



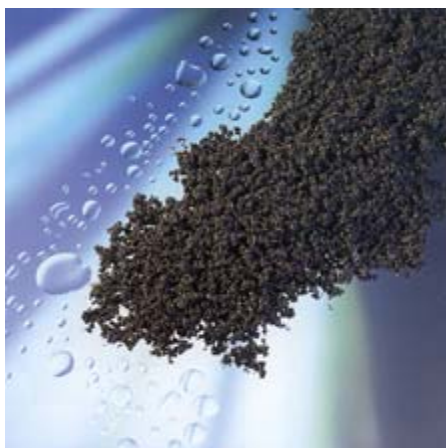
ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Stabilizacija otpadnih tokova sa postrojenja za pripremu vode za piće



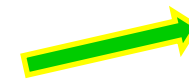
Dr Dejan Krčmar

PMF – Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine



Projekat sufinansira
Evropska unija

Tretman vode



Prečišćena voda



Otpad (rezidual)



- ✓ Fabrika vode mora upravljati otpadnim tokovima
- ✓ Fabrika vode koristi različite procese u tretmanu
→ generiše se više vrsta otpada
- ✓ Zapremina i karakterizacija otpadnih tokova zavisi od:
 - Kvaliteta sirove vode
 - Količine proizvedene vode
 - Efikasnosti tretmana sirove vode
 - Količine hemikalija koje se primenjuju u tretmanu
 - Tipa tretmana sirove vode
- ✓ Količina nastalih otpadnih tokova može da varira sezonski ili mesečno



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

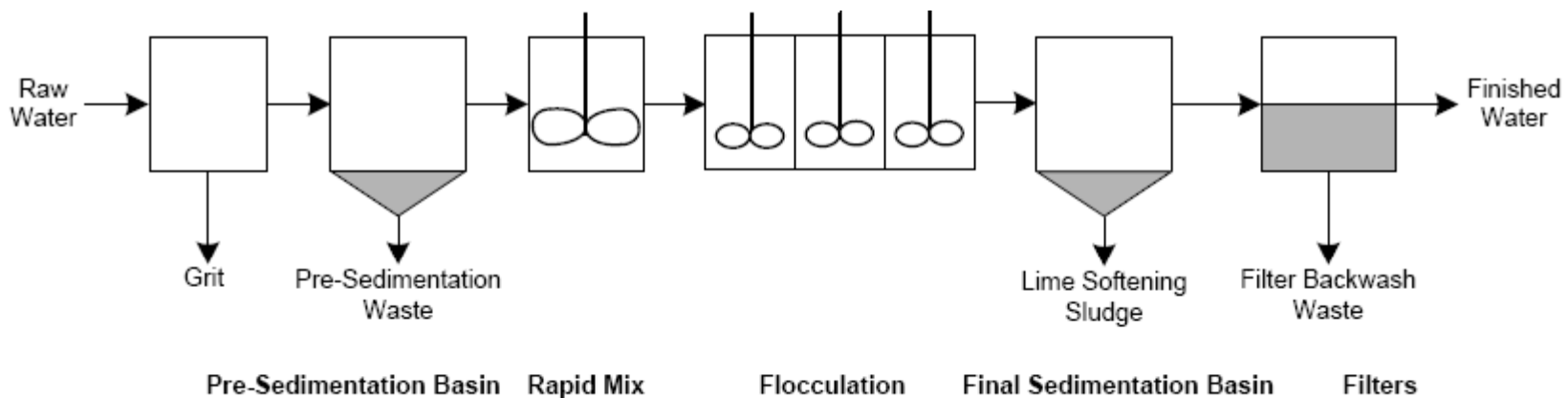
Tretman vode → otpadni tokovi

- Prirodno taloženje (sedimentacija) → talog sedimentne čestice (šljunak i pesak)
- Koagulacija, flokulacija i sedimentacija → mulj (koagulant, POM, SM, Al, As...)
- Omekšavanje vode → mulj (visok pH, CaCO_3 , MgOH , POM, SM, Ca, Mg, As, Ba, Cd...)
- Filtracija:

Filteri bez membrana → “backwash” voda (sitne čestice, glina, mikroorganizmi, huminske materije, POM, Al, Fe)

Membrane → “backwash” voda (SM, kolidne organske i neorganske materije, mikroorganizmi, virusi (UF), pH < 6 ili > 9, soli)

- Jonska izmena → “backwash” voda , rastvor za regeneraciju, iskorišćena smola
- Adsorpcija (aktivan ugalj) → “backwash” voda , iskorišćena ispuna (aktivni ugalj)





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Uticaj na način odlaganja

Koncentracija kontaminanata u otpadnom toku:

- ✓ Nehazardni otpad
- ✓ Hazardni otpad
- ✓ Mešani otpad

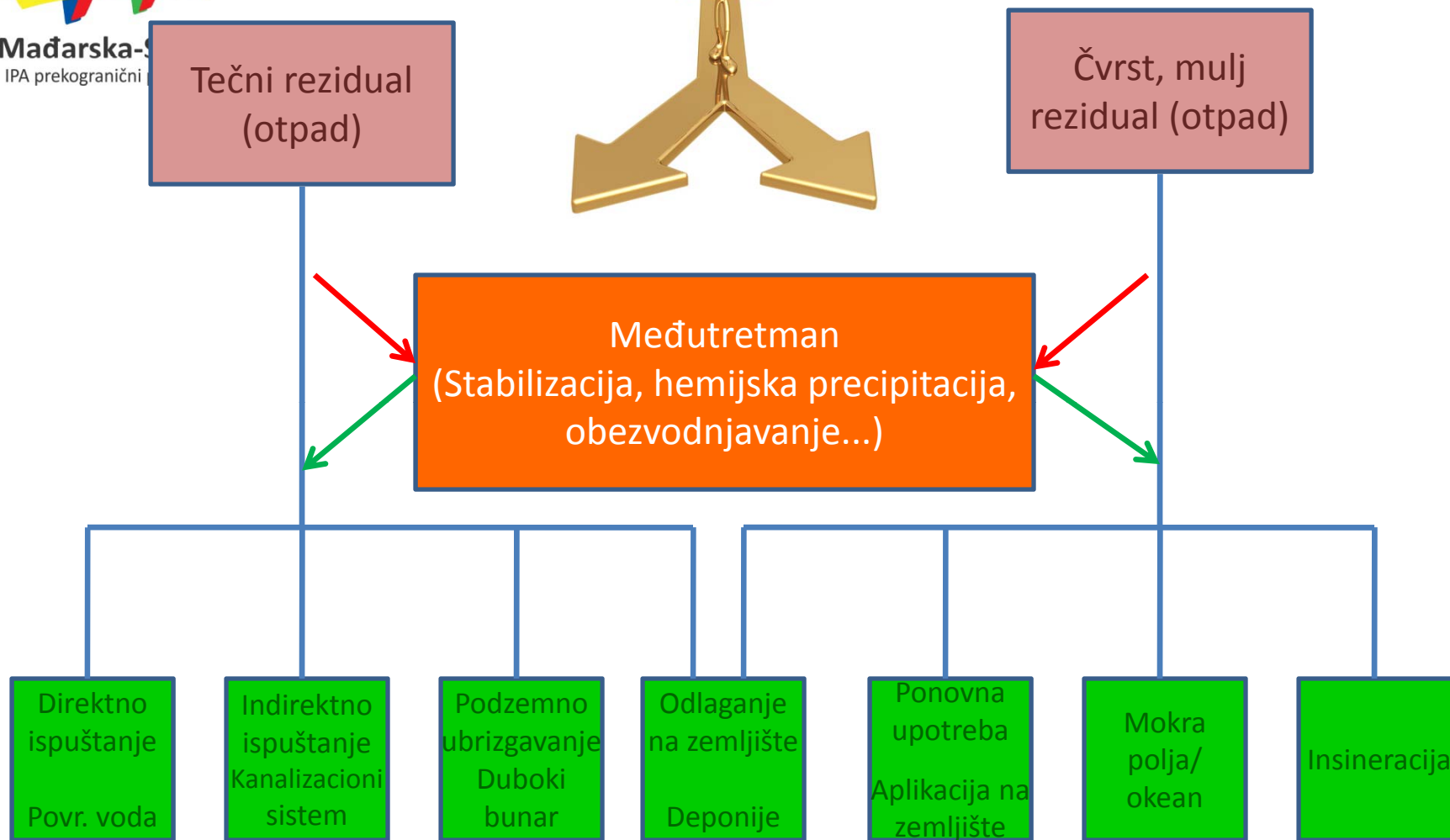
Tip reziduala:

- ✓ Tečni
- ✓ Čvrst

Propisi (republički, pokrajinski, opštinski)

- ✓ Politika odlaganja otpada



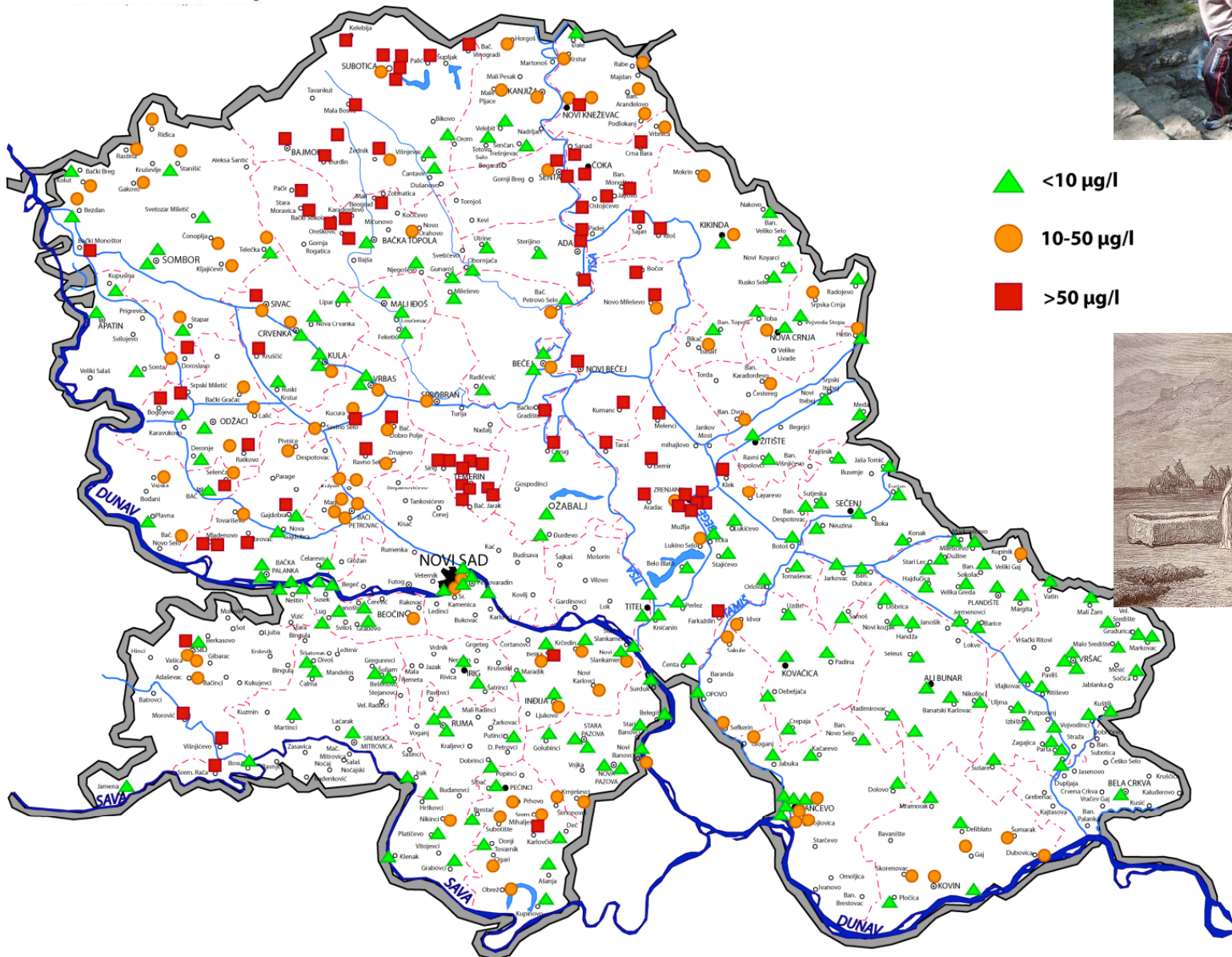


- ✓ Uredba o odlaganju otpada na deponije ("Sl. Glasnik RS", br. 92/2010)
- ✓ Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („Službeni glasnik RS", broj 67/11)
- ✓ Uredba o graničnim vrednostima emisija zagađujućih materija u vazduh ("Sl. glasnik RS" br. 71/2010, 6/11 - ispravka)

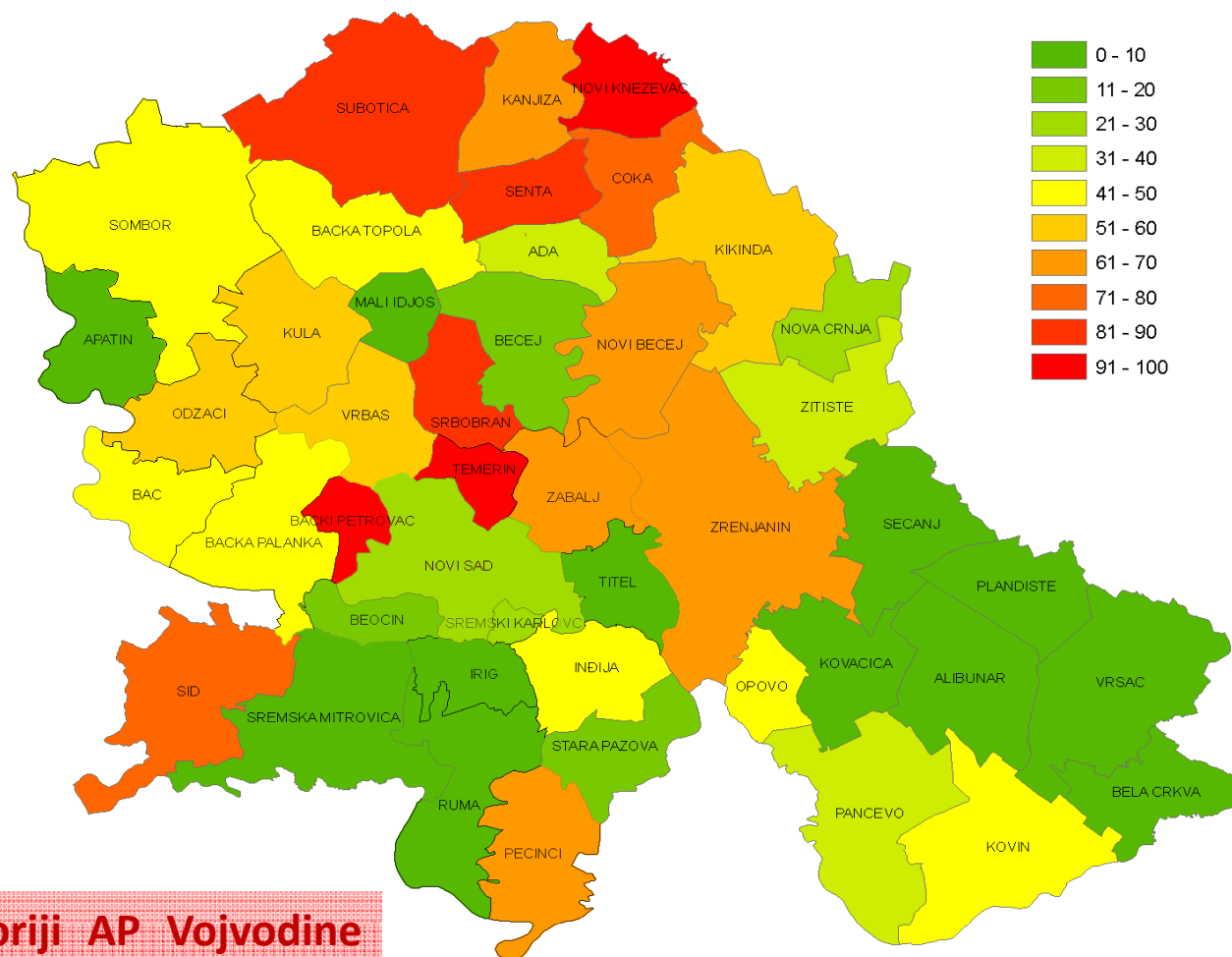


Mađarska-Srbija

As u podzemnoj vodi AP Vojvodine



Procentualna zastupljenost bunara u opštinama čija voda sadrži arsen iznad 10 µg/l, a koji služe za snabdevanje stanovništva vodom za piće



**Ukupno na teritoriji AP Vojvodine
40,49% stanovnika piju voda koja
sadrži > 10 µg/l arsena**



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Tretman vode za piće – uklanjanje As

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.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Tretman vode za piće – uklanjanje As

- 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 konvencionalnog 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 klasifikovana kao BAT**





Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

Otpadni mulj 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.





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

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

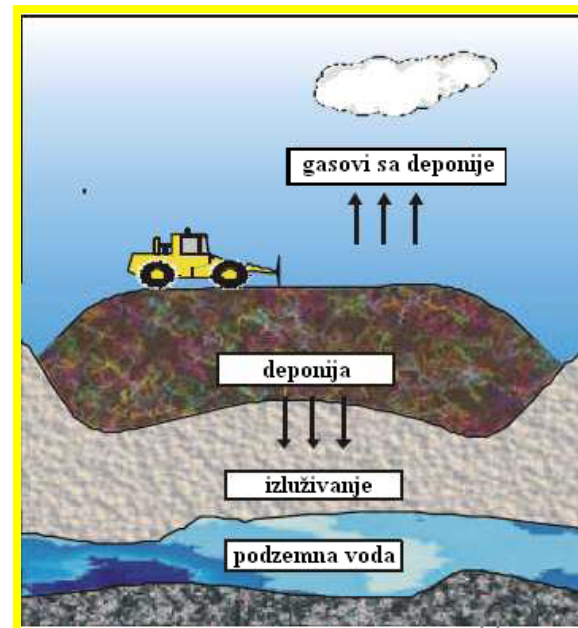
C LISTA - Komponente otpada koje ga čine opasnim

C8 - arsen; jedinjenja arsena

H LISTA - KARAKTERISTIKE OTPADA KOJE GA ČINE OPASNIM

D LISTA - OPERACIJE ODLAGANJA

R LISTA - OPERACIJE ISKORIŠĆENJA OTPADA



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

Odlaganje na deponiju opasnog otpada

	Granična vrednost koncentracije u procednoj tečnosti u mg/kg dm* (L/S= 10 l/kg)**
Antimon, Sb	5
Arsen, As	25
Bakar, Cu	100

	Granična vrednost koncentracije u procednoj tečnosti u mg/m ² kg dm (monolitni otpad)***
Antimon, Sb	2.5
Arsen, As	20
Bakar, Cu	60

*EN 12457-2:2002, EN 12457-4:2002
Characterization of waste-Leaching -
Compliance test for leaching of granular
waste materials and sludges - Part 2, Part 4*

*NEN 7345 Leaching Characteristics of
Soil and Stony Building and Waste
Materials - Leaching Tests*

Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)

*Granične vrednosti koncentracije su
date u odnosu na test od 64 dana*



Prilog 10. LISTA PARAMETARA ZA ISPITIVANJE OTPADA ZA ODLAGANJE

1. Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Parametar	Granična vrednost koncentracije u mg/l
Antimon, Sb	15
Arsen, As	5
Barijum, Ba	100

Test toksičnosti se vrši prema metodi Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), "Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods", US EPA Publication SW-846

2. Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada

Granične vrednosti koncentracija u procednoj tečnosti prema testovima izluživanja L/S = 10 l/kg***			
	Deponija inertnog otpada	Deponija neopasnog otpada	Deponija opasnog otpada
Antimon, Sb	0.06	0.7	5
Arsen, As	0.5	2	25
Bakar, Cu	2	50	100

Odlaganje na zemljište - USEPA

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

Deponije komunalnog čvrstog otpada

40 CFR 261: TCLP test

Kontaminant	TCLP limit (mg/l)
As	5

California WET	TCLP
One set extraction fluid. Citric Acid Buffer pH 5.0	Extraction fluid selection depends on sample pH: a. Acetate buffer pH 4.93 b. Acetic Acid solution pH 2.88
Sample to extraction fluid ratio is 1:10	Sample to extraction fluid ratio is 1:20
Does not specify extraction vessel design	Requires extraction bottles made of glass or polypropylene
Requires use of 0.45 µm membrane filter for extract after extraction	Requires use of 0.6 to 0.8 µm glass fiber filter
Uses mechanical shaker for extraction	Requires rotary end over end fashion at 30 rpm
Extraction period of 48 hours	18 hours
Does not require acid digestion after extraction for metals	Requires acid digestion after extraction for metals other than mercury



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Tretman mulja zagađenog arsenom

1. Smanjenje zapremine nastalog mulja

Ugušćivanje – gravitaciono ugušćivanje, membranski postupak

Obezvodnjavanje – prirodno (lagune)

mehaničko (filter prese, centrifuge)

Sušenje – vazdušno sušenje

2. Odabir tretmana

➤ Primer tretmana u Bangladešu

Najčešće su primenjivane **deponije** i **ispuštanje u vodotokove**

- Odgovarajuće lokacije i površine ?
- Izvor zagađenja površinskih i podzemnih voda!

Insineracija – skup proces, zagađenje vazduha

Reciklaža i ponovna upotreba mulja – dugoročno rešenje



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.

Solidifikovani otpad se može:

- ✓ Odložiti na deponije
- ✓ Reciklirati – kao građevinski materijal (uslovi: mehanička svojstva, izluživanje polutanata (As) u dozvoljenim granicama)

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*).

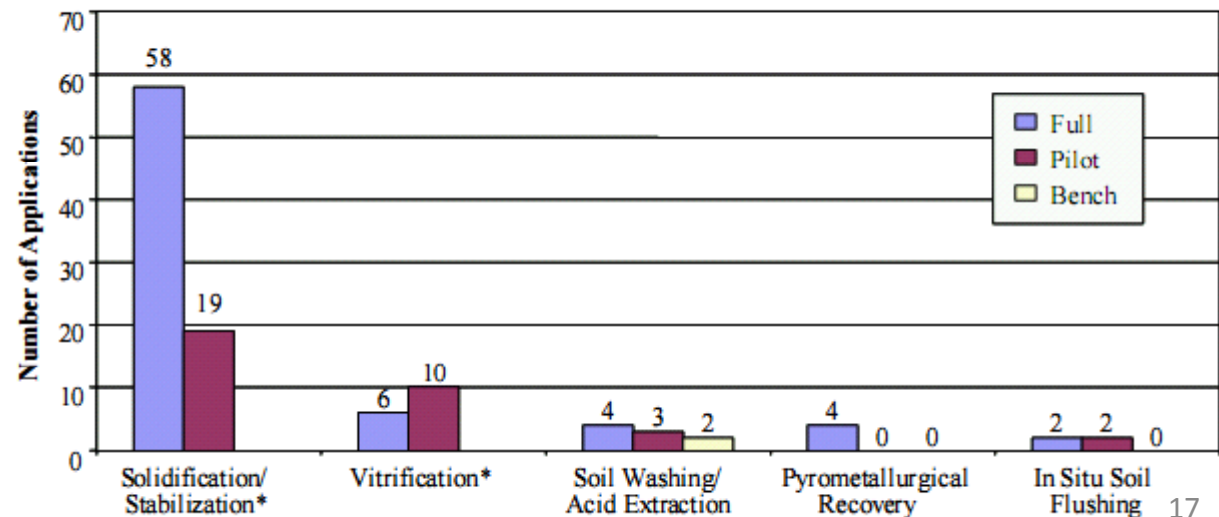
S/S procesi redukuju mobilnost arsena u životnoj sredini i u fizičkom i u hemijskom smislu.

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).



Number of Identified Applications of Arsenic Treatment Technologies for Soil and Waste





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Solidifikacija/stabilizacija (kreč i cement)

- 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 60-290\$/t
- 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





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

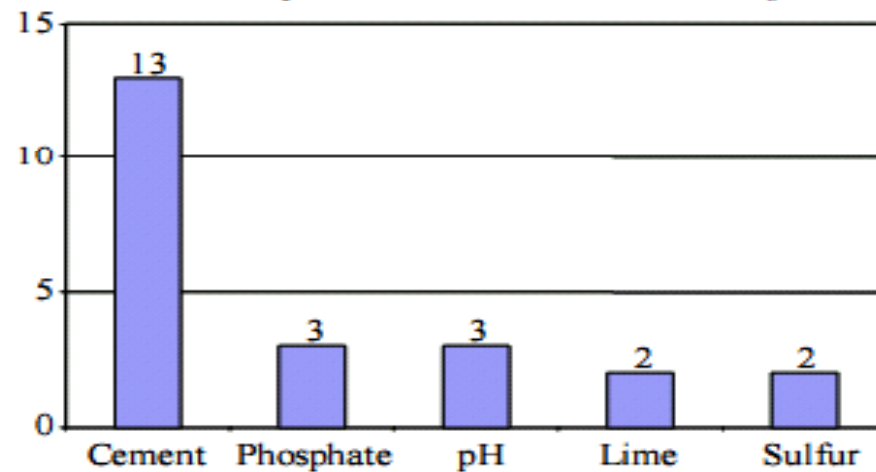
S/S tretman otpada kontaminiranog arsenom zavisi od:

- tipa i količine aditiva ili veziva kao što je cement, kreč, leteći pepeo ili jedinjenja gvožđa koja se koriste
- tipa prisutnih oblika arsena (predtretman oksidacija As(III) u As (V))
- perioda sušenja
- pranja uzoraka pre tretmana

Generalno, nakon S/S tretmana nastaju stabilizovani produkti kod kojih izluživost **As ne prelazi 5 mg/l** (TCLP)



Binders and Reagents Used for Solidification/Stabilization of Arsenic for 21 Identified Superfund Remedial Action Projects





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

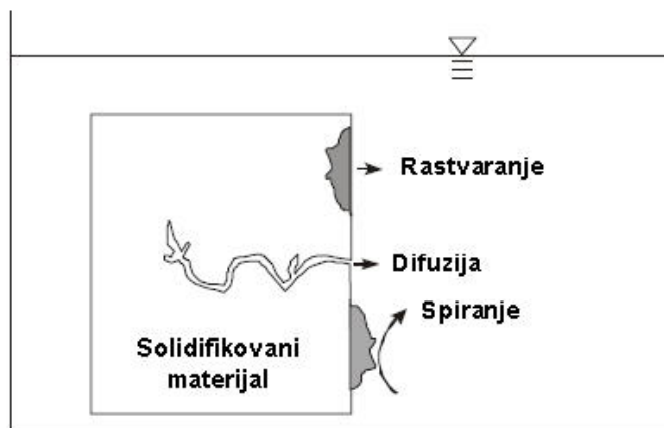
Izluživanje arsena iz S/S smeša

- Na oslobađanje arsena utiču osobine samog materijala kao i uslovi spoljašnje sredine
- Postoji veliki broj faktora koji utiču na brzinu ispiranja arsena

Hemijski faktori : Valentno stanje , pH i redoks potencijal , puferski kapacitet , prisustvo organskih materija, mešanje

Fizički faktori : Poroznost , permeabilnost

- Dva opšta procesa
 - Hemijski procesi (rastvaranje, adsorpcija, dostupnost) i
 - Procesi fizičkog transporta (advekcija, spiranje s površine, difuzija).

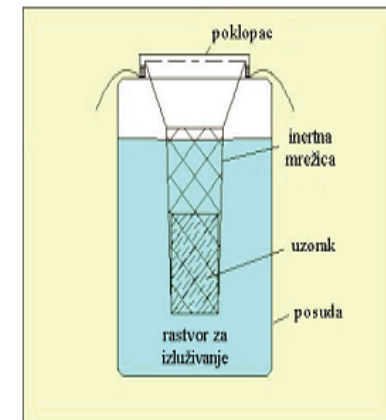
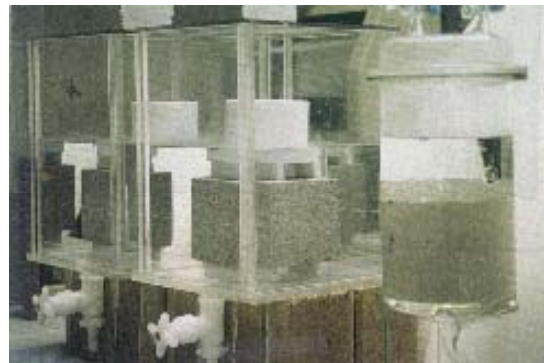




Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

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

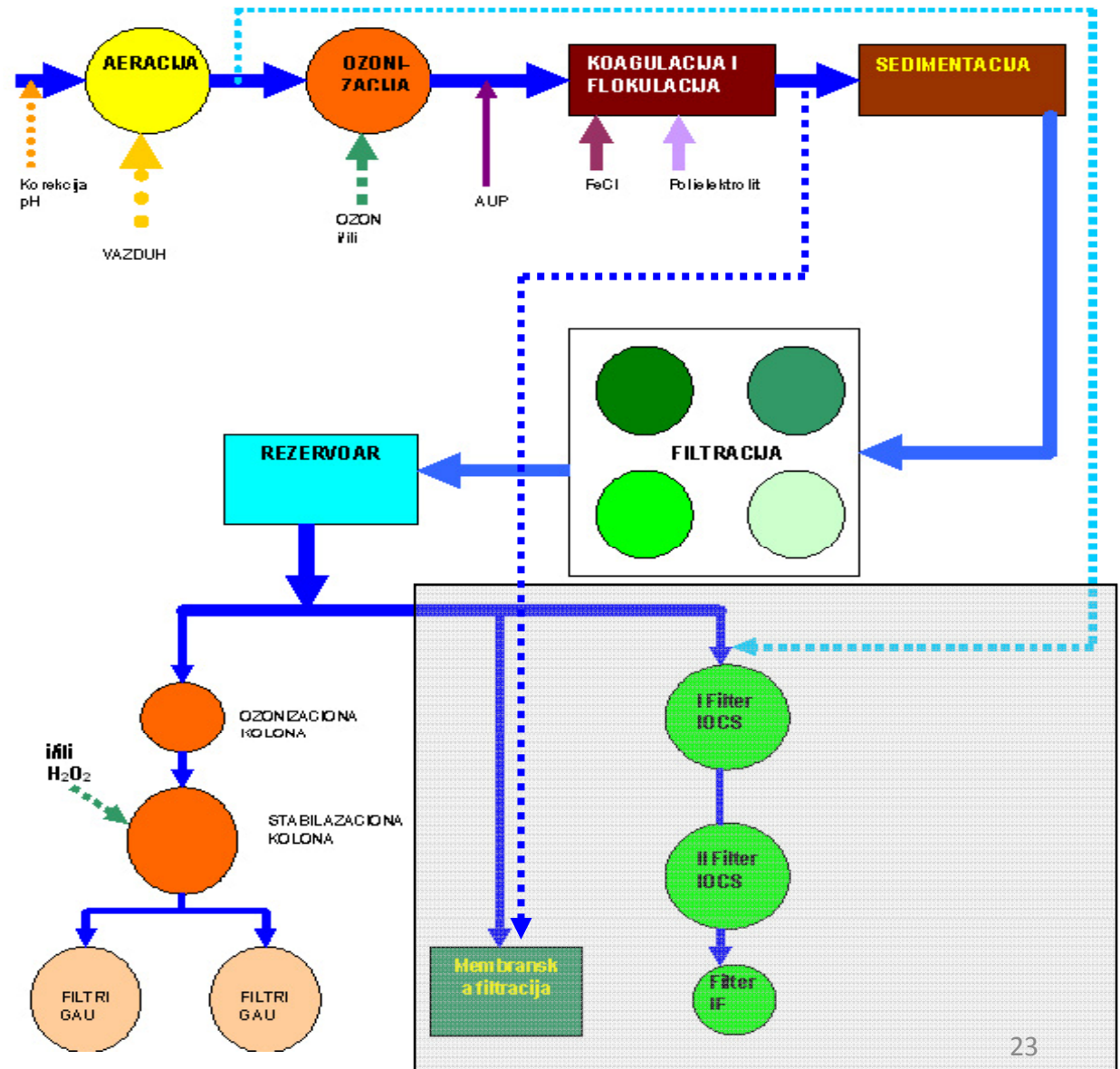




Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Solidifikacija/stabilizacija mulja bogatim arsenom – naša iskustva

- 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.





Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

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.





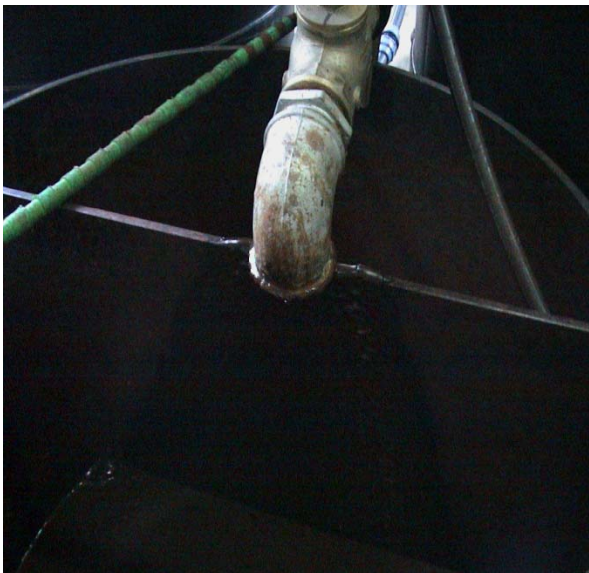
Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Pregled pripreme smeša mulja i S/S sredstava

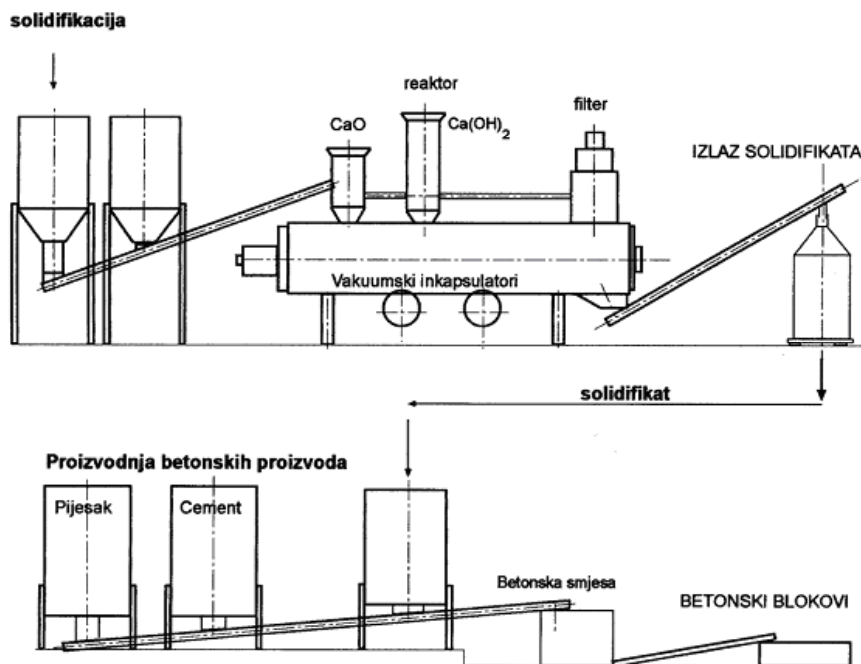
Nakon 28 dana na smešama su vršeni TCLP i DIN 38414-S4 testovi izluživanja.

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

- 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.





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Hvala na pažnji!

***Dobri susedi**
zajedno stvaraju
budućnost*

