



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Magyarország-Szerbia
IPA Határon Átnyúló Együttműködési Program

Arsen i amonijak u vodi za piće:
implementacija prekogranične
platforme za bezbednu vodu
(HUSRB/1002/121/075)

ARSENICPLATFORM

Tudásplatform létrehozása az arzén-és
ammóniummentes ivóvízért
(HUSRB/1002/121/075)

ARSENICPLATFORM

Partneri projekta:

Eötvös József koledž,
Baja, Mađarska (nosilac projekta)



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju
i zaštitu životne sredine



Iznos sredstava Evropske unije: 566.175 EUR

Početak projekta: 01.11.2011.

Kraj projekta: 31.10.2013.

A projektben résztvevő partnerek:

Eötvös József Főiskola,
Baja, Magyarország
(Vezető kedvezményezett)



Újvidéki Tudományegyetem,
Természettudományi –
matematikai Intézet



Közösségi támogatás összege: 566,175 EUR

A projekt kezdete: 2011.11.01

A projekt zárása: 2013.10.31



Projektat sufinansira
Evropska unija

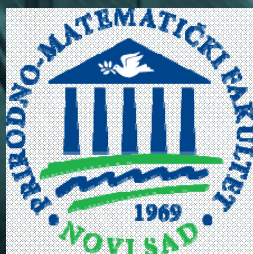


A projekt az Európai Unió
társfinanszírozásával valósul meg

Application of iron oxide coated sands for the removal of arsenic from drinking water ^{j1}

Najbolje dostupne tehnike za uklanjanje arsena i amonijaka iz vode

Malcolm Watson



Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet,
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,
Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad
e-mail: malcolm.watson@dh.uns.ac.rs
Novi Sad, 21-22. Oktobar 2013.

Slide 2

j1

Mislim da ovo treba da brišeš :)

jelenam, 10/20/2013

Sadržaj



Šta znače najbolje dostupne tehnike (BAT)

- EPA definicija
- Druge moguće BAT

BAT za uklanjanje arsena iz vode

- jonska izmena, aktivirani aluminijum-oksidi, reverzna osmoza, modifikovana koagulacija i flokulacija, modifikovano omekšavanje krečom, reverzna elektrodijaliza, oksidacija i precipitacija

BAT za uklanjanje amonijaka iz vode

- hlorisanje preko prevojne tačke, jonska izmena, produvanje vazduhom, nitrifikacija/denitrifikacija

Izbor BAT

- Specifičnost lokaliteta - pilot ispitavanje
- Troškovi, kvalifikovano osoblje, mogućnost kombinacije drugih tehnologija, otpad

Šta znače najbolje dostupne tehnike (BAT)



- Best Available technology (BAT) - EPA je definisala u Safe Drinking Water Act (1974, 1986, 1996)
- Tehnologije se procenjuje kao BAT, kada se sledeći kriterijumi ispune na zadovoljavajući način:
 - (1) sposobnost visoke efikasnosti uklanjanja;
 - (2) Istorija operacije na velikim postrenjima;
 - (3) Opšta geografska primenljivost;
 - (4) Opravdani troškovi na osnovu velikih vodovodnim sistemima;
 - (5) prihvatljivi vek trajanja;
 - (6) Kompatibilnost sa drugim procesima tretmana vode;
 - (7) sposobnost da sve vode u sistemu daju zadovoljavajuće kriterijume kontrole kvalitete

EPA-ine BAT za uklanjanje arsena iz vode (EPA, 2001)



Tehnologija	Maksimum uklanjanja (%)
Jonoizmenjivačka smola (sulfati < 50 mg/l)	95
Aktivirani aluminijum-oksidi	95
Reversna ozmoza	> 95
Modifikovana koagulacija i flokulacije	95
Modifikovano omekšavanje krečom (pH > 10.5)	90
Elektrodijaliza	85
Oksidacija i precipitacija (Fe:As 20:1)	80

Druge moguće BAT za uklanjanje arsena iz vode



Tehnologija	Maksimum uklanjanja (%)
Sorpcione tehnologije na pesku obloženom gvožđem	> 95
Sorpcione tehnologije na drugi selektivnim adsorbentima	> 95
Nanofiltracija	95

- Više pogoduju malim sistemima
- Svako tehnološko rešenje ima svoje prednosti i nedostatke

Predoksidacija As(III) u As(V)

- Generalno, uklanjanje arsenata je mnogo lakše nego uklanjanje arsenita.
 - Zbog pH vode i pKa vrednosti, arsenat je prisutan kao anjon, i arsenit je neutralna vrsta
- U podzemnim vodama, uslovi su obično anaerobni, ima više As(III) nego As(V)
- Često se primenjuje predoksidacija
 - aeracija
 - Hemijska oksidacija
 - Ozonacija, kalijum-permanganat, hlor

Jonska izmena

- Obično anjonske jonoizmenjivačke smole ili modifikovane sa nano-česticama oksida gvožđa – selektivne smole za arsen



- ✓ Dobro definisan medijum i kapacitet
- ✓ proces je manje zavisen od pH vode,
- ✗ Skup medijum
- ✗ komplikovana tehnologija – visokokvalifikovani radnici potrebni za održavanje
- ✗ smola se troši, potrebna regeneracija (**brine steam**), stvara problem sa odlaganjem otpada.
- ✗ Koncentracija sulfata < 50 mg/l
- ✗ Oksidacije As(III) je potrebna

Jonska izmena



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Aktivirani aluminijum-oksidi

- Medijum je nusprodukt proizvodnje aluminijuma. Pre svega je aluminijum-oksidi koji je aktiviran izlaganjem visokim temperaturama i kaustične sode.



- ✓ Vrlo efikasan na nižim pH (pH 5 – pH 6)
- ✓ Korišćen medijum nije opasan otpad
- ✗ Efikasnost se smanjuje sa povećanjem pH
- ✗ Može biti potrebna korekcija pH
- ✗ Regeneracija aluminijum-oksida nije preporučljiva – otpad je problematičan
- ✗ Potrebna oksidacija As(III)

Aktivirani aluminijum-oksidi

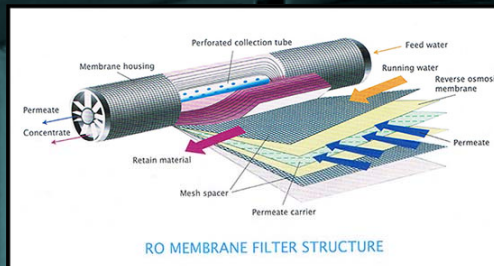


Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Reversna osmoza

- Pod pritiskom, voda je primorana da se kreće kroz membranu u suprotnom smeru od prirodnog toka osmoza



- ✓ Ne produkuje se toksični čvrst otpad.
- ✓ Vrlo efikasna – više od 95% uklanjanja
- ✓ Uklanjaju se i drugi kontaminanti iz vode
- ✗ Troši se puno vode: 20-25% vode je izgubljeno tokom procesa
- ✗ Skupa tehnologija – preporučuje se samo za veoma male sisteme,
- ✗ komplikovana tehnologija – visokokvalifikovani radnici potrebni za održavanje
- ✗ Slabo uklanjanje As(III)

Reversna osmoza



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Modifikovana koagulacija i flokulacija



- Iznad pH 7, gvožđe-hlorid je mnogo efikasniji nego aluminijum-sulfat, ispod pH 7 su slični.



- ✓ Mali investicioni troškovi, koriste se jeftine hemikalije
- ✓ Jednostavan rad
- ✗ Značajna zavisnost efikasnosti uklanjanja arsena od karakteristika vode koja se obrađuje
- ✗ Produkuju se otpadni toksični muljevi
- ✗ Oksidacija As(III) je potrebna

Modifikovana koagulacija i flokulacija



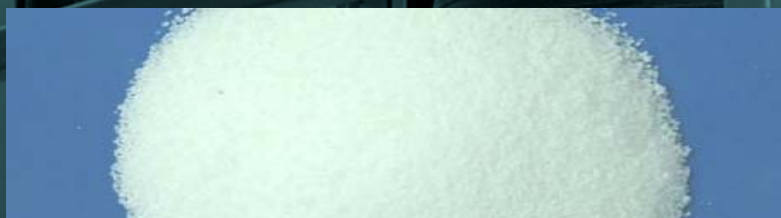
Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Modifikovano omekšavanje krečom ($\text{pH} > 10,5$)



- Dodanje krečne vode vrši precipitaciju kalcijum-karbonata i drugih jona



- ✓ Vrlo efikasan na visokim pH vrednosti
- ✗ Potrebno je da korekcija pH bude $> 10,5$ pre tretmana, i posle tretmana da bude manje od 8,5
- ✗ proizvodi velike količine kalcijum-karbonata i magnezijum-hidroksida mulja

Modifikovano omekšavanje krečom

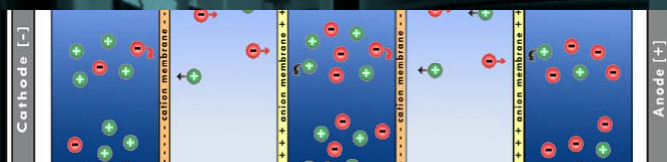


Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Reversna elektodijaliza

- Tehnologija za desalinaciju, koristi se struja da propusti soli kroz slojeve katjonske i anjonske izmenjivačke membrane



- ✓ Može da bude potpuno automatski proces
- ✓ Ne troše se dodatne hemikalije,
- ✗ Jako skup proces
- ✗ Stvara puno toksične otpadne vode (20-30% gubici)
- ✗ Toliko je skup, nije čak korišćen ni u Americi za uklanjanje arsena iz vode za piće

Reversna elektrodijaliza



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Oksidacija i precipitacija

- Istovremena oksidacija gvožđa i arsena primenom aeracije ili hemijskom oksidacijom, onda sorpcija i koprecipitacija na peščanom filteru



- ✓ Relativno jednostavan i jeftin proces
- ✓ Uklanjanje arsena *in situ*
- ✓ Oksiduju se i ostali neorganski i organski konstituenti vode.
- ✗ Potreban je veliki odnos Fe:As - 20:1 smatran se kao adekvatan, ali u praksi, što je veći odnos Fe:As to je bolje uklanjanje arsena
- ✗ Potrebna je pažljiva kontrola pH i koncentracije oksidanata

Oksidacija i precipitacija



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Sorpcione tehnologije na pesku obloženom gvožđem



- Adsorpcija arsena na pesku obloženom gvožđem je vrlo slično kao oksidacija i precipitacija
 - Ako nemate Fe u vodi, samo treba da nabaviti iz vodovoda iskorišćenu ispunu pešchanog filtra za uklanjanje gvožđe, i koristi se kao adsorbata.



- ✓ Koristi se otpad od već-postojenog sistema
- ✗ Kao ostali procesa adsorpcija, prisustva kompetivna joni može da smanjuje se efikasnost procesa

Sorpcione tehnologije na pesku obloženom gvožđem



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



BAT za uklanjanje amonijaka



- EPA ne definiše BAT za uklanjanje amonijaka
- Tehnologije koje su posmatrane kao BAT u Evropi su sledeće:
 - biološkim filteri - nitrifikacija/denitrifikacija
 - hlorisanje preko prevojne tačke
 - jonska izmena na klinoptilolit
 - produvavanje vazduhom
 - (reversna osmoza)
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Biološki procesi - nitrifikacija/denitrifikacija



■ nitrifikacija amonijaka kiseonikom do nitrata

- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 - Amonijum-oksidujuće bakterije: **Nitrosomonas**, Nitrosococcus, Nitrospira, Nitrosolobus i Nitrosovibrio
- $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ č
 - **Nitrobacter**, Nitrospina, Nitrococcus i Nitrospira
- Potrebna aeracija
- bakterije na peščanim ili GAC filterima
- potreban je i fosfor i ugljenik
- $\text{pH} > 7,5$; temperatura $> 8-10^\circ\text{C}$
- filter treba 1-3 meseca inokulacije

Biološki procesi - nitrifikacija/denitrifikacija



- Denitrifikacija - reaktori sa pakovanom ispunom:
 - Nedostatak - mala rastvorljivost N_2 može dovesti do zagušivanja reaktora
 - Strategije za kontrolu N_2 :
 - filtracija pod pritiskom u zatvorenom reaktoru da bi povećala rastvorljivost N_2 ,
 - velike brzine strujanja vode na gore i
 - postavljanje deaeracije pod vakuumom pre denitrifikacionog reaktora
- Denitrifikacija - reaktori sa fluidizovanom ispunom:
 - Prednost - imaju veću brzinu i efikasnost denitrifikacije
 - Nedostatak - proboj biomase

Biološki procesi - nitrifikacija/denitrifikacija



- Denitrifikacija - Autotrofna - neorganski izvor C (CO_2) i S ili vodonika kao elektron donor
 - $3\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 15[\text{H}] \rightarrow 1,5\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{S} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{N}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
 - ✓ Niska cena neorganskih supstrata i
 - ✓ Mala količina formirane biomase.
 - ✗ Redukovana S jedinjenja se konvertuju u SO_4^{2-} , visoke koncentracije SO_4^{2-} mogu delovati kao laksativi, MDK od 400 mg/l.
 - ✗ H_2 je idealan energetski supstrat za denitrifikaciju, ali naravno gradi zapaljivu i eksplozivnu smešu sa O_2 .

Biološki procesi - nitrifikacija/denitrifikacija

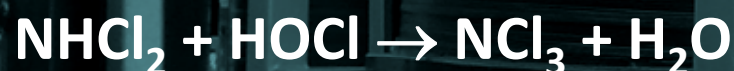
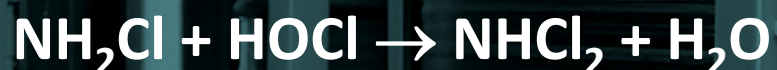


- Denitrifikacija - Heterotrofna - organski izvora C (etanol, metanol) i NO_3^- kao terminalnog elektron akceptora
 - $5\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2 + 6\text{OH}^-$
 - ✓ višak biomase nakon obrade može se mešati sa muljem nastalim obradom komunalnog otpada,
 - ✓ mali uticaj na kalcijum-karbonatni bilans vode,
 - ✗ temperaturno senzitivna proces (ispod 7-8 °C),
 - ✗ proces je osetljiv na prisustvo rastvorenog O_2 u sirovoj vodi,
 - ✗ inicijacija procesa traje oko mesec dana.

Hlorisanje preko prevojne tačke



- Hlor je korsičen kao oksidant
- oksidacija amonijaka prvo do hloramina, a zatim do N_2 i do nitrata

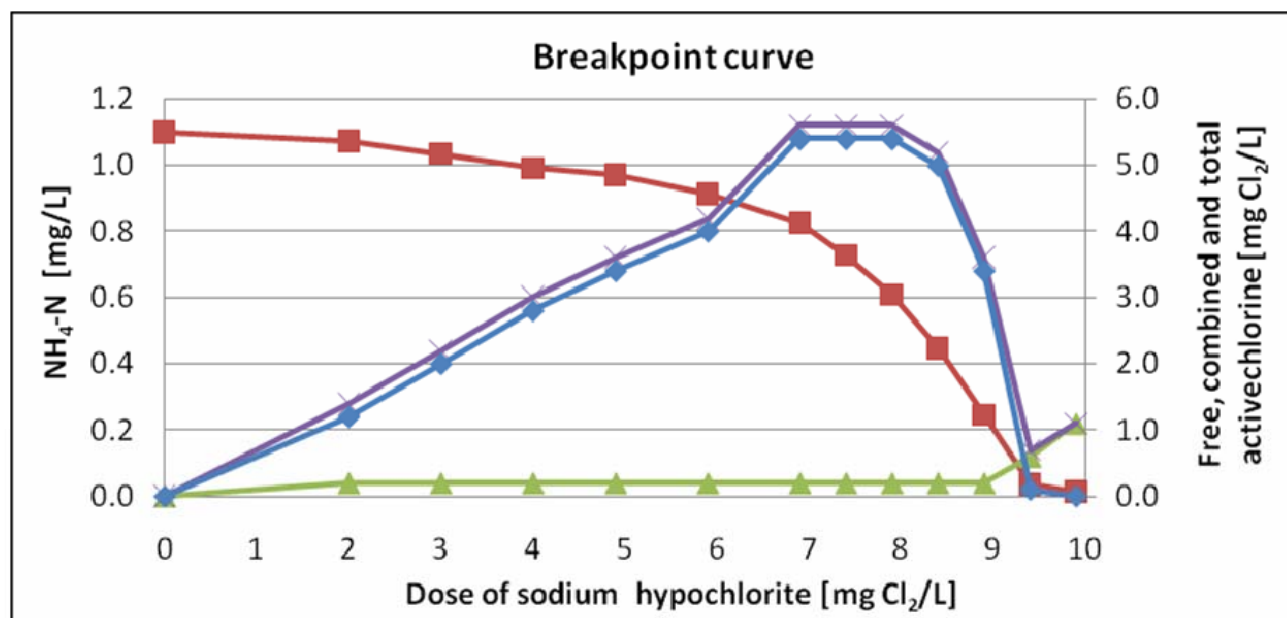


- ✓ Može da koristi se za većim koncentracija ammonia.
- ✓ Poznat tehnike
- ✗ Vrlo visoke doze hlor su potrebni
- ✗ Dolazi do formacija puno trihalometani i AOX – mora da se koristi dodatno korak adsorpcioja na aktiviran uglj

Hlorisanje preko prevojne tačke



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



■ NH₄-N [mg/L], ▲ Free active chlorine [mg Cl₂/L], X Total chlorine [mg Cl₂/L], ◆ Combined chlorine [mg Cl₂/L] depending on the dose sodium hypochlorite ([4])

Jonska izmena na klinoptilolit



- prirodni zeolit ima veliki afinitet prema amonijum jonu



- ✓ Optimalni raspon pH = 4-8
- ✓ Regeneracija - pri visokom pH sa krečom ili NaOH
- ✓ Regeneracija - pri neutralnom pH sa NaCl ili sa NaOCl koji vrši oksidaciju amonijaka do N₂
- ✗ Dosta skup medijum

Produvavanje vazduhom

■ Kreč + striping vazduhom



- ✗ potreban dodatak kreča
- ✗ nastajanje taloga karbonata
- ✗ mala efikasnost na niskim temperaturama



Izbor BAT



- Za svaki lokalitet je neophodno izvršiti posebno ispitivanje procesa - svako izvoriste ima specifičan sadržaj jona
- Često će biti potrebni različiti procesi da se uklone svi kontaminanti u vodi
- Prije ispitavanja je potrebno da identifikuje najoptimalniju kombinaciju BAT, i da se izvrši optimizacija procesa.
- Treba da se uzmu u obzir troškovi i investicije i održavnaje, potreba za kvalifikovanim osobljem, mogućnost kombinacije već-postojeće tehnologije, odlaganje otpada, itd.

Izbor BAT



- Za svaki lokalitet je neophodno izvršiti posebno ispitivanje procesa - svako izvoriste ima specifičan sadržaj jona
- Često će biti potrebni različiti procesi da se uklone svi kontaminanti u vodi
- Pilot ispitavanje je potrebno da identifikuje najoptimalniju kombinaciju BAT, i da se izvrši optimizacija procesa.
- Treba da se uzmu u obzir troškovi i investicije i održavnaje, potreba za kvalifikovanim osobljem, mogućnost kombinacije već-postojeće tehnologije, odlaganje otpada, itd.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Hvala na pažnji!
Köszönöm a figyelmet!
Thanks for listening!

Dobri susedi
zajedno stvaraju
budućnost



Literatura



- EPA (2001), National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring, Federal Register 66 (14), 6976 - 7066
- M. Klašnja (2013) xxx
- S. Tako (2012), Ammonium removal from drinking water - comparison of the breakpoint chlorination and the biological technology, Conference of Junior Researchers in Civil Engineering, 248-254