

Primljen: 23. 8. 2021.
Prihvaćen: 7. 10. 2021. (str. 177-181)

UDK 628.35:669.776
502.131.1
COBISS.SR-ID 51938313

PRIMENA METODA HEMIJSKE REDUKCIJE I KOAGULACIJE ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA SA POVEĆANIM SADRŽAJEM SELENA I DOPRINOS ODRŽIVOM RAZVOJU

APPLICATION OF CHEMICAL REDUCTION AND COAGULATION METHODS FOR WASTEWATER TREATMENT WITH INCREASED SELENIUM CONTENT AND CONTRIBUTION TO SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Vesna Marjanović¹
Vesna Krstić^{1,2}
Violeta Jovanović³

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor, Srbija, vesna.marianovic@irmbor.co.rs

²University of Belgrade, Technical Faculty Bor, VJ 12, 19210 Bor, Serbia, vesna.krstic@irmbor.co.rs

³Fakultet za menadžment Zaječar, Park šuma Kraljevica bb, 19000 Zaječar, Srbija, violeta.jovanovic@fmz.edu.rs

IZVOD

S obzirom na to da održivi razvoj uključuje i ekologiju, u ovom radu je dat pregled procesa: hemijske redukcije nula-valentim gvoždem (ZVI), koagulacije ferihidritom i elektrokoagulacije za uklanjanje selenia iz vode i otpadnih voda, kao deo zaštite životne sredine i u cilju prevencije zaraznih bolesti, kao što je sada aktuelna pandemija covid 19. Proces katalizovane cementacije sastoji se u uklanjanju teških metala, uključujući i selen (Se), iz rastvora redukcijom do elementarne forme i cementaciju na površini gvožđa. Za uklanjanje selenia iz vodenih rastvora koristi se proces zasnovan na koagulaciji ferihidritom, koji EPA, međunarodni standard, preporučuje kao najefikasniju komercijalno dostupnu tehnologiju za tretiranje specifičnih vrsta opasnog otpada (Best Demonstrated Available Technology - BDAT). Hibridni proces, koji se sastoji od elektrokoagulacije i mikrofiltracije ima dobru efikasnost uklanjanja selenia procesima adsorpcije/koprecipitacije sa gvožđe-hidroksidom, ali taloženje je otežano zbog stvaranja sitnozrnog taloga.

KLJUČNE REČI

Selen, nula-valentno gvožđe (ZVI), koagulacija, ferihidrit, elektrokoagulacija, zaštita životne sredine

ABSTRACT

Since sustainable development includes ecology, this paper provides an overview of the processes: chemical reductions with zero-valent iron (ZVI), coagulation with ferric hydride and electrocoagulation for the removal of selenium from water and wastewater, as part of environmental protection in order to prevent infectious diseases, such as the current pandemic covid 19. The process of catalyzed cementation consists in the removal of heavy metals, including selenium (Se), from solution by reduction to the elemental form and cementation on the surface of iron. A process based on coagulation with ferric hydride is used to remove selenium from aqueous solutions, which EPA, an international standard, recommends as the most efficient commercially available technology for treating specific types of hazardous waste (Best Demonstrated Available Technology - BDAT). The hybrid process, which consists of electrocoagulation and microfiltration, has good efficiency of selenium removal by adsorption / coprecipitation processes with iron hydroxide, but precipitation is difficult due to the formation of fine-grained sediment.

KEY WORDS

Selenium, zero-valent iron (ZVI), coagulation, ferric hydrite, electrocoagulation, environmental protection

1. UVOD

Selen je u malim količinama nutritivno važan, ali veće doze su povezane sa određenim bolestima i potencijalnim neželjenim efektima kod ljudi. Takođe, može biti toksičan za vodene organizme, ptice i druge životinje, što se pokazalo kao problem širom sveta. Dakle, prevencija, kontrola i uklanjanje selena iz vode i otpadnih voda su veoma važni. Selen se pojavljuje u vodi i otpadnim vodama iz prirodnih izvora i antropogenih aktivnosti, kao što su poljoprivreda, rudarstvo, rafinerije nafte i sagorevanje uglja, u koncentracijama koje se kreću u rasponu od nekoliko do 30 mg L⁻¹. Rastvorljivost selena je u velikoj meri kontroliše oksidaciono stanje Se, pH i redoks uslovi u zemljištu, sedimentima i vodonosnim slojevima. Selenit (Se(IV)) i selenat (Se(VI)) preovlađuju kao pokretni vodeni oksianioni, dok metal Se (Se(0)) i selenid (Se(II)) postoje kao čvrste materije niske rastvorljivosti. Duž redoks gradijenata, rastvorljive vrste Se(VI) ili Se(IV) migriraju prema regionima sa niskim Eh, gde se talože kao Se (0), stvarajući taloge sa Se (Yoon et al., 2016).

Nula-valentno gvožđe (ZVI) može se koristiti kao redukciono sredstvo, pri čemu deluje kao katalizator, i u vodenoj sredini, oksiduje u tro-valentni feri oblik (Fe³⁺) i dvo-valentni fero oblik (Fe²⁺).

Tehnologiju zasnovanu na koagulaciji ferihidritom EPA preporučuje kao najefikasniju komercijalno dostupnu tehnologiju za tretiranje specifičnih vrsta opasnog otpada (BDAT) za uklanjanje selena iz vodenih rastvora, jer se, istovremeno, dešava i adsorpcija selena na površinu ferihidrita (Water, 2014).

Pošto konvencionalne tehnologije za prečišćavanje otpadnih voda, primenom procesa neutralizacije, koagulacije i flokulacije feri-hloridom (FeCl₃) nisu zadovoljavale zakonske propise za direktno njihovo ispuštanje, razvijen je hibridni proces, koji se sastoji od elektrokoagulacije i mikrofiltracije.

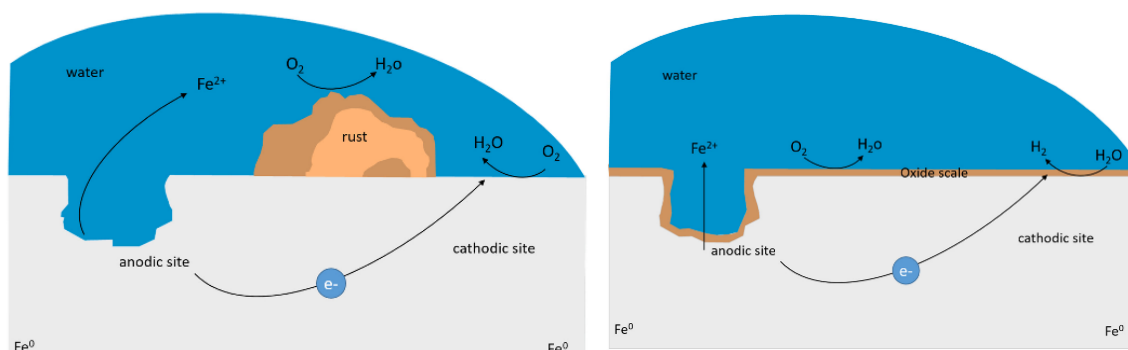
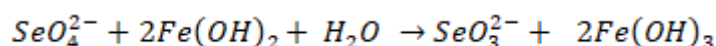
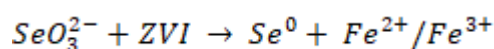
2. PROCESI HEMISKE REDUKCIJE

Selen se može ukloniti iz vodenog rastvora hemijskom redukcijom. Proučavane su razne tehnologije tretmana za uklanjanje Se (VI) iz vode, jedna od njih je i upotreba nula-valentnog gvožđa (ZVI), jer je jeftino i umereno jako redukciono sredstvo. Zhang i sar. (2005) proučavali su uklanjanje Se (VI) iz vode ZVI, i rezultati su pokazali da je Se (VI) brzo uklonjen tokom korozije sa ZVI do oksidoksida gvožđa. Predložili su dva mehanizma u vezi sa brzim uklanjanjem Se (VI) iz rastvora. Prva od njih uključuje redukciju od Se (VI) do Se (IV), praćenu brзом adsorpcijom Se (IV) do oksihidroksida, drugi mehanizam uključuje direktnu adsorpciju Se (VI) na oksihidrokside, praćenu redukcijom Se (IV) (Yoon et al., 2016).

U zavisnosti od pH vrednosti i redoks potencijala, selen se može redukovati u selenit, Se (0) i selenid. Kompanija Harza Engineering je 1986. godine patentirala proces zasnovan na Fe⁰, poznat kao Harza proces za uklanjanje toksičnih metala iz otpadnih voda. Harza Proces je uspešno testiran za tretiranje poljoprivrednih voda dobijenih odvodnjavanjem, a zagađenih selenom (Se). Proces Harza podrazumevao je filtriranje zagađene vode Se kroz zapuste pune gvožđa (100% Fe⁰) pri kontrolisanim brzinama protoka. Uklanjanje je bilo kvantitativno, ali su se filtri brzo začepili pa je sistem bio efikasan, ali nije bio održiv. Posle tri godine intenzivnog istraživanja pomoću nekoliko instrumentalnih analitičkih alata, uključujući Furijeovu transformisanu infracrvenu spektroskopiju i Raman spektroskopiju, istraživači su shvatili da je Se uklonjen delovanjem oksihidroksida gvožđa, generisanih in-situ (was removed by the action of in-situ generated iron oxyhydroxides), uglavnom na ulazu u kolonu (Review, n.d.).

U atmosferskim uslovima, Fe⁰ se oksiduje u Fe²⁺ na anodnom mestu na površini Fe⁰ (npr. defekt rešetke), dok se O₂ redukuje u vodi na površini Fe⁰ (katoda). Elektroni se prenose sa anode na katodu kroz elektroprovodljivi metal (Fe⁰). Voda je rastvarač za proizvedeni Fe²⁺, a deluje i kao elektrolit. Stvara se rđa naknadnom oksidacijom Fe²⁺ atmosferskim kiseonikom (O₂) (Stratmann & Müller, 1994). Drugim rečima, pod atmosferskim uslovima, sve dok površina Fe⁰ nije u potpunosti prekrivena oksidnom slojem, O₂ se može redukovati do H₂O u elektro-hemijskoj reakciji, slika 1 (a). Ovde je savršena interakcija između četvorke prikazane kao komponente (anoda, katoda, provodni metal, elektrolit) elektrohemije. Po pravilu, pod uronjenim uslovima rastvoreni O₂ ne može kvantitativno doći do površine Fe⁰, jer oksidni sloj deluje kao difuzijska barijera za O₂ (Noubactep, 2008, Stratmann & Müller, 1994). Prema tome Fe⁰ korodira vodom, dok se O₂ redukuje se Fe (II). Jasno je da je korozija gvožđa još uvek elektro-hemijska reakcija, ali u na ovom primeru, redukcija O₂ je hemijska reakcija (redukcija sa Fe (II)), slika 1 (b). (Review, n.d., Hu R. et al. 2019).

U vodenoj sredini, ZVI može da se oksiduje u tro-valentni feri oblik (Fe³⁺) i dvo-valentni fero oblik (Fe²⁺). Ovi joni reaguju sa hidroksilnim jonima prisutnim u vodi i formiraju feri i fero hidrokside. Selenat se redukuje u selenit, dok se dvovalentno (fero) gvožđe se oksidiše do trovalentnog (feri) gvožđa. Selenite se potom adsorbujе na feri i fero hidrokside i uklanja iz rastvora. Redukcija gvožđa i mehanizam uklanjanja selena dati su sledećim jednačinama (Twidwell et al., 2005):



Slika 1. Skica elektrohemijskog procesa korozije gvožđa pod uticajem vode i rastvorenog O_2 pre (a) i posle (b) stvaranja porozne oksidne opne-ljuske. Porozni oksidni film je difuzijska barijera za sve rastvorene vrste, uključujući O_2 (Hu R. et al. 2019).

Prednosti ovog procesa su istovremeni tretman selenita i selenata u niskim koncentracijama i istovremeno smanjenje selenata i adsorpcija selenita.

Nedostaci ZVI procesa su: zavisnost od pH vrednosti i temperature, dugo vreme procesa, troškovi u vezi sa odlaganjem stvorenog mulja i pasivizaciju ZVI, stvaranje proizvoda korozije gvožđa, (CH2MHILL, 2010), rastvoreni kiseonik i drugi anjoni ometaju adsorpciju, povećana upotreba hemikalija zbog Fe^0 , skladištenje i odlaganje mulja, malo je informacija o pilot i industrijskim postrojenjima (Etteieb et al., 2020, Frankenberger et al., 2004, Yoon et al., 2016, Huang et al., 2013).

Da bi prevazišli gubitak reaktivnosti gvožđa, (Huang et al., 2012) razvili su novi ZVI postupak, hibridizacija nula-valentnog gvožđa sa magnetitom i Fe (II). Ovaj sistem, označen kao hibridno nula valento gvožđe (hZVI), utvrđeno je da ima visoku reaktivnost ZVI. Eksperimenti uklanjanja selenata iz otpadnih voda, koje nastaju desulfurizacija dimnih gasova iz termoelektrana na uglj, korišćenjem hZVI tehnologije (Huang et al., 2013), pokazali su skoro 100% efikasnost uklanjanje selenata, pri početnoj koncentraciji selenata od 2–3 mg L⁻¹ (uglavnom u obliku selenata), pri krajnjoj koncentraciji do <10 µg L⁻¹.

Katalizovana cementacija se sastoji u uklanjanju teških metala, uključujući i selen, iz rastvora redukcijom do elementarne forme i cementaciju površini gvožđa. Ovaj proces je optimizovan dodavanjem odgovarajućih katalizatora, poput bakra i nikla (CH2MHILL, 2010). U optimizovanim uslovima efikasnost uklanjanja je skoro 100%, sa prosečnom koncentracijom Se u efluentu od 3 µg L⁻¹ posle tretmana, za otpadnu rudničku vodu sa približnom koncentracijom Se od 1 mg L⁻¹ (MSE, 2001). Prednosti katalizovane cementacije su visoka efikasnost uklanjanja i mogućnost prečišćavanja otpadnih rudarskih voda, mada to nije proučeno u punom obimu, nedostaci su visoki troškovi vezani za odlaganje hemikalija i čvrstog otpada (CH2MHILL, 2010; MSE, 2001, European Commission, 2015, Water, 2014)..

3. PROCESI ZASNOVANI NA KOAGULACIJI

Proces koji je zasnovan na koagulaciji ferihidritom EPA, preporučuje se kao najefikasnija komercijalno dostupna tehnologija za tretiranje specifičnih vrsta opasnog otpada (BDAT) tj. za uklanjanje selenata iz vodenih rastvora, jer se istovremeno dešava i adsorpcija selenata na površini ferihidrita (Water, 2014). Ovo je fizičko-hemijski tretman u dva koraka, gde se prvi korak sastoji od dodavanja soli gvožđa (gvožđe-hlorida ili gvožđe-sulfata) i podešavanje pH vrednosti, uslove mešanja i dodavanje flokulanta, a drugi korak je istovremena adsorpcija selenata na površini istaloženog gvožđe-hidroksida i ferihidrita (CH2MHILL, 2010). To je, zapravo, proces zasnovan na koagulaciji, ali gde se glavni mehanizam uklanjanja zasniva na adsorpciji. Ovo je relativno jednostavan postupak, ali sa određenim nedostacima (CH2MHILL, 2010, Water, 2014, Evaluation of Treatment

Options to Reduce Water-Borne Selenium at Coal Mines in West-Central Alberta 2016, MSE, 2001), jer je praktično neefikasan za selenat (tada je potreban predtretan kao što je redukcija za vode koje sadrže selenat), veliki je uticaj konkurentskih vrsta arsena, fosfata i silikata, performanse procesa zavise od pH vrednosti, pri čemu je pH od 4 do 6 najviše odgovara, i stvaranje velike količine čvrstog otpada. Ovaj otpad je potrebno zgušnjavati i odvodnjavati radi pravilnog odlaganja, budući da sadrži adsorbovani selen. Iako demonstriran u punoj meri i široko primenjen u industriji, ovaj proces se nije pokazao doslednim da se dostigne nivo Se ispod 5 mg L⁻¹ (CH2MHILL, 2010; Water, 2014).

Konvencionalna tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda, koja se sastoji od neutralizacije krečom, koagulacije i flokulacije FeCl₃, ne zadovoljavaju zahteve za direktno ispuštanje otpadnih voda koji određuju da koncentracija Se treba da bude manja od 30 µg L⁻¹. Rezidualna koncentracija selen, velike količine proizvedenog mulja, kao i veliku utrošak reagensa, samo su neki od nedostataka ove tehnologije. Za rešenje ovih problema, kombinuje se novi hibridni proces, koji je eksperimentalno verifikovan i sastoji se od elektrokoagulacije i mikrofiltracije. Potvrđena je veoma dobra efikasnost uklanjanja selen procesima adsorpcije/koprecipitacije sa gvožđe hidroksidom, gde je elektrokoagulacijom vršena flokulacija, međutim, taloženje je bilo otežano zbog stvaranja sitnozrnog taloga. Gvožđe-hidroksid je moguće potpuno ukloniti iz vode primenom integrisanog postupka filtracije, koji uključuje potopljenu membranu za mikrofiltracijsku napravljenju od pločaste keramike (srednja veličina pora od 0,3 mm). Dobijeni filterski kolač sa membrane za mikrofiltraciju, mogao bi se koristiti kao barijerni adsorbens za smanjenje rezidualnog Se. Rezultati su pokazali da u kontinuiranom režimu rada sa vremenom tretmana od 20 min i gustinom struje na anode od 4,8 mA/cm², efikasnost uklanjanja Se iznosi 98,7%, Cu 99,9% i Pb više od 98,0%, Zn i Cd više od 99,9% (Mavrov et al., 2006).

Proces elektrokoagulacije uključuje formiranje koagulant in-situ, elektroličkom oksidacijom elektrode (rastvorljive anode), praćen je destabilizacijom zagađivača i čestica materije i agregacije destabilizovanih faza da bi se formirao talog (Mollah et al., 2004). Zbog sitnih čestica generisanih elektrokoagulacijom, hibridni proces koji kombinuje elektrokoagulaciju sa mikrofiltracijom, testiran je korišćenjem industrijske otpadne vode iz proizvodnje bakra (Mavrov et al., 2006). Efikasnost uklanjanja od 98,7% je postignuta za selen, i više od 98% za ostale metale (As, Cu, Pb, Zn i Cd). Jasno je da su veliki nedostaci procesa elektrokoagulacije troškovi povezani sa potrošnjom energije, složen proces predtretmana, izgradnja elektrolizera i zamena elektroda.

4. ZAKLJUČAK

Budući da se održivi razvoj satoji od ekonomskog, socijalnog i ekološkog dela, prisustvo Se u vodama i otpadnim vodama je bitana karika u zaštiti životne sredine, s obzirom na to da utiče na čovekovo zdravlje i na ekologiju. Danas je to posebno važno s obzirom na to da svetom vlada pandemija virusa Covid-19. Iz tog razloga, u ovom radu je dat pregled procesa hemijske redukcije i procesa zasnovanih na koagulaciji za uklanjanje selen iz vode i otpadnih voda. Procesi hemijske redukcije i procesi zasnovani na koagulaciji pokazali su se adekvatnim za uklanjanje selen iz voda. Procesi opisani u ovom radu, mogu da uklone selen i daju odgovarajuće rezultate, ali glavni nedostaci su visoki troškovi i sumnjiva postojanost rezultata. U zavisnosti od specifične situacije i potrebnog kavaliteta koji treba da ima prečišćena voda (Se i drugi parametri), zavisi koja se metoda može primeniti.

ACKNOWLEDGEMENT

This paper is supported by Evidential N° 451-03-9/2021-14/200052 administered by Ministry of Education and Science of the Republic of Serbia.

REFERENCES

- CH2MHILL, 2010. Review of available technologies for the removal of selenium from water-final report. Prepared for North American Metals Council
- Etteieb, S., Magdouli, S., Zolfaghari, M., & Brar, S. K., 2020. Monitoring and analysis of selenium as an emerging contaminant in mining industry: A critical review. *Science of the Total Environment*, 698, 134339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134339>

- European Commission, 2015; Commission Directive (EU) 2015/1787 of 6 October 2015 amending Annexes II and III to Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Union*, October 2000, L260/6-17.
- Evaluation of treatment options to reduce water-borne selenium at coal mines in west-central Alberta, 2016; In *Evaluation of treatment options to reduce water-borne selenium at coal mines in west-central Alberta*.
<https://doi.org/10.5962/bhl.title.115784>
- Frankenberger, W. T., Amrhein, C., Fan, T. W. M., Flaschi, D., Glaser, J., Kartinen, E., Kovac, K., Lee, E., Ohlendorf, H. M., Owens, L., Terry, N., & Toto, A., 2004; Advanced treatment technologies in the remediation of seleniferous drainage waters and sediments. *Irrigation and Drainage Systems*, 18(1), 19–42.
<https://doi.org/10.1023/B:IRRI.0000019422.68706.59>
- Hu R., Gwenzi W., Sipowo -Tala V. R., Noubactep C., 2019; Water Treatment Using Metallic Iron: A Tutorial Review, *Processes* 2019, 7, 622; pp.1-19,
<https://doi.org/10.3390/pr7090622>
- Huang, Y. H., Peddi, P. K., Tang, C., Zeng, H., & Teng, X., 2013; Hybrid zero-valent iron process for removing heavy metals and nitrate from flue-gas-desulfurization wastewater. *Separation and Purification Technology*, 118, 690–698.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.009>
- Huang, Y. H., Tang, C., & Zeng, H., 2012; Removing molybdate from water using a hybridized zero-valent iron/magnetite/Fe(II) treatment system. *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 257–263.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.047>
- Mavrov, V., Stamenov, S., Todorova, E., Chmiel, H., & Erwe, T., 2006; New hybrid electrocoagulation membrane process for removing selenium from industrial wastewater. *Desalination*, 201(1–3), 290–296.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.06.005>
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L., 2004; Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 199–210.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>
- MSE, 2001. Selenium Treatment/Removal Alternatives Demonstration Project, EPA/600/R-01/077. MSE Technology Applications, Inc.
- Noubactep, C., 2008; A critical review on the process of contaminant removal in Fe 0-H₂O systems. *Environmental Technology*, 29(8), 909–920.
<https://doi.org/10.1080/09593330802131602>
- Review, A. T. (n.d.). *Water Treatment Using Metallic Iron* : 1–19.
- Stratmann, M., & Müller, J., 1994; The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates. *Corrosion Science*, 36(2), 327–359.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90161-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90161-9)
- Twidwell, L., McCloskey, J., Joyce, H., Dahlgren, E., & Hadden, A., 2005; Removal of selenium oxyanions from mine waters utilizing elemental iron and galvanically coupled metals. *Proceedings of the Jan D. Miller Symposium - Innovations in Natural Resource Processing*, 2005(March), 299–313.
- Water, M., 2014; *to Treatment Technologies for*. March, 1–94.
- Yoon, I. H., Bang, S., Kim, K. W., Kim, M. G., Park, S. Y., & Choi, W. K., 2016; Selenate removal by zero-valent iron in oxic condition: the role of Fe(II) and selenate removal mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 1081–1090.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4578-4>

[\(POVRATAK NA SADRŽAJ\)](#)