

Savremena rešenja uklanjanja arsena iz vode

dr Jasmina Nikić, naučni saradnik



@nanocompas_project



NanoCompAs Project

SAVREMENE TEHNIKE ZA UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

Savremene tehnike uklanjanje arsena iz vode fokusiraju se na poboljšanje performansi postojećih tehnika, prvenstveno u pravcu povećanja efikasnosti uklanjanja As, smanjenja troškova, minimiziranja ekološkog uticaja

KONVENCIONALNE TEHNIKE

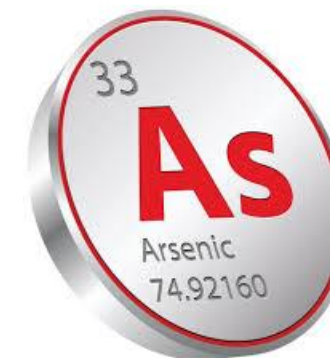


- OKSIDACIJA
- KOAGULACIJA
- MEMBRANSKA FILTRACIJA
- ADSORPCIJA
KONVENCIONALNI
ADSORBENTIMA

SAVREMENE TEHNIKE



- UNAPREĐENI PROCESI
OKSIDACIJE (AOP)
- ELEKTROKOAGULACIJA/FLO
TACIJA (EKF)
- NANOFILTRACIONE
MEMBRANE
- ADSORPCIJA
ADSORBENTI NOVE
GENERACIJE



UNAPREĐENI PROCESI OKSIDACIJE (AOPs)

AOPs - Napredne tehnike zasnovane na generisanju visoko reaktivnih radikalskih vrsta (**hidroksilnih radikala, sulfatnih radikala, hlornih i dr**) za oksidaciju **As(III) u As(V)**

- Glavni AOP uključuje procese koji se prvenstveno oslanjaju na
- **generisanje visoko reaktivnih hidroksilnih radikala (OH•)**
 - Fenton proces ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)
 - Foto Fenton proces – UV aktivacija $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
 - Homogena (UV/ H_2O_2), O_3 (UV/ O_3),
 - Heterogena fotokataliza (UV/ TiO_2)

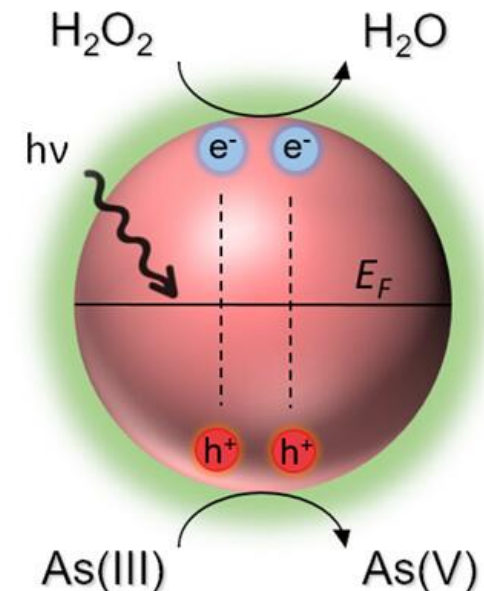
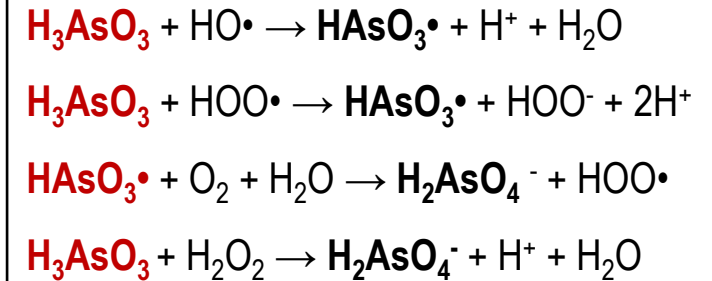
- **generisanje visoko reaktivnih hlornih, (Cl•) hipohlornih radikala (ClO•)**

UV/NaOCl - oksidacija As **99%**, 5 mg/l NaOCl, 15 min

- **generisanje visoko reaktivnih sulfatnih radikala $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$**

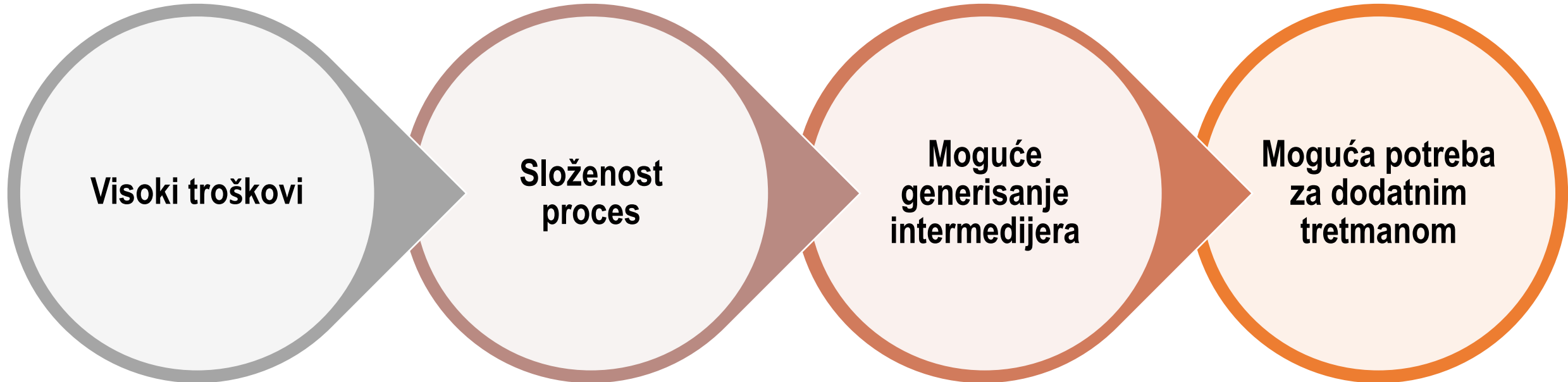
UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ - oksidacija As **96%**, 14 Mm/L $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 15 min

- **$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{SO}_4^{\bullet 2-} + 3\text{H}^+$**



IZAZOVI I NEDOSTACI AOPs

PREDNOSTI: Visok stepen konverzije As(III) u veoma kratkom vremenu; mogućnost skaliranja

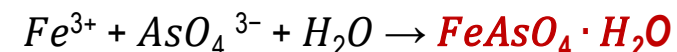
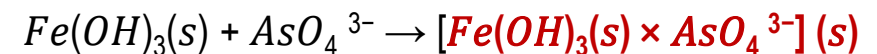
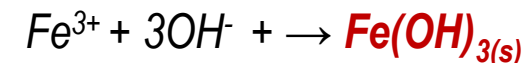
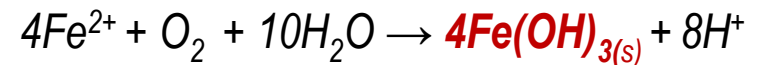
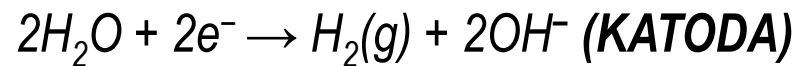
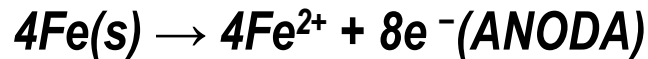


- Implementacija AOPs, naročito na velikim skalama, može biti skupa zbog visokih energetske zahteva i troškova hemikalija
- AOPs zahtevaju preciznu kontrolu uslova procesa (npr. pH, temperatura, koncentracija reagensa) kako bi se postigla maksimalna efikasnost oksidacije.
- Iako AOPs efikasno oksiduju As(III), u nekim slučajevima mogu se generisati intermedijerne vrste koji zahtevaju dodatnu obradu.
- U nekim primene AOPs može biti potrebna dodatna obrada vode kako bi se uklonili nusprodukti reakcije

ELEKTROKOAGULACIJA/FLOTACIJA (EKF)



- Zamena za hemijski konvencionalni proces koagulacije-flokulacije; razlikuju se u načinu dodavanja koagulacionog sredstva;
- **EKF** je elektrohemijski proces u kojem se koagulanti **stvaraju in situ**, elektrolitičkom oksidacijom (rastvaranjem) žrtvenih anoda koje su najčešće od **Fe, Al** (ali i Zn, Mg, Ti).
- Elektrolitičko rastvaranjem žrtvenih anoda dovodi do izdvajanja katjonskih monomernih vrsta na anodi, dok na katodi dolazi do izdvajanja OH⁻ i mehurića gasa, H₂ koji zahvataju mikroflokule i nose ih na površinu vode, zbog čega se proces označa i kao **elektroflotacija**.



**MEHANIZAM UKLANJANJA
adsorpcija i koprecipitacija As na
oksidima/hidroksidima gvožđa**

Faktori koji utiču na efikasnost elektrokoagulacionog procesa

Gustina struje

- direktno utiče na količinu jona Al^{3+} ili Fe^{2+} koja će se rastvoriti

NaCl

- povećava provodljivost rastvora, sprečava pasivizaciju elektroda, smanjuje potrošnju energije

Temperatura

- visoka temperatura daje veću provodljivost, manju potrošnju energije

pH

- utiče na iskorišćenje struje i na rastvorljivost metalnih hidroksida

Vrsta materijala elektrode

- Obično od Fe i Al, u obliku ploča

Pasivizacija elektroda

- smanjuje efikasnost EKF

Uklanjanje arsena iz podzemne vode EKF procesom - naša iskustva

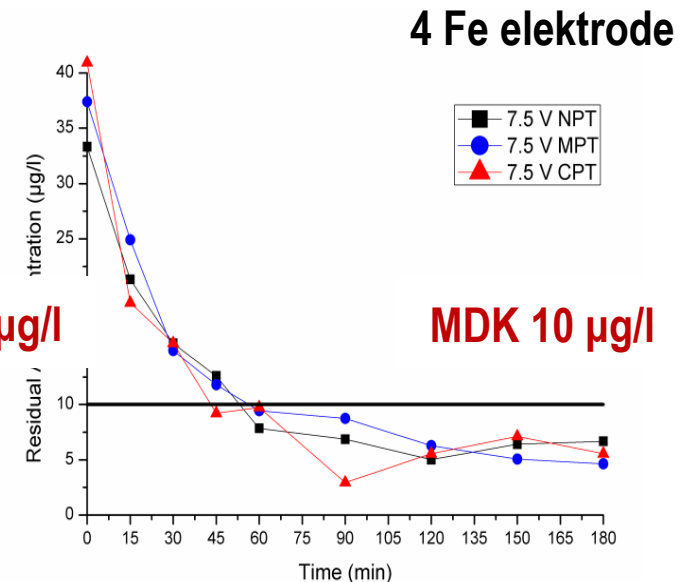
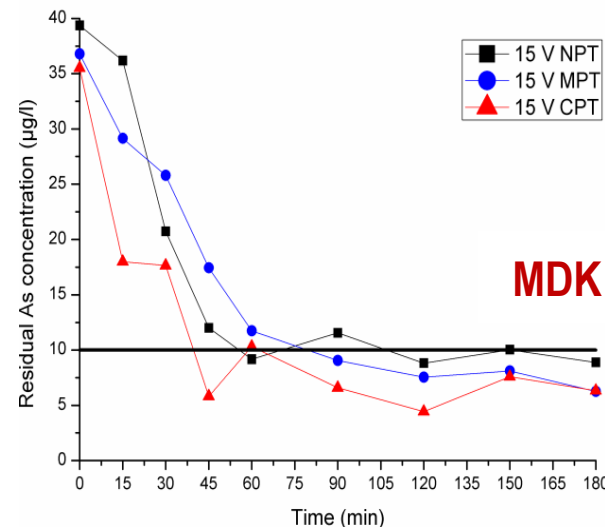
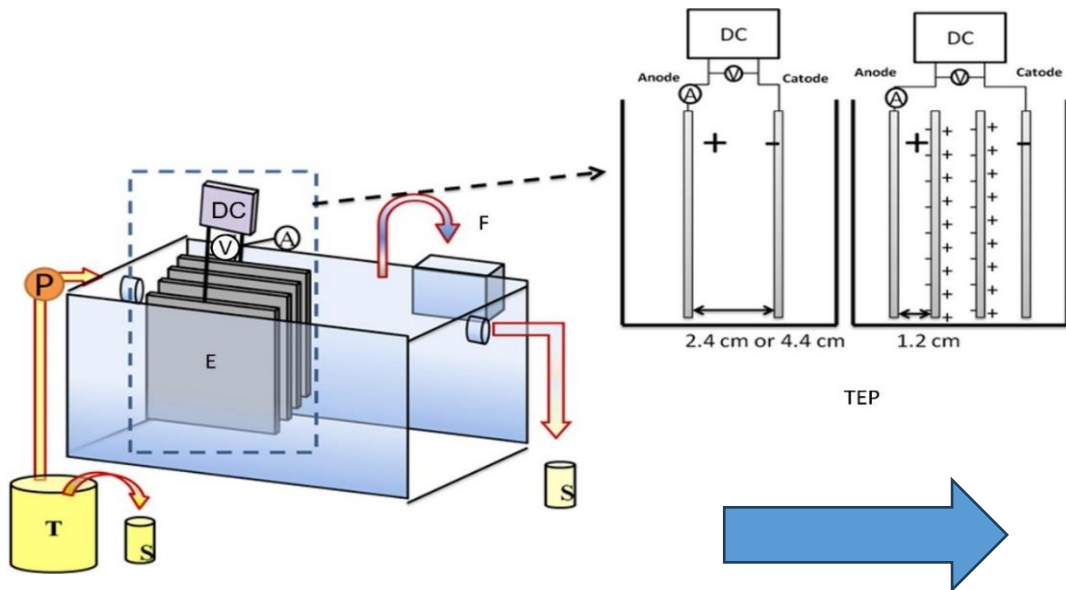
Uklanjanje As iz podzemne vode u kontinualnom EK reaktoru (300l/dan) i elektrodama od gvožđa (Fe) i Al (Fe) bez prethodne i naknadne pH modifikacije vode.

•Efikasnost uklanjanja arsena

- 52% do 89% sa Al elektrodama
- Fe od 46% do 96% sa Fe elektrodama.

Karakteristike podzemne vode

Parametar (unit)	Mean value \pm SD
pH	8.20 \pm 0.21
Provodljivost (μ S/cm)	799 \pm 5.58
TOC (mg/L)	2.20 \pm 0.79
UV ₂₅₄ (cm^{-1})	0.062 \pm 0.015
As (μg/L)	36.34 \pm 3.95
Fe (μ g/L)	85.73 \pm 48.79
Temperatura($^{\circ}$ C)	20.1 \pm 0.4



4 Fe elektrode

NEDOSTACI EKf

Pasivizacija elektroda

- Smanjuje efikasnost i može dovesti do potpunog prestanka procesa.

Visoki troškovi energije

- Značajnu količinu energije za pokretanje procesa, posebno ako rastvor nema dovoljnu provodljivost

Trošenje elektroda

- Elektrode se troše tokom procesa, što zahteva njihovu zamenu ili redovno održavanje, čime se povećavaju operativni troškovi

Formiranje mulja

- EK se generiše mulj, koji mora biti pravilno obrađen i odložen, što može biti izazovno i skupo

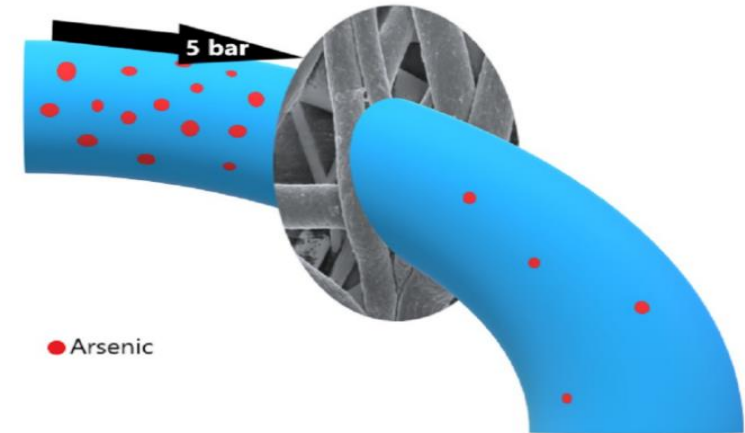
Dodatak hemikalija

- Ponekad je potrebno dodati hemikalije za optimizaciju procesa – održavanje visoke provodljivosti

SAVREMENE NANOFILTRACIONE MEMBRANE

- Inovacije u membranskim procesima fokusirane se na proizvodnju i modifikaciju nanofiltracionih (NF) membrana, a sve sa ciljem:

- i) povećanje efikasnosti separacije,
- ii) smanjenje foulinga membrane
- iii) produženje veka trajanja membrane
- iv) povećanje hemijske otpornosti
- v) smanjenje troškova



- **Tankoslojne kompozitne membrane (TFC-NF)**, koje se formiraju depozicijom aktivnog sloja (npr. poliamid) na porozni noseći sloj, obično ultrafiltracionu (UF) ili mikrofiltracionu (MF) membranu - visoka mehanička stabilnost, pogodne za skaliranje, veću propustljivost i efikasnost za oba oblika As

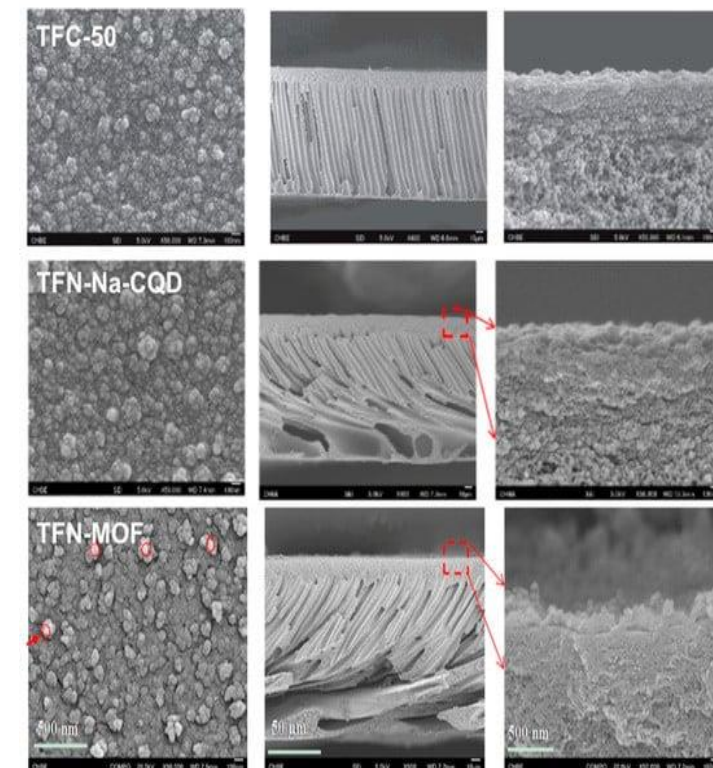
- **Negativno naelektrisanu poliamidnu nanofiltracionu membranu NF-PS-3** 98,5% As(V) i 70,4% As(III)
- **Poli m-fenilen izoftalamida (PMIA)** - As(V), više od 90%,
- **TFC-50:** TFC sa inkorporiranim zwitter jon kopolimerom P[MPC-co-AEMA] - As(V), više od 99,8%

Membrane od grafen-oksida (GO): Dodavanje GO u membrane povećava hidrofilitnost i smanjuje fouling membrane

Elektrospun nanovlaknaste membrane - poseduju 3D strukturu pora koja doprinosi većoj kontaktnoj površini, pMehanička poboljšana, što ih čini izdržljivijim za dugotrajnu upotrebu i efikasnim u tretmanu vode.

Buduća istraživanja usmeriti na:

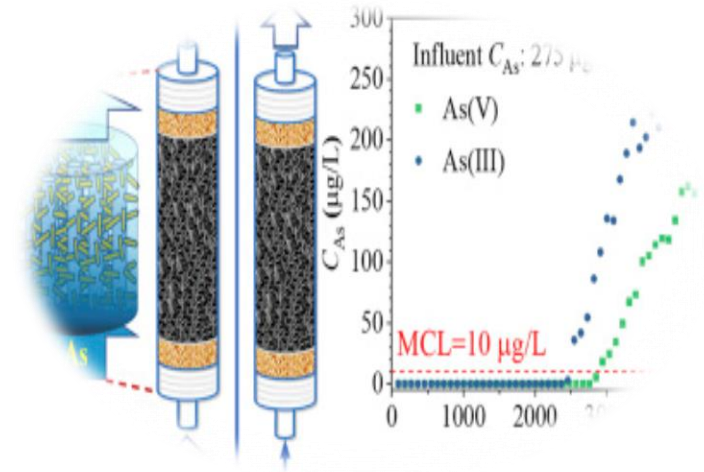
1. Smanjenje upotrebe toksičnih rastvarača u proizvodnji membrana
2. Razvoj jeftinijih i ekološki prihvatljivih metoda sinteze
3. Povećanje hidrofilitnosti i smanjenje fouling-a
4. Optimizacija veličine pora



ADSORPCIJA

Najčešće korišćena tehnika za uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće

- Relativno niska cena
- Jednostavna kontrola procesa i održavanje
- Nema dodatnih hemikalija i mulja
- Nema štenih nusprodukata
- Jednostavno skaliranje procesa



FAKTORI KOJI UTIČU NA ADSORPCIJU As

pH vrednost

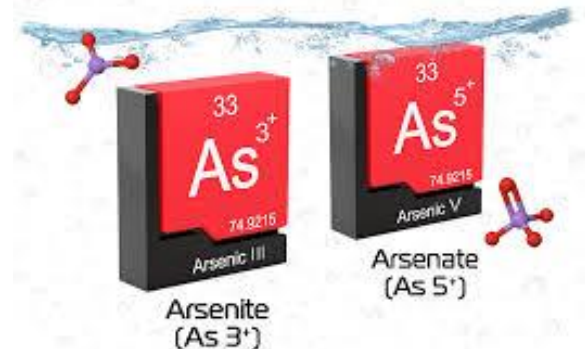
- Utiče na naelektrisanje površine adsorbenta i specijaciju arsena

Početna koncentracija arsena

- Veće koncentracije arsena mogu dovesti do povećane adsorpcije

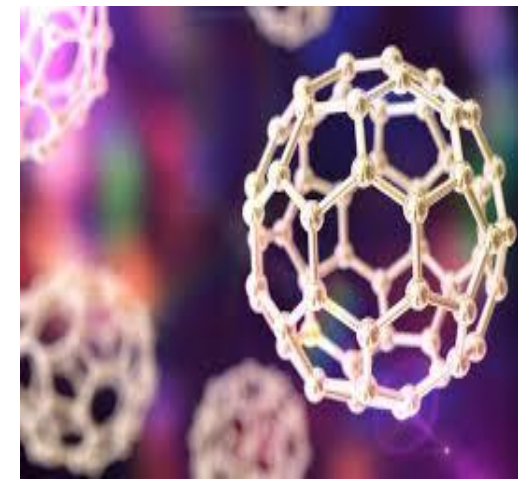
Prisusutvo kompetitivnih jona

- Fosfati, silikati, organska materije (POM), karbonati se mogu takmičiti sa arsenom za dostupna adsorpciona mesta na površini adsorbensa.



KARAKTERISTIKE DOBROG ADSORBENTA ZA UKLANJANJE ARSENA

- i. **Visok kapacitet adsorpcije i za As(III) i As(V)**
- ii. **Visoka selektivnost**
- iii. **Adsorbenti treba da se lako izdvajaju iz vode i ne bi trebalo da se izlužuju (leaching) u vodu**
- iv. **Mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe**
- v. **Mogućnost primene u kontinualnim dinamičkim uslovima**



Veliki broj adsorbenta - mali procenat zadovoljava sve ove kriterijume.

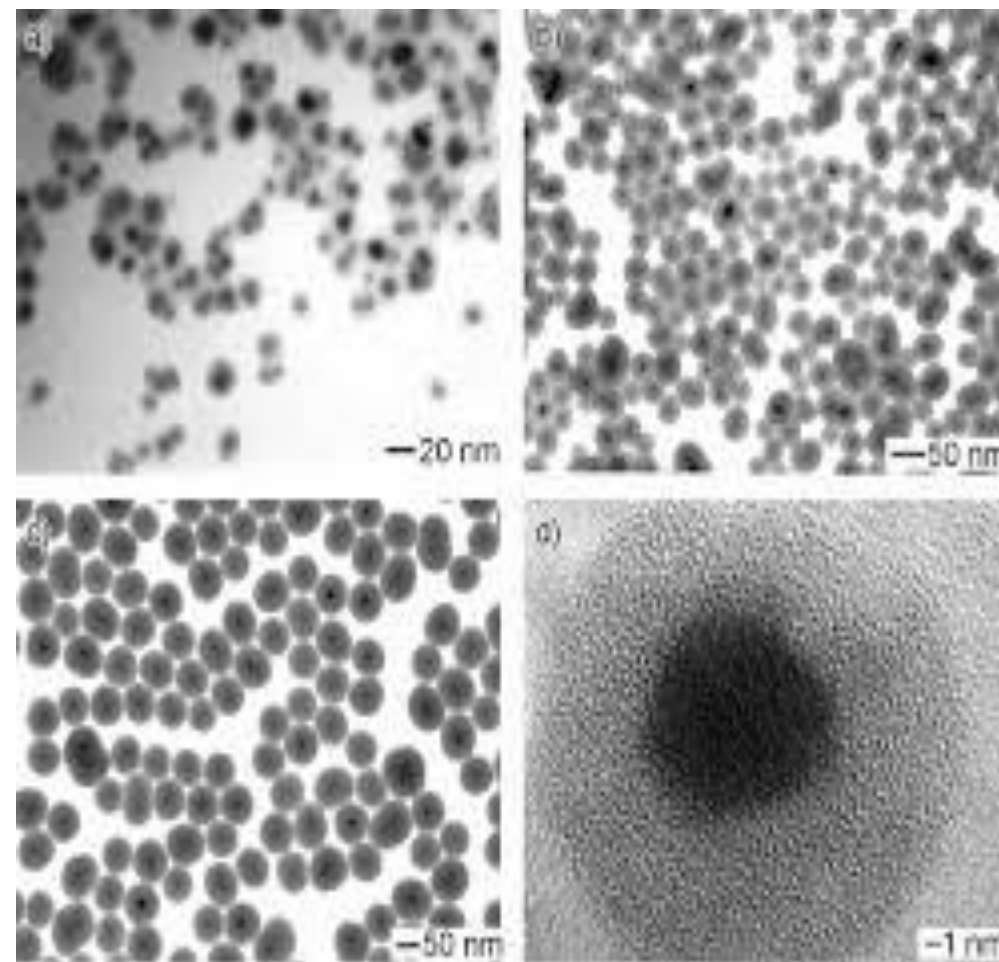
Fokus u istraživanja je usmeren na razvoj novih adsorbenata, koja će obezbediti efikasnija, selektivnija, održivija i ekonomski isplativija rešenja za problem arsena u vodi za piće



NANOMATERIJALI - ADSORBENTI NOVE GENERACIJE

Nanomaterijali su materijali čije su čestice ili strukture obično manje od 100 nanometara

- **Jedinstvene fizičko hemijske i mehanička svojstva:** mala veličina čestica, velika specifičnu površinu - veći broj aktivnih mesta za adsorpciju arsena – veći adsorpcioni kapacitet
- **Visoka efikasnost:** Nanomaterijali su efikasni u uklanjanju arsena čak i pri vrlo niskim koncentracijama
- **Mogućnost funkcionalizacije:** mogu funkcionalizovati različitim hemijskim grupama ili kompozitnim materijalima kako bi se poboljšala selektivnost i kapacitet adsorpcije specifično za arsen
- **Brža kinetika adsorpcije:** mala veličina čestica obezbeđuje bržu adsorpciju arsena, što skraćuje vreme tretmana i poboljšava efikasnost procesa



NANOMATERIJALI ZA UKLANJANJE ARSENA

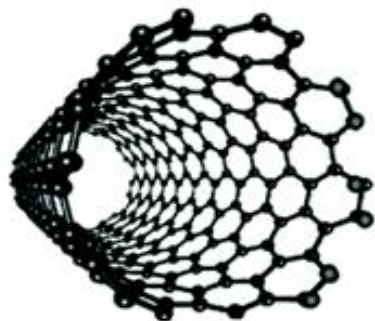


Ugljenični nanomaterijali

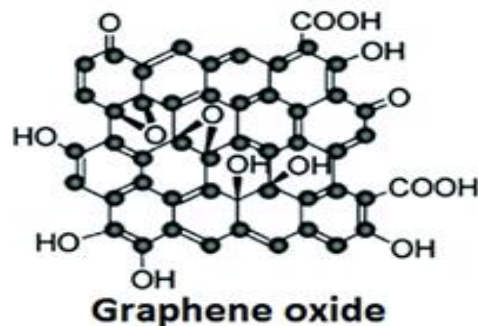
Grafen i grafen oksid (GO) Velika specifična površina (100-1500 m²/g) i hidrofилна struktura

Nizak kapacitet uklanjanja As, koji se može značajno poboljšati površinskim modifikacijama ili kombinovanjem sa metalnim oksidima,

Ugljenične nanocevi: jednoslojne (CNTs) (50-500 m²/g) ili višeslojne (MWCNTs) (400-1600 m²/g; q_{max} za As(III) od 5-20 mg/g, 25-80 mg/g za As(V), zavisno od modifikacije površine)



Carbon nanotube



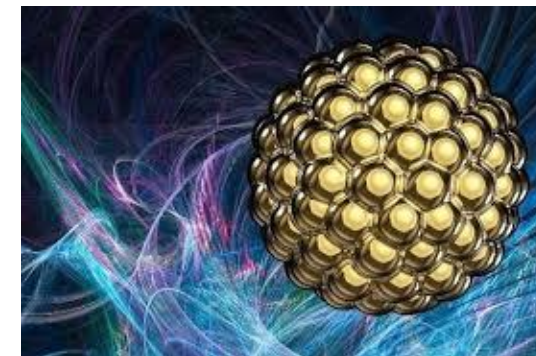
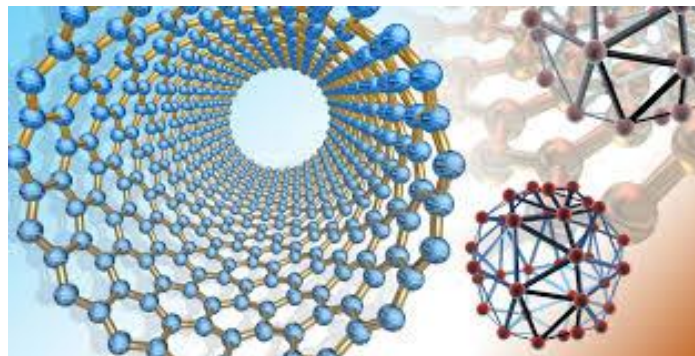
Graphene oxide

Nanocestice na bazi metala i metalnih oksida

Al₂O₃ – Velika specifična površina (231–497 m²/g), efikasne u uklanjanju arsena, sa kapacitetom adsorpcije od 0,693,mg/g za As(III) i 0,743 mg/g za As(V),

CuO – Specifična površina 52,11-85 m²/g. Pokazuju dobar kapacitet adsorpcije, sa maksimalnom adsorpcijom od 26,9 mg/g za As(III) i 22,6 mg/g za As(V),

ZrO₂ – Površina: 98 m²/g, veličina čestica: 7 nm, Stabilne, otporne na kiseline i baze Pokazuju visok kapacitet adsorpcije za As(III) i As(V) u kontinuiranim sistemima kao što su reaktori sa fiksiranim slojem,



Nanočestice na bazi gvožđa/oksida gvožđa

- Visok adsorpcioni kapacitet
- Velika specifična površina
- Niska toksičnost
- Bez nusprodukata
- Komercijalno su dostupni
- Lako se sintetišu

• **Magnetna svojstva** omogućavaju jednostavnu separaciju iz vode primenom eksternog magnetnog polja



Ferihidrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)

- BET specifična površina: 200-500 m^2/g
- Kapacitet adsorpcije za As(V): 68 mg/g
- Kapacitet adsorpcije za As(III):

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

- BET specifična površina: 10-100 m^2/g
- Kapacitet adsorpcije za As(III): 1,25 mg/g
- Kapacitet adsorpcije za As(V): 4,6 mg/

Getit ($\alpha\text{-FeOOH}$)

- BET specifična površina: 3-150 m^2/g
- Kapacitet adsorpcije za As(III): 4 mg/g
- Kapacitet adsorpcije za As(V): 22 mg/g

Magemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

- BET specifična površina: 12-179 m^2/g
- Saturaciona magnetizacija (M_s): 25-92 emu/g
- Kapacitet adsorpcije za As(III): 5.68-189 mg/g
- Kapacitet adsorpcije za As(V): 4.78-154 mg/g

Magnetit (Fe_3O_4)

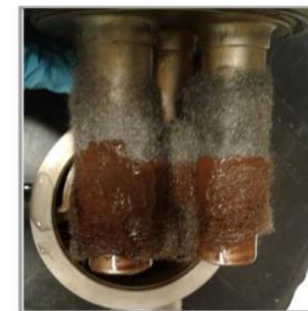
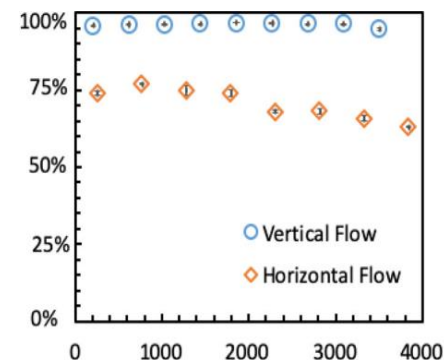
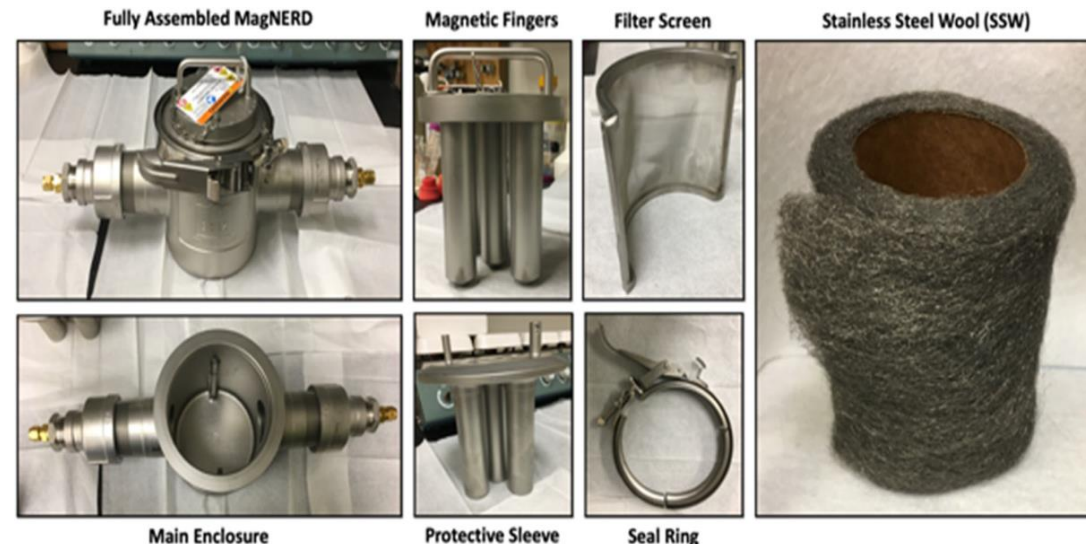
- BET specifična površina: 35,7-203,2 m^2/g
- Saturaciona magnetizacija (M_s): 35-60 emu/g
- Kapacitet adsorpcije za As(III): 16,7-67,02 mg/g
- Kapacitet adsorpcije za As(V): 7,4-95,37 mg/g

Magnetni separatori visokog gradijenta (HGMS)

- Razvojem magnetnih nanočestica i magnetne separacije, kao brzog isplativog rešenja za odvajanje magnetnih nanoadsorbenata, otvaraju se nove perspektive u pogledu dizajna i konstrukcije različitih magnetnih separatora

MagNERD – efikasan i robustan uređaj za separaciju i hvatanje nanočestica magnetita (Fe_3O_4) iz vode u kontinuiranim uslovima

- Efikasnost separacije Fe_3O_4 do $> 95\%$
- Efikasnost desorpcije (recovery) ($> 80\%$)
- **MagNERD je uklonio $\geq 94\%$ As- Fe_3O_4 , nakon kontakta sa simuliranom vodom za piće koja sadrži arsen.**
- Obećavajuća tehnika za integraciju u realne sisteme



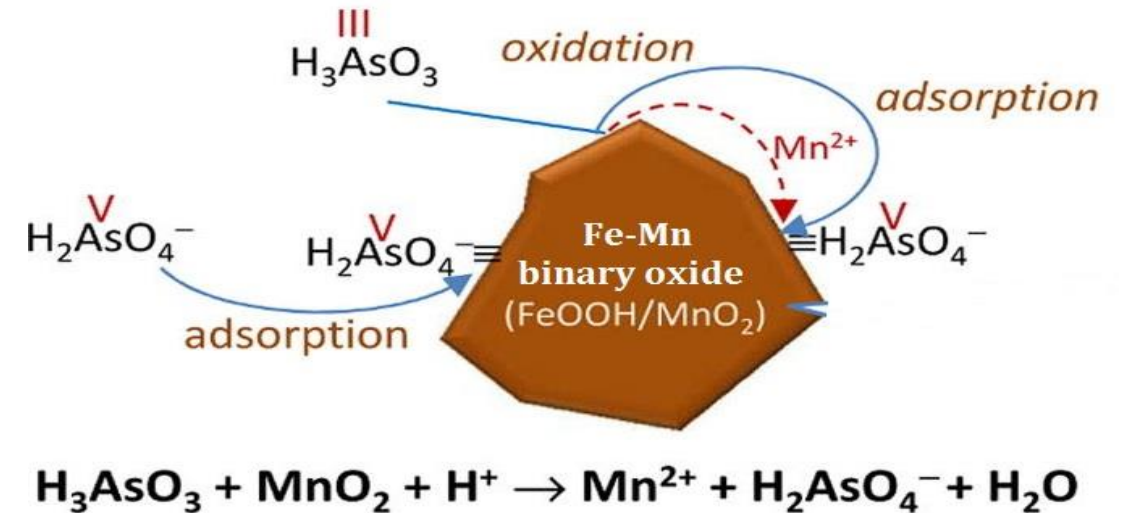
Nanomaterijali na bazi dva ili više oksida metala

Nanočestice Fe-Mn binarog oksida (FMBO)

- Nanočestice na bazi dva ili više oksida metala, napredni materijali koji kombinuju osobine različitih metalnih oksida (**Fe-Mn, Fe-Zr, Fe-Cu i Fe-Ti, i dr**)
- **Sinergistički efekat** između različitih metalnih komponenti u mešovitim oksidima poboljšavaju stabilnost, hemijske, mehaničke i oksidacione osobine

• Oksid gvožđa imaju visok afinitet ka As(V), dok je kapacitet za znatno toksičniji i mobilniji As(III) obično niži

• Oksidi mangana imaju visok oksidacioni potencijal za konverziju As(III) do As(V), ali znatno niži kapacite za adsorpciju As(V)



Fe-Mn binarni oksidi
kombinuju oksidacioni i adsorpcioni potencijal oksida Fe i Mn obezbeđujući simultano uklanjanje As(III) i As(V)

Ključni izazovi sa FMBO:

Agregacija i aglomeracija:

Fe-Mn nanočestice imaju tendenciju da u vodenom rastvoru aglomeriši i da formiraju agregate, što smanjuje njihovu **specifičnu površinu i reaktivnost**,

Separacija:

Većina materijala je u obliku finog praha, te je za njihovo odbajanje potrebno uvesti dodatni separacioni proces (membransku filtraciju, centrifugiranje i sl)

Regeneracija :

Ponovna upotreba ovih materijala često je ograničena zbog agregacije i mogućeg gubitka tokom procesa separacije

Ograničena primena u sistemima sa kontinuiranim protokom vode i reaktorima sa fiksiranim slojevima

Potencijalna rešenja: FMBO nanokompoziti

Nanokompozitni adsorbenti - hibridni materijali koji nastaju kombinacijom nanočestica sa drugim materijalima, koji najčešće služe kao matrice-nosači.

Imobilizacija FMBO na različitim nosačima:

Aktivni ugljikalj, diatomit, grafen oksid, biougalj

Prirodni polimeri (Hitozan, alignat, celuloza)

Ekološki prihvatljivi nosači za FMBO nanočestice
Izazovi: stabilnost tokom tretman, potencijal za proizvodnju na široj skali i potencijalna komercijalizacija

Sintetički polimeri

Visoka hemijska, mehanička i termička stabilnost tokom dužih perioda, što ih čini pogodnim za velike industrijske primene

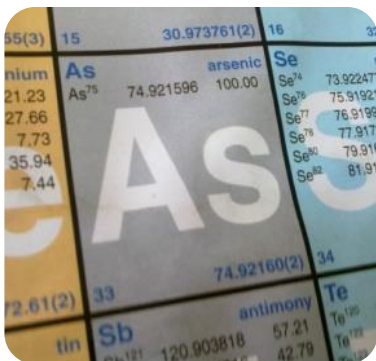
Primena polimera kao nosača za FMBO nanočestice i proizvodnja FMBO nanokompozita inovativno i održivo rešenje

Dosadašnja istraživanja sa FMBO nanočesticama/nanokompozitima:

Veliki broj istraživanja je usmeren na sintezu i karakterizaciju FMBO anmaterijala/nanokompozita (**3773 objavljenih publikacija u proteklih 10 godina**)

Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) (oksidacioni i adsorpcioni potencijal), regeneracija, ispitani **u laboratorijskim uslovima, uglavnom na simuliranim vodenim uzorcima**

Tretman i odlaganje iskorišćenog adsorbenta su praktično neistraženi



Mogućnost primene FMBO nanokompozita u realnim sistemima?



NanoCompAs projekat (4858)

Scale up of bifunctional Fe-Mn binary oxide nanocomposite filter media: an innovative approach for water purification

Optimizacija procesa i scale up sinteza FMBO nanokompozita

- **Povećana proizvodnja nanokompozita**, koji je prvobitno razvijen u laboratorijskim uslovima, do industrijskog ili poluindustrijskog obima
- Ovo je **kritičan korak za prelazak između istraživanja i komercijalne primene** materijala u industrijskim sistemima

Transfer iz laboratorije u industriju

- Ispitati efikasnost FMBO nanokompozita u **kontinualnim protočnim sistemima**, i na **pilot postrojenju** na realnim uzorcima vode sa prirodnim koncentracijama arsena,

Odlaganje i ponovna upotreba potrošenih adsorbenata

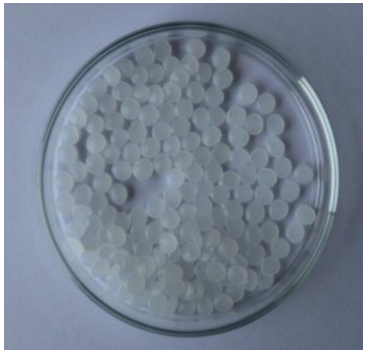
- **Kritično je uspostaviti održive i ekonomski prihvatljive metode za odlaganje potrošenih adsorbenata**, Treba istražiti koncept "od otpada do resursa" kako bi se otpadni materijali transformisali u proizvode sa dodatnom vrednošću

Procena ekonomske i ekološke održivosti adsorbenta i tehnologije

- **Procena životnog ciklusa materijala (Life Cycle Analysis, LCA)**, je važan alat koji razmatra sve faze u proizvodnom procesu, uključujući potrošnju energije, stvaranje otpada i ukupne troškove.

Specifični ciljevi NanoCompAs projekta

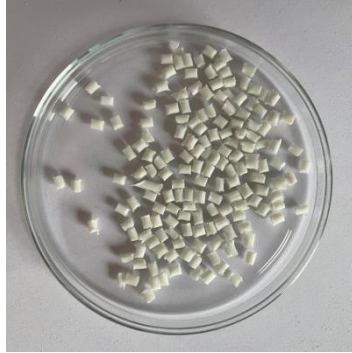
INDETIFIKACIJA ODGOVARAJUĆEG NOSAČA ZA FMBO - SINTEZA FMBO NANOKOMPOZITA



PEg-FMBO



PEg-FMBO



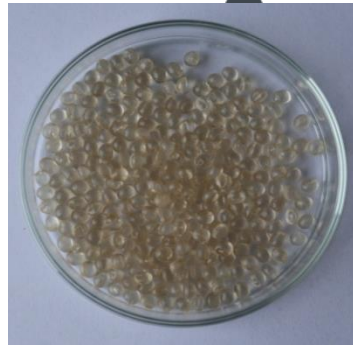
PET



PET-FMBO



PS



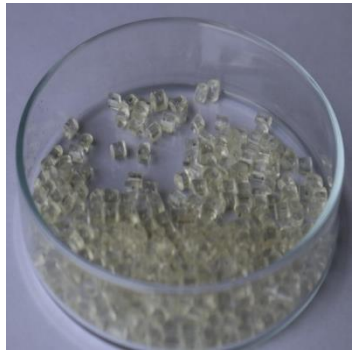
PS-FMBO



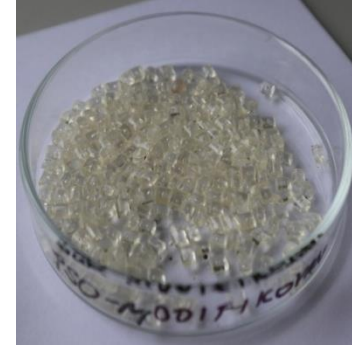
PE_p-FMBO



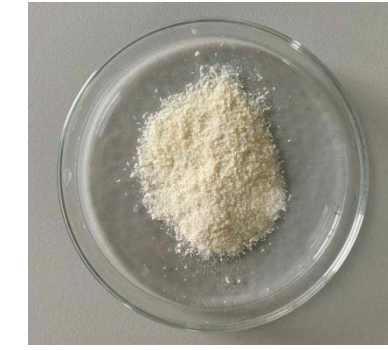
PE_p-FMBO



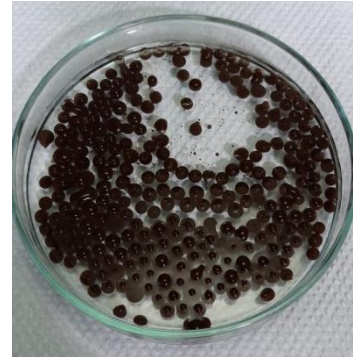
PSO



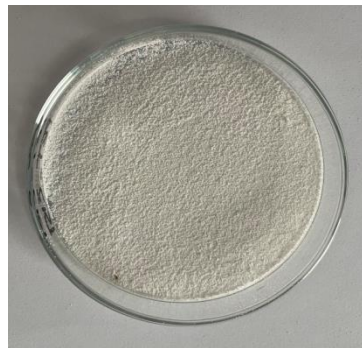
PSO-FMBO



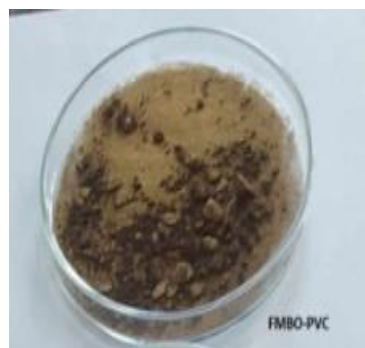
Chit



Chit-FMBO



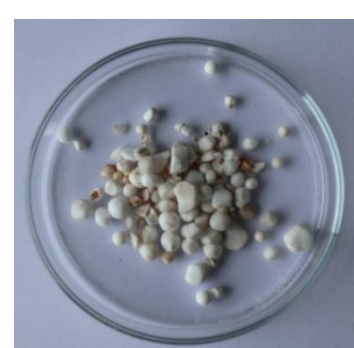
PVC



PVC-FMBO



PSexp



PSexp-FMBO

ADSORPCIONE PERFORMANSE FMBO NANOKOMPOZITA ZA UKLANJANJE As(III) I As(V)

PVC-FMBO

PEp-FMBO

Nedostatak: Separacija nakon tretmana

Chit-FMBO

Nedostatak: Nestabilan, povećanje DOC nakon tretmana

PSexp-FMBO

PSO-FMBO

PET-FMBO

PEg-FMBO

PS-FMBO

X-FMBO

PS-FMBO I X-FMBO

- Scale up sinteza
- Opsežnija ispitivanje adsorpcionih performansi
- Optimizacija procesa i uticaj faktora relevantnih za adsorpciju As (pH, komp joni) – RSM metodologija
- Mogućnost regeneracija



TRENTNA I BUDUĆA ISTRAŽIVANJA NanoCompAs PROJEKTA

• Ispitvanje potencijalnih rešenja za iskorišćeni FMBO nanokompozita

- Proizvodnja piezoelektričnih materijala
- Solidifikacija/stabilizacija iskorišćenog adsorbenta
- Stabilnost iskorišćenih adsorbenata i klasifikacija otpada

- **LCA analiza na finalnom FMBO nanokompozitu** kako bi se procenio uticaj predloženog rešenja za uklanjanje arsena na životnu sredinu

- **Opsežna istraživanja na pilot postrojenju** instaliranog na odbranoj lokaciji – validacija performansi FMBO nanokompozita

- **Jačanje saradnje sa sektorom voda**

- **Tehničko rešenje**



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 Jasmina Nikić i ta sadržina ne izražava stavove Fonda za nauku Republike Srbije.



Prof. dr Jasmina Agbaba
rukovodilac projekta



Prof. dr Srđan Rončević



Vanr. prof. dr Jasna Atanasijević



dr Mirjana Vijatović Petrović



Vanr. prof. dr Malcolm Watson



dr Jasmina Nikić



dr Maja Vujić



dr Tajana Simetić



MSc Jovana Pešić



MSc Jovana Jokić
Govedarica



MSc Đorđe Pejčin