

Pročišćavanje efluenta proizvodnje drvenjače organo-zeolitom

KUI – 21/2008
Prispjelo 27. kolovoza 2008.
Prihvaćeno 31. ožujka 2008.

M. Rožić^{a*}, J. Hrenović^b, A. Anić-Vučinić^c, L. Sekovanić^d

^a Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

^b Prirodoslovno-matematički fakultet, Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb

^c Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, 10000 Zagreb

^d Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin

Efluenti proizvodnje drvenjače karakterizirani su povišenim koncentracijama organskih onečišćavača, koji generiraju složeni vodeni sustav suspendiranih, koloidno-disperznih i topljivih vrsta. Zbog toga je za obradu takvih efluenata često potrebno integrirati različite dostupne tehnološke procese i metode pročišćavanja. Jedna od alternativnih metoda je sorpcija onečišćavača na modificiranu hidrofilnu ili hidrofobnu vanjsku mineralnu površinu. Ovaj rad obuhvaća konvencionalni proces predobrade koagulacijom s aluminijevim kloridom heksahidratom, $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i primjenu HDTMA-Br [$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{Br}^-$] modificiranog klinoptilolitnog tufa kao sorbensa za poboljšanje učinkovitosti pročišćavanja efluenta proizvodnje drvenjače. Otpadna voda tretirana je uzorcima klinoptilolitnog tufa opterećenih s $L = 0,074$ do $0,204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA. Od ispitivanih modificiranih uzoraka u reakciji s otpadnom vodom, najdjelotvornijim se pokazao uzorak organo-zeolita koji je maksimalno opterećen heksadeciltrimetilamonijevim kationima u obliku dvosloja. Dodatak modificiranog uzorka klinoptilolitnog tufa s masenim udjelom od $w = 1,0 \%$ u filtrat dobiven nakon procesa koagulacije, poboljšao je učinkovitost smanjenja kemijske potrošnje kisika od $54,0 \%$ na $65,0 \%$, ukupnog organskog ugljika od $23,0 \%$ na $40,0 \%$ te boje od $33,0 \%$ na $77,0 \%$. HDTMA-modificirani klinoptilolitni tuf može se upotrijebiti za obezbojenje i pročišćavanje ispitivane otpadne vode u složenom tehnološkom postupku koji uključuje i neke druge fizikalno-kemijske i/ili biološke metode pročišćavanja.

Ključne riječi: Proizvodnja drvenjače, klinoptilolitni tuf, otpadna voda, pročišćavanje, HDTMA, organo-zeolit

Uvod

Prirodni zeoliti poznati su kao djelotvorni sorbensi kationskih zagađivala u vodama.¹ Da bi se poboljšala učinkovitost prirodnih zeolita za uklanjanje nepolarnih i anionskih zagađivala nužna je modifikacija vanjskih kristalnih površina zeolita. Permanentni negativni naboj polianionske kristalne rešetke zeolita omogućuje modifikaciju dugolančastim organskim kationskim površinski aktivnim tvarima (PAT). Pri koncentraciji dugolančaste kationske PAT koja je manja od kritične micelarne koncentracije, na negativno nabijenu površinu klinoptilolita sorbiraju se monomerni ioni jakim elektrostatskim silama. Kod povišenih koncentracija (većim od kritične micelarne koncentracije), na vanjskoj površini klinoptilolita sorbirani kationi PAT stvaraju dvosloj, što rezultira u promjeni površinskog naboja u pozitivni. Dok je prvi sloj površinski aktivne tvari vezan u međupovršini zeolit/otopina mehanizmom kationske zamjene, vanjski sloj je sorbiran hidrofobnim međudjelovanjem alkilnih lanaca pod utjecajem disperzijskih sila čime se minimizira kontakt između hidrofobnog područja kationa i dipolnih molekula vode. Dvosloj kationa HDTMA stabiliziran je protuionima Br^- . Nepolarna hidrofobna organska zagađivala razdijeljuju se u organskoj fazi dvosloja, a sorpcija aniona pripisuje se

anionskoj zamjeni na pozitivno nabijenim krajevima dvosloja. Zbog toga površinsko modificirani klinoptilolitni tufovi sorbiraju aromatske spojeve, fenole te klorirane organske spojeve iz onečišćenih tala, odlagališta i otpadnih voda. Prednosti upotrebe prirodnih zeolita modificiranih PAT-ima kao organo-mineralnih sorbensa su: ekonomski isplativa cijena prirodnih zeolita i kationskih površinski aktivnih tvari, velika raspostranjenost naslaga prirodnih zeolita i mnogostranost u pripravi selektivnih organo-zeolita za ciljano zagađivalo.^{2–5}

Otpadne vode prerade drveta u drvenjaču karakterizirane su povišenim koncentracijama organskih onečišćavača, koji generiraju složeni vodeni sustav suspendiranih, koloidno-disperznih i topljivih vrsta; one pak inhibiraju biološku obradu (ulja, smolne kiseline, lignin (polimerni fenoli), soli lignina (sulfonati, fenoksidi), tanini, esteri, trigliceridi, voskovi, slobodne dugolančaste masne kiseline i dr.).^{6–10} Boja otpadnih voda je pretežito organskog sastava (npr. tanini, smolne kiseline, lignin i njegovi derivati). Malo je literaturnih podataka o učinkovitosti tehnologija obrade takvih voda, jer način obrade drveta određuje numeričke vrijednosti kemijske potrošnje kisika, toksičnost i organsko opterećenje efluenta. Zbog toga učinkovitost obrade takvih otpadnih voda varira. Isparavanje i kemijske obrade su vrlo skupe, a membransku filtraciju često prate problemi zasićenosti membrana otpadnim čvrstim česticama, čime se

* Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb Tel: 2371080; Fax: 2371077. E-mail: mrozic@grf.hr (Mirela Rožić)

smanjuje učinkovitost i povećavaju troškovi. Osnovne alternative za sekundarnu ili biološku obradu su aerobni i aerobni/anaerobni biološki sustavi. Za anaerobnu obradu nepovoljno je postojanje toksičnih tvari. Kisele smole, tani i klorirani fenoli toksični su za metanogene bakterije. Zbog toga anaerobna obrada obično slijedi nakon aerobne obrade. Druga mogućnost je upotreba ozona nakon biološke obrade, a koristi se tamo gdje su klasične obrade neučinkovite. Obrada ozonom djelotvornija je za uklanjanje boje, međutim smanjenje kemijske potrošnje kisika (KPK) obično je slabo, a uklanjanje ukupnog organskog ugljika skoro nepromijenjeno. Sekundarne reakcije ozona s nusproduktima nastalih primarnim reakcijama, u većini slučajeva su nepoželjne zbog stvaranja novih toksičnih spojeva, kao što su ketoni, organske kiseline i aldehidi.^{11,12} Za obradu takvih efluenta, često je potrebno povezati različite metode pročišćavanja, a jedna od alternativnih metoda je sorpcija.¹³

U ovom radu ispitano je uklanjanje organskih zagađivala iz efluenta proizvodnje mehanički mljevene drvenjače sorpcijom na klinoptilolitni tuf, te na uzorke tufa koji su modificirani s otopinama heksadeciltrimetilamonijeva bromida (HDTMA-Br) različitih koncentracija. Kako intenzitet anionske zamjene u međupovršini zeolit-HDTMA/efluent i razdijeljenje organskih molekula u hidrofobni prostor ugljikovodičnih lanaca ovisi o arhitekturi modificirane površine ili o množini sorbiranog HDTMA, onda postoji mogućnost varijacije sorpcijskih svojstava organo-zeolita u smislu optimalnog (i selektivnog) zadržavanja smjese polarnih i nepolarnih zagađivala. Istraživanje u ovom radu usmjereno je dakle prema određivanju stanja i utjecaja prekrivenosti ili opterećenja vanjske mineralne površine klinoptilolitnog tufa heksadeciltrimetilamonijevim kationima na učinkovitost sorpcije zagađivala iz otpadne vode.

Eksperimentalni dio

Otpadna voda

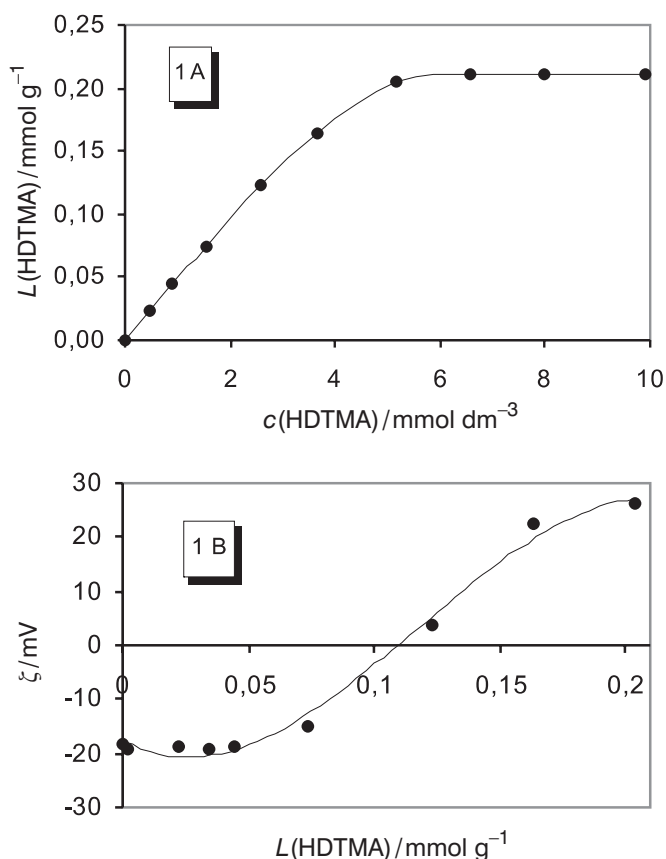
Efluent proizvodnje mehanički mljevene drvenjače porijeklom je iz tvornice Drvenjača, Fužine. Proizvedena drvenjača se koristi kao sirovina u proizvodnji kartonske ambalaže. Osnovni proizvod poduzeća je nebijeljena drvenjača, dok se zavisno od zahtjeva tržišta proizvodi i izbijeljena drvenjača. U proizvodnji se koristi povratna voda u zatvorenom procesu. Ispitivani efluent ima sljedeća svojstva: kemijska potrošnja kisika (KPK): $\gamma = 13\,200\text{ mg dm}^{-3}$, ukupni organski ugljik (UOU): $\gamma = 3010\text{ mg dm}^{-3}$, biološka potrošnja kisika (BPK₅): $\gamma = 470\text{ mg dm}^{-3}$, boja: 681 Pt Co, mutnoća: 799 NTU, pH 4,8. Sva ispitivanja provedena su bez ugađanja pH.

Klinoptilolitni tuf

Procesi sorpcije heksadeciltrimetilamonijeva kationa istraživani su na klinoptilolitnom tufu iz Turske (Aegean Region Turkey, Bigadic), koji sadrži više od 70 % klinoptilolita (heulandita), a u manjim masenim udjelima ima još kvarca i opal-CT-a, kao što je utvrđeno XRD-analizom. Promjer čestica klinoptilolitnog tufa u svim pokusima bio je manji od $d_p = 0,125\text{ mm}$.

Sorpcija HDTMA na klinoptilolitni tuf i priprema uzoraka za reakciju s otpadnom vodom

U radu je upotrijebljena kationska PAT-kvarterna amonijeva sol-heksadeciltrimetilamonijev bromid, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ [HDTMA-Br] molarne mase $M = 364,46\text{ g mol}^{-1}$ s minimalno 99 % aktivne supstancije. Kritična micelarna koncentracija heksadeciltrimetilamonijevog bromida na 30 °C je $0,94\text{ mmol dm}^{-3}$. Otopine HDTMA-Br pripremljene su otapanjem u deioniziranoj vodi. Eksperimenti su izvedeni s otopinama HDTMA-Br različitih množinskih koncentracija (od $c = 0,500$ do $10,0\text{ mmol dm}^{-3}$). Suspenzije klinoptilolitnih tufova priređene su miješanjem $m = 2,000\text{ g}$ klinoptilolitnog tufa i $V = 0,1\text{ dm}^3$ otopina površinski aktivne tvari HDTMA-Br. Izmućkavanje suspenzija trajalo je 48 sati na 30 °C, talog je odijeljen centrifugiranjem, a u otopinama iznad taloga određene su koncentracije preostale PAT mjerenjem sadržaja ukupnog organskog ugljika (UOU). Opterećenje vanjske mineralne površine klinoptilolitnog tufa sorbiranim kationima HDTMA izračunato je kao razlika početne i konačne ravnotežne koncentracije PAT u otopini. Dobiveni organo-zeoliti filtrirani su kroz Büchnerov lijevak upotrebom plave vrpce. Isprani su destiliranom vodom do negativne reakcije na bromidne ione i sušeni na zraku. Eksperimentalni rezultati prikazani su na slici 1A.



Slika 1 – A: Sorpcija kationa HDTMA na klinoptilolitni tuf ($V(\text{otopine}) = 0,1\text{ dm}^3$, $m(\text{tuf}) = 2,000\text{ g}$); B: Zeta-potencijali dobivenih uzoraka organo-zeolita. Oznaka L (od engl. loading) označava opterećenje vanjske mineralne površine kationa HDTMA

Fig. 1 – A: Sorption of HDTMA cations to the clinoptilolite tuff ($V(\text{solution}) = 0,1\text{ dm}^3$, $m(\text{tuff}) = 2,000\text{ g}$); B: Zeta potentials of received samples of organo-zeolites. Label L signifies the loading of the external mineral surface with HDTMA cations

Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala uzoraka organo-zeolita

Suspencije organo-zeolita priređene su miješanjem $m = 0,010$ g organo-zeolita i $V = 0,05$ dm³ destilirane vode. Izmućkavanje suspenzija trajalo je $t = 15$ min, nakon čega su uzorci stavljeni u stanje mirovanja kako bi došlo do taloženja i izdvajanja u klasu krupnih čestica. Alikvoti koloidno-disperznih otopina iznad taloga uzeti su za određivanje zeta-potencijala (ζ). Za svaki pojedinačni konačni numerički podatak zeta-potencijala uzeta je srednja vrijednost od deset mjerenja. Rezultati su prikazani na slici 1B.

Kontrola doze koagulant

Pripremljeno je nekoliko otopina efluenta s različitim masenim koncentracijama aluminijevog klorida heksahidrata, $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\gamma = 0,4; 0,6; 0,8; 1,2$ i $1,8$ g dm⁻³). Nakon dodatka $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u $0,1$ dm³ efluenta, otopine su miješane na magnetskoj miješalici 2 minute brzinom vrtnje od

$n = 250$ min⁻¹ i 10 minuta smanjenom brzinom $n = 50$ min⁻¹. Flokule nastale hidrolizom iona Al^{3+} zajedno sa suspendiranim tvarima prepuštene su taloženju od 30 minuta. Iz dekantiranih otopina određeni su zeta-potencijali, boje, kemijske potrošnje kisika, mutnoće i koncentracije ukupnog organskog ugljika. Rezultati su prikazani na slikama 2A i 2B te u tablici 1.

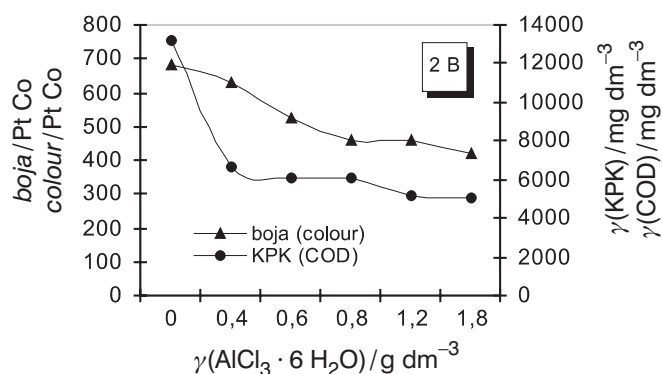
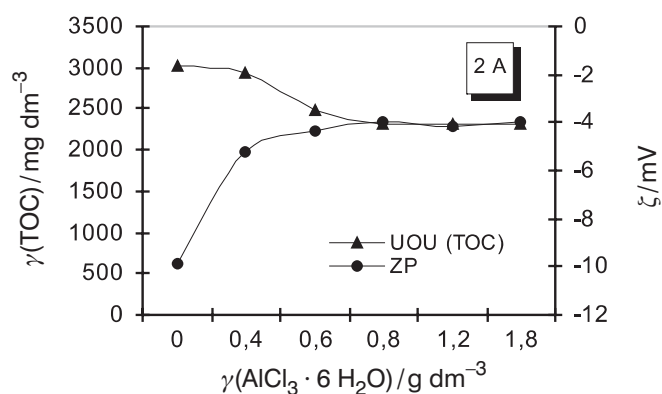
Obrada efluenta s organo-zeolitom nakon koagulacije s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Po $m = 1,000$ g organo-zeolita s različito opterećenom vanjskom mineralnom površinom od $L = 0,074; 0,123; 0,164$ i $0,204$ mmol g⁻¹ HDTMA tretirano je s $0,1$ dm³ efluenta dobivenog nakon koagulacije s optimalnom dozom $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Nakon miješanja suspenzije brzinom $n = 250$ min⁻¹ u 15 minutnom trajanju, uzorak je centrifugiran. Iz alikvota otopine iznad taloga određena je boja i ukupni organski ugljik. Rezultati su prikazani na slikama 3A i 3B.

Tablica 1 – Kontrola doze koagulant

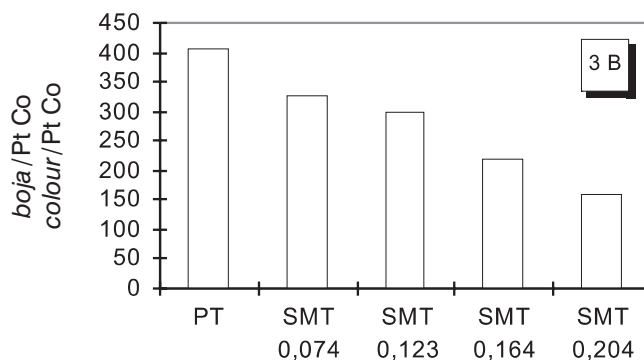
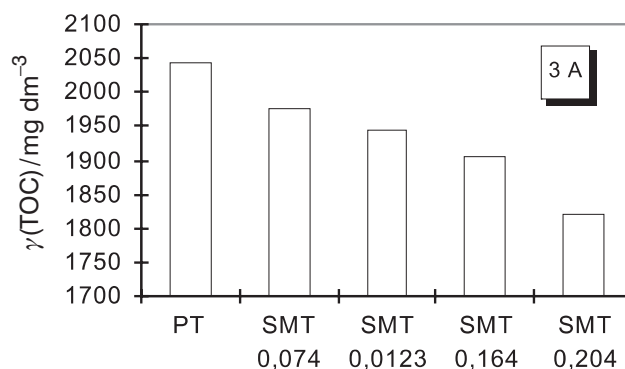
Table 1 – Coagulant dosage control

masena koncentracija koagulant (g dm ⁻³) mass concentration of coagulant (g dm ⁻³)	0,4	0,6	0,8	1,2	1,8
mutnoća/(NTU) turbidity/(NTU)	1200	535,0	263,0	141,0	93,1



Slike 2A i 2B – Kontrola doze koagulant

Fig. 2A and 2B – Coagulant dosage control



Slike 3A i 3B – Ukupni organski ugljik (TOC) i boje otopina iznad taloga nakon koagulacije s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ masene koncentracije $\gamma = 0,8$ g dm⁻³ i dodatne obrade s prirodnim tufom (PT), tufom modificiranim do $L = 0,074$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0,074), tufom modificiranim do $L = 0,123$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0,123), tufom modificiranim do $L = 0,164$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0,164) i tufom modificiranim do $L = 0,204$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0,204); (V (otopine) = $0,1$ dm³, m (tuf) = $1,000$ g)

Fig. 3A and 3B – Total organic carbon and the solution colour above the sediment after coagulation with $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ of mass concentration of $\gamma = 0,8$ g dm⁻³ and additional processing with natural tuff (NT), modified tuff up to $L = 0,074$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0.074), tuff modified up to $L = 0,123$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0.123), tuff modified up to $L = 0,164$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0.164), tuff modified up to $L = 0,204$ mmol g⁻¹ HDTMA (SMT 0.204); (V (solution) = $0,1$ dm³, m (tuff) = $1,000$ g)

Određivanje biorazgradljivosti efluenta

Određena je biorazgradljivost uzoraka: a) originalnog efluenta, b) efluenta dobivenog nakon koagulacije s optimalnom dozom $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i c) efluenta dobivenog nakon koagulacije s optimalnom dozom $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dodatno obrađenog s klinoptilolitnim tuфом ili organo-zeolitom s opterećenjem vanjske mineralne površine od $L = 0,204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA. Kao mjera biorazgradljivosti uzet je omjer biokemijske i kemijske potrošnje kisika (BOD_5/COD). Rezultati su prikazani na slikama 4A i 4B.

Analitičke metode

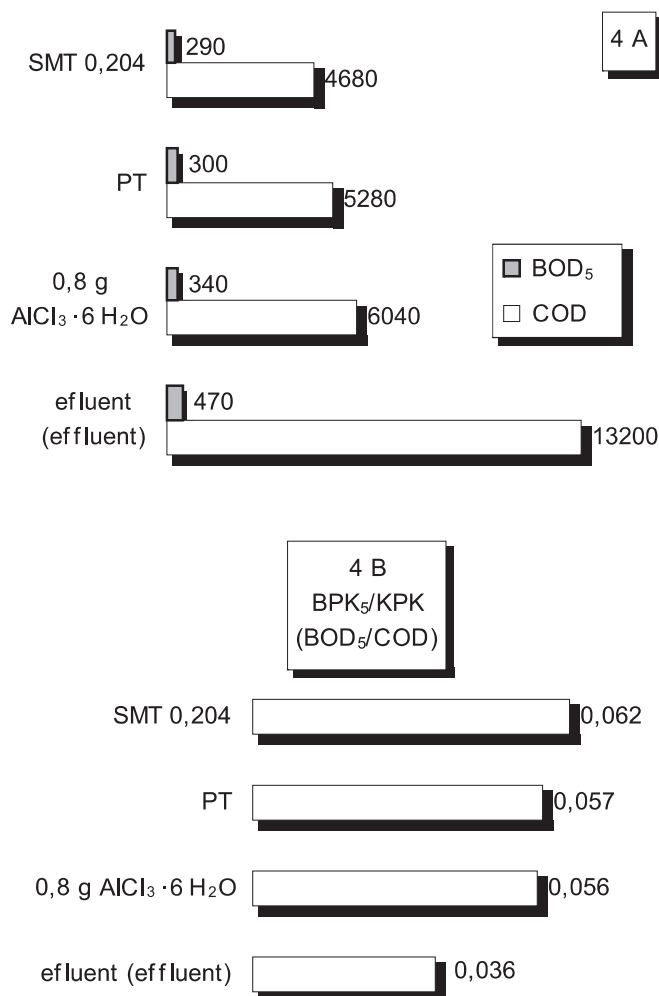
Mutnoće otopina iznad taloga mjerene su na turbidimetru Hach 2100 AN (prema ISO 7027 : 1999), ukupni organski ugljik na instrumentu TOC-5050A Shimadzu (prema ISO 8245 : 1987), a boje u skali Pt Co upotrebom spektrofotometra DR/2500 Hach. Prije određivanja boja, otopine su filtrirane kroz membranski filtar pora promjera manjih od 0,45 mm. Zeta-potencijali (ζ) mjereni su instrumentom Zetasizer 3000. Mjerenja COD provedena su na spektrofotometru Hach DR2500 nakon digestije uzoraka metodom Hach 8000. Biokemijska potrošnja kisika (BOD_5) određivana je iz vrijednosti početne i konačne koncentracije kisika u Winklerovim bocama nakon 5 dana inkubacije uzoraka u mraku na $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (prema ISO 5815-2 : 2003). Koncentracija kisika mjerena je oksimetrom Hach 330i.

Rezultati i rasprava

Na slici 1A prikazani su rezultati određivanja sorpcije heksadeciltrimetilamonijeva kationa na klinoptilolitni tuf, a na slici 1B pripadni zeta-potencijali uzoraka dobivenih tretiranjem klinoptilolitnog tufa s otopinama HDTMA-Br povećanih koncentracija.

Povećanje prekrivenosti kationima HDTMA uzoraka klinoptilolitnog tufa s dominantnom frakcijom klinoptilolita bez većih udjela drugih mogućih sorbensa (kvarc, opal CT), može se primijetiti iz monotono uzlazne sorpcijske izoterme. Kod opterećenja od $L = 0,200 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA postignuta je 90 %-tna brojnost kationa $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ koje se mogu sorbirati na površinu klinoptilolitnog tufa u dvoslojnoj konfiguraciji. Vanjski sloj kationa HDTMA stabiliziran je protuionima Br^- . Pomak ravnoteže moguć je pregrađivanjem sorbiranog sloja ili hidrofobnim reakcijama s micelama HDTMA pod utjecajem disperznih sila nakon postizanja kritične micelarne koncentracije u otopini. Hidrofobna međudjelovanja prevladavaju nakon prekrivanja negativne kristalne površine na razini ravnoteže vanjske kationske izmjenjivačke moći klinoptilolitnog tufa ($q = 0,105 \text{ meq g}^{-1}$). Kod viših koncentracija HDTMA dolazi do inverzije predznaka naboja vanjskog sorbiranog sloja od negativnog u pozitivni. Kod nižih koncentracija HDTMA prevladavajući su procesi ravnotežne kationske zamjene s perifernim mobilnim kompenzirajućim kationima ($\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$, npr.) ili kompenzirajućim kationskim vrstama lociranim u prijelomnim ploham ili defektima na površini kristala klinoptilolita.

Zeta-potencijal je indikativna mjera kod analize međudjelovanja fiksnih vanjskih konstituenata kristalne rešetke i pokretljivih iona elektrolitne otopine u fleksibilnoj domeni



Slika 4 – A: Vrijednosti COD i BOD_5 originalnog efluenta, otopine iznad taloga dobivene nakon koagulacije s optimalnom dozom $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$) i te iste otopine nakon obrade s klinoptilolitnim tuфом ili organo-zeolitom s opterećenjem vanjske mineralne površine od $L = 0,204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA; B: Pripadni BOD_5/COD omjeri

Fig. 4 – A: BOD_5 and COD values of the original effluent, solution above the sediment received after coagulation with the optimal dosage of $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$) and that same solution after processing with clinoptilolite tuff or organo-zeolite with loading of external mineral surface of $L = 0,204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA; 4B: Associated BOD_5/COD ratios

električkog dvostrukog sloja, na temelju čega se mogu pripisivati korelacije između zeta-potencijala i pripadne sorpcijske izoterme. Treba primijetiti da nema uvjerljive fluktuacije numeričkih vrijednosti zeta-potencijala između uzorka prirodnog tufa i uzoraka modificiranih s HDTMA do opterećenja od $L = 0,074 \text{ mmol g}^{-1}$, jer nedostatak naboja metalnih iona koji difundiraju u otopinu tijekom ionske zamjene nadoknađuje se kationima $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$. Zeta-potencijali prirodnog tufa i organo-zeolita s opterećenjem $L = 0,074; 0,123; 0,164$ i $0,204 \text{ mmol g}^{-1}$ redom su: $\zeta = -18,2; -15,2; 3,9; 22,4$ i $26,1 \text{ mV}$. Izoelektrična točka modificiranih uzoraka je kod opterećenja $0,110 \text{ mmol g}^{-1}$.

Optimalna doza koagulantna određena je na temelju mjerenja ZP, UOU, KPK, mutnoće te djelotvornosti uklanjanja

boje (slike 2A i 2B, tablica 1). Kod tzv. kritične doze koagulant ostvaruje se ciljani zeta-potencijal. Ovaj ciljani zeta-potencijal karakterističan je za svaku pojedinu vodu i obično se nalazi u području od $\zeta = -5$ do 0 mV.¹⁴ U skladu s time, optimalna masena koncentracija koagulanta $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ za ispitivanu otpadnu vodu mora biti veća od $\gamma = 0,4$ g dm^{-3} . Nakon koagulacije s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ masene koncentracije od $\gamma = 0,4$ g dm^{-3} , zeta-potencijal otopine iznad taloga smanjen je od $\zeta = -9,9$ mV na $-5,2$ mV. Vrijednosti mutnoće, UOU i boje ustaljuju se nakon koagulacije s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ masene koncentracije $\gamma = 0,8$ g dm^{-3} . Zeta-potencijal otopine iznad taloga dobivene nakon koagulacije s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ masene koncentracije $\gamma = 0,8$ g dm^{-3} je $\zeta = -3,92$ mV. Učinkovitost uklanjanja mutnoće i KPK koagulacijom s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ masene koncentracije $\gamma = 0,8$ g dm^{-3} je $\eta = 67\%$ (od 799 na 263 NTU) i $\eta = 54\%$ (od 13200 na 6040 mg dm^{-3}). Učinkovitost uklanjanja otopljenog organskog ugljika i boje znatno je manja; $\eta = 22,9\%$ (od 3010 na 2322 mg dm^{-3}) i $\eta = 33,0\%$ (od 681 na 457 Pt Co).

Rezultati obrade otopine iznad taloga dobivene nakon koagulacije s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ masene koncentracije $\gamma = 0,8$ g dm^{-3} s prirodnim klinoptilolitnim tufom te modificiranim uzorcima tufa prikazani su na slikama 3A i 3B. Obradom otopine s prirodnim tufom sorbirano je 28,0 mg g^{-1} UOU (UOU smanjen je od $\gamma = 2322$ na 2042 mg dm^{-3}). Obradom otopine s tufom modificiranim do opterećenja od $L = 0,074$ mmol g^{-1} HDTMA sorbirano je 34,6 mg g^{-1} UOU. Promjenom površinskog naboja tufa u pozitivni dolazi do povećanja sorpcije organskog ugljika. Tako se obradom otopina s organo-zeolitima čija su opterećenja: 0,123; 0,164 i 0,204 mg g^{-1} HDTMA sorbira redom: 37,7; 41,5 i 50,1 mg g^{-1} UOU. Primjenom uzorka organo-zeolita s opterećenjem $L = 0,204$ mmol g^{-1} HDTMA, učinkovitost uklanjanja organskog ugljika poboljšana je od $\eta = 22,7\%$ na $\eta = 40,0\%$. Rezultati uklanjanja UOU-a u skladu su s rezultatima obezbojenja. Učinkovitost obezbojenja ispitivanih otopina raste s promjenom površinskog naboja organo-zeolita od negativnog u pozitivni. Učinkovitost uklanjanja boje primjenom prirodnog tufa poboljšana je od $\eta = 33\%$ na 40%, a primjenom organo-zeolita s opterećenjem od 0,204 mmol g^{-1} HDTMA na $\eta = 76,3\%$.

Da bi se ispitala biorazgradljivost obrađenih efluenta određeni su omjeri BOD_5/COD (slike 4A, 4B). Prema literaturnim podacima dobra vrijednost biorazgradljivosti je omjer BOD_5/COD veći od 0,5.⁸ Omjer BOD_5/COD ispitivanog efluenta je 0,036. Prema tome ispitivani je efluent karakteriziran izrazito slabom biorazgradljivošću. Obradom efluenta koagulacijom s $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ masene koncentracije od $\gamma = 0,8$ g dm^{-3} , omjer BOD_5/COD povećao se na 0,056 što je posljedica znatnijeg smanjenja COD (od $\gamma = 13\ 200$ na 6040 mg dm^{-3}). Nakon obrade otopine s prirodnim tufom i organo-zeolitom (0,204 mmol g^{-1} HDTMA) biorazgradljivost se nije znatnije poboljšala najvjerojatnije zbog male koncentracije obojenih onečišćavača. Nakon obrade otopine s organo-zeolitom ($L = 0,204$ mmol g^{-1} HDTMA) učinkovitost uklanjanja COD poboljšana je od $\eta = 54\%$ na $\eta = 64,5\%$.

Zaključci

HDTMA-modificirani klinoptilolitni tuf može se upotrijebiti za obezbojenje i pročišćavanje ispitivane otpadne vode u

složenom tehnološkom postupku koji uključuje i neke druge fizikalno-kemijske i/ili biološke metode pročišćavanja. Najveću učinkovitost pokazuje uzorak klinoptilolitnog tufa modificiran otopinom HDTMA-Br iznad kritične micelarne koncentracije (cmc) s maksimalno opterećenom pozitivno nabijenom mineralnom površinom ($L = 0,204$ mmol g^{-1} HDTMA) i kationima HDTMA u dvoslojnoj arhitekturi. Može se pretpostaviti da se anionski ili polarni obojeni organski kontaminanti sorbiraju mehanizmom anionske zamjene s protuionima (Br⁻) koji stabiliziraju dvosloj HDTMA na vanjskoj površini. Nepolarne molekule sorbiraju se mehanizmom razdijeljenja u organsku fazu mono- odnosno dvosloja HDTMA koji djeluje kao ugljikovodično otapalo.

Literatura

1. V. J. Inglezakis, M. D. Loizidou, H. P. Grigoropoulou, *Journal of Colloid and Interface Science* **261** (2003), 49.
2. G. M. Haggerty, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 452.
3. Z. Li, S. J. Roy, Y. Zou, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2628.
4. S. C. Bouffard, S. J. B. Duff, *Wat. Res.* **34** (2000) 2469.
5. Z. Li, T. Burt, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 3756.
6. A. M. Springer, Overview of Water Pollutants and Their Impact: Pulp and Paper Industry, u *Industrial Environmental Control, Pulp and Paper Industry*, Tappi Press, Atlanta, Georgia, 1993, pp. 7–31.
7. G. Vidal, M. C. Diez, *Journal of Environmental Management* **74** (2005) 317.
8. T. Kreetachat, M. Damrongsri, V. Punsuwon, P. Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, C. Chomsurin, *Journal of Hazardous Materials* **142** (2007) 250.
9. S. S. Wong, T. T. Teng, A. L. Ahmad, A. Zuhairi, G. Najafpour, *Journal of Hazardous Materials* **B135** (2006) 378.
10. F. B. Dilek, S. Bese, *Water SA.* **27** (2001) 361.
11. D. Pokhrel, T. Viraraghavan, *Science of the Total Environment* **333** (2004) 37.
12. A. Latorre, A. Malmqvist, S. Lacorte, T. Welander, D. Barcelo, *Environmental Pollution* **147** (2007) 648.
13. Q. Zhang, K. T. Chuang, *Advances in Environmental Research* **3** (2001) 251.
14. H. Juretić, N. Ružinski, S. Dobrović, *Radovi FSB* **24** (2000) 63.

Popis kratica i oznaka

List of abbreviations and symbols

- ζ – zeta-potencijal
– zeta potential
- COD – kemijska potrošnja kisika
– chemical oxygen demand
- BOD_5 – biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana
– biochemical oxygen demand after 5 days
- TOC – ukupni organski ugljik
– total organic carbon
- γ – masena koncentracija
– mass fraction

<i>L</i>	– opterećenje površine klinoptilolitnog tufa kationima HDTMA – clinoptilolite tuff surface loading with HDTMA cations	<i>m</i>	– masa, g, mg – mass, g, mg
<i>NT</i>	– prirodni tuff – natural tuff	<i>n</i>	– brzina vrtnje, min^{-1} – rotation speed, min^{-1}
<i>SMT</i>	– surfaktantom modificirani tuff – surfactant modified tuff	<i>q</i>	– ion-izmjenjivačka moć, meq q^{-1} – ion-exchange power, meq q^{-1}
<i>c</i>	– koncentracija, mmol dm^{-3} – concentration, mmol dm^{-3}	<i>t</i>	– vrijeme, min – time, min
<i>d</i>	– promjer, mm – impeller, mm	<i>V</i>	– obujam, dm^3 – volume, dm^3
<i>M</i>	– molarna masa, g mol^{-1} – molar mass, g mol^{-1}	<i>t</i>	– maseni udjel, % – mass fraction, %
		<i>η</i>	– djelotvornost, % – efficiency, %

SUMMARY

Purification of Effluent from the Groundwood Production by Organo-zeolite

M. Rožić^{a,*}, J. Hrenović^b, A. Anić-Vučinić^c, and L. Sekovanić^d

Wastewaters of the wood processing into groundwood are characterized by increased concentrations of organic contaminants (oils, resin acid, lignin (polymeric phenols), lignin salts (sulphonates, phenoxides), tannins, triglycerides, waxes, free long-chained fatty acids and other). Organic compounds which appear as colour come from extracted lignin, tannins and resin acids. Wood processing effluents are often resistant to degradation using biological methods, and are not removed effectively by conventional physicochemical treatment methods, such as coagulation/flocculation, sedimentation, filtration and ozonation. For processing of those effluents it is often necessary to link different methods of purification, and one of the alternative methods is sorption. In this work the removal of organic pollutants was tested from effluent of the production of mechanically milled groundwood by using sorption to clinoptilolite tuff and to samples of tuff which were modified using the solutions of cationic surfactant- hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) of different concentrations. The sorption processes of hexadecyltrimethylammonium bromide were researched on the clinoptilolite tuff from Turkey (Aegean Region Turkey, Bigadic), which contains more than 70 % of clinoptilolite, and in smaller mass fraction quartz and opal-CT are present. The tested effluent has the following characteristics: chemical oxygen demand (COD): 13200 mg dm⁻³, total organic carbon (TOC): 3010 mg dm⁻³, biochemical oxygen demand (BOD₅): 470 mg dm⁻³, colour: 681 Pt Co, turbidity: 799 NTU, pH 4.8. All testing was done without the adjustment of pH. The conventional process of pre-processing of effluent by coagulation with aluminum chloride hexahydrate (AlCl₃ · 6 H₂O) was tested and the application of HDTMA-modified clinoptilolite tuff with the intention of further decrease in organic burden of wastewater. In the Fig. 1A the results of the HDTMA uptake onto clinoptilolite tuff are shown, and in Fig. 1B the pertaining zeta potentials of the samples are shown. HDTMA cations were essentially quantitatively taken up by the clinoptilolite tuff up to loading level of $L = 0.204 \text{ mmol g}^{-1}$ (Fig. 1A). The results of the zeta potential measurements show that the negative surface charge changed to positive after modification with surfactant solutions (Fig. 1B). HDTMA cations form a stable organophilic coating on the clinoptilolite surface, and above surfactant loading level of $0.110 \text{ mmol g}^{-1}$ (isoelectric point), a second layer of HDTMA⁺ cations reverses the surface charge into positive. The optimal mass concentration of coagulant AlCl₃ · 6 H₂O for the tested wastewater is $\gamma = 0.8 \text{ g dm}^{-3}$ (Figs. 2A and 2B). Zeta potential of the solution above sediment received by coagulation with AlCl₃ · 6 H₂O of mass concentration $\gamma = 0.8 \text{ g dm}^{-3}$ is $\zeta = -3.92 \text{ mV}$. The efficiency of removing the turbidity (Table 1) and COD is $\eta = 67 \%$ (from 799 to 263 NTU) and 54% (from 13 200 to 6 040 mg dm⁻³). The efficiency of removing solved organic carbon and colour is significantly lesser: 22.7% (from 3010 to 2322 mg dm⁻³) and $\eta = 33.0 \%$ (from 681 to 457 Pt Co). By processing the solutions received after coagulation with AlCl₃ · 6 H₂O of mass concentration of 0.8 g dm^{-3} , with natural tuff and organo-zeolites whose loading are: 0.074; 0.123; 0.164 and $0.204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA, TOC was decreased from $\gamma = 2322 \text{ mg dm}^{-3}$ to the following: $\gamma = 2042, 1976, 1945, 1907$ and 1821 mg dm^{-3} and was sorbed: $q = 28.0; 34.6; 37.7; 41.5; \text{ and } 50.1 \text{ mg g}^{-1}$ TOC (Fig. 3A). Using the sample of organo-zeolite with loading of $0.204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA, the efficiency of removing the organic carbon was improved from $\eta = 22.7 \%$ to 40.0%. The efficiency of discolouring the tested solutions also increases with the change of the surface charge of organo-zeolites from negative to positive (Fig. 3B). The efficiency of removing the colour by using the natural tuff was improved from $\eta = 33.0 \%$ to $\eta = 40.0 \%$, and by using the organo-zeolite with loading of $L = 0.204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA to $\eta = 76.3 \%$. In order for the biodegradation of the processes effluents to be tested, the ratios of BOD₅/COD are predetermined (Figs. 4A and 4B). According to literature data, the good value of biodegradation is the ratio of BOD₅/COD higher than 0.5. The tested effluent was characterized as having particularly poor biodegradation. After processing the effluent with coagulation and organo-zeolite ($0.204 \text{ mmol g}^{-1}$ HDTMA), the biodegradation has not shown significant improvement. It could be concluded that HDTMA-modified clinoptilolite tuff can be used for discolouring and purification of the examined wastewater in one part of wastewater treatment which combines and some other physicochemical and/or biological purification methods.

^a University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts,
Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Croatia

^b University of Zagreb, Faculty of Science,
Rooseveltovo trg, 10000 Zagreb, Croatia

^c University of Zagreb, Faculty of Mechanical
Engineering and Naval Architecture,
I. Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

^d University of Zagreb, Geotechnical Faculty,
Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Croatia

Received August 27, 2007

Accepted March 31, 2008

