

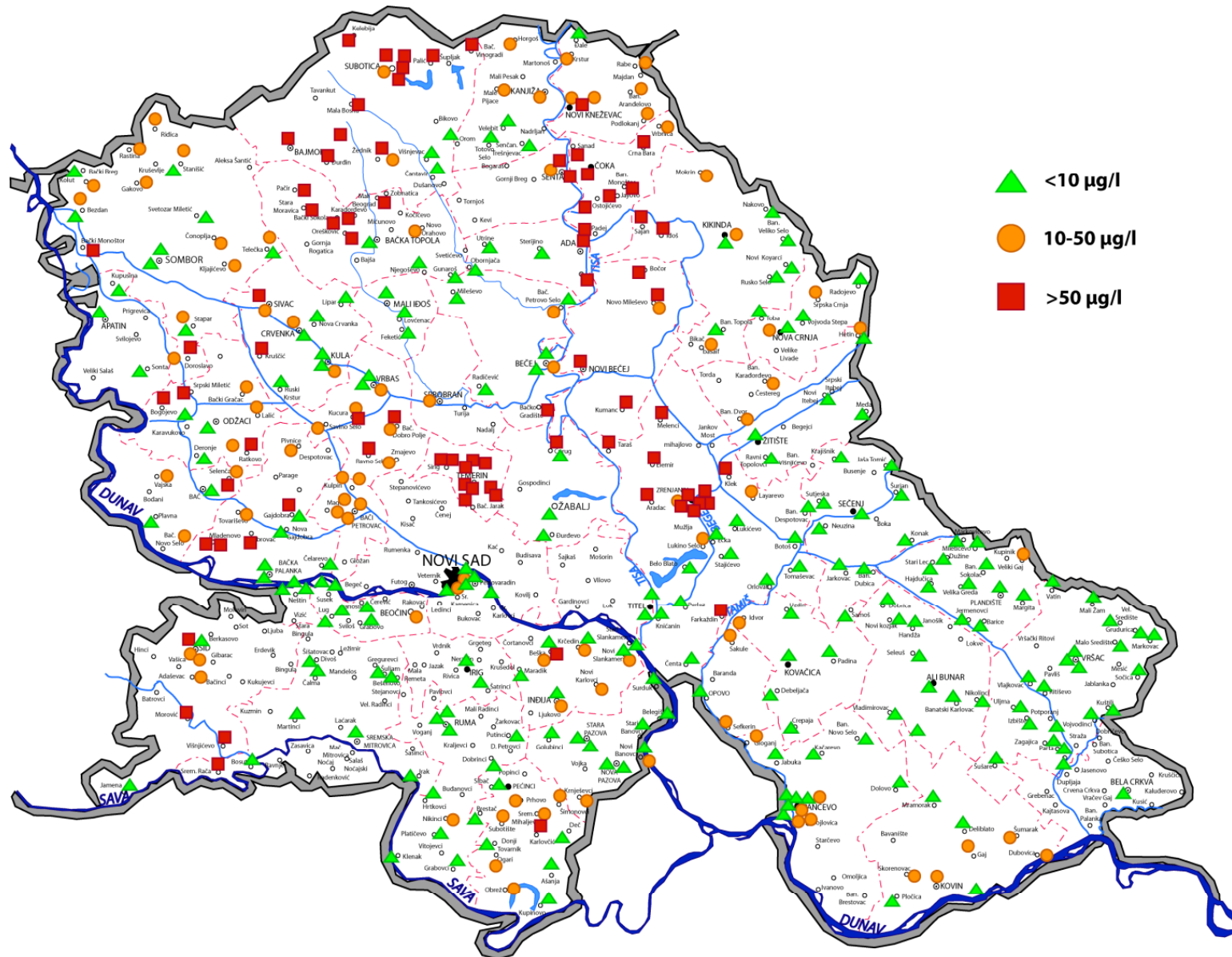


**Stabilizacija/solidifikacija mulja
bogatog arsenom**

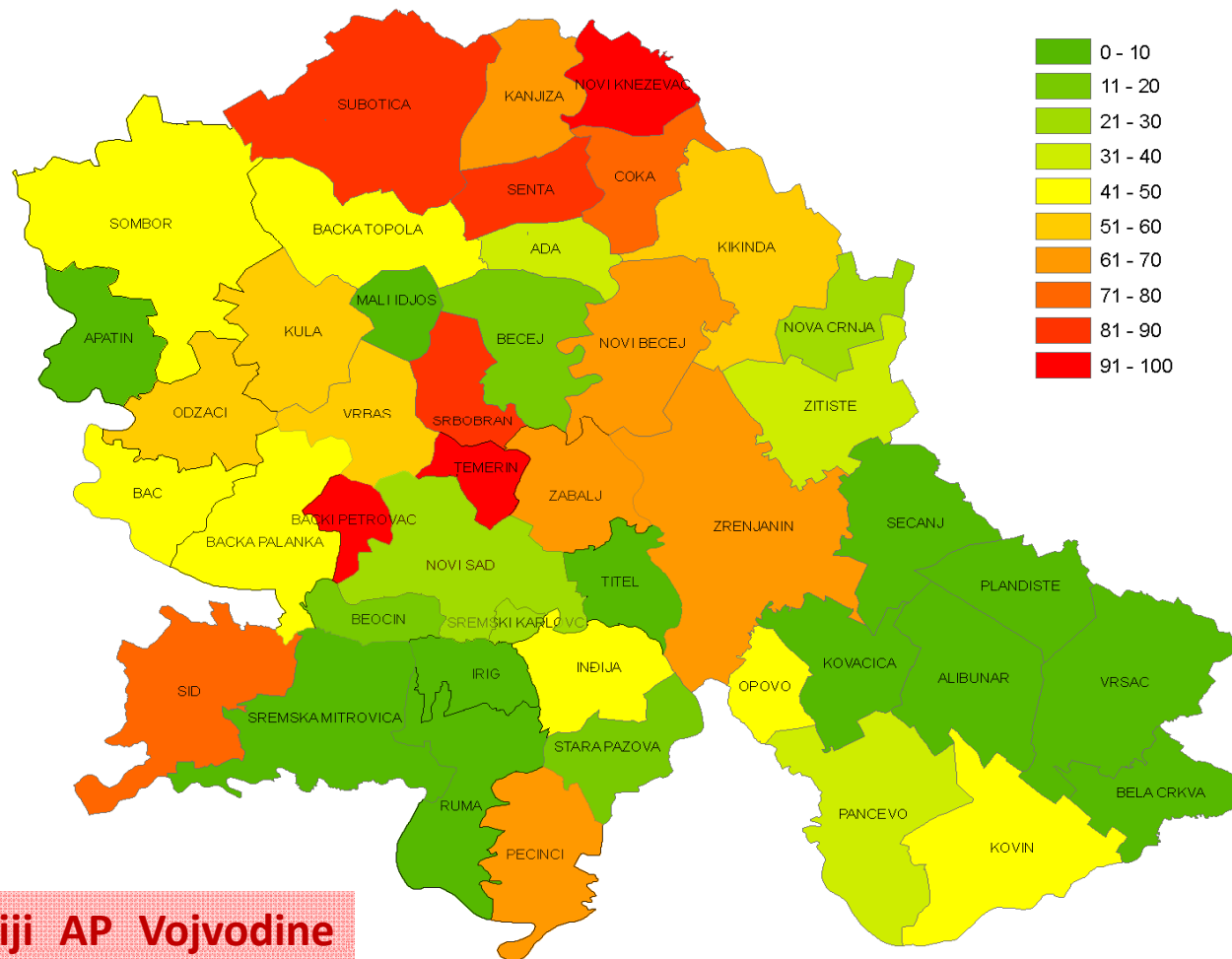
Dr Dejan Krčmar

PMF – Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

Sadržaj As u podzemnoj vodi koja se koristi za vodosnabdevanje



Procentualna zastupljenost bunara u opštinama čija voda sadrži arsen iznad $10 \mu\text{g/l}$, a koji služe za snabdevanje stanovništva vodom za piće



**Ukupno na teritoriji AP Vojvodine
40,49% stanovnika piju voda koja
sadrži $> 10 \mu\text{g/l}$ arsena**

Tehnologije uklanjanja arsena iz vode za piće

Dve opcije:

- pronalaženje novog resursa koji je zdravstveno bezbedan
- ukoliko nije dostupan, neophodno je uklanjanje arsena iz kontaminiranog izvora

Oko 14 tehnologija (na različitim fizičko-hemijskim tretmanima), sa efikasnošću od 70% do 99%

- ✓ proces precipitacije, uključujući koagulaciju/filtraciju, direktnu filtraciju, koagulaciju sa mikrofiltracijom, poboljšanu koagulaciju, omekšavanje krečom i poboljšano omekšavanje krečom;
- ✓ adsorptivne procese, uključujući adsorpciju na aktivnoj glinici, aktivnom uglju i adsorpciju baziranu na gvožđe/mangan oksidima ili slojevitim filter medijumima;
- ✓ procese jonske izmene, naročito anjonsku izmenu;
- ✓ membransku filtraciju, uključujući nanofiltraciju, reverznu osmozu i reverznu elektrodijalizu;
- ✓ alternativne procese tretmana (filtracija mangan-zelenim peskom, bioremedijacija, elektrohemijski tretman...)
- ✓ in-situ uklanjanje arsena i
- ✓ biološko uklanjanje arsena.

- Hemijska precipitacija sa krečom i solima gvožđa **prilično efikasna**, ali nastaju **velike količine mulja** koji zahteva dalji tretman
- Mali sistemi - **jonska izmena** zbog jednostavnosti rukovanja i procesa bez mulja. Cena tretmana je veća od konvencijalnog tretmana u velikim sistemima i regeneracija smole proizvodi slane rastvore koji dosežu do arsena. **Iskorišćena smola?**
- Membranska filtracija - nastaje velika količina reziduala i zahteva skuplji tretman od bilo koje druge tehnologije.
- **Modifikovana koagulacija praćena peščanom filtracijom ili gravitacionom filtracijom već je ranije klasifikovana kao BAT**



Odlaganje otpadnog mulja sa postrojenja za pripremu vode

- Uklanjanje arsena iz vode za piće ujedno otvara i novi problem njegove povećane koncentracije u mulju koji zaostaje nakon tretmana.
 - Količina arsena u mulju veoma varira
 - Velika količina arsena u mulju može se izlužiti i konataminirati podzemnu vodu
 - *Zakon o upravljanju otpadom – (Sl. list, 36/09).*
 - *Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. Glasnik RS 56/10).*
-
- Ispitivanje otpada vrši se kroz sledeće postupke:
 - 1) uzorkovanje otpada;
 - 2) identifikacija otpada sa utvrđivanjem kategorije otpada;
 - 3) karakterizacija otpada u zavisnosti od stepena opasnosti (inertan, neopasan, opasan) i određivanje opasnih karakteristika otpada;
 - 4) karakterizacija opasnog otpada i utvrđivanje koncentracije opasnih materija u otpadu;
 - 5) određivanje fizičko-hemijskih karakteristika otpada;
 - 6) određivanje toksikoloških karakteristika i efekata na ljudsko zdravlje;
 - 7) određivanje mogućih uticaja na životnu sredinu;
 - 8) druge postupke u skladu sa primenjenom metodologijom;
 - 9) izrada Izveštaja o ispitivanju otpada.



KATALOG OTPADA

19 09 - otpadi od pripreme vode za ljudsku potrošnju ili korišćenje u industriji

LISTA KATEGORIJA ILI SRODNIH TIPOVA OPASNOG OTPADA PREMA NJIHOVOJ PRIRODI ILI PREMA AKTIVNOSTI KOJOM SE STVARAJU

Y30 - muljevi iz postrojenja za prečišćavanje vode

Y32 - ostatak jonoizmenjivačkih kolona

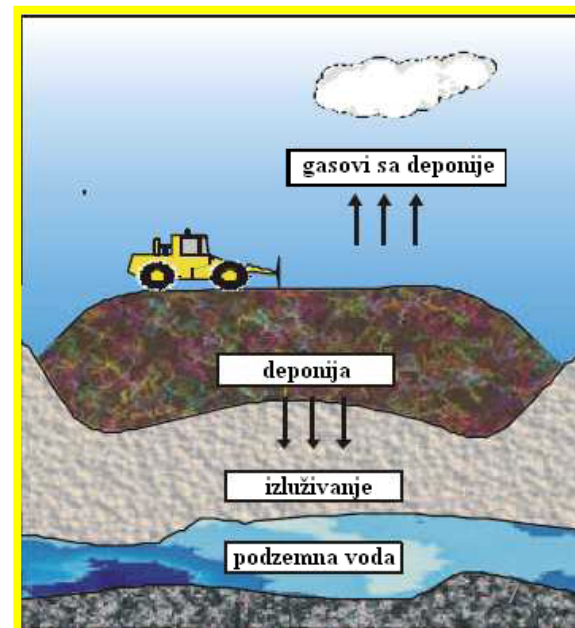
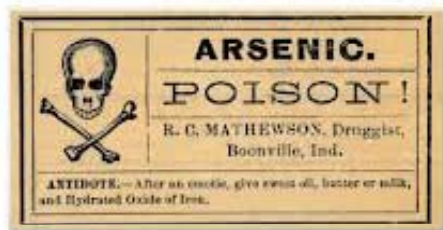
C LISTA - Komponente otpada koje ga čine opasnim

C8 - arsen; jedinjenja arsena

H LISTA - KARAKTERISTIKE OTPADA KOJE GA ČINE OPASNIM

D LISTA - OPERACIJE ODLAGANJA

R LISTA - OPERACIJE ISKORIŠĆENJA OTPADA



GRANIČNE VREDNOSTI KONCENTRACIJE OPASNIH KOMPONENTI U OTPADU NA OSNOVU KOJIH SE ODREĐUJU KARAKTERISTIKE OTPADA

Redni broj	Parametar	Koncentracija u procednoj tečnosti mg/kg dm ^{3.a}	Ukupan sadržaj mg/l ^{3.b}
4	Arsen As	50	5

40 CFR 261: TCLP test

Kontaminant	TCLP limit (mg/l)
As	5

40 CFR 503: Standardi za odlaganje otpadnog mulja

Kontaminant	Maksimalna koncentracija (mg/kg)	Kumulativni odnos (kg/ha)	Koncentracija polutanta (mg/kg)	Godišnji odnos (kg/ha/god)
As	75	41	41	2.0

Opcije odlaganja mulja

Hazardni otpad - odlaganje na deponije za hazardni otpad

Nehazardni otpad

Tečan/semi-tečan otpad:

izlivanje u vodu,

izlivanje u odvodni kanal ili

odlaganje na zemljište,

odlaganje na deponiju (zahteva obezvodnjavanje).

Čvrst otpad:

odlaganje na zemljište,

odlaganje na deponiju

regeneracija/ponovna upotreba



UREDBA O ODLAGANJU OTPADA NA DEPONIJE ("Sl. Glasnik RS", br. 92/2010)

Tretman mulja zagađenog arsenom

Nastali mulj sa visokom koncentracijom arsena se ne može odložiti direktno na deponiju zbog rizika kontaminacije podzemnih voda - neophodan je odgovarajući tretman mulja, tj. mulj mora biti stabilizovan

Solidifikacija i stabilizacija (S/S) se koriste za odlaganje ili za rukovanje raznih vrsta otpada posebno onih koji su klasifikovani kao opasan otpad.



Solidifikacija predstavlja fizičke promene otpada, što najčešće podrazumeva povećanje čvrstoće, smanjenje permeabilnosti i inkapsulaciju opasnih konstituenata.

Stabilizacija označava hemijske promene opasnih materija unutar otpada. Hemijske reakcije se dešavaju između opasnih materija koji se nalaze u otpadu (mulju) i materijala koji se koriste za stabilizaciju.

Tretman S/S je Američka agencija za zaštitu životne sredine prikazala kao "najbolje izvedenu dostupnu tehniku" (eng. best demonstrated available technology – BDAT) za 57 otpada sa liste RCRA opasnih otpada (*USEPA, 1996a*).

S/S procesi redukuju mobilnost arsena u životnoj sredini i u fizičkom i u hemijskom smislu.

Solidifikacija/stabilizacija se izvodi materijama na bazi:

- silikata i cementa (portland cement, leteći pepeo, šljaka topioničnih peći, vodeno staklo),
- kreča i
- organskih polimera (ureaformaldehid di poliuretanske pene, poliestarske i polivinil smole).



Solidifikacija/stabilizacija krečom i cementom

- Jednostavan proces, niski troškovi i jednostavnost izvođenja.
- Stabilizacija krečom se odvija na pH 10-11
- Muljevi stabilizovani krečom se lako obezvodnjavaju mehaničkim postupcima i kao takvi su pogodni za odlaganje
- Nestabilnost solidifikovanih materijala tretiranih krečom (čiji puferski efekat opada rastvaranjem i karbonizacijom pri izlaganju atmosferskom CO₂) dodaje se cement kao drugi stabilizacioni agens
- Cement i kreč imaju zabeleženu već dugu istoriju u upotrebi za stabilizaciju arsena



Prednosti S/S procesa:

- relativno jeftin metod za tretman kontaminiranog mulja neorganskim materijama,
- može se lako primeniti i
- mobilnost kontaminanata se redukuje.

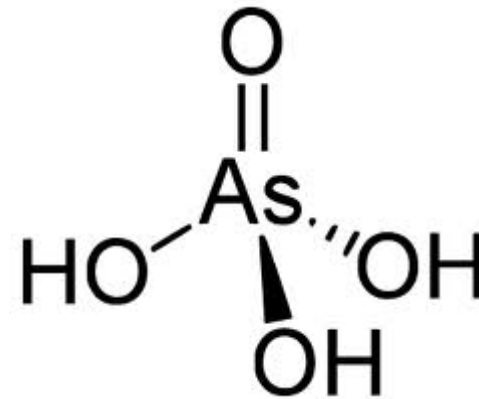
Ograničenja procesa:

- polutanti se ne uklanjaju niti postaju manje toksični, samo postaju manje mobilni,
- krajnja masa može biti veća od originalne mase kontaminiranog mulja (kada se koristi solidifikacija),
- nastala masa može se i dalje posmatrati kao hazardni otpad,
- dugo izlaganje uslovima okoline može uticati na stabilnost tretiranog otpada (mulja),
- visok sadržaj vode, gline ili organskih materija može ograničiti efikasnost procesa



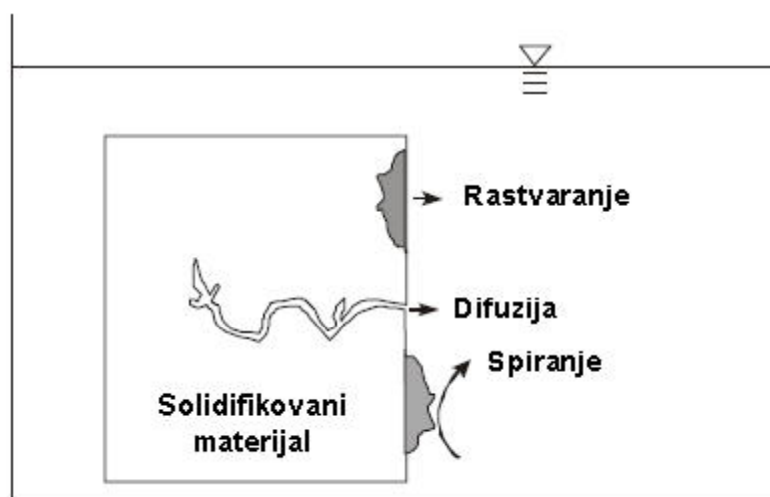
S/S tretman otpada kontaminiranog arsenom zavisi od:

- količine dodatog cementa,
- tipa i količine aditiva ili veziva kao što je kreč, leteći pepeo ili jedinjenja gvožđa koja se koriste
- tipa prisutnih oblika arsena
- perioda sušenja
- pranja uzoraka pre tretmana



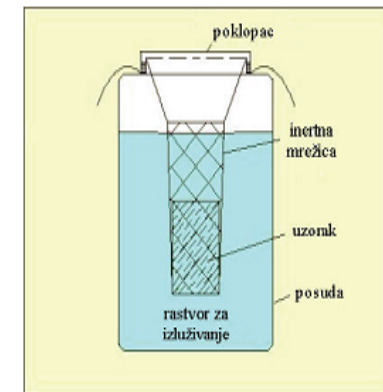
Faktori koji utiču na izluživanje arsena iz S/S smeša

- Na oslobađanje arsena utiču osobine samog materijala kao i uslovi spoljašnje sredine
- Postoji veliki broj faktora koji utiču na brzinu ispiranja arsena
- Dva opšta procesa
 - Hemijski procesi (rastvaranje, adsorpcija, dostupnost) i
 - Proces fizičkog transporta (advekcija, ispiranje s površine, difuzija).



Testovi izluživanja

- Testiranje konačne performanse tretiranog materijala
- Određivanje koncentracije kontaminanta koji su prisutni u S/S otpadu i njihova verovatna mobilnost.
- Krajnji cilj je mogućnost procene opcija remedijacije i uopšte mogućnosti remedijacije u cilju zadovoljenja zakonskih mera
- Generalno bi trebali da oponašaju uslove na terenu što je moguće više
- testovi u laboratoriji ne mogu u potpunosti oponašati realne uslove - u prirodnim uslovima postoji veliki broj faktora koji utiču na sposobnost izluživanja materijala



Hemijski testovi ispiranja se dele na statičke i dinamičke testove ekstrakcije

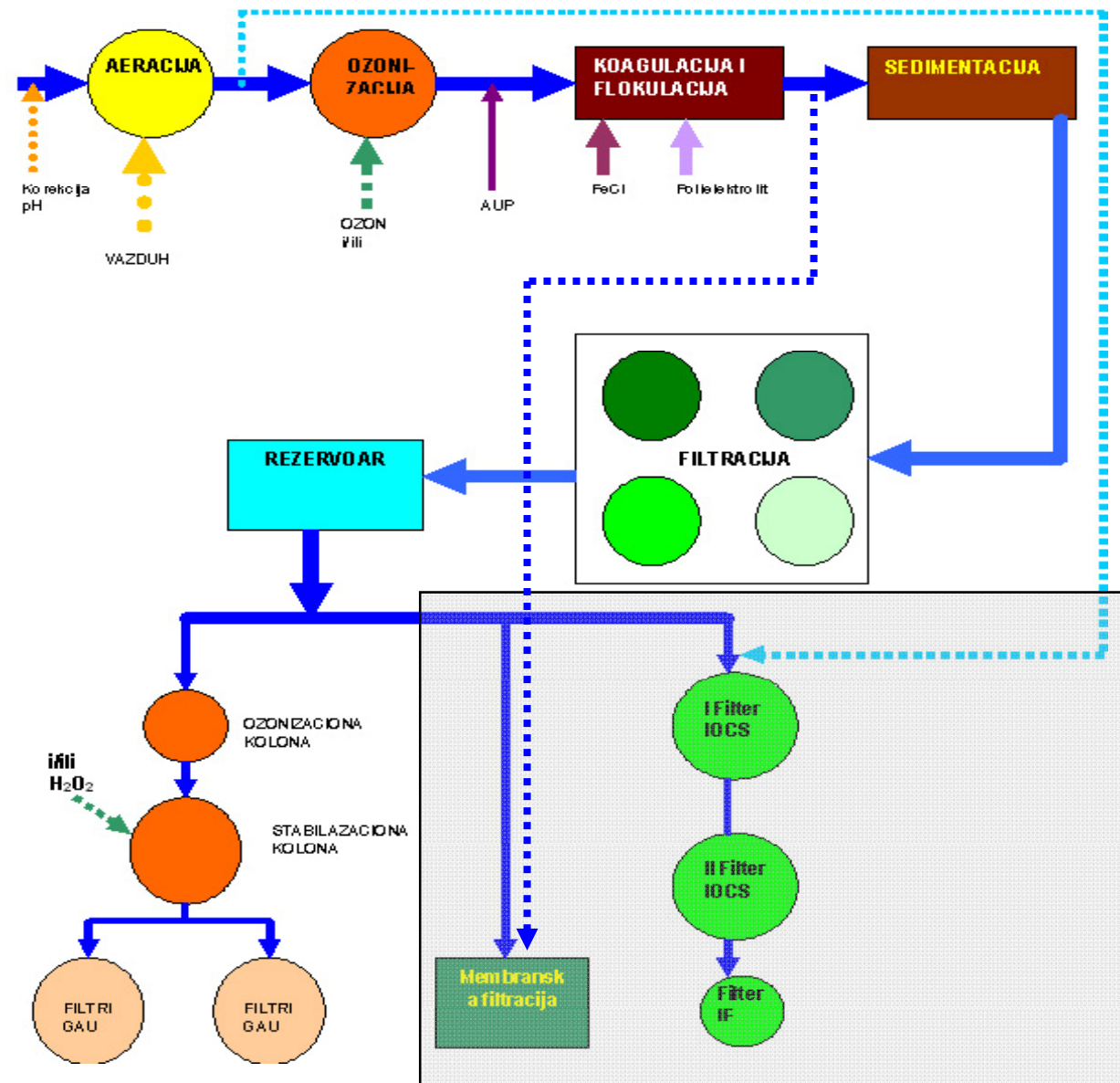
- TCLP (*eng. Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) frakcija čestica <1 cm, odnos tečnost/čvrsto (L/S) 20:1 tokom 18h
- SPLP (*eng. Syntetic Precipitation Leaching Procedure*) - dizajniran da simulira i efekat kiselih kiša kojim je izložen zagađeni materijal
- nemački DIN 38414-S4 - čestica od 10 mm. dejonizovana voda -agens za izluživanje tokom 24hodnos tečnost/čvrsto (L/S) 10:1.

Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. Glasnik RS 56/10).

- *EN 12457-2:2002 Characterization of waste-Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquids to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction),*
- *EN 12457-4:2002 Characterization of waste-Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One stage batch test at a liquids to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction).*

Naša iskustva u solidifikaciji/stabilizaciji mulja bogatim arsenom

- Mulj koji sadrži arsen potiče sa poluindustrijskog (PILOT) postrojenja u Zrenjaninu
- dobijen je nakon koagulacije i flokulacije u tretmanu pripreme sirove, podzemne vode za piće
- Ispitivano je korišćenje kreča, cementa i kreča, i cementa, kao stabilizacionih agenasa.



Korišćeni su muljevi nakon primene različitih agenasa koji se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode za piće:

- mulj nastao nakon aeracije, korekcije pH sumpornom kiselinom na pH 7,0-7,2, koagulacije sa FeCl_3 , flokulacije sa PE Magnaflok LT 27 i oksidacije vodonik-peroksidom – M I;
- mulj nastao nakon aeracije, korekcije pH sumpornom kiselinom na pH 7,0-7,2, predozonizacije, koagulacije sa FeCl_3 , flokulacije sa sa PE Magnaflok LT 27 i dodavanja AUP-a – M II;
- mulj zaostao nakon sledećeg tratmana vode: aeracije, koagulacije sa FeCl_3 , dodavanja BOPAC-a, flokulacije sa sa PE Magnaflok LT 27 – M III;
- mulj koji se istaložio nakon aeracije, oksidacije vodonik peroksidom, koagulacije sa FeCl_3 , flokulacije sa sa PE Magnaflok LT 27 i dodavanja AUP-a – M IV.

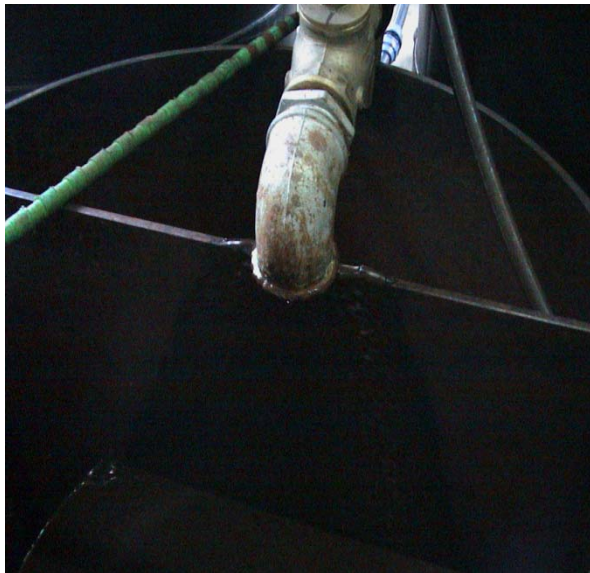


Pregled pripreme smeša mulja i S/S sredstava

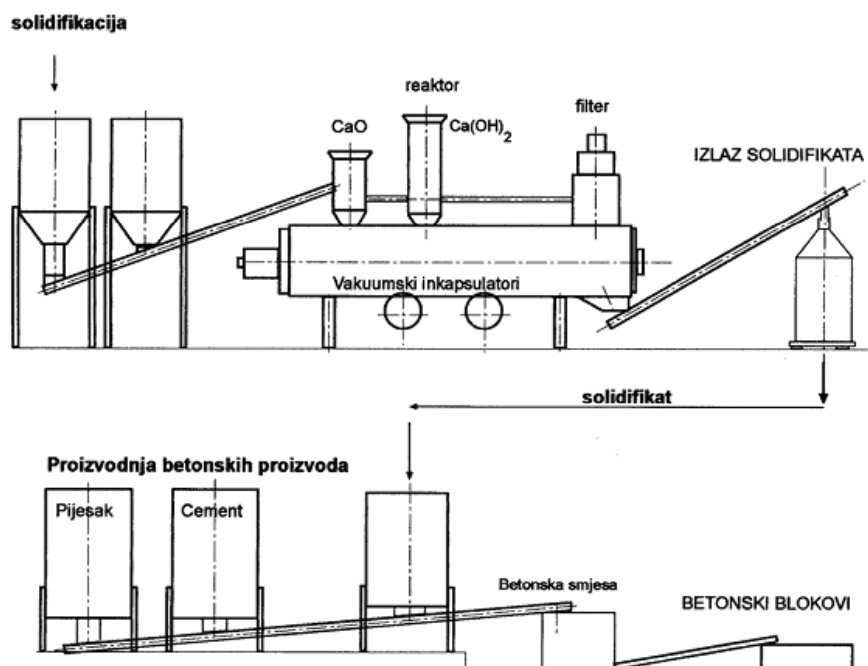
Uzorak	S/S sredstvo		
	kreč	cement	smeša kreča i cementa
M I	10%	-	-
	20%	-	-
	50%	-	-
M II	2%	-	-
	5%	-	-
	10%	-	-
M III	2%	-	-
	5%	-	-
	10%	-	-
M IV	2%	-	-
	5%	-	-
	10%	-	-
	-	2%	-
	-	5%	-
	-	10%	-
	-	-	5% kreča + 1% cementa
-	-	5% kreča + 2% cementa	
-	-	5% kreča + 5% cementa	
-	-	5% kreča + 10% cementa	

Nakon 28 dana na smešama su vršeni TCLP i DIN 38414-S4 testovi izluživanja.

- Sadržaj arsena u ispitivanim muljevima je varirao od 300 mg/kg do 830 mg/kg što je višestruko iznad maksimalno dozvoljene koncentracije za arsen od 41 mg As/kg (USEPA 40 CFR 503) u cilju odlaganja muljeva.
- Rezultati dobijeni nakon S/S procesa sa krečom ukazuju da veće količine dodatog kreča (5 i 10% kreča) smanjuju izluženu koncentraciju arsena.
- Isti zaključak proizilazi i ukoliko se kao agenas za stabilizaciju koristi cement gde su najbolje rezultate pokazale smeše sa 5 i 10% cementa.
- Najefikasniji tretman postignut je primenom smeše kreča i cementa pri čemu je u svim ispitivanim odnosima (5% kreča sa 1%, 2%, 5% i 10% cementa) koncentracija izluženog arsena bila ispod MDL.



- Uticaj karbonacije na izluživanje arsena iz S/S smeša je pokazao da se tokom periodičnog uvođenja CO₂ u smeše povećava koncentracija izluženog arsena. Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja uticaja karbonacije može se zaključiti da reakcija karbonacije negativno utiče na trajnost S/S smeša.
- Zaključeno je da tehnika solidifikacije/stabilizacije ima značajan potencijal u pogledu rešavanja problema mulja koji nastaje na postrojenjima za pripremu vode za piće koji sadrži arsen, i u pogledu sigurnog odlaganja na deponiju, i u smislu njegovog korišćenja kao dodatka pri proizvodnji građevinskog materijala, asfalta i briketa ili izgradnji puteva.



*“Mi ne nasleđujemo zemlju od naših roditelja, već je
pozajmljujemo od naše dece”*

Bik koji Sedi - Poglavica Sijuksa

