

# NAJBOLJE DOSTUPNE TEHNIKE ZA UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

dr Srđan Rončević, PMF UNS

# Najčešće primenjivane tehnologije za uklanjanje arsena iz vode

Tehnologija	Kratak opis
<b>PRECIPITATIVNI PROCESI</b>	<p><b>Koagulacija, poboljšana koagulacija i omekšavanje vode krečom.</b> Metalni hidroksidi (soli gvožđa, aluminijum oksid i kalcijum oksid) primenjuju se kao precipitanti. Može biti potrebna pre-oksidacija As(III) u As(V). Faktori koji utiču na performanse procesa su tip i doza precipitanta, oksidaciono stanje As, pH i prisustvo kompetirajućih komponenti.</p>
<b>MEMBRANSKI PROCESI</b>	<p><b>Membrane za nano-filtraciju (NF) i reverznu osmozu (RO)</b> se jedine mogu primenjivati za obradu vode bez predtretmana (zbog male molekulske mase oblika arsena). Očekivano je generisanje velike zapremine reziduala. Faktori koji mogu uticati na performanse uklanjanja arsena su: prisustvo čvrstih čestica i koloida, oksidaciono stanje As, pH i temperatura vode. Takođe se uspešno primenjuju precipitativni procesi pre mikro-filtracije u ultra-filtracije.</p>
<b>ADSORPCIONI PROCESI</b>	<p>Tipični adsorbenti su <b>aktivni aluminijum-oksidi (AA), aktivni ugalj (AC) i adsorbenti na bazi gvožđa</b> (granularni feri hidroksid-GFH, granularni feri oksid – GFO i pesak obložen gvožđe-oksdom (IOCS). Za svaki adsorbent važe drugačiji uslovi za optimalno uklanjanje As. Trenutno, najefektivniji je GFH. Faktori koji utiču na efikasnost uklanjanja As su: pH, oksidaciono stanje As, kompetirajući joni i EBCT.</p>
<b>JONSKA IZMENA</b>	<p>Obično se primenjuju <b>jako-bazne smole</b>. Značajni faktori su pH, kompetirajući joni, tip smole, alkalitet i oksidaciono stanje As.</p>

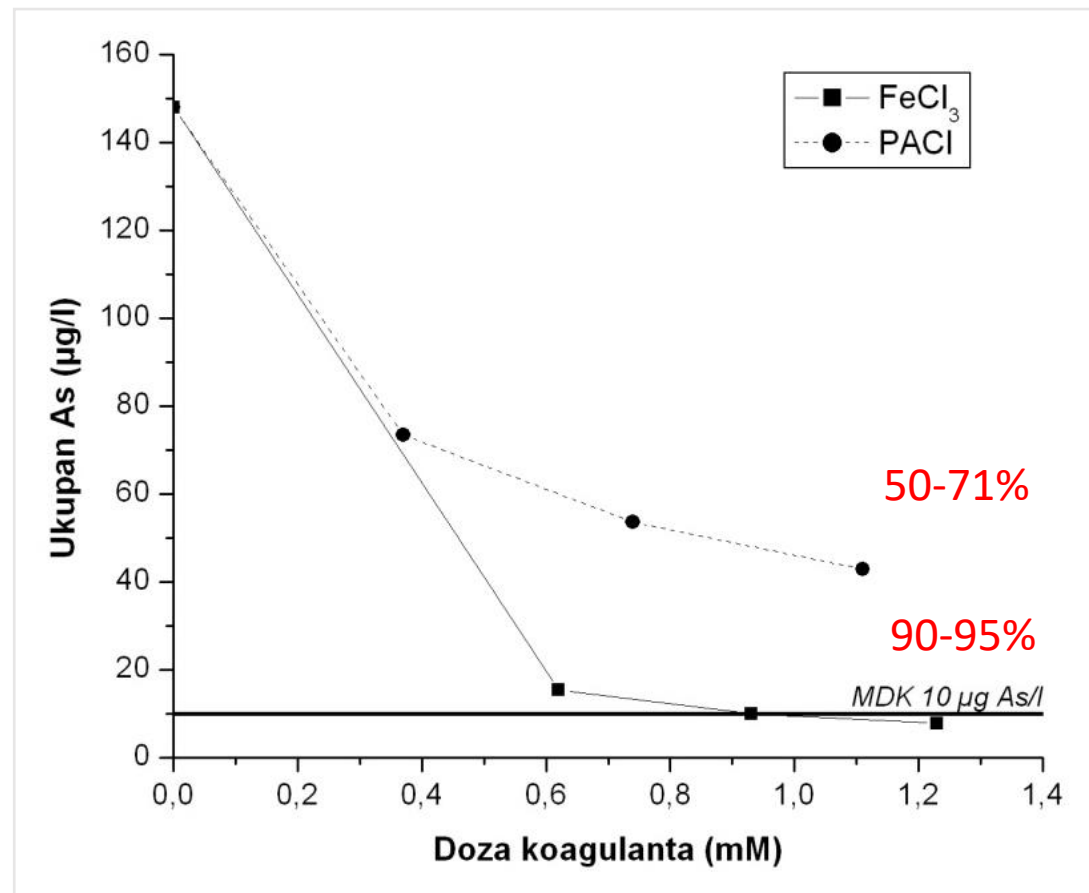
*USEPA (2000)* je identifikovala sedam tehnologija kao najbolje dostupne (BAT) za uklanjanje arsena:

Tretman/tehnologija	Maksimum uklanjanja* (%)
Jonska izmena (sulfati 50 mg/l)	95
Aktivni aluminijum oksid	95
Reverzna osmoza	>95
Modifikovana koagulacija/filtracija	95
Modifikovano omekšavanje krečom (pH >10,5)	90
Reverzna elektrodijaliza	85
Oksidacija/filtracija (Fe:As=20:1)	80
*Vrednosti procenata uklanjanja odnose se na uklanjanje As(V). Preoksidacija može biti potrebna za konvertovanje As(III) u As(V).	

Kombinacija poboljšane koagulacije i mikrofiltracije (MF) nije uključena u ove BAT zbog nedovoljnog broja podataka dobijenih sa pilot postrojenja, iako je EPA uzela u obzir činjenicu da se ovom tehnologijom zadovoljavaju kriterijumi za klasifikaciju BAT.

# Koagulacija i flokulacija i drugi precipitacioni procesi

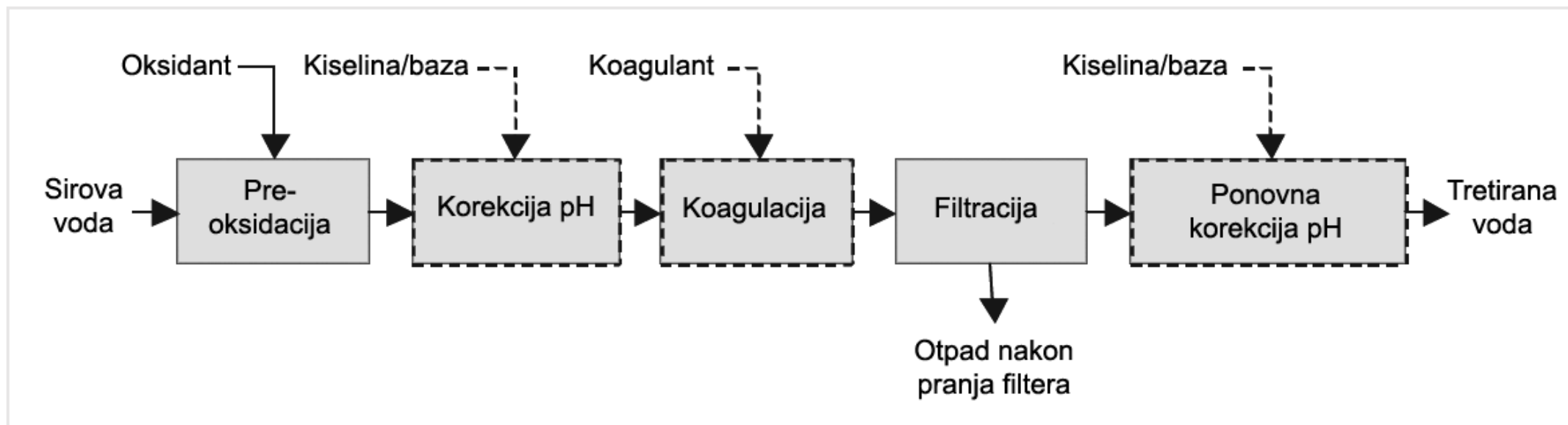
- Koagulacija primenom koagulanata na bazi aluminijuma i gvožđa praćena dezinfekcijom vode hlorisanjem, jedna je od najčešće primenjivanih metoda tretmana vode.
- Kao koagulant primenjuju se različiti agensi kao što su soli aluminijuma, gvožđa, kreč, gvožđe hidroksid i dr.
- Modifikacija:
  - "flokulacija u cevi" nakon koje sledi direktna filtracija vode preko peščanih filtera - efikasnost uklanjanja arsena >99%.



Promena sadržaja arsena u koagulisanjoj vodi u zavisnosti od primenjene doze i tipa koagulanta

pH vrednost vode i prisustvo različitih konstituenata vode (kao npr. fosfata i silikata), dva su značajna parametra od kojih zavisi efikasnost procesa koagulacije/flokulacije.

- Za svaki koagulant postoji optimum u pogledu pH vrednosti pri kojima se postiže maksimalno uklanjanje arsena.
- Uklanjanje arsena solima aluminijuma: pH 6-7
  - *kada proces obuhvata i predtretman vode hlorom - povećanjem pH u opsegu pH 7-9 efikasnost uklanjanja arsena opada sa 90% na 20%.*



*Dijagram toka precipitacionog/filtracionog procesa*

- Efikasnost uklanjanja As(V) generalno veća i stabilnija u odnosu na efikasnost uklanjanja As(III).
- Sugerije se oksidacija As(III) u As(V) dodatkom hlora ili mangan dioksida u vidu predtretmana.

- Hlor i permanganat brzo oksiduju As(III) do As(V) u opsegu pH 6,3-8,3.
- Hlor-dioksid ima ograničeno dejstvo u oksidaciji As(III), a monohloramin nije efikasan.
- Prisustvo rastvorenog mangana, rastvorenog gvožđa, sulfida i ukupnog organskog ugljenika (TOC) usporava oksidaciju, ali se potpuna oksidacija ipak postiže za manje od jednog minuta.

### ***Uklanjanje arsena koagulacijom/precipitacijom***

Jedinjenja	Eksperimentalni uslovi	Uklanjanje (%)
Na bazi aluminijuma	sa Cl <sub>2</sub> (pH=7)	90
	bez Cl <sub>2</sub>	10
Gvožđe sulfat	sa Cl <sub>2</sub> (pH<8,5)	90
	bez Cl <sub>2</sub>	50-60
Za omekšavanje krečom	sa Cl <sub>2</sub> (pH>11)	90
	bez Cl <sub>2</sub> (pH>11)	80
Gvožđe hlorid	sa Cl <sub>2</sub> i Fe/As odnos > 30	90-100
Na bazi aluminijuma	sa Cl <sub>2</sub> (6,8<pH<8,5)	67-88
Polialuminijum hlorid	sa Cl <sub>2</sub>	87-88

## Uklanjanje arsena omekšavanjem vode krečom

- ova tehnologija se **smatra neekonomičnom za uklanjanje samo As** i njena primena je opravdana samo u slučaju kada je potrebno i smanjenje tvrdoće vode odnosno, uklanjanje kalcijuma i magnezijuma.

## Kombinovano uklanjanje arsena, gvožđa i mangana

- **zasniva se na oksidaciji njihovih rastvorenih oblika u više valentno stanje koje će graditi gvožđe i/ili mangan precipitate.**
- Na efikasnost uklanjanja arsena utiče: izbor medija za naknadnu filtraciju vode, kao i pH vrednost vode, prisustvo kompetitivnih liganada (kao što su silikati, fosfati i dr), koncentracija arsena.
- “greensand” zeleni pesak sa nanešenim mangan dioksidom - moguće je ukloniti i do 90% As.
  - Međutim, kada se za formiranje sloja mangan dioksida na pesku primenjuje permanganat, može doći do oksidacije adsorbovanih katjona do njihovih nerastvornih formi koji onda zaostaju na česticama peska i nakon njegovog ispiranja.

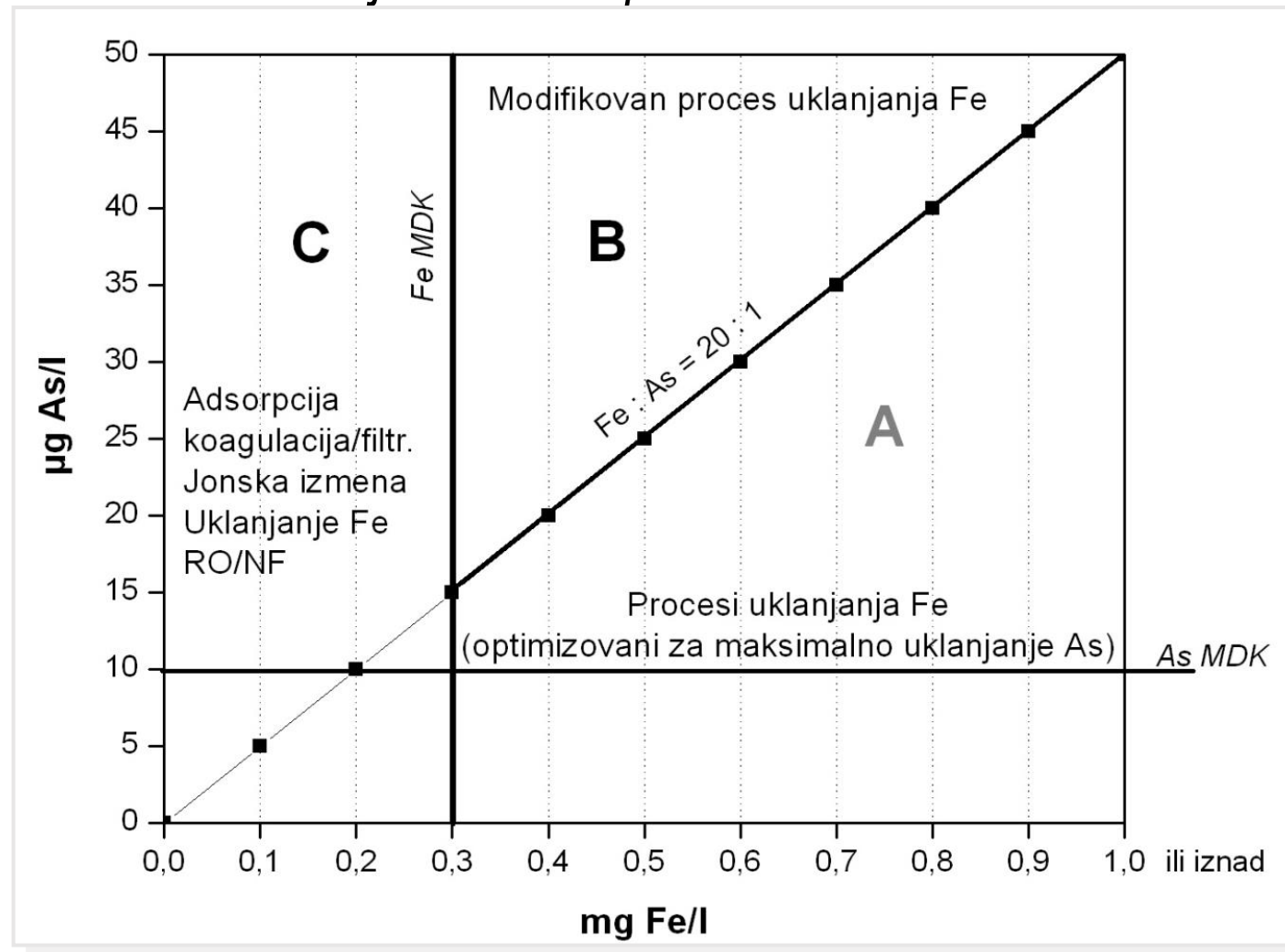


- Koncentracija gvožđa u vodi može biti jedan od osnovnih faktora pri odabiru tehnologije
  - zbog snažnog afiniteta gvožđa da adsorbuje arsen na površini.

**A** - Koncentracija gvožđa ( $>0,3$  mg/l), visok odnos Fe:As ( $>20:1$ ).

**B** - Koncentracija gvožđa ( $>0,3$  mg/l), nizak odnos Fe:As ( $<20:1$ ).

**C** - Koncentracija gvožđa ( $<0,3$  mg/l).

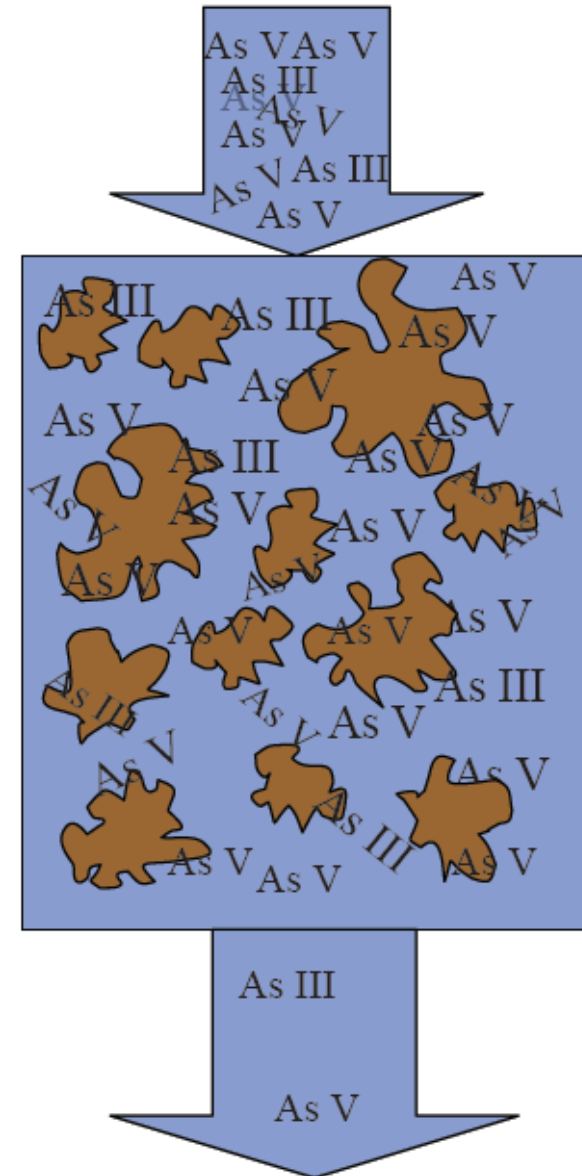


“Vodič” za odabir tehnologije uklanjanja arsena zasnovan na odnosu koncentracija arsena i gvožđa u sirovoj vodi (Sorg, 2002)



## Sorpcioni procesi (adsorpcija i jonska izmena)

- Za uklanjanje arsena, primenjuju se konvencionalni adsorbensi kao što su:
  - aktivni ugalj (AC),
  - zeolit, hidratizani oksidi metala (npr. aktivini aluminijum trioksid, hidratizani gvožđe oksid i dr.)
  - jonoizmenjivačke smole
  - kompleksi kaolinita i huminskih kiselina,
  - porozne smole ispunjene kristalnim hidratizanim cirkonijum oksidom i dr.

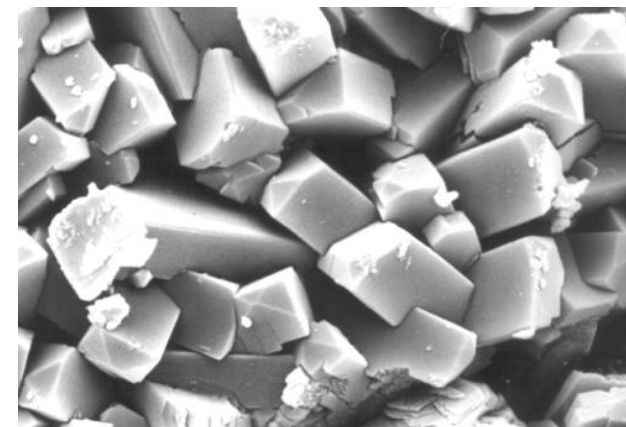


## ■ Aktivni ugalj

- poseduje visok sorpcioni kapacitet ka arsenu ( $2860 \mu\text{g/g}$ ).
- Predtretmanom uglja (npr. rastvorom  $\text{Cu(II)}$ , impregnacijom sa Fe oksidom) povećava njegov kapacitet za uklanjanje arsena.

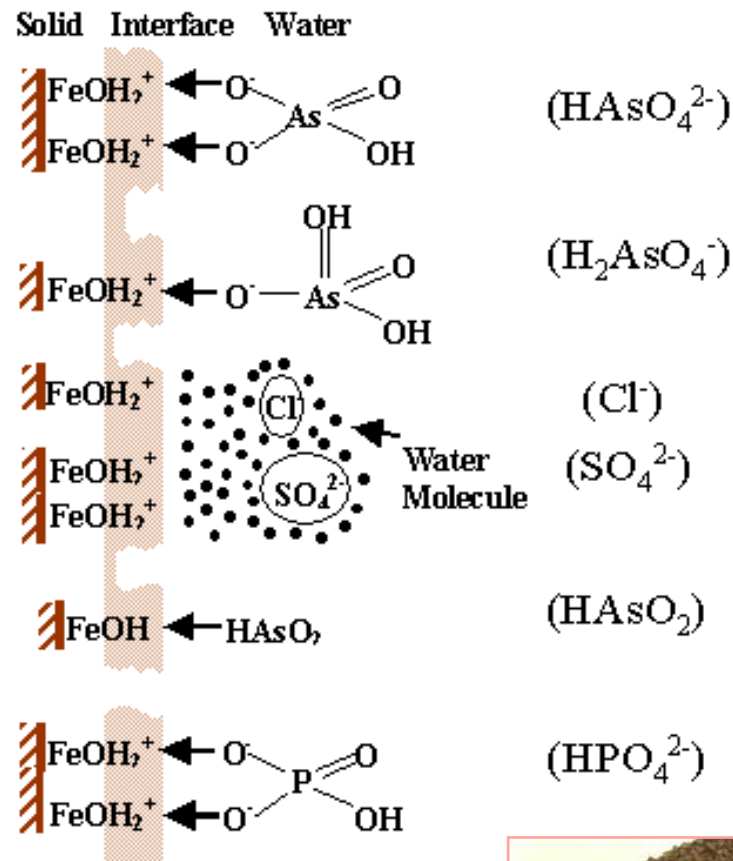
## ■ Zeolit (hidratisani aluminosilikatni mineral)

- Jonoizmenjivačka i adsorpciona svojstava - primenjuje se za selektivno uklanjanje arsena, ali i drugih katjona iz vodenih rastvora.
- Prirodni minerali zeolita ispoljavaju snažan afinitet ka  $\text{As(III)}$  i  $\text{As(V)}$ 
  - *Filterom sa karbazitom moguće je ukloniti do  $1000 \mu\text{g/l}$  arsena obradom više od 235 BV vode.*
- Adsorpciju arsena na prirodnom zeolitu moguće je poboljšati organskom modifikacijom strukture zeolita.



## ■ Sorbenti na bazi gvožđa:

- hidratizirani gvožđe(III)-oksid (HFO),
- granulovani gvožđe(III)-hidroksid (GFH),
- gvožđe oksihidroksid,
- silicijum(IV)-oksid koji sadrži gvožđe(III)-oksid,
- pesak obložen gvožđe oksidom,
- gvožđe(III)-hlorid i dr.



## • Granulovani gvožđe hidroksid (GFH)

- u reaktoru sa nepokretnim slojem - jednostavno vođenje procesa bez potrebe za doziranjem hemikalija ili korekcije pH vrednosti vode,
- omogućava najveću operativnu pouzdanost uz minimalno održavanje i monitoring procesa.



## SORB 33™

- filtracija vode pod pritiskom kroz kolonu sa GFO Bayoxide® E33 ispunom
- jedini faktor koji je neophodno pratiti tokom rada ovog sistema je pad pritiska u adsorpcionoj koloni
- pri visokim pH vrednostima, visoke koncentracije vanadijuma, fosfata i silicijuma mogu smanjiti adsorpciju arsena i usloviti čestu promenu adsorpcione ispunne.



*Postrojenje i pilot postrojenje za tretman vode za piće sa reaktorom sa nepokretnim slojem granulisanog medija Bayoxide E33*

## ■ Aktivni aluminijum trioksid (AA)

- Porozni, granularni materijal sa karakteristikama jonoizmenjivača,
- Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) je >95%
- Uslovljena je :
  - *preoksidacijom As(III) u As(V),*
  - *prisustvom konstituenata vode koji interferiraju adsorpcioni proces*
  - *potrebom za korekcijom pH vrednosti vode na pH<6,5 (kapacitet uklanjanja As je najveći pri opsegu pH 5,5-6,0).*



- Mnogi anjoni stupaju u kompeticiju sa jonima arsena za sorpciona mesta na AA - za opseg pH 5,5-8,5 selektivna sekvenca određenih anjona je:



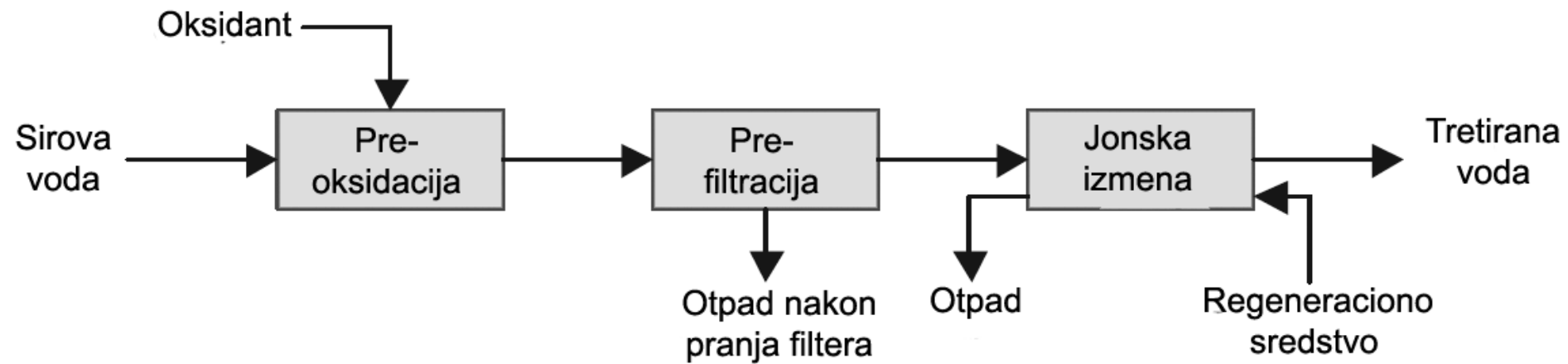
## ■ Jonoizmenjivačke smole

- Najčešće su u hloridnom obliku - izmena jona arsena i hlorida.
- Jako-bazne anjonske jonoizmenjivačke smole (u  $\text{Cl}^-$  ili  $\text{OH}^-$  formi) - **dobri rezultati u uklanjanju As(V)** ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$   $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), ali **ne i As(III)** (pri  $\text{pH} < 9$  je u vidu nedisosovane  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ).
- Drugi anjoni stupaju u kompeticiju sa As(V) za aktivna mesta na jonoizmenjivačkoj smoli prema nizu:

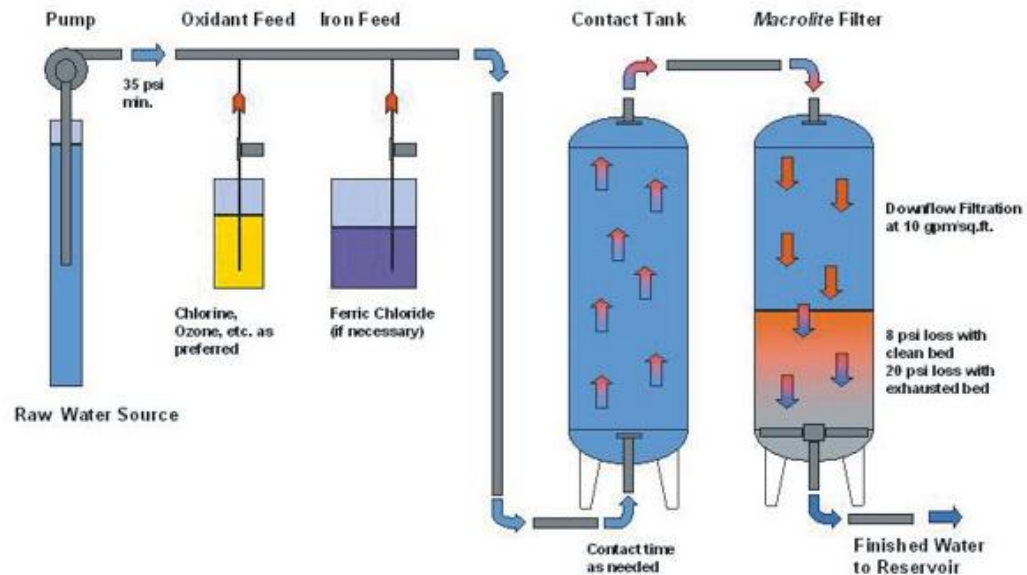


- Visok sadržaj ukupnih rastvorenih materija - negativno utiče na performanse jonoizmenjivačkog sistema.
- Generalno gledano, jonska izmena nije ekonomski isplativ tretman u slučaju da voda sadrži više od 500 mg/l ukupnih rastvorenih materija ili više od 50 mg/l sulfata.





*Dijagram toka procesa jonske izmene*



Uklanjanje arsena sorpcijom primarno je uslovljeno:

- 1) pH vrednošću vode,
- 2) predtretmanom adsorbenta
- 3) prisustvom drugih jonskih i organskih komponenti u vodenom rastvoru.

### ***Uklanjanje arsena adsorpcijom - efikasnost i optimalni pH uslovi***

<b>Adsorbent</b>	<b>Efikasnost</b>	<b>Optimalni pH</b>
Aktivni ugalj (C u obliku pulpe)	Opterećenje sa As: 6 mg As/g	~ 6
Aktivni ugalj (grafitne šipke)	Opterećenje sa As(V): 31 mg/g Opterećenje sa As(III): 30 mg/g	5–7 5–8
Aktivirani aluminijum oksid	Manje efikasan za As(III) nego za As(V) Efikasniji u slučaju dodatka Cl <sub>2</sub>	5,5–6
Jonoizmenjivač	Uklanjanje As >95%	~ 7,5
Jako bazni jonoizmenjivač	Uklanjanje As ~99%	-
Aktivirani crveni mulj	Uklanjanje As(III): 87,5% Uklanjanje As(V): 96,5%	5,8–7,5 1,8–3,5
Fe-Mn ruda	Uklanjanje As(III) i (V) ~100% (desorpcija nije moguća)	4–8
Kristalni hidratizirani cirkonijum oksid	Uklanjanje As(III) i (V) ~100%	6–8



- Procenjuje se da je 80 postrojenja za uklanjanje As bazirano na adsorpciji, pri čemu 80% operativnih troškova predstavlja zamena adsorbenta

Mark Reinsel (2015) Arsenic Removal Technologies: A Review, Guest Column, Water Online

Media	Arsenic Conc., ug/L	Water Source	Bed Volumes Treated Before Reaching 10 ug/L	mg As/g Media	g Iron/g Media
Iron-citric acid preloaded GAC	50-60	Rutland, MA, pH 6	150,000	4.96	0.0054
Ferrichite (FeCl <sub>3</sub> + chitosand)	3,580	Superfund, Tacoma, WA	700	1.1	0.61
Chemical coating onto adsorption media G2	200	Spiked distilled water	5,000	2	---
GFH (Wasserchemie)	16	Wildeck, Germany	85,000 (7 ug/L)	0.82	0.58
GFH	21	Stadtoldentrof, Germany	75,000 (7 ug/L)	1.08	0.58
GFO (U.S. Filter/Siemens)	18	Stockton, CA	25,000	0.2	0.58
GFO (Severn Trent)	18	Stockton, CA	25,000	0.2	0.63
GFO (Wasserchemie)	8	Bakersfield, CA	80,000 (4 ug/L)	0.26	0.58
GFO (Severn Trent)	8	Bakersfield, CA	80,000 (4 ug/L)	0.26	0.63
GFO (Wasserchemie and U.S. Filter/Siemens)	15	Deionized water spiked with As	60,000 (7 ug/L)	0.58	0.58
Zirconium-loaded activated carbon	500	Carbonate buffer spiked with As	5,900	2.8	0.028 g Zr/g
Adsorptionmittel 3	500	Carbonate buffer spiked with As	1,000	2.0	0.075
Iron hydroxide granules	500	Carbonate buffer spiked with As	13,100	2.3	0.323
Iron-impregnated polymer resin	50	Deionized water with anions, pH 7.5	4,000	0.32	0.09-0.12
Iron oxide-impregnated activated alumina	500	Deionized water with As, pH 12	500 (50 ug/L)	0.29	0.066

# Membranski procesi

- reverzna osmoza (RO) - veličina pora  $\sim 0,0005 \mu\text{m}$
- nanofiltracija (NF) - veličina pora  $0,001-0,003 \mu\text{m}$

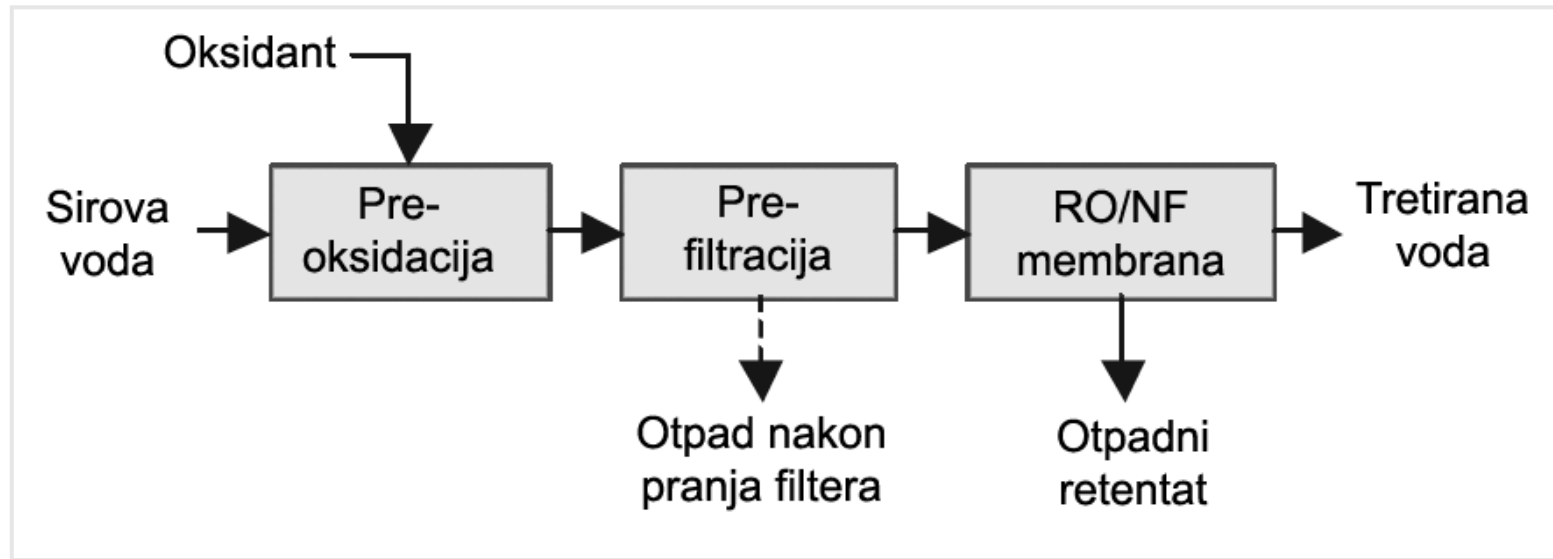


Efikasnost  
uklanjanja As

**95%**



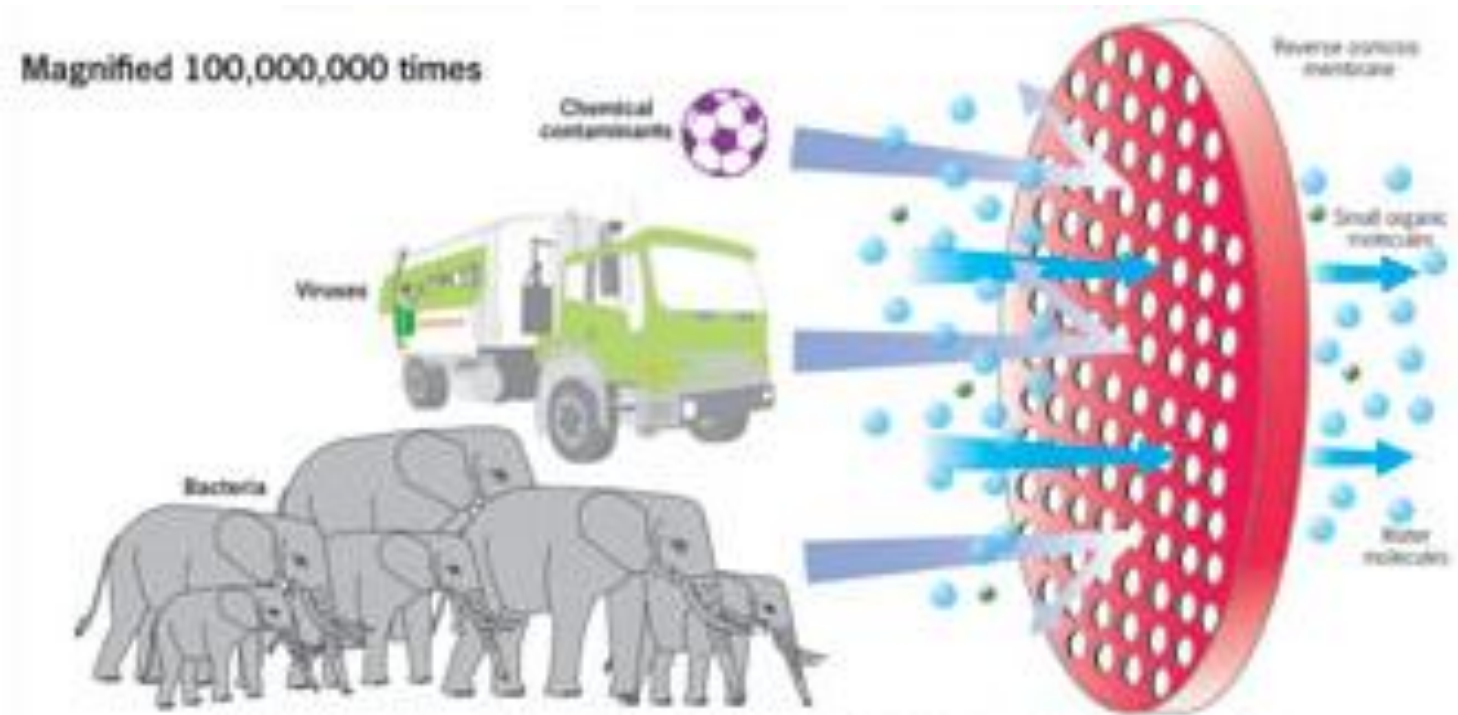
**>90%**



*Dijagram toka RO membranskog procesa*



## Princip rada reverzne osmoze



- Jedna od osnovnih prednosti membranskih procesa je ta da je efikasnost uklanjanja relativno slabo uslovljena pH vrednošću tretirane vode.
- Međutim, uočeno je da se uklanjanje As(III) i As(V) povećava (za oko 20%) sa povećanjem pH vrednosti vode sa pH=7 na 10 i sa pH=3 na 5, respektivno
  - *neophodnost nalaženja optimalne operativne pH vrednosti za membranski tretman*
- Efikasnost RO zavisi u prvom redu od čistoće vode i pritiska vode u cevima.

- RO - efikasnost uklanjanja
  - **97% As(V)** i
  - **92% As(III)**
  - **izvesno smanjenje i sadržaja soli.**
- Neophodna je prethodna oksidacija As(III) u As(V) – značajan izbor oksidacionog sredstva (npr. hlor, može oštetiti materijal membrane).

***Uklanjanje arsena membranskim procesima ( $c_0 = 5-150 \mu\text{g As/l}$ )***

Membranski proces	Efikasnost uklanjanja (%)		
	Ukupan As	As(V)	As(III)
RO	–	96-100	40–85
NF	95–99	60–100	10–75
ED	>95	-	-
UF	–	50–65	10–53

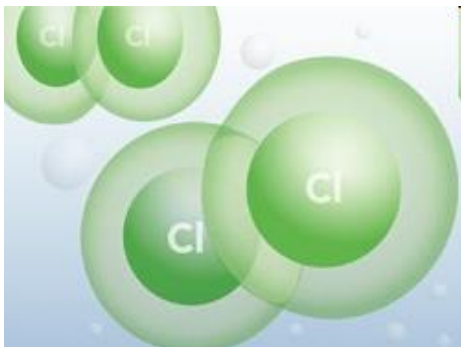
- Nedostatak: visoka cena (membrana) i "*fouling*" membrana.

# Oksidacija

- Redukovani neorganski As (III) (arsenit) u cilju efikasnijeg uklanjanja iz vode neophodno je konvertovati u As(V) (arsenat).
- Efektivna oksidaciona sredstva: *hlor, permanganat, ozon i Filox-R™*
- Hlor dioksid i monohloramin su neefikasni za oksidaciju As(III).
- UV zračenje takođe je neefikasno, osim u slučaju dodatka sulfita - UV foto-oksidacija daje obećavajuće rezultate u pogledu konverzije As(III) u As(V).



# Hlor



Potrebno je razmotriti:

- 1) osetljivost tretmana na primenu hlora,
- 2) formiranje dezinfekcionih nusprodukata,
- 3) osnovne zahteve vezane za skladištenje i rukovanje hemikalijom, i
- 4) bezbednost operatera.

- Stehiometrijska potreba za  $\text{Cl}_2$  za oks. As(III): **0,95 mg  $\text{Cl}_2$ / mg As(III)**.
- Sposobnost hlora da konvertuje As(III) u As(V) je relativno nezavisna od pH vrednosti pri opsegu pH 6,3-8,3.
  - Primenom doze hlora 3 puta veće od stehiometrijske potrebe postiže oksidacija 95% As(III) u As(V) za 42 s, pri čemu u vodi rastvoreni gvožđe, mangan i ukupni organski ugljenik nemaju značajan uticaj na vreme potrebno za konverziju, dok ga sulfidi produžuju na oko 60 s.

## Permanganat

- Stehiometrijska potreba za oksidantom: **1,06 mg  $MnO_4^-$ /mg As(III)**
- Sposobnost permanganata da konvertuje As(III) u As(V) je relativno nezavisna od pH vrednosti pri opsegu pH 6,3-8,3.
- u vodi rastvoreni gvožđe, mangan i ukupni organski ugljenik nemaju značajan uticaj na vreme potrebno za konverziju, dok ga sulfidi produžuju.

### ***Nedostaci:***

- sa permanganatom se teško rukuje
- može doći do formiranja čestičnog mangana ( $MnO_2$ )
- može se javiti potreba za primenom sekundarnog dezinfekcionog sredstva;
- u suprotnom može doći do stvaranja anoksičnih uslova u distribucionom sistemu prouzrokujući redukciju As(V) do As(III).



## Ozon

- Oksiduje i arsen i gvožđe, uz istovremeno formiranje mesta za adsorpciju arsena na nastalom gvožđe hidroksidu.
- Stehiometrijska potreba za ovim oksidantom:  
**0,64 mg O<sub>3</sub>/mg As(III).**
- Ozon brzo oksiduje As(III) u slučaju kada sulfidi i organske materije nisu prisutni u vodi (za oko 18 sekundi) - u suprotnom brzina oksidacije se smanjuje i do potpunog prekida.
- Sposobnost ozona da konvertuje As(III) u As(V) je relativno nezavisna od pH vrednosti vode pri opsegu **pH 6,3-8,3.**
- Nedostatak primene ozona je što nema rezidualno delovanje te je najčešće neophodno primeniti ga u kombinaciji sa još nekim dezinfekcionim sredstvom.

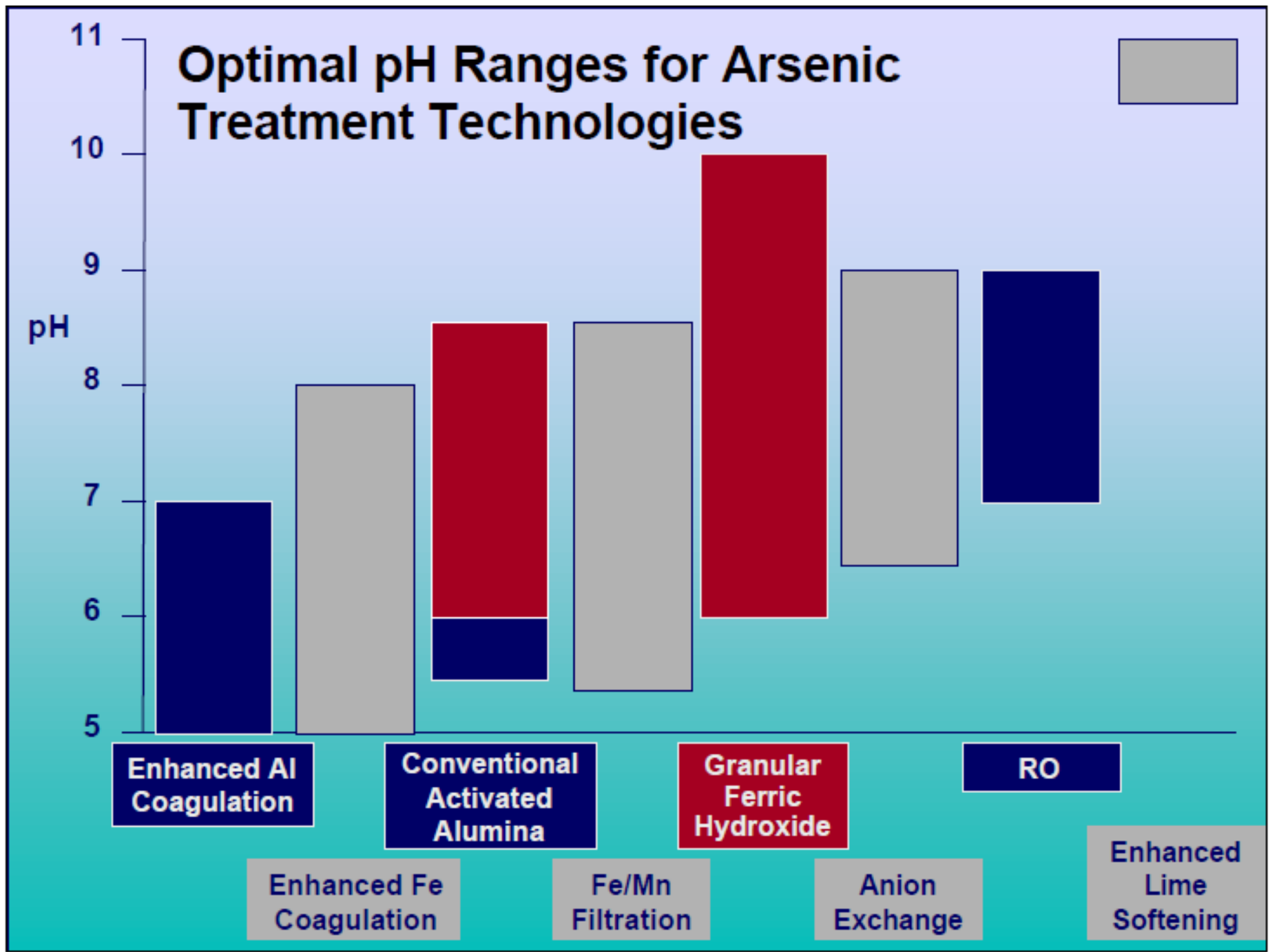




## Filox-R™

- Filox-R™ je medijum na bazi granularnog mangan dioksida koji može katalizovati oksidaciju As(III) u As(V) sa kiseonikom rastvorenim u vodi.
- Ima tendenciju adsorpcije određene količine arsena (više od 26%).
- Stehiometrijska potreba za ovim oksidantom: **0,21 mg O<sub>2</sub>/mg As(III)**.
- Primenom ovog medijuma (pri vremenu zadržavanja od 1,5 min EBCT), moguće je ostvariti konverziju više od **98,7%** As(III) u As(V).
- Snižavanjem pH vrednosti vode sa pH 8,3 na pH 6,0 povećava se stepen konverzije As(III) na 100%.
- Gvožđe, mangan, vodonik sulfid i ukupni organski ugljenik interferiraju proces oksidacije pri niskoj koncentraciji rastvorenog kiseonika u vodi (0,1 mg O<sub>2</sub>/l) i EBCT manjem od 1,5 min.





- **Arsenic Mitigation Strategies** - the presentation is based on EPA's draft document *Arsenic Treatment Technology Design Manual for Small Systems*

Istraživanje je sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, Broj 4858 "Scale up of bifunctional Fe-Mn binary oxide nanocomposite filter media: an innovative approach for water purification" – NanoCompAs.

Ova prezentacija je sačinjena uz finansijsku podršku Fonda za nauku Republike Srbije. Za sadržinu ove publikacije isključeno je odgovoran dr Srđan Rončević i ta sadržina ne izražava stavove Fonda za nauku Republike Srbije.

# Hvala na pažnji!

