**MILOVAN PURENOVIĆ**

**Prirodno–matematički fakultet, Odsek za hemiju, Katedra za industrijsku i primenjenu hemiju, Niš**

**NAUČNI RAD**

**628.161.2:546.19**

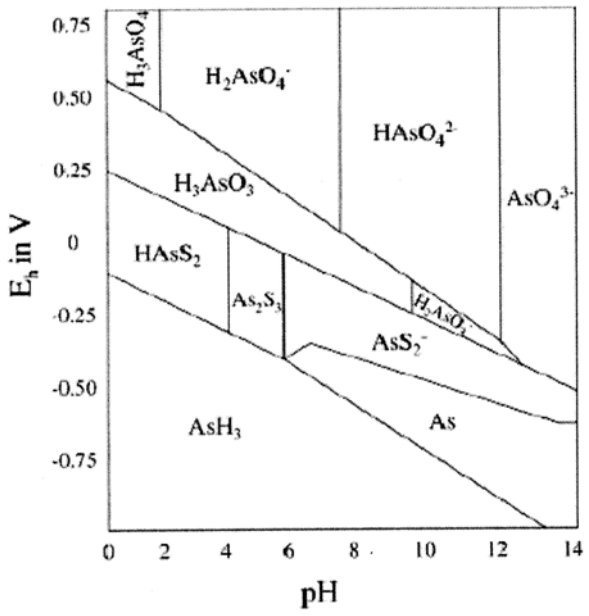
# ALTERNATIVNE TEHNOLOGIJE PREČIŠĆAVANJA VODA OD ARSENA*

*Arsen je prirodno prisutan element u vodi, hrani i vazduhu. Poznat je kao otrov, a u veoma malim količinama, pokazao se kao esencijalni element. Svetski je problem uklanjanja arsena iz pitkih voda savremenim i alternativnim tehnologijama, naročito zbog toga što su, EPA i drugi međunarodni standardi, smanjili MDK sa 50 na 10 μg/l. Zbog zagađenja vodotokova – reka i jezera, u brojnim postrojenjima za prečišćavanje prirodnih voda, prosečne koncentracije arsena se kreću do 100 μg/l. Imajući u vidu MDK vrednost, postojeće tehnologije su neprilagođene za pouzdano uklanjanje arsena za koncentracije ispod 10 μg/l. Ova činjenica, podstakla je brojne kompanije da putem alternativnih tehnologija i novih procesnih materijala dođu do adekvatnog rešenja. U ovom radu biće dat pregled konvencijalnih i altrnativnih tehnologija, imajući u vidu složenu hemiju i elektrohemiju arsena, pojavu koloidnog čestičnog arsena, koji stvara najveće probleme u tehnologijama prečišćavanja voda. U radu će biti predstavljeni brojni rezultati ostvareni na alternativnim tehnologijama, kao i najnoviji rezultati originalnih istraživanja autora ovog rada. Novim procesnim nanomaterijalima, na Pilot postrojenju "VALETA $H_2O$–92" uklonjen je arsen daleko ispod MDK vrednosti.*

## UVOD

### Hemija i elektrohemija arsena

Poznato je da su mnoga arsenova jedinjenja otrovna, ali u nekim eksperimentima na životinjama pokazao se kao esencijalni element, pri niskim koncentracijama. Letalna doza za odrasle je 1–4 mg As/kg telesne težine. Čovek može biti kontaminiran sa arsenom iz vazduha, vode i hrane. Hrana je značajan izvor arsena koji se unosi u organizam, a to je uglavnom neorganski arsen, osim ako se unosi preko riba, voća i povrća. Značajan izvor kontaminacije arsenom je putem pijaće vode, naročito kada se koriste podzemne vode, gde geohemijski uslovi favorizuju rastvaranje arsena. Arsen se primarno nalazi u dve forme, kao organski i neorganski arsen, s tim što su neorganska jedinjenja arsena otrovnija od organskih. Organski arsen se najčešće nalazi u vidu monometil i dimetil arsenove kiseline, a neorganski arsen u vidu arsen (III) i arsen (V) jedinjenja. Jedinjenja arsen (III) su otrovnija od arsen (V) jedinjenja, pri čemu toksičnost različitih hemijskih vrsta arsena opada sledećim redosledom: arsin > neorganski As(III) > organski As(III) > neorganski As(V) > arsonijum jedinjenja i elementarni arsen. Kada je reč o akutnoj toksičnosti, ona se javlja kontaminacijom visokim koncentracijama arsena u kratkom vremenskom periodu, a do hronične toksičnosti dolazi posle dugog perioda kontaminacije niskim koncentracijama arsena. Neposredno trovanje arsenom obuhvata četiri glavne oblasti, digestivni sistem, kožu, nervni sistem i motornu paralizu, koja uzrokuje smrt ako dođe do paralize srca. Arsen, koji se nalazi u pijaćoj vodi, uglavnom dovodi do hroničnog trovanja. Dugotrajnim procesima, arsen izaziva kancer nekih organa, posebno kože, pluća bešike i bubrega. Uobičajeni znaci akutnog trovanja su: povraćanje, suvoća usta i grla, grčevi u mišićima, halucinacije itd. Imajući u vidu moguće izvore kontaminacije arsenom, pojavu arsena u životnoj sredini, mobilnost arsena i hemiju arsena, naročito različite hemijske forme arsena iz Eh–pH dijagrama na slici 1, može se zaključiti da postoje veoma složene i stabilne anjonske forme jona arsena, od kojih su neke slabo disosovane i slabo rastvorne u običnoj vodi, ali veoma rastvorne u digestivnom traktu i želucu čovečjeg orgnizma.




*Slika 1. Eh–pH dijagram za arsen*
*Figure 1. Eh–pH Diagram of Arsenic in Water*

*Rad saopšten na VII simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 19. i 20. oktobar 2007. godine

Adresa autora: M. Purenović, Prirodno–matematički fakultet, Odsek za hemiju, Katedra za industrijsku i primenjenu hemiju, Višegradska 33, 18000 Niš
E-mail: puren@pmf.ni.ac.yu
Rad primljen: Jun 05, 2007
Rad prihvaćen: Jun 25, 2007

U kovencionalnim i alternativnim tehnologijama za ukalanjanje arsena i mangana, na svim procesnim materijalima, razmatrani su adsorpcioni i jonoizmenjivački procesi. Bez obzira na primenu kompozitnih i drugih materijala, sa promenjenom strukturom i morfologijm površine i stehiometrijskog sastava, nisu uzimani u obzir redoks i katalitički procesi. Ako se detaljnije pogleda elektrohemija arsena i mangana i odgovarajući elektrodni potencijali brojnih reakcija, može se zapaziti da tu postoje brojni elektrohemijski procesi koji doprinose pojavi čestičnig metalnog arsena ili u vodi nerastvornih jedinjenja arsena, a koji se vrlo teško uklanjaju postojećim procesima:

$$As + 3H_2O + 3e^- \rightarrow AsH_3 + 3OH^- \quad (-1{,}37V \text{ vs NVE}) \quad (1)$$

$$AsS_2^- + 3e^- \rightarrow As + 2S^{2-} \quad (-0{,}75V \text{ vs NVE}) \quad (2)$$

$$AsO4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow AsO_2^- + 4OH^- \quad (-0{,}71V \text{ vs NVE}) \quad (3)$$

$$AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow As + 4OH^- \quad (-0{,}68V \text{ vs NVE}) \quad (4)$$

$$AsS_4^{3-} + 2e^- \rightarrow AsS_2^- + 2S_2^- \quad (-0{,}60V \text{ vs NVE}) \quad (5)$$

$$As + 3H^+ + 3e^- \rightarrow AsH_3 \quad (-0{,}54V \text{ vs NVE}) \quad (6)$$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O \quad (+0{,}56V \text{ vs NVE}) \quad (7)$$

$$HAsO_2(vod) + 3H^+ + 3e^- \rightarrow As + 2H_2O \quad (+0{,}25V \text{ vs NVE}) \quad (8)$$

Dakle, pored jonskih oblika arsena, poseban problem predstavlja koloidna forma čestičnog arsena, koja je u stanju da sa prisutnim potencijalodređujućim i kontrajonima gradi veoma složene i zaštićene koloidne micele relativno male pokretljivosti. Upravo u tim koloidnim micelama, okupljene su najtoksičnije jonske forme arsena sa prisutnim ingredijentima u vodi. Najsloženije koloidne strukture, koje se i često javljaju, su strukture dobijene uzajamnim dejstvom derivata jona sumpora i arsena, kao što to pokazuju jednačine (9), (10) i (11).

$$\{m[As_4]3nNa^+ (n-x)AsO_4^{3-}\}xAsO_4^{3-} \quad (9)$$

$$\{m[As_2S_3]nS^{2-}2(n-x)H^+\}2xH^+ \quad (10)$$

$$\{m[As_4]nAsO_4^{3-} 3(n-x) Na^+\}3x Na^+ \quad (11)$$

Pored toga, u prisustvu malih količina $H_2S$, vrlo često se gradi zaštitna koloidna čestica tipa $As_2S_3 \cdot nH_2S$, po modelnoj jednačini 12.

$$x As_2S_3 \cdot yAs_2S_4H^- \cdot yH^+ \quad (12)$$

Upravo zbog ovakve forme prisutnog čestičnog arsena, naročito kada se određenim tehnologijama smanji sadržaj arsena do koncentracija blizu maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), dalje uklanjanje arsena postaje svetski problem kod svih poznatih savremenih i alternativnih tehnologija. U ovom radu će biti prikazan kratak osvrt na neke najvažnije savremene svetske tehnologije uklanjanja arsena i najnovije alternativne tehnologije, koje prate osnovne savremene tehnologije. Posle ukazivanja na najvažnije parametre pojedinih procesa, na kraju rada biće dat prikaz rezultata poređenja jedne od najpoznatijih svetskih tehnologija PAL korporacije, iz Amerike, sa rezultatima uklanjanja arsena novom kompaktnom tehnologijom direktnog prečišćavanja voda "VALETA–$H_2O$–92", po ideji autora ovog rada.

**Pregled postojećih tehnologija uklanjanja arsena iz vode**

Postoji malo informacija o sadržaju arsena u industrijskim otpadnim vodama, kao i o nihovim postupcima prečišćavanja. Arsen, kao i komponente na bazi arsena, se nalaze u otpadnim vodama metalurške, staklarske i keramičke industrije, zatim industrije pesticida i prerade kože. Arsen se koristi u proizvodnji herbicida i pesticida. Poznat je kalcijum meta–arsenat kao insekcitid. Koncentracija arsena u takvim otpadnim vodama je daleko iznad 10 mg/l i kreće se u rasponu od 200–500 mg/l. Postojeći postupci za uklanjanje arsena su sledeći:

1. Precipitacioni procesi, koji uključuju postupke:
   – koagulacija/filtracija;
   – gvožđe/mangan oksidacija;
   – koagulacija potpomognuta mikrofiltracijom;
   – poboljšana koagulacija;
   – omekšavanje krečom.
2. Adsorpcioni procesi na aktiviranom aluminijum oksidu.
3. Jonska izmena, uglavnom anjonska izmena.
4. Membranski procesi, koji uključuju postupke:
   – mikro, ultra i nano filtraciju;
   – reversnu osmozu;
   – reversnu elektorodijalizu;
5. Alternativne tehnologije:
   – pesak presvučen gvožđe oksidom;
   – sumporom modifikovano gvožđe;
   – granulisani gvožđe hidroksid;
   – opiljci gvožđa;
   – foto–oksidacija.

**Koagulaciono–filtracioni procesi** se tradicionalno koriste za uklanjanje suspendovanih materija iz vode za piće. Međutim, proces nije ograničen samo na uklanjanje čestica. Koagulant može nekim rastvorenim supstancama organske ili neorganske prirode i nerastvornim hidrofobnim sintetičkim jedinjenjima da omogući njihovu adsorpciju na koloidnim česticama hidroksida metala. Arsen u petovalentnoj formi, mnogo se lakše uklanja od trovalentnog arsenita. Pri pH 7,6 ili niže, koagulanti na bazi Fe ili Al imaju isti efekat na uklanjanje arsena. Međutim, koagulanti Fe imaju prednost pri pH većoj od 7,6. Koagulacioni procsi su osetljivi na pH, dozu koagulanta, aeraciju i na kontinualno praćenje kvaliteta vode.

**Adsorpcioni proces na aktiviranom** $Al_2O_3$ je fizičko–hemijski proces pri kome se joni iz ulazne vode adsorbuju na oksidovanu i razvijenu površinu, mada, reakcije koje se odvijaju tokom procesa predstavljaju u stvari izmenu jona. Ulazna sirova voda, koja sadrži arsen, prolazi kroz ispunu, pri čemu se arsen razmenjuje sa hidroksidima na površini $Al_2O_3$. Kada se popune sva mesta na površini, ispuna se mora regenerisati. Regeneracija se postiže u sekvencama ispiranja sa regeneratom i vodom i neutralizacijom sa kiselinom. Regenerat je NaOH, a za neutralizaciju se upotrebljava jaka kiselina, najčešće sumporna. Proces je efektivan za uklanjanje arsena, ali na njega utiču faktori kao što su pH, oksidaciono stanje arsena, konkurentni joni i vreme zadržavanja u koloni. Problemi su odlaganje regenerata, odlaganje otpada $Al_2O_3$ i kvalitet otpadnih voda. Tokom regeneracije najteže je ukloniti vezani arsen, a vreme trajanja ispune i njena efikasnost se smanjuje sa povećanjem broja ciklusa regeneracije.

**Jonska izmena** se uglavnom koristi za tretman podzemnih voda za piće koje sadrže arsen. Efektivnost procesa jonske izmene je jako osetljiva na supstance u sirovoj vodi, kao i na njene karakteristike. Najčešće se koristi za tretman podzemnih voda za piće, ali kao završni proces u sklopu drugih procesa koji prethode. Jonska izmena je reverzibilni proces između jona u čvrstoj i jona u tečnoj fazi, pri čemu ne dolazi do permanentne promene strukture čvrste faze. Kao čvrsta faza, koristi se najčešće smola. Pri procesu jonske izmene voda kontinualno prolazi kroz ispunu od sintetičke smole, sve dok ne dođe do prezasićenja smole. Kada dođe do prezasićenja, počinje regeneracija ispiranjem kolone rastvorom regenerata. Važan faktor pri primeni jonske izmene čine parametri kvaliteta vode, kao što su pH, konkurentni joni, tip smole, alkalnost i koncentracija arsena u ulaznoj vodi. Istrošeni regenerat ima veliku koncentraciju arsena i drugih adsorbovanih elemenata, i mora se tretirati kao opasan otpad i odložiti na propisani način. Jonska izmena nije selektivno usmerena samo na arsen iz vode, pa tako druga jedinjenja i joni se mogu nadmetati za mesto na smoli, čime se smanjuje efikasnost procesa. Proces je veoma osetljiv na količinu suspendovanih supstanci u ulaznoj vodi (sitan pesak, glinaste materije, koloidna makromolekulska jedinjenja). Kod anjonske jonske izmene, proces se može blokirati usled prisustva hlorida i sulfata. Nedostatak anjonske izmene je u tome što se generišu velike količine otpadne vode, koje se moraju tretirati pre ispuštanja. Drugo, ukoliko dođe do prestanka rada sistema, može doći do reverzibilnog oslobađanja celokupnog arsena odjednom, što prouzrokuje ogromne koncentracije arsena u tretiranoj vodi.

**Membranski procesi** su selektivni, jer membrane čine selektivnu barijeru, koja propušta samo neke elemente, dok ostalima blokira prolaz. Prolaz bilo kojeg elementa kroz membranu, zahteva pokretačku silu procesa, koja može biti u vezi sa razlikom potencijala ili razlikom pritiska. Membranski procesi čija je pogonska sila pritsak, najčešće se klasifikuju po veličini pora u četiri kategorije: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza. Kod membranskih materijala, bitnu ulogu imaju površinsko naelektrisanje i hidrofobnost, pošto se kod membrana ne može izbeći proces adsorpcije. Membranskim procesima, može se ukloniti arsen putem filtracije, električnim odbijanjem ili adsorpcijom arsenovih jedinjnja. Kvalitet sirove vode je isto tako važan pri izboru membranskih procesa. Membrane mogu da zadrže arsenova jedinjenja putem odbijanja ili adsorpcijom na površini membrane. Membranskim procesima obično prethodi predtretman vode koagulaciono–flokulacionim procesima i procesima oksidacije arsena (III) u arsen (V). Izborom odgovarajućeg predtretmana, sprečava se začepljenje, degradacija i solidifikacija – očvršćavanje membrane. Poznat je proces mikrofiltracije potpomognute sa koagulacijom, gde se putem hidroksida metala, koji dospe na graničnu površinu membrana–voda, nagradi dodatna barijera za prolaz jona. Nedostatak membranske tehnologije su otpadne vode od ispiranja membrana i moguće neuniformnosti delovanja pritiska na prolaz jona i materija kroz pojedine delove membrane.

**Alternativne tehnologije** su nastale kao prateće tehnologije putem razvoja novih materijala sa izrazitim adsorpcionim osobinama. Jedan od takvih materijala je kompozit, sačinjen od **peska koji je prekriven oksidima gvožđa**. Promenom strukture i morfologije, kao i stehiometrijskog sastava površine kompozita, omogućuje se istovremena adsorpcija i jonska izmena na površini. Brojne studije su pokazale da je ovaj materijal efikasan za uklanjanje arsena, ukoliko se održe faktori, kao što su pH, oksidaciono stanje arsena, konkurentni joni, vreme kontaktiranja i blagovremena regeneracija. Na sličnom principu je razvijen i kompozitni materijal na bazi **modifikovanog Fe sa sumporom**, koji je sačinjen od smeše Fe praha, sumpornog praha i $H_2O_2$ kao oksidujućeg agensa, koji služi za oksidaciju As(III) do As(V). Ovim materijalom je moguće uklanjanje arsena za vreme kontaktiranja od 5 do 10 min, sa masenim bilansom 11 mg arsena po gramu Fe. Zbog veoma disperznog praha i mogućnosti njegovog iznošenja iz reakcionog sistema, mora se raditi pri redukovanom protoku fluida.

Novi proces uklanjanja arsena, koji je nedavno razvijen na tehničkom fakulteta Univerziteta u Berlinu, na Odseku za kontrolu kvalititeta vode se zasniva na adsorpciji na **granulisanom hidroksidu gvožđa (GFH)**, u reaktoru sa nepokretnim slojem. Ovaj proces kombinuje prednosti koagulaciono–filtracionih

procesa sa adsorpcijom sa nepokretnom ispunom na aktivnoj glinici ($Al_2O_3$). Ovom tehnologijom je omogućen tretman voda sa zapreminskom brzinom od 30–40 hiljada/h ili zapremina kolona (pošto je reakciona zapremina jednaka zapremini kolone). Kapacitet GFH iznosi oko 8,5 g/kg, brzina filtracije 6–10 m/h, sa maksimalnom koncentracijom arsena u efluentu 10 μg/l. Najveći nedostatak ove tehnologije je njena cena, jer je cena ovog materijala 4000 $/t. Prednosti ove tehnologije su: u malim troškovima za instalaciju; u malim gabaritima paketne jedinice; GFH se ne regeneriše; oba valentna stanja arsena je moguće ukloniti; u kompaktnosti primenjene flokulacije, koja obezbeđuje vreme kontaktiranja manje od 15 min; moguće je ukloniti arsen bez obzira na njegovo valentno stanje. Nedostaci su što je potrebno dugo vreme za pustanje postrojenja u rad i optimizaciju rada i što je nužna korekcija pH tretirane vode. **Opiljci gvožđa i pesak** se mogu koristiti za redukovanje neorganskog arsena, njegovom koprecipitacijom na gvožđu i vezivanjem sa sulfatima gradeći arsenopirite. Ovaj tip procesa je aktivan i ima sličnosti sa filtracijom na zelenom pesku. Sulfat, koji se uvodi u proces, omogućuje lakšu precipitaciju arsenopirita. Ovim procesom se ne može smanjiti arsen ispod 50 μg/l. Pored toga, ovom tehnologijom se ne može prečišćavati arsen iz pitkih voda, sve dok se ne izvrši dodatno tehnološko usavršavanje.

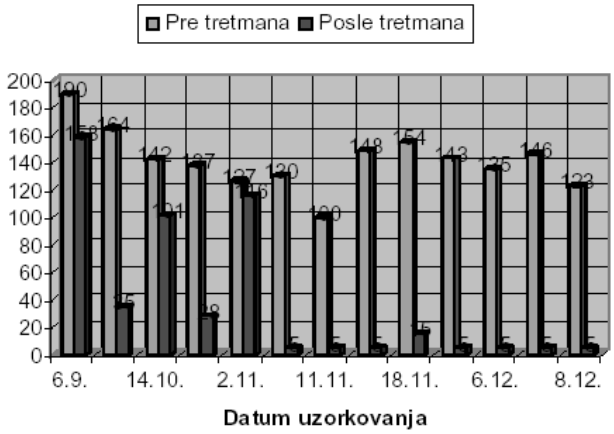
Istraživači u Australijanskom Nuklearno Naučnoj i Tehnološkoj Organizaciji (ANNTO) su našli da pod dejstvom prirodne svetlosti na specijalnim fotoosetljivim materijalima brzina oksidacije sa kiseonikom se povećava 10 hiljada puta, a da se oksidisani arsen sada As(V), može efektivno ukloniti koprecipitacijom. Ovim procesom fotooksidacije iz rudničkih otpadnih voda arsen se redukuje do koncentracije ispod 17 μg/l od polazne koncentracije 12 mg/l. Nažalost, ovaj proces se ne može koristiti za ukanjanje arsena iz pitkih voda, sve dok se ne razviju za to pogodni materijali.

## EKSPERIMENTALNI DEO

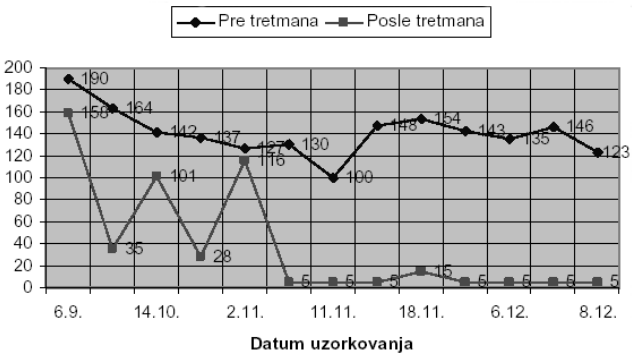
Imajući u vidu da će brojni rezultati istraživanja i ispitivanja na novim procesnim nanomaterijalima, koji su nastali kao rezultat višedecenijskog rada autora ovog rada, biti prikazani kroz radove mojih saradnika, ovde će biti dat prikaz nekih najvažnijih rezultata, koji se mogu porediti sa rezultatima vodećih svetskih alternativnih tehnologija. Zato će u ovom radu biti prikazani rezultati, koji su ostvareni na novim procesnim nanomaterijalima u Pilot postrojenju; kompaktnom tehnologijom direktnog prečišćavanja pitkih voda, bez ikakve prethodne i naknadne obrade vode, kao i bez stvaranja otpadnih voda i štetnih otpadnih materija u procesima, pod zaštitnim nazivom "VALETA–$H_2O$–92" u poređenju sa rezultatima, koji su ostvareni takođe na Pilot postrojenju, PAL microza membranskom tehnologijom; koja je spregnuta sa oksidacionim, koagulaciono–flokulacionim procesima, filtracionim procesima na membranskom filtru, adsorpcijom i filtracijom na aktivnom uglju i adsorpcijom na granulisanom feri hidroksidu. Dakle, PAL tehnologija je upotrebila nešto najbolje što svetske tehnologije u ovom trenutku imaju. Prema programu za ovaj rad, predviđeno je da se poređenje izvrši na one parametre, koji su u neposrednoj vezi sa arsenom i ingredijentima, koji bitno utiču na proces njegovog uklanjanja. Kod podzemnih voda tu presudnu ulogu imaju huminske organske materije, sadržaj $H_2S$–a, sadržaj fosfata i totalni sadržaj organskog ugljenika (TOC).

## REZULTATI I DISKUSIJA

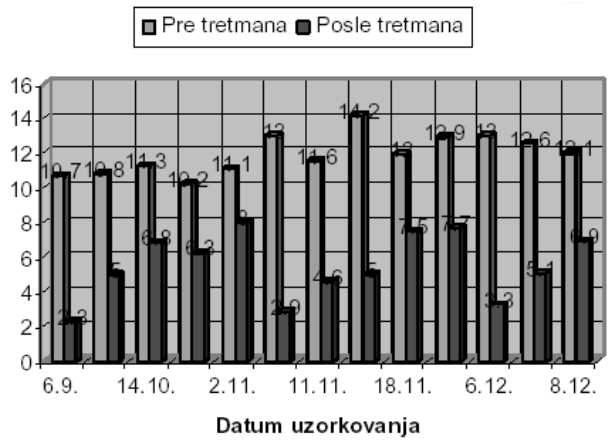
### Prikaz rezultata dobijenih na Pilot postrojenju PAL tehnologijom



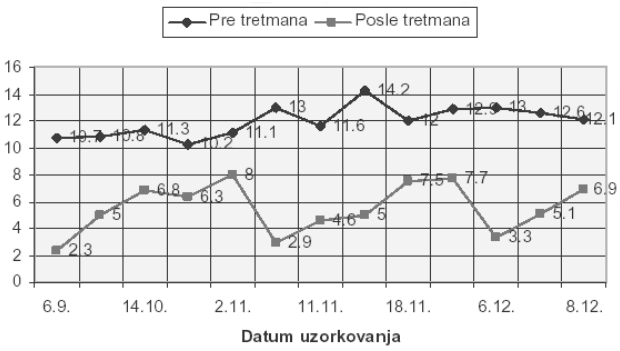

*Slika 2. Promena koncentracije arsena (μg/l) sa vremenom pre i posle tretmana*
*Figure 2. Change in arsenic concentracion (μg/l) vs time, before and after treatment*



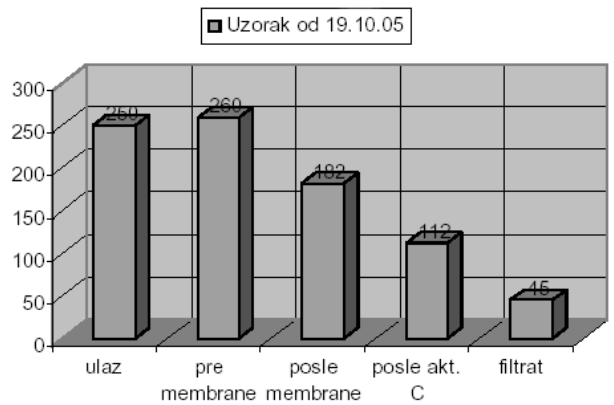

*Slika 3. Promena koncentracije arsena (μg/l) sa vremenom pre i posle tretmana*
*Figure 3. Change in arsenic concentracion (μg/l) vs time, before and after treatment*



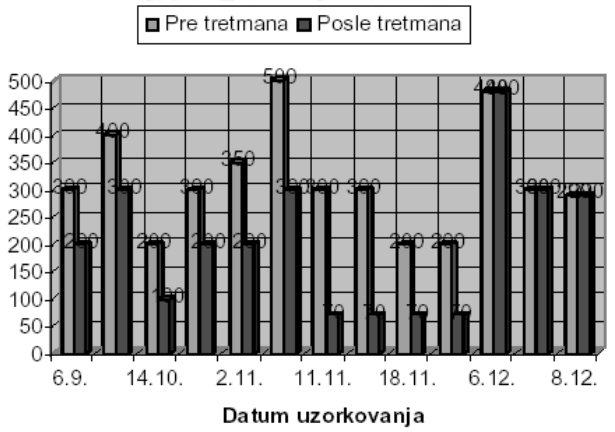

*Slika 4. Utrošak $KMnO_4$ (mg/l) sa vremenom pre i posle tretmana*
*Figure 4. Consumption of $KMnO_4$ (mg/l), during the time, before and after treatment*



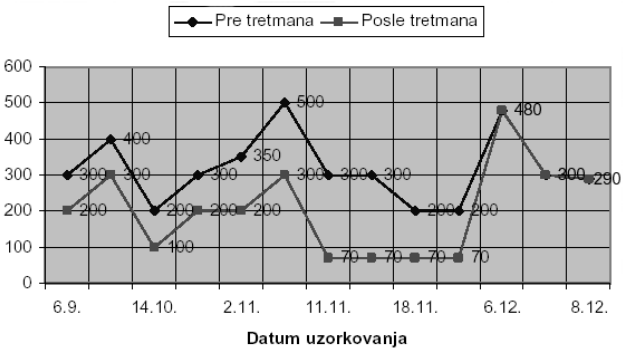

*Slika 5. Utrošak $KMnO_4$ u (mg/l) sa vremenom pre i posle tretmana*
*Figure 5. Consumption of $KMnO_4$ (mg/l), during the time, before and after treatment*




*Slika 6. Promena koncentracije arsena (mg/l) u različitim fazama tretmana uzorka*
*Figure 6. Change in arsenic concentracion vs time (μg/l), before and after treatment*

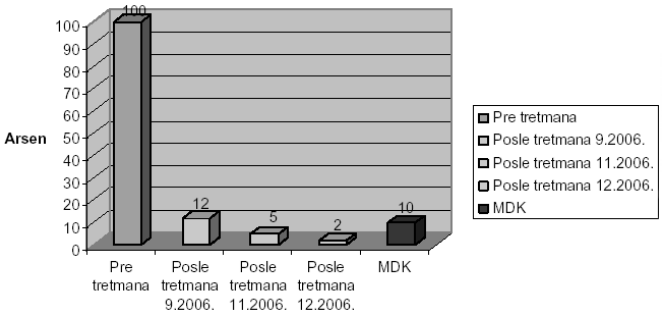



*Slika 7. Promena koncentracije amonijaka sa vremenom (μg/l) pre i posle tretmana (MDK je 100 μg/l)*
*Figure 7. Change in ammonia concentracion vs time (μg/l), before and after treatment, (MAC is 100 μg/l)*

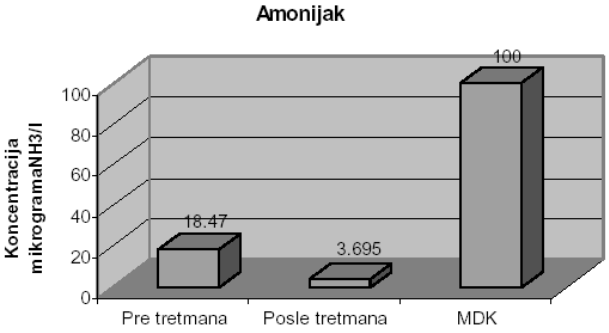



*Slika 8. Promena koncentracije amonijaka sa vremenom (μg/l) pre i posle tretmana*
*Figure 8. Change in ammonia concentracion vs time (μg/l), before and after treatment*

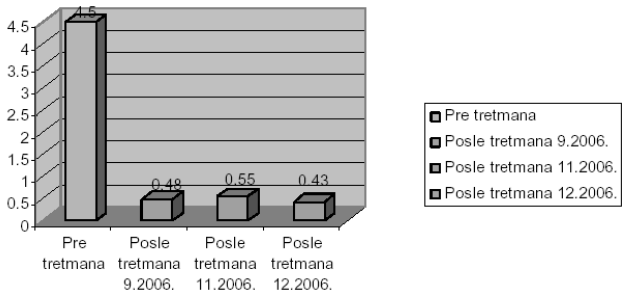
**Prikaz rezultata dobijenih na Pilot postrojenju "VALETA $H_2O$–92"**



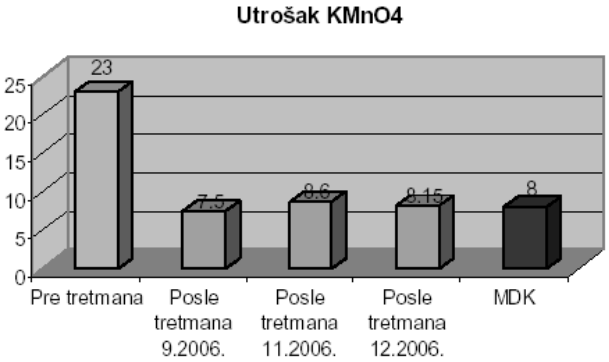

*Slika 9. Promena koncentracije arsena sa vremenom (μg/l), pre i posle tretmana*
*Figure 9. Change in arsenic concentracion vs time (μg/l), before and after treatment*



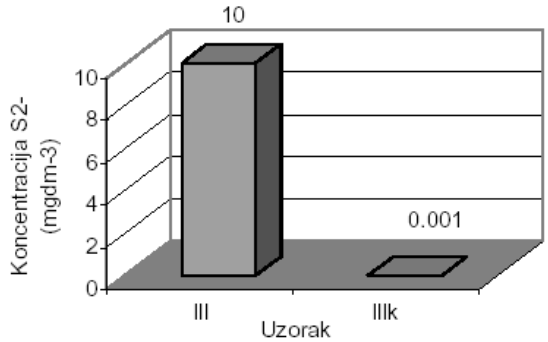

*Slika 10. Promena koncentracije amonijaka (μg/l), pre i posle tretmana*
*Figure 10. Change in ammonia concentracion vs time (μg/l), before and after treatment*




*Slika 12. Promena totalnog organskog ugljanika (TOC) pre i posle tretmana (MDK nije utvrđena)*
*Figure 12. Change in total organic carbon (TOC), before and after treatment, (MAC is not established)*




*Slika 11. Utrošak $KMnO_4$ (μg/l), pre i posle tretmana*
*Figure 11. Consumption of $KMnO_4$ (μg/l), before and after treatment*




*Slika 13. Prikaz koncentracija $S^{2-}$ u vodi (mg/l), pre i posle tretmana*
*Figure 13. Concentration of $S^{2-}$ in water (mg/l), before and after treatment*

Na bazi rezultata za uklanjanje arsena na **Pilot postrojenju PAL korporacije** (slike 1 i 2) i rezultata za uklanjanje arsena na **Pilot postrojenju "VALETA $H_2O$–92"** (slika 9), može se izvršiti poređenje. Oba Pilot postrojenja su pokazala zadovoljavajući rezultat, jer je uspešno uklonjen arsen do koncentracije ispod MDK. Pošto su ispitivanja vršena za približno isti vremenski period, rezultati na Pilot postrojenju "VALETA $H_2O$–92" ukazuju na veću pouzdanost procesa, jer nema harmoničnog odstupanja, koje je, nedvosmisleno, pokazlo PAL Pilot postrojenje (slika 3). Razlog ovakvom ponašanju je saturacija membranskog filtra u toku procesa, pa je neophodno često čišćenje i regeneracija membranskog filtra. Najbolji rezultati, koji su i zadovoljavajući, su postignuti posle čišćenja filtra u mesecu novembru. Ako se izvrši poređenje utroška $KMnO_4$ u radu ova dva Pilot postrojenja, onda se može zapaziti da je PAL Pilot postrojenje, kao što to pokazujuslike 4 i 5, u čitavom periodu ispitivanja su ostvareni izvanredni rezultati, jer se utrošak $KMnO_4$ kretao od 2,3 do 7,7 mg/l, što nije postignuto u slučaju Pilot postrojenja "VALETA $H_2O$–92" (slika 11), gde su vrednosti jedva na granici MDK. Naravno, treba uzeti u obzir da je utrošak $KMnO_4$ pre tretmana, skoro dva puta veći. Međutim, i pored ove činjenice, smatram da je PAL tehnologija pouzdanija i uspešnija za uklanjanje organske faze. Rezultati uklanjanja amonijaka na PAL Pilot postrojenju, kao što pokazuju slike 7 i 8, efekat uklanjanja postoji, ali se amonijak teško uklanja do koncentracija bliskih MDK vrednostima, a ova problematika je sigurno u vezi sa brzim zaprljanjem membranskog filtra i sa procesima u kojima dolazi do generisanja amonijaka. Rezultati na Pilot postrojenju "VALETA $H_2O$–92", pokazuju izrazit efekat prečišćavanja od amonijaka, nitrita i nitrata, pa iako nije bila nedozvoljena koncentracija amonijaka i njegovih derivata jona (slika 10). Bez obzira na sadržaj amonijaka u sirovoj vodi, procesni nanomaterijali, koji služe kao ispuna u reaktorima i kontaktnim kolonama Pilot postrojenja "VALETA $H_2O$–92", potpuno razlažu amonijak na azot i vodonik i redukuju nitrite i nitrate. Vredi istaći da je veoma značajan rezultat koji je ostvaren na Pilot postrojenju "VALETA $H_2O$–92" drastično smanjenje TOC vrednosti za skoro deset puta, što predstavlja značajnu vrednost. PAL Pilot postrojenje nije imalo problema sa sadržajem $H_2S$ u vodi, pri uklanjanju arsena i drugih štetnih ingredijenata. Nasuprot tome,

Pilot postrojenje "VALETA $H_2O$–92" prečišćavalo je podzemnu vodu, koja pored arsena i visokog sadržaja organske faze, sadrži vodonik sulfid ($H_2S$) u koncentracijama 10–20 mg/l na izvorištu i iznad 2–5 mg/l u vodovodnoj mreži. Pošto je pH sirove vode jako visok, podržano je prisustvo vodonik sulfida, koji pored organske faze predstavlja ozbiljni problem. Kao što pokazuje slika 13, na Pilot postrojenju "VALETA $H_2O$–92" ostvaren je izvanredan rezultat uklanjanja sulfida i njegovih derivata jona, do koncentracije ispod 1 μg/l, što zadovoljava sve svetske standarde.

## ZAKLJUČAK

1. Konvencionalne tehnologije nisu dale pouzdane rezultate na uklanjanje arsena i mangana.

2. Nisu u dovoljnoj meri razvijeni novi procesni materijali na kojima su mogući intenzivni elektrohemijski i katalitički procesi.

3. Bez obzira na usavršene membranske i jonoizmenjivačke procese, nije pouzdano rešen problem čestičnog arsena, koji se u vidu molekula $As_4$ ili u obliku nerastvornog jedinjenja i koloida nalazi u vodi.

4. U pitkim vodama, za razliku od morskih voda, hemijska oksidacija As(III) u As(V) je nevažna, uprkos činjenici što je brzina oksidacije As(III) spora.

5. Često je nepoznat je odnos koncentracije As(III) i As(V), mada danas postoje kolorimetrijske tehnike za odvojena merenja, a u funkciji je i nova ICP–MS tehnika, kojom je za bilo koji matriks moguće precizno odrediti maseni sadržaj svih štetnih ingredijenata.

6. Zbog toga što se ne zna odnos As(V) i As(III) jonske vrste, nije moguće precizno utvrditi dozu oksidujućeg sredstva, a time i smanjiti sadržaj natrijuma u prečišćenoj vodi.

7. Predlažem da se budući standardi za arsen postave za As(III) i ukupni arsen, imajući u vidu da je glavna toksičnost povezana sa As(III).

8. Jedino u morskoj vodi postoji dinamička ravnoteža između hemijske oksidacije i bakterijske redukcije, pri čemu brzina bakterijske redukcije može biti veća ili manja.

9. U tehnologijama izdvajanja arsena odomaćeni su termini precipitacija, upijanje, adsorpcija, apsorpcija, formiranje posebne faze, inkorporacija u unutrašnjost taloga, asocijacija sa površinom taloga itd.

10. Upijanje je, čini se, najverovatniji način uklanjanja arsena, ali upijanje kao metod je nesigurno i vrlo ga je teško razlikovati od adsorpcije.

11. Brojni izveštaji stavljaju sumnju na značaj adsorpcije, kao mehanizma uklanjanja arsena, jer nije jasno da li se radi o adsorpciji jona, atoma ili molekula jedinjenja arsena.

12. Adsorpcija je proces koji je vezan za razmenu elektrona, kada je reč o hemisorpciji ili o Kulonovim interakcijama, kada je reč o fizičkoj adsorpciji.

13. Na mnogim materijalima, među kojima je sigurno GFH, postoji proces hemisorpcije sa razmenom elektrona, jer se radi o strukturama FeOOH nestehiometrijskog, delimično kristaličnog i delimično amorfnog materijala, koji može da razmenjuje jone i elektrone.

14. Dakle, to ukazuje, da razvoj novih materijala treba usmeriti prema modifikovanim čvrstim materijalima amorfno–kristalne strukture, visoke specifične površine, nestehiometrijskog sastava sa viškom metala ili nemetala.

15. Najnovijim originalnim istraživanjima autora ovog rada, nađeni su mikrolegirani i elektrohemijski visokoaktivni čvrsti nanomaterijali, na kojima je moguć redoks proces i ireverzibilna adsorpcija ingredijenata iz vode, koji, na mikro i submikro galvanske spregove dolaze pod dejstvom jakih električnih polja i talože na aktivnim površinama elektrodepozicijom i elektroforetskim putem.

16. Na bazi ovih nanomaterijala: mikrolegiranog aluminijuma i magnezijuma, mikrolegirane kaolinitno–bentonitne keramike i mikrolegiranog kvarcnog peska, koji služe kao ispuna u kontaktnim kolonama i reaktorima, napravljeno je kompaktno Pilot postrojenje "VALETA $H_2O$–92", koje u protočnim uslovima od sirove vode daje vodu traženog kvaliteta u pogledu MDK vrednosti za As, Mn, Fe, Cr, Cu, Cd, organsku fazu, nitrite i nitrate i druge ingredijnte u vodi, a istu obogaćuje esencijalnim magnezijumom.

## LITERATURA

[1] Y. S. Shen Study of arsenic removal from drinking water, J. AWWA, **65** (8) (1973) 543–547.

[2] O. S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K. S. Subramanin, Arsenic removal from drinking water using iron oxide–coated sand, Water, Air Soil Pollut. **142** (2003) 95–111.

[3] M. Kumaresan, P. Riyazuddin, Overview of speciation chemistry of arsenic, Curr Sci. **80** (7) (2001).

[4] O. S. Thirunavukkarasu, K. S. Subramanin, O. Chaalal, M. R. Islam, Arsenic removal in drinking water – Impacts and novel removal technologies, Energy sources **27** (2005) 209–219.

[5] T. Viraraghavan, K. S. Subramanin, J. A. Aruldoss, Arsenic in drinking – problems and solutions, Water Sci. Techol. **40** (2) (1999) 69–76.

**SUMMARY**

ALTERNATIVE TECHNOLOGY FOR ARSENIC REMOVAL FROM DRINKING WATER

(Scientific paper)

Milovan Purenović
Faculty of Science, Department for Chemistry, Chair for Industrial and Applied Chemistry

Arsenic is a naturally occurring element in water, food and air. It is known as a poison, but in very small quantities it is showed to be an essential element. Actual problem in the world is arsenic removal from drinking water using modern and alternative technology, especially because EPA's and other international standards have reduced MCL from 50 to 10 μg/l. Because of rivers and lakes pollution, in a number of plants for natural water purification, average concentrations of arsenic in water are up to 100 μg/l. According to MCL, present technologies are unadjusted for safely arsenic removal for concentrations below of 10 μg/l. This fact has inspired many companies to solve this problem adequately, by using an alternative technologies and new processable materials. In this paper the observation of conventional and the alternative technologies will be given, bearing in mind complex chemistry and electrochemistry of arsenic, formation of colloidal arsenic, which causes the biggest problems in water purification technologies. In this paper many results will be presented, which are obtained using the alternative technologies, as well as the newest results of original author's investigations. Using new nanomaterials, on Pilot plant "VALETA $H_2O$–92", concentration of arsenic was removed far below MLC value.

Key words: Arsenic removal • Nanomaterials • Alternative techologies • Colloidal arsenic •

Ključne reči: Uklanjanje arsena • Nanomaterijali • Alternativne tehnologije • Koloidni arsen •