

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
PRECIPITATIVNI PROCESI	Koagulacija, poboljšana koagulacija i omešavanje vode krećom. Metalni hidroksidi (soli gvožđa, aluminijum oksid i kalcijum oksid) primenjuju se kao precipitatnti. 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.
MEMBRANSKI PROCESI	Membrane za nano-filtraciju (NF) i reverznu osmozu (RO) 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.
ADSORPCIONI PROCESI	Tipični adsorbenti su aktivni aluminijum-oksid (AA), aktivni ugalj (AC) i adsorbenti na bazi gvožđa (granularni feri hidroksid-GFH, granularni feri oksid – GFO i pesak obložen gvožđe-oksidom (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.
JONSKA IZMENA	Obično se primenjuju jako-bazne smole . Značajni faktori su pH, kompetirajući joni, tip smole, alkalitet i oksidaciono stanje As.

USEPA (2000) је идентификовала седам технологија као нај bolje доступне (BAT) за уклањање арсена:

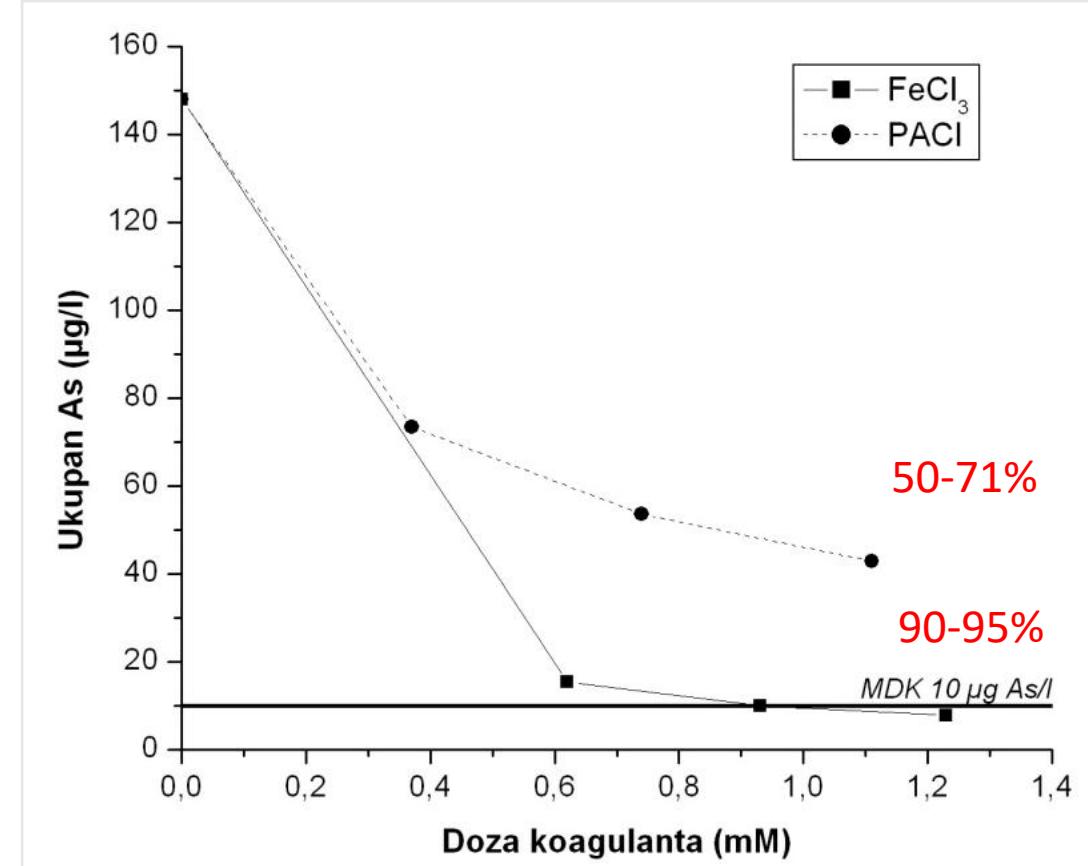
Tretman/tehnologija	Maksimum уклањања* (%)
Jonska измена (сулфати 50 mg/l)	95
Aктивни алюминијум оксид	95
Реверзна осмоза	>95
Модификована коагулација/фильтрација	95
Модификовано омекшавање крећом ($\text{pH} > 10,5$)	90
Реверзна електродијализа	85
Оксидација/фильтрација ($\text{Fe:As}=20:1$)	80

*Вредности процената уклањања односе се на уклањање As(V). Preоксидација може бити потребна за конвертовање As(III) у 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 за класификацију BAT.

Koagulacija i flokulacija i drugi precipitacioni procesi

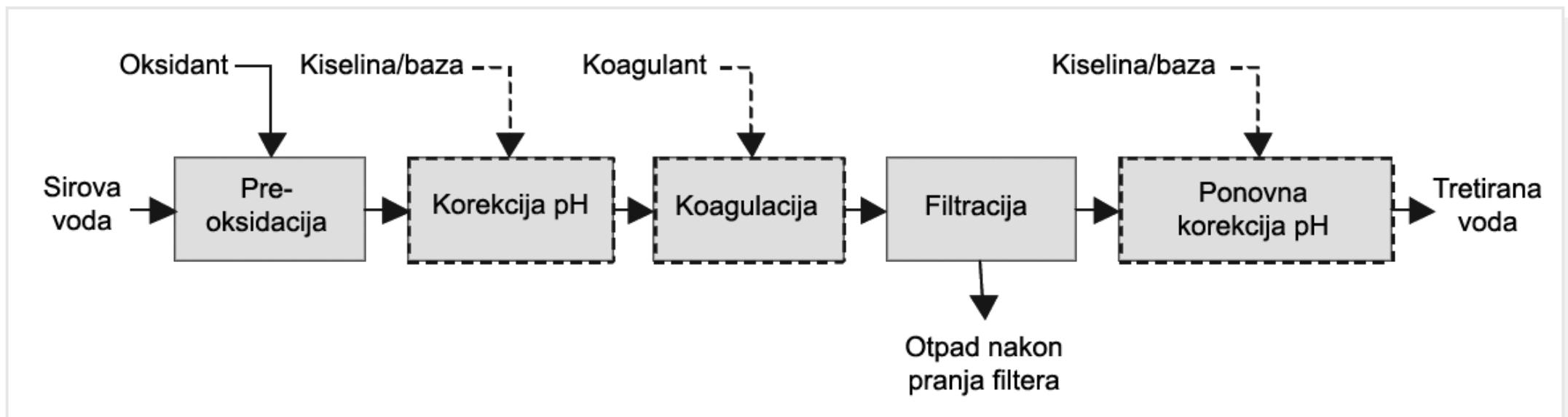
- Koagulacija primenom koagulanata na bazi aluminijuma i gvožđa praćena dezinfekcijom vode hlorisanjem, jedna je od najčešće primenjivanih metoda tretmana vode.
- Kao koagulanti primenjuju se različiti agensi kao što su soli aluminijuma, gvožđa, kreč, gvožđe hidroksid i dr.
- Modifikacija:
 - "*flokulacija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



Promena sadržaja arsena u koagulisanoj 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).
- Sugeriše se oksidacija As(III) u As(V) dodatkom hlorova 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_2 (pH=7)	90
	bez Cl_2	10
Gvožđe sulfat	sa Cl_2 (pH<8,5)	90
	bez Cl_2	50-60
Za omekšavanje krečom	sa Cl_2 (pH>11)	90
	bez Cl_2 (pH>11)	80
Gvožđe hlorid	sa Cl_2 i Fe/As odnos > 30	90-100
Na bazi aluminijuma	sa Cl_2 ($6,8 < \text{pH} < 8,5$)	67-88
Polialuminijum hlorid	sa Cl_2	87-88

Uklanjanje arsena omekšavanjem vode krećom

- 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.

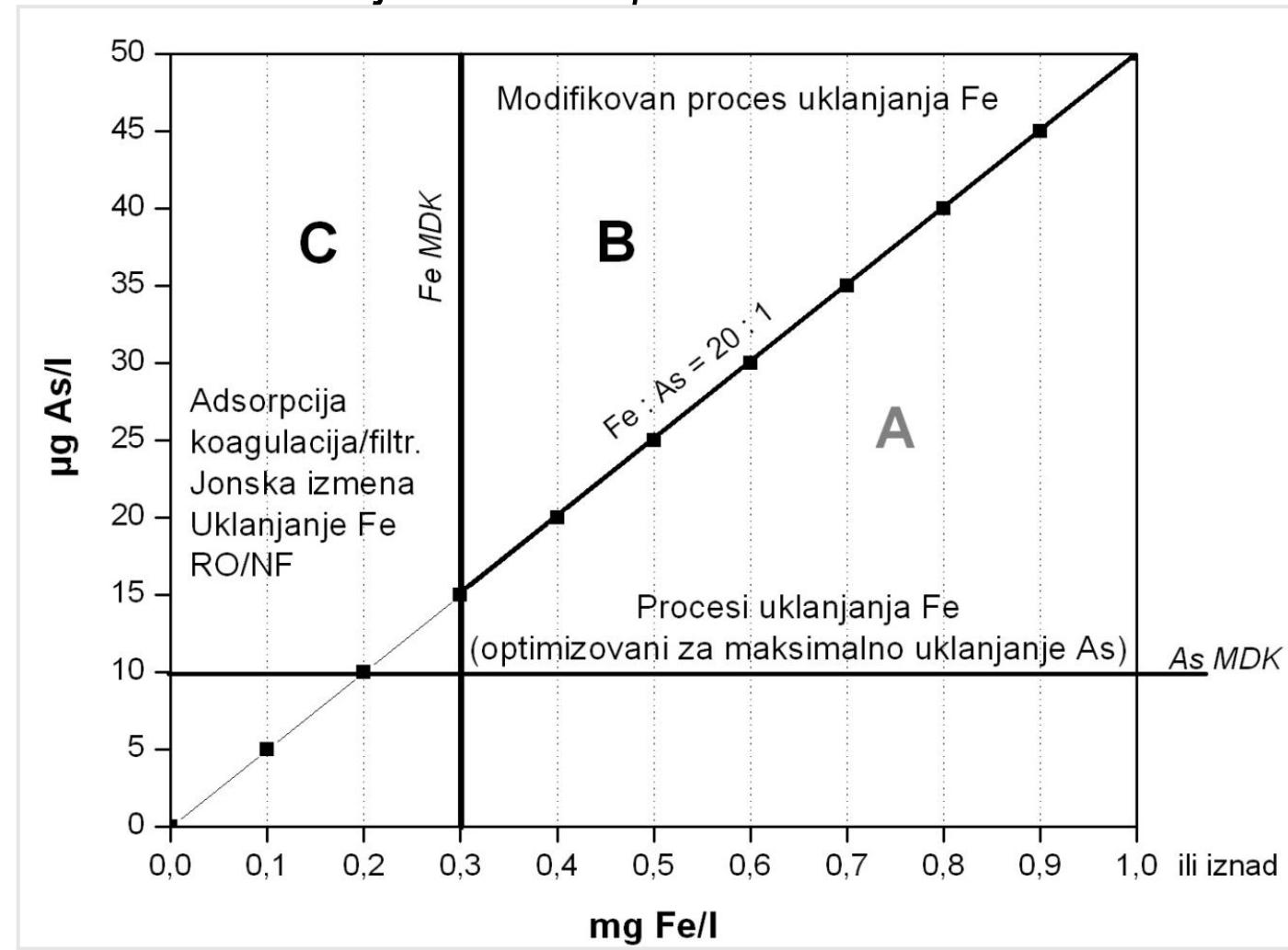


- Koncentracija gvožđa u vodi može biti jedan od osnovnih faktora pri odabiru tehnologije
 - zbog snažnog afiniteta gvožđa da adsorbuje arsen na površini.

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

B - Koncentracija gvožђа ($>0,3 \text{ mg/l}$), nizak odnos Fe:As ($<20:1$).

C - Koncentracija gvožђа ($<0,3 \text{ mg/l}$).

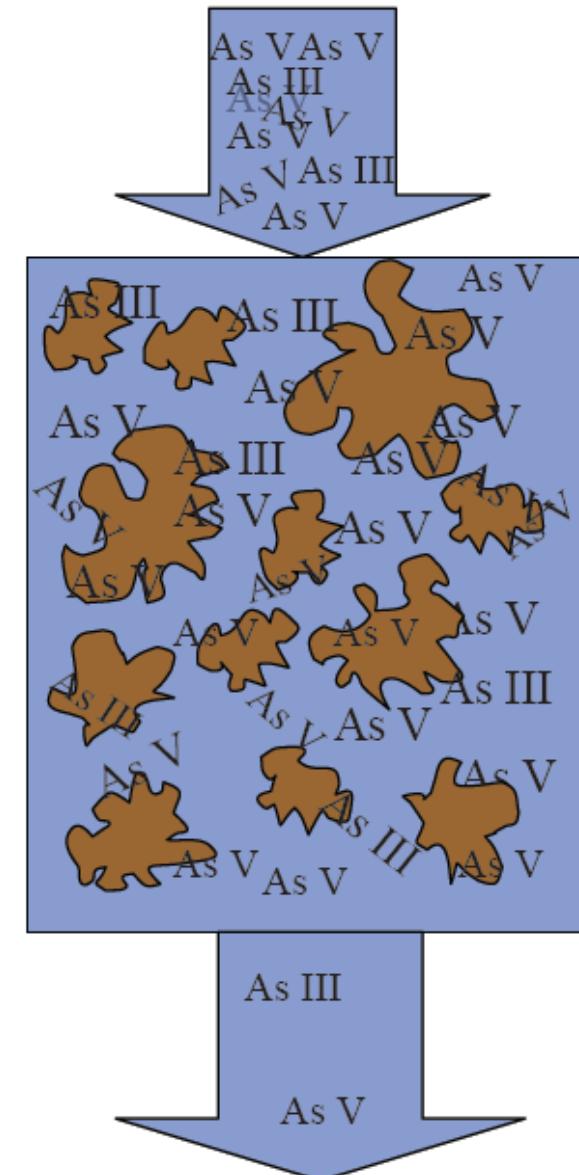


“Vodič” za odabir tehnologije uklanjanja arsena zasnovan na odnosu koncentracija arsena i gvožđa u sirovoj vodi (Sorg, 2002)

Sorpcioni procesi (adsorpcija i jonska izmena)



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



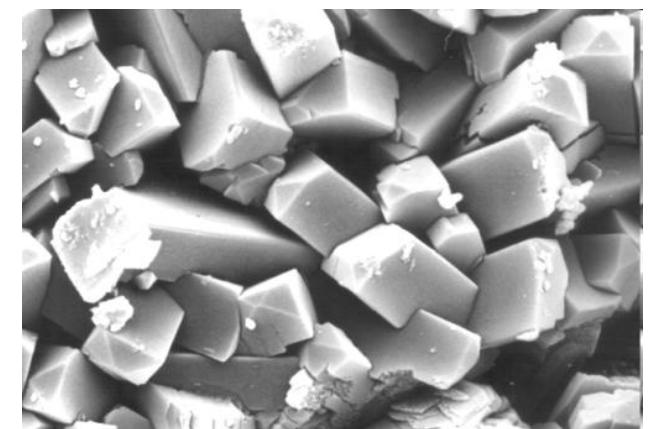
■ Aktivni ugalj

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



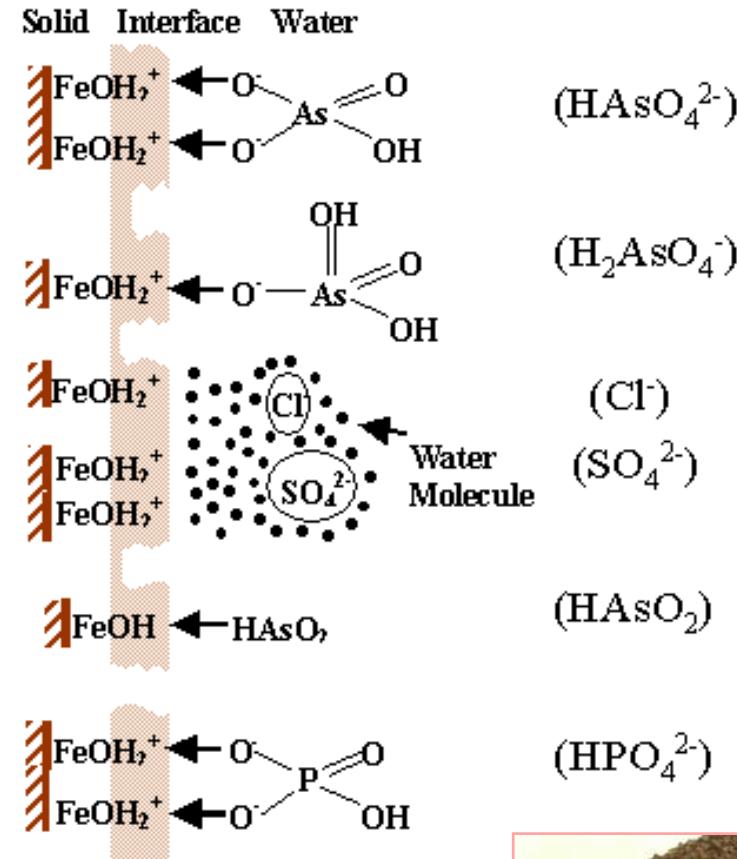
■ Zeolit (hidratisani aluminosilikatni mineral)

- Jonoizmenjivačka i adsorpciona svojstava - primenjuje se za selektivno uklanjanje arsena, ali i drugih katjona iz vodenih rastvora.
- Prirodni minerali zeolita ispoljavaju snažan afinitet ka As(III) i 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:

- hidratisani 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 33TM

- filtracija vode pod pritiskom kroz kolonu sa GFO Bayoxide® E33 ispunom
- jedini faktor koji je nephodno 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 ispune.



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:

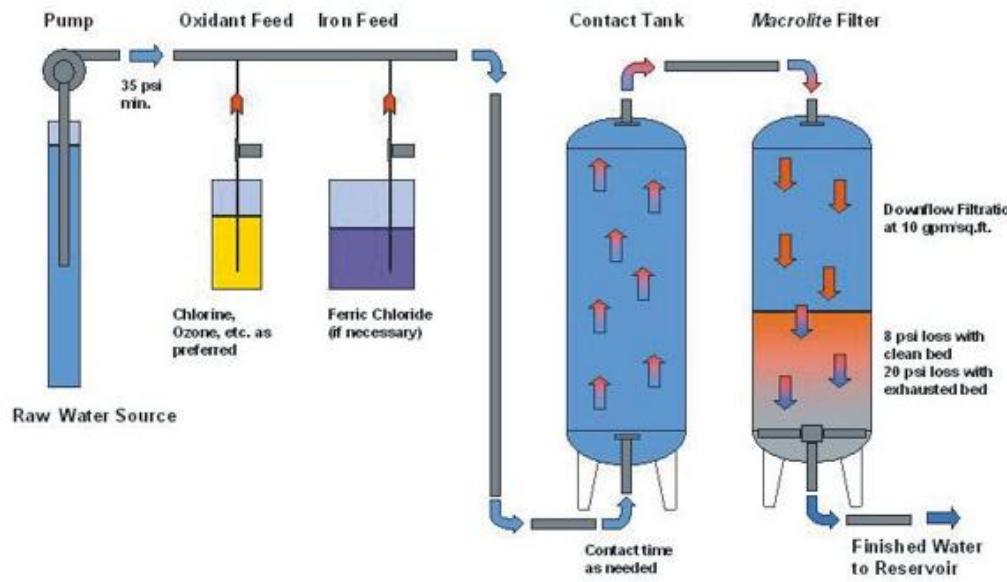
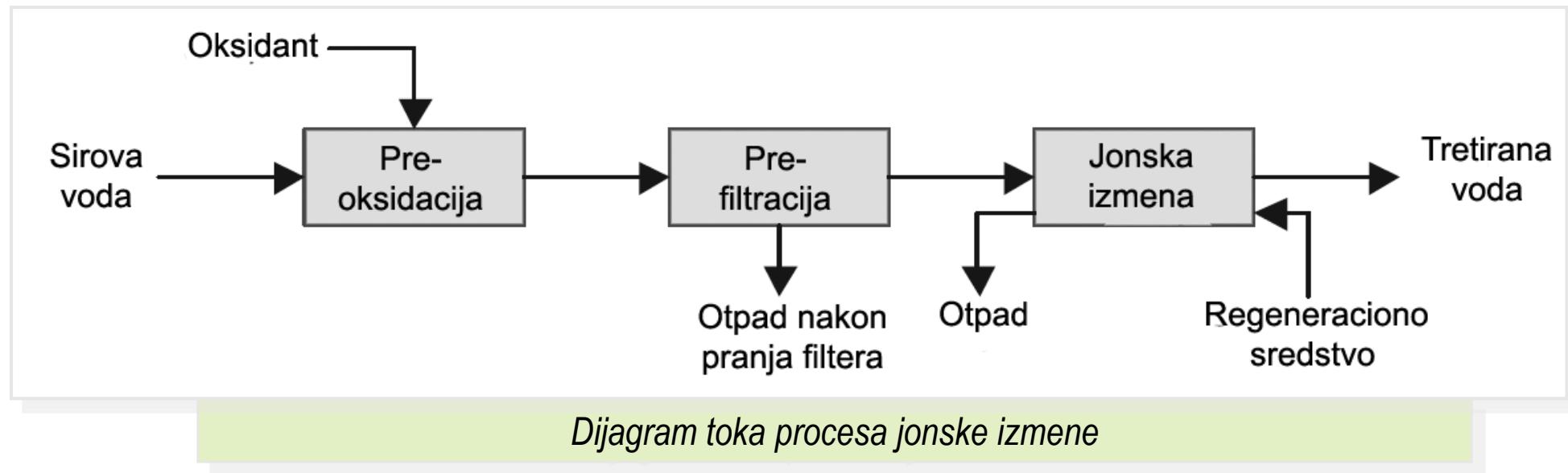


■ Jonoizmenjivačke smole

- Najčešće su u hloridnom obliku - izmena jona arsena i hlorida.
- Jako-bazne anjonske jonoizmenjivačke smole (u Cl^- ili OH^- formi) - **dobri rezultati u uklanjanju As(V)** (H_2AsO_4^- HAsO_4^{2-}), ali **ne i As(III)** (pri $\text{pH} < 9$ je u vidu nedisosovane H_3AsO_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.



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

Adsorbent	Efikasnost	Optimalni pH
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_2	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 hidratisani 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_3 + 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

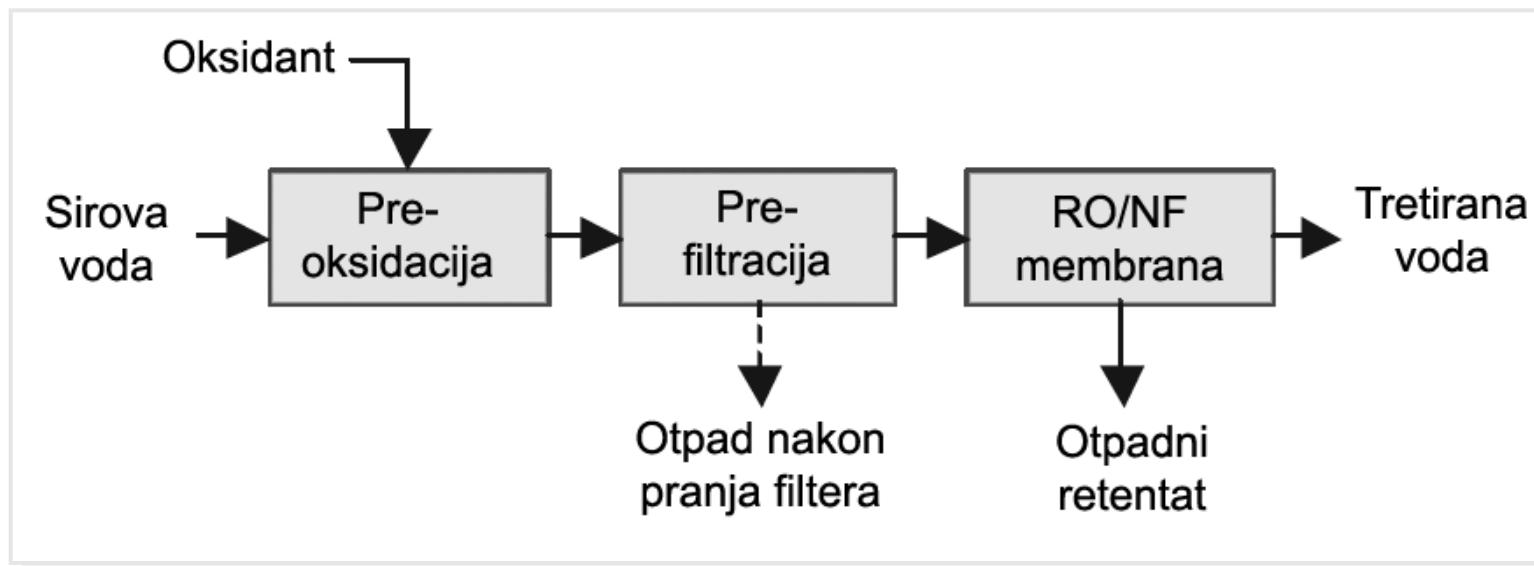
Membranski procesi

- 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%

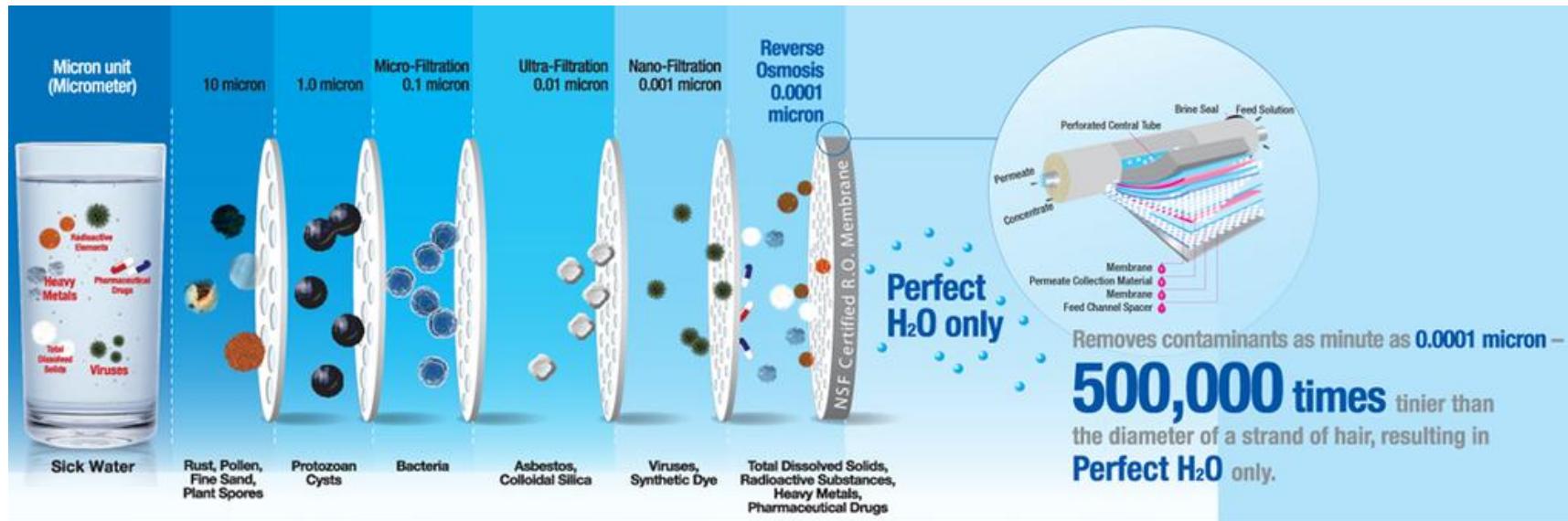
>90%



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 ($c_0 = 5\text{--}150 \mu\text{g As/l}$)

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

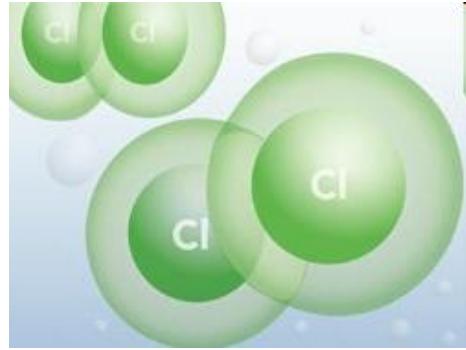
- Nedostatak: visoka cena (membrana) i "fouling" membrana.

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 Cl₂ za oks. As(III): **0,95 mg Cl₂/ mg As(III)**.
- Sposobnost hloru da konvertuje As(III) u As(V) je relativno nezavisna od pH vrednosti pri opsegu pH 6,3-8,3.
 - Primenom doze hloru 3 puta veće od stehiometrijske potrebe postiže oksidacija 95% As(III) u As(V) za 42 s, pri čemu u vodi rastvoren i gvožđe, mangan i ukupni organski ugljenik nemaju značajan uticaj na vreme potreno za konverziju, dok ga sulfidi produžuju na oko 60 s.

Permanganat

- Stehiometrijska potreba za oksidantom: **1,06 mg MnO₄⁻/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 rastvoren gvožđe, mangan i ukupni organski ugljenik nemaju značajan uticaj na vreme potrebno za konverziju, dok ga sulfidi produžuju.



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 O₃/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 O₂/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 O₂/l) i EBCT manjem od 1,5 min.

11
10
9
8
7
6
5

Optimal pH Ranges for Arsenic Treatment Technologies

pH

Enhanced Al Coagulation

Conventional Activated Alumina

Granular Ferric Hydroxide

RO

Enhanced Lime Softening

Enhanced Fe Coagulation

Fe/Mn Filtration

Anion Exchange

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

Hvala na pažnji!

