



**PETI NAUČNO-STRUČNI
SKUP POLITEHNIKA**

ZBORNİK RADOVA



**BEOGRADSKA
POLITEHNIKA**



Beograd, 13. decembar 2019. godine

GENERALNI SPONZOR

GAMA
digital centar

GLAVNI SPONZORI

 **CONATUS**


comex
ECO-PACKAGING

Tuli 

 **ramipa**
FABRIKA NALEPNICA www.ramipa.com


RECIKLAŽNI CENTAR
BOŽIĆ I SINOVI

 **Pn**
Pn

Lodey


STITI
Tetra Pak®
ŠTO JE DOBRO


ASTRA
SECURITY & DETECTION


VIZARTIS

SPONZORI

 **sarch**


papirprint


Holiday Inn
AN IHG® HOTEL


Milbo
ZA JEDNO DO BEZBEDNOSTI

 **Smurfit Kappa**


TEHPRO

 **miteco**

SUPERLAB
Your lab - Our passion


print Land
VEKA TRADING Co d.o.o.


alta nova
ALTA NOVA PRINTING HOUSE

EURODOM
KUPATILA // SANITARJE // KERAMIKA


FILD

 **Foka**


basis
#dobroupakovano


DPC
GROUP BEOGRAD


MOVE
D.O.O.
nekontrolisana fleksibilnost



PETI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA

ZBORNİK RADOVA

Izdavač

Beogradska politehnika
Brankova 17, Beograd
www.politehnika.edu.rs

Za izdavača

prof. dr Vojkan Lučanin

Urednici sekcija:

dr Jelena Drobac
dr Ivana Matić Bujagić
dr Svetozar Sofijanić
dr Aleksandra Nastasić
dr Nenad Đorđević

Tehnička priprema i dizajn korica

Tim Beogradske politehnike

Dizajn logoa Skupa

Dušan Borović



PETI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA

ZBORNİK RADOVA

DIZAJN
ŽIVOTNA SREDINA I ODRŽIVI RAZVOJ
BEZBEDNOST I ZDRAVLJE NA RADU
MENADŽMENT KVALITETOM
GRAFIČKO INŽENJERSTVO

Beograd, 2019. godine



PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA PRIMENOM OZONIZACIJE

Jovanka Kovačina¹, NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu

Milena Milošević², NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za ekologiju i tehnoekonomiku, Univerzitet u Beogradu

Aleksandra Božić³, VŠSS Beogradska politehnika

Aleksandar Jovanović⁴, Tehnološko - metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Aleksandar Marinković⁵, Tehnološko - metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Antonije Onjia⁶, Tehnološko - metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dragan Povrenović⁷, Tehnološko - metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Apstrakt: Usled razvoja industrije i rastom populacije tokom poslednjih godina javljaju se problemi u vezi sa otpadnim vodama iz proizvodnje koje je neophodno rešavati na ekološki i ekonomičan način. Sve otpadne vode iz postrojenja bez obzira kako su nastale sadrže štetne materije koje mogu da imaju i određen stepen toksičnih primesa, moraju se prečistiti ako njihov kvalitet ne odgovara zakonskim okvirima. Svrha tretmana otpadnih voda je uklanjanje štetnih materija čime se postiže smanjnje stepena njene zagađenosti, a istovremeno se ostvaruje i određen ekonomski i ekološki efekat, stoga je u ovom radu izvršeno prečišćavanje otpadne vode postupkom taloženja upotrebom kalcijum-oksida u cilju uklanjanja koloidnih materija i teških metala. Većina zagađujućih materija su organskog porekla i njihovo ukljanjanje vršiče se primenom naprednih oksidacionih procesa korišćenjem ozona i ozona u kombinaciji sa ultrazvukom u cilju postizanja kvaliteta vode koji odgovara zakonskoj regulativi. Proces prečišćavanja će se optimizovati u odnosu na tehnološki postupak, koncentraciju, vreme tretmana i količinu primenjenog oksidacionog sredstva. Stepenn zagađenosti vode organskim jedinjenjima će se određivati na osnovu merenja HPK, BPK i koncentracije teških metala (olovo, gvožđe, hrom, bakar, cink, aluminijum).

Ključne reči: otpadne vode, HPK, BPK, ozonizacija

PURIFICATION OF WASTE WATER USING OZONIZATION

Abstract: Due to the development of industry and population growth during the in recent years, there are problems with wastewater from production that needs to be addressed in an environmentally and economical way. All wastewaters from industry, no matter how they are created, contain harmful substances that may have some degree of toxicity, must be treated if their quality does not meet the legal requirements. The purpose of wastewater treatment is to remove harmful substances, thereby reducing its pollution level, and at the same time, it also has a certain economic and environmental effect. Therefore, wastewater treatment was carried out in this work

¹ jkovaina93@yahoo.com

² milenamilosevictmf@gmail.com

³ abozic@politehnika.edu.rs

⁴ aleksandarjovanovic.tmf@gmail.com

⁵ marinko@tmf.bg.ac.rs

⁶ onjia@tmf.bg.ac.rs

⁷ povrenovic@tmf.bg.ac.rs

by precipitation using calcium oxide to remove colloidal substances and heavy metals. Most pollutants are of organic origin and their removal will be carried in this work out using advanced oxidation processes using ozone, and ozone in combination with ultrasound to achieve water quality that complies with the law. The purification process will be optimized with respect to, method, time and amount of oxidizing agent applied. The degree of pollution of water by organic compounds will be determined on the basis of measurements of HPK, BOD and the concentration of heavy metals (lead, ferrum, chromium, copper, zinc, aluminum).

Keywords: wastewater, COD, BOD, ozonization

1. UVOD

Razvojem nauke i tehnologije omogućena je proizvodnja velikog broja različitih zagađujućih materija. Pod tim se podrazumevaju materije koje ispuštanjem u životnu sredinu ili ekosistem mogu da izazovu negativne posledice po zdravlje ljudi i okolinu. Različite grane industrije razvijene su na principu ostvarivanja maksimalnog profita, bez ili uz minimalna ulaganja u zaštitu životne sredine. U svetu i kod nas u pogledu kvaliteta otpadnih voda postoji veliki nedostatak informacija o kontaminaciji površinskih i podzemnih voda, usled nekontrolisanog i neracionalnog ispuštanja značajnih količina netretiranih industrijskih otpadnih efluenata [1]. Da bi se bilo koja otpadna voda mogla tretirati na dovoljno efikasan način, neophodno je poznavati sastav i količinu komponenata koje se u njoj nalaze.

Kako je većina otpadnih efluenata organskog porekla, poslednjih godina razvijale su se metode i sistemi za prečišćavanje otpadnih voda dizajnirani tako da uklanjaju organsku materiju. Razvojem metoda pored organskih mogu da se detektuju i antropogeni polutanti neorganskog porekla, jedinjenja azota i fosfora kao i teški metali u veoma niskim koncentracijama [1]. Promene koncentracije organskih materija, nutrijenata i drugih zagađujućih materija u vodi, utiču na promenu njenog kvaliteta, s toga je potrebno da se projektuje postrojenje koje će održavati koncentracije materija u vodi na vrednostima koje zadovoljavaju propise [2].

Da bi se industrijska otpadna voda uspešno biološki, hemijski i mehanički obradila prolazi kroz tretmane prečišćavanja koji se sastoje od koagulacije-flokulacije, prečišćavanja sa solima gvožđa i aluminijuma, filtracije na jednomedijumskim i dvomedijumskim filtrima, filtracije na granulovanom aktivnom uglju kao i primenu jačih oksidacionih sredstava poznatih pod nazivom unapređeni procesi oksidacije (eng. *Advanced oxidation processes*, AOPs) koji vode oksidaciji ili mineralizaciji organskih molekula, pri atmosferskim uslovima [3]. Posebna pažnja se posvećuje ukupnom sadržaju organskih materija koje se brzo mikrobiološki razgrađuju. Najbolji pokazatelj njihove koncentracije je teorijska vrednost hemijske potrošnje kiseonika – HPK i biološke potrošnje kiseonika – BPK. Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) kao zbirni parametar obuhvata sadržaj svih materija u otpadnim vodama koje se mogu oksidovati tj. količina kiseonika koja se potroši pri potpunoj oksidaciji organskih komponenata u neorganske proizvode i koristi se za procenu stepena zagađenja vode organskim materijama [4]. BPK karakteriše biološku aktivnost i glavni je pokazatelj zagađenosti otpadnih voda [5].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Materijali i metode

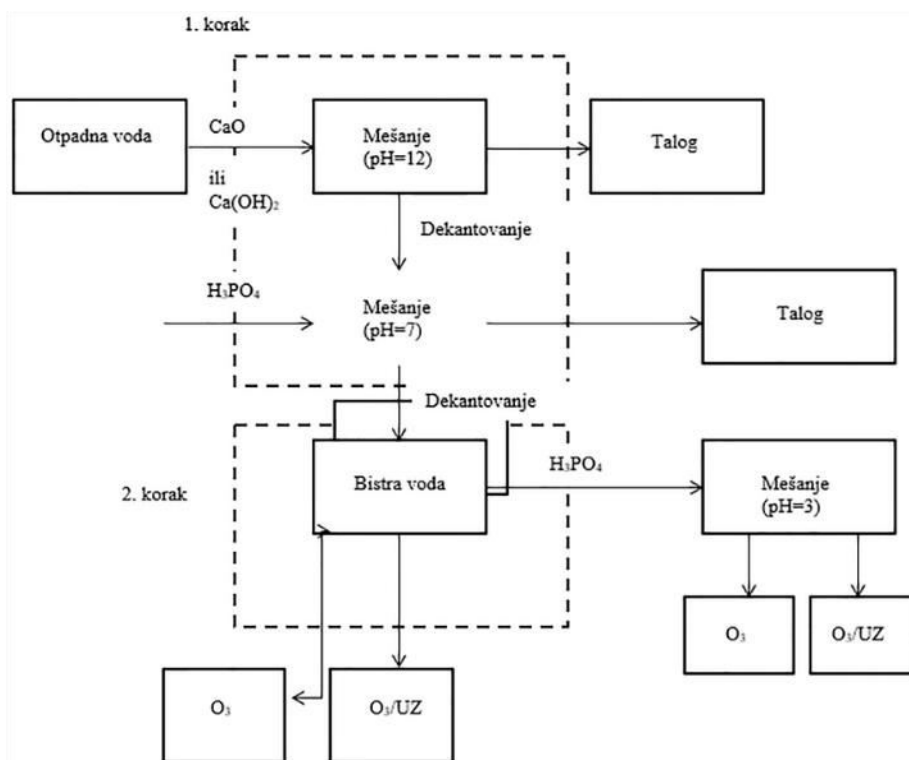
Tokom eksperimentalnog rada sve hemikalije koje su korišćene CaO -kalcijum oksid, H₃PO₄ - fosforna kiselina, H₂O₂ - vodonik peroksid i Na₂SO₃ - natrijum sulfid bile su p.a. čistoće.

Za eksperimentalni rad korišćeni su sledeći instrumenti: Ozonizator (GENERATION SILVEROZON SILOZON) i ultrazvučno kupatilo (BANDELIN SONOREX). Strukturna karakterizacija i sastav organskih komponenti prisutnih u otpadnoj vodi su određene primenom FT-IR (Thermo scientific, Nicolet iS10) i NMR spektroskopije (Bruker Avance III), kao i Gasne hromatografije (Gasni hromatograf 7890A GC System (Agilent Technologies)). Fizičko-hemijski

parametri kvaliteta određivani su standardnim metodama ispitivanja otpadnih voda. Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) i biološka potrošnja kiseonika (BPK) su određivane prema standardnoj metodi EPA 410.4 i EN 1899.2:1998, respektivno. Koncentracije teških metala određivane su prema metodi SRPS EN ISO 11885:2011 (cink, olovo, bakar, hrom, aluminijum).

2.2 Prečišćavanje otpadne vode

Cilj navedenih ispitivanja se odnosio na osvajanje adekvatne tehnologije prečišćavanja industrijske otpadne vode iz Remontnog zavoda u Kragujevcu kako bi se postigao zadovoljavajući kvalitet tehnološke vode koja je u skladu sa važećom zakonskom regulativom. U prvoj fazi procesa uklanjali su se teški metali taloženjem. Uzorak vode sa vrednošću pH=2,71 tretirao se određenom količinom CaO do postizanja pH vrednosti ~12,00. Tretman je izvršen na sobnoj temperaturi uz mešanje 30 minuta, a zatim je uzorak vode ostavljen u digestoru 2h. Nastali čvrst talog kompleksa metala je dekantovan iz filtrata (vode), a zatim je vodi dodavana fosforna kiselina do postizanja pH =7,00, odnosno pH=3,00.



Slika 1. Šematski prikaz procesa prečišćavanja otpadne vode

Postupak se ponovi kako bi se istaložile dodatne količine zaostalog metala. Tako prečišćena voda nakon dekantacije sadrži i određenu količinu organskih materija (1,2,3-propan-3-karboksilna kiselina, etoksilirani masni alkohol, 2-aminoetanol, (2-metoksimetiletoksi)-propanol, 2-hidroksietilamonijum oktanoat, 2-butoksietanol) koje se u drugoj fazi prečišćavanja uklanjaju procesima oksidacije korišćenjem ozona ili ozona u kombinaciji sa ultrazvukom. Kvalitet vode je ispitivan određivanjem HPK i BPK vrednosti. (Slika 1)

Primer 1 Voda sa vrednošću pH=3 nakon prve faze tretmana oksidiše se sa ozonom u (O_3), tokom 180 minuta. Merenja su vršena na svakih 15 minuta.

Primer 2 Voda sa vrednošću pH=3 nakon prve faze tretmana oksidiše se sa ozonom u kombinaciji sa ultrazvukom (O_3/UZ), tokom 180 minuta. Merenja su vršena na svakih 15 minuta.

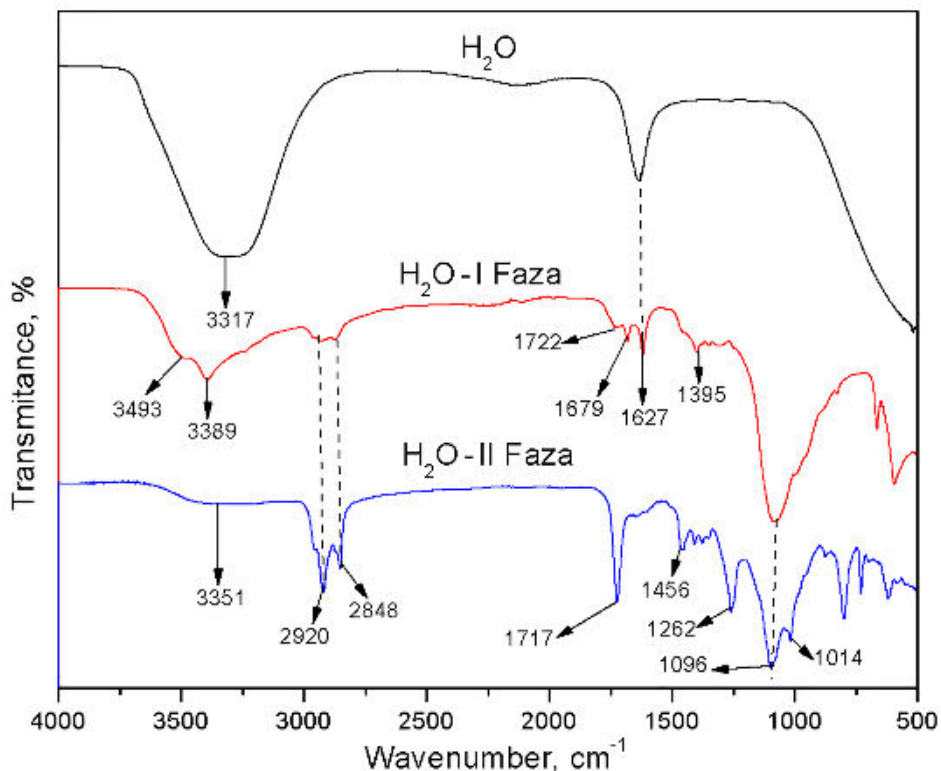
Primer 3 Voda sa vrednošću pH=7 nakon prve faze tretmana oksidiše se sa ozonom (O_3), tokom 180 minuta. Merenja su vršena na svakih 15 minuta.

Primer 4 Voda sa vrednošću pH=7 nakon prve faze tretmana oksidiše se sa ozonom u kombinaciji sa ultrazvukom (O_3/UZ), tokom 180 minuta. Merenja su vršena na svakih 15 minuta.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Karakterizacija organskih zagađujućih materija

Prisustvo limunske kiseline je potvrđeno na osnovu rezultata NMR spektroskopije: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.73 (s, 1H, $\text{C}_6\text{-OH}$), 9.57 (s, 1H, $\text{C}_1\text{-OH}$), 9.52 (s, 1H, $\text{C}_5\text{-OH}$), 3.26 (m, 1H, $\text{C}_3\text{-H}$), 2.76 – 2.63 (m, 4H, $\text{C}_2\text{-H}$ i $\text{C}_4\text{-H}$). Etoksilirani alkohol i 2-hidroksi-etilamonijum oktanoat su potvrđeni na osnovu FTIR i NMR spektroskopije, a 2-aminoetanol, (2-metoksimetiletoksi)-propanol i 2-butoksietanol su dokazani primnom gasne hromatografije. Kvalitativni sadržaj zagađujućih materija u Fazi I i Fazi II određen je FTIR analizom.



Slika 2. FTIR spektar Industrijske otpadne vode pre i posle prečišćavanja

Primećeno je prisustvo sledećih grupa: OH grupe na 3493 cm^{-1} , vibracije istežanja amino grupe (NH_2) na 3389 cm^{-1} , valencione vibracije istežanja (stretching) metilenske grupe asimetrične na 2920 cm^{-1} i simetrične na 2848 cm^{-1} , istežanje grupe $\text{C}=\text{O}$ na 1722 i 1717 cm^{-1} , vibracionih traka na 1679 i 1627 cm^{-1} i fragmenta $\text{C}=\text{O}$ grupe u ravni (seckanje) na 1395 cm^{-1} , asimetričnim deformacionim vibracijama metil grupe na 1456 cm^{-1} , simetrične deformacione vibracije $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ grupe na 1262 cm^{-1} i deformacione valencione vibracije $\text{C}-\text{O}$ grupe van ravni klackanje (wagging) i uvrtnje (twisting) na 1096 i 1014 cm^{-1} (Slika 2).

3.2 Određivanje koncentracije metala

Otpadna voda koja je tretirana sadržala je teške metale. U Tabeli 1. prikazane su koncentracije teških metala u vodi pre i posle prečišćavanja i maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK). Rezultati iz tabele 1. ukazuju da se nakon tretmana sa CaO a kasnije i dodatkom fosforne kiseline koncentracija teških metala smanjila i dobijene vrednosti su u skladu sa zakonskim regulativama i normama vezanim za zaštitu životne sredine i otpadnih voda. Metali prisutni u vodi dodatkom kalcijum oksidom i kasnije fosforne kiseline grade kompleksna jedinjenja hidroksida i fosfata. Ova jedinjenja su nerastvorna u vodi i odvajaju se taloženjem.

Tabela 1. Koncentracije teskih metala u vodi pre i posle prečišćavanja i maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK)[6]

Metal	Početna koncentracija, mg/l	Koncentracija nakon tretmana, mg/l	MDK*, mg/l
Olovo	2	<0,02	0,2
Gvožđe	5	0,50	200
Hrom	25	<0,01	1,0
Bakar	30	0,20	2,0
Cink	20	<0,05	2,0
Aluminijum	5	<0,10	3,0**

* Granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih materija za tehnološke otpadne vode, pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju ** Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz objekata i postrojenja za preradu i finu obradu metala

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je ovaj postupak tretmana izuzetno efikasan za uklanjanje metala iz ovakvih tipova otpadne vode.

3.3 Određivanje HPK i BPK

HPK vrednosti uzoraka određene su u zavisnosti od vremena na sobnoj temperaturi na pH=3 i pH=7 (Tabela 2.). BPK vrednost je određena metodom razblaživanja i praćena je potrošnja kiseonika prvog dana i nakon 5 dana. Određivanjem HPK dobija se uvid u sadržaj ukupnih organskih materija, a parametar BPK₅ je pokazatelj zagađenosti otpadnih voda biorazgradivim organskim materijama. Ova dva parametra se koriste i za proveru efikasnosti postrojenja za prečišćavanje.

Tabela 2. HPK vrednost u zavisnosti od vremena tretmana, na sobnoj temperaturi

Otpadna voda	pH	HPK, mg O ₂ /l							
		t, min							
		0	15	30	45	60	90	120	180
Primer 1	pH=3,00	921	760	776	757	691	550	570	577
Primer 2		915	540	522	544	588	545	375	365
Primer 3	pH=7,00	980	900	821	790	716	710	708	702
Primer 4		979	852	747	700	689	672	650	630

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da se HPK vrednost vode koja je tretirana ozonom u periodu od 180 minuta značajno razlikuje od HPK vrednosti vode tretirane ozonom u kombinaciji sa ultrazvukom. HPK vrednost uzoraka koji su tretirani sa ozonom i ultrazvukom je znatno opala u odnosu na vrednost uzoraka koji su tretirani samo ozonom, što ukazuje na to da je ultrazvuk znatno doprineo smanjenju HPK vrednosti. Ukupni rezultati ukazuju da vrednost HPK opada sa vremenom i zavisi od pH. Bolje vrednosti odnosno oksidacija procesa su uočene na pH=3,00. Metoda iz Primera 2 pokazala se najboljom tokom ovog eksperimenta.

Izmerena je početna vrednost BPK koja je iznosila 100 mg/l, dok je nakon tretmana BPK bila u intervalu 90-100 mg/l. Vrednost BPK se nakon tretmana nije znatno promenila a uzrok tome su najverovatnije prisutni metali koji loše utiču na mikroorganizme. Prisustvo teških metala onemogućuje mikroorganizmima da obave svoje funkciju.

4. ZAKLJUČAK

Industrijske otpadne vode sadrže specifične primese od kojih mnoge imaju određeni stepen toksičnosti. Prikazani postupci prečišćavanja vode vršeni su hemijskim putem u cilju uklanjanja koloidnih materija i teških metala i oksidacionim procesima ozonom i ozonom u kombinaciji sa ultrazvukom u cilju uklanjanja organskih materija i postizanja kvaliteta vode koji odgovara zakonskoj regulativi. Proces prečišćavanja se optimizovao u odnosu na tehnološki postupak i parametre određenih operacija: metodu, vreme tretmana kao i promenu pH vrednosti

radne sredine. Kvalitet vode određivao se na osnovu merenja HPK, BPK₅ i koncentracije teških metala (olovo, gvožđe, hrom, bakar, cink, aluminijum). Uklanjanje teških metala vršeno je postupkom hemijskog taloženja dodatkom CaO pri čemu su se metali izdvojili u obliku svojih oksida u uslovima bazne sredine. Dodatkom fosforne kiseline u kiseloj sredini zaostali metali su se istaložili u obliku svojih fosfata. Kao konačan rezultat dobijena je koncentracija metala koja je u opsegu maksimalno dozvoljenih vrednosti propisanih zakonskom regulativom, koja se kasnije može ispuštati u efluent. Na osnovu dobijenih rezultata kao optimalan proces pokazao se Primer 2 u kiseloj sredini sa vrednošću HPK =365 mg O₂/l.

Zahvalnica - Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, projekti br. TR34028, OI176018, OI172013, III43009 i ON172022.

LITERATURA

- [1] Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I.: *Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom*, Institut za hemiju, Prirodno- matematički fakultet, Univerzitet Novi Sad, ISBN 86-7031-016-3, Novi Sad (2000)
- [2] Stephenson, T., Reid, E., Avery, L. M., Jefferson, B.: Media surface properties and the development of nitrifying biofilms in mixed cultures for wastewater treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. (91) No 4, pp. 321-324, ISSN 0957-5820 .
- [3] APHA - AWWA – WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*, Washington (1998)
- [4] Schwedt, G.: *The Essential Guide to Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, ISBN-13: 978-0471974123, New York (2004)
- [5] Leslie Grady, C. P., Daigger, G. T., Love, N. G., Filipe C. D. M.: *Biological Wastewater Treatment*, CRC Press, ISBN 1843393425, London (2011).
- [6] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. glasnik RS, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016.

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

7.05(082)(0.034.2)

502/504(497.11)(082)(0.034.2)

331.45/.46(082)(0.034.2)

005.6(082)(0.034.2)

655(082)(0.034.2)

NAUČNO-stručni skup Politehnika (5 ; 2019 ; Beograd)

Zbornik radova [Elektronski izvor] / Peti naučno-stručni skup Politehnika 5, Beograd, 13. decembar 2019.godine ; [urednici Jelena Drobac ... [et al.]]. - Beograd : Beogradska politehnika, 2019 (Beograd : Beogradska politehnika). - 1 USB fleš memorija ; 1 x 6 x 9 cm

Sistemske zahteve: Nisu navedeni. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Radovi na srp. i engl. jeziku. - Tiraž 200. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-7498-081-1

а) Дизајн -- Зборници б) Животна средина -- Заштита -- Зборници в) Заштита на раду -- Зборници г) Управљање квалитетом -- Зборници д) Графичка индустрија -- Зборници

COBISS.SR-ID 281626892



**BEOGRADSKA
POLITEHNIKA**



ISBN: 978-86-7498-081-1



9 788674 980811