

UKLANJANJE ARSENA IZ PODZEMNIH VODA SA PODRUČIJA ZAPADNOBAČKOG OKRUGA

Dalibor Marinković¹, Milka Vidović¹, Nikola Maldenović¹, Ilija Tomic¹

¹IHTM Naučna ustanova, Beograd, Njegoševa 12

Abstrakt

Vojvodina, deo Panonske nizije, snabdeva se podzemnom vodom iz izdani koje zaležu na dubinama 150 – 250 m. Kvalitet ove vode je problematičan i specifičan iz razloga sto ima povišene koncentracije arsena, gvožđa, amonijaka, a veoma često i huminskih materija i sulfida. Navedene zagađujuće materije u podzemnim vodama i njihova složena međusobna interakcija komplikuju i poskupljuju tretman vode za piće. Koncentracija arsena koja se javlja u ovoj oblasti varira od 2 – 250 µg, dok je koncentracija huminskih materija često veća od 20 mg/l¹. Ovaj rad prikazuje rezultate istraživanja na jednom od pilot postrojenja u Vojvodini, gde je za tretman arsena korišćen gvožđe oksidni hibridni sistem, zajedno sa kombinacijom još nekoliko tehnologija za uklanjanje ostalih zagađujućih materija iz sirove vode. Adsorptivna metoda tretmana arsena odabrana je na osnovu pređašnjih analiza i literaturnih podataka o ekonomičnosti i efikasnosti ostalih tehnologija.

Ključne reči: Arsen, Panonska nizija, voda za piće, adsorpcija, gvožđe oksidni hibridni sistem.

ELIMINATION OF ARSENIC FROM THE UNDERGROUND WATERS IN THE REGION OF WEST BACKA

D.Marinković¹, M.Vidović¹, N.Mladenović¹, I.Tomić¹

¹IHTM – Scientific Institute, Belgrade, Njegoševa 12

Abstract

Vojvodina, as a part of Pannonian plain, is supplied with underground waters from well which are located 150 to 200 m under the surface. The quality of these waters is questionable and specific due to the presence of higher concentrations of arsenic, iron, ammonium and, frequently enough, humic acid and sulphide. The price of drinking water in this area is affected by the presence and the complicated interaction of the above mentioned polluting materials in the underground waters. In this region the concentration of arsenic in the water varies from 2-250 µg/l, whereas the concentration of humic acid is often higher than 20 mg/l. The aim of this paper is to present the results of the researches conducted on one of the pilot plant in Vojvodina where Iron Oxide Hybrid System was used for treating arsenic in combination with applying other technologies for eliminating other pollutants from raw water. The adsorption technique was chosen on the basis of the previously conducted analyses and on the available reference data about the effects and efficiency of other technologies.

Key words: arsenic, Pannonian plain, drinking water, Iron Oxide Hybrid System

Uvod

Regija Zapadnobački okrug nalazi se između 45° i 46° severne geografske širine, odnosno 19° i 20° istočne geografske dužine (mereno po Griniču). Smeštena je u severozapadnom delu Bačke. Zahvata 2,74 % površine Republike Srbije, odnosno 11,25 % površine Vojvodine. Površina regije je 2.420 km^2 , sa oko 215.000 hiljada stanovnika.



Slika 1. Položaj zapadnobanatskog okruga u Srbiji

Prisustvo arsena u podzemnim vodama je glavni problem u celoj Panonskoj niziji, a pogotovo u ovom delu Vojvodine. Prisustvo, poreklo i mobilnost arsena u podzemnim i površinskim vodama poslednjih godina dobija sve veću društvenu pažnju. Zanimljivo je iako postoji veliki broj istraživanja mehanizam geohemijiskog pojавljivanja arsena u podzemnim i površinskim vodama nije još jasno determinisan. Mobilizacioni procesi arsena iz sedimenata mogu varirati u zavisnosti od hidrogeohemijskih karakteristika vodenih slojeva, prisustva oksidacionih i/ili redukcionih jona i kofaktora povezanih sa količinom arsena u čvrstoj fazi (sedimentima).

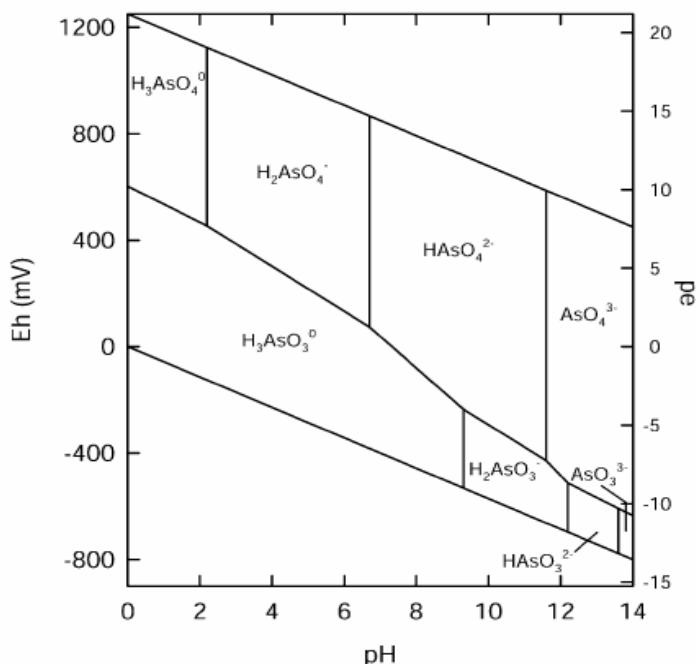
Arsen je rasprostranjen u prirodi, nalazi se u atmosferi, zemljištu, stenama, prirodnim vodama i organizmima. U sastavu Zemljine kore zastupljen u malom procentu, oko $2 \times 10^{-4} \%$, ali je tako raširen da se tragovi arsena nalaze u svim segmentima, ali u većoj koncentraciji ipak uz rude metala: Cu, Ag, Pb, Ni, Co, Fe, Zn i dr. Naziv arsen potiče od grčke reci arsen (muški, jak), upravo zbog njegove reaktivnosti sa metalima. Opseg koncentracija u kojima se može naći u prirodi je širok (u prirodnim vodama od 0,5 do 5.000 $\mu\text{g/L}$, u stenama od 500 do 2.500 $\mu\text{g/kg}$). Zastupljen je u neorganskim i organskim jedinjenjima u valentnim stanjima -3, 0, +3 i +5. Relativno je mobilan i ima ga u tragovima u svim materijalima. Pored prirodnih materijala, nalazi se u industrijskim proizvodima jer se koristi u: medicini, poljoprivredi, elektronici, industriji i metalurgiji.

Kvaternarni aluvijalni sedimenti koji sačinjavaju Panonsku niziju sadrže minerale arsena, najčešće arsenopirit FeAsS , izomorfnu smešu FeS_2 i FeAs_2 . Koncentracija arsena koja se javlja u ovoj oblasti varira od 2 – 250 μg , dok je koncentracija huminskih materija često veća od 20 mg l^{-1} .

Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije ograničava koncentraciju arsena u vodi za piće na 10 μg , što je u skladu sa preporukama Svetske zdravstvene organizacije.

Socio-ekonomski uslovi u Republici Srbiji zahtevaju kako efikasnu tehnologiju tretmana arsena tako i tehnologiju koja nije previše skupa, tj. tehnologiju koja se može primeniti i u manjim mestima, gde je opasnost od trovanja arsenom konzumiranjem vode i najveća.

Glavne arsenske vrste prisutne u podzemnim vodama su arsenatni ion AsO_4^{3-} (oksidaciono stanje +5) i arsenitni ion H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- i HAsO_3^{2-} (oksidaciono stanje +3). As(V) je predominantan u vodama sa oksidacionom sredinom, dok se As(III) u višku nalazi u anaerobnim uslovima, kao što su uslovi u podzemnim vodama. Oblik arsena u vodenom rastvoru i odnos As(V)/As(III) najviše zavisi od oksido-redukcionih uslova i pH vrednosti.



Slika 2. Ph-redoks potencijal dijagram za arsenske vrste u vodenom rastvoru na 25°C i pritisku 1 bar.

Iz literature je poznato da je efikasnost uklanjanja As (III) značajno manja od uklanjanja As (V) koristeći bilo koju komercijalnu tehnologiju za tretman vode. Tako da se kao jedino rešenje nameće regulacija pH vrednosti ili oksidacija arsenita do arsenata bilo za koji tretman vode u cilju uklanjanja arsena. Stoga utvrđivanje optimalne tehnologije uklanjanja arsena za date karakteristike sirove vode predstavlja način da se predupredi složeni problem tretmana arsena. Najčešće primenjivane tehnologije u svetu podrazumevaju koagulaciju i taloženje sa gvožđem ili aluminijumom, adsorpciju na koagulisanim flokulama, jonoizmenjivačke smole, reversnu osmoozu i membranske tehnologije. Pregled ovih tehnologija zajedno sa njihovim najvažnijim prednostima i manama prikazan je u tabeli 1. Glavna mana većine tehnologija, a što se vidi u tabeli 1, je nemogućnost efikasnog uklanjanja As(III). Novi trendovi u tretmanu arsena su adsorpcioni procesi, koji premošćuju sve ove napred pobrojane probleme. Adsorpcija se vrši na različitim medijumima na bazi gvožđa, FeO i FeOH i njihove kombinacije u različitim stehiometrijskim odnosima.

Tabela 1. Komparacija najčešće korišćenih tehnologija za uklanjanje arsena.

Tehnologija	Prednosti	Mane	Uklanjanje, %
Oksidacija/taloženje			
Oksidacija vazduhom	<ul style="list-style-type: none"> • Relativno jednostavna, jeftin proces ali spor. • Uklanjanje arsena na licu mesta. • Takođe bivaju oksidovane i ostali neorganski i organski poluenti iz vode. 	<ul style="list-style-type: none"> • Uklavnom uklanja samo As(V) i ubrzava proces oksidacije. 	80
Hemijska oksidacija	<ul style="list-style-type: none"> • Oksiduje ostale nečistoće i ubija mikroorganizme. • Relativno jednostavan i brz proces. • Minimum rezidualnog ostatka. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efikasna kontrola pH. • Neophodan je proces oksidacije. 	90
Koagulacija/višestruko taloženje			
Koagulacija aluminijumom	<ul style="list-style-type: none"> • Izdržljive praškaste hemikalije se lako nalaze na tržištu. • Relativno mali kapitalni troškovi i jednostavno održavanje. • Efektivna u širem opsegu pH vrednosti. 	<ul style="list-style-type: none"> • Producuje otpadne muljeve. • Mala efikasnost uklanjanja arsena. 	90
Koagulacija gvožđem	<ul style="list-style-type: none"> • Koriste se uobičajene hemikalije. • Efikasnija je u odnosu na koagulaciju aluminijumom. 	<ul style="list-style-type: none"> • Osrednje uklanjanje As(III). • Potrebni su kao pretretman sedimentacija i filtracija. 	94,5
Omekšavanje krećom	<ul style="list-style-type: none"> • Većina hemikalije je dostupna svuda na tržištu. 	<ul style="list-style-type: none"> • Neophodna je regulacija pH vrednosti. 	91
Adsorpcione tehnologije			
Aktivni aluminijum	<ul style="list-style-type: none"> • Jedna od najčešće korišćenih tehnologija, komercijalno najrazvijenija. 	<ul style="list-style-type: none"> • Potrebna je zamena adsorpcionog medijuma posle nekoliko regeneracija. 	88
Pesak prevučen gvožđem	<ul style="list-style-type: none"> • Očekuje se da bude jeftina. • Nije potrebna regeneracija. • Uklanja i As (V) i As (III). 	<ul style="list-style-type: none"> • Još nije potpuno komercijalno standardizovana. 	93
Jonoizmenjiv ačke smole	<ul style="list-style-type: none"> • Dobro definisani medijumi i kapaciteti medijuma. • Ova tehnologija je manje zavisna od pH vode. • Koristi se smole koje su specifične samo za uklanjanje arsena. 	<ul style="list-style-type: none"> • Visoke cene medijuma. • Zahteva složeno održavanje i rukovanje procesom, 	87
Membranske tehnike			
Nanofiltracija	<ul style="list-style-type: none"> • Dobro definisani procesi i visoka efikasnost uklanjanja. 	<ul style="list-style-type: none"> • Veoma veliki kapitalni troškovi. • Potrebno prekondicioniranje. • Veliki padovi pritiska (mali protoci). 	95
Reversna osmooza	<ul style="list-style-type: none"> • Nema toksičnog čvrstog otpada. 	<ul style="list-style-type: none"> • Složeno održavanje i vođenje procesa, potrebni visokoobučeni radnici. 	96
Elektrodijaliza	<ul style="list-style-type: none"> • Moguće je uklanjanje i ostalih zagađujućih materija. 	<ul style="list-style-type: none"> • Složeno održavanje i vođenje procesa, potrebni visokoobučeni radnici. • Producuju se toksične otpadne vode. 	95

Iz ove tabele se može zaključiti da će se u budućnosti nejverovatnije upotrebljavati adsorpcioni procesi na bazi gvožđa.

Metod rada

Specifičnost i težina ovog eksperimenta je u tome da je kao medijum za tretman korišćena sirova voda iz bunara u mestu Ruski Krstur, opština Kula, Zapadnobački okrug, a ne model rastvor vode. Takva voda je značajno složenijeg sastava nego bilo koji u laboratoriji pripremljeni model rastvor vode. U tabeli 2 predstavljena srednja vrednost analiziranih parametara. Analize arsena rađene su metodom atomske apsorpcione spektrometrije sa hidridnim generisanjem (*Atomic Absorption Spektrometry Hidride Generation, AAS-GH*). Analize metala, anjona i trihalometana rađena su u dve nezavisne laboratorije radi dobijanja verodostojnih rezultata. Ostale analize vode (temperatura, pH, provodljivost, koncentracija organske materije, TDS, ...) radjene su na licu mesta.

Pri izvođenju ovog eksperimenta za tretman arsena iz sirove vode korišćen je gvožđe oksidni hibridni sistem oznake Lewatit FO36 koji proizvodi kompanija Lanxess.

Lewatit FO36 je adsorpcioni materijal velike kontaktne površine, reda veličine 250 – 400 m^2/cm^3 , gde je na mikroporoznu polimernu matricu nanošen i integriran nano-sloj gvožđe oksida. Material je makroporozna, smeđa, monodisperzna jonoizmenjivačka smola. Bazirana na slabobaznom jonoizmenjivačkom materijalu.

U eksperimentu je korišćeno 37 dm^3 ispune Lewatit FO36 u koloni zapremine 48 litara. Protok sirove vode je bio 500 dm^3/h ili 13,5 BV/h (BV – *Bed volume*, zapremina sloja). Tako da su radni parametri ispune bili:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| • Kontaktno vreme u koloni: | 3,6 min. |
| • Površinska brzina: | 1,8 $\text{dm}^3/\text{min.}$ |
| • Visina pakovanog sloja: | 90 cm. |

Radni uslovi su iskustveno odabrani, a u skladu su sa preporukama proizvodača smole.

U toku eksperimenta posmatrano je ponašenje smole u dinamičkim uslovima rada da bi se utvrdio dinamički kapacitet materijala prilikom tretmana realne sirove vode. U određenim vremenskim razmacima uzimani su uzorci vode za analizu koncentracije arsena.

Da bi se ostvarili optimalni uslovi za adsorpciju arsena na Lewatitu FO36 sirova voda je imala predtretman.

- pH sirove vode je snižen na 6,90.
- Organske materije su uklanjanje na potrošnju KMnO_4 ne veću od 8,0 mg/l (prosečna potrošnja KMnO_4 je bila 3,9 mg/l).
- Iz sirove vode su uklonjeni sulfidi.

Rezultati eksperimenta

Srednje vrednosti analiziranih parametara sirove vode dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Karakteristike ulazne vode:

Parametar	vrednost	MDK
Temperatura vode, °C	17,2	-
pH	8,6	6,5-8,5
Koncentracija organskih materija, mg KMnO ₄ /l	20,0	do 8,0
Provodljivost, µS/cm	860	Do 1.000
Suspendovane materije (na 105 °C) mg/l	619	-
Suspendovane materije mg/l	490	-
p-alkalitet, mekv/l	0,1	-
m-alkalitet, mekv/l	10,5	-
Arsen*, mg/l	0,092	0,010
Bor, mg/l	0,060	0,030
Gvožđe, mg/l	0,10	0,30
Olovo, mg/l	0,007	0,010
Kalijum, mg/l	0,5	1,2
Natrijum, mg/l	2,7	1,5
Magnezijum, mg/l	4,0	50,0
Mangan, mg/l	0,010	0,050
Kalcijum, mg/l	7,10	200,0
Amonijak, mg/l	0,080	0,100
Sulfidi, mg/l	0,21	0
Nitрати, mg/l	0,001	0,050
hloridi, mg/l	80,0	200,0
Kiseonik, mg/l	2,0	
Fluoridi (F ⁻), mg/l	0,36	1,20
Trihalometani, mg/l	0,146	0,100

*Od toga As(III) je 65 %, a As(V) je 35 %. Organskog arsena nema.

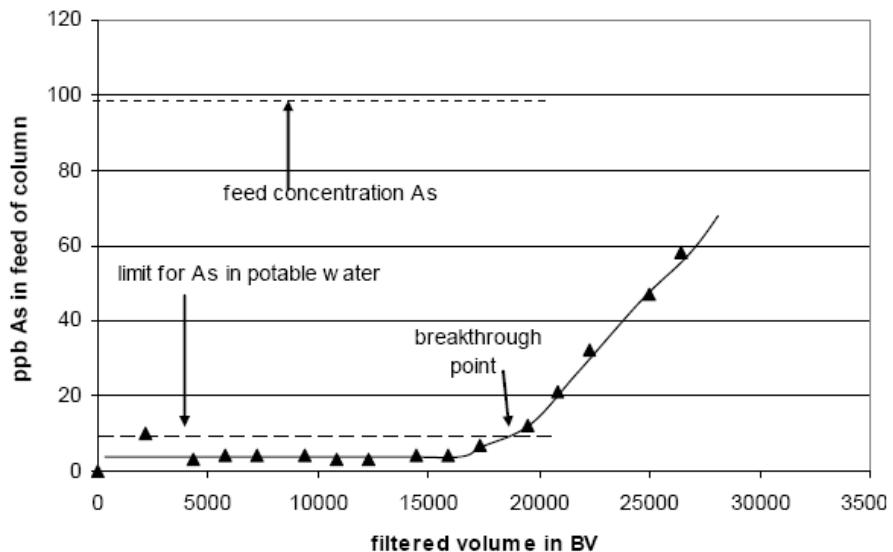
Iz tabele se vidi da sirovu vodu karakteriše povećane vrednosti arsena, pH vrednosti, organskih materija, amonijaka, sulfide, bora i natrijuma.

Slika 3 prikazuje dijagram koji proizvođač smole Lewatit FO36 daje kao reprezentativan za ponašanje smole u dinamičkim uslovima rada. Radni uslovi koje Lanxess daje za FO36 bili su:

- Koncentracija arsena: 100 µg/l.
- Protok vode koja se tretira: 30 BV/h.

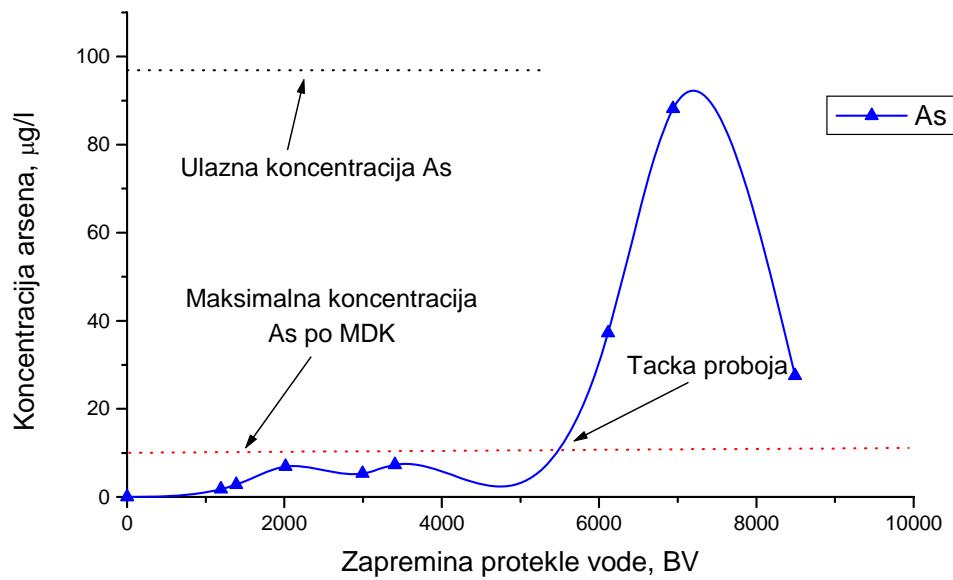
Važno je reći da je za tretman korišćen model rastvor vode koji se dobija dodavanjem određene količine arsena u demineralizovanu vodu.

Sa slike 3 može se videti da je tačka proboja, tj. vrednost protekle zapremine tretirane vode kada je koncentracija zagađujuće materije prešla granicu dozvoljene vrednosti prema pravilniku za pijaće vode (MDK), na oko 18.000 BV.



Slika 3. Dijagram zavisnosti koncentracije arsena od količine protekne tretirane vode (Po podacima koje je dao Lanxess).

U našim radnim uslovima dijagram dinamičke adsorpcije arsena nešto drugačije izgleda, što se može videti na slici 4.



Slika 4. Dijagram zavisnosti koncentracije arsena od količine protekne tretirane vode (eksperimentalni rezultati sa sirovom vodom iz Ruskog Krstura).

Sa dijagraama na slici 4 može se videti da je tačka probaja u našem slučaju na oko 5.500 BV.

Diskusija rezultata

Kao što se može videti sa dijagrama na slikama 3 i 4 tačke probaja se dosta razlikuju u našem eksperimentu i u podacima koje daje kompanija Lanxess o dinamičkom adsorpcionom kapacitetu smole Lewatit FO36.

Na prvi pogled to je čudan rezultat. Kada se pogledaju radni uslovi moglo bi se reći da su u oba slučaja bili veoma slični. Koncentracije arsena u sirovoj vodi u eksperimentu koji je dao Lanxess i u našem eksperimentu su približno jednake i iznose $100 \mu\text{g/l}$ i $96 \mu\text{g/l}$, respektivno. Protok u našem eksperimentu je bio 13,5 BV u Lanxess-ovom 30,0 BV, što je nepovoljniji parameter, jer je tako smanjeno vreme zadržavanja, tj. kontaktno vreme arsenskih vrsta iz vode i aktivnih mesta na smoli. Iz ovoga bi se moglo zaključiti da bi u našem eksperimentu tačka probaja trebala da se desi posle proteklih više BV nego u Lanxess-ovom eksperimentu. Međutim, rezultati pokazuju drugačije, tačka probaja u našem eksperimentu se desila tri puta brže nego što proizvođač kaže.

Jedino objašnjenje za takav rezultat možemo naći u složenom sastavu sirove vode iz Ruskog Krstura, za razliku od model rastvora vode korišćenom u Lanxess-ovom eksperimentu, koja se sastoji samo od arsenskih vrsta rastvorenih u demineralizovanoj vodi. Sve vrste pobrojane u tabeli 2, a i mnoge druge koje se nalaze u sirovoj vodi iz Ruskog Krstura, a koje nisu ovom prilikom analizirane, utiču na smanjenje adsorpcione moći smole. Određeni molekulski i jonski oblici koji se nalaze u vodi mogu biti adsorbovani od strane smole i samim tim blokirati aktivna adsorpciona mesta za arsenske vrste.

Znajući ovo, izvršen je pretretman vode pri čemu su uklonjena jedinjenja koja ometaju adsorpciju arsena na Lewatit-u FO36 tako što blokiraju aktivna adsorpciona mesta. I pored toga rezultat je evidentan, tačka probaja se desila znatno pre nego što proizvođač kaže. Nepovoljna okolnost u našem eksperimentu je i odnos As(III) i As(V) oblika u sirovoj vodi. Poznato je da se As(III) značajno teže uklanja iz vode od As(V). Ravnoteža arsenskih vrsta u vodi u zavisnosti od oksido-redukcionih uslova i pH vrednosti se može videti na slici 2, imajući to u vidu regulisanjem pH vrednosti sirove vode težili smo da prisustvo arsenskih formi u vodi pomerimo ka onim koje se lakše mogu adsorbovati.

Zaključak

Ovakav eksperiment je izведен da bi se dobili rezultati o upotrebi jednog od najnovijih i najperspektivnijih medijuma za uklanjanje arsena u realnim uslovima. U najvećem broju radova vezanim za tretman arsena koriste se sintetičke vode i kroz tretman takvih voda izvode se zaključci. To često dovodi po pogrešnih zaključaka prilikom projektovanja realnih postrojenja za tretman arsena, što je ovaj eksperiment i pokazao.

Prednost ove smole jonoizmenjivačkog karaktera je mogućnost regeneracije i samim tim dugotrajnije korišćenje. Međutim, u ovom radu se želelo utvrditi radni kapacitet kapacitet i efikasnost materijala u okviru jednog regenerativnog ciklusa, tj. korišćena je kao klasična adsorpciona smola. U takvom režimu rada, što je ogromna prednost, smola trajno vezuje zagadjujuće materije za sebe, te posle kraja radnog veka smola se može odložiti na deponiju, ili se može koristiti kao dodatak građevinskim materijalima, bez ikakvog zagađujućeg uticaja na životnu okolinu. Važno je napomenuti da ukoliko bi se smola regenerisala produkt regeneracije bi bila zagađena voda, ali kako proizvođač kaže količina zagađene vode u odnosu na količinu tretirane vode je zanemarljiva kad je u pitanju ova smola.

Reference

- (1) 20060905 Product brochure Lewatit FO36, Lanxess, 2006.
- (2) Adedge company-Arsenic Treatment-EPA Study, 2004.
- (3) Bang Sunbaek, Korfiatis P. George, Meng Xiaoguang, Removal of arsenic from water by zero-valent iron, Journal of Hazardous Materials 121, Elsevier, 2005., 61-67.
- (4) Condit E. W., Chen S.C. A., Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media USEPA Demonstration Project at Brown City, MI Six-Month Evaluation Report, EPA/600/R-06/004, 2006.
- (5) Deschamps E. at all., Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample, Water research 39, Elsevier, 2005., 5212-5220.
- (6) Gupta V. K., et all., Adsorption of As(III) from aqueous solution by iron-coated sand, Journal of Colloid and Interface Science 288, Elsevier, 2005., 55-60.
- (7) Jay A. J., at all., Arsenic-sulfides confound anion exchange resin speciation of aqueous arsenic, Water research 38, Elsevier, 2004., 1155-1158.
- (8) Manning A. B., Fendorf E. S. and Goldberg S., Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes, Environmental Sciences and Technology 32, 1998., 2383-2388.
- (9) Parga R. Jose at all., Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico, Journal of Hazardous Materials B124, Elsevier, 2005., 247-254.
- (10) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni glasnik Republike Srbije 1998.
- (11) Redman A. D. at all., Influence of natural organic matter on sorption of arsenic oxyanions onto metal oxides, GSA Annual Meeting, 2001., Paper No. 47-0
- (12) Smedley P. L., Kinninburg D.G., A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, Applied Geochemistry 17, Pergamon 2002., 544-548.
- (13) Vaaramaa K., Lehto J., Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, Desalination 155, Elsevier, 2003., 157-170.
- (14) Ćavar S. at all., High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia, Science of the Total Environment 339, Elsevier, 2005., 277-282.
- (15) Wang W. J., Bejan D., Bunce J. N., Removal of Arsenic from Synthetic Acid Mine Drainage by Electrochemical pH Adjustment and Coprecipitation with Iron Hydroxide, Environmental Science and Technology 37, 2003., 4500-4506.
- (16) www.lanxess.de
- (17) www.zapadnobačkiokrug.org.yu