

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Udruženje za unapređenje zaštite životne sredine „Novi Sad“
Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



Obnovljivi izvori energije u tretmanu otpadnih voda: novi integrisani koncepti i primena

dr Gordana Pucar Milidrag

Novi Sad 8-10. septembar, 2021.



- Svetska potreba za energijom je u porastu usled povećanja broja stanovništva kao i tehnološkog napretka.
- Stoga, u cilju obezbeđivanja održive budućnosti, zemlje u razvoju se sve više okreću iznalaženju tehnologija u svrhu veće upotrebe obnovljivih izvora energije.



- Obnovljivi izvori energije predstavljaju izvore energije koji se konstantno dopunjavaju.
- Međutim, treba voditi računa da se ne troše brže nego što mogu sami da se obnove.
- Glavni oblici obnovljivih izvora energije su:
 - energija Sunca
 - energija vetra
 - energija vode
 - energija dobijena iz biomase
 - energija termalnih izvora



Solarna energija najbolji izbor iz više razloga:

1. Najveći izvor energije - emituje $3,8 \times 10^{23}$ kW, od toga do Zemlje stiže $1,8 \times 10^{14}$ kW, ukoliko bi konvertovali samo 0,1 % solarnog zračenja koje dospe do površine Zemlje u električnu energiju, izlazna snaga bi bila 17300 GW, što je sedam puta veće od globalnog proseka godišnje potrošnje energije.
2. Predstavlja neiscrpan izvor energije.
3. Korišćenje i praćenje solarne energije nema štetan uticaj na ekosistem, čija prirodna ravnoteža ostaje netaknuta.
4. Solarni sistemi se mogu efikasno koristiti za potrebe seoskih domaćinstava, industrijskih operacija i u domovima, jer su lako primenljivi i pristupačani.



Metode tretmana otpadne vode primenom solarne energije



Tretman otpadnih voda primenom solarne energije se moze postići sledećim metodama:

1. **Fotokatalitički metod (homogena i heterogena fotokataliza)** - Fotokataliza se zasniva na tome da materijali apsorbuju svetlost stvarajući par elektron-šupljina što omogućava hemijsku transformaciju koju će sprovesti učesnici reakcije, da bi se nakon svakog ciklusa takve interakcije obnavljaо njihov hemijski sastav.
2. **Solarni termalni elektrohemski procesi** – Najveći napredak je postignut u elektrohemskim tehnologijama kao što su elektro-flotacija, elektro-koagulacija, elektro-oksidacija, elektro-redukcija i elektro-dezinfekcija, integrisane sa naprednom fotonaponskom (PV) tehnologijom. Kod ovih hibridnih tehnologija na prečišćavanje otpadnih voda značajno utiču vrsta elektrohemskih parametara i vrsta anodnog materijala. Prednosti elektrohemiske tehnologije uključuju energetsku efikasnost, trajnost, ekološku kompatibilnost i automatizaciju.



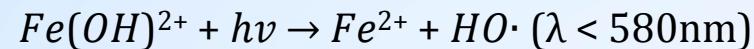


3. Solarni metod desalinacije – Solarna desalinizacija je tehnika desalinizacije koju pokreće solarna energija. Dve uobičajene metode su direktna (termička) i indirektna (fotonaponska).

4. Solarni unapređeni procesi oksidacije (AOPs) – Unapređeni procesi oksidacije tokom kojih se koristi solarna energija za potrebe degradacije organskih polutanata su pokazali pozitivne rezultate, jer kao takvi predstavljaju skup katalitičkih i fotohemskihs metoda koji se mogu koristiti u homogenim i heterogenim procesima u svrhu poboljšanja oksidativne degradacije organskih supstanci.



- Jedan od najčešće korišćenih AOPs-a kada je u pitanju tretman otpadnih voda je Fenton proces. Zasniva se na generisanju •OH radikala (reakcija Fe i H₂O₂).
- Foto-Fenton predstavlja kombinaciju jona gvožđa, vodonik-peroksida i UV-VIS zračenja ($\lambda < 600$ nm), što rezultuje većom produkcijom hidroksilnih radikala:
 - redukcijom Fe³⁺ do Fe²⁺



- fotoliza vodonik-peroksida pri manjim talasnim dužinama



- Fero joni nastali tokom reakcije će dalje reagovati sa vodonik-peroksidom-generisanje više •OH radikala (brža reakcija).



Primena solarne energije u svrhe tretmana otpadnih voda tekstilne industrije (studija slučaja)



- Kada je u pitanju teritorija Srbije, potencijal sunčeve energije predstavlja 16,7% od ukupno iskoristivog potencijala obnovljivih izvora energije.
- Energetski potencijal sunčevog zračenja je za oko 30% viši u Srbiji nego u Srednjoj Evropi.
- Broj časova sunčevog zračenja na teritoriji Srbije iznosi između 1500 i 2200 časova godišnje, dok prosečna insolacija iznosi 2071 sati, odnosno oko 270 sunčanih dana, od kojih je 70% od aprila do septembra.



- U svrhu što boljeg iskorišćenja sunčeve energije i njihove implementacije u procese tretmana otpadnih voda razvijaju se različite vrste reaktora među kojima je i solarni parabolični koncentrujući reaktor (eng. Parabolic Trough Collectors - PTCs), koji se smatra najprikladnijim kada su ovakve vrste procesa u pitanju.
- PTCs se sastoje od strukture koja nosi reflektujuću koncentrujuću paraboličnu površinu, sistema za praćenje Sunca oko jedne ili dve ose, što omogućava da površina kolektora bude pravolinijska u odnosu na sunčeve zrake, čime se postiže refleksija i koncentracija svog sunčevog zračenja na apsorpcionu cev koja se nalazi u fokusu parabole.



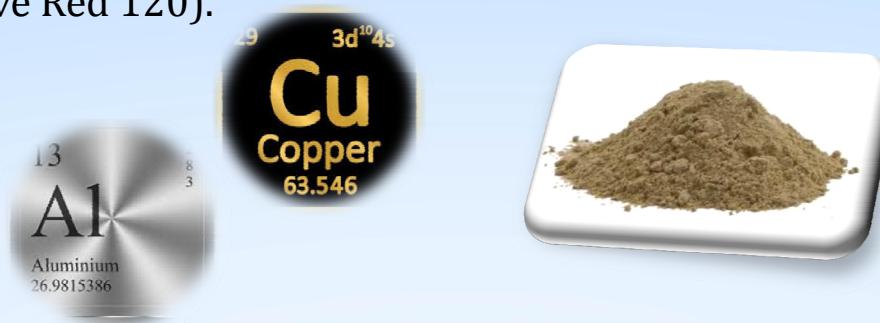
- Eksperimenti postavljeni u solarnom reaktoru su izvedeni tokom prolećnog (april/maj) i letnjeg perioda (jun/jul) godine pri uslovima vedrog neba, uz konstantno solarno zračenje od 550 W/m^2 i 950 W/m^2 (proleće i leto).
- Intenzitet sunčevog zračenja održavao se konstantnim rotacijom reaktora duž njegove ose i orijentisanjem istok-jug.
- Maksimalno vreme izlaganja sunčevom zračenju iznosilo je 390 minuta od 8:30 do 15:00 h.



Parabolični koncentrišući reaktor



- Praćena je mogućnost upotrebe modifikovanog bentonita koji je pilaren aluminijumom i bakrom nakon čega su Fe (MB1) i prekursor katalizatora (Fe/oksalat) (MB2) bili inkorporirani tokom foto-Fenton procesa uklanjanja tekstilne boje (Reactive Red 120).

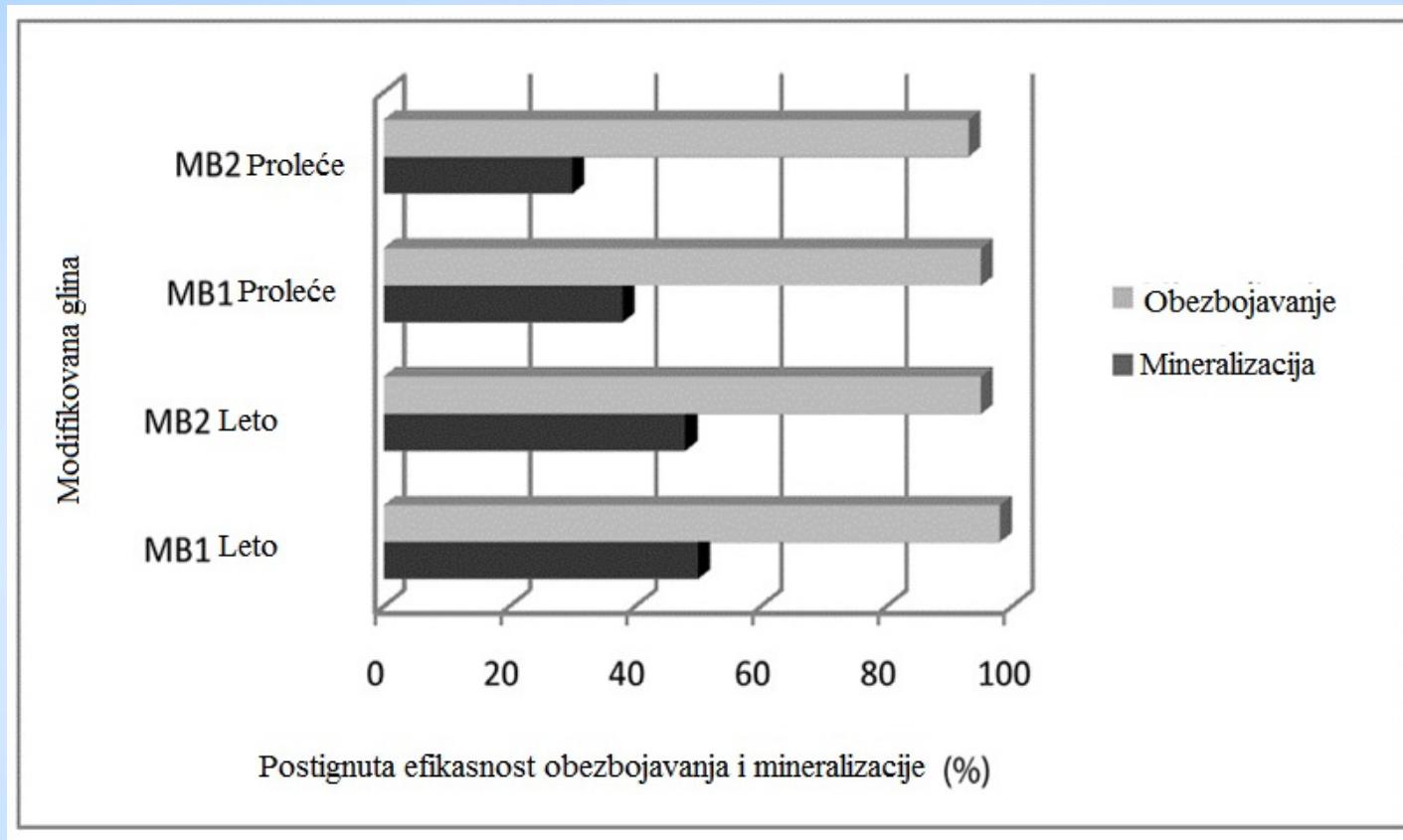


- Nakon optimizacije procesa optimalni uslovi su utvrđeni i dalje korišteni tokom foto-Fenton procesa obezbojavanja i mineralizacije sintetičkog rastvora boje :

Optimalni uslovi reakcije foto-Fenton procesa

Uslovi reakcije	Foto-Fenton proces (proleće)		Foto-Fenton proces (leto)	
	MB1	MB2	MB1	MB2
pH	3	4	4	7
H ₂ O ₂ (mM)	5	5	5	5
Doza katalizatora (g/l)	0,01	0,1	0,1	0,05





Postignute efikasnosti obezbojavanja i mineralizacije sintetičkog rastvora boje (100 mg/l RR120) tokom foto-Fenton procesa u PTC reaktoru

- Postignuta efikasnost obezbojavanja iznosila je 90% primenom oba katalizatora tokom oba perioda godine.
- Dok je procenat mineralizacije bio veći tokom letnjeg perioda godine (50%) u odnosu na prolećni period (30%) primenom oba katalizatora.



- Manji stepen mineralizacije tokom foto-Fenton proesa (proleće) se objašnjava sporijom redukcijom TOC vrednosti usled formiranja stabilnih intermedijera koji doprinose težem uklanjanju i povećanju organske materije u reakcionom medijumu.
- U cilju povećanja stepena mineralizacije potrebno je produžiti vreme reakcije.
- Takođe, katalizator MB1 je pokazao bolje katalitičke aktivnosti usled boljih strukturalnih karakteristika (veća specifična površina).
- Posebnu pažnju treba obratiti na dizajn i konstrukciju reaktora odnosno efikasnosti sistema za distribuciju svetlosti, pošto uklanjanje organskog ugljenika linearno zavisi od akumulirane svetlosne energije.
- Kako je MB1 pokazao bolju katalitičku aktivnost, korišten je tokom foto-Fenton procesa (letnji period-veče zračenje) u realnom efluentu, pri istim uslovima reakcije. Rezultati su pokazali i potvrdili visok stepen obezbojavanja (92%) i mineralizacije (43%).

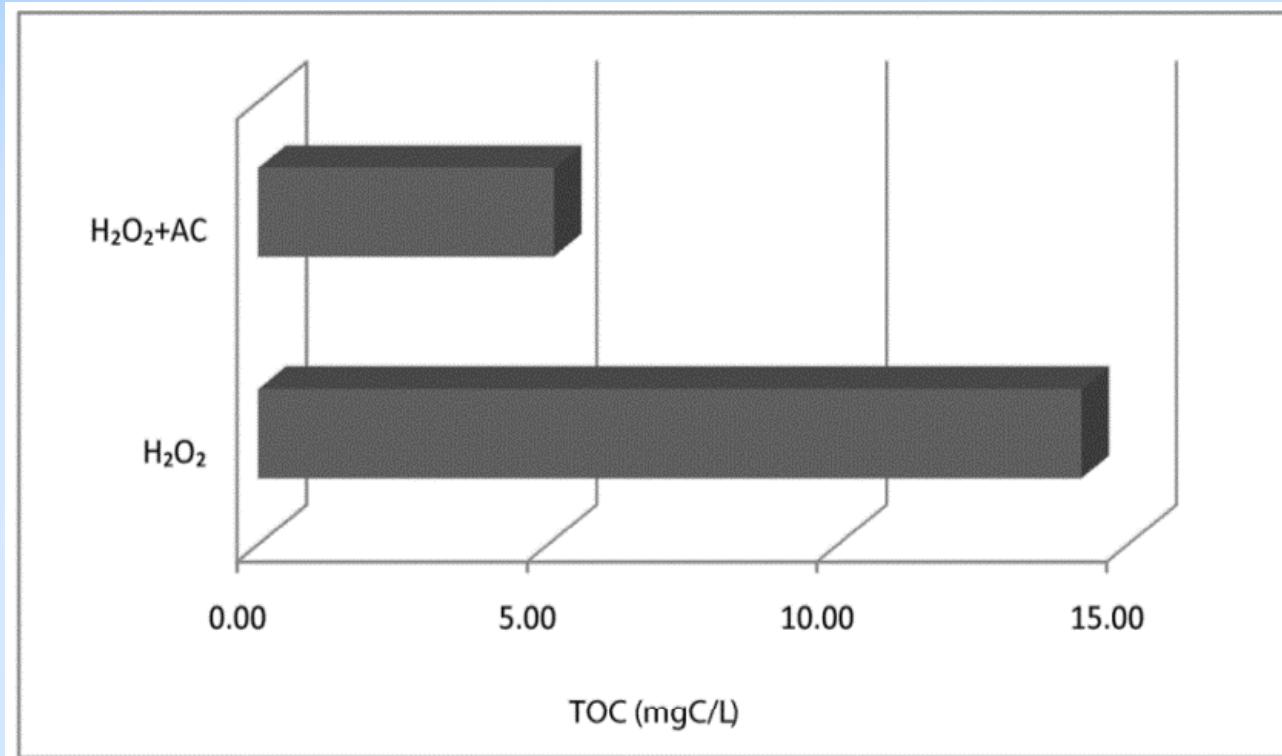


- Rezultati eksperimenta takođe su pokazali da fotoliza vodonik-peroksida ima veoma važnu ulogu u procesu obezbojavanja, usled postizanja 100% obezbojavanja sintetičkog rastvora boje nakon samo 4h reakcije, vrednosti TOC su iznosile 14,2 mgC/l (procenat mineralizacije oko 50%)
- Međutim, usled nepotpune mineralizacije, isti problem se pojavio tokom foto-Fenton procesa, došlo je do pojave intermedijera što može predstavljati problem prilikom ispuštanja vode u recipijent.



Nastanak intermedijera tokom reakcije



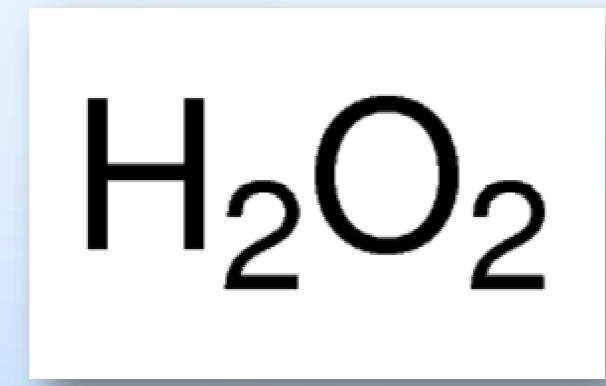


Vrednosti TOC nakon fotolize H_2O_2 i kuplovanja procesa fotolize H_2O_2+AC u PTC (uslovi reakcije: $RR120=[100\text{mg/l}]$): a) Fotoliza H_2O_2 : $[H_2O_2]=5\text{mM}$, $pH=7$, $t=4\text{h}$; b) fotoliza H_2O_2+AC : $[H_2O_2]=5\text{mM}$, $pH=7$, $t=4\text{h}+AC$; $t_{mešanja}=24\text{h}$)

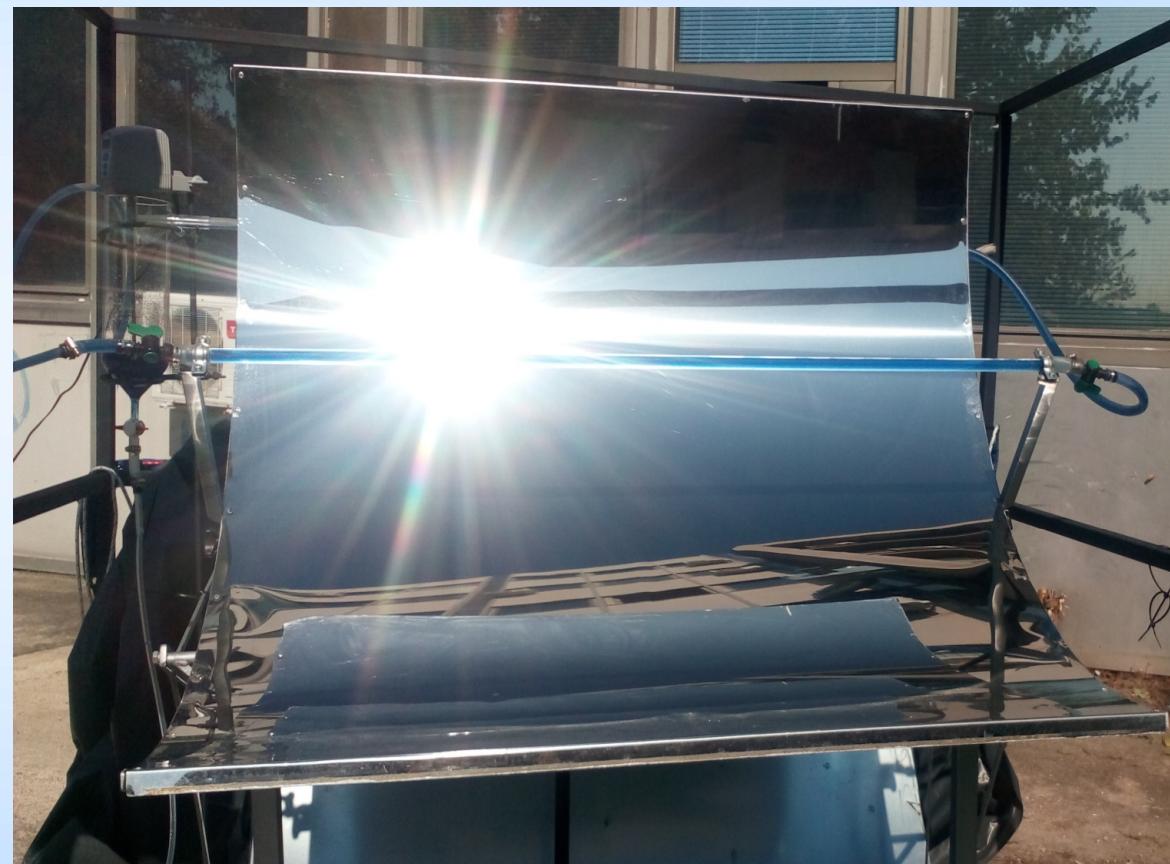
- U cilju poboljšanja performansi procesa, mogućnost upotrebe aktivnog uglja (AC) kao adsorbenta je takođe ispitivana.
- Naime, nakon procesa fotolize, sintetički rastvor boje je mešan sa aktivnim ugljem tokom 24h, postignute vrednosti TOC su iznosile 5,1 mgC/l.
- Ovo sugeriše da se spajanjem različitih procesa, poput fotolize vodonik-peroksida i adsorpcija na aktivnom uglju uz upotrebu solarne energije, mogu postići dobri rezultati kao i visok stepen mineralizacije.



- Proučavajući fotolizu vodonik-peroksida, pH vrednost rastvora je veoma važna.
- Sa povećanjem pH vrednosti dolazi do povećanja brzine fotolize vodonik-peroksida, usled povećanja propagacije reakcije.
- Producena fotoliza dovodi do ponovnog generisanja vodonik-peroksida i njegove akumulacije.
- Stoga vodonik-peroksid ima potencijal da se koristi kao oksidant u ovakvim tipovima fotohemihimskih procesa u PTC reaktorima, međutim, za to su potrebna dodatna istraživanja.



- Solarna energija ima veliki potencijal kada je u pitanju snabdevanje električnom energijom i toplotom. Međutim, reaktori kao što su PTC imaju potencijal primene u tretmanim otpadnih voda uz primenu solarne energije kao glavne pokretačke snage sistema, posebno u kombinaciji sa različitim procesima.
- Na osnovu sprovedenih ispitivanja urađena je pilot laboratorijska skala u okviru dva nacionalna projekta „Promis“ i „Dokaz koncepta“.
- Eksperimenti se zasnivaju na tretmanu otpadnih voda različitih industrija uz upotrebu sunčeve energije tokom prolećnog i letnjeg perioda godine kao i veštačkog izvora zračenja tokom zimskog perioda godine.
- Pored primene solarne energije, ispitivanje je usmereno i u pravcu primene zelenih katalizatora, čineći proces povoljnim kako sa ekonomskog tako i sa aspekta zaštite životne sredine.





HVALA NA PAŽNJI!

