

УКЛАЊАЊЕ ВИНИЛ ХЛОРИДА ИЗ ВОДЕ ПРИМЕНОМ ОЗОНИЗАЦИЈЕ И СОРПЦИЈЕ НА ГРАНУЛОВАНОМ АКТИВНОМ УГЉУ

REMOVAL OF VINYL CHLORIDE FROM WATER USING OZONATION AND SORPTION ON GRANULAR ACTIVATED CARBON

ТАЈАНА СИМЕТИЋ¹

ЈАСМИНА НИКИЋ²

ЈЕЛЕНА МОЛНАР ЈАЗИЋ³ СЛАВЕН ТЕНОДИ⁴

МАРИЈАНА КРАГУЉ ИСАКОВСКИ⁵

СРЂАН РОНЧЕВИЋ⁶ ЈАСМИНА АГБАБА⁷

Оригинални научни рад

DOI: 10.5937/VIK24115S

Резиме: Винил хлорид припада групи хлорованих лако испарљивих угљоводоника, који се користи као мономер у производњи поливинил хлорида, једног од најчешће коришћених пластичних материјала. Осим примене у индустрији, винилхлорид се

¹ Тајана Симетић, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, tajana.djurkic@dh.uns.ac.rs; ORCID: 0000-0002-0923-7034

² Јасмина Никић, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, jasminka.nikic@dh.uns.ac.rs; ORCID: 0000-0002-0283-4303

³ Јелена Молнар Јазић, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, jelena.molnar@dh.uns.ac.rs; ORCID: 0000-0002-8696-7647

⁴ Славен Теноди, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, slaven.tenodi@dh.uns.ac.rs; ORCID: 0000-0002-8073-8915

⁵ Маријана Крагуљ Исаковски, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, marijana.kragulj@dh.uns.ac.rs; ORCID: 0000-0002-6880-6735

⁶ Срђан Рончевић, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, srdjan.roncevic@dh.uns.ac.rs; ORCID: 0000-0001-8698-4204

⁷ Јасмина Агбаба, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, jasminka.agbaba@dh.uns.ac.rs; ORCID: 0000-0002-9915-2885

може детектовати у подземној води као производ деградације трихлоретена и тетрахлоретена. У раду су приказани резултати испитивања ефикасности оксидације озоном и сорпције на гранулованом активном угљу (ГАУ) примењених за уклањање винил хлорида из синтетичке и подземне воде. Утврђено је да се знатно ефикаснија разградња винил хлорида процесом озонизације постиже у синтетичкој води без присуства интерферирајућих јона у односу на подземну воду. Примена ГАУ филтрације омогућава ефикасно уклањање резидуала овог полутанта из воде ($<0,5 \mu\text{g/l}$). Комбиновање оксидационих и сорпционих третмана у припреми воде за пиће представља важну стратегију ка смањењу ризика од експозиције полутантима са потенцијалним или доказаним штетним ефектима по људско здравље.

Кључне речи: винил хлорид, подземна вода, озонизација, адсорпција

Abstract: Vinyl chloride belongs to the group of chlorinated volatile hydrocarbons, which is used as a monomer in the production of polyvinyl chloride, one of the most commonly used plastic materials. In addition to its industrial applications, vinyl chloride can also occur in groundwater as a degradation product of trichloroethylene and tetrachloroethylene. This paper presents the results of investigating the efficiency of ozone oxidation and sorption on granular activated carbon (GAC) applied for the removal of vinyl chloride from synthetic water and groundwater. It was found that significantly more efficient degradation of vinyl chloride by the ozonation is achieved in synthetic water in the absence of interfering ions compared to groundwater. The application of GAC filtration enables the effective removal of pollutant residual from water ($<0.5 \mu\text{g/l}$). Combining oxidation and sorption processes in drinking water treatment is an important strategy for reducing the risk of exposure to pollutants with potential or proven harmful effects on human health.

Key Words: vinyl chloride, groundwater, ozonation, adsorption

1. Увод

Испарљива органска једињења (енг. volatile organic compounds, VOCs) припадају групи органских загађујућих материја са тачком кључања између 50 и 260°C на собној температури и атмосферском притиску. Велике количине VOCs, укључујући алкане, алкене, алкине, ароматична једињења и једињења која садрже хетероатоме, емитују се у животну средину из различитих извора [1]. Међу њима, хлорована лако испарљива органска једињења (енг. chlorinated volatile organic compounds, CVOCs) често се користе у пољопривреди, индустрији и фармацеутским производима, карактерише их стабилна хемијска структура и висока испарљивост. CVOCs су честе загађујуће супстанце подземних вода, површинских вода, земљишта и ваздуха. Неправилно испуштање или цурење током свакодневних операција су главни узрок контаминације овим једињењима. CVOCs се споро разграђују и задржавају се у води као и у земљишту, представљајући дугорочни ризик по екосистеме и људско здравље јер се акумулирају у ланцу исхране. Винил хлорид, типичан представник CVOCs, дефинисан је као канцероген класе I од стране Међународне агенције

за истраживање рака због своје стабилности и отпорности на конвенционалне методе елиминације [2]. Такође, кључни је мономер у производњи поливил хлорида (енг. polyvinyl chloride, PVC), полимерног хемијског производа са широком применом у индустрији као што су грађевински материјали [3]. Винил хлорид је детектован и у површинским и подземним водама, које су првобитно биле загађене хлорованим растварачима као што су тетрахлоретен (PCE) и трихлоретен (TCE), јер њихова биодеградација може резултирати накупљањем винил хлоридом [4].

Унапређени оксидациони процеси (енг. advanced oxidation processes, AOPs) су погодне технологије за уклањање органских загађујућих материја из воде, укључујући и испарљива органска једињења. Ова група процеса ефикасно оксидује органска једињења преко различитих интермедијера, а као крајњи производи разградње формирају се CO_2 , H_2O и неоргански јони. Такође, AOPs имају велики потенцијал у третману површинских и подземних вода, воде за пиће, комуналних и индустријских отпадних вода, индустријских и комуналних муљева, оцедних вода са депонија, као и у савременим процесима ремедијације загађеног земљишта [5]. Уклањање органских загађујућих материја на постројењима за третман воде за пиће тренутно је један од највећих изазова у свету. Међу најефикаснијим процесима доступним за уклањање специфичних органских загађујућих материја издвајају се озонизација и адсорпција на активном угљу [6]. Озон, као јак оксидант (2,07 V) и дезинфекциони агенс, може се једноставно генерисати *in-situ* помоћу генератора озона. У основи, озон брзо реагује са органским полутантима који садрже групе богате електронима као што су алкени, амини и ароматични прстенови. Распадом озона у води при одређеним условима формирају се хидроксилни радикали ($\text{HO}\cdot$) који могу реаговати са неактивираним ароматичним једињењима, амидима и алканима. Растворена органска материја (енг. dissolved organic matter, DOM) и органски полутанти обично не подлежу потпуној минерализацији, већ се трансформишу у једињења мање молекулске масе која се називају нуспродуктима, која су већином лакше биоразградива и мање токсична. Према томе, потребна је додатна фаза третмана након озонизације, као што је филтрација на гранулованом активном угљу (ГАУ) у циљу уклањања производа трансформације, одн.оксидационих нуспроизвода. У комбинацији са адсорпцијом на ГАУ озонизација је ефикасан оксидациони предтретман за оксидацију и разградњу једињења која су отпорна на адсорпцију, као и за оксидацију DOM, како би се смањила конкуренција са органским полутантима и тиме ограничило смањење капацитета адсорпције ГАУ током времена [6, 7]. Активни угаљ има високу порозност и велику специфичну површину, што га чини идеалним за адсорпцију различитих органских једињења. Овим процесом уклањају се резидуалне органске и неорганске

загађујуће материје из воде. У поређењу са бројним студијама о појави и уклањању органских загађујућих материја на постројењима за пречишћавање отпадних вода, много је мање доступних података о понашању загађујућих материја у третману воде за пиће, посебно када се узму у обзир реални услови (нпр. широк спектар органских полутаната, концентрације органских полутаната, присуство конкурентних једињења као што су DOM, процесни параметри).

Циљ овог рада је био испитивање утицаја процеса озонизације, као оксидационог предtretмана, у спрези са адсорпцијом на активном угљу за уклањања винил хлорида из синтетичке и подземне воде у виду предtretмана. Извршено је и поређење ефикасности озонизације и комбинованих процеса и извршена је евалуација утицаја воденог матрикса на ефикасност примењених третмана.

2. Експериментални део

2.1. Карактеристике водених матрикса

Ултрачиста дејонизована вода (растворени органски угљеник (енг. Dissolved organic carbon, DOC) < 0,5 mg C/l и електропроводљивост од 0,055 $\mu\text{S/cm}$) добијена помоћу система LABCONCO (Water Pro RO/PS Station, Kansas City, MO, USA) је коришћена за припрему синтетичког воденог матрикса. Синтетички водени матрикс (без додатка интерферирајућих агенаса) је обогаћен са винил хлоридом ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, CAS No. 75-01-4, Supelco) тако да почетна концентрација буде око 25 $\mu\text{g/l}$.

Карактеристике подземне воде коришћене за истраживања биле су приказане у табели 1. У подземној води идентификован је хлорид у концентрацији од $20,6 \pm 2 \mu\text{g/l}$.

Табела 1. Физичко-хемијске карактеристике подземне воде

Table 1. Physico-chemical characteristics of groundwater

Параметар	Јединица мере	Вредност
pH	-	7,02 $\pm$ 0,22
електропроводљивост	$\mu\text{S/cm}$	1640 $\pm$ 66
мутноћа	NTU	60,7 $\pm$ 11,3
UV ₂₅₄	cm^{-1}	0,28 $\pm$ 0,02
UV ₂₇₈	cm^{-1}	0,22 $\pm$ 0,02
SUVA	$\text{l m}^{-1} \text{mg}^{-1}$	8,08 $\pm$ 0,13
укупан органски угљеник	mgC/l	4,05 $\pm$ 1,6

Параметар	Јединица мере	Вредност
амонијак	mgN/l	3,02±1,38
нитрати	mgN/l	0,26±0,08
нитрити	mgN/l	0,04±0,01
ортофосфати	mgP/l	0,26±0,13
бикарбонати	mgHCO ₃ ⁻ /l	786±35
тврдоћа	mg CaCO ₃ /l	671±120
гвожђе	mg/l	27,5±11
манган	mg/l	0,3±0,06

2.2. Озонизација

Процес озонизације синтетичке и подземне воде је вршен у стакленој колони запремине 7 l, пречника 26 cm. Озон је генерисан електрохемијски из ваздуха применом генератора озона OZOMAX, који је увођен у воду кроз дифузер смештен на дну колоне. Укупна запремина воде која је озонирана износила је 6 l, при чему је након озонизације узорковање воде вршено преко славине која се налази при дну колоне. Проток озона је био 50 l/h, концентрација озона у улазном гасу $3,24 \pm 0,16$ mg/l и време третмана од 10-60 секунди у синтетичкој води, односно од 30-180 секунди у подземној води. Примењена доза озона је износила од 0,05-0,3 mg O₃/l за третман синтетичког воденог матрикса, односно од 0,2-0,9 mg O₃/l за подземну воду.

2.3. Адсорпција

За иситивање процеса адсорпције коришћен је конвенционални грануловани активни угаљ (Norit® ROW 0.8 SUPRA). Специфична површина (СП) угља је мерена применом адсорпције азота на 77 K употребом анализатора за одређивање специфичне површине (Autosorb™ и Quantochrome Instruments, USA). СП је израчуната помоћу BET методе (енг. Brunauer-Emmett-Teller) и износила је 1002 m² g⁻¹. Елементарни састав (C, H, N и S) биоугља је урађен коришћењем Vario EL III CHNS Analyzer у три понављања. На основу елементарне анализе угља највећи је садржај угљеника од 94%, док је садржај H 4,52%, N 1,98 и S 0,44. Доза адсорбента за истраживање је износила 0,17 g/l.

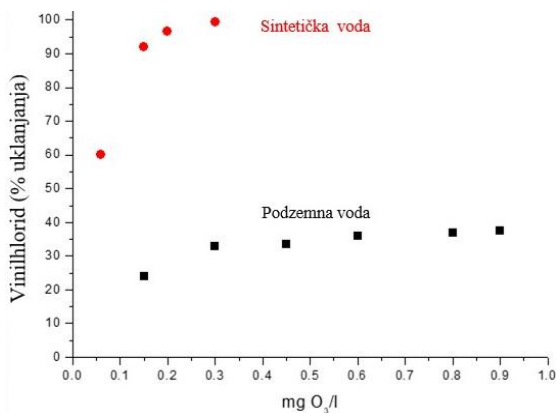
2.4. Аналитичке методе

Одређивање концентрације озона у води. Концентрација трансферованог озона је одређена на основу разлике концентрације озона у улазном и излазном гасу при нормалном притиску и температури, у складу са стандардном јодометријском методом [8].

Одређивање концентрације винил хлорида у води. Анализа винил хлорида је вршена помоћу „Purge and Trap“ система за припрему узорка (Lumin), који је директно куплован са гасним хроматографом (Agilent Technologies 7890A) са масеним детектором (Agilent Technologies 5975C). Услови „Purge and Trap“ система били су следећи: време барботирања гаса хелијума износило је 11 min, температура десорпције 250°C, време десорпције 2 min, температура одгоревања трапа 280°C у трајању од 3 min. Услови хроматографисања: почетна температура колоне износила је 35°C (5 min), потом температура расте брзином од 15°C/min до 100°C (0 min) и брзином од 25°C/min до 225°C (3 min). Температура инјектора износила је 110°C, а температура детектора 280°C, уз примену колоне DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). За анализу винил хлорида је инјектовано је 5 ml узорка водеу „Purge and Trap“ систем уз додатак интерног стандарда флуоробензена у концентрацији од 10 μ g/l. калибрациони опсег је био од 0,4-25 μ g/l.

3. Резултати и дискусија

Резултати испитивања утицаја озонизације на уклањање винил хлорида из синтетичког воденог узорка и подземне воде су приказани на слици 1. Испитивањима је утврђено да се знатно ефикасније уклањање винил хлорида процесом озонизације постиже у синтетичкој води без присуства интерферирајућих јона у односу на подземну воду. У синтетичкој води постигнуто је смањење концентрације винил хлорида за 98%, одн. до < 0,5 μ g/l, колико је Правилником о хигијенској исправности воде за пиће дефинисана МДК.



Слика 1. Утицај процеса озонизација на уклањање винилхлорида из синтетичке и подземне воде ($C_0 \sim 25 \mu\text{g/l}$)

Figure 1. The influence of ozonization process on the removal of vinyl chloride from synthetic and groundwater ($C_0 \sim 25 \mu\text{g/l}$)

Са друге стране, применом процеса озонизације при дози $0,9 \text{ mg O}_3/\text{l}$ може се постићи максимално око 40% уклањања винил хлорида из подземне воде. Повећање концентрације озона са $0,3 \text{ mg O}_3/\text{l}$ на $0,9 \text{ mg O}_3/\text{l}$ не утиче значајније на ефикасност уклањања винил хлорида из подземне воде током озонизације. На ток озонизације значајно утиче састав воденог матрикса. Присутне супстанце могу иницирати, промовисати или инхибирати радикалске ланчане реакције.

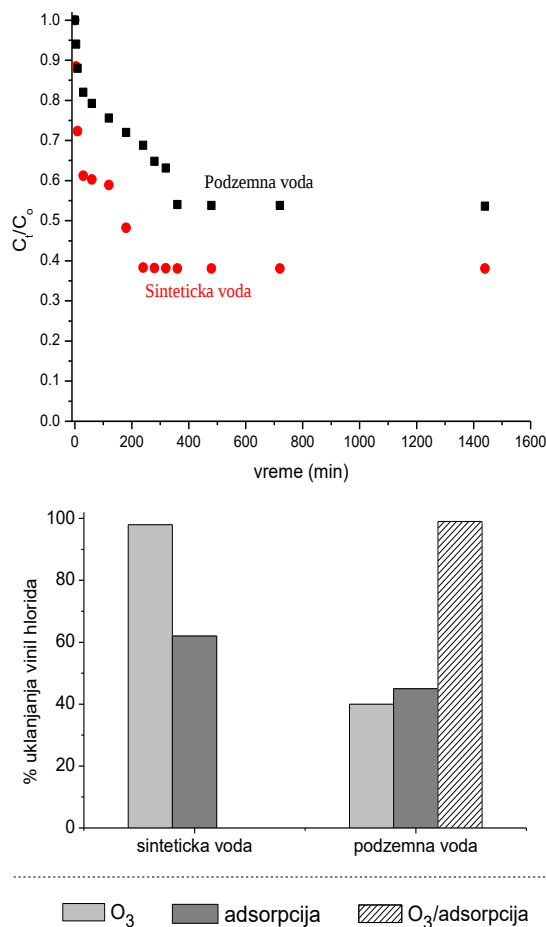
Оксидација неорганских једињења (нпр. Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S , NO_2^-) озоном је обично брза и веома ефикасна. Најзначајнији изузетак је амонијак, који се полако оксидује озоном и $\text{HO}^\bullet$ радикалима. Оксидација органских загађујућих материја се може поделити на једињења која се могу директно (веома ефикасно) оксидовати озоном и она која не реагују са озоном [9].

Дакле, добијени резултати указују да природно присутне органске и неорганске компоненте (нпр. карбонати, бикарбонати, растворена органска материја итд.) у подземној води делују као инхибитори циклуса разлагања озона, јер троше озон за своју оксидацију, а могу да се понашају и као хватачи (енг. scavengers) слободних $\text{HO}^\bullet$ радикала.

Такође, озон има тенденцију да се брже разгради у природној води због присуства различитих растворених супстанци које катализују његову разградњу. У ултрачистој дејонизованој води, стабилност озона је већа, што му омогућава да остане активан дуже време и побољшава ефикасност процеса озонизације. На слици 2 приказани су резултати испитивања адсорпције на активном угљу у циљу уклањања винил хлорида из синтетичког и природног воденог матрикса. На основу добијених резултата примећено је да се у синтетичком воденом матриксу адсорпционо-десорпциона равнотежа успоставља за више од три сата, док у подземној води након шест сати. Ефикасност уклањања винил хлорида у синтетичком воденом матриксу износила је 62%, односно око 45% у подземној води.

Упоређујући добијене резултате након примене саме адсорпције са претходном озонизацијом, може се закључити да се третман воде озоном показао као знатно ефикаснији у уклањању винил хлорида у оба водена матрикса.

Ово запажање указује на чињеницу да коефицијент расподеле октанол-вода ($\log K_{ow}$) утиче на адсорпцију, али није свеобухватни предиктор перформанси адсорпције. Такође је и површинско наелектрисање кључно када се бира одговарајући активни угаљ за уклањање органских једињења. Винил хлорид има низак $\log K_{ow}$ од 1,38 што уједно указује да има умерен афинитет према активном угљу [10].



Слика 2. Утицај процеса адсорпције на уклањање винилхлорида из синтетичке и подземне воде ($C_0 \sim 25 \mu\text{g/l}$)

Figure 2. The influence of the adsorption process on the removal of vinyl chloride from synthetic and groundwater ($C_0 \sim 25 \mu\text{g/l}$)

Нижа ефикасност уклањања винил хлорида из подземне воде може се приписати и утицају комплексности воденог матрикса. Наиме, други конституенти у подземној води могу ступати у реакције компетиције за места на површини активног угља што резултује смањеној ефикасности адсорпције циљног једињења.

Након примене појединачних третмана, уследило је испитивана ефикасност примене комбинованих третмана озонизације и ГАУ филтрације на уклањање винил хлорида из подземне воде. Применом дозе озона од 0,9 mg

O₃/l винил хлорид се делимично разградио, а након ГАУ филтрације резидуал винил хлорида је износио <0,5 µg/l. Током процеса озонизације дошло је до оксидације органских материја заступљених у води, чиме је омогућена лакша адсорпција на активном угљу.

4. Закључак

Озонизација, као оксидациони предtretман, показала се ефикасна у уклањању винил хлорида (98%; при дози од 0,3 mg O₃/l) из синтетичког воденог матрикса. Забележен је значај утицај воденог матрикса на ефикасност уклањања винил хлорида (40-45%) из подземне воде током саме озонизације и адсорпције.

Међутим, уколико се озонизација комбинује са ГАУ за третман подземне воде, тада се генерално могу уклонити настали нуспродукти и заостали резидуал винил хлорида (<0,5 µg/l).

4. Захвалница

Истраживања су финансирана од стране Министарства за науку, технолошки развој и иновације Републике Србије у оквиру EUREKA програма (SAFEWAT 17243 ЕУРЕКА пројекат).

5. Литература

- [1] Lin F, Zhiman Z, Na L, Yan B, Hao Z, Chen G. How to Achieve Complete Elimination of Cl-VOCs: A Critical Review on Byproducts Formation and Inhibition Strategies during Catalytic Oxidation, *Chemical Engineering Journal* 404, 126534, 2020.
- [2] Li M, Wang Y, Ding M, Zhan W, Wang L, Dai Q, Guo Y, Wang A, Guo Y. Effect of Cu modification to Ru/HZSM-5 catalysts on the catalytic combustion of vinyl chloride, *Catalysis Science and Technology* 14, 3150-3159, 2024.
- [3] Xian J, Mu M, Wang S, Yu G, Dai C. Vinyl chloride capture by ionic liquids: Structural effects and molecular thermodynamic insights, *Journal of Molecular Liquids* 403 (2024) 124862.
- [4] Liu X, Yoon S, Batchelor B, Abdel-Wahab A. Degradation of vinyl chloride (VC) by the sulfite/UV advanced reduction process (ARP): Effects of process variables and a kinetic model, *Science of the Total Environment* 454-455 578-583, 2013.
- [5] Dhamorikar R. S, Lade V. G, Kewalramani P. V, Bindwal A. B. Review on integrated advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 138, 104-122, 2024.

- [6] Cantoni B, Ianes J, Bertolo B, Ziccardi S, Maffini F, Antonelli M. Adsorption on activated carbon combined with ozonation for the removal of contaminants of emerging concern in drinking water, *Journal of Environmental Management*, 350 119537, 2024.
- [7] Guillossou R, Roux J. L, Brosillon S, Mailler R, Vulliet E, Morlay C, Nauleau F, Rocher V. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents, *Chemosphere* 245, 125530. 2020.
- [8] APHA - AWWA – WPCF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington, 1998.
- [9] Derco J, Žgajnar Gotvajn A, Čižmarová O, Dudáš J, Sumegová L, Šimovičová K. Removal of Micropollutants by Ozone-Based Processes, *Processes* 9, 1013, 2021.
- [10] Chapter 3: Vinyl chloride and polyvinyl chloride. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 20 (1), S126-S159, 1994.