i mešanje je nastavljeno narednih 2 minuta (Kukobat *et al.* 2014). Potom je brzina mešanja smanjena na 40 obrtaja/min i mešanje je nastavljeno tokom narednih 15 minuta. Nakon završenog mešanja, tretirana voda je ostavljena da stoji 30 minuta kako bi se pod dejstvom gravitacije izvršila sedimentacija. Nakon izvršene sedimentacije odliven je supernatant koji je dalje korišćen kao uzorak za određivanje koncentracije ukupnih fosfata, aluminijuma, gvožđa i hemijske potrošnje kiseonika.

Rezultati i diskusija

Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda i njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju i prirodni recipijent propisuje maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK) hemijskih parametara otpadnih voda koje se ispuštaju u prirodne recipijente. Rezultati ispitivanja otpadne vode iz beogradske kanalizacije uz MDK za otpadnu vodu prikazani su u tabeli 1. Poređenjem ovih vrednosti sa MDK može se zaključiti da otpadna

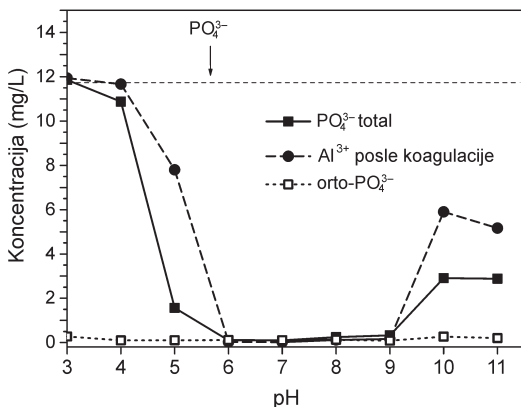
Tabela 1. Rezultati analize netretirane otpadne vode i MDK za otpadne vode

	pH	ukupan PO_4^{3-} (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Mutnoća (NTU)	HPK (mgO ₂ /L)
Netretirana otpadna voda	7.65	11.70	0.0001	0.1499	43.5	312
MDK	6.5-9.0	1.00	10.0000	1.0000	–	125

voda iz beogradske kanalizacije sadrži vrlo visoke koncentracije fosfata i oksidabilnih materija organskog porekla zbog čega, prema trenutno važećoj zakonskoj regulativi, ne sme biti ispuštana u reku bez prethodnog tretmana.

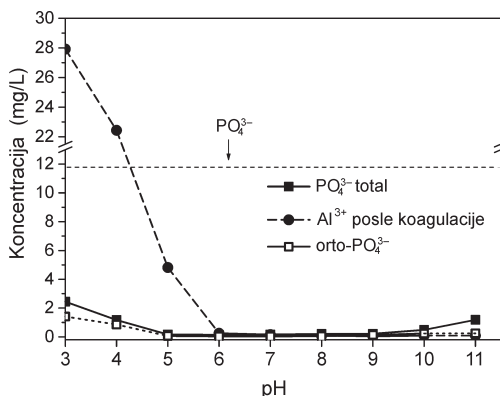
Rezultati istraživanja pokazali su da primenom rastvora aluminijum sulfata u koncentraciji od 0.8 mmol/L kao hemijskog koagulanta u intervalu vrednosti pH 6-9 dolazi do značajnog pada koncentracije fosfata u otpadnoj vodi, i to ispod MDK (10 mg/L). Takođe, primećen je porast koncentracije aluminijuma nakon tretmana u odnosu na vrednosti u netretiranoj otpadnoj vodi. Ovaj porast koncentracije aluminijuma zapažen je na svim ispitivanim pH vrednostima, ali je jedino pri pH vode 3 i 4 ova vrednost iznad MDK za otpadne vode. Minimalno zaostajanje jona aluminijuma u vodi nakon tretmana registrovano je pri pH vrednostima vode 6-9, što je optimalan pH opseg i za uklanjanje fosfata (slika 1).

Primenom rastvora gvožđe (III) hlorida koncentracije 0.8 mmol/L, pri vrednostima pH između 6 i 10 zapažen je značajan pad koncentracije fosfata u otpadnoj vodi (ispod 1 mg/L). Primećen je i porast koncentracije gvožđa u vodi nakon tretmana u odnosu na vrednosti u netretiranoj vodi



Slika 1. Efikasnost uklanjanja fosfatnih jona i promene koncentracije jona aluminijuma prilikom primene $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kao hemijskog koagulanta na različitim pH vrednostima

Figure 1. Removal efficiency of phosphate ions and change in concentration of iron ions when applying $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as a chemical coagulant at different pH values



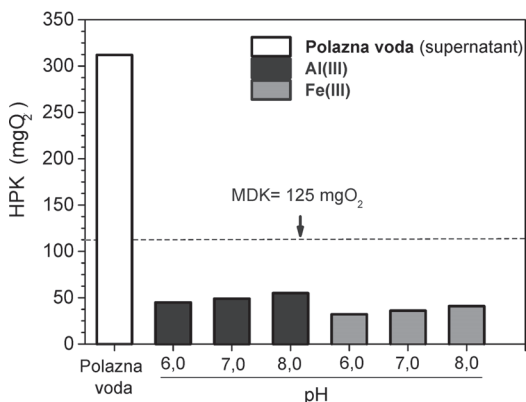
Slika 2. Efikasnost uklanjanja fosfatnih jona i promene koncentracije jona gvožđa prilikom primene FeCl_3 kao hemijskog koagulanta na različitim pH vrednostima

Figure 2. Removal efficiency of phosphate ions and change in concentration of iron ions when applying FeCl_3 as a chemical coagulant at different pH values

za pH vrednosti između 3 i 7. Za pH vrednosti 6 i 7 koncentracija gvožđa u vodi ne premašuje dozvoljene koncentracije, dok je na pH vrednostima između 3 i 5 koncentracija gvožđa iznad MDK za otpadne vode (1 mg/L). Minimalno zaostajanje jona gvožđa u vodi nakon tretmana izmereno je na pH 9 (slika 2).

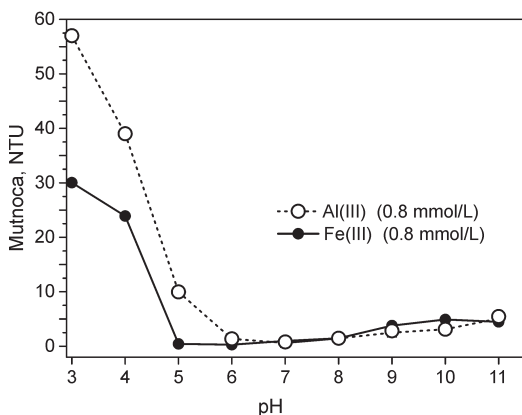
Dobijeni rezultati pokazali su da su optimalne vrednosti pH za primenu metode hemijske koagulacije rastvorima aluminijum sulfata i gvožđe (III) hlorida u koncentraciji 0.8 mmol/L između 6 i 9.

Uticaj hemijske koagulacije na otklanjanje organske materije iz komunalnih voda ispitivan je merenjem promene hemijske potrošnje kiseonika (HPK) u vodi pri optimalnim vrednostima pH (6-8) (slika 3). Izmerena vrednost HPK u netretiranoj vodi iznosila je 310 mgO_2/L . Rezultati prikazani na slici 3 pokazuju da je došlo do značajnog smanjenja HPK nakon tretmana hemijskim koagulantima pri ispitivanim vrednostima pH (6-8). Sve dobijene vrednosti HPK u vodi nakon tretmana hemijskim koagulantima bile su značajno ispod maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) propisane Pravilnikom o otpadnim vodama, koja iznosi 125 $\text{mg O}_2/\text{L}$.



Slika 3. Promena HPK posle tretmana hemijskom koagulacijom pri različitim vrednostima pH

Figure 3. Change of COD after chemical coagulation treatment at different pH values



Slika 4. Promena mutnoće vode nakon tretmana hemijskim koagulantima u zavisnosti od pH

Figure 4. Change in water turbidity after chemical coagulation treatment dependence on pH

Rezultati istraživanja su pokazali da nakon primene metode hemijske koagulacije pri vrednostima pH 6 i 7 dolazi do značajnog smanjenja mutnoće otpadne vode sa 43.5 na vrednosti manje od 1 NTU (slika 4).

Koagulant FeCl_3 je efikasno uklonio fosfate u širem opsegu pH vrednosti nego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. U is-

tom opsegu pH, FeCl_3 je imao manji zaostatak gvožđa nego što je to bio slučaj sa zaostatom aluminijuma iz $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Pokazao je bolje rezultate u smanjenju HPK, fosfata i mutnoće. U slučaju grešaka tokom eksperimenta gvožđe je manje toksično od aluminijuma, samim tim su i posledice manje. Ukoliko bi se postupak primenio na realnom primeru, ekonomičnije je koristiti FeCl_3 nego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Zaključak

Istraživanjem je pokazano da primena aluminijum sulfata ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) i gvožđe (III) hlorida (FeCl_3) u procesu hemijske koagulacije za prečišćavanje otpadnih voda dovodi do efikasnog uklanjanja suspendovanih materija, fosfata i organskih materija. Primenom ovih metoda mogu se uspešno smanjiti pokazatelji zagađenja, uz minimalan porast koncentracije jona metala poreklom iz primenjenog koagulanta. Uzimajući u obzir ove parametre, koji su u tretiranoj vodi značajno ispod maksimalnih dozvoljenih koncentracija za otpadne vode, otpadna voda tretirana hemijskim koagulantima (FeCl_3 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) može biti bezbedno ispuštena u vodonatove. Pokazano je da su optimalne pH vrednosti otpadne vode za primenu metode hemijske koagulacije aluminijum sulfatom i gvožđe (III) hloridom između 6 i 8, što znači da se metoda može primenjivati bez prethodne korekcije pH. Buduća istraživanja treba usmeriti u pravcu dalje optimizacije metode i određivanja minimalne količine hemijskih koagulanata koje treba primeniti za postizanje najboljeg efekta. Takođe, neophodno je ispitati i efikasnost metode na uklanjanje azotnih materija iz otpadnih voda.


Zahvalnost. Eksperimentalni deo rada je urađen u Laboratoriji za analitičku hemiju, Hemijskog fakulteta u Beogradu. Zahvaljujem se mentoru dr Biljani Dojčinović, višem naučnom saradniku Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, zato što me je uvela u problematiku, naučila eksperimentalnim metodama i pomogla u interpretaciji rezultata. Veliku zahvalnost dugujem mentoru dr Dejanu Grujiću, koji mi je pomogao oko pisanja rada i tumačenja rezultata. Takođe, zahvaljujem se i dr Daliboru Stankoviću, naučnom saradniku

Hemijskog fakulteta na pomoći oko eksperimenata. Voda je za potrebe istraživanja dobijena od JKP Beograd, pa se zahvaljujem tehničkom direktoru Vukomanu Sekuliću, kako na dobijenom uzorku vode, tako i na korisnim diskusijama o stanju komunalnih voda u Beogradu i njihovom monitoringu.

Sara Antić

Efficiency and Optimization of the Chemical Coagulation Process for Municipal Wastewater Treatment

The aim of this research is to evaluate the effectiveness of the method of chemical coagulation for the removal of phosphate ions and organic matter from wastewater, as well as to determine the optimum conditions for its application. A wastewater sample was taken from the site of the outflow of the Belgrade sewage into the Sava river, from the location "Šest topola" near Belgrade Fair. The application of the chemical coagulation method with aluminum sulfate and iron (III) chloride was simulated on the sample of municipal wastewater in laboratory conditions. The method was applied at different pH values. Chemical analysis of the water was performed before and after the treatment, whereby the concentrations of total phosphates, iron and aluminum, as well as chemical oxygen demand (COD), were determined. The results of the research have shown that the use of aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and iron (III) chloride (FeCl_3) in the process of chemical coagulation for the purification of wastewater is very efficient for the removal of suspended solids, phosphates and organic matter, with minimal increase of the concentration of metal ions which originate from the applied coagulant. Taking into account these parameters, which were found to be significantly below the maximum permissible concentrations for wastewater in the sample, the wastewater treated with chemical coagulants (FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) can be safely released after additional treatment for the removal of nitrate compounds. It has been shown that the optimal pH values of the wastewater for the application of the chemical coagulation method with aluminum sulphate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and iron (III) chloride (FeCl_3) are between 6 and 8, which means that this method can be applied without any previous correction of pH in wastewater.



Literatura

EEC 1991. Urban Waste Water Directive: Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment. *Official Journal of the European Communities*, L 135: 40. Dostupno na: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31991L0271:en:NOT>

Greenberg A. E., Clesceri L. C., Rice E. W. (ur.) 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. Washington: APHA, AWWA, WPCF

Kukobat R., Vukić Lj., Drljača D., Papuga S. 2014. Uticaj temperature vode i doze koagulanta na proces bistenja površinske vode uz modelovanje procesa. *Zaštita materijala*, **55** (3): 304.

Liu Y. Y., Zhang W. J., Yang X. Y., Xiao P., Wang D. S. 2013. Advanced treatment of effluent from municipal WWTP with different metal salt coagulants: Contaminants treatability and floc properties. *Separation and purification technology*, **120** (1): 123.

Sekulić V., Kostić B. 2011. Otpadne vode Beogradske kanalizacije, njihov kvalitet i količine na izlivima u recipijente Savu i Dunav. U *Zbornik radova: 40. konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštiti voda, Zlatibor* (ur. A. Đukić). Beograd: Srpsko društvo za zaštitu voda, str. 315-320.