



ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



Uklanjanje arsena i prirodnih organskih materija procesom koagulacije i flokulacije

*Arzén és természetes szerves anyagok eltávolítása
koagulációs és flokulációs folyamatokkal*

Dr Jasmina Agbaba

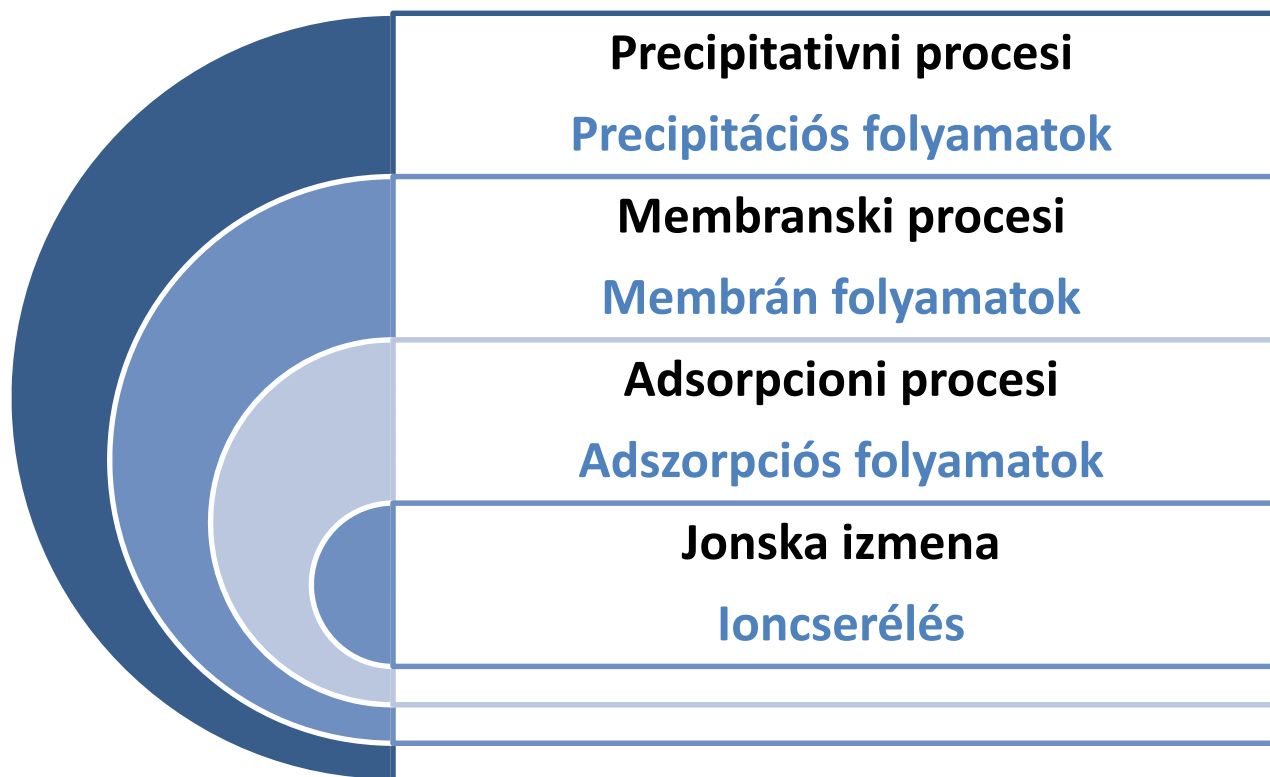


Projekat sufinansira
Evropska unija

Kikinda, 23-24.02.2012.

Najčešće primenjivane tehnologije za tretman vode za piće

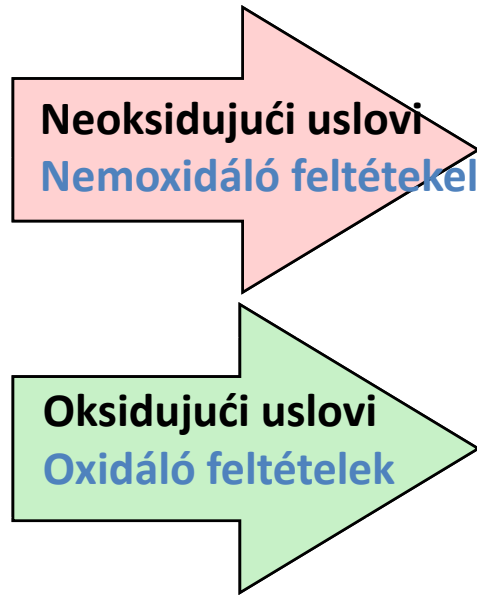
A vízkezelésre alkalmazott leggyakoribb technológiák



USEPA (2000) je identifikovala sedam tehnologija kao najbolje dostupne (BAT) za uklanjanje arsena
Az USEPA (2000) hét technológiát defineált mint legjobban alkalmazhatók az arzén eltávolítására:

Tretman/tehnologija	Maksimum uklanjanja* (%)
Jonska izmena (sulfati 50 mg/l) ioncsre	95
Aktivni aluminijum oksid, aktiv alum. oxid	95
Reverzna osmoza, reverz oszmózis	>95
Modifikovana koagulacija/filtracija, módosított koagulálás/filtrálás	95
Modifikovano omekšavanje krečom (pH >10,5) módosított meszes lágyítás	90
Reverzna elektrodijaliza, reverz elektrodialízis	85
Oksidacija/filtracija (Fe:As=20:1) oxidálás/szűrés	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.

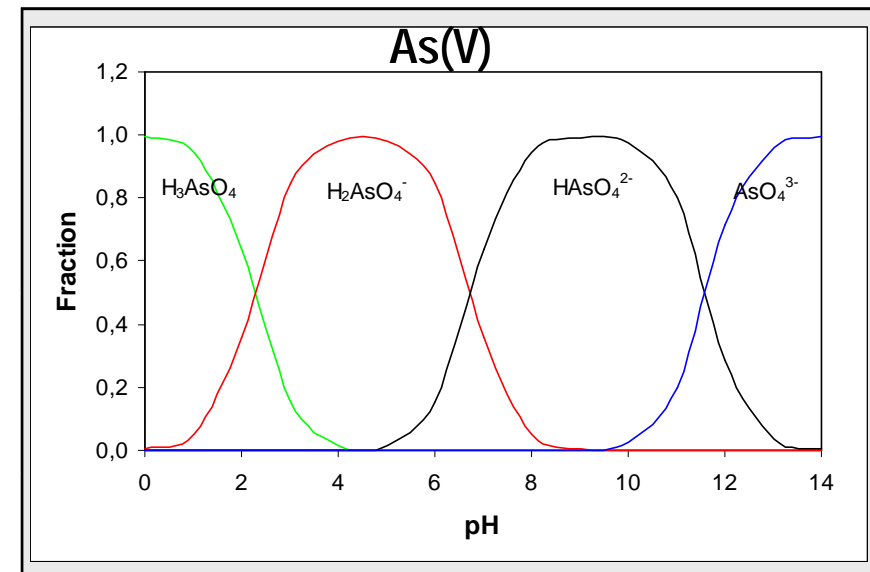
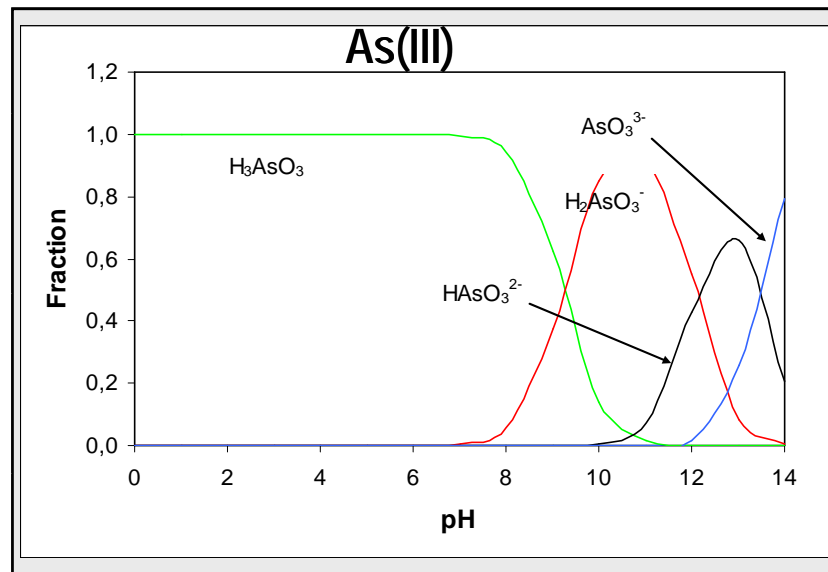


As(III) je stabilan u obliku nejonizovane arsenitne kiseline (H_3AsO_3) i arsenitnog anjona (H_2AsO_3^-).

Dominira As(V) - u anjonskim oblicima H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} ili AsO_4^{3-} (pH 6-10).

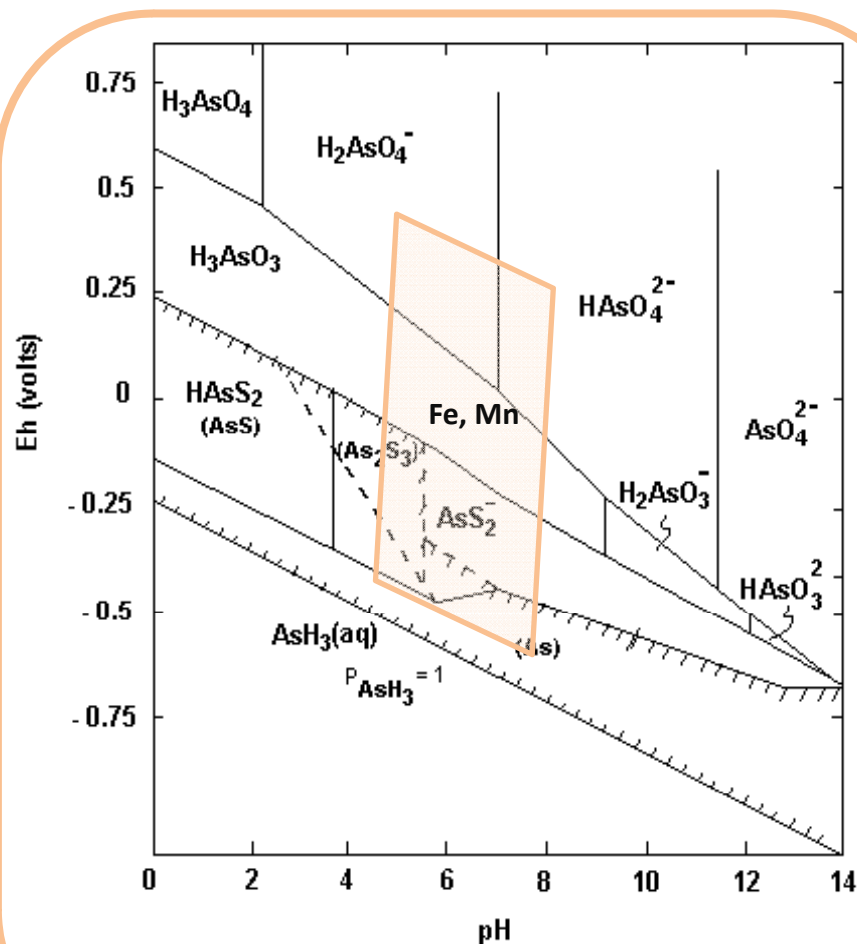
Organometalne forme As

Molarna frakcija ukupnog rastvorenog As(III) i As(V) u funkciji pH vode na 25 °C
Oldott arzén (As(III) és As(V)) moláris frakcióji pH-tól függően, 25 °C



Redoks hemija As

As redox kémia



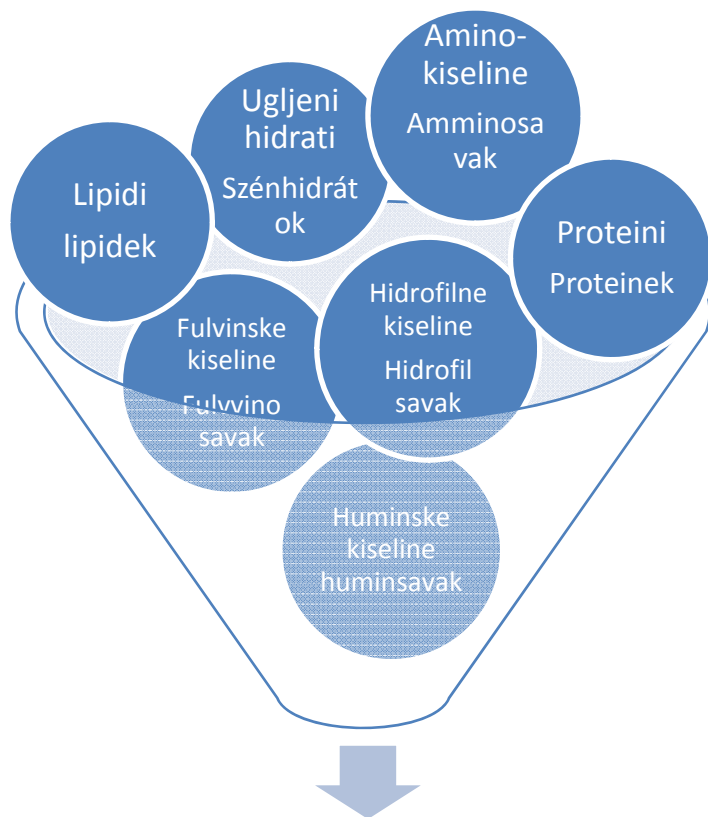
Polja stabilnosti arsena (25°C, 1 bar sa 10^{-5} mol/l ukupnog arsena i 10^{-3} mol/l ukupnog sumpora (Ferguson i Davis, 1972)

- Dominacija Fe i Mn karakteristična je za vode sa nižim redoks-potencijalom od -0,25 do 0,25 V.
- Redukciona sredina – As(III)
- Pri još nižem redoks potencijalu, od -0,25 do -0,75 V, dominira sulfid.
 - pH<5,5 – čvrst arsen-sulfid
 - pH>5,5 – trovalentni AsS_2^- u rastvoru
- Na distribuciju i mobilnost metilovanih oblika arsena utiče i gvožđe-oksidi, jer se različiti oblici arsena sorbuju na gvožđe-oksidu sa sledećim afinitetom:



PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE (POM) U VODI

TERMÉSZETES SZERVES ANYAGOK (TSZA) A VÍZBEN

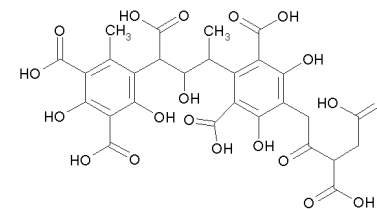


PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE
Természetes szerves anyagok

Hidrofobne frakcije-hidrofób frakció

Hidrofilne frakcije-hidrofil frakció

- derivati benzena:
alkilbenzeni, metoksibenzeni
- derivati fenola:
alkilfenoli, metoksifenoli
- derivati benzoeve kiseline
- derivati hinona, furana, kao i derivati policikličnih aromatičnih jedinjenja
- -COOH
- -OH
- -C=O



Efekat POM na mobilnost arsena u prirodnoj sredini *A TSZA hatása az arzén mobilitására természetes* *közegben*

- Reaktivne funkcionalne grupe - negativno naelektrisane na pH7.
- Funkcionalne grupe POM mogu učestvovati u specijaciji arsena na više načina:



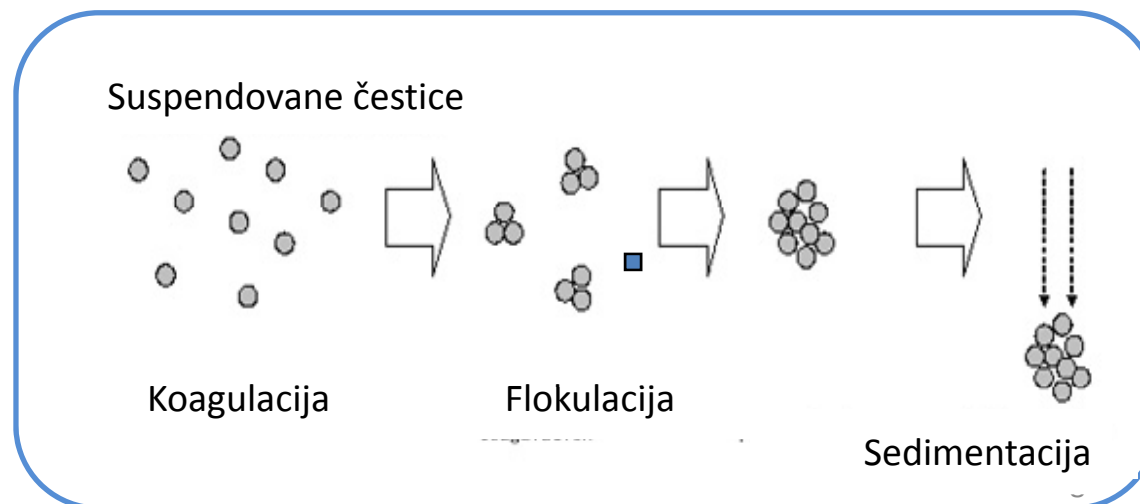
Koagulacija i flokulacija *Koaguláció és flokuláció*

Koagulacija

- Destabilizacija čestica i koloida u vodi neutralisanjem negativnog naelektrisanja čestica ili uklapanjem u hidroksoid aluminijuma ili gvožđa.

Flokulacija

- Od koaguliranih destabilizovanih čestica ili koloida obrazuju se velike flokule dodatkom polimera flokulanata.



Koagulacija primenom koagulanata na bazi aluminijuma i gvožđa praćena dezinfekcijom vode hlorisanjem, jedna je od najčešće primenjivanih metoda tretmana vode.

A víztisztítás egyik leggyakrabban alkalmazott módszere vas és alumínium alapú koagulánsok alkalmazásán és klórral történő dezinfikáláson alapu.

- Kao koagulanti primenjuju se različiti agensi kao što su soli aluminijuma, gvožđa, kreč, gvožđe hidroksid i dr.

Koagulanti na bazi gvožđa

- gvožđe(III)-hlorid
 - hidratizani gvožđe(II)-sulfat
 - hidratizani gvožđe(III)-sulfat
 - polimerni gvožđe-hlorid.
-
- Optimalno pH=5-8
 - Veća efikasnost u uklanjanju As(V) - veća stabilnosti Fe-hidroksida pri pH=5,5-8,5

Koagulanti na bazi aluminijuma

- aluminijum-sulfat,
 - aluminijum-hlorid,
 - polialuminijum hlorid (PACl),
 - polialuminijum sulfat.
-
- Optimalno pH=5-7

Mehanizam koagulacije

Koaguláció mechanizmusa

Kompresija difuznog sloja

- Međudelovanje koagulantata u koloidnih čestica isključivo elektrostatičke prirode.
- Destabilizacija koloida izazvana je jonima suprotnog naelektrisanja (Fe^{3+} , Al^{3+}).

Adsorpcija sa kompleksiranjem koja dovodi do međučestičnog povezivanja

- Anjonski polimeri koji formiraju komplekse čestica-polimer-čestica
- Polimeri imaju ulogu mostova.

Neutralizacija negativnog naelektrisanja čestica

- Metalne soli - pozitivni joni aluminijuma ili gvožđa
- Formiranjem polimera nastalih povezivanjem ovakvih jona.
- Pozitivno naelektrisanje uslovljava kretanje ka negativno naelektrisanim koloidima, brzu adsorpciju i redukciju naelektrisanja čestica.

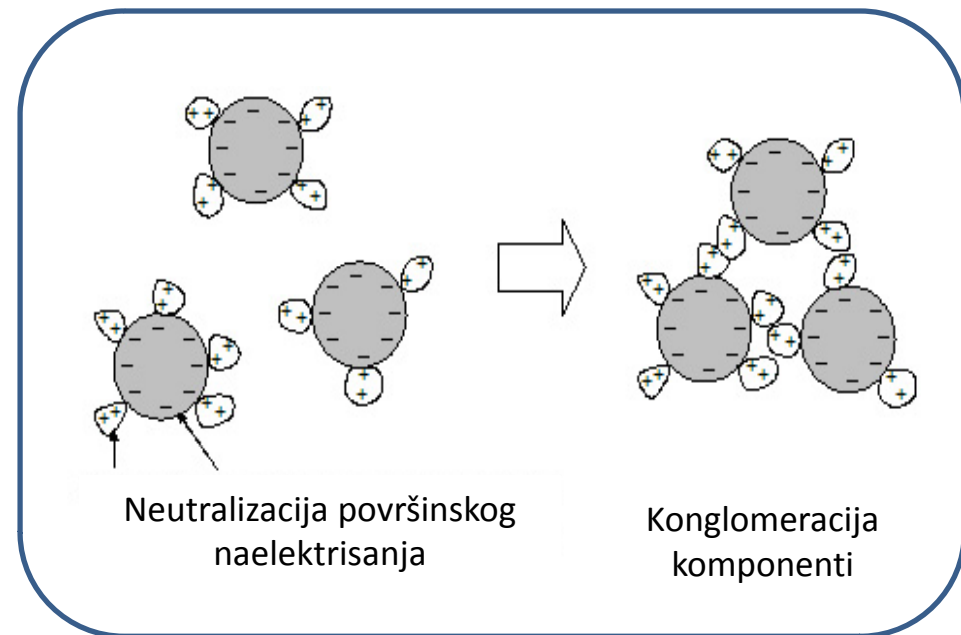
Ugradnja koloida u čvrst precipitat koagulantata (sweep koagulacija)

- Metalna so - visoka koncentracija potrebna za brzu precipitaciju metalnog hidroksida. Ugradnja čestica u nastali talog.
- Precipitati $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ su pozitivno naelektrisani na $\text{pH} \leq 8,5$, a pozitivni naboj raste sa smanjenjem pH.

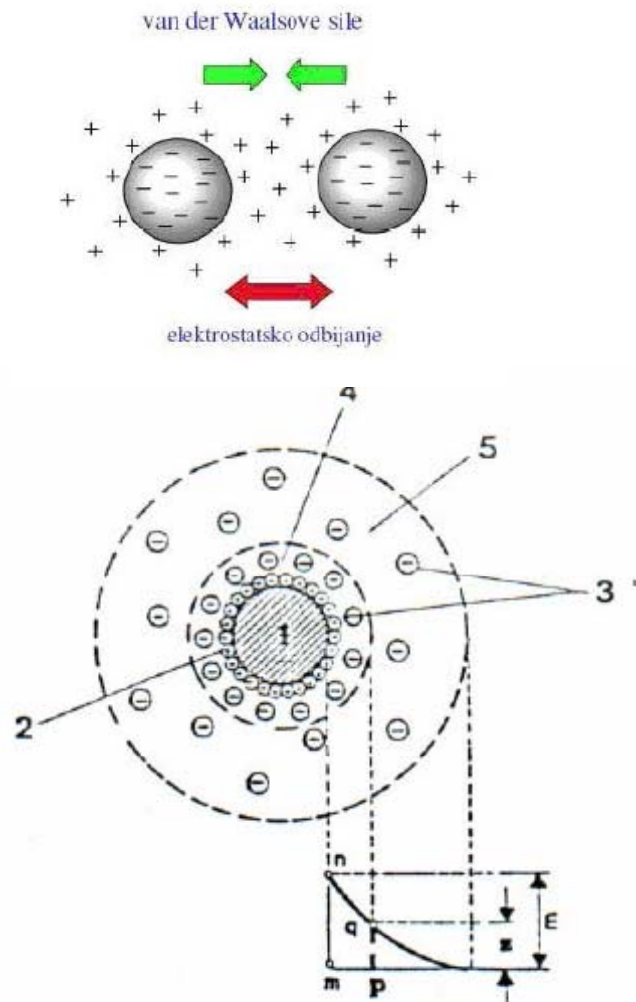
Mehanizam koagulacije – neutralizacija naelektrisanja Koaguláció mechanizmusa-a töltés semlegesítése

- Čestice su negativno naelektrisane, a čestice koagulanta pozitivno.
- Pri niskim koncentracijama koagulanta, koje prekoračuju koncentraciju rastvorljivosti hidroksida metala
- Hidroksid metala se deponuje na površini čestice
- Dolazi do neutralizacije naelektrisanja
- **Dominantan mehanizam uklanjanja POM i As.**
TSZA és As eltávolításának domináns mechanizmusa.

*Mehanizam neutralizacije naelektrisanja
Töltés semlegesítésének mechanizmusa*



Stabilnost koloida *Kolloid stabilitás*

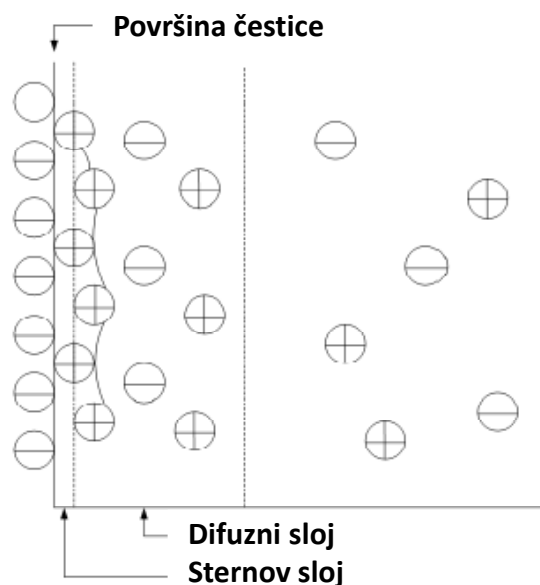


- Da bi došlo do formiranja agregata treba da se prevaziđe energetska barijera između čestica.
- Interakcije između čestica - Van der Waalsove sile privlačenja dominiraju na:
 - vrlo kratkim i
 - dugim rastojanjima kada je neto energija negativna.
 - Između ova dva stanja postoji tačka gde je neto energija dostiže najveću vrednost i sprečava se agregacija čestica.

Naelektrisanje čestica i dvostruki električni sloj A töltéssel rendelkező részecskék és az elektromos kettős réteg

(Sternov sloj i difuzni sloj čine dvostruki električni sloj)

- Veličina sile odbijanja koja se javlja između jona nabijenih dvojnim električnim slojem na površini čestica - **elektrokinetički potencijal (zeta potencijal)**.

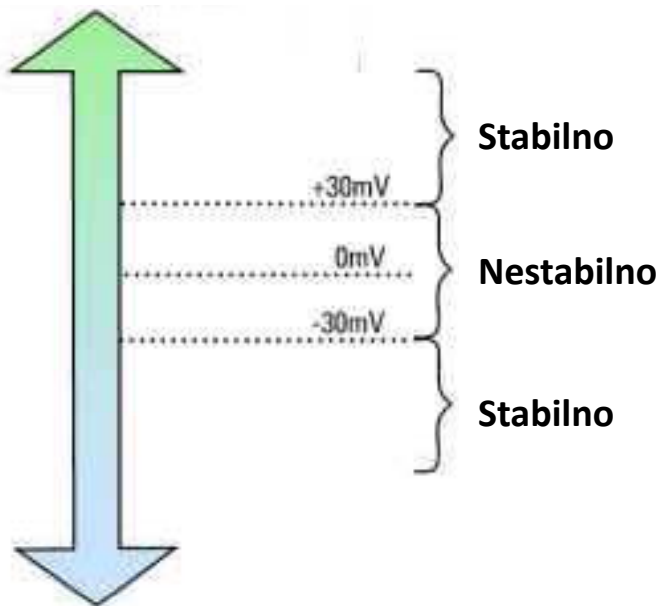


- Stabilnost koloida je u funkciji zeta potencijala:
 - *Veliki zeta potencijal – stabilni koloidi*
- **Cilj koagulacije:**
 - smanjenje zeta potencijala
 - Van der Waalsove sile privlačenja veće od sila odbijanja
 - Smanjenje debljine električnog dvostrukog sloja.

Mehanizam koagulacije - kompresija električnog dvojnog sloja

Koaguláció mechanizmusa-az elektromos kettős réteg kompressziója

Pozitivan Zeta potencijal



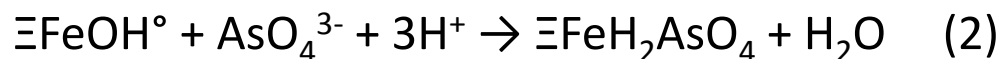
Negativan Zeta potencijal

- Povećanjem jonske jačine rastvora dodatkom protiv jona smanjuje se difuzioni dvostruki sloj i čestice se više približavaju i brže se odvija flokulacija čestica.
- Povećanjem jonske sile smanjuje se i zeta potencijal što takođe smanjuje repulzije između čestica.
- Viševalentni protivjoni se koncentrišu u dvostrukom sloju u većoj meri nego jedno valentni i zbog toga imaju veći uticaj na kompresiju električnog dvojnog sloja.
- **Kada je zeta potencijal nizak – nema sile elektrostatičkog odbijanja koja bi sprečila grupisanje i taloženje koloidnih čestica**

Uklanjanje As - mehanizam koagulacije neutralizacijom naelektrisanja

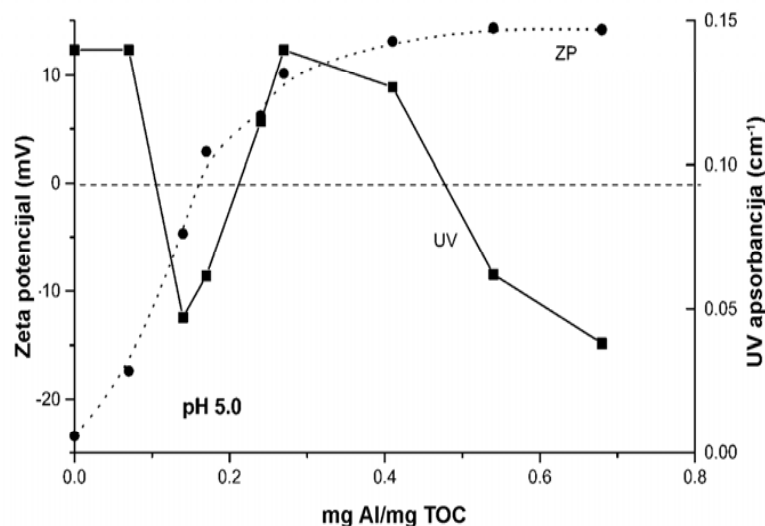
As eltávolítás – töltéssemlegesítéssel törtéző koaguláció mechanizmusa

- Hemijska destabilizacija koloidnih čestica usled neutralizacije naelektrisanja koje ih drži razdvojene.
- Koagulacija i flokulacija solima Fe – brzo formiranje mikro-flokula Fe-hidroksida.
- Elektrostatička veza mikro-flokula i negativno naelektrisanih jona.
- Mogući reakcioni mehanizam gde ΞFeOH° predstavlja površinu hidroksida (*Hering i sar., 1996*):



Primer uklanjanja POM - mehanizam koagulacije neutralizacijom naelektrisanja

Példa TSZA eltávolítására- töltéssemlegesítéssel történő koaguláció mechanizmusa

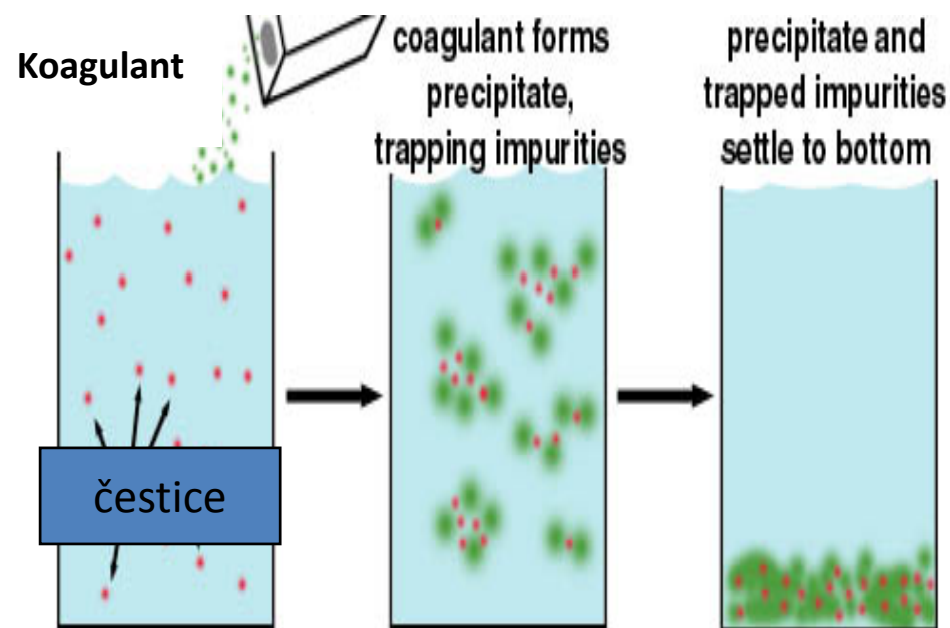


Zeta potencijal (ZP) i UV apsorbanacija (na 254 nm) nakon koagulacije huminskih materija sa aluminijum sulfatom pri pH=5 (Gregory i Duan, 2001).

- Pri dozi aluminijum sulfata od 0,1 do 0,2 mg Al/mg TOC dešava se značajno sniženje UV apsorbanacije što korespondira sa tačkom gde je reverzija zeta potencijala.
- Pri višim dozama aluminijuma, dešava se značajno sniženje UV apsorbanacije što nije u korelaciji sa sniženjem zeta potencijala.
- Implikacija je da je pri ovim parametrima koagulacije adsorpcija na hidroksidu precipitata odgovorna za uklanjanje POM .

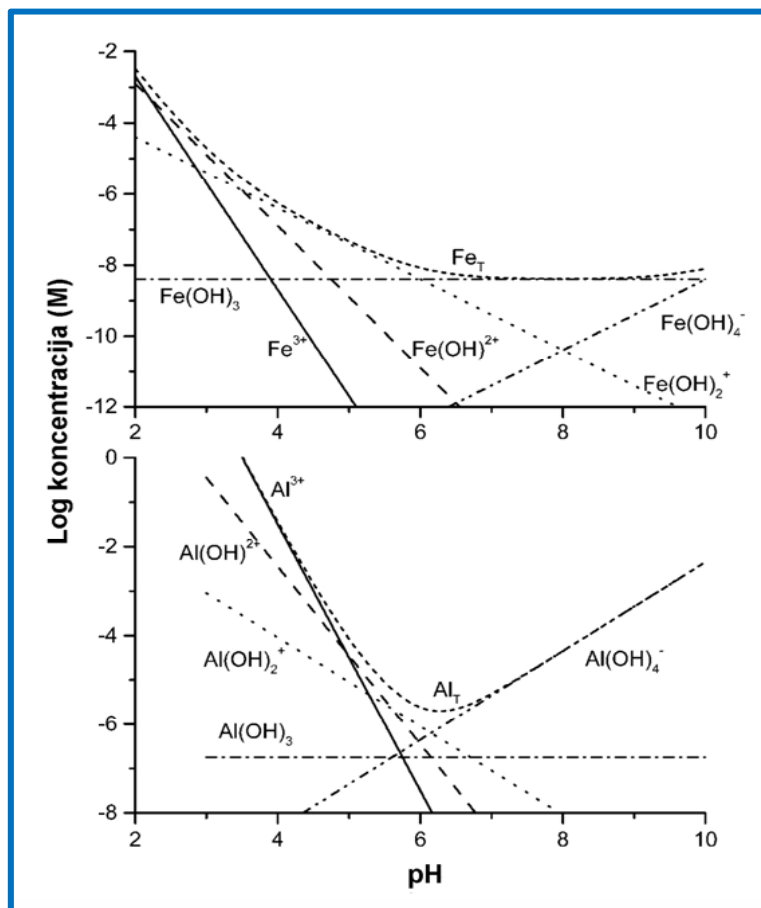
Sweep koagulacija *Sweep koaguláció*

- Velike koncentracije koagulantata koje obezbeđuju brzo stvaranje voluminoznog hidroksida u koji se uklope čestice iz vode.
- pH je obično između 6 i 8, blisko njihovoj izoelektričnoj tački koja obezbeđuje brzo ukрупnjavanje čestica
- Ne zavisi od tipa čestica u vodi, ali zavisi od pH
- Dominantan mehanizam uklanjanja čestica mutnoće



Pažljiv odabir doze koagulanta kod sweep koagulacije

Megfelelő koaguláns dózis kiválasztása sweep koagulációnál



- Minimum rastvorljivosti Al-hidroksida je u opsegu **pH 5,5-7,5**.
- *Az Al-hidroxid minimális oldhatósága pH 5,5-7,5 között van.*
- Region za optimalnu „*sweep koagulaciju*” (obrazovanje flokula koje se najbrže talože) definisan je pri dozi $Al_2(SO_4)_3$ 20-50 mg/l i pri pH 6,8-8,2.
- U pojedinim slučajevima visokog alkaliteta sirove vode potrebna je veća doza aluminijuma u cilju snižavanja pH vrednosti na optimalnu vrednost koja je potrebna za taloženje precipitata.

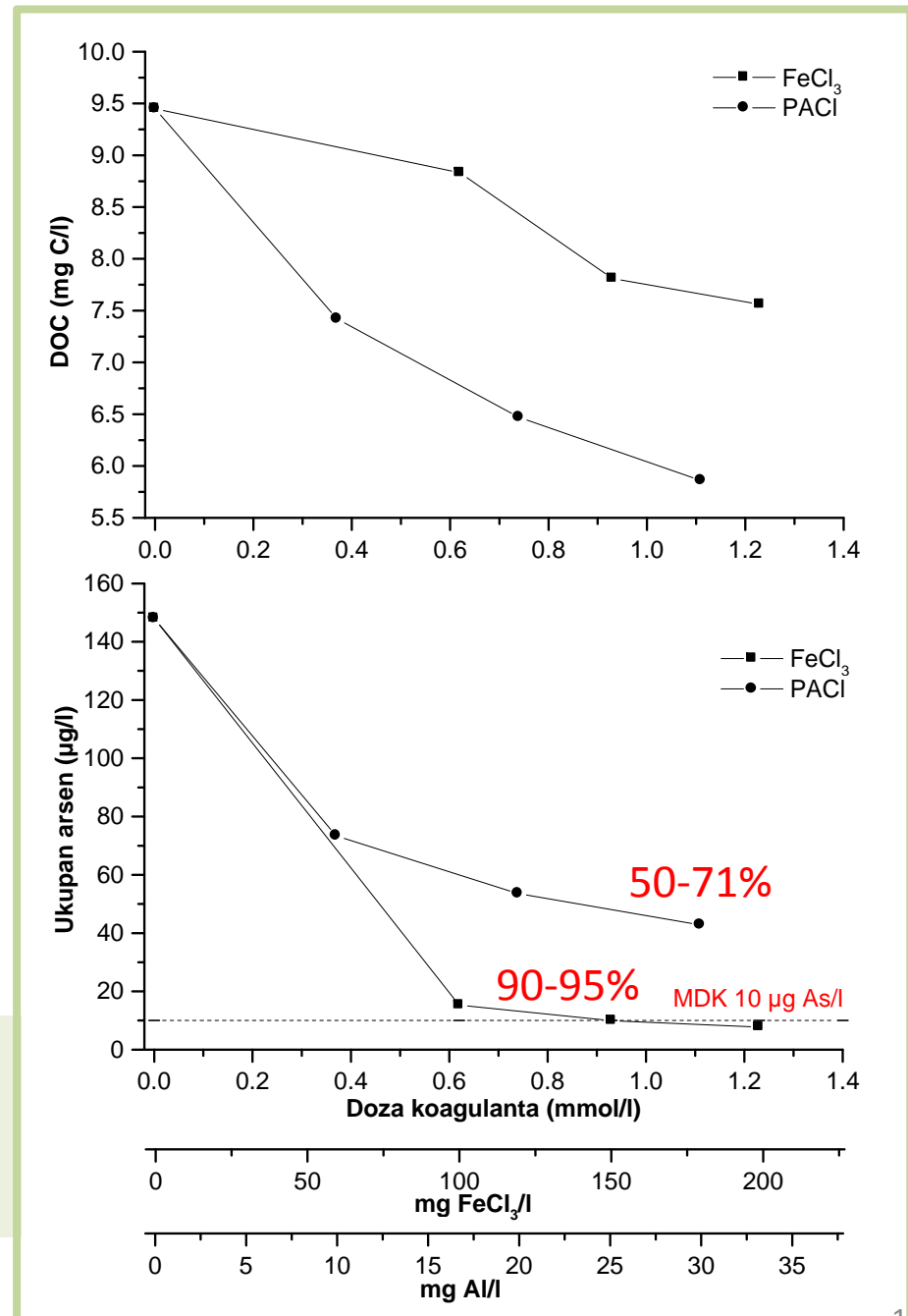


Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Primer 1 - uklanjanje As i POM

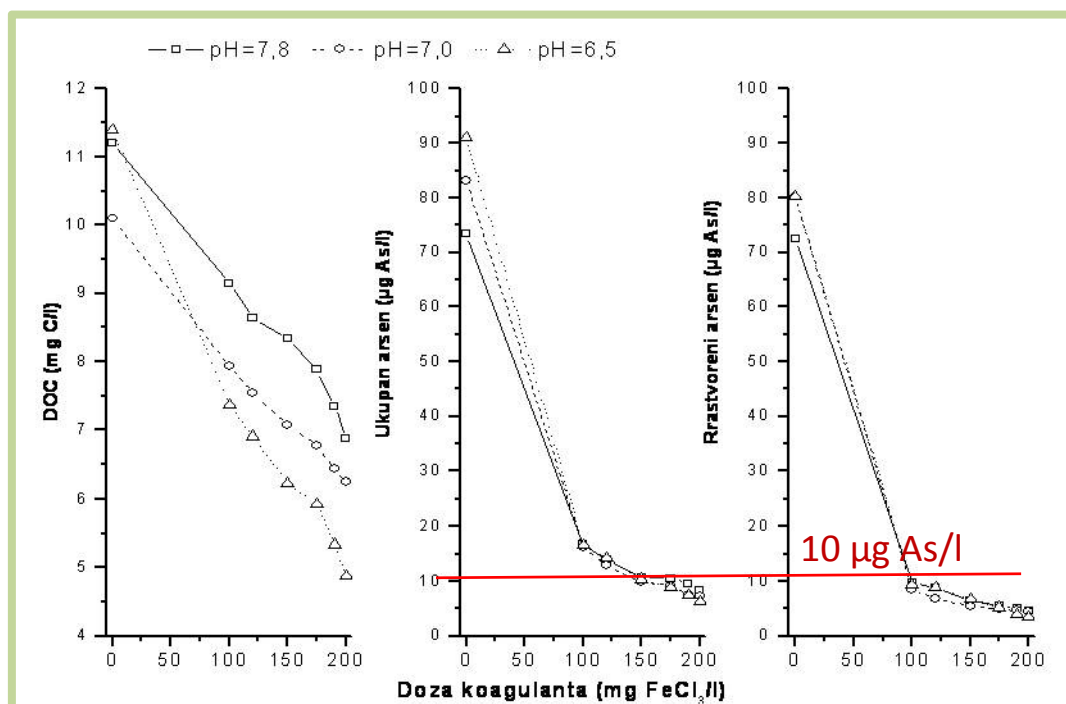
Példa 1 – As és TSZA eltávolítás

Promena sadržaja rastvorenih organskih materija i As u koagulisanoj vodi u zavisnosti od primenjene doze i tipa koagulanta (Agbaba i sar., 2009)

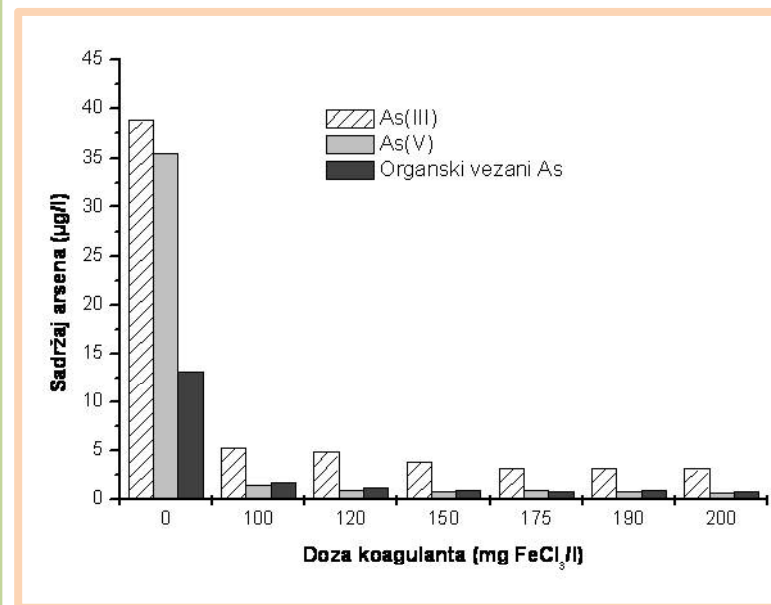


Primer 2 - uklanjanje As i POM

Példa 2 – As és TSZA eltávolítás



Promena sadržaja organskih materija i arsena u FeCl₃ koaguliranoj vodi u zavisnosti od primenjene doze koagulanta i pH vrednosti sirove vode



Sadržaj pojedinih oblika arsena u sirovoj (pH=7,8) i koaguliranoj vodi, u zavisnosti od primenjene doze FeCl₃

Faktori koji utiču na efikasnost koagulacije **Tényezők, melyek a koaguláció hatékenységát** **befolyásolják**

Potreba za koagulantom
Koaguláns iránti igény

- mutnoća,
- TOC,
- UV₂₅₄

Priroda POM
TSZA
tulajdonságai

- huminske kiseline, fulvinske kiseline,
- hidofilne kiseline
- hidofilna nekisela frakcija
- SUVA

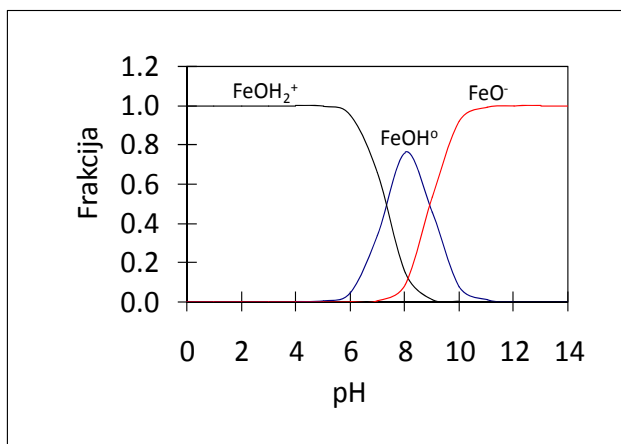
Ostale osobine sirove vode
A nyesvíz többi jellemzője

- pH
- alkalitet
- temperatura

Prirodne organske materije-TSZA tulajdonsága

- Potrebno je dodati odgovarajuću dozu koagulanta da neutrališe naelektrisanje POM.

pH vrednost-pH érték



Uticaj pH na površinsko naelektrisanje
 $Fe(OH)_3$

- Utiče na površinsko naelektrisanje koloida
- Naelektrisanje funkcionalnih grupa POM
- Utiče na naelektrisanje čestica koagulanta
- Utiče na površinsko naelektrisanje flokula
- Rastvorljivost koagulanta
- Niski alkalitet - sniženje pH vode da se ne može sprovesti koagulacija
- Visoki alkalitet - velika doza koagulanta da bi rezultujući pH bio u domenu optimalnog za dati koagulant
- Klasične soli Al-hlorid i Fe-hlorid snižavaju jako pH za razliku od polimerizovanih koagulanata

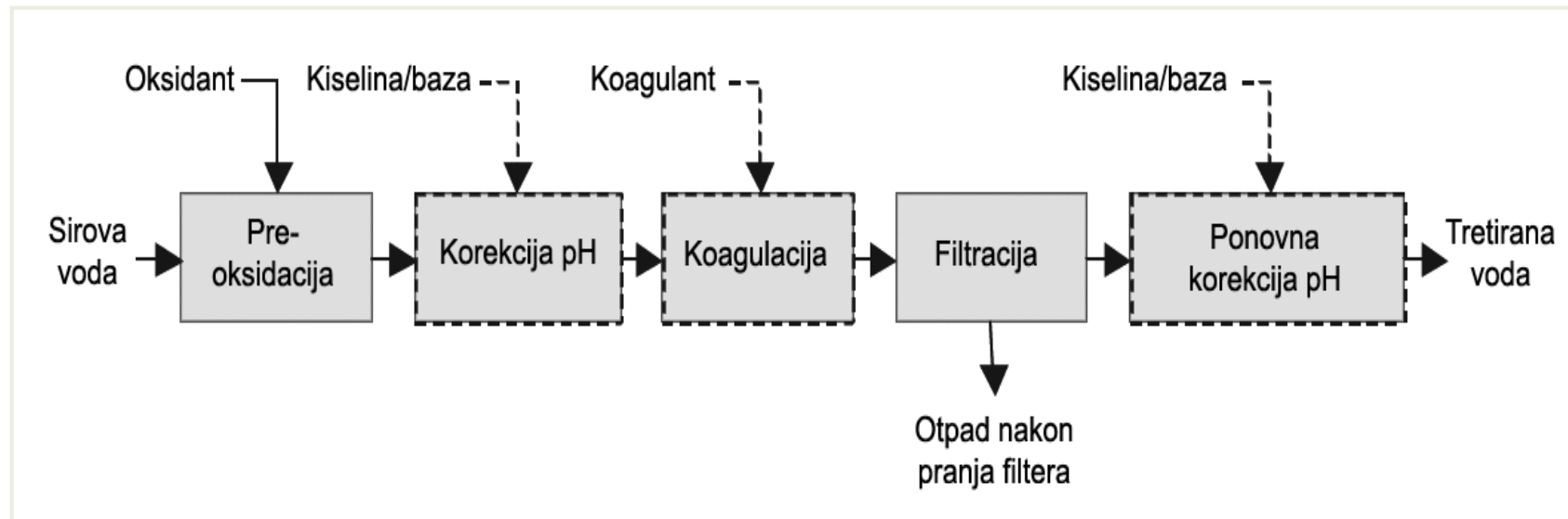
pH vrednost vode i prisustvo različitih konstituenata vode (kao npr. fosfata i silikata), dva su značajna parametra od kojih zavisi efikasnost procesa koagulacije/flokulacije.

A víz pH értéke és a vízben megtalálható más elemek hatása (foszfát és szilikát), két jelentős paraméter, melyektől a koaguláció/flokuláció hatékonysága függ.

- Za svaki koagulant postoji optimum u pogledu pH vrednosti pri kojima se postiže maksimalno uklanjanje arsena.

Minden koagulánsra létezik pH optimum melyen az arzén maximális eltávolítása történik.

- Uklanjanje arsena solima gvožđa: pH 5-8
- *Vas-sókkal történő arzén eltávolítás: pH 5-8*
- Uklanjanje arsena solima aluminijuma: pH 5-7
- *Aluminium-sókkal történő arzén eltávolítás: pH 5-7*
 - *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
Precipitációs/filtrációs folyamat diagrammja*

- 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.
- Ozon
- 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<pH<8,5)	67-88
Polialuminijum hlorid	sa Cl ₂	87-88

Kombinovano uklanjanje arsena, gvožđa i mangana *Arzén, mangán és vas kombinált eltávolítása*

Zasniva se na oksidaciji njihovih rastvorenih oblika u više valentno stanje koje će graditi gvožđe i/ili mangan precipitate.

Fe és Mn oxidálásán alapul magasabb vegyértékű állapotukig, melyekben precipitálódnak

Fe As	Mn As
Oxidacija Fe sa Cl_2 ili O_3	Za adsorpciju As potreban je niska pH vrednost
Adsorpcija As na precipitatu $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Za oksidaciju Mn sa Cl_2 potrebna je visoka pH vrednost ($\text{pH} > 10$)
pH treba da je oko 7,3	Oxidacija Mn sa ClO_2 je brza i čini se nezavisna od pH <ul style="list-style-type: none">• ClO_2 nije efikasan za oksidaciju As(III)• Može biti potrebno još dodati Cl_2

Na efikasnost uklanjanja arsena utiče: Arzén eltávolításának hatékonyságára kihat:

MDK

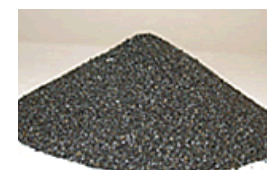
10 µg As/l

300 µg Fe/l

50 µg Mn/l

- izbor medija za naknadnu filtraciju vode,
- 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.





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Koncentracija gvožđa u vodi može biti jedan od osnovnih faktora pri odabiru tehnologije

Vas koncentráció az egyik alaptényező lehet, mely alapján a megfelelő technológia van kiválasztva

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

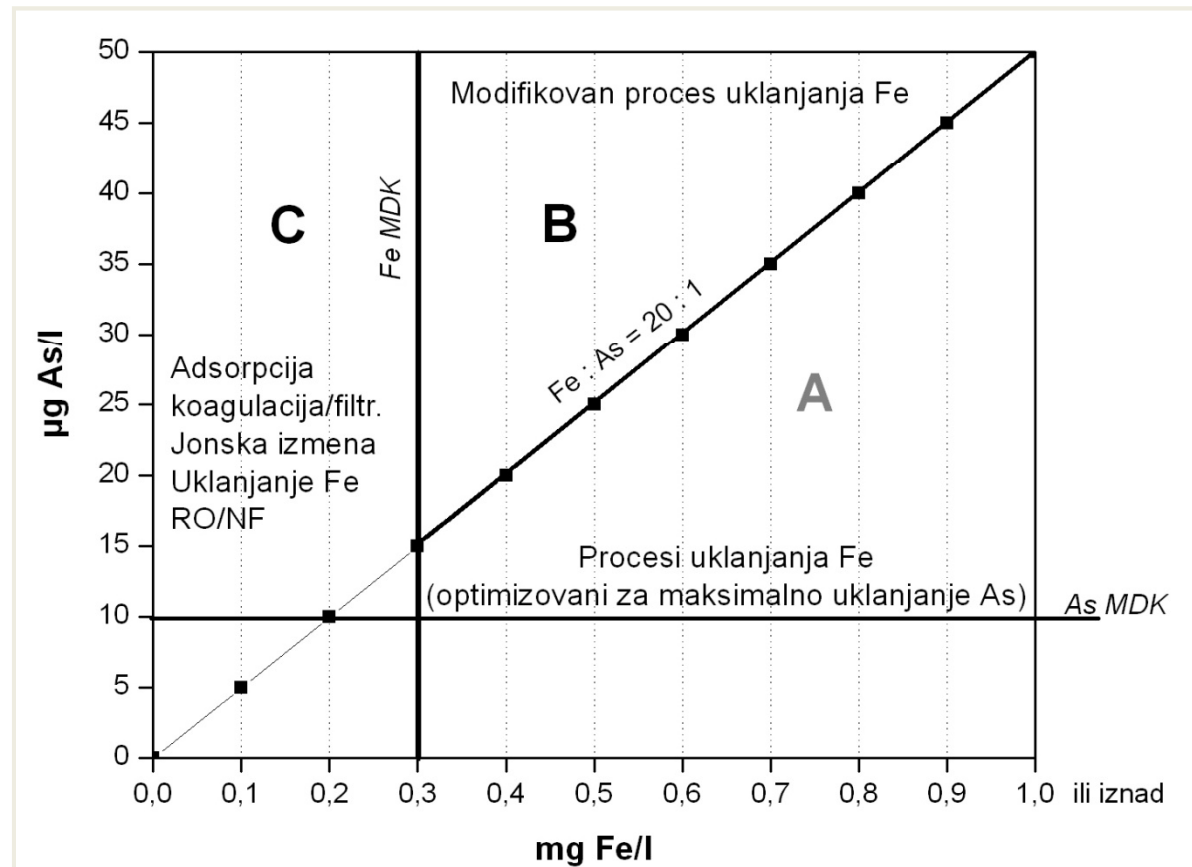
A - *Vaskoncentráció (>0,3 mg/l), magas Fe:As arány (>20:1)*

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

B - *Vaskoncentráció (>0,3 mg/l), alacsony Fe:As (<20:1)*

C - Koncentracija gvožđa (<0,3 mg/l)

C - *Vaskoncentráció (<0,3 mg/l)*



Sorg, T.J. (2002) "Iron Treatment for Arsenic Removal Neglected." *Opflow, AWWA*, 28(11), 15.

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

Generisanje i odlaganje reziduala arsena nakon tretmana *Kezelés utáni arzén-maradványok eltávolítása*

- Pre odlaganja - zgušnjavanje i uklanjanje vode, dalja obrada u cilju stabilizacije/imobilizacije u mulju prisutnih kontaminanata.

Deponálás előtt - víz tömörítése és eltávolítása, további feldolgozás mint stabilizálás és az iszapban jelen levő szennyezők immobilizálás

- Zapremina mulja se može redukovati značajno upotrebom različite mehaničke opreme (*filter prese, centrifuge*) - lagune kao prelaznog rešenja.
- Nakon uklanjanja vode, shodno svom sastavu mulj se može deponovati ili, pak, dalje podvrgnuti tretmanu obrade.

– Kod mulja bogatog arsenom, odluka o daljem odlaganju ili tretmanu zavisi od testa određivanja toksičnih karakteristika mulja (*eng. Toxicity Characteristics Leaching Procedure - TCLP*).

– *Arzénban gazdag iszap esetén, a további tárolás illetve kezelés lehetőségeiről az iszap toxikussági tesztjei után kell dönteni (TCLP).*

Solidifikacija i stabilizacija kao remedijaciona tehnologija za otpad koji sadrži arsen

Szolidifikálás és stabilizálás mint a hulladék remediáció technológiája, amely arzén eltávolítására szolgál

- Solidifikacija i stabilizacija primenljiv je za tretman otpada (reziduala) generisanog u procesu pripreme vode za piće, u smislu **imobilizacije arsena u rezidualu**. (*arzén maradványok megkötése*)
- S/S tehnologijom hazardne supstance i kontaminanti se stabilišu u fizičkom i hemijskom smislu u čvršće strukture. (*a szennyezők szilárd fázisú megkötése*)

- Najčešće korišćena vezivna sredstva za arsen su:
 - *Cement (cemen)*
 - *Kreč (mész)*
 - *leteći pepeo (szálló hamu),*
 - *organski modifikovana glina (szerves anyaggal módosított agyag) i dr.*

**Stabilan proizvod koji
se uklapa u limit od
5 mg As/l TCLP testa**

Hvala na pažnji!
Köszönöm a figyelmet!

*Dobri susedi
zajedno stvaraju
budućnost*

