

Održivo upravljanje otpadnim tokovima koji sadrže arsen

Dr Maja Vujić, naučni saradnik

Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine



@nanocompas_project



NanoCompAs Project

Priprema vode za piće



- Tretman sirove vode uklanja različite zagađujuće materije.
- Način tretmana i izbor hemijskih sredstava u postrojenju za pripremu vode zavise od vrste zagađujućih materija prisutnih u vodi.
- Uklonjene materije i hemikalije korišćene u procesu određuju sastav i količinu rezidualnog otpada koji nastaje tokom tretmana.
- Cilj je da se primeni minimalna količina hemikalija potrebna za efikasno uklanjanje zagađenja, uz istovremeno izbegavanje dodatne kontaminacije vode.

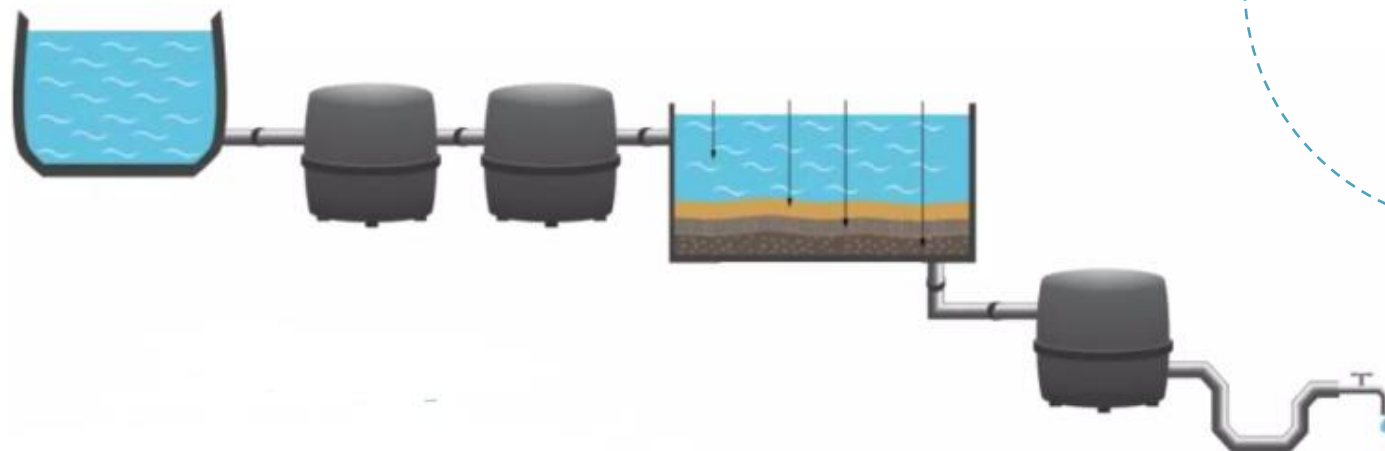
Generisanje i odlaganje reziduala nakon tretmana vode za piće

Otpad iz postrojenja za pripremu vode za piće potiče iz šest glavnih izvora:

- suspendovane materije iz sirove vode,
- supstance koje uzrokuju obojenost vode i uklanjaju se tokom tretmana,
- rastvorene supstance koje precipitiraju tokom procesa, uglavnom gvožđe i mangan, kao i tvrdoća vode tokom omekšavanja,
- koagulanti dodati tokom tretmana, koji zatim precipitiraju,
- druge hemikalije upotrebljene u procesu, poput aktivnog uglja u prahu i bentonita,
- biološke naslage koji se javljaju tokom tretmana – obično ima manji značaj, osim kod peščanih filtera.

Za uklanjanje neželjenih/zagađujućih materija iz sirove vode *najčešće se primenjuju:*

1. *Konvencionalna filtracija, direktna filtracija i filtracija*
2. *Omekšavanje vode precipitacijom*
3. *Membranska separacija*
4. *Jonska izmena*
5. *Adsorpcija*
6. *Dezinfekcija*
7. *Drugi hemijski tretmani*



Konvencionalna filtracija, direktna filtracija i filtracija

- **Konvencionalna filtracija** - uključuje procese koagulacije, flokulacije, sedimentacije i filtracije, najčešće je primenjivan tretman za pripremu vode za piće.
- **Direktna filtracija** – koagulacija, flokulacija i filtracija - flokule se uklanjaju na filteru umesto u sedimentacionom tanku
- **Sama filtracija**

Tip procesa zavisi od karakteristika sirove vode (npr. vode sa visokim sadržajem suspendovanih materija mogu zahtevati predtretman ili presedimentaciju).

- **Reziduali** nastali tokom procesa uklanjanja koloidnih i suspendovanih čestica su:

- *voda od ispiranja filtera*
- *otpadni tok sa filtera i*
- *koagulacioni/flokulacioni mutj*

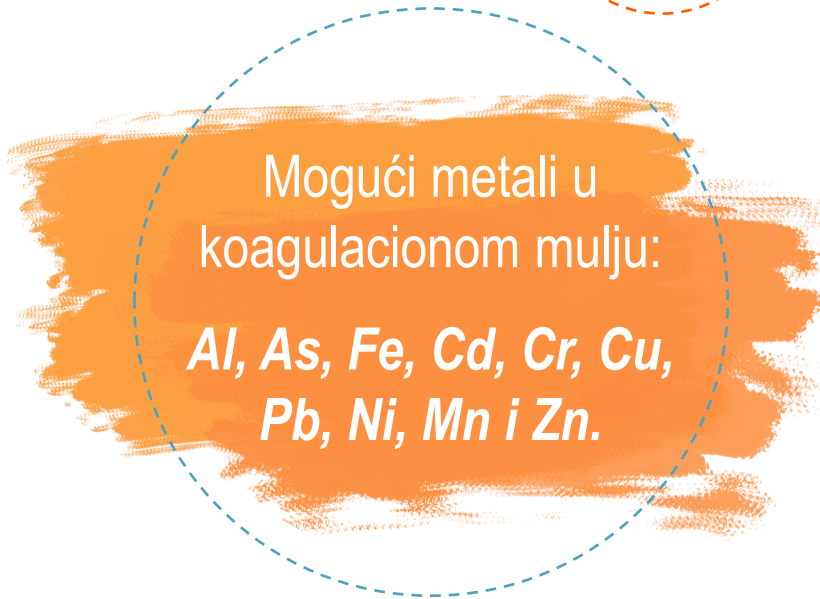
Ovi reziduali (otpadni tokovi) sadrže iz vode izdvojene čestice i hemijske supstance dodate tokom tretmana (npr. koagulaciona i flokulaciona sredstva).

Konvencionalna filtracija - koagulacija, flokulacija i sedimentacija

- U cilju maksimalnog uklanjanja čestičnih materija iz vode.
- Na mnogim postrojenjima nakon ovih procesa primenjuje se i proces filtracije u cilju uklanjanja i finijih čestice, kao što su suspendovane i koloidne čestice, čestice koje daju boju vodi (odn., rastvorene organske materije).
- Tokom ovih procesa u vodu se najčešće doziraju neorganski *koagulanti* na bazi gvožđa i aluminijuma, *različiti organski polimeri* (poliakrilamid, poliamini, polidimetilamonijum hlorid), ali i *rastvori kiselina ili baza* (radi korekcije pH)
- Sve ove komponente uz izolovane kontaminante iz vode čine rezidual koji se formira u sedimentacionom tanku i koji se iz njega kontinualno ili periodično ispušta u otpadni tok – **KOAGULACIONI MULJ.**

Karakteristike koagulacionog mulja

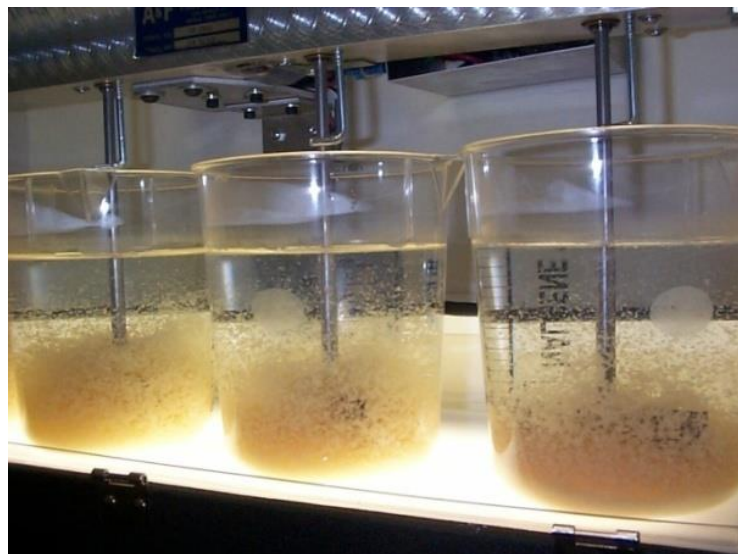
- Zapremina nastalog **koagulacionog mulja** zavisi od *kapaciteta postrojenja, količine dodatog koagulanta ili drugih procesnih hemikalija*, kao i od *sadržaja suspendovanih materija* u sirovoj vodi.
- Uslovljene su inicijalnim kvalitetom vode i tipom primenjenog koagulanta
- Koagulacioni mulj predominantno sadrži:
 - *metalne hidrokside koagulanta,*
 - *prirodne organske materije,*
 - *suspendovane čestice,*
 - *mikroorganizme,*
 - *radionuklide,*
 - *ali i druge organske i neorganske konstituente vode.*



Mogući metali u koagulacionom mulju:
Al, As, Fe, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Mn i Zn.



- Mulj nastao primenom koagulanata na bazi Al i Fe visoko je hidratisan odn., nije kompaktan (**sadrži svega 2-5% čvrstih čestica**) - obično pre odlaganja zahteva dodatni tretman u cilju **zgušnjavanja, obezvodnjavanja ili sušenja**.

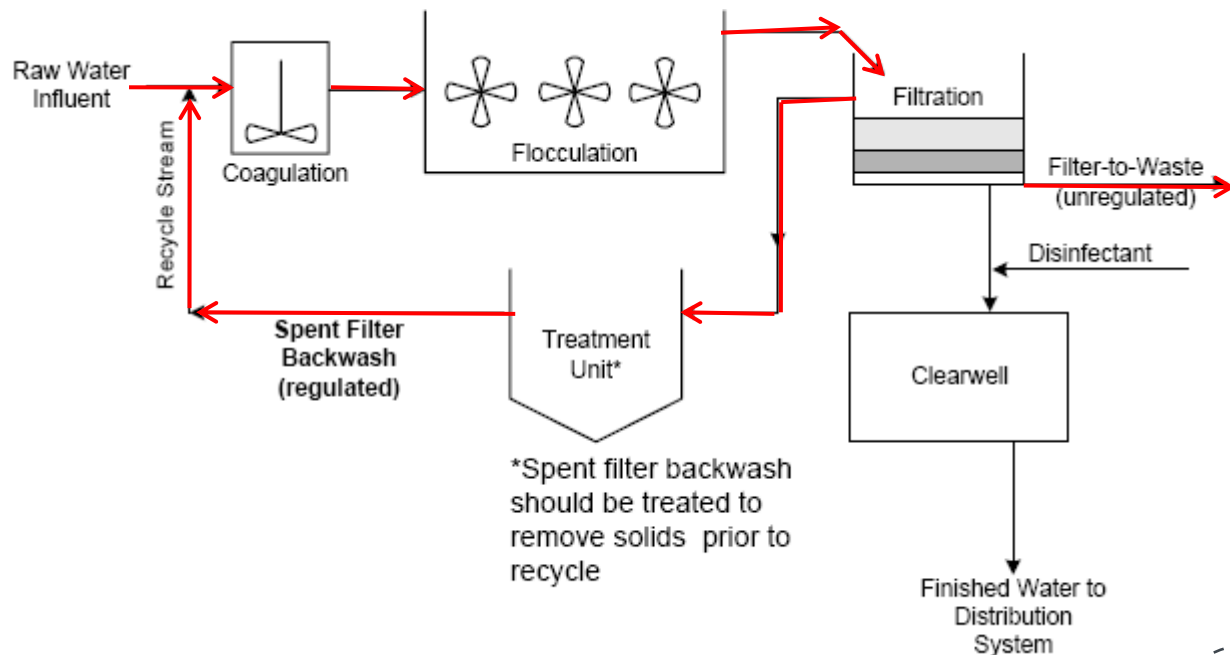


- *Zbog niskog sadržaja čvrstih materija, ovi muljevi se teško obezvodnjavaju.*
- *Biološki su inertni, sa niskim sadržajem organskih materija - mala vrednost kao fertilizeri ili kondicioneri zemljišta.*



Direktna filtracija – koagulacija, flokulacija i filtracija

- U sistemu sa direktnom filtracijom **ne nastaje sedimentacioni rezidual**.
- Iako je mutnoća sirove vode na ovakvim postrojenjima obično niža u odnosu na onu na većini konvencionalnih postrojenja, opterećenje filtera čestičnim materijama može biti veće zbog odsustva procesa sedimentacije pre filtracije.
- Ukoliko se voda od pranja filtera ne tretira pre vraćanja u na početak sistema - **raste opterećenje filtera čestičnim materijama**.



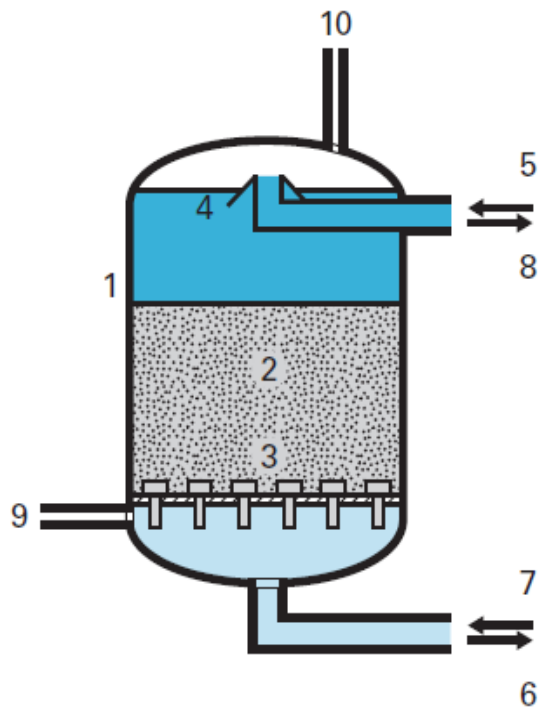


Filtracija

- Filtracijom vode nakon koagulacije, flokulacije i sedimentacije postiže se finalno bistrenje vode odnosno, uklanjanje finijih čestica zaostalih u vodi nakon procesa sedimentacije.
- U tu svrhu primenjuju se različiti filteri odn., filterske ispune:
 - **Spori peščani filter** (mali protok, može se primenjivati bez prethodnih tretmana – samo filtracija, nije pogodna za vode sa visokim turbiditetom)
 - **Brzi peščani filter**
 - **Filter pod pritiskom** (sličan brzom peščanom filteru, ali je smešten u cilindričnom tanku pri čemu voda kroz filter prolazi pod određenim pritiskom generisanim pumpom a ne gravitacijom).
 - **Diatomejska zemlja** (pogodan za vode sa malim turbiditetom i mikrobiološkom kontaminacijom, potreban dodatak hemijskih sredstava za efikasno uklanjanje virusa).
 - **Multimedijumski filter** (sadrži pesak, šljunak, antracit).
 - **Membranski filter** (ultrafiltracija i mikrofiltracija, uklanjaju se čestice $\leq 10 \mu\text{m}$).

Reziduali nakon filtracije uključuju:

- *voda od ispranja filtera*
- *otpadni tok sa filtera (inicijalni permeat)*



1. Telo filtera
2. Filterska ispuna
3. Dno sa mlaznicom
4. Komora za napajanje
5. Ulaz sirove vode
6. Izlaz filtrirane vode
7. Ulaz za vodu za ispiranje
8. Izlaz za vodu za ispiranje
9. Ulaz za vazduh za ispiranje
10. Ispust za vazduh

Reziduali mogu sadržati:

- *kontaminante koji su bili prisutni u sirovoj vodi (čestice),*
- *hemijska sredstva primenjena tokom prethodnih tretmana,*
- *druge nečistoće,*
- *kao i rezidual dezinfekcionog sredstva (ukoliko je on dodat pre filtracije ili je sadržan u obrađenoj vodi koja se primenjuje za pranje filtera).*

Ispiranje filtera - vrši se obrađenom vodom u cilju uklanjanja čestičnih materija nakupljenih na filterskom medijumu.

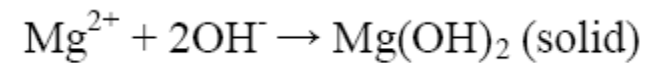
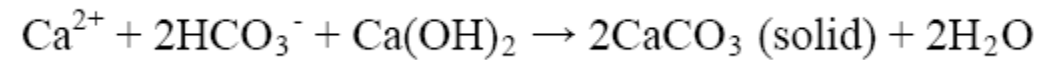
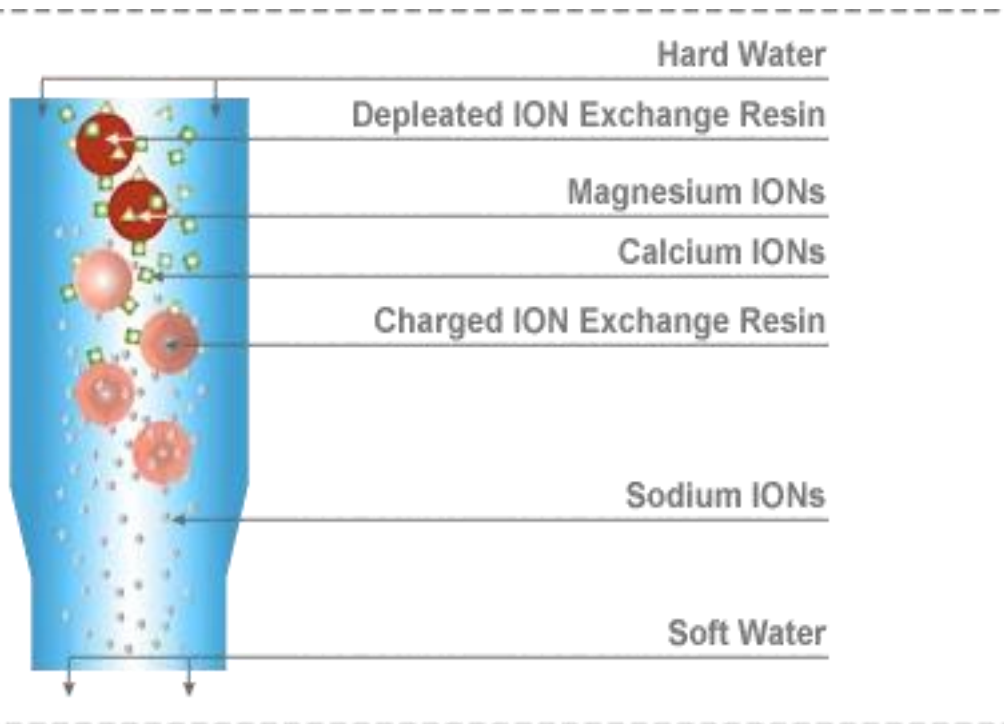
- Voda nakon pranja i ispiranja filtera sadrži *izdvojene čestice* i kolektuje se na izlazu filtera.
- Relativno nizak sadržaj čestica u odnosu količinu vode neophodnu za ispiranje filtera (*50-400 mg/l suspendovanih čestica*) - dalji tretman vode od ispiranja filtera u cilju odvajanja čestica je otežan.
- Voda od ispiranja filtera može sadržati:
 - *čestice gline,*
 - *mulja,*
 - *mikroorganizme (bakterije, viruse i ciste protozoa),*
 - *koloidne i precipitirane huminske supstance i*
 - *druge prirodne organske čestice nastale razlaganjem vegetacije.*

Zapremina otpadne vode nakon pranja filtera zavisi od **broja filtera, frekvencije i trajanja pranja** odn. ispiranja i najčešće iznose **2-10%** ukupne produkcije postrojenja odn. količine obrađene vode.



2. Omekšavanje vode precipitacijom

- Voda za piće može da sadrži određeni nivo dvovalentnih katjona (pre svega Ca^{2+} i Mg^{2+}) – žalbe potrošača zbog formiranja naslaga u cevina i estetskih razloga.
- Uklanjaju se precipitacijom ili hemijskim omekšavanjem vode.
- Uklanjanje karbonatne i nekarbonatne tvrdoće vode



3. Membranska separacija



Uklanjanje rastvorenih organskih materija, bioloških kontaminanata, suspendovanih materija i drugih rastvorenih kontaminanata (tvrdoće, saliniteta, arsena, gvožđa, mangana...).

- Mikrofiltracija (MF) – 0,1-10 μm
- Ultrafiltracija (UF) - 0,01-0,4 μm
- Nanofiltracija (NF) – 0,001-
- **Reversna osmoza (RO) – 0,0001-**

Karakteristike reziduala

- Alge, precipitirane čvrste čestice
- TOC 1-2 puta koncentrovaniiji u odnosu na TOC vode pre tretmana (ako se ne primenjuje koagulant ili adsorber). Ako se primenjuje koagulant TOC može biti i 5 puta koncentrovaniiji
- Za povraćaj vode od 85-98%, voda nakon ispiranja će imati koncentracioni faktor od 7-50 u odnosu na ulaznu vodu u pogledu sadržaja suspendovanih materija i *Cryptosporidium-a*
- Ukoliko se primenjuje hemijski tretman (hlorom, kiselinom, bazom), pH može biti <6 ili >9 , pri čemu rezidual hlora može biti i do 1000 mg Cl_2/l



4. Jonska izmena

- Uklanjanje jonizovanih supstanci (uklanjanje mutnoće, POM i specifičnih polutanata – As, nitrati, fluoridi, Na, Ba, Mg...)
- Prirodni zeoliti, jon-specifične smole...
- Primenom jonske izmene otpadni tok predstvalja:
 - voda nakon ispiranja sistema
 - koncentrovani otpadni tok formiran tokom regeneracije sistema.
- Regeneracija zahteva reversnu jonsku izmenu i sprovodi se primenom koncentrovanih rastvora najčešće **NaCl** i **NaOH** (anjonske jonoizmenjivačke smole) odnosno, **HCl** (katjonske jonoizmenjivačke smole).
- Tokom ovog procesa dolazi do izmene jona kontaminanata sa jonima soli i nastali otpadni tok zahteva dalji treatment i/ili odlaganje.



5. Adsorpcija

- Aktivni ugalj - najčešće primenjivano adsorpcioni medijum – primarno za uklanjanje organskih komponenti iz vode (onih koji utiču na organoleptički kvalitet vode, ali i onih značajnih sa zdravstvenog aspekta kvaliteta vode (pesticidi-sezonski kontaminanti, prekursori dezinfekcionih nusprodukata...)).
- Primenjuje se kao **GAC i PAC**
- PAC se najčešće primenjuje na početku procesne šeme (pre procesa sedimentacije ili filtracije), pa na taj način postaje deo otpadnog toka nakon primene ovih procesa.



Residuali generisani tokom GAC filtracije uključuju:
vodu od pranja/ispiranja filtera i *iskorišćeni medijum*.

- *Voda od ispiranja filtera* generalno sadrži suspendovane materije, biološki film, organske komponente i delimično filterski medijum.
- Zapremina i kvalitet otpadnog toka sa GAC filtera zavisi od kvaliteta ulazne vode.
- *Iskorišćeni medijum (ugalj)* šalje se na regeneraciju ili se odlaže kao otpad.
- Regeneracija iskorišćenog aktivnog uglja podrazumeva termičku obradu i ne rezultuje stvaranjem otpadnog toka.

Ostali polutanti u otpadnim tokovima sa postrojenja



- **hloridi**
- **azotne materije (amonijak, nitrati, nitriti)**
- **pH**
- **fosfati**
- **radionuklidi ...**



Prevenција i redukcija generisanja reziduala



1. Optimizacija uslova zahavatanja vode na izvoru u cilju smanjenja sadržaja suspendovanih materija i smanjenja potrebe za tretmanom vode (*odabir lokacije vodozahvata*).
2. Optimizacija procesa filtracije u pogledu izbor filterskog medijuma.
3. Optimizacija pH vrednosti vode i smanjenja potrebe za koagulantom (*korekcija pH u cilju optimizacije uslova koagulacije*).
4. Redukcija primene hemikalija za omekšavanje vode frekventnim monitoringom tvrdoće sirove vode
5. Recirkulacija vode nakon pranja filtera na početak procesne šeme
6. Ponovna upotreba hemikalija nakon omekšavanja vode recirkulacijom reziduala (*povraćaj kreča iz reziduala procesom reklacinacije tokom kog se kalcijum karbonat iz mulja nakon omekšavanja vode prevodi u kacijum oksid. Proces se završava obezvodnjavanjem (najčešće primenom centrifugalnog separatora), sušenjem i oksidacijom kacijum karbonata*).
7. Povraćaj procesnih hemikalija (*npr. koagulacionog sredstva, soli iz regenerata sa jonoizmenjivačkih smola i sl.*)



Tretman reziduala

- Pre rukovanja sa rezidualom sa postrojenja kao otpadom (primena na zemljište, odlaganje ili ispuštanje), otpadni tok nakon nekog procesa (voda od pranja filtera, koagulacioni mulj), može se tretirati na samom postrojenju za pripremu vode za piće, a u cilju:
 1. *Separacije čvrstih materija iz vode*
 2. *Precipitacije hemijskih supstanci*
 3. *Povećanja rastvorenog kiseonika*
 4. *Uklanjanje hlora*
 5. *Korekcije pH*

Separacija čvrstih materija iz otpadne vode

- Svrha - smanjenje zapremine vode u cilju povećanja sadržaja čvrstih čestica
- Smanjuje se potreban prostor za odlaganje mulja i troškovi
- **Zgušnjavanje** – separacija čvrstih materija u fizičkom smislu bez značajnije primene mehaničkih uređaja – gravitacioni zgušnjivač, rotacioni zgušnjivač, flotacija rastvorenim vazduhom
- **Mehaničko obezvodnjavanje** - separacija čvrstih materija mehaničkim putem – trakasta filter presa, filtracija pod pritiskom, centrifugiranje
- **Ne-mehaničko obezvodnjavanje** – koncentrisanje čvrstih materija isparavanjem vode – kasete, lagune, polja za sušenje mulja
- **Termička obrada** - koncentrisanje čvrstih materija isparavanjem vode mehaničkim sušenjem

Precipitacija hemijskih supstanci

- Hemijskom precipitacijom, dodatkom precipitacionog agensa, uklanjaju se rastvoreni metali usled formiranja nerastvornih oblika metala – primenjuje se za tretman otpadne vode nakon ispiranja jonoizmenjivača, ispiranja membrana i dr.
- Najčešće primenjivani precipitacioni agensi: hidroksidi, sulfidi i soli gvožđa. Takođe, mogu se dozirati i koagulanti rado poboljšanja taloživosti.
- Uklanjaju se: **Al, Sb, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Hg, Se, Ag, Zn.**
- Oprema: reaktor sa mešanjem i taložnik.
- Nakon ovog tretmana dobija se:
 - 1) čist supernatant koji se može recirkulisati ili ispustiti i
 - 2) mulj nakon taloženja - obezvodnjavanje pre odlaganja.



Povećanje sadržaja rastvorenog kiseonika

U cilju kontrole biološke potrošnje kiseonika i povećanja sadržaja rastvorenog kiseonika, otpadna voda se podvrgava aeraciji pre ispuštanja u određeni recipijent.



Korekcija pH

- Kao posledica dodavanja različitih hemijskih sredstava tokom pripreme vode za piće dolazi do promene pH vrednosti vode, pa i otpadnih tokova.
- Ekosistemi su veoma osetljivi na promene pH— npr. male promene mogu značajno da utiču na reproduktivnost i životni vek određenih akvatičnih organizama.
- Pre ispuštanja rezidual mora imati pH 6-9. Za korekciju pH primenjuju se kiseline i baze, pri čemu i ove hemikalije moraju da imaju zadovoljavajući stepen čistoće.

Uklanjanje hlora - dehlorisanje

- Rezidual hlora (zaostao nakon dezinfekcije):
 - Toksičan za mnoge akvatične organizme
 - Može reagovati sa organskim materijama prisutnim u recipijentu – organohlorna jedinjenja, hloramini (toksični za ribe i druge akvatične organizme).
- Dehlorisanje primenom:
 - jedinjenja na bazi sumpora (SO_2 , Na-sulfita, Na-bisulfita, Na-tiosulfata) ili
 - Ugljem.



Odlaganje reziduala - otpada

Nakon separacije čestičnih materija i povraćaja upotrebljivih materijala, nastali otpad (ukoliko se klasifikuje kao neopasan), najčešće odlaže na sledeće načine:

- **ispuštanjem u vodotok ili u kanalizacioni sistem**
 - ako je zadovoljen kriterijum o dozvoljenoj koncentraciji suspendovanih i toksičnih materija,
- **odlaganjem na deponije**
 - samo otpadi koji nisu klasifikovani kao hazardni mogu biti smešteni na deponije za komunalni otpad, u suprotnom zahteva se njegova dalja obrada i/ili deponovanje na specijalnim deponijama.
- **odlaganjem na zemljište**
 - Ukoliko se zadovolje kriterijumi u pogledu stepena izluživanja toksičnih materija (npr. za As <41 mg/kg), otpad se može primeniti na zemlju bez ograničenja količine, dok se reziduali koji sadrže npr. do 75 mg As/kg mogu primenjivati u ograničenim količinama.

Ograničenja kod upravljanja rezidualom zasnovana na principima održivosti

Metod upravljanja	Ograničenje
Primena u poljoprivredi (slično i u šumarstvu i hortikulturi)	Komponente u mulju (teški metali, organske toksične materije, patogeni) Dodatak nutrijenata i metala u zemljište Prihvatanje od strane prehrambene industrije i stanovništva Tehničke restrikcije (rukovanje muljem i ostalo)
Odlaganje na zemljište	Maksimalni sadržaj organskih materija u mulju Cena zasnovana na troškovima Zahtevi kod reciklaže (npr. patogeni)

Ex situ stabilizacija/solidifikacija (S/S)

- Opšti cilj S/S tehnologije je da zadrži otpad i spreči njegovo dospevanje u životnu sredinu.
- Imobilizacioni agensi-veziva
- promene fizičkog i/ili hemijskog sastava zagađujućih materija, što rezultuje smanjenje negativnog uticaja na životnu sredinu, odnosno na podzemne i površinske vode.

Veziva (imobilizacioni agensi)

Za stabilizaciju/solidifikaciju čvrstog otpadnog adsorpcionog materijala mogu se koristiti različite vrste veziva (sredstva za imobilizaciju):

- cement,
- kreč,
- gline (nativna (lokalna), bentonit (montmorilonit), kaolinit)
- zeolit
- leteći pepeo,
- fosfogips



Testovi izluživanja kao pokazatelji efikasnosti tretmana. Izbor odgovarajućeg testa ili kombinacije testova je od vitalnog značaja za pravilno procenjivanje uspešnosti rezultata, kao i za predviđanje dugoročnog oslobađanja zagađujućih materija u životnu sredinu.

Efikasnost S/S tretmana sa aspekta toksičnosti određuje se nakon 7 dana i 28 dana starenja uzoraka korišćenjem standardnih DIN i TCLP testova



Hvala na pažnji!



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 Pejin

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 Maja Vujić i ta sadržina ne izražava stavove Fonda za nauku Republike Srbije.