



ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



NAJBOLJE DOSTUPNE TEHNIKE ZA UKLANJANJE PRIRODNIH ORGANSKIH MATERIJA IZ VODE



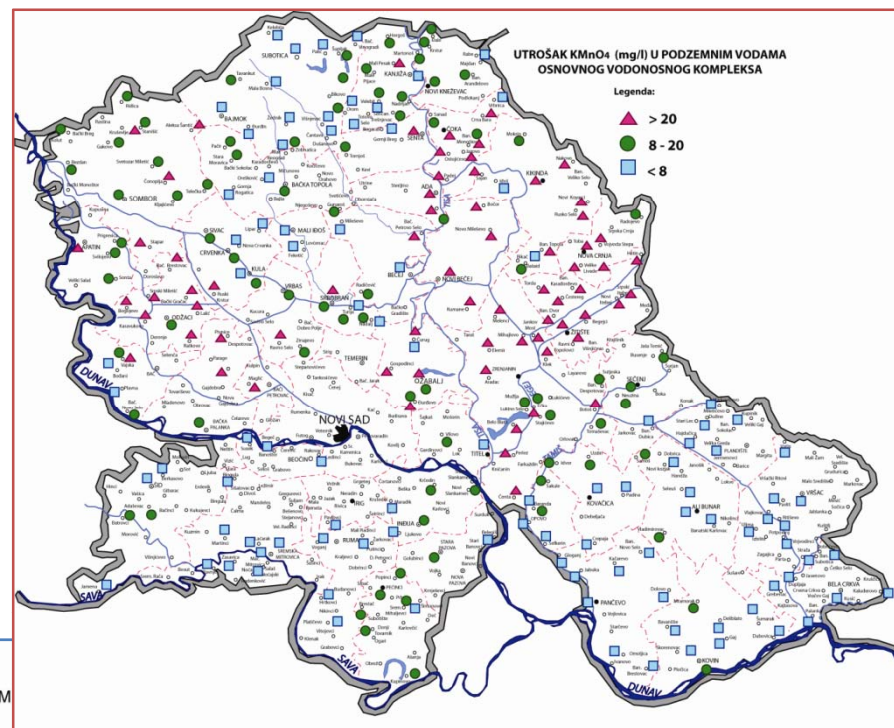
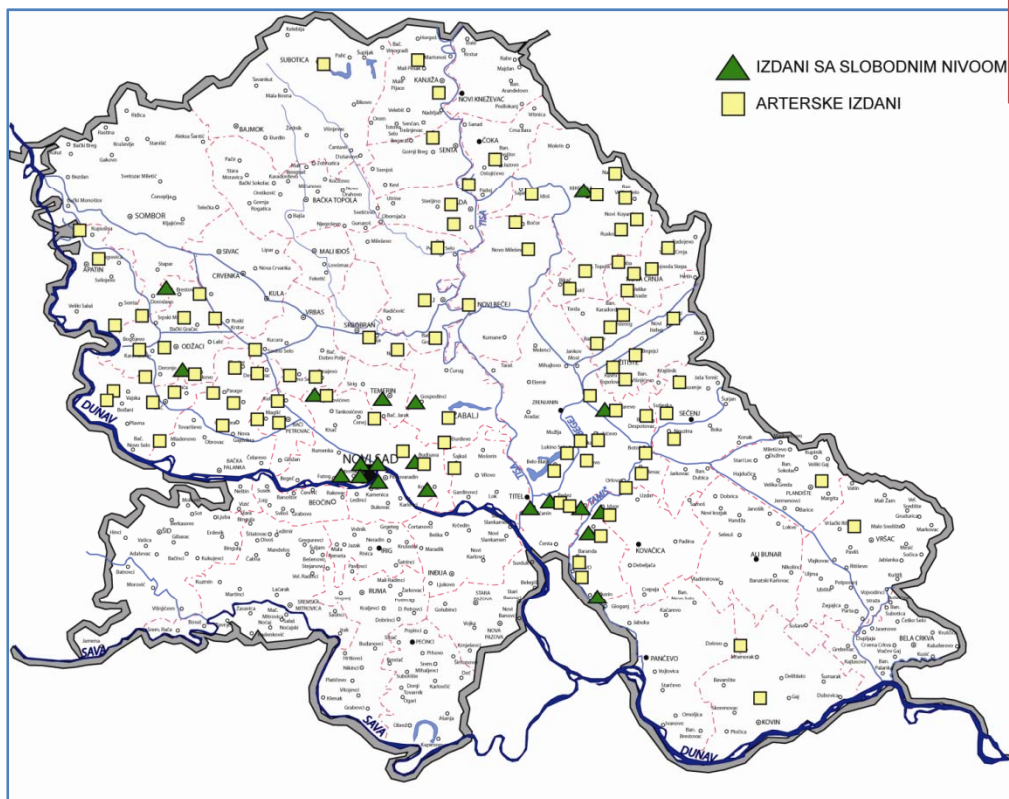
Projekat sufinansira
Evropska unija

Dr Jelena Molnar, docent
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Povećani sadržaj prirodnih organskih materija (POM) u vodi je izrazit problem kvaliteta značajnog broja izvorišta vode na području koje pokriva projekat ARSENICPLATFORM.

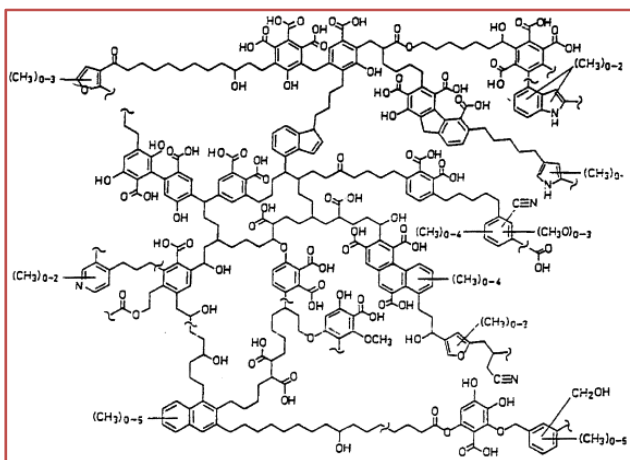


**Kvalitet resursa u pogledu
sadržaja organskih materija**

**Karta rasprostranjenja „žutih“
voda u AP Vojvodini sa
povećanim sadržajem huminskih
materija**

Problemi vezani za prisustvo POM u vodi

- ✓ uticaj na organoleptički kvalitet vode
- ✓ pogodan supstrat za rast i razvoj mikroorganizama (frakcija POM < 1000 Da)
- ✓ tendencija ka vezivanju i transportu organskih i neorganskih kontaminanata (npr. As)
- ✓ povećavaju potrebu za koagulantom u tretmanu vode
- ✓ formiranje velikog broja dezinfekcionih nusprodukata



Predlog strukture huminske kiseline (Schulten i Schnitzer)



Stepen smanjenja sadržaja POM definisan je:

Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće:

- Permanganatni broj ($8 \text{ mg KMnO}_4/\text{l}$)
- Sadržaj nekih sporednih proizvoda dezinfekcije opasnih po zdravlje
- Boja
- Mutnoća



**Pravilnik o higijenskoj ispravnosti
vode za piće ("Sl. list SRJ", br.
42/98 i 44/99)**

Lista V	
DOZVOLJENE KONCENTRACIJE DEZINFEKCIJENIH SREDSTAVA I SPOREDNIH PROIZVODA DEZINFEKCIJE mg/l	
Supstancija	Redovne prilike
Dezinfekciona sredstva	
hlor	do
hlor-dioksid	
Rezidua dezinfekcionog sredstva	
rezidualni hlor, slobodni	do 0,5
Sporadni proizvodi dezinfekcije	
bromat	0,01
formaldehid	0,9
Halogenovani acetoni	
- dibromacetoni	0,1
- dihlora	0,09
- trihlora	0,001
hloralhidrat	0,01
hlorizan (kao CN)	0,05
2,4,6-trihlorfenol	0,02
hlorit	0,2
hlorovane sirćetne kiseline	
- dihlorsirćetna kiselina	0,05
- trihlorsirćetna kiselina	
Trihalometani	0,1
- bromdihlormetan	0,0015*
- bromoform	
- dibromhlormetan	
- hloroform	0,04*
*Uzorci za ove parametre uzimaju se nakon bilo kog vremena delovanja hlora i na izlazu iz postrojenja za obradu vode. Vrednost za koncentraciju bromdihlormetana mogu se povećati na 0,025 mg/l, ukoliko se vrednost za koncentraciju hloroforma smanji na 0,03 mg/l.	

Uklanjanje POM iz vode

- Smanjenje ukupnog sadržaja POM.
 - Selektivnost u uklanjanju POM.
-
- Uklanjanje POM iz vode je u opštem slučaju i tehnički složenije, i skuplje, od uklanjanja neorganskih materija iz vode.
 - Izbor *načina uklanjanja* organskih materija, pojedinog procesa ili kombinacije procesa, zavisi od prirode tih organskih materija, od sadržaja organskih materija, i od toga u kojoj meri treba ukloniti organske materije.

Uklanjanje POM iz vode

Koagulacija i flokulacija

Adsorpcija – granulovani aktivni ugalj

Adsorpcija – aktivni ugalj u prahu

Oksidacija i unapređena oksidacija

Membranska separacija

Jonska izmena

KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Uklanjanje POM koagulacijom i flokulacijom: koprecipitacija sa koagulantom i adsorpcija POM na oformljenim flokulama koagulanta, a nastale flokule se uklanjaju taloženjem/flotacijom i završno bistrenje se izvodi filtracijom; u savremenoj praksi je jedna od najzastupljenijih tehnika.

- **KONVENCIONALNI KOAGULANTI:**

- gvožđe(III)-hlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i
- aluminijum-sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

- **KOAGULANTI NOVE GENERACIJE NA BAZI POLIALUMINIJUMA (PACL):**

- polialuminijum-hlorid i
- polialuminijum-sulfat

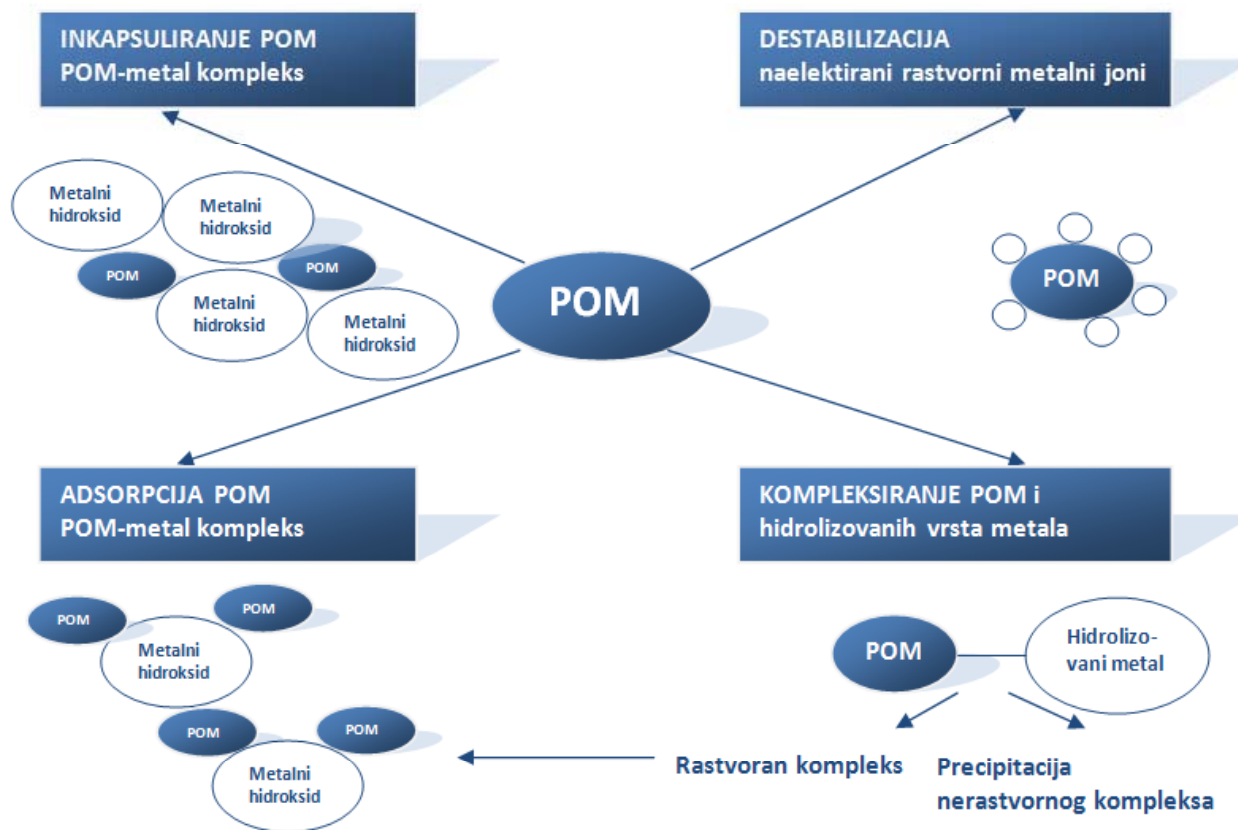
- Za razliku od klasičnih koagulanata, koji prvo podležu hidrolizi i na taj način obrazuju aktivne pozitivno naelektrisane čestice, ovi koagulanti su rastvori sa unapred formiranim polimernim česticama aluminijuma (najčešće su $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, $\text{Al}_{18}(\text{OH})_{49}^{5+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$).

Faktori koji utiču na efikasnost koagulacije u uklanjanju POM

- **Karakteristike POM**
 - ✓ veličina molekula,
 - ✓ prisustvo različitih funkcionalnih grupa,
 - ✓ naelektrisanje molekula i
 - ✓ hidrofobnost
- **vrsta koagulanta**
- **doza koagulanta,**
- **pH,**
- **uslovi mešanja,**
- **temperatura,**
- **prisustvo dvovalentnih katjona i koncentracija destabilizacionih anjona**
 - ✓ bikarbonata,
 - ✓ hlorida i
 - ✓ sulfata



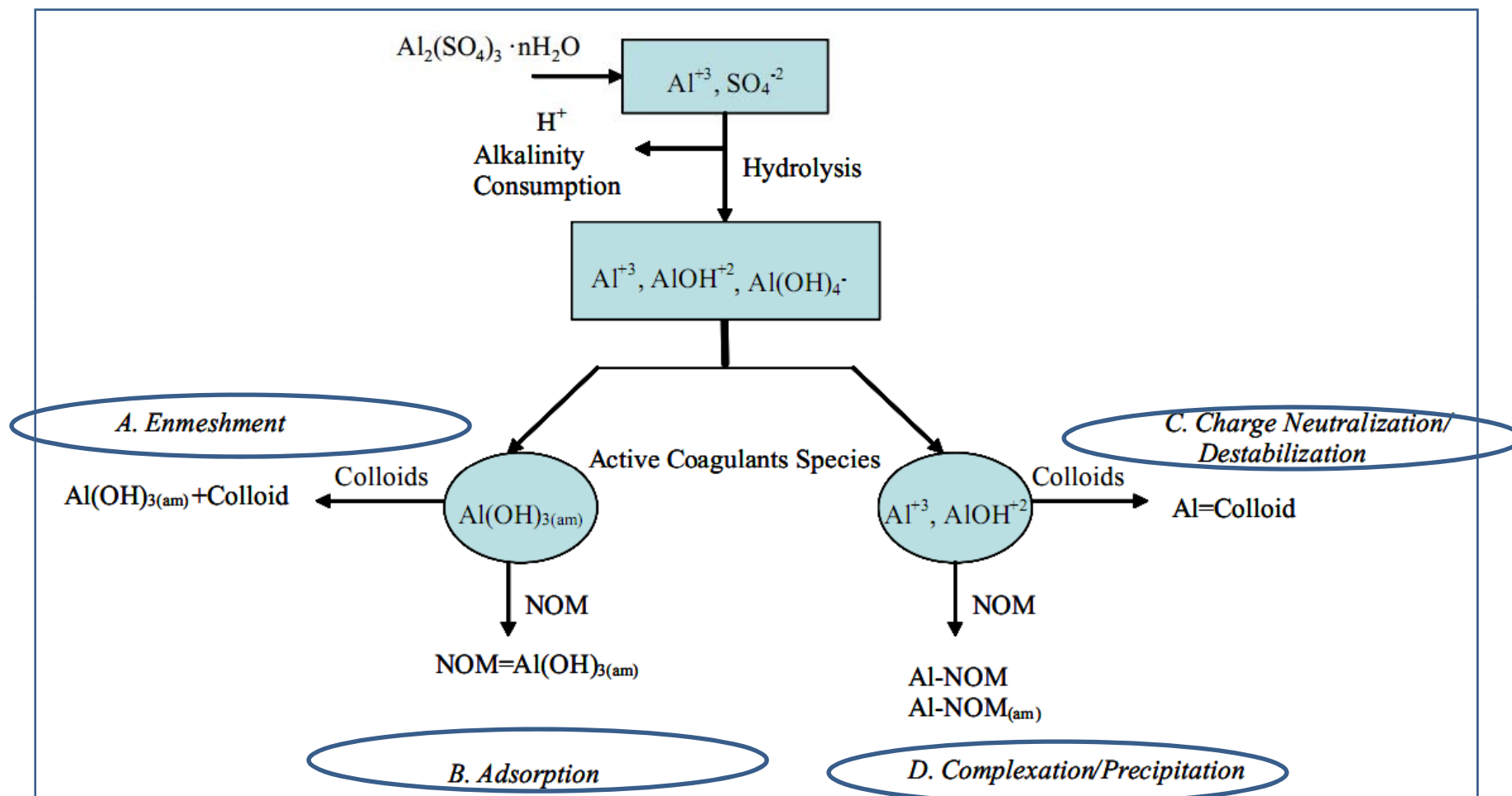
Mehanizmi uklanjanja POM koagulacijom



Predloženi mehanizam uklanjanja POM koagulacijom (Jarvis i sar., 2004; Matilainen i sar., 2010)

Usled različitog sastava POM, mehanizam uklanjanja koagulacijom će se razlikovati u zavisnosti od strukture POM prisutnih u vodi.

Reakcioni putevi u procesu koagulacije - primer za aluminijum-sulfat



Neutralizacija negativno naelektrisanih koloidnih čestica POM adsorpcijom na površinu pozitivno naelektrisanog koagulanta i ugrađivanje koloida u precipitat $\text{Al}(\text{OH})_3$ ili $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Značaj pH za proces koagulacije/flokulacije

- pH vrednost, utiče na: površinsko naelektrisanje koloida, naelektrisanje rastvorene faze koagulanta, površinsko naelektrisanje flokula, rastvorljivost koagulanta.
 - Problem održavanja optimalne pH usled dodatka hidrolizujućih koagulanata, postoji mogućnost potrebe određenih korekcija pH vrednosti.
 - Hidrolizom soli gvožđa i aluminijuma tokom koagulacije nastaju kiseline, koje teže da snize pH vode, usled čega može doći do rastvaranja hidroksida. Za vode sa malim alkalitetom (malo bikarbonatnih jona) neophodan dodatak baze da bi se nastale kiseline neutralisale, dok je za vode visokog alkaliteta potrebno dodati kiselinu da bi se postigla optimalna pH vrednost za koagulaciju
-
- Optimalna pH vrednost za koagulaciju primenom soli aluminijuma je u opsegu pH od 5,0-6,5 (5 i 100 mg/l).
 - Optimalna pH vrednost za koagulaciju organskih materija solima Fe(III) je na pH 4-5 (čak i *pH* 5-7) (30-300 mg FeCl₃/l).

Poboljšana koagulacija (*eng. enhanced coagulation*)

- Optimizacija koagulacije, čija je svrha uklanjanje POM i prekursora sporednih proizvoda dezinfekcije (*USEPA, 1999*).
 - Optimizacije doze i vrste koagulantata
 - pH koagulacije
 - dodatak aktivnog uglja u prahu pre koagulacije,
 - često se primenjuje i ozonizacije u vidu predtretmana.
- **Prema USEPA Stage 1 (Faza I) (1999), implementacija poboljšane koagulacije ili omekšavanje vode je neophodno ukoliko je TOC sirove vode veći od 2 mg/l.**

Uklanjanje TOC poboljšanom koagulacijom

Source Water TOC (mg/L)	Source Water Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)		
	0 – 60	60 – 120	> 120
2 -4	35%	25%	15%
4 -8	45%	35%	25%
> 8	50%	40%	30%

Source: USEPA, 1999.

Ukoliko je alkalitet vode visok, treba sniziti pH do vrednosti gde se postiže optimalno uklanjanje TOC (Faza II).

- Primena jar-test eksperimenata i primena alternativne kombinacije koagulanata, primena filtracije, korekcija pH.
- Jar test treba sprovoditi dodatkom $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O})$ ili ekvivalentnu dozu soli gvožđa (u intervalima od 10 mg/l) dok se pH ne spusti do željene vrednosti:

Ciljana pH vrednost koagulacije (Faza II, USEPA, 1999)

Alkalinity (mg/L)	0 - 60	60 - 120	120 – 240	> 240
Target pH	5.5	6.3	7.0	7.5

Source: USEPA, 1999.

- U nekim slučajevima poboljšana koagulacija može imati i negativne efekte na sistem vode za piće:
 - Korozija,
 - Primarna dezinfekcija
 - Povećanje sadržaja neorganskih konstituenata
 - Može zahtevati modifikaciju rukovanja, tretmana, operativnost i dispoziciju generisanog mulja.

Podobnost uklanjanja POM koagulacijom na osnovu SUVA vrednosti

Veza između SUVA vrednosti i uklanjanja DOC procesom koagulacije (Edzwald i Tobiason, 1999)

$$SUVA = \frac{UV_{254} (cm^{-1}) * 100}{DOC (\frac{mg}{L})}$$

SUVA	Sastav POM	Koagulacija	Uklanjanje DOC
>4	Akvatične huminske supstance, visoke hidrofobnosti i molekulskih masa.	POM kontrolišu koagulaciju, dobro uklanjanje DOC	>50% za aluminijum, malo veći stepen uklanjanja za soli gvožđa
2-4	Smeša akvatičnih huminskih supstanci i drugih POM, smeša hidrofobnih i hidrofilnih POM, odnosno prisustvo jedinjenja različitih molekulskih masa	POM utiče na koagulaciju, uklanjanje DOC može biti loše do dobro	25-50% za aluminijum, malo veći stepen uklanjanja za soli gvožđa
<2	Uglavnom nehuminske, niske hidrofobnosti, jedinjenja niskih molekulskih masa	POM ima mali uticaj na koagulaciju, slabo uklanjanje DOC	<25% za aluminijum, malo veći stepen uklanjanja za soli gvožđa

Hidrofobna frakcija je, usled veće količine negativnog naelektrisanja koje potiče od prisustva jonizujućih grupa, kao što su karboksilne i fenolne grupe, podložnija uklanjanju koagulacijom.

Uklanjanje ukupnog organskog ugljenika na osnovu TSUVA vrednosti (Archer i Singer, 2006)

SUVA	TOC Removal (%)
> 1-2	35
> 2-3	40
>3-4	40
> 4	55

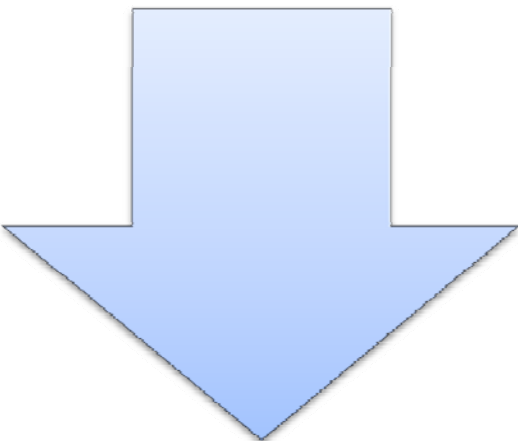
Sa porastom TOC sirove vode raste i potreba za koagulantom

30-70% uklanjanja POM
17-89% PFTHM

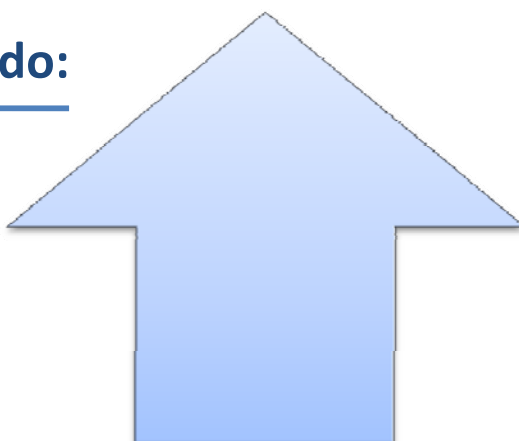
Proces koagulacije/flokulacije se vodi tako da se postigne optimum i efekta bistrenja i efekta uklanjanja POM, vodeći naravno računa i o: rezidualnoj koncentraciji koagulanta u vodi, utrošku koagulanta, količini flokulacionog mulja, i troškovima.

- I. ako se kao koagulant koriste soli aluminijuma veoma je važna kontrola pH vode;
- II. kombinovanjem neorganskog koagulanta i malih doza flokulanta (obično nekog sintetskog makromolekula) značajno se može smanjiti doza koagulanta, i količina flokulacionog mulja;
smanjenju doze aluminijum-sulfata za 67% (Bolto i sar., 2001);
- III. u pojedinim slučajevima soli aluminijuma se ne pokazuju dovoljno efikasnim u uklanjanju POM, pa se kombinovanjem sa sintetskim organskim koagulantom postiže bolji efekat uklanjanja POM;
dobro uklanjanje hidrofobne frakcije POM sa sintetskim organskim koagulantom (Bolto i sar., 1999);
- IV. predozonizacija poboljšava, ali može i da pogorša efekat koagulacije, zavisno od tipa koagulanta, doze ozona i karakteristika vode (Matilainen i sar., 2010).

Dobro sprovedena koagulacija je esencijalna za efikasno:

- 
- bistrenje i filtraciju,
 - kontrolu sporednih proizvoda dezinfekcije,
 - za minimizaciju rezidua koagulacionih sredstava,
 - minimizaciju nastanka mulja i
 - smanjenje operativnih troškova.

Neadekvatna koagulacija može dovesti do:

- 
- porasta rezidua aluminijuma ili gvožđa, u tretiranoj vodi i do taloženja čestica mutnoće nakon tretmana i
 - njihove depozicije u cevima distributivnog sistema.

Ukoliko je poboljšana koagulacija nedovoljno efikasna za uklanjanje POM, može se primeniti tretman sa aktivnim ugljem (AUP, GAU)

UKLANJANJE POM ADSORPCIJOM

- Najčešće korišćeni adsorbent u tehnologiji vode *je aktivni ugalj*.
- Osobine i kapacitet adsorpcije aktivnog uglja zavisiće od materijala od koga je sačinjen i od raspoložive površine za adsorpciju.
- Aktivni ugalj ima veoma dobre efekte u uklanjanju POM iz vode.
- Za obradu vode koristi se:
 - *granulisani aktivni ugalj (GAU)*, efektivnog prečnika 0,55 mm do 1,35 mm, i
 - *aktivni ugalj u prahu (AUP)* čija je raspodela veličina čestica obično takva da su dimenzije najmanje 80% čestica do 44 μm .



Adsorpcija na GAU je, po preporukama USEPA-e, jedna od najbolje dostupnih tehnologija za uklanjanje mnogih prirodnih i sintetskih organskih materija iz vode, *kao i za kontrolu nastajanja dezinfekcionih nusproizvoda (USEPA, 1999a).*

- Adsorpcija uključuje dva tipa interakcija:
 - Fizičke sile: dipolni momenat, polarizacija, disperzija ili repulzione interakcije
 - Hemijske sile: valentne sile, povećavaju se distribucijom elektrona između čvrste površine i adsorbovanih atoma rezultujući hemijskim reakcijama.
 - Hemijske veze su jače u odnosu na fizičku sorpciju.
- Tip adsorpcije zavisi od prirode sistema adsorbent-adsorbat, reaktivnosti površine, temperature, pritiska.

Adsorpcija huminskih materija na uglju

- Sledi modifikovanu Feundlich-ovu jednačinu i tako pokazuje da se koncepti za dobro definisane sintetske polimere mogu primeniti i na ove prirodne makromolekule čija struktura nije u potpunosti definisana.
- Modifikovana jednačina ima oblik:

$$q=K_F(C/D)^{1/n}$$

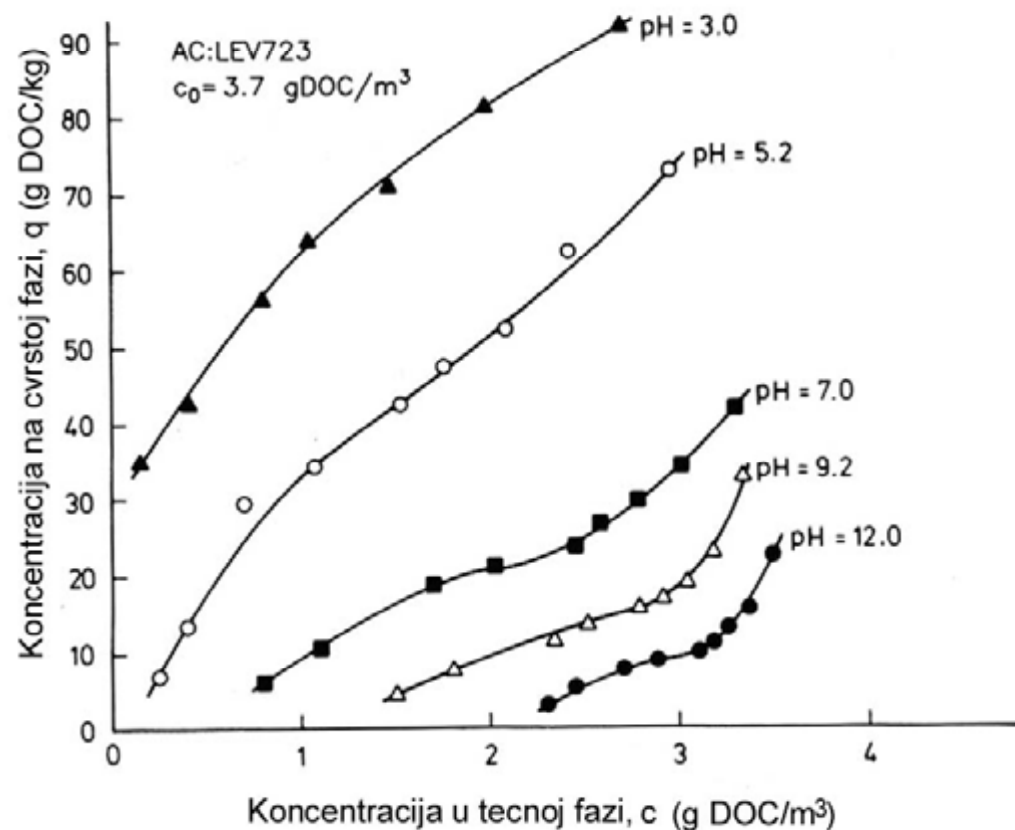
- q- količina adsorbovane supstance na čvrstoj fazi u jedinicama koncentracije, (na primer mg/kg)
- C - koncentracija u tečnoj fazi,
- D - doza adsorbenta,
- a K_F i n odgovarajuće konstante.

Adsorpcija POM

- *Adsorpcioni kapacitet i snaga jako zavise od karakteristika POM i vrste aktivnog uglja.*
- Faktori koji utiču na adsorpciju uključuju veličinu i hemijske karakteristike POM kao i strukturu pora i hemiju površine aktivnog uglja.
- Usled polidisperzne prirode POM, različite frakcije POM imaju različit stepen adsorptivnih interakcija sa sorbentom.
- Primer: jako adsorbabilna frakcija POM favorizuje adsorpciju pri nižim dozama uglja.
- Adsorpcija POM zavisi od parametara kvaliteta vode, kao što su jonska jačina i pH, što uslovljava naelektrisanje i konfiguraciju POM.

Ono što je specifično, adsorpcija negativno naelektrisanih POM na površinu aktivnog uglja se generalno povećava sa povećanjem jonske jačine i smanjenjem pH.

Snižavanjem pH na vrednost pri kojoj će negativno naelektrisanje POM biti neznatno, utiče na smanjenje elektrostatičkih interakcija, a samim tim i favorizuje proces adsorpcije.



***Adsorpcione izoterme huminskih materija iz vode jezera Constance
na različitim pH vrednostima***

Primena aktivnog uglja u prahu

- Pogodan je za obradu vode u kojoj se problem POM javlja povremeno, na primer: produkti metabolizma algi u površinskoj vodi tokom letnjih meseci;
- **Primena aktivnog uglja** u standardnom (celogodišnjem) radu postrojenja za pripremu vode za piće, **u kombinaciji sa procesom koagulacije i flokulacije**, sa veoma dobrim učinkom u smanjenju sadržaja POM kao prekursora stvaranja DBP: uklanjanje POM povećano je za 70%.
- **AUP efikasan za uklanjanje srednje- i niskomolekularnih frakcija POM, uključujući molekule sa niskom SUVA vrednosti .**
- Slab učinak dodatka AUP, isto u kombinaciji sa koagulacijom i flokulacijom: povećanje uklanjanja DOC samo za 7%, i bez poboljšanja u uklanjanju prekursora DBP.

Učinak AUP u uklanjanju POM u velikoj meri zavisi od tipa AUP, kao i od kvaliteta vode koja se obrađuje.



Prednost primene AUP

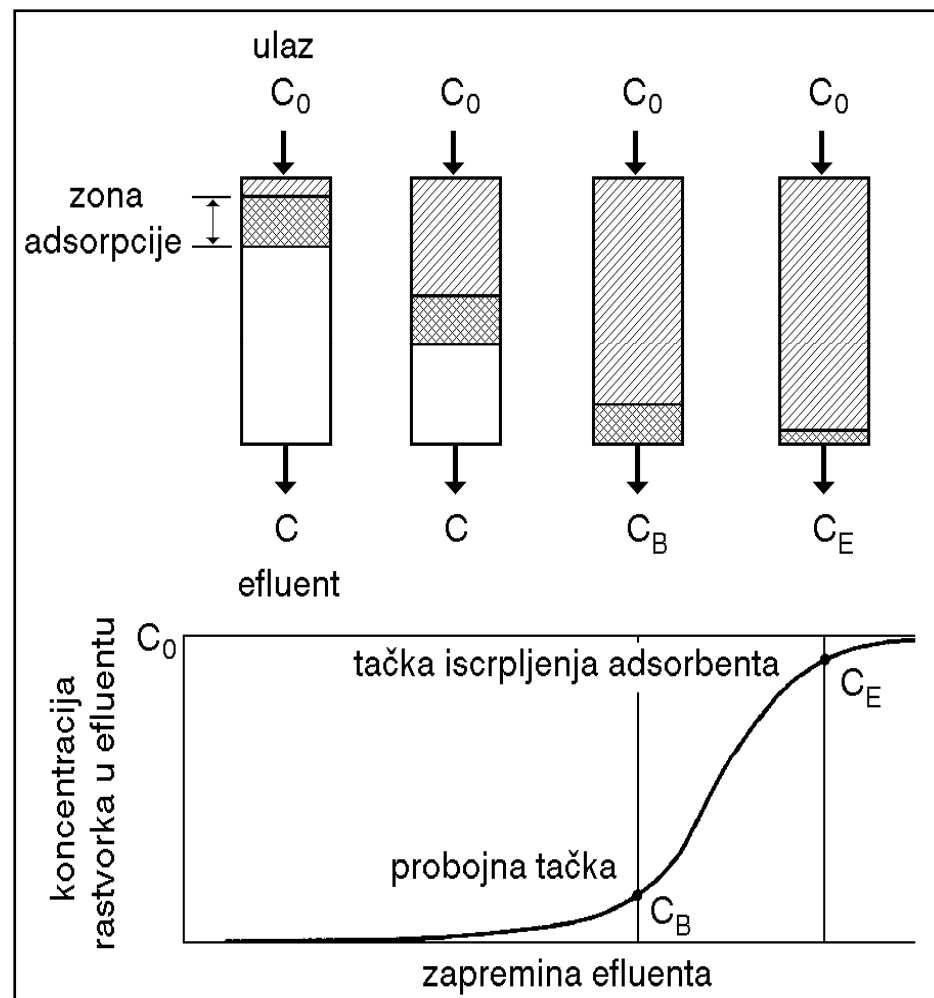
- **Može da se iskoristiti postojeća oprema: taložnik, filter; odnosno da se prečišćavanje vode adsorpcijom na aktivnom uglju može ukomponovati u postojeće procese pripreme vode**, na primer u proces bistrenja vode koagulacijom i flokulacijom, ili filtracijom, ili u postojeći proces koagulacije i flokulacije postavljen sa ciljem uklanjanja POM iz vode.
- **Iskorišćeni AUP se izdvaja na postojećem taložniku i/ili filteru**, a potrebno je postojeću opremu dopuniti samo sa uređajem za pripremu i doziranje aktivnog uglja u prahu (koji se u vodu dodaje kao gusta vodena suspenzija).
- U suprotnom, za uklanjanje AUP posle kontakta sa vodom bi se morao postaviti poseban separacioni stepen, što je neekonomično. **Primer kombinovanja AUP sa drugim postupkom za uklanjanje (dela) POM, je kombinovanje AUP i ultrafiltracije (UF)**, pri čemu se na UF-membrani zadržava AUP, a UF-membrana sama uklanjanja deo POM.

- **Osnovna mana ovog procesa adsorpcije** je nedovoljno iskorišćenje AUP, tako da je ostvarivanje niskih koncentracija organskih materija u obrađenoj vodi povezano sa velikim utroškom AUP, na primer 150 mg/L.
- Primena novih ugljeničnih materijala, nano materijali, koji imaju budućnost u pripremi vode, usmerenoj ka uklanjanju POM; ali to je, za sada, verovatno previše skup način uklanjanja POM.



Primena granulovanog aktivnog uglja (GAU)

- GAU je pogodan za obradu vode u kojoj se stalno nalaze organske materije, ili vode u kojoj se koncentracija organskih materija veoma menja.
- Efikasnost uklanjanja organskih materija, kod dobro dimenzionisanog adsorbera sa GAU, praktično ne zavisi (u najvećem delu radnog ciklusa adsorbera) od koncentracije organskih materija u vodi koja se obrađuje.



Uklanjanje POM adsorpcijom-primeri

- I. Prosečno smanjenje vrednosti DOC primenom GAU filtracije bilo 49,5%, u prva tri meseca, 30,1%, u druga tri meseca i 21,5% u tokom poslednja tri meseca.
- II. Povećanjem EBCT može se postići povećanje efikasnosti uklanjanja POM. Efikasno uklanjanje biodegradabilne frakcije POM može postići za relativno kratko vreme od 5-9 min.
- III. Na početku rada GAU filtera može postići smanjenje TOC i PFTHM do 80%.
- IV. GAU filtracijom (EBCT 23 min.) vode sa visokim sadržajem prekursora trihalometana (100-250 $\mu\text{g/l}$ PFTHM), smanjuje se sadržaj ovih komponenti u efluentu na svega 25 $\mu\text{g/l}$ (nakon 2000 BV). Nakon obrađenih 5000 BV ove vode PFTHM u efluentu dostiže vrednost od oko 100 $\mu\text{g/l}$.
- V. Uticaj adsorpcije na granulovanom aktivnom uglju (EBCT 17-18 min.) na promenu sadržaja aldehida, ogleda se u smanjenju u proseku za 51-66%, nakon 5000 BV, u zavisnosti od primenjenog granulovanog aktivnog uglja (Norit Row 0,8 Supra, Norit GAC 1240, K-81/B i KCS).

Problem u radu sa GAU

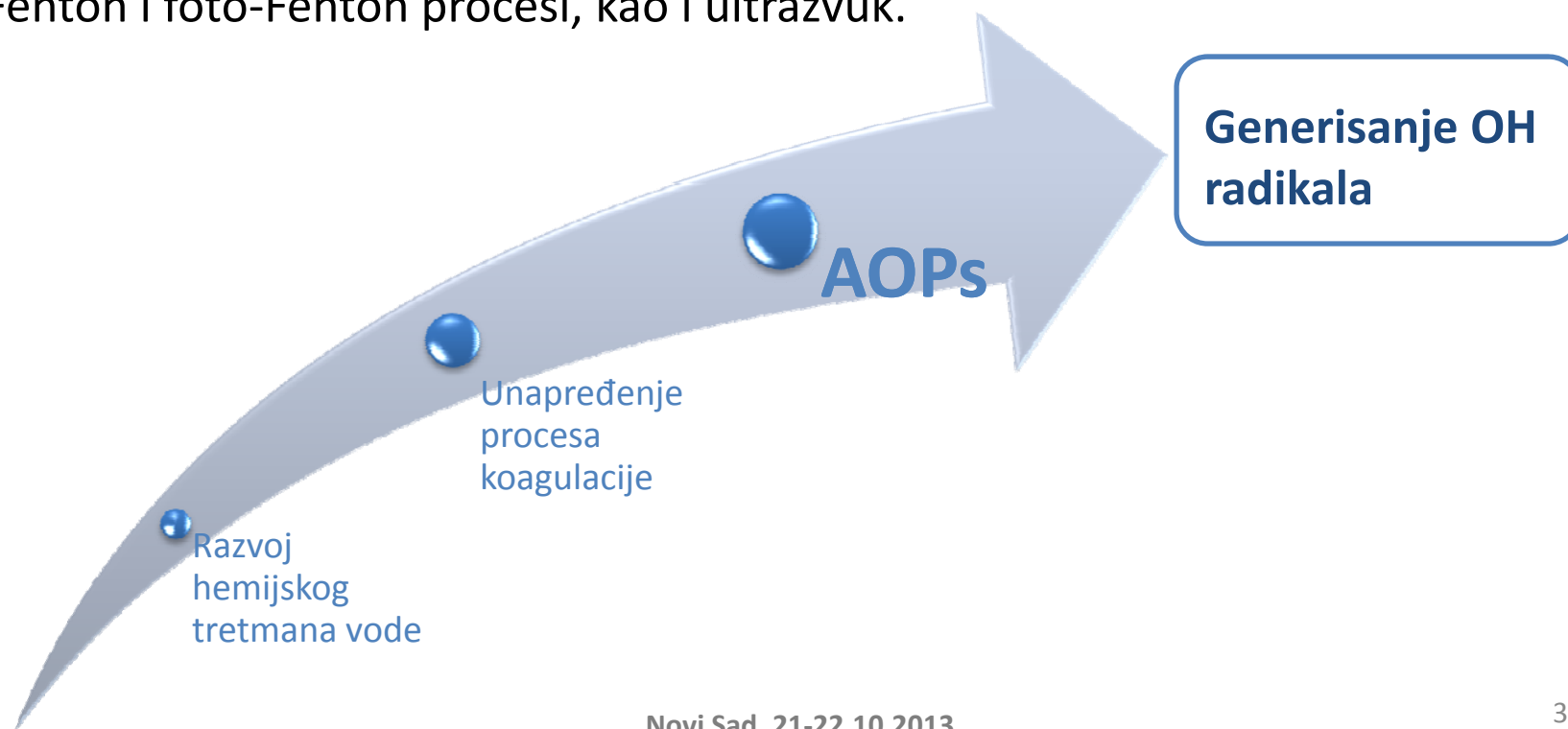
- **Adsorber sa GAU pred kraj radnog ciklusa počinje da propušta organske materije malih molekulskih masa**, zbog tzv. hromatografskog efekta: organske materije veće mase počinju da „istiskuju” sa GAU manje organske molekule;
- U tom pogledu situacija je pogoršana pri korišćenju regenerisanog aktivnog uglja, koji ne uklanja najveći deo organskih materija sa najmanjim molekulskim masama.
- Ta situacija se u znatnoj meri popravlja primenom postupka sa **biološki aktivnim granulisanim aktivnim ugljem (BGAU)**: odgovarajuća mikro-flora nakupljena na GAU uklanja značajan deo organskih materija malih molekulskih masa koristeći ih kao hranu.

Sem toga, BGAU u odnosu na GAU ima i **veći kapacitet obrade vode**, ali zahteva i pojačanu kontrolu mikrobiološkog stanja vode iz adsorbera sa BGAU, usled mogućnosti spiranja mikro-flore sa aktivnog uglja.

UKLANJANJE POM OKSIDACIONIM I UNAPREĐENIM OKSIDACIONOM PROCESIMA

- **PRIMENA OZONIZACIJE**

- Poslednjih godina izvode se intenzivna istraživanja postupka uklanjanja POM sa tzv. **UNAPREĐENIM POSTUPCIMA OKSIDACIJE, AOPs** (eng. *Advanced Oxidation Processes*), kao što su: O_3/H_2O_2 ; O_3/UV ; UV/H_2O_2 , TiO_2/UV , H_2O_2 /katalizator, Fenton i foto-Fenton procesi, kao i ultrazvuk.



Mehanizam ozonizacije

- **Primena procesa ozonizacije uvek obuhvata primenu:**

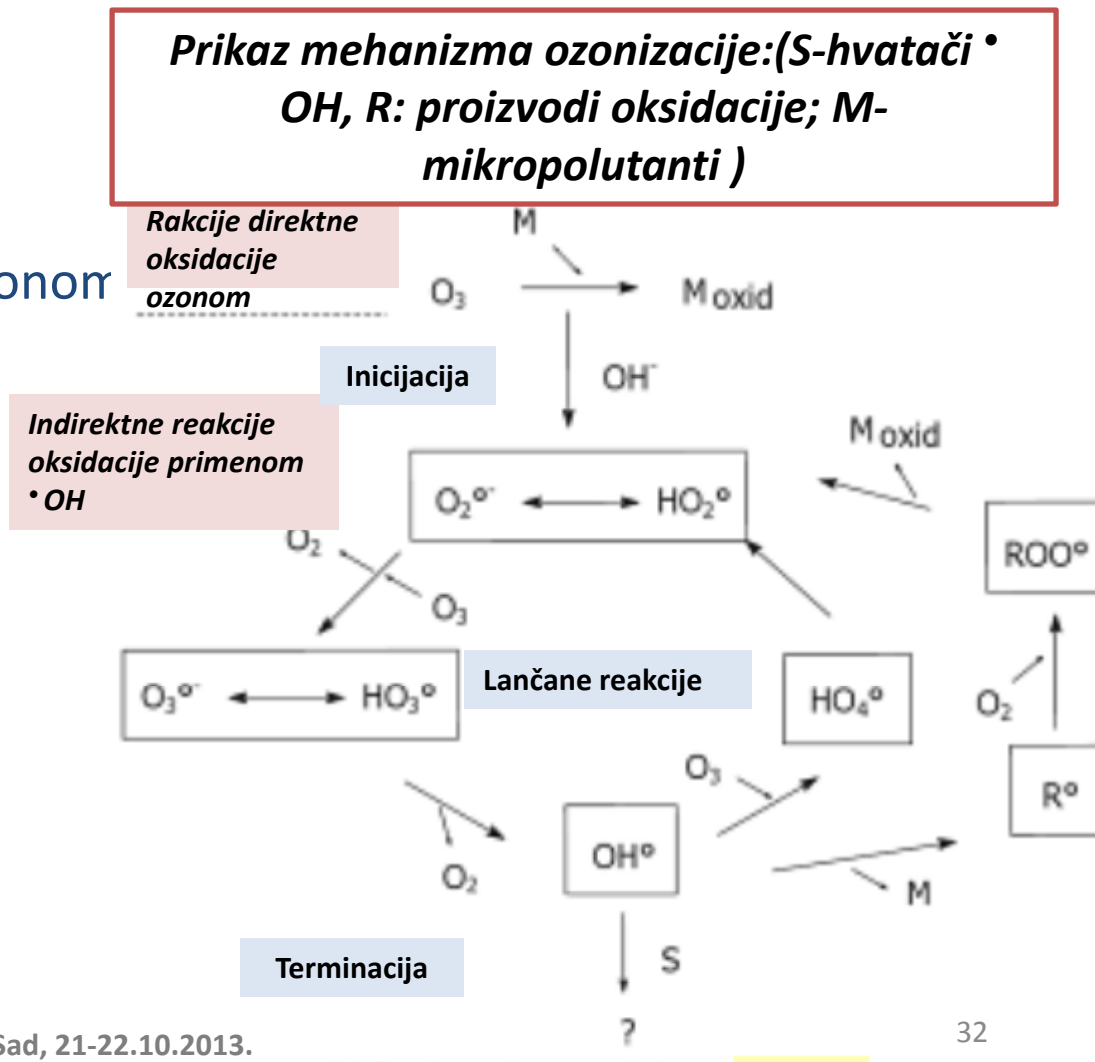
- *Ozona*
- *Hidroksil radikala*

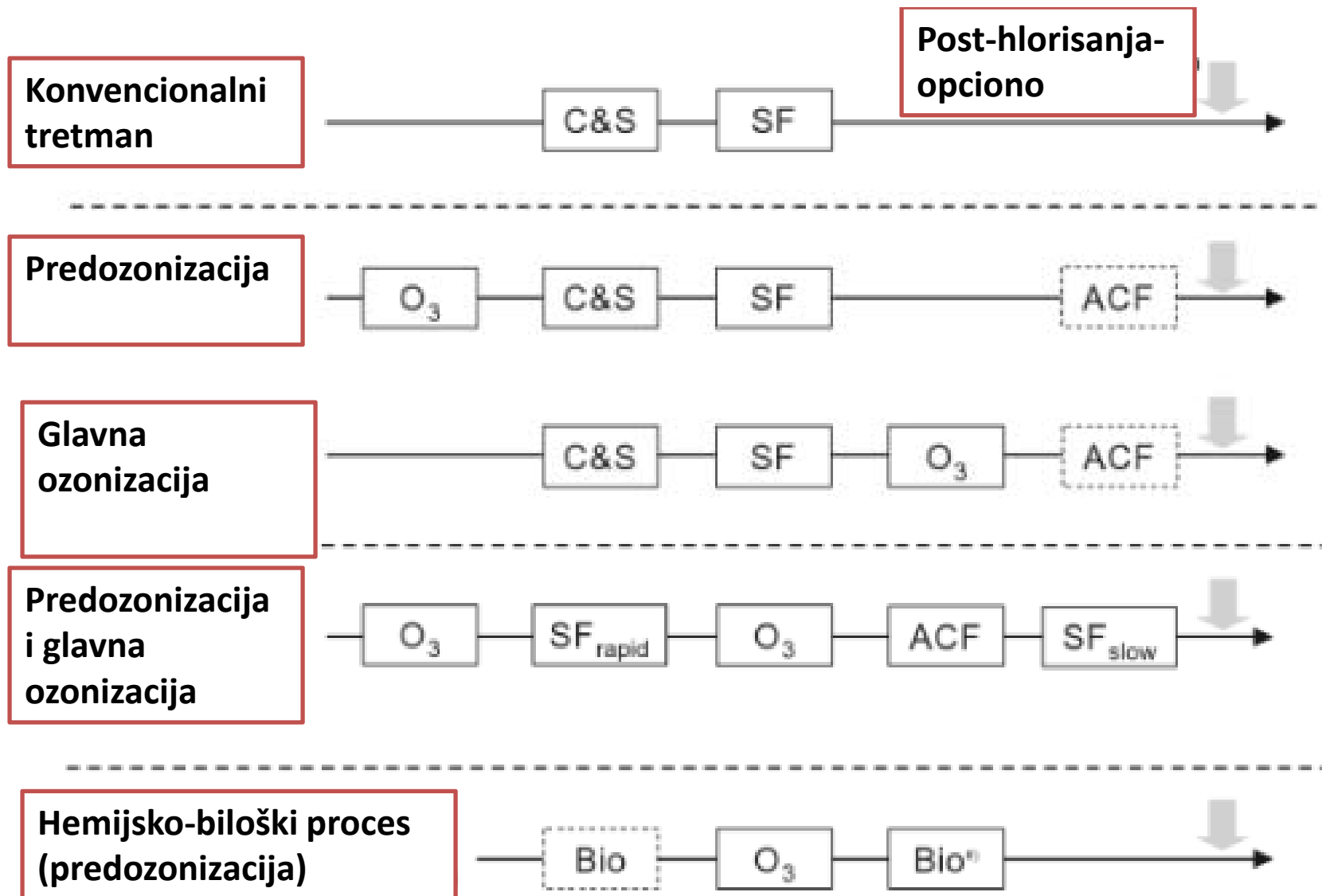
- **Reakcije oksidacije:**

1. Reakcije direktne oksidacije ozonom

2. Indirektne reakcije oksidacije primenom hidroksil radikala

Za oksidaciju jedinjenja rezistentnih na oksidaciju ozonom





Mesta primene ozona u tretmanu vode za piće (C&S-koagulacija i sedimentacija; SF -peščana filtracija, ACF-filtracija na aktivnom uglju; Bio-biodegradacija)

Mikroflokulacioni, koagulacioni efekti ozona

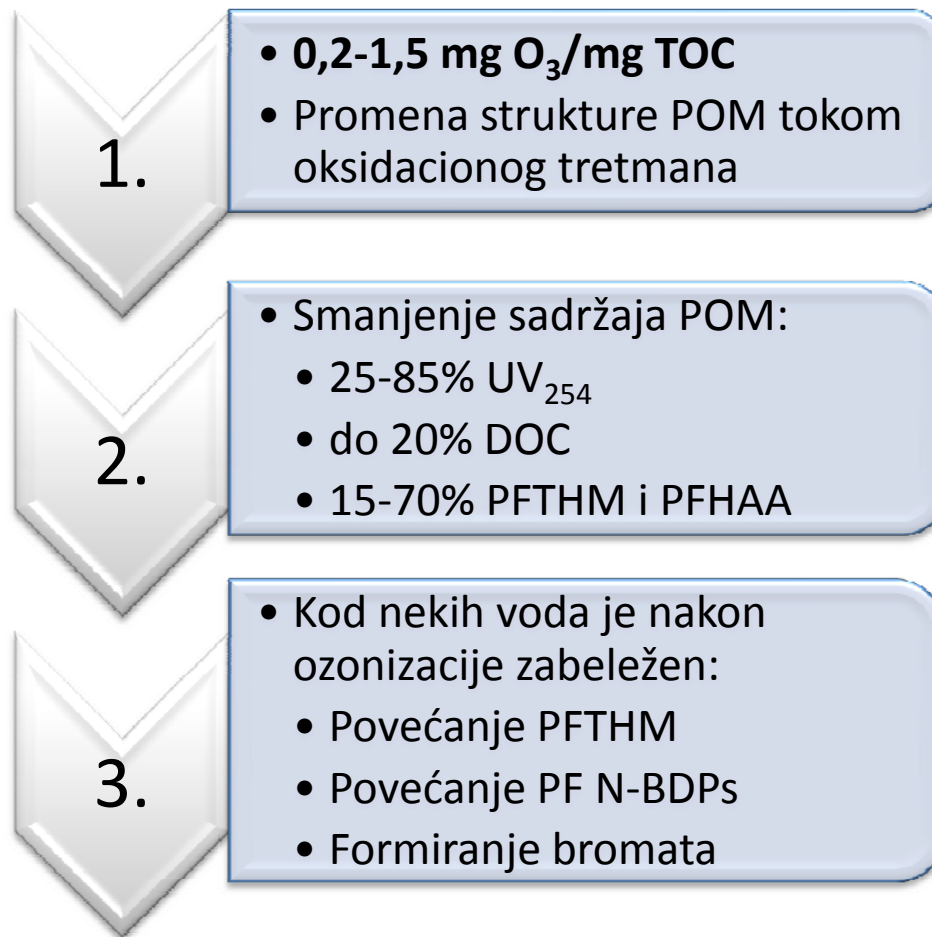
- ***Uticaj predozonizacije na proces koagulacije i flokulacije*** ima svoje pozitivne i negativne efekte.

Ozon utiče na ponašanje čestica prisutnih u vodi, pri čemu dolazi do promena u distribuciji veličine čestica (postaju veće), formiraju se koloidne čestice od inače “rastvorenih” organskih materija, poboljšava se uklanjanje TOC ili mutnoće u toku naknadne flotacije, sedimentacije ili filtracije, opada potreba za koagulantom neophodna za postizanje željene mutnoće ili TOC koncentracije u efluentu, povećava se brzina taloženja formiranih flokula i produžava vreme rada filtera, kao rezultat njegovog sporijeg zasićenja.

- Navedeni efekti se obično predstavljaju kao ***mikroflokulacioni, koagulacioni efekti ozona*** u tretmanu vode, a doze ozona, pri kojima najčešće dolazi do njihovog ispoljavanja, su **0,4-0,8 mg O₃/mg TOC**.

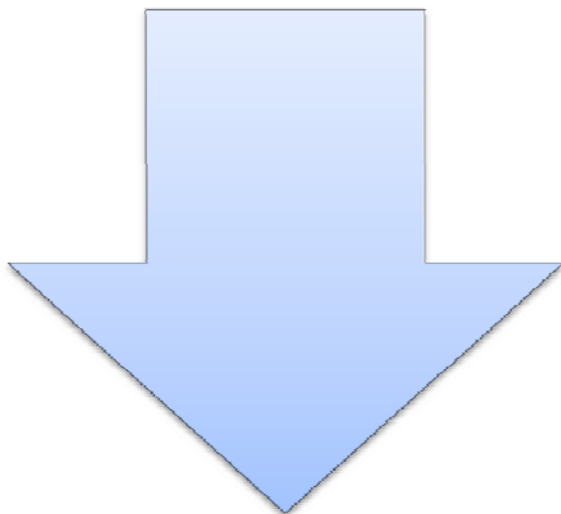
Uticaj predozonizacije na uklanjanje POM koagulacijom

- Pozitivni efekti procesa ozonizacije na koagulaciju u smislu uklanjanja prekursora DBP.
- Predozonizacija praćena koagulacijom efikasna za uklanjanje UV_{254} .
- Predozonizacija utiče na površinsku hemiju POM i unapređuje proces koagulacije putem neutralizacije naelektrisanja.
- Prisustvo kiselih funkcionalnih grupa POM koje se formiraju tokom ozonizacije vodi povećanju adsorptivnosti POM na hidroksidima metala koji nastaju za vreme koagulacije.



Negativni efekti ozonizacije na proces koagulacije

- Pri nižim dozama ozona oksidacioni proizvodi POM (uglavnom hidrofobni, srednjih molekularnih masa i neutralnog naelektrisanja) se efikasno uklanjaju koagulacijom. **Pri višim dozama ozona, struktura POM postaje hidrofilnija, preovlađuju niže molekulske mase, što inhibira njihovo uklanjanje procesom koagulacije.**
- Zbog navedenih pozitivnih i negativnih efekata ozona na proces koagulacije i flokulacije, od izuzetne je važnosti optimizovati proces, u smislu odabira doze ozona i doze koagulant, da bi se postiglo što efikasnije uklanjanje POM.
- U slučaju kada efekti procesa predozonizacije na uklanjanje POM koagulacijom nisu dovoljni (visoka rezidualna koncentracija POM u koaguliranoj vodi), u okviru pripreme vode za piće može se primeniti i tzv. **glavna ozonizacija** ili se pak može pribeći unapređenju procesa ozonizacije, favorizovanjem radikalnog mehanizma oksidacije.
- U nekim slučajevima glavna ozonizacija u kombinaciji sa BAC dalje bolje rezultate nego predozonizacija i koagulacija.



Pozitivni efekti primene ozona

utiče na organoleptički kvalitet vode (uklanja komponente koje vodi daju boju, miris i ukus); uklanjanje mutnoće

oksiduje gvožđe, mangan i sulfide;
oksidacija mikropolutanata

spada u najefikasnija dezinfekciona sredstva i zahteva kratko vreme kontakta; efikasniji je od hlora, hlor-dioksida i hloramina za inaktivaciju virusa *Cryptosporidium* i *Giardia*

u odsustvu bromida ne formiraju se halogen-supstituisani dezinfekcioni nusprodukti

nakon dekompozicije ozona kao rezidual se jedino javlja kiseonik

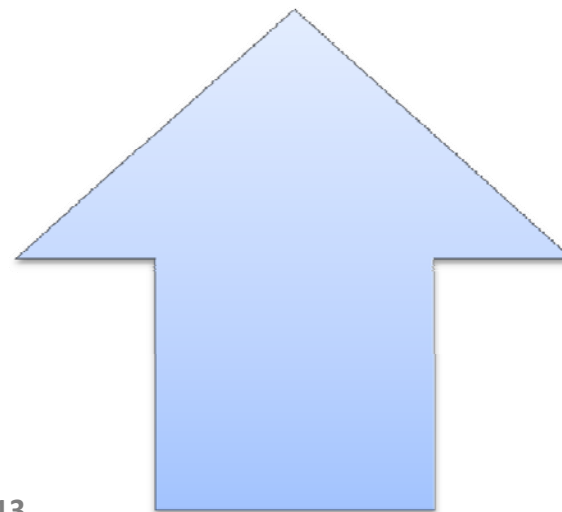
Negativni efekti primene ozona

formiranje oksidacionih nusprodukata (aldehida, ketona, a u slučaju prisustva bromida dolazi do formiranja bromata i niza bromovanih dezinfekcionih nusprodukata).

početna cena za ozonizaciju je visoka, generacija ozona zahteva visoku energiju i mora se generisati na licu mesta (on-site)

ozon je jako korozivan i toksičan

ozon nema rezidualno delovanje



Primena AOPs-a



- Komercijalna primena AOPs u pripremi vode za piće je još uvek veoma ograničena.
- AOPs pobuđuju veliku pažnju, i predviđa se da će se komercijalno korišćenje AOPs svakako širiti u budućnosti .
- Po efikasnosti uklanjanja rastvorenog organskog ugljenika (DOC), saopštava se sledeći redosled nekoliko AOPs: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fenton} < \text{foto-Fenton}$.

UKLANJANJE POM KOMBINOVANJEM VIŠE POSTUPAKA

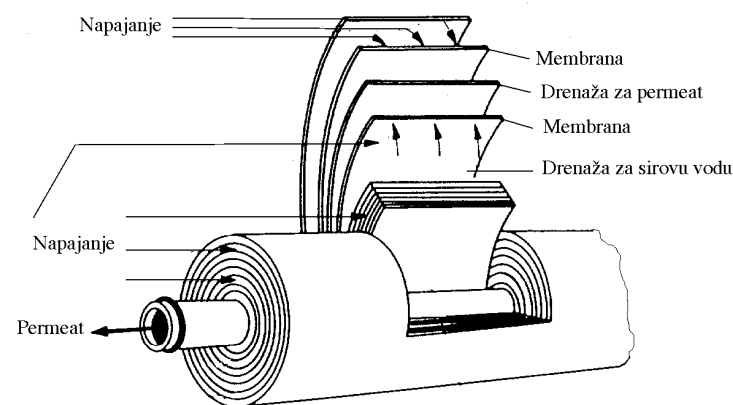
- U slučaju da je sadržaj POM u vodi visok, za veće i velike kapacitete pripreme vode se *kombinovanje* više postupaka uklanjanja POM može pokazati kao ekonomski prihvatljivije, mada tehnički složenije rešenje.
- Na primer, kombinovanjem procesa koagulacije i flokulacije sa dodatkom AUP, uz predhodnu ozonizaciju vode, postiže se veoma dobro uklanjanje POM uz mali utrošak svih tih reagenasa (ozona, koagulanta i AUP).
- Poznato je, da se POM dobro uklanja kombinacijom ozonizacije vode i provođenja kroz adsorber sa GAU, koji se u pravilu vremenom prevodi u BGAU.

- **Kombinovanje konvencionalnog postupka uklanjanja POM (koagulacija-flokulacija-taloženje-filtracija) sa ozonom i BGAU najbolja raspoloživa tehnika za uklanjanje POM iz vode u kojoj je povećan sadržaj POM.**
- Kombinovanje raznih postupaka za uklanjanje POM sa GAU ili BGAU je inače dosta česta praksa, na primer: sugeriše se da **kombinovanje unapređenog postupka oksidacije sa BGAU** daje bolje efekte u smanjenju nastajanja sporednih produkata dezinfekcije, nego što se to postiže samim unapređenim postupkom oksidacije.

UKLANJANJE POM MEMBRANSKOM SEPARACIJOM

- Membranska separacija nekog konstituenta iz vode je proces koji se sve više uvodi u tehnološke linije pripreme vode za piće, a pogotovo vode kvaliteta za piće; i to je svakako proces pripreme vode sa najvećim potencijalom primene u budućnosti.
- Membranskom separacijom može se korigovati sadržaj organskih materija u vodi, a organske materije se mogu i u potpunosti ukloniti iz vode.
- Procesi membranske separacije koji su od interesa za primenu u uklanjanju POM:
 - *nanofiltracija* (NF) i
 - *ultrafiltracija* (UF).

Reverzna osmoza, koja je prevashodno usmerena na uklanjanje mineralnih materija iz vode, prirodno da nema zapaženu primenu u kontroli sadržaja organskih materija u vodi.

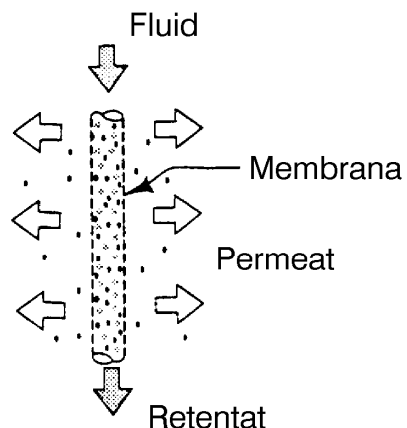




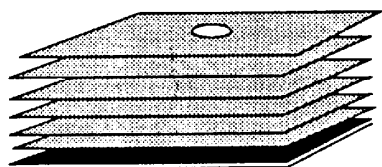
Šematski prikaz oblika membrana



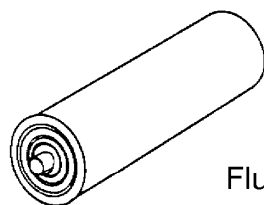
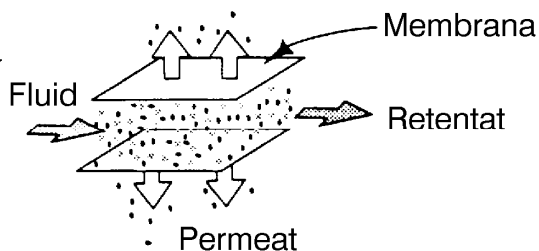
**Kapilarna
(šuplje vlakno)**



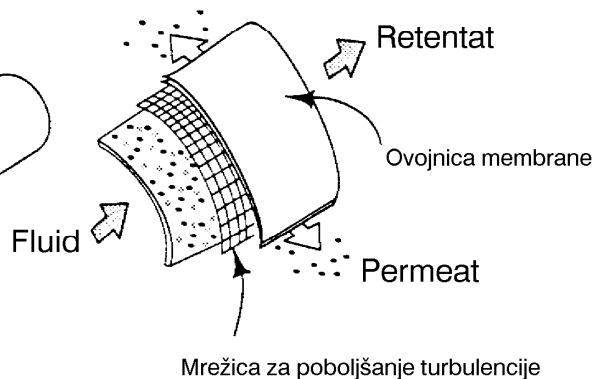
Cevasta (tubularna)



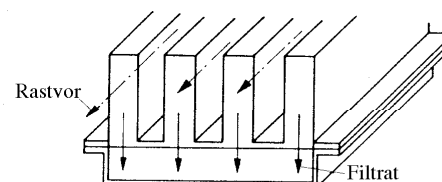
Pločasta



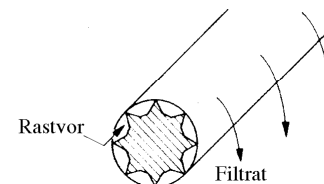
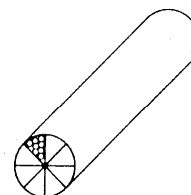
Spiralna



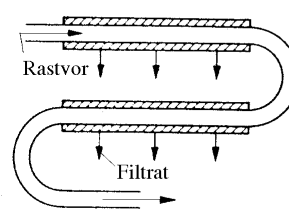
Sem materijala od koga je sačinjena membrana, na proces separacije veoma utiče i sam oblik membrane. Dva su osnovna oblika membrane: **oblik folije i oblik cevi**, a brojne su varijante.



**PLOČASTE
MEMBRANE**



**CILINDRIČNE
MEMBRANE**



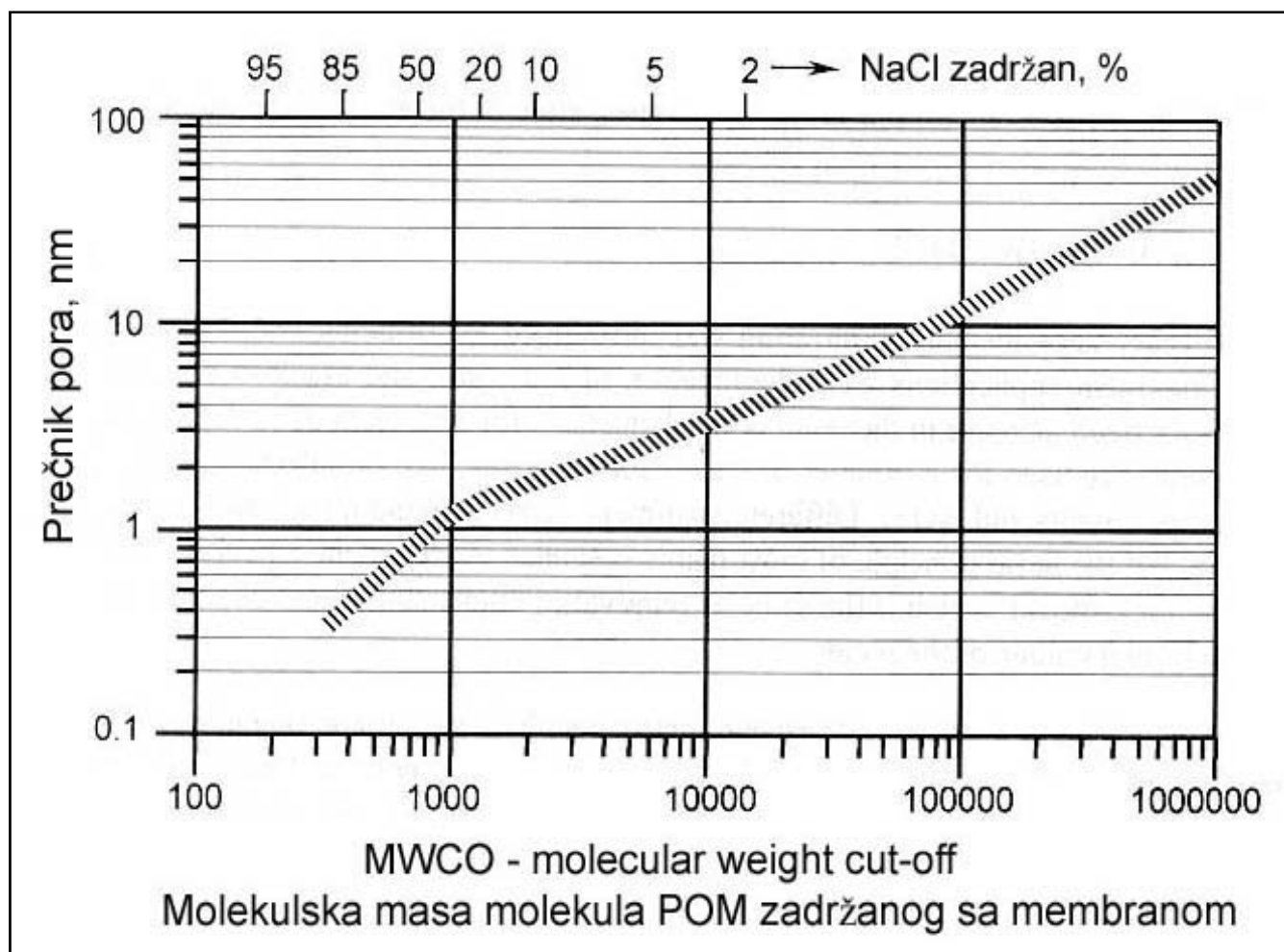
**CEVASTE
MEMBRANE**

Osnovna prednost korišćenja membranske separacije za uklanjanje organskih materija iz vode leži u činjenici da je to **fizički postupak**, tj. da nema dodavanja hemikalija u vodu, i svih posledica koje to može izazvati; a osnovna mana je da je to još uvek skup način, pogotovo za veće i velike kapacitete obrade vode.

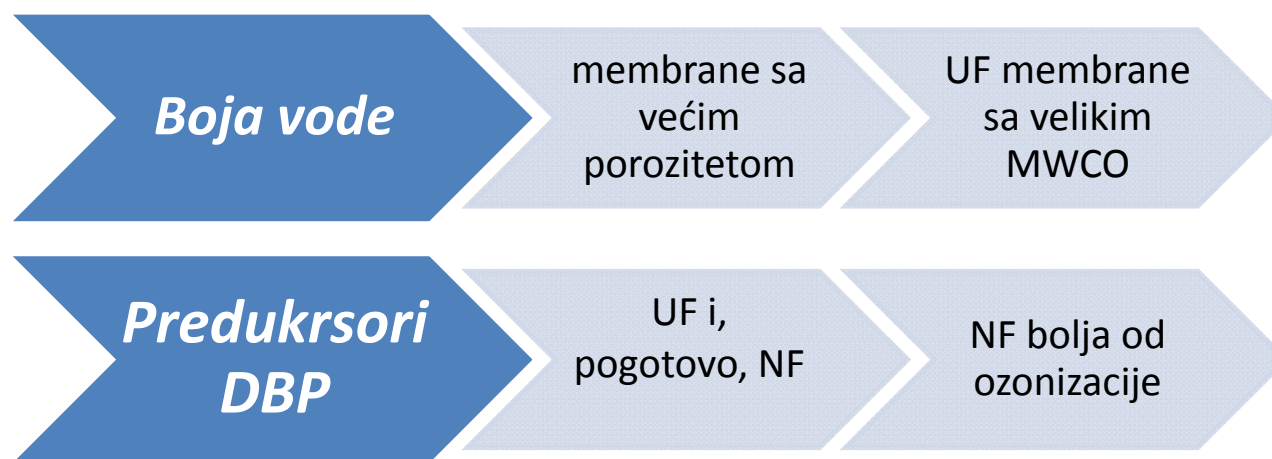
- Membranski postupci separacije su atraktivna solucija za kontrolu sadržaja POM u vodi zato što membranski postupci imaju najveću *selektivnost* od svih relevantnih postupaka kontrole organskih materija; drugim rečima, jednostavnije i bolje se ostvaruje, ukoliko je to neophodno, uklanjanje *dela* POM, nego, na primer, sa aktivnim ugljem ili koagulacijom i flokulacijom.

- **Selektivno uklanjanje POM iz vode postiže se u prvom redu izborom membrane odgovarajućeg *poroziteta*.**
- Porozitet membrane je odlučujući faktor pri korišćenju mikrofiltracije (membrane sa porama prečnika 0,1 μm , i većim), jer se separacioni proces u suštini odvija po mehanizmu prosejavanja.
- Za uklanjanje POM se gotovo isključivo koriste membrane znatno manjeg poroziteta, u UF i NF opsegu, sa porama reda veličine 10 nm (0,01 μm) i 1 nm (0,001 μm).
- Selektivnost tih membrana se u pravilu iskazuje preko molekulske mase molekula koji su zadržani (cut-off) na membrani sa 90%-tnom efikasnošću.
- Korišćenje MWCO umesto dijametra pora je primereniji pristup, pošto u osnovi mehanizma separacije molekula tih veličina na membrani leži difuzija, i efekat separacije se ne može objasniti (samo) mehanizmom prosejavanja.

Odnos MWCO (uklanjanje molekula određene molekulske mase sa efikasnošću od 90%) za POM u vodi i prečnika pora membrane. Prikazan je i procenat uklanjanja NaCl kao surogat parametra za neorganske materije (Thorsen, 1999)



Uklanjanje POM membranskom separacijom



Poređenje PFTHM i TOX, i verovatne koncentracije THM i TOX u razvodnoj mreži dobijene simulacijom nakon obrade vode sa nanofiltracijom (MWCO 200-300 Da) i sa ozonom (Tan i Amy, 1991)

	Nanofiltracija		Ozonizacija	
	THM	TOX	THM	TOX
PF, µg/L *	39	127	179,5	332
SDS, µg/L	5,6	33	43	130

* Sirova voda: PF THM 182,4 µg/L; PF TOX 444 µg/L

- Frakcija lako usvojivog POM, AOC, se najvećim delom nalazi u frakciji POM sa molekulskim masama < 1000 Da.
- Membranski procesi koji su efikasni u uklanjanju boje vode i ukupnog organskog ugljenika ne moraju da istovremeno budu efikasni u smanjenju potencijala stvaranja biofilma u vodovodnoj mreži.

Smanjenje boje, TOC i AOC membranskom filtracijom tri površinske vode (Hem i Efraimsen, 2001)

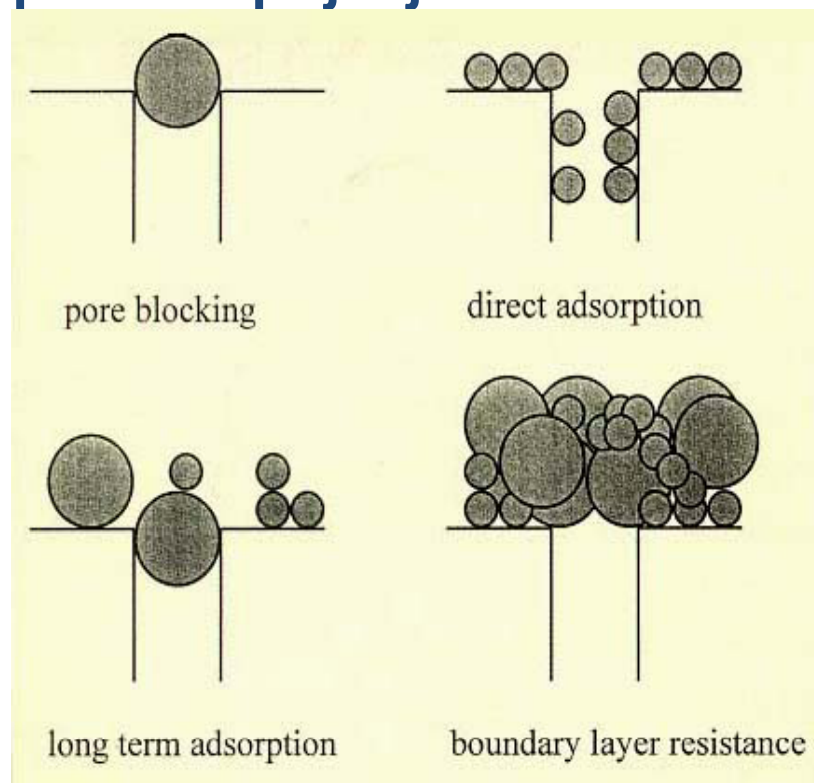
	Smanjenje u % posle membranske filtracije	
	Membrana sa MWCO 10 000	Membrana sa MWCO 1000
Boja	78-82	91-96
TOC	27-61	78-84
AOC	9-30	29-49



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Neki praktični aspekti

problem prljanja membrana



fluks vode kroz membranu

$MF \gg UF > NF > RO$

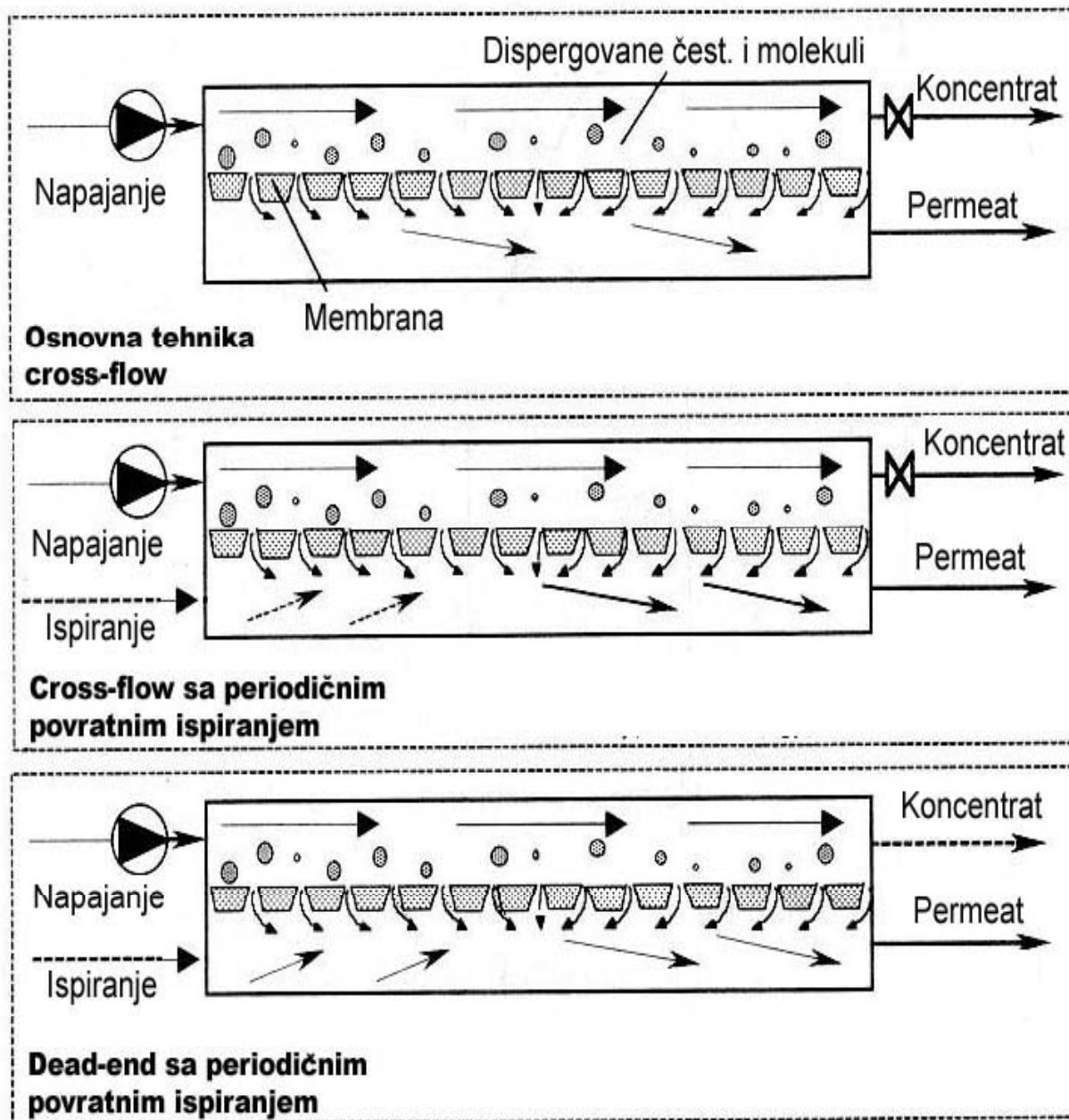
→ investicioni troškovi

→ eksploatacioni troškovi

fauling (organske materije)

skejling (neorganske materije – "kamenac")

} smanjenje fluksa



Tehnike membranske filtracije (Thorsen, 1999)

UKLANJANJE POM JONSKOM IZMENOM

Uklanjanje POM anjonskim jonoizmenjivačkim smolama zasnovano je na činjenici, da je najveći deo POM u vodi *jonizovan*, i to naelektrisan *negativno*, tako da je za njihovo uklanjanje i moguće primeniti anjonsku izmenu; a deo POM se uklanja i adsorpcijom na matriksu jonoizmenjivačke smole.

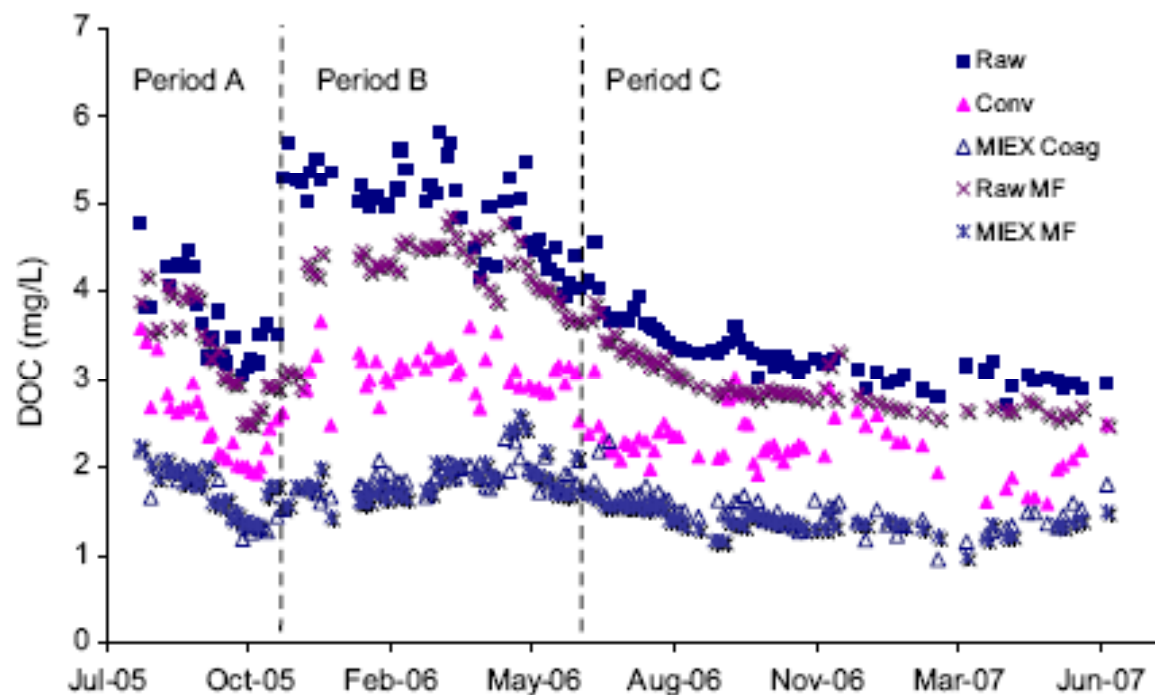
- Jonska izmena je dominantan mehanizam uklanjanja POM u odnosu na adsorpciju na matriksu smole.
- Anjonskim smolama se bolje uklanjaju POM male molekulske mase i veće gustine električnog naboja od POM velike molekulske mase i manjeg naboja.
- **Malo zastupljeno u pripremi vode sa povećanim sadržajem POM.**
- Efikasnost uklanjanja POM zavisi i od prirode POM u vodi, kao i od karakteristika primenjene anjonske smole.

Problemi primene jonoizmenjivačkih smola

- Najveći problem, kada je uklanjanje POM iz vode sa anjonskom jonoizmenjivačkom smolom u pitanju, je **prljanje** (fauling) smole sa uklonjenim POM, koje dovodi do značajnog **pada kapaciteta** smole u pogledu daljeg uklanjanja POM.
- Izmene u procesu regeneracije smole koju preporučuju proizvođači smola namenjenih uklanjanju organskih materija.
- Značajan problem je i srazmerno velika količina otpadnog rastvora od regeneracije anjonske smole, za koji je teško naći optimalno rešenje.
- Problem otpadnog rastvora od regeneracije je i glavni ograničavajući faktor koji uslovljava da se uklanjanje POM jonskom izmenom primenjuje na postrojenjima malih kapaciteta obrade vode; ali se i to može u značajnoj meri prevazići višestrukom recirkulacijom otpadnog rastvora od regeneracije, posle odgovarajuće obrade.

Primer – primena MIEX

- Jaka bazna anjonska jonoizmenjivačka smola inkorporirana sa magnetnim gvožđe-oksidiom – kontaktor sa mešanjem.
- Separacija na smoli i recikliranje smole kontinualnim procesom (*Drikas i sar., 2011*).



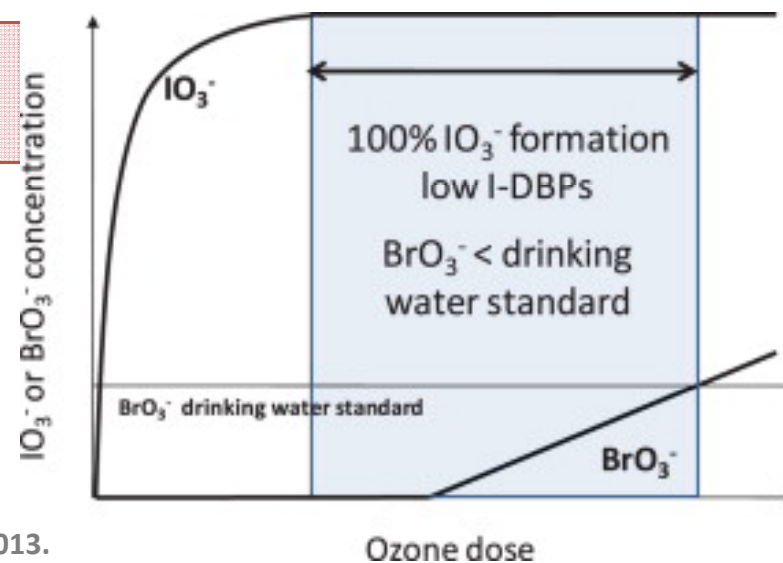
Mere koje je potrebno preduzeti u cilju kontrole formiranja C-DBP, Br-I-DBP i bromata

Uklanjanje prekursora DBP pre dezinfekcije	Konvencionalnom koagulacijom ne može se smanjiti sadržaj bromida i jodida	Membranska filtracija naročito reversna osmoza je efikasna za uklanjanje POM i halogenida, ali nije ekonomski isplativo rešenje	Zamena dezinfekcije hloraminom predhlorisanjem praćenim dodatkom amonijaka, kako bi slobodan hlor oksidovao jodid do jodata	Ovo je efikasan način da se redukuje formiranje jodoforma (CHI_3), ali postoji veća mogućnost za formiranje I-THM, što zavisi i od sadržaja bromida u vodi i kontaktnog vremena slobodnog hlora	Primena pred-ozonizacije ($0.2\text{--}1.5 \text{ mg O}_3/\text{l}$) u cilju oksidacije jodida do jodata, redukuje potencijal formiranja I-DBP u narednom koraku dezinfekcije, a takođe oksiduje i već formirane I-THM; primenom optimalne doze O_3 i sniženjem pH vrednosti ne dolazi do formiranja bromata i bromoforma ($1,1\text{--}20 \text{ mg DOC/l}$ i $170\text{--}940 \text{ µg Br}^-/\text{l}$)
---	--	--	--	--	--

(Amy and Mohammad, 1999)

(Xu et al., 2008)

(Jones et al., 2011)



Mere koje je potrebno preduzeti u cilju kontrole formiranja N-DBP

Prekursori N-DBP	Dihaloacetonit rili	Halonitrometani	Cijanogen-halidi	Nitrozoamini
Niskomolekularne komponente (obično <200 g/mol) sa niskim sadržajem anjonskih funkcionalnih grupa, ↓ Prekursori ovih DBP se ne mogu ukloniti konvencionalnim tretmanom, naročito koagulacijom, jonoizmenjivačkim smolama. ↓ Kao pogodne tehnologije predlažu membranske tehnologije i biodegradacija za kontrolu formiranja ove grupe DBP.	Produkuju se hlorisanjem (npr. aminokiselina) i hloraminacijom (npr. aldehida). Predoksidacija sa hlor-dioksidom i post-dezinfekcija povećavaju verovatnoću formiranja ovih jedinjenja, pa ih treba izbegavati.	Nema korelacije između formiranja HNM i THM i HAA. UV zračenje ili ozonizacija pre hlorisanja povećavaju najmanje dva puta stepen formiranja hlorpikrina.	Povišen nivo cijanogen halida u vodi nakon hloraminacije je povezan sa predhodnom reakcijom monohloramina sa formaldehidom. Treba izbegavati primenu sekundarne hloraminacije u cilju kontrole formiranja CNX.	Faktori koji utiču na formiranje NDMA su hloraminacija, prisustvo organskih materija i primena jonoizmenjivačkih smola ili polimera. Glavni prekursori NDMA su antropogenog porekla (obično gde su izvorišta vode podložna uticaju otpadnih voda). Oksidacija pre hloraminacije, npr. primenom slobodnog hlora ili ozona može redukovati formiranje NDMA, usled deaktivacije reaktivnih prekursorskih funkcionalnih grupa.

Bond et al., 2009, 2010, 2011, 2012; Krasner et al., 2013

Umesto zaključka

- Smanjenje ukupnog sadržaja POM.
 - Selektivnost u uklanjanju POM.
-
- Step en smanjenja sadržaja POM definisan je:
Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće:
 - Permanganatni broj (8 mg KMnO_4/l)
 - Sadržaj nekih sporednih proizvoda dezinfekcije opasnih po zdravlje
 - Boja i mutnoća
 - Tehnološko ekonomski-aspekt
 - Neophodnost ispitivanja za svaki lokalitet

Hvala na pažnji!
Köszönöm a figyelmet!

Dobri susedi
zajedno stvaraju
budućnost

