



IHE ADART Adsorptivno Uklanjanje Arsena iz Podzemnih Voda:

Rezultati i iskustva sa pilot istraživanja u Vojvodini

Branislav Petrushevski

UNESCO-IHE Institute for Water Education

Delft, The Netherlands

www.unesco-ihe.org

Novi Sad

5 Septembar 2013

Sadržaj predavanja

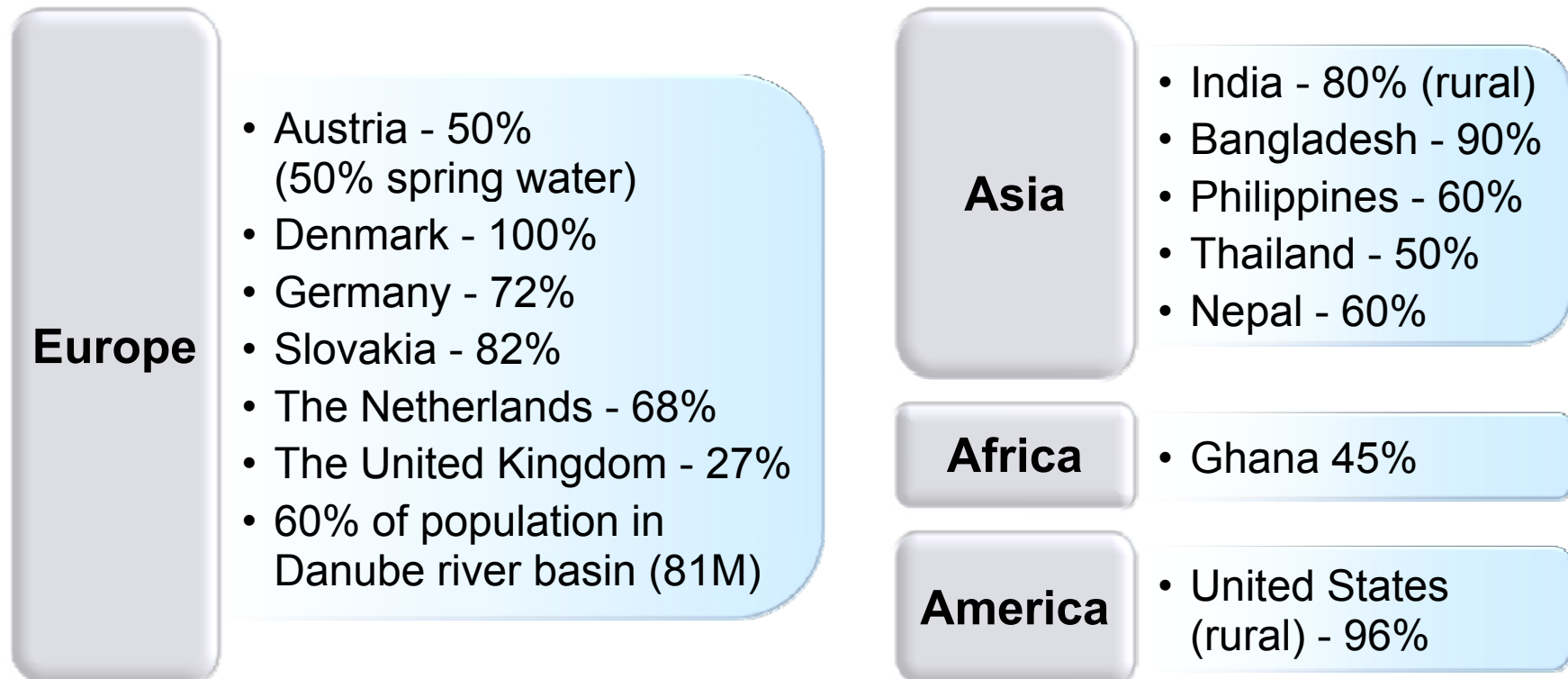
- **Korišćenje podzemne vode za proizvodnju vode za piće**
- **Problemi vezani za kvalitet podzemne vode**
- **Konvencionalni tretman podzemnih voda**
- **Inovativni pristup tretmana podzemnih voda**
 - Adsorptivan filtracija za uklanjanje Fe, As, Mn, ...Cr,...
 - Adsorptivno uklanjanje prirodnih organskih materija (boja)
- **Zaključci**

Korišćenje podzemne vode za vodosnabedavanje

Podzemna voda je generalno poželjni resors za vodosnabdevanje imajući u vidu sledeće prednosti:

- **raspoloživost blizu mesta potrošnje,**
- **konstantan i dobar kvalitet koji često ne zahteva nikakvo ili možda minimlni tretman**
- **generalno niske investicije i niski operativni troškovi za sisteme vodosnabdevanja**

Korišćenje podzemne vode za proizvodnju pitke vode u svetu



Globalno 1.5 do 2.0 milijarde ljudi koristi podzemnu vodu za proizvodnju vode za piće

Problemi Kvaliteta Podzemne Vode

Najčešći uzroci neprihvatljivog kvaliteta podzemne vode:

Geogeni

Problemi kvaliteta prouzrokovani hidrogeološkim sastavom tla u akviferu

- Fe, Mn, As, F, Se, Cr, Natural Organic Matter (boja), tvrdoća, povišen salinitet, ..

Antropogeni

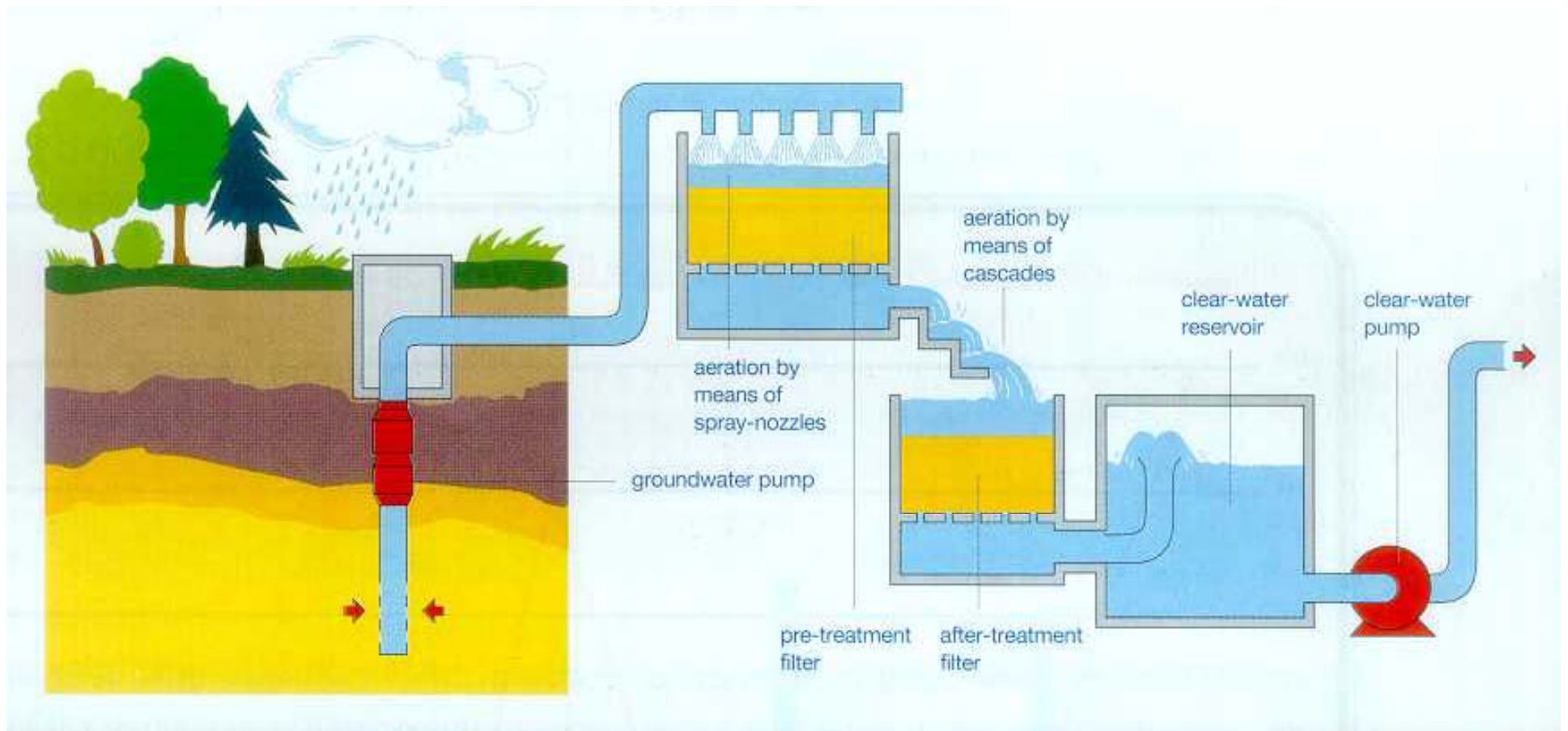
Zagađenje ugroženih i nedovoljno zaštićenih akvifera izazvano poljoprivrednim i industrijskim aktivnostima kao i seoskih i gradskih naselja:

- patogeni organizmi, nitrati,
- organsko mikro zagađenje (pesticides, PhACs & EDCs, itd)
- teški metali

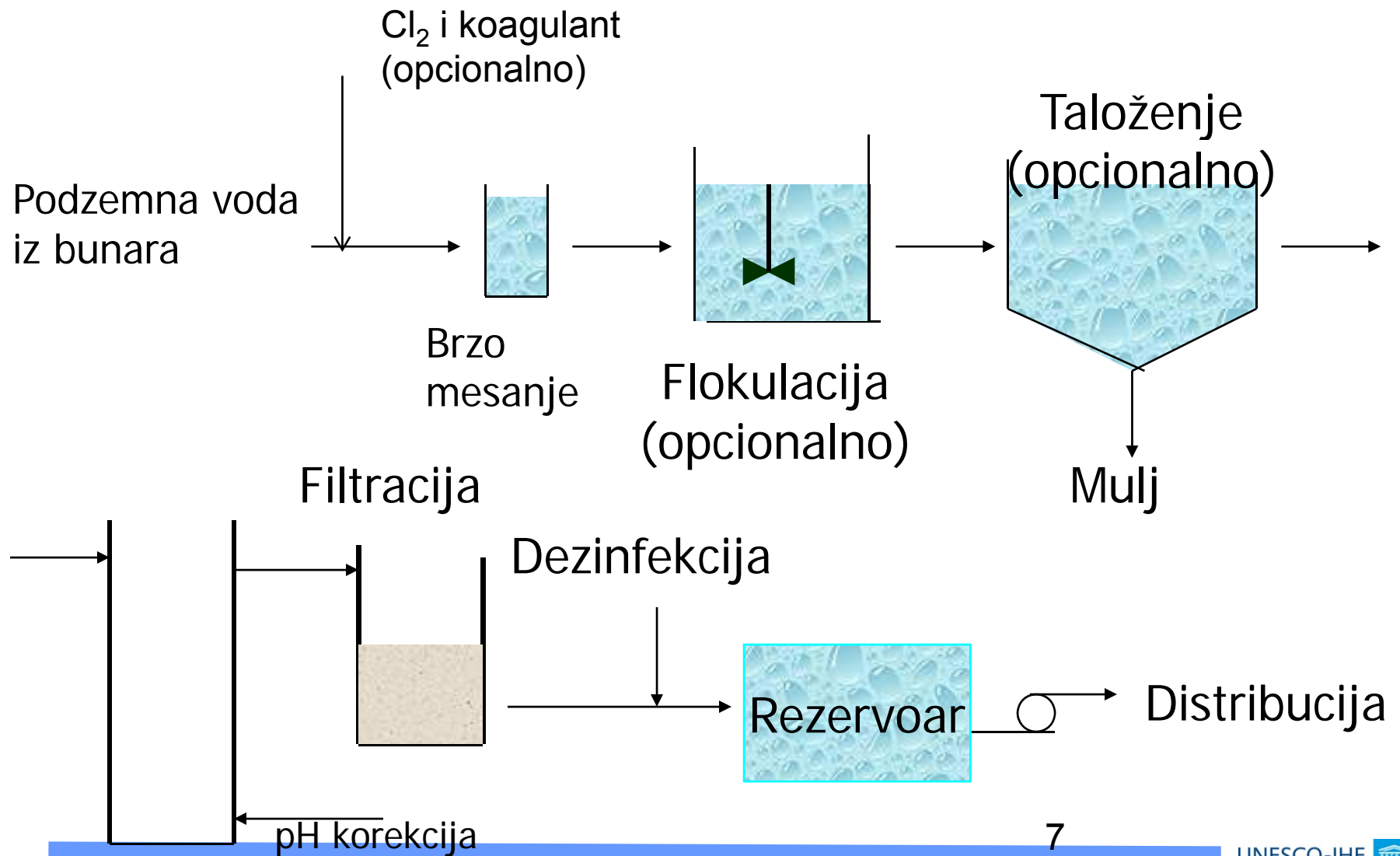
• Proboj slane vode



Konvencionalni tretman podzemnih voda



Konvencionalni tretaman podzemne vode



Ograničenja Konvencionalnog Tretmana Podzemne Vode

- Kvalitet tretirane vode je neadekvatan za određene tipove podzemne vode,
- Intenzivno korišćenje (riskantnih hemikalija),
- Ograničena efikasnost za određene nečistoće (teški metali, organske materije),
- Niska efikasnost uklanjanja metala u kompleksima,
- Jak uticaj pH vrednosti na efikasnost,
- Generisanje nus proizvoda oksidacije (kada se koriste oksidanti),
- Generisanje velikih količina (toksičnog) mulja,
- Značajni deo proizvedene vode se koristi (baca) za pranje filtera

Adsorptivni Tretman Podzemnih Voda

- Za uklanjanje nečistoća (metala) se koriste komercijalni ili prirodni adsorbenti
- Metali se mogu ukloniti do veoma niskog nivoa
- Proces je efikasan u širokom dijapazonu pH vrednosti
- Uklanjanju se i rastvoreni (slobodni) metali kao i metali u kompleksima (npr. pesak pokriven gvozdenim oksidima može da ukloni Cu, Pb, Cd, Ni, As, Cr,..)
- Proizvodi se mala količina mulja, duže vreme filtracije
- Primena u tretmanu voda sve češća



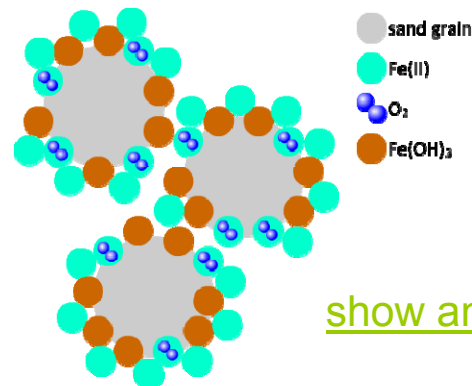
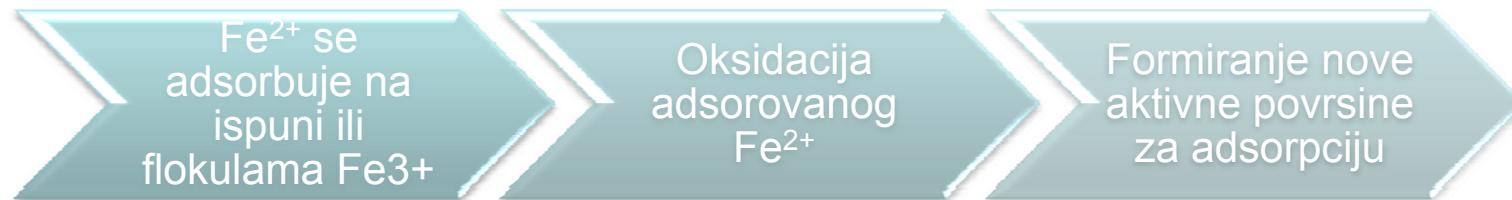


Uklanjanje Gvožđa

Adsorptivno uklanjanje gvožđa

- Bez pred-oksidacije Fe^{2+} ;
- Gvožđe se uklanja u formi Fe^{2+}

Proces:



[show animation](#)

Adsorptivno Uklanjanje Gvožđa

- prirodni proces: dešava se u konvencionalnim postrojenjima za tretman podzemne vode (koja ne doziraju oksidan pre filtracije)
- povećana efikasnost uklanjanja gvožđa sa vremenom na konvencionalnim postrojenjima za tretman podzemne vode (koja ne doziraju oksidan pre filtracije) je poznat i dešava se zbog razvoja katalitičkog sloja oksida gvožđa na ispuni
- U literaturi se naziva “katalitičko” ili “biološko” uklanjanje gvožđa (i mangana)

Adsorptivno uklanjanje gvožđa

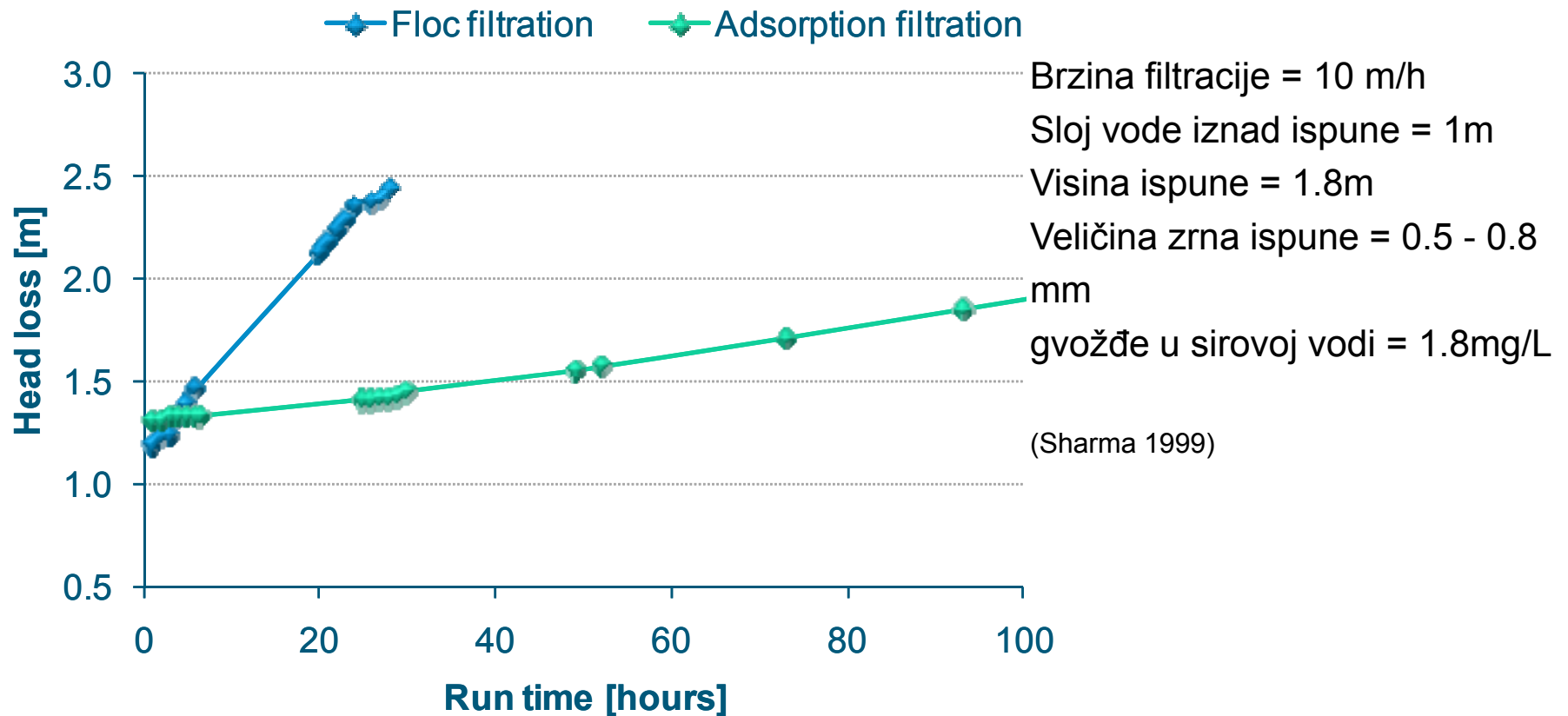
Adsorptivno uklanjanje gvožđa rezultuje u:

- manjem (sporijem) razvoju otpora u filterskoj ispuni;
- većoj efikasnosti uklanjanja gvožđa;
- kraćem vremenu sazrevanja filtera posle pranja (shorter ripening time).

Pored togaln addition:

- manja količina formiranog mulja;
- manja učestalost pranja filtera.

Razvoj hidrauličkih gubitaka u filterskoj ispuni za dva mehanizma uklanjanja gvožđa





Uklanjanje Arsena

Metode za uklanjanje arsena (1)

- **Koagulacija sa separacijom flokula**
(taloženje / filtracija, membranska filtracija)
- **Membranska filtracija**
 - Reversna osmoza,
 - Nano-filtracija,
 - Mikro- ultra filtration u kombinaciji sa koagulacijom
- **Filtracija kroz ispunu od zelenog manganskog peska**
(sa doziranjem KMnO_4)

Metode za uklanjanje arsena(2)

- **In-situ podzemno uklanjanje arsena**
- **Adsorpcija**
 - activated alumina - AA (Al_2O_3)
 - jonske smole (izmenjivači)
 - kompoziti na bazi oksida gvožđa (E33, GFH)
 - filterska ispuna presvučena gvozdenim oksidima: pesak (IOCS), sunder, diatomejska zemlja... presvučen Fe-oksidima, Lewatit FO36, *etc.*),
 - Filterska ispuna na bazi titanijum dioxida

IHE-ADART – Adsorptivna Holandska Tehnologija Uklanjanja Arsena

- Inovativna adsorptivna tehnologija koju razvija UNESCO-IHE Institute for Water Education (Delft, The Netherlands).
- Technology bazirana na adsorpciji arsena na pesku presvučenom oksidima gvožđa (IOCS).
- IOCS je nus proizvod uklanjanja gvožđa iz podzemnih voda prilikom proizvodnje vode za piće.
- IOCS uklanja veoma efikasno As(III) i As(V);
- Proces je efikasan u širokom dijapazonu pH vrednosti (6.0-8.7).



UNESCO-IHE tehnologija uklanjanja arsena

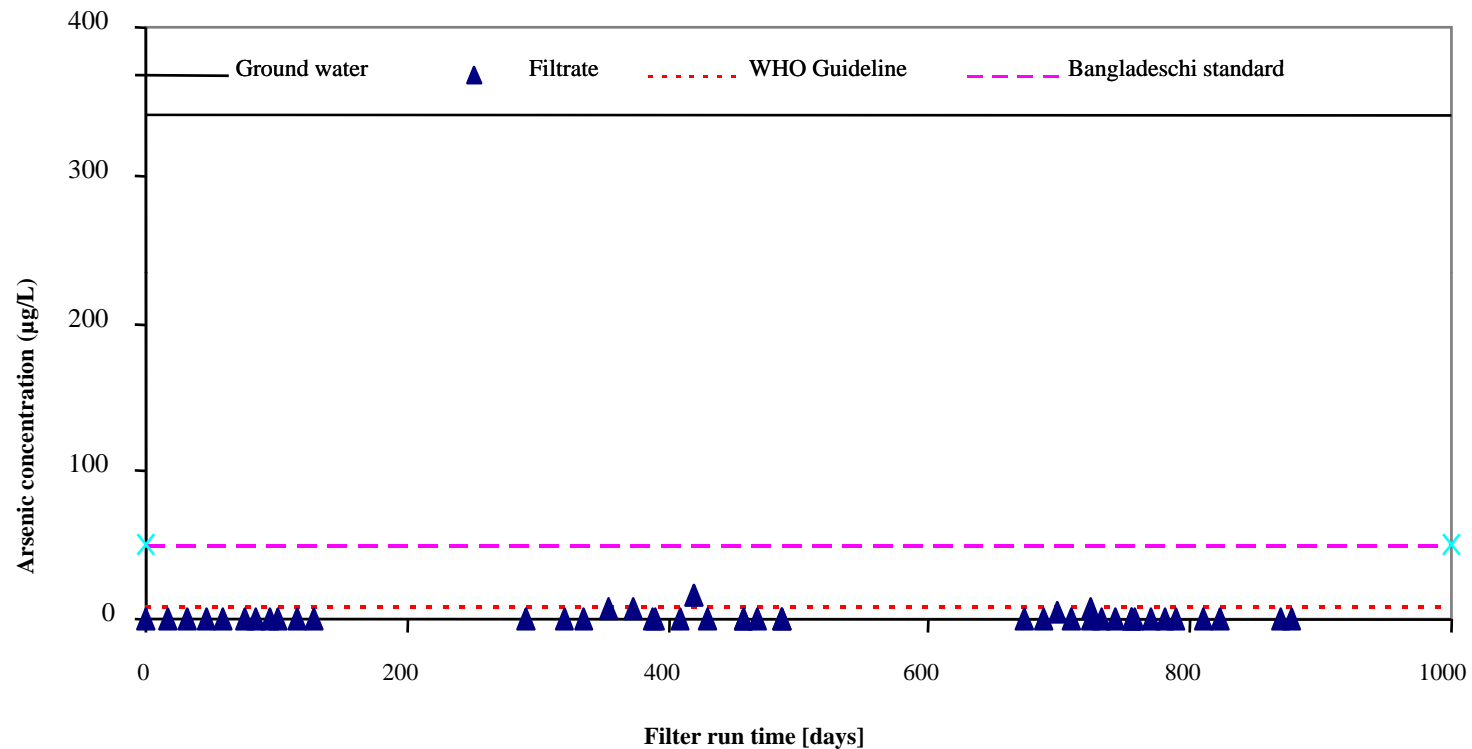
Dve aplikacije:

- Kućni filter za uklanjanje arsena testiran u laboratoriji i u toku više godina u nekoliko sela u Bangladešu.
- Sistem za centralizovan tretman vode (testiran u laboratoriji IHE-a, u Grčkoj, Mađarskoj, Rumuniji, Jordanu i Srbiji).



Kućni filter za uklanjanje arsena

Kućni filter za uklanjanje arsena: rezutati iz Bangladeša



Selo Tilok (Kushtia distrikt)

**GW: Fe= 8.3-12.5 mg/L, Mn = 0.1- 0.3 mg/L, NH₄⁺=5.0 mg/L,
PO₄⁻=2.1 mg/L, TOC=3.0 mg/L, pH=7.1.**

IHE-ADART: centralizovan tretman

- IOCS se koristi kao filterska ispuna u gravitacionim filterima ili filterima pod pritiskom,
- pred-tretirana podzemna voda se filtrira sa brzinama filtracije do $5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$,
- tehnologija intenzivno testirana u laboratoriji,
- takođe testirana u na terenu sa pravom podzemnom vodom u Grčkoj, Mađarskoj, Rumuniji, Jordanu, i Srbiji (Subotica, Bački Vinogradi, Zrenjanin).



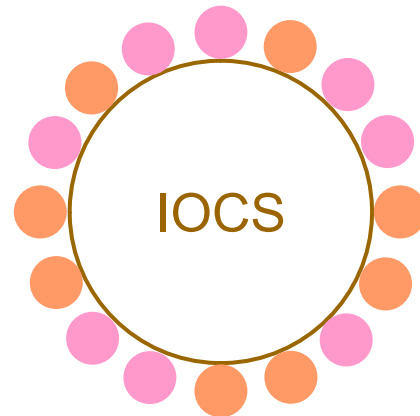
IHE-ADART : Regeneration

- Posle izvesnog vremena adsorptivne filtracije (od pr dana do više meseci) dolazi do proboja arsena ($As > 10 \mu\text{g/l}$),
- Razvijen je inovativan, jednostavan I jeftin metod za regeneraciju delimično zasićenog adsorbenta (IOCS) u samom filteru (in-situ).
- Za regeneraciju se koriste jeftine I lako dostupne hemikalije (kiselina I soli gvožđa. Korišćene hemikalije atestirane za primenu u proizvodnji vode za piće.

IHE-ADART : Regeneracija (con't)

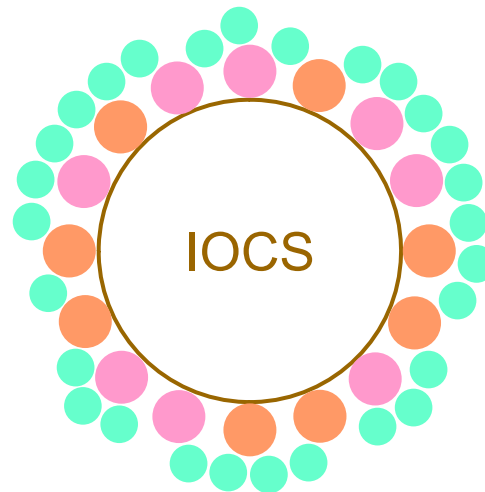
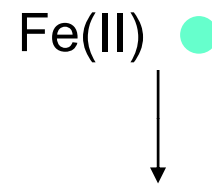
Adsorpcija

As(III) / As(V)



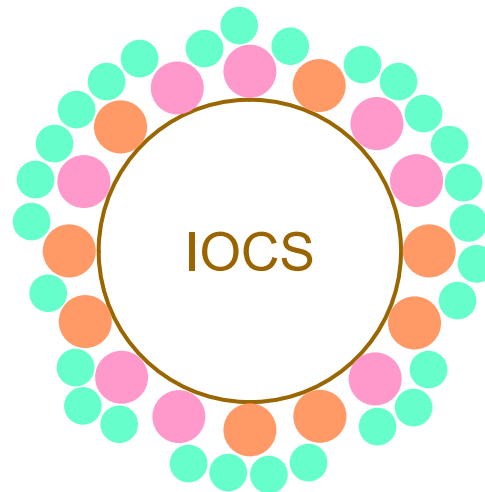
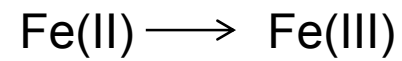
IHE-ADART : Regeneracija (con't)

Regeneracija
(dodavanje
regenerants)



IHE-ADART : Regeneracija (con't)

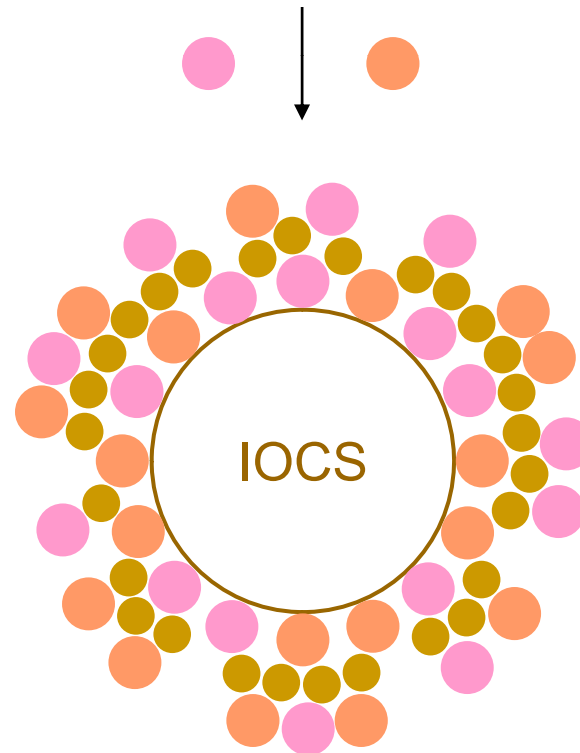
Regeneracija
(oksidacija)



IHE-ADART : Regeneracija (con't)

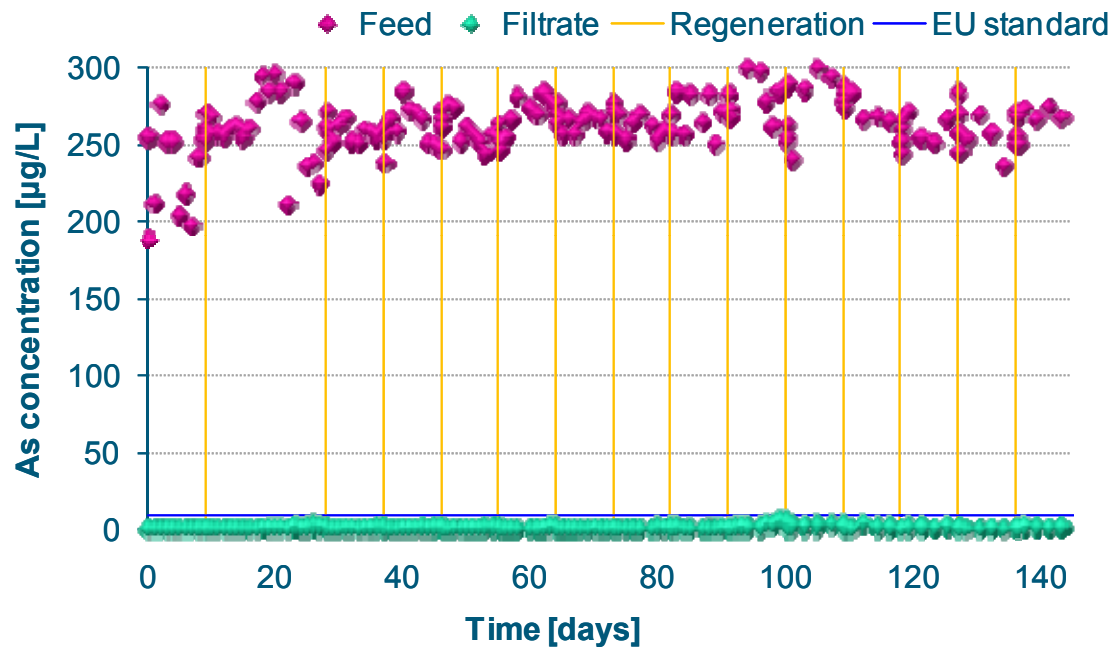
Adsorpcija

As(III) / As(V)



IHE ADART Centralizovan tretman

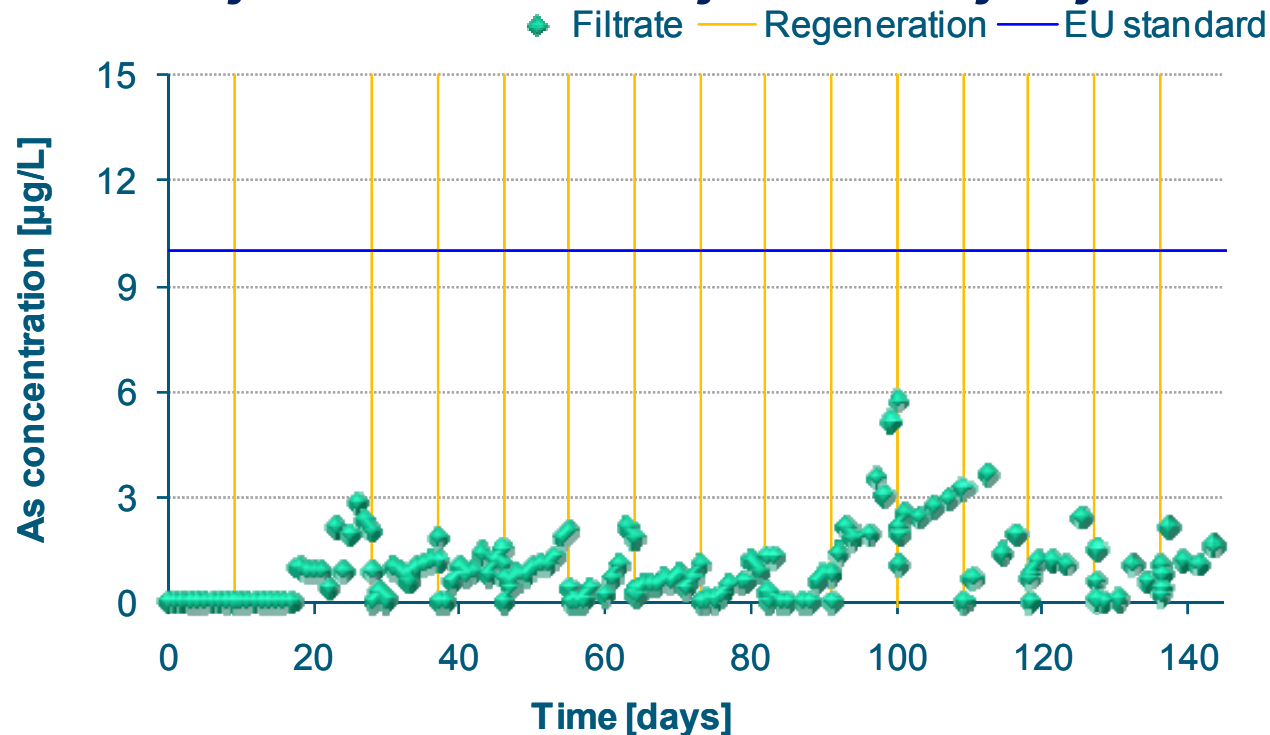
Laboratijska istraživanja: uklanjanje arsena



Brzi filter sa IOCS: $V_f=5\text{m/h}$, $H=2.5\text{ m}$.
 Sintetička voda: $\text{As(III)}=250\text{ }\mu\text{g/L}$, $\text{pH}=7.7$, $\text{HCO}_3^-=250\text{ mg/l}$.

IHE ADART centralizovan tretman

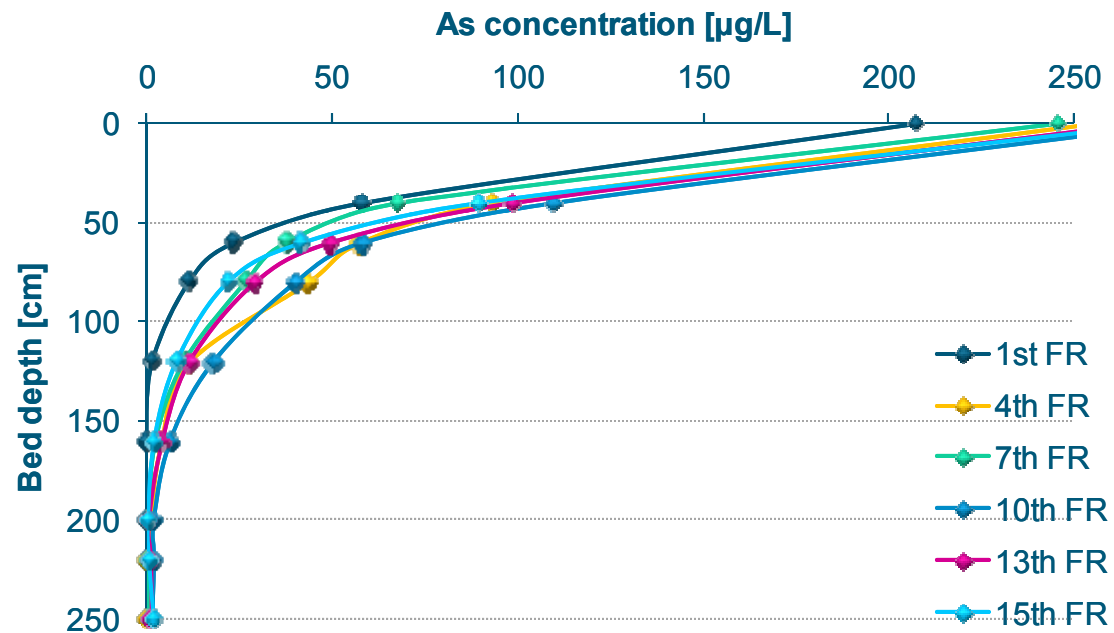
Laboratijska istraživanja: uklanjanje arsena



Brzi filter sa IOCS: $V_f=5\text{m/h}$, $H=2.5\text{ m}$.
 Sintetička voda: $\text{As(III)}=250\ \mu\text{g/L}$, $\text{pH}=7.7$, $\text{HCO}_3^-=250\ \text{mg/l}$.

IHE ADART centralizovan tretman

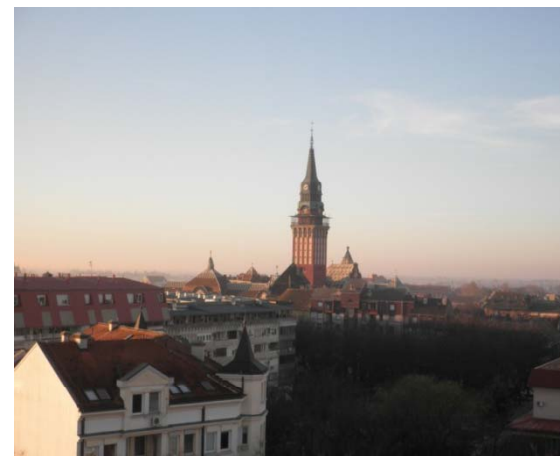
Profil arsena duž ispune 24h posle regeneracije



Brzi filter sa IOCS: $V_f=5\text{m/h}$, $H=2.5\text{ m}$.
 Model water: $\text{As(III)}=250\ \mu\text{g/L}$, $\text{pH}=7.7$, $\text{HCO}_3^-=250\ \text{mg/l}$.

Kvalitet Podzemne Vode u Subotici (Izvoriste I)

- Anoksična podzemna voda,
- Visok nivo arsena: 80-140 $\mu\text{g/l}$,
- Arsen uglavnom prisutan kao As(III)
- Prisustvo povišenog:
Gvožđa ($\leq 0.90 \text{ mg/l}$),
Mangana ($\leq 0.1 \text{ mg/l}$),
Amonijaka ($\leq 1.0 \text{ mg/l}$),
Fosfata ($\leq 0.40 \text{ mg/l}$),
pH=7.7-8.0

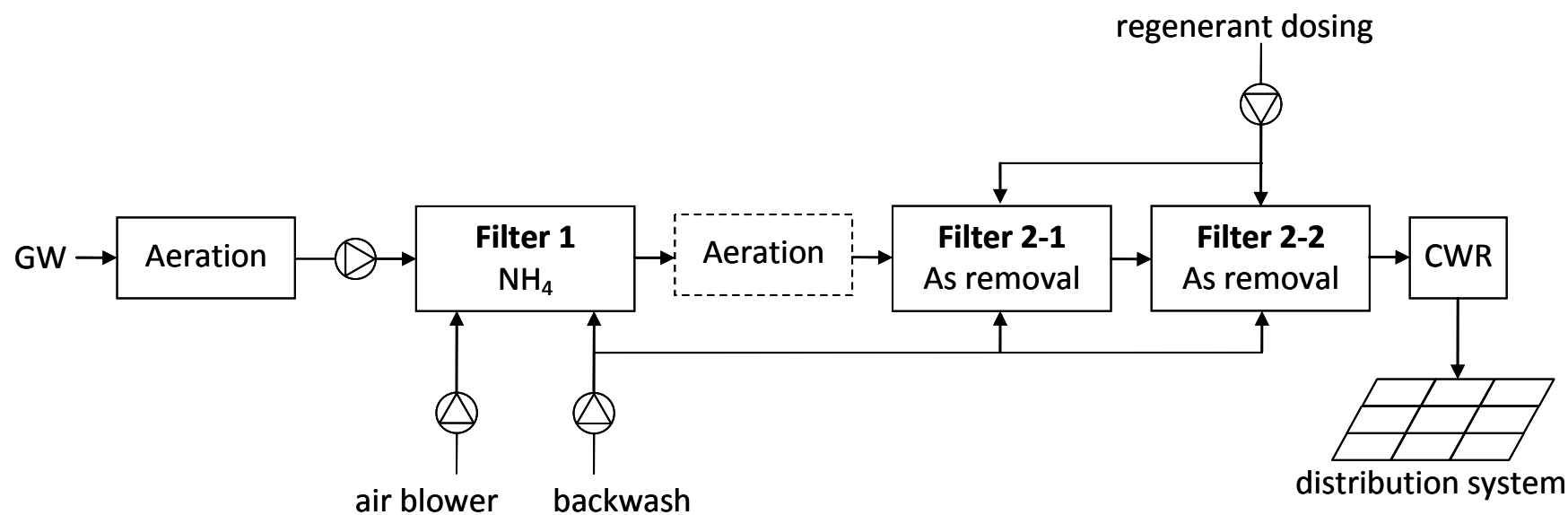


Pilot Postrojenje u Subotici

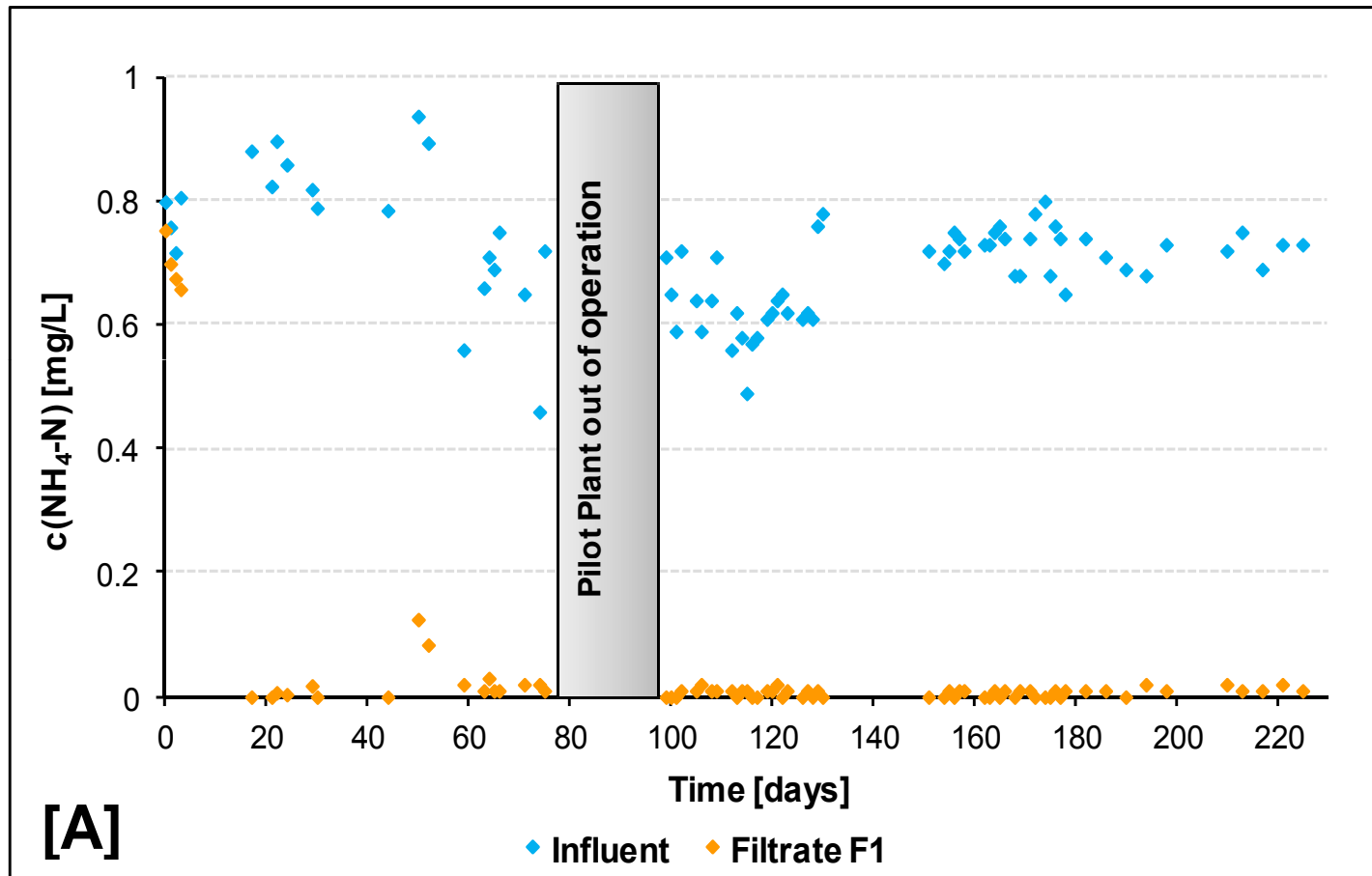
- Pilot na lokaciji Izvorište I u funkciji od Novembra 2010 do Decembra 2011
- Pilot je mobilan I ima kapacitet od 50 m³/day



Pilot Ispitivanje u Subotici : Procesna šema

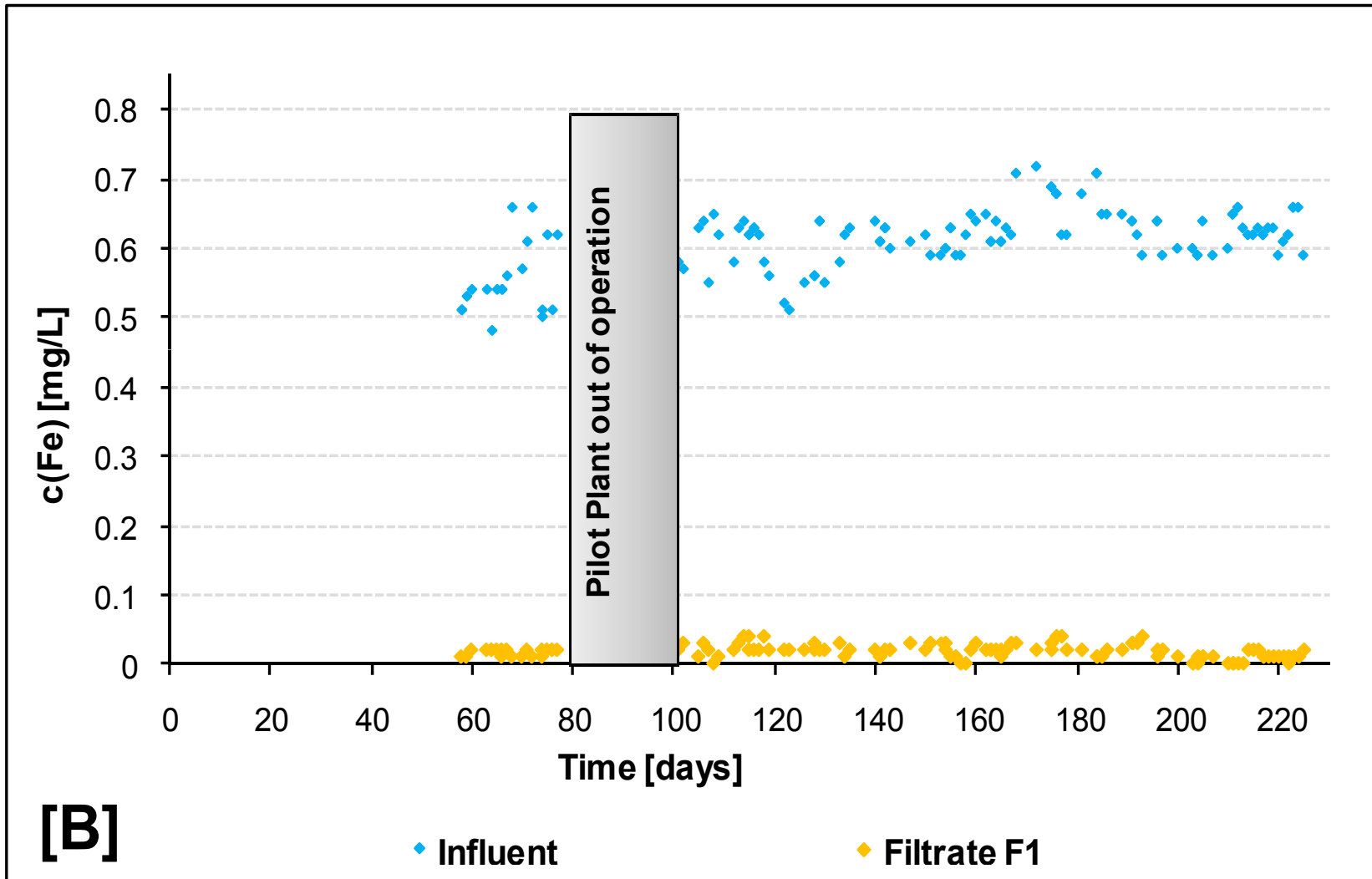


Uklanjanje Amonijaka – Izvorište I (Subotica)

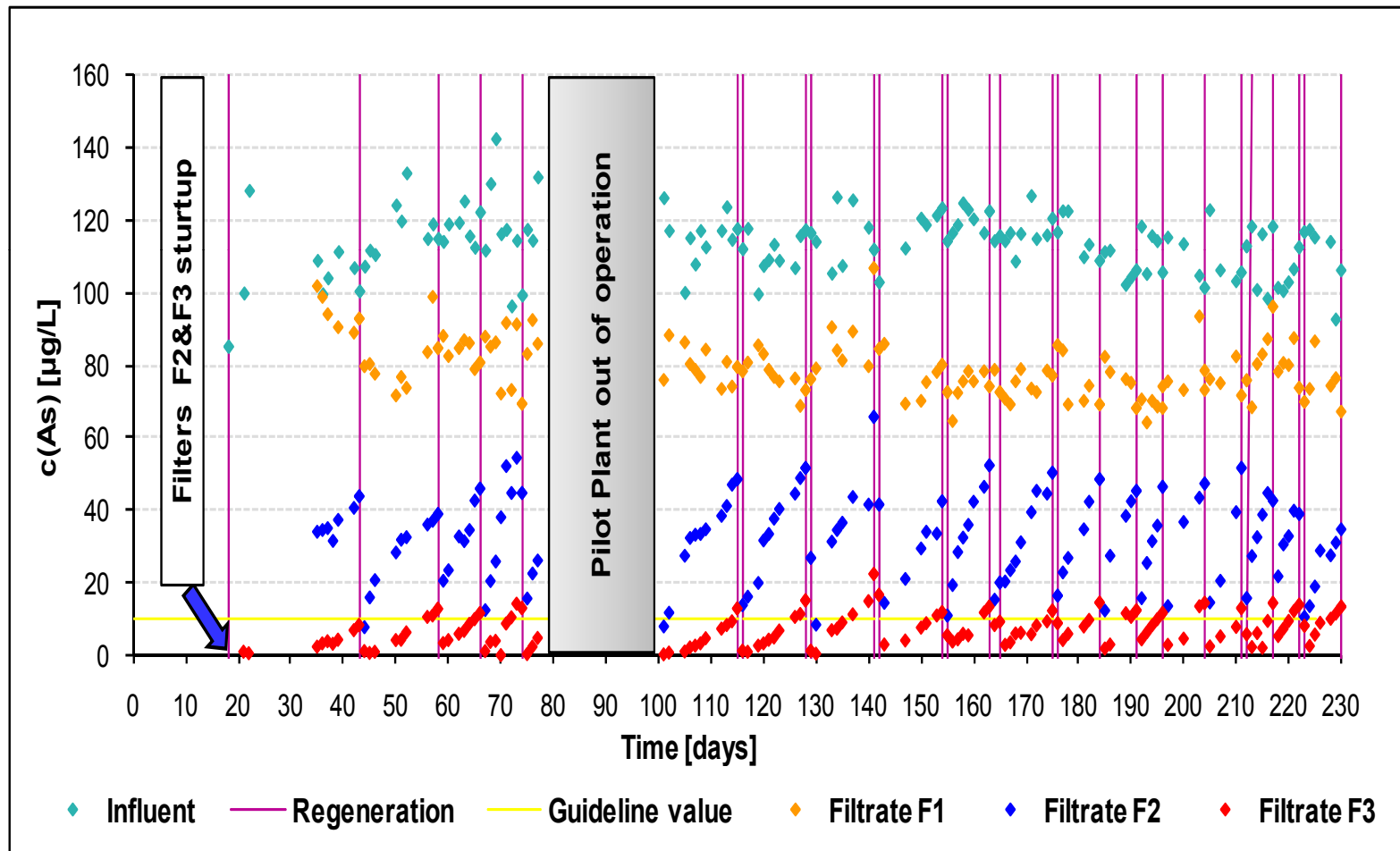


Uklanjanje amonijaka sa mobilnim pilotom na bazi IHE ADART tehnologije kapacitet $Q=2.2 \text{ m}^3/\text{h}$,

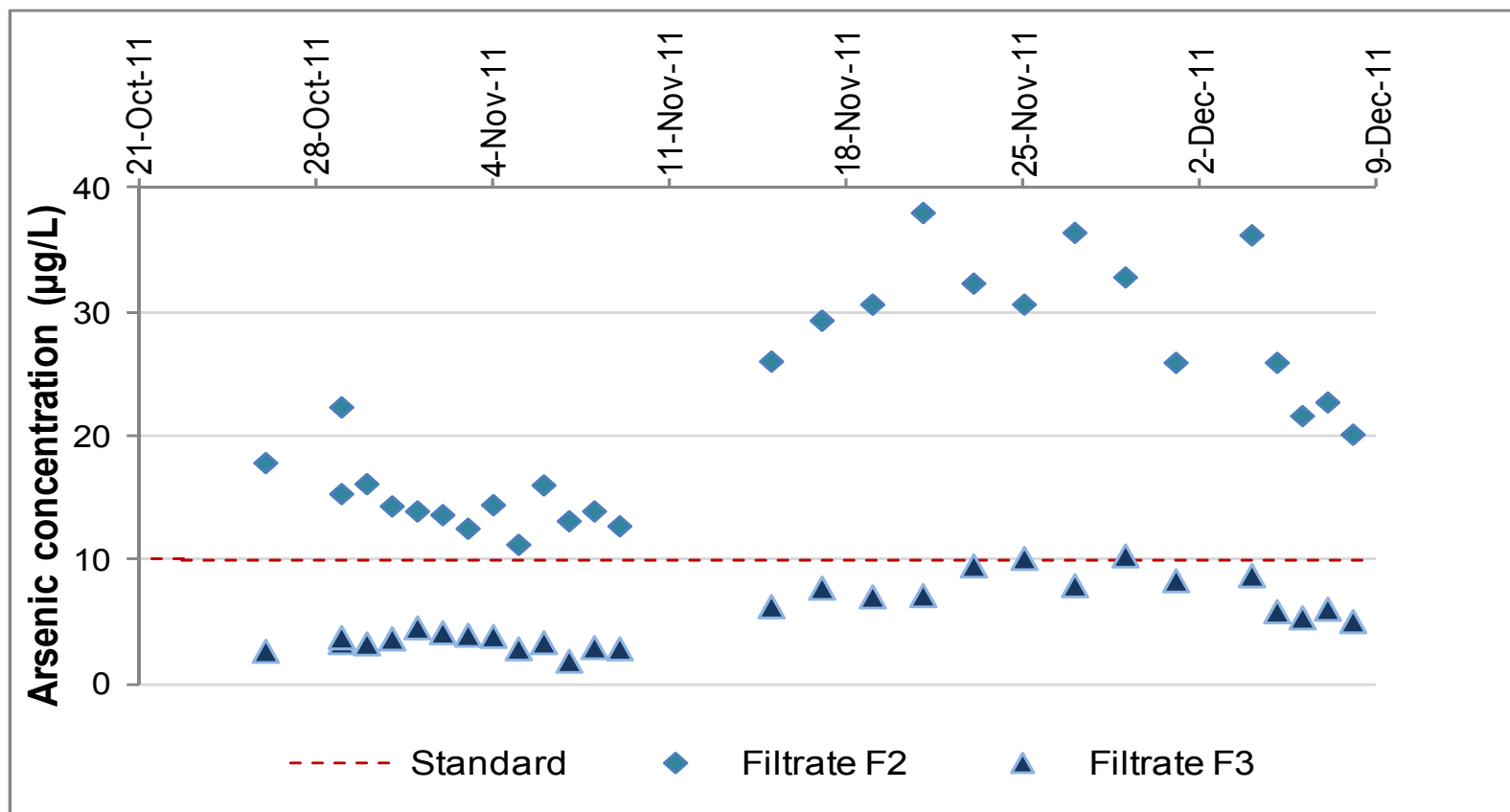
Uklanjanje Gvožđa: Izvorište I (Subotica)



Uklanjanje Arsena: Izvorište I (Subotica)



Uklanjanje Arsena u toku zadnja dva meseca ispitivanja – Izvorište I (Subotica)



Rezultati sa pilot postrojenja: nivo arsena posle prvog (F2) i drugog adsorptivnog filtera (F3) sa IOCS (H=2.5m), Q=2.2 m³/h

Kvalitet podzemne vode u Bačkim Vinogradima

Tabela 1. Sastav podzemne vode u Bačkim Vinogradima.

| Parametar | Jedinica | Koncentracija | Standard (EU) |
|-------------------------------|----------|---------------|---------------|
| pH | - | 7.5-7.7 | 6.5-9.5 |
| ukupni arsen | µg/L | 110-280 | 10 |
| ukupno gvožđe | mg/L | 0.6-2.2 | 0.20 |
| mangan | mg/L | 0.080-0.01 | 0.05 |
| NH ₄ ⁺ | mg/L | 0.6-1.1 | 0.50 |
| HCO ₃ ⁻ | mg/L | 340-380 | - |
| Elektroprovodljivost | µS/cm | 400-470 | 2500 |



Pilot Postrojenje u Bačkim Vinogradima (Subotica)

- Pilot postrojenje u radu od Juna 2012 (Aeracija-Filtracija) | 31 Avgusta 2012 (kompletno postrojenje),
- Kapacitet pilota do 20 m³/h

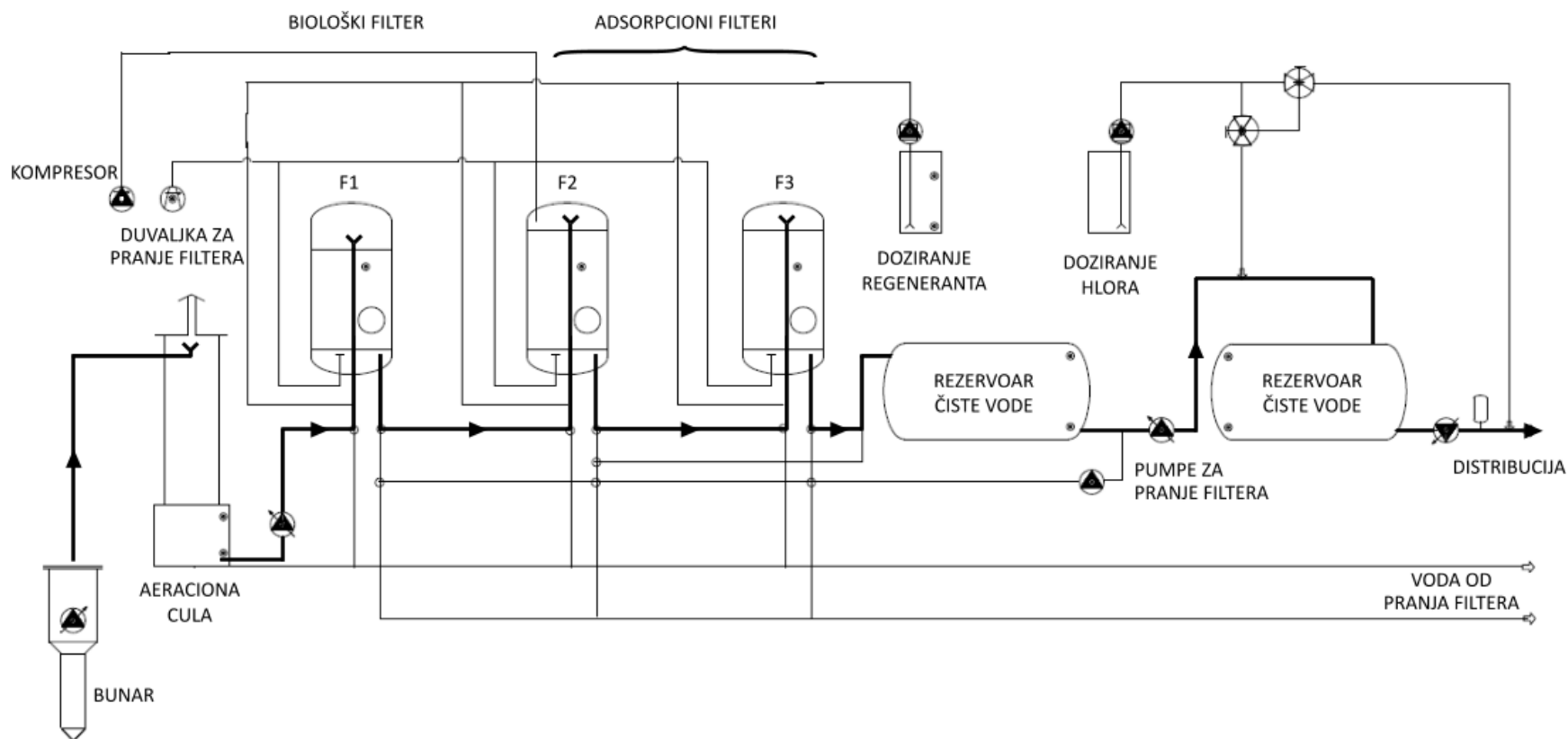


(Pilot) Postrojenje u Bačkim Vinogradima

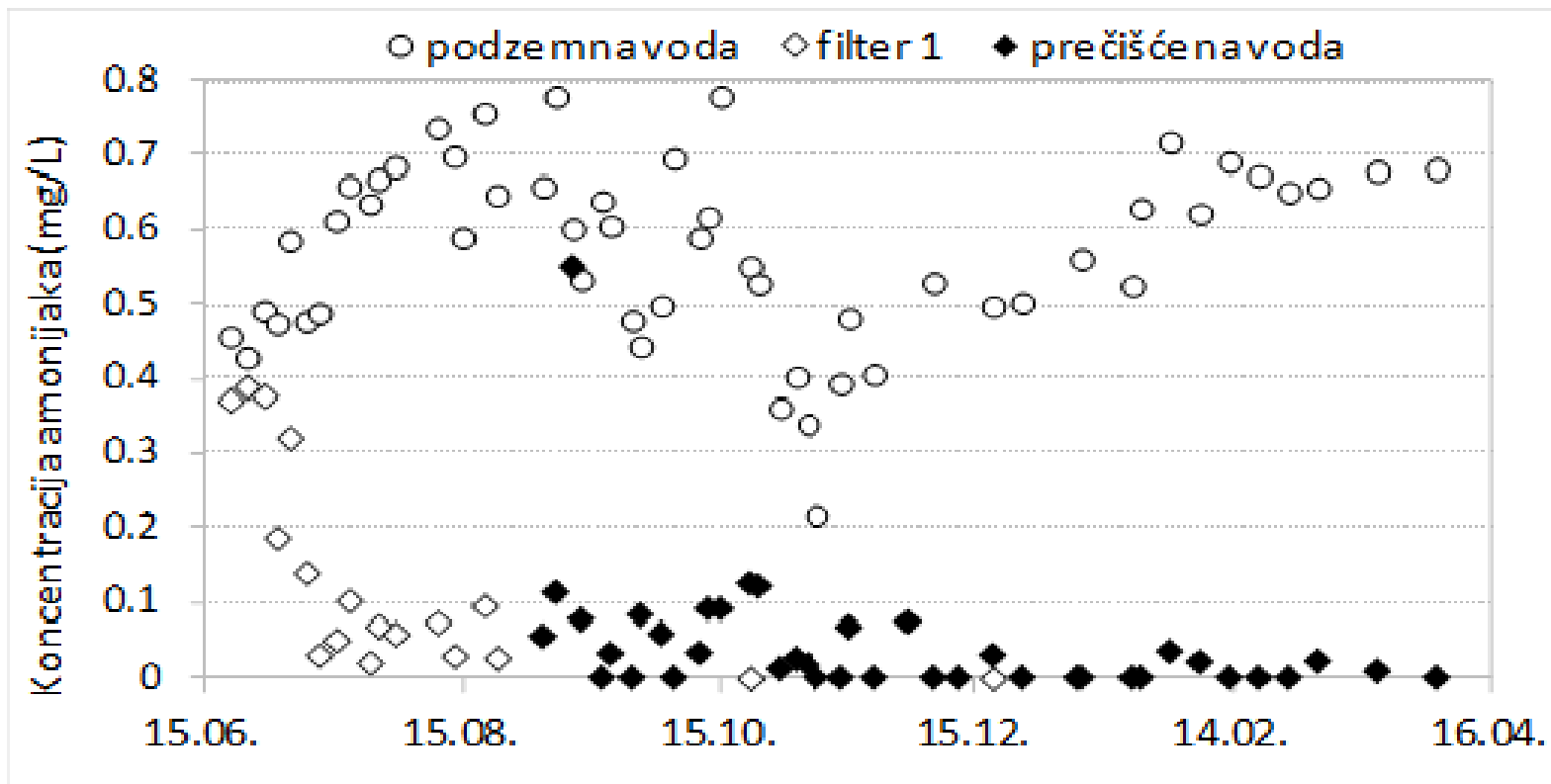
Procesna šema:

- Aeracija (aeraciona kula)
- Brzi prešćani filter (sa finim peskom sa tankim slojem Fe hidro-oksidae)
- Prvi adsorptivni filter sa IOCS
- Drugi adsorptivni filter sa IOCS
- Rezervoar tretirane vode

Procesna sema (pilot) postrojenja u Backim Vinogradima



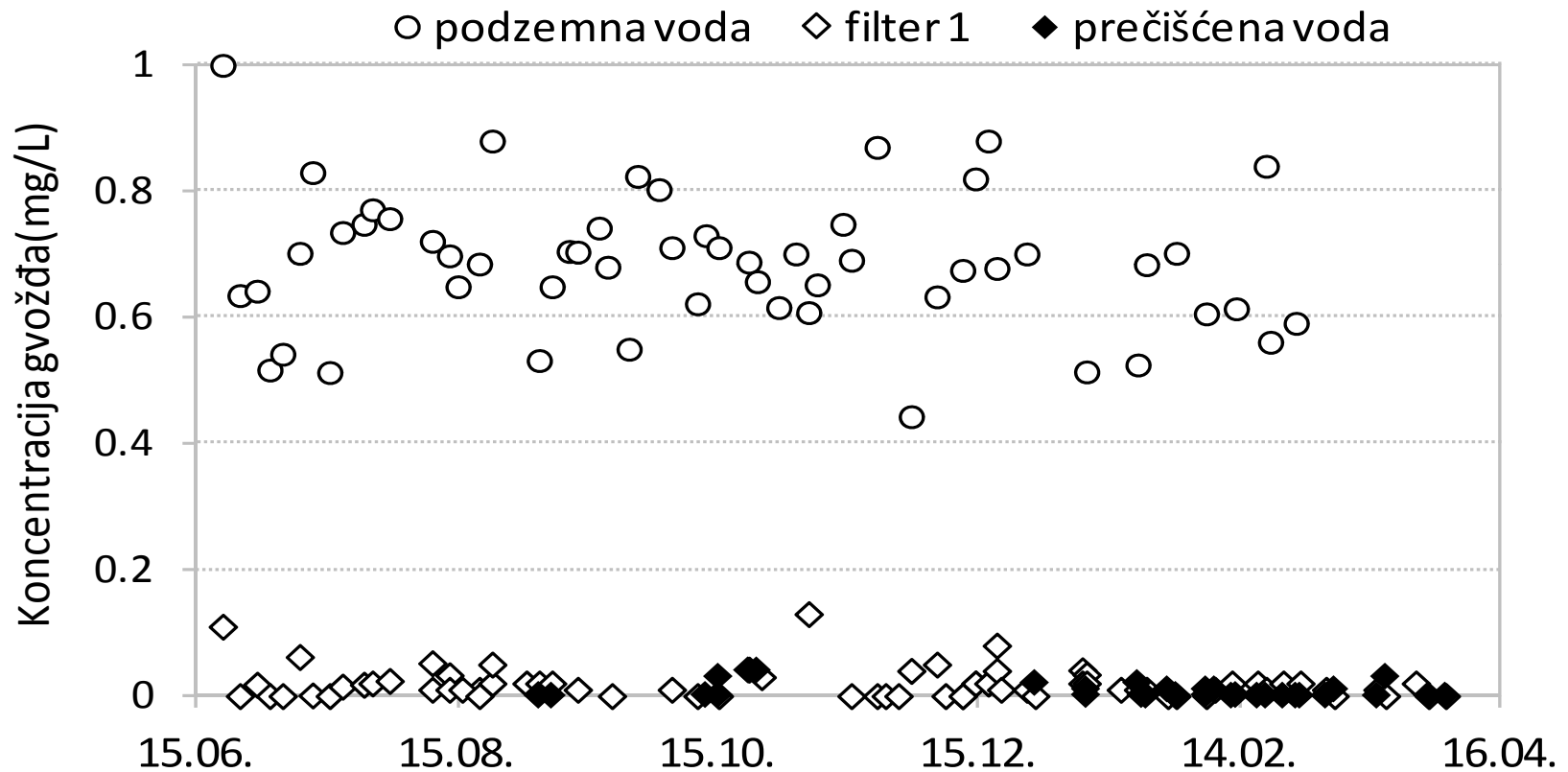
Uklanjanje amonijaka - Bački Vinogradi



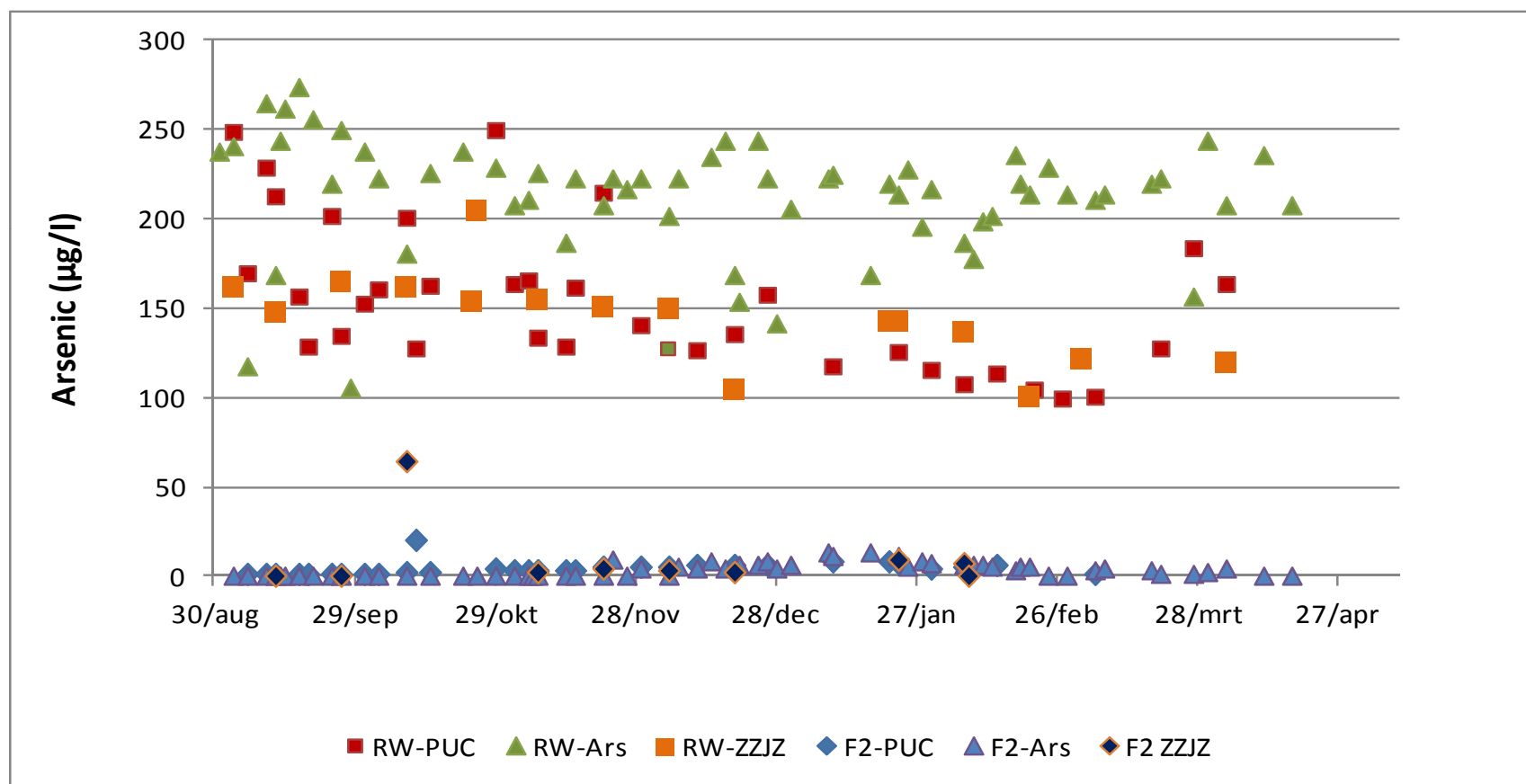
Filter F1: fin IOCS (H=2.5 m), Filteri F2 & F3 IOCS, H=2.50m , Q=5-10 m³/h



Iuklanjanje Gvožđa Bački Vinogradi

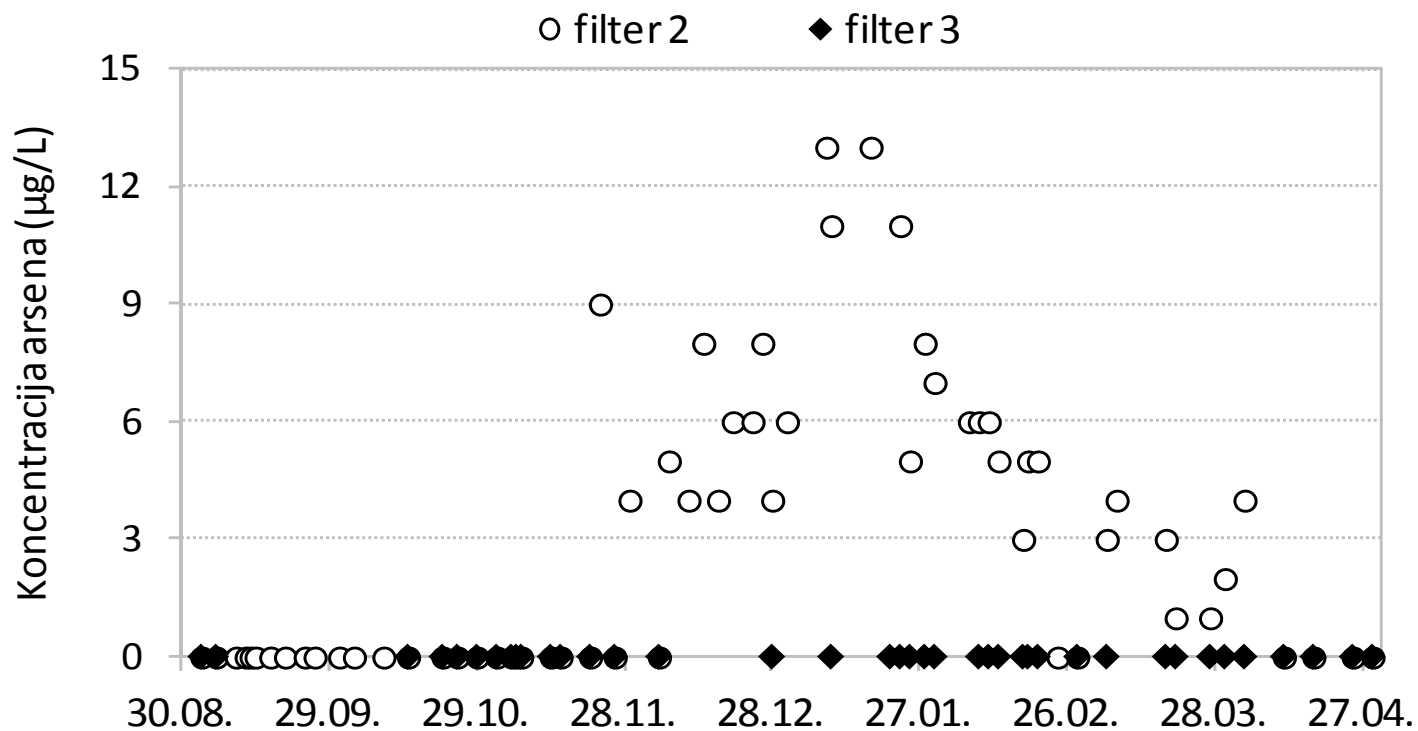


Uklanjanje Arsena Bački Vinogradi posle prvog adsorpcionog filtera sa IOCS



Filter F1: fine IOCS (H=2.5 m), Filters F2 & F3 IOCS, H=2.50m , Q=5-10 m³/h

Uklanjanje Arsena Backi Vinogradi efekat učestalosti regeneracije



Filter F1: fine IOCS (H=2.5 m), Filters F2 & F3 IOCS, H=2.50m , Q=5-10 m³/h



Pilot U Backim Vinogradima glavni operativni podaci

Održavanje:

- Pranje Aeracione Kule (jednom godišnje)
- Pranje Filtera F1 / F2 / F3
- Regeneracija



Pilot U Backim Vinogradima glavni operativni podaci

Održavanje:

- Pranje Aeracione Kule (jednom godišnje)
- Pranje Filtera F1 / F2 / F3
- Regeneracija



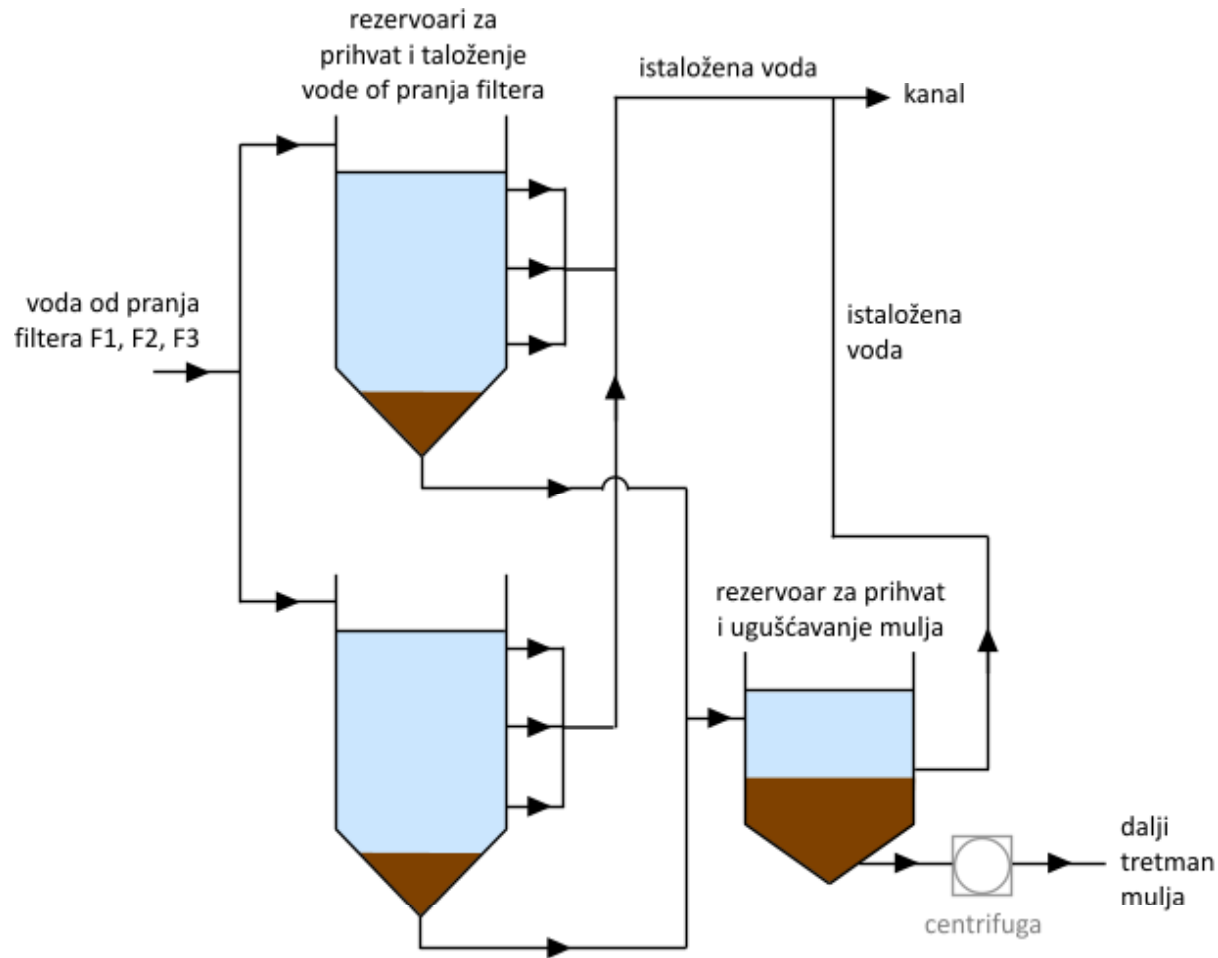
Glavni operativni podaci

Pranje filtera

- Povratno pranje biloškog filtera (F1) (Voda+Vazduh): jednom u 4 do 6 nedelja (8-12 m³ /po pranju – <0.5% od totalne proizvedene vode
- Povratno pranje Prvog adsorptivnog filtera (Vodom): jednom u par meseci
- Povratno pranje Drugog adsorptivnog filtera (Vodom) bez pranja za 8 meseci rada filtera



Treatman vode od pranja filtera



Kvalitet vode od pranja filtera posle taloženja

| | Arsen ($\mu\text{g/L}$) | Gvožđe (mg/L) |
|--|---------------------------|--------------------------|
| Filter 1 (biološki filter) - 7 dana taloženja | 130 | 0.36 |
| Filter 2 (adsorpcioni filter) - 3 dana taloženja | 40 | 0.51 |

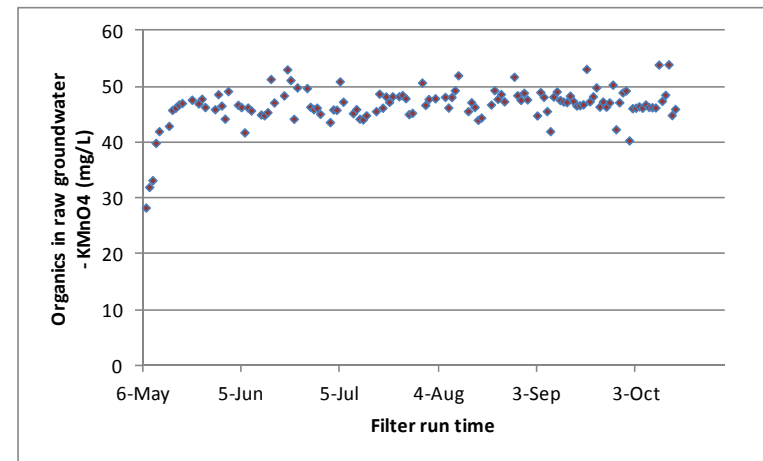
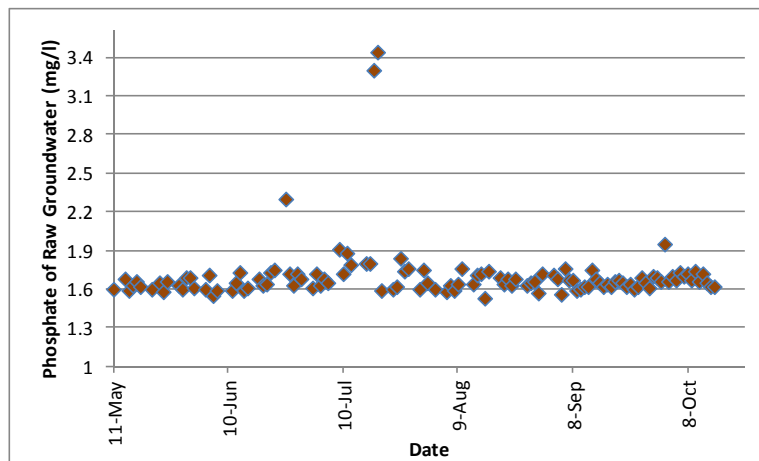
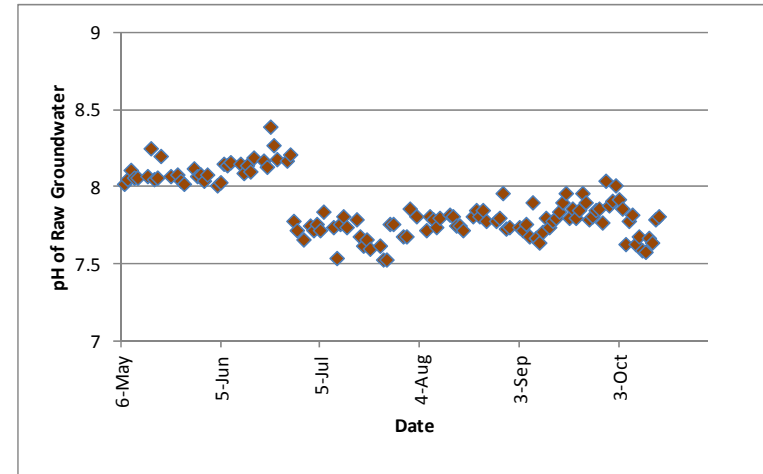
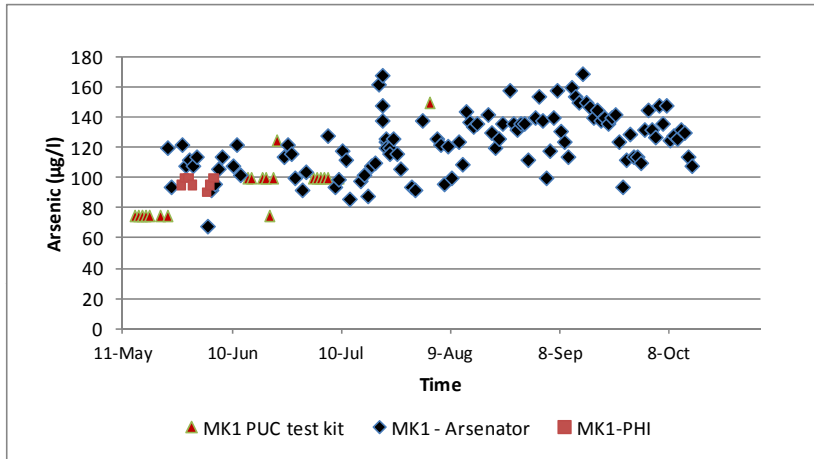
Mulj posle gravitacionog taloženja (bez doziranja hemikalija) – 6% suve materije

Očekivana godišnja količina mulja (6% suve materije) pri proizvodnji od 50.000 m³ - 2 m³

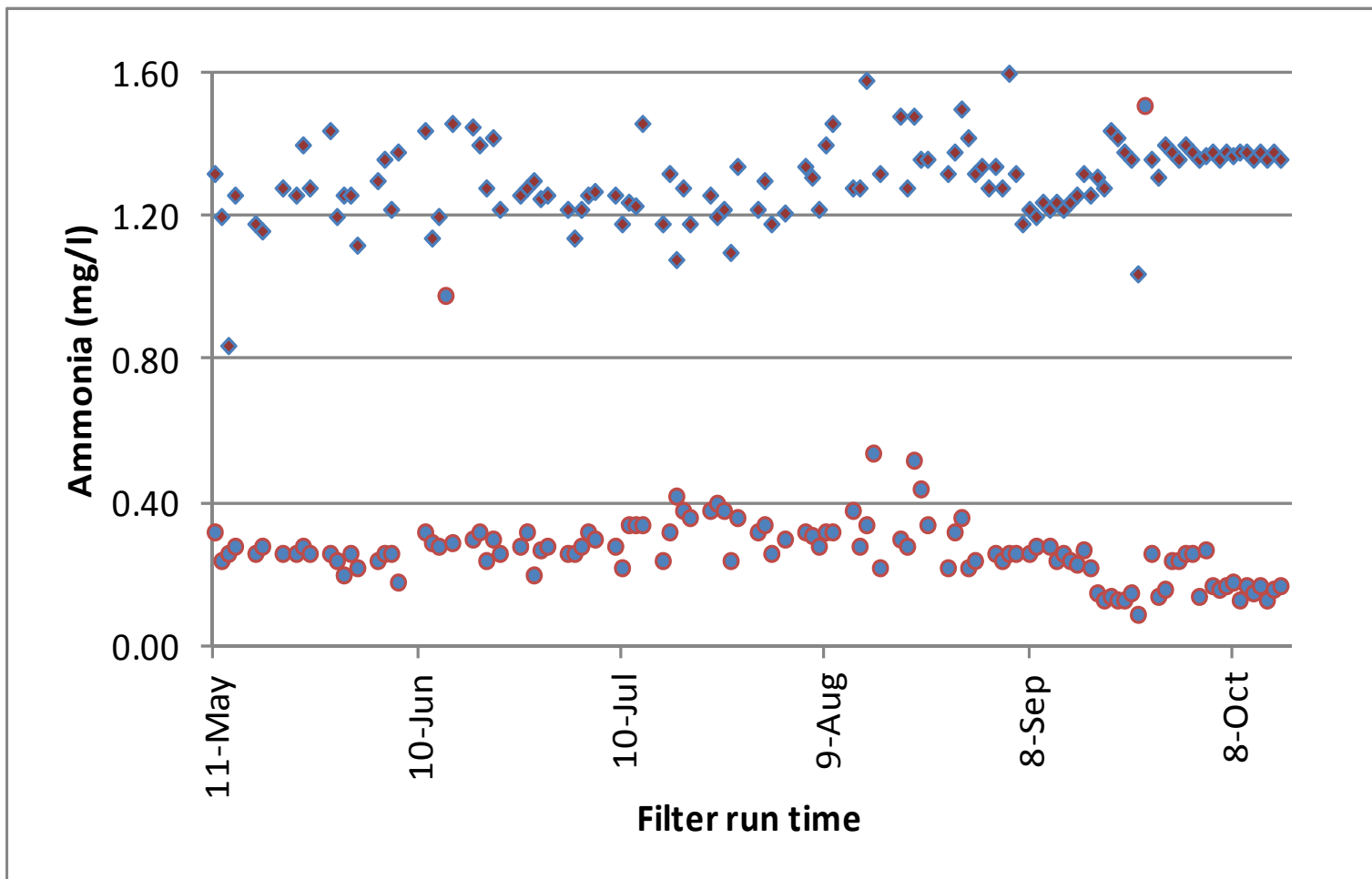
Tretman podzemne vode u Zrenjaninu



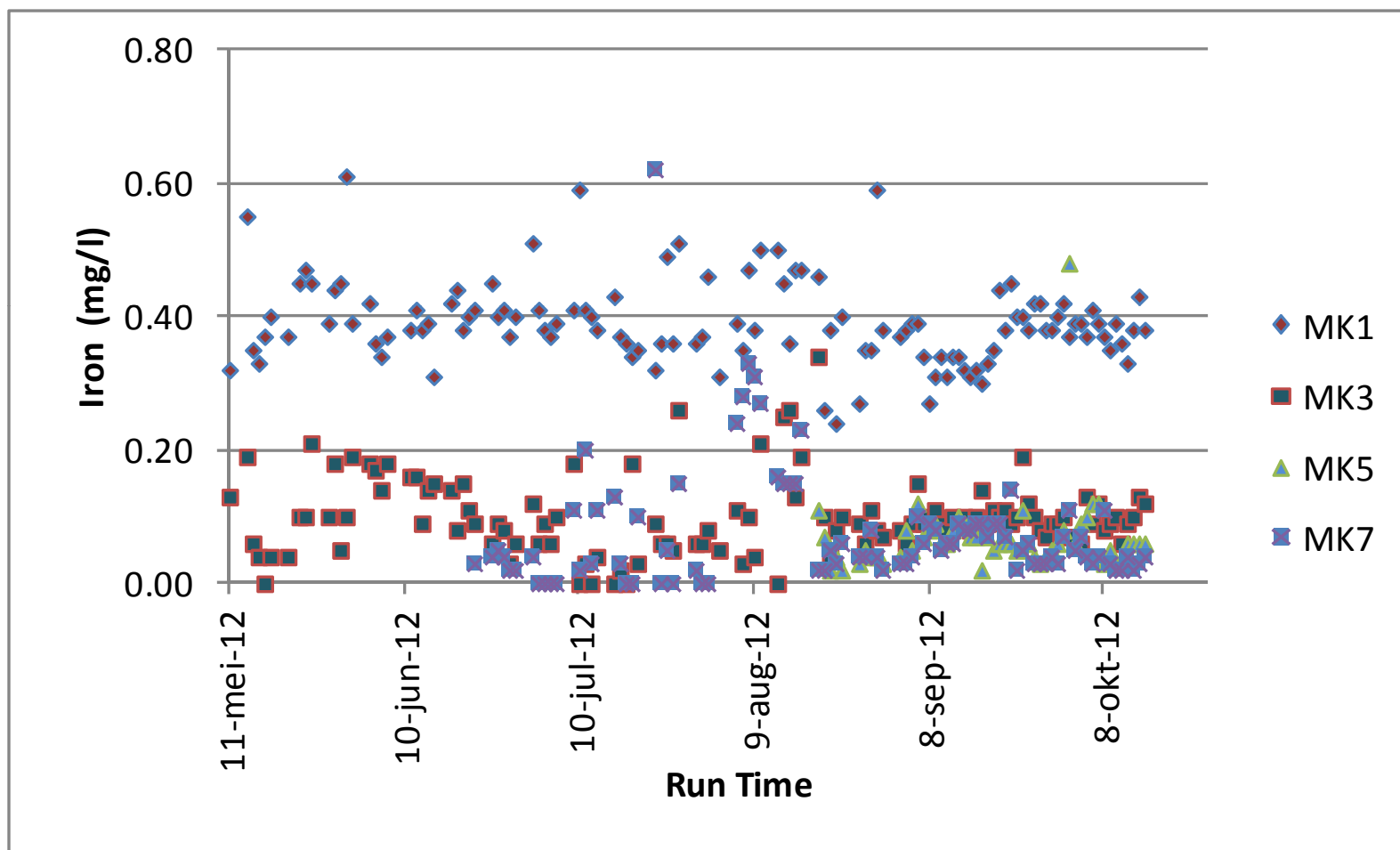
Kvalitet podzemne vode u Zrenjaninu



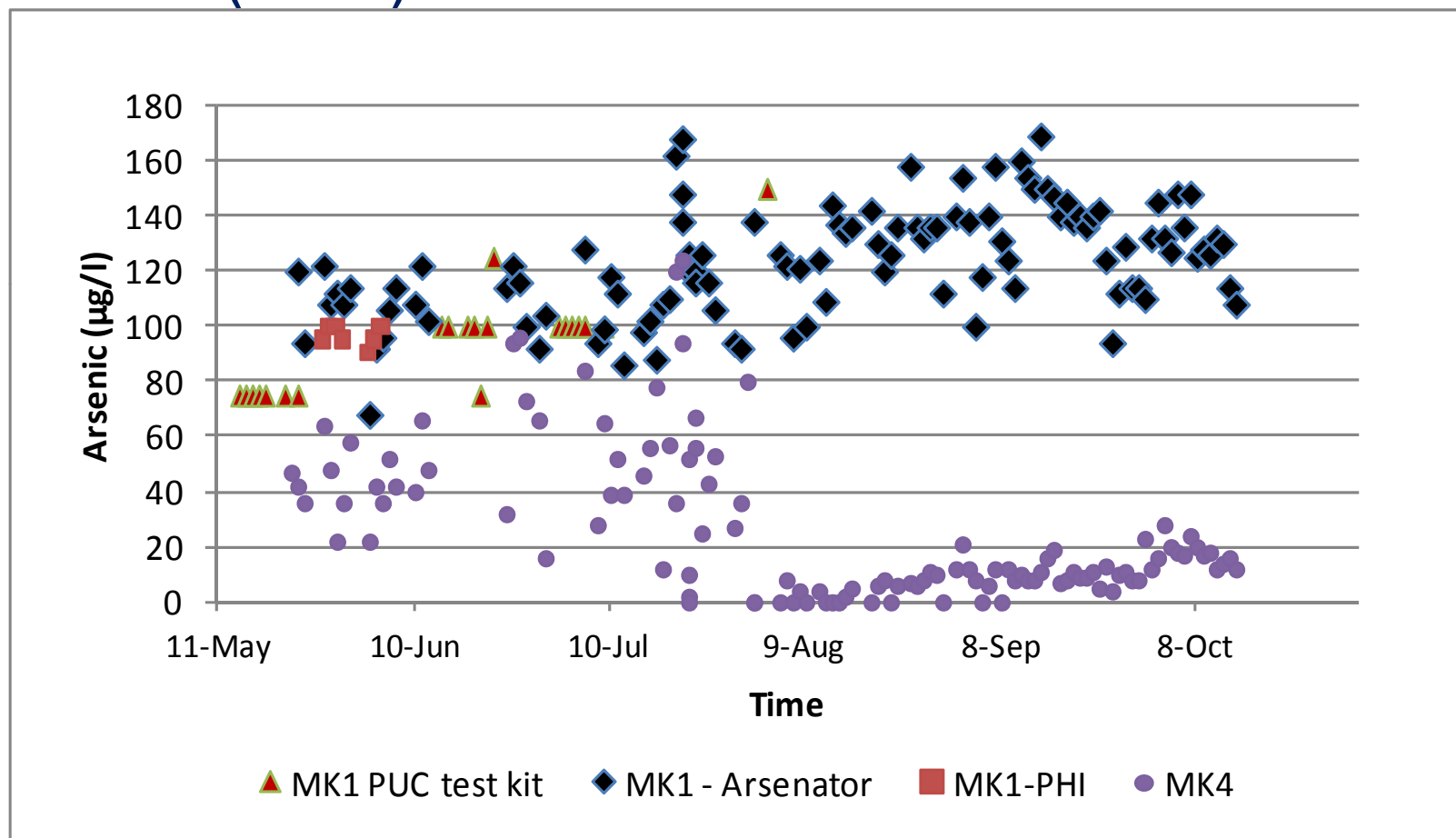
Uklanjanje Amonijaka Pilot Postrojenje u Zrenjaninu



Uklanjanje Gvožđa - Pilot Postrojenje u Zrenjaninu



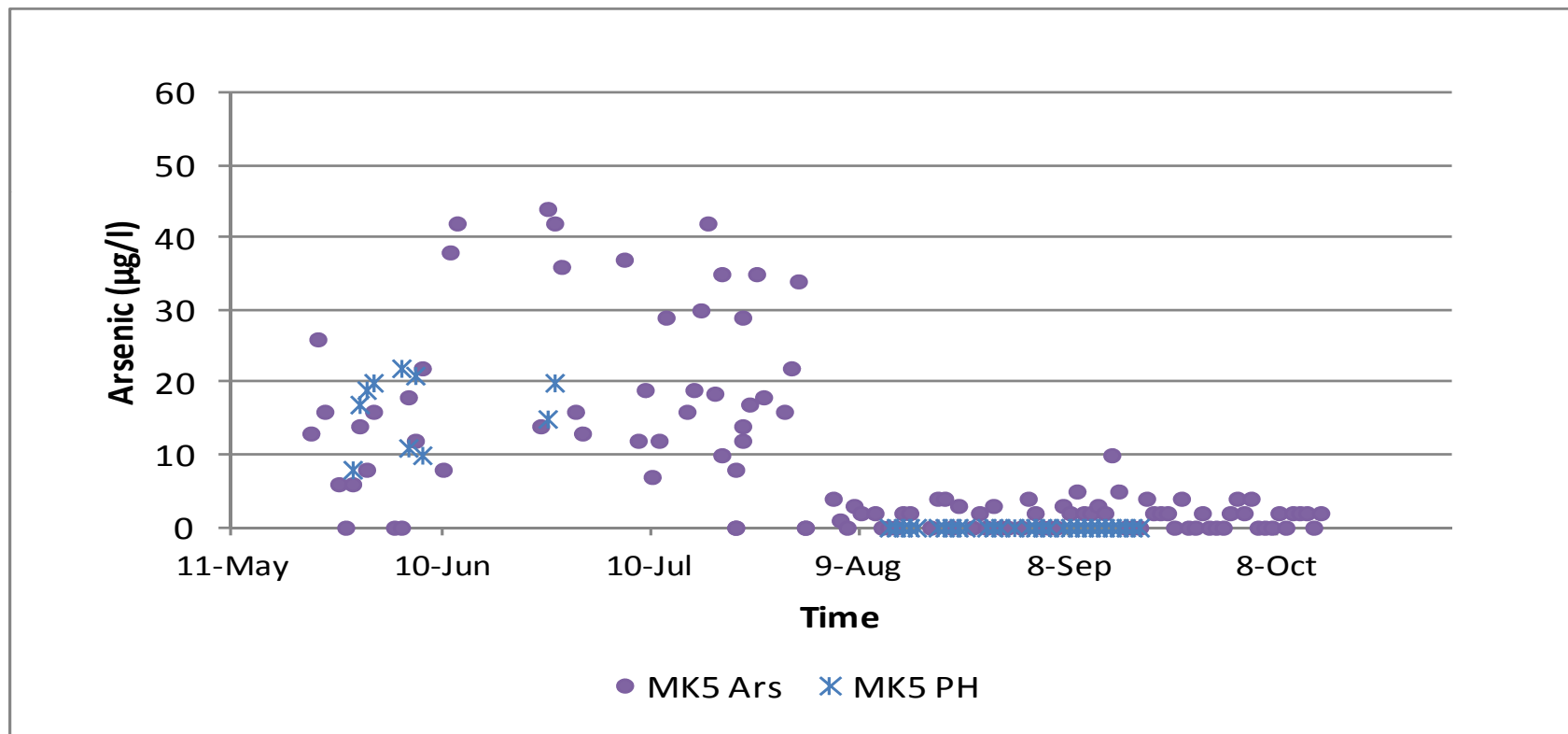
Uklanjanje Arsena posle prvog adsorptivng filtera (MK4)



Prisustvo finog peska i gline u podzemnoj vodi



Uklanjanje Arsena posle Drugog adsorptivnog filtera (MK5) –pilot postrojenje u Zrenjaninu





Uklanjanje Prirodnih Organskih Materija

Uklanjanje prirodnih organskih materija-NOM (Boje)

- Prisustvo povišenog nivoa NOM u podzemnoj vodi:

- (a) estetski problem,
- (b) otežava dezinfekciju zbog formiranja nus proizvoda oksidacije,
- (c) problem sa standardima kvaliteta vode,

- Konvencionalni pristup uklanjanju NOM:

- (a) pred-oksidacija, koagulacija & separacija,
- (b) aktivni ugalj (GAU ili ugalj u prahu),
- (c) membranska filtracija (RO /nano filtracija)
- (d) Kombinacije ovih metoda (npr. koagulacija pred-ozonacija-GAU)

- Ograničenja / problemi:

- a. Visoki troškovi investicija,
- b. Formiranje nus proizvoda oksidacije (npr. Bromati),
- c. Velika količina mulja ili vode koja se odbacuje,
- d. Visoki operativni troškovi,
- e. Ograničena (nedovoljna) efikasnost
- f. Potreba za pH korekcijom



Uklanjanje NOM (Boje) anjonskim izmenjivačima (smolama - IEX)

- Proces na bazi adsorpcije NOM sa selektivnim visoko poroznim anjonskim izmenjivačima (smolama) pod novim procesnim uslovima,

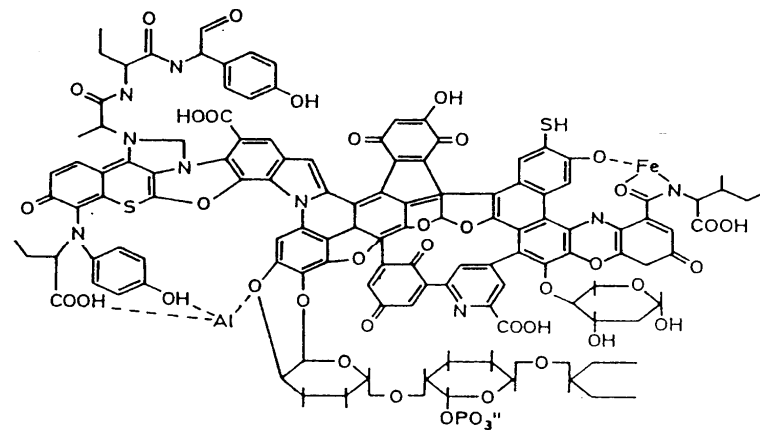
- Proces nedavno razvijen od strane Vitens-a (najvećeg holandskog vodovoda) sa full scale primenama

Proizvodnja vode:

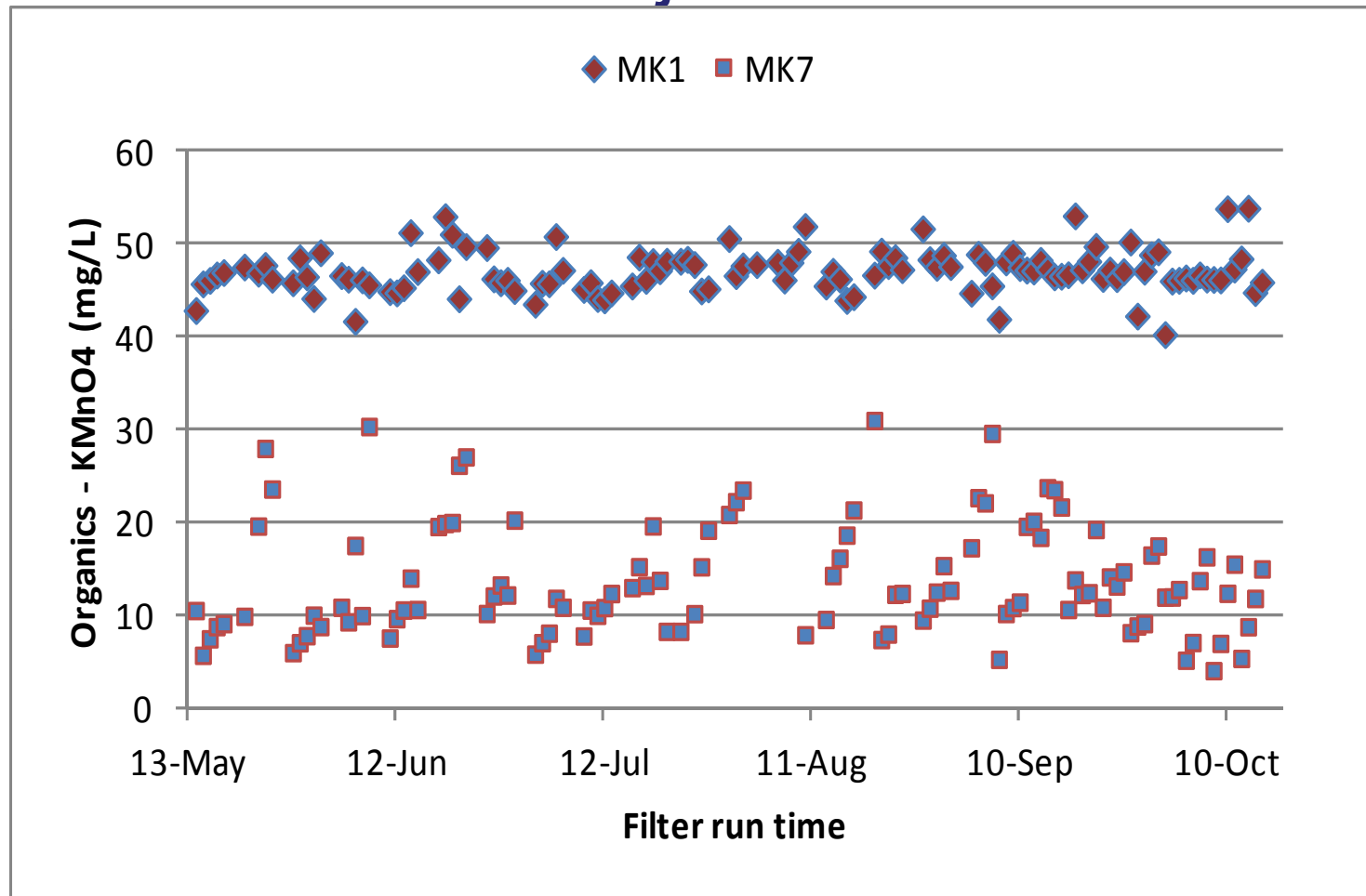


HA = Humic Acids

Regeneracija:



Uklanjanje organskih mateja- pilot u Zrenjaninu



Vf= 22 m/h, CT = 3.8 min, IEX - Purolite



IEX tretman – regeneracija Jonskog izmenjivaca



| Parameter | Unit | Conventional | Innovative |
|------------------------|------------------------------|--------------|------------|
| Capacity | m ³ /h | 3,610 | 3,610 |
| Exchange capacity | g KMnO ₄ /l resin | 10-15 | 150-400 |
| Filtration velocity | m/h | 5-24 | 40-65 |
| Cycle time filter | week | 0.5-1.5 | 3 |
| KMnO ₄ load | kg per run | 6900 | 63,200 |
| Total resin volume | m ³ | 500 | 100 |
| Contact time | s | 400-800 | 60 |
| Waste regenerant | m ³ /year | 210,000 | 1,000 |
| NaCl consumption | ton/year | 2,500 | 250 |

WTP Spannenbrug (Vitens, The Netherlands)

- Najveća fabrika za tretman podzemne vode u Holandiji,
- Kapacitet 25 M m³/year



Zaključci

- Više opcija raspoloživo za tretman podzemnih voda sa povišenim arsenom. Kod izbora opcije za specifičnu lokaciju treba pažljivo analizirati:
 - (a) potrebnu i moguću efikasnost uklanjanja As(III) i As(V),
 - (b) potencijal uklanjanja ostalih prisutnih nečistoća,
 - (c) sopstvena potrošnja vode
 - (d) stabilnost procesa i obučenosť osoblja,
 - (e) investicione i operative troškove uključujući tretman / odlaganje generisanog rečnog i čvrstog otpada (life cycle!!),
 - (f) efekat na životnu sredinu

Zaključci

- IHE ADART u kombinaciji sa konvencionalnim tretmanom Aeracija- Brza peščana filtracija je efikasan pristup za tretman anerobnih podzemnih voda sa veoma visokim nivoom arsena
- Vrlo mala (marginalna) upotreba hemikalija (za regeneraciju i hlorisanje)
- Mehanizmi uklanjanja arsena:
 - Filter F1 (Koagulacija + Adsorpcija, ako se koristi IOCS)
 - Filteri 2 & 3 (Adsorpcija)

Zaključci

- Vrlo mali gubitak (sopstvena potošnja vode (< 2%))
- Vrlo organičena proizvodnja otpada:
 - a. Arsenom zasićeni IOCS – inertan otpad
 - b. Voda od pranja filtera (posle gravitacionog taloženja može da se ispušta u kanalizaciju ili površinske tokove)
 - c. Mulj (6% DS, sadrži Fe, Mn & As; u Backim Vinogradu 1 m³ mulja na 25000 m³ drinking water produced)

Acknowledgements

- We are thankful to MSc and PhD students at UNESCO-IHE who were involved in Groundwater Treatment Research for several years,
- Thanks are also due to staff of UNESCO-IHE laboratory for their support
- Cooperation of Water Supply Companies Subotica & Zrenjanin was highly appreciated
- Thanks to Vitens - strategic partner on groundwater treatment research,
- Research on groundwater treatment would not be possible without continuous support of the Dutch Government,

THANK YOU FOR YOUR ATTENTION!

