

## TEHNOLOŠKE OPERACIJE ZA SEPARACIJU ARSENA IZ PIJAĆE VODE TECHNOLOGICAL OPERATIONS FOR ARSENIC SEPARATION FROM DRINKING WATER

Boban Dakić, Sanja Radović, Maja Turk Sekulić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

### Oblast – INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

**Kratak sadržaj** – U radu je prikazan pregled tehnoloških operacija u domenu separacije arsena iz vode za piće, klasifikacija postojećih procesa, kao i izazovi koji se javljaju pri njihovoj primeni. Za uklanjanje arsena iz vode primenjuju se različite konvencionalne i unapređene tehnologije. U rezultatima rada pokazano je da se modifikacijom postojećih tehnologija, optimizacijom procesnih parametara, razvojem novih, integracijom postojećih i/ili novih tehnologija separacije može ostvariti brža i efikasnija redukcija arsena u vodi za piće, uz niže troškove održavanja opreme i redukciju generisanja toksičnog otpada.

**Ključne reči:** Arsen, Pijaća voda, Konvencionalne tehnologije, Alternativne tehnologije

**Abstract** – The paper presents an overview in technological operations in the domain of arsenic separation from drinking water, classification of existing processes, as well as the challenges that arise in their application. Various conventional and advanced technologies are used to remove arsenic from water. The results of the paper show that with the modification of existing technologies, optimization of process parameters, development of new, integration of existing and/or new separation technologies, more rapid and efficient reduction of arsenic in drinking water can be achieved, with lower maintenance costs of the equipment and reduction in generation of toxic waste.

**Keywords:** Arsenic, Drinking water, Conventional technologies, Alternative technologies

### 1. UVOD

Arsen je element XV grupe Periodnog sistema elemenata koji je na osnovu svojih fizičko-hemijskih karakteristika klasifikovan kao nemetal. Široko je rasprostranjen u Zemljinoj kori, najčešće uz rude metala: bakra, srebra, olova, nikla, kobalta, cinka i drugih [1].

Prisustvo arsena u vodi za piće predstavlja značajan rizik po zdravlje ljudi i životinja. Predmet master rada predstavlja razmatranje trenutno raspoloživih konvencionalnih, alternativnih i naprednih metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode za piće.

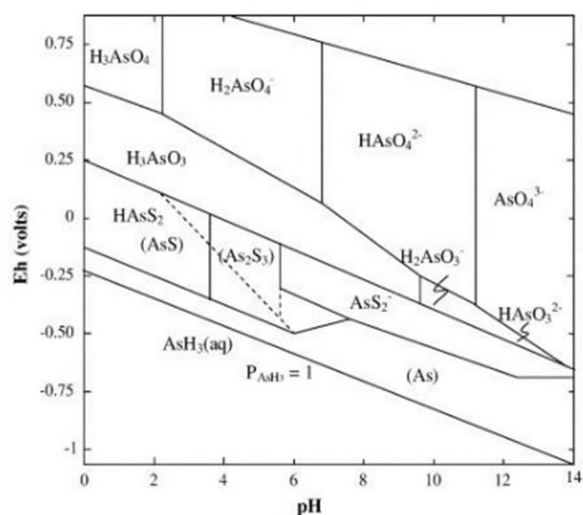
### NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Maja Turk Sekulić, red. prof.

### 2. ARSEN U VODI, ZAKONSKA REGULATIVA I UTICAJ NA ZDRAVLJE

#### 2.1. Arsenova jedinjenja u vodi

U akvatičnim sistemima arsen je prisutan u različitim valentnim stanjima. Na Slici 1 prikazana je korelacija između formi arsena prisutnih u akvatičnim sistemima i pH vrednosti i redoks potencijala (Eh) sredine pri temperaturi od 25°C i pritisku od 101,3 kPa.



Slika 1. Eh-pH dijagram za arsen u akvatičnim sistemima na 25°C i pritisku od 101,3 kPa [2]

#### 2.2 Zakonska regulativa u oblasti

Većina zemalja u svetu, uključujući SAD, zemlje Evropske unije, Japan, Jordan i Srbiju, su u svojim standardima preuzele vrednost od 0,01 mg/L (10 µg/L), kao maksimalno dozvoljenu koncentraciju arsena u vodi za piće [3].

#### 2.3 Uticaj arsena na zdravlje čoveka

U opštem slučaju, toksičnost arsena zavisi od koncentracije arsena i njegovih jedinjenja u vodi, valentnog stanja, vremena izloženosti, načina unošenja u organizam, kinetike reagovanja, metabolizma i opšteg stanja organizma (npr. osetljivost, uzrast, pol, uhranjenost i dr.) [4].

U tipičnim slučajevima akutnog trovanja arsenom, prvi znaci javljaju se posle pola sata do nekoliko sati nakon ingestije i uključuju metalni ukus u ustima, zadržavanje belog, akutne gastrointestinalne tegobe (jak abdominalni bol, povraćanje, dijareju), a ponekad grčenje u mišićima i glavobolju [3]. Nakon 24 časa do nekoliko dana od inicijalnog izlaganja, nastaje vaskularni kolaps, koji može dovesti do šoka, kome i letalnog ishoda [5].

U slučaju hronične izloženosti arsenu preko vode za piće mogu se uočiti različiti negativni efekti na koži, kardiovaskularnom, nervnom, reproduktivnom i respiratornom sistemu [6].

### 3. METODE DETEKCIJE I KVANTIFIKACIJE ARSENA U AKVATIČNIM SISTEMIMA

Od analitičkih metoda za kvantifikaciju arsena u vodi, koje je odobrila Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. *Environmental Protection Agency, EPA*), najčešće se primenjuje metoda atomske apsorpcije generisanih hidrida [7].

### 4. TEHNOLOGIJE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE

Uklanjanje arsena iz vode se postiže primenom različitih metoda, kao što su: oksidacija, adsorpcija, jonska izmena, koagulacija i flokulacija, bioremedijacija, elektrohemijski procesi.

#### 4.1 Adsorpcija

Adsorpcija je difuziona operacija kojom se iz fluida (tečnosti ili gasova) uklanja jedna ili više komponenti (adsorbat), pomoću čvrstih poroznih materijala, koji se nazivaju adsorbenti [8,9,10].

##### 4.1.1 Komercijalni adsorbenti za uklanjanje arsena iz vode

Aktivni ugalj je najčešće korišćen komercijalni adsorbent u prečišćavanju voda. Osnovna podela aktivnog uglja je prema njegovoj granulaciji, pa se u skladu sa tim razlikuju aktivni ugalj u prahu (eng. *Powdered Activated Carbon, PAC*) i granulirani aktivni ugalj (eng. *Granular Activated Carbon, GAC*).

Primenom aktivnog uglja moguće je ukloniti 60% As(V) i As(III) iz vode, što u većini slučajeva nije dovoljno za ispunjavanje propisanih vrednosti za arsen u pijaćoj vodi [11].

Kapacitet aktivnog uglja prema arsenu se može značajno poboljšati njegovom modifikacijom [12]. U istraživanjima koje su sprovedli Mondal i saradnici, GAC koji je impregniran gvoždem je pokazao sedam i četiri puta veći kapacitet uklanjanja za As(III) i As(V), respektivno, u poređenju sa neimpregniranim ugljem [12].

Aktivirani aluminijum oksid (eng. *Activated Alumina, AA*) je granulovani oblik  $Al_2O_3$ , koji je prema programu agencije Ujedinjenih Nacija za zaštitu životne sredine (eng. *United Nations Environmental Program Agency, UNEPA*) klasifikovan kao najbolje dostupna tehnologija za uklanjanje arsena iz vode [11]. Prednosti AA leže u njegovoj podobnosti za primenu u malim vodovodnim sistemima i mogućnosti da filteri rade mesecima (1-3 meseca) bez potrebe za zamenom ili regeneracijom [3].

##### 4.1.2 Low-cost adsorbenti za uklanjanje arsena iz vode

Za uklanjanje arsena iz vode za piće procesom adsorpcije, pored komercijalnih adsorbenata, koriste se i ekonomski pristupačni, jeftini (eng. *low-cost*) adsorbenti kao što su: minerali gline (kaolinit, montmorilonit, ilit), različiti konstituenti zemljišta, zeoliti, nusproizvodi industrije i poljoprivrede, biosorbenti (chitosan, celuloza, biomasa), pojedinačni oksidi metala (oksid gvožđa, mangana, cirkonijuma i dr.), bime-

talni adsorbenti (Fe-Zr binarni oksid, Zr-Mn binarni oksid) i dr. [11].

Osnovni cilj pomenutih adsorbenata jeste postizanje ekonomičnog i efikasnog uklanjanja arsena iz vode.

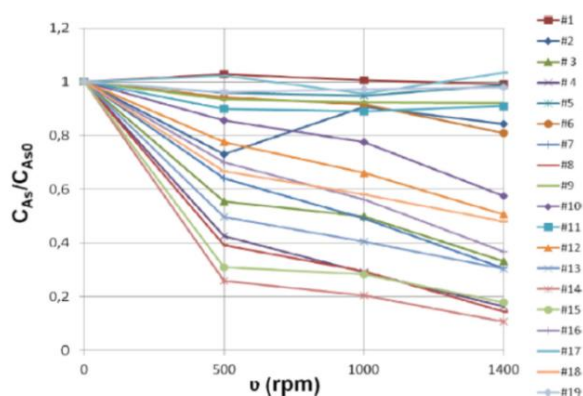
### 4.2. Primeri unapređenih i integrisanih procesa redukcije arsena iz akvatičnih medijuma

#### 4.2.1 Elektrokoagulacija kombinovana sa oksidacijom

Mehanizam uklanjanja arsena iz vode u ovom postupku zasniva se na oksidaciji As(III) u As(V) primenom oksidanta, te njegovom uklanjanju bilo koagulacijom ili flokulacijom pomoću elektrohemijski generisanih katjona gvožđa i aluminijuma, te sutaloženjem sa hidroksidima gvožđa i aluminijuma [13]. Primenom elektrokoagulacije kombinacijom gvoždenih, a zatim aluminijumovih setova elektroda u kombinaciji sa ozonom i UV zračenjem postignuto je 100%-tno uklanjanje arsena iz podzemne vode iz bunara sa područja Darde koji se koristi za snabdevanje svinjogojske farme [14].

#### 4.2.2 Integrisani sistemi koagulacija-adsorpcija

U studiji sprovedenoj u Italiji [15] procenjen je na laboratorijskom nivou hibridni proces simultanog doziranja u različitim proporcijama aluminijum polihlorida, zeolita, aktivnog uglja u prahu i natrijum hipohlorita u dehlorisanoj vodi koja sadrži As(V), kako bi se utvrdio mehanizam uklanjanja As(V) i odredili optimalni uslovi mešanja. Rezultati pomenute studije su pokazali da je integrisani sistem koagulacije i adsorpcije veoma efikasan u uklanjanju As(V) iz vode za piće u opsegu koncentracija od 25 do 100  $\mu\text{g/L}$ . Ko-precipitacija arsena sa aluminijum polihloridom bio je dominantni mehanizam uklanjanja, doprinoseći do 84% uklanjanja pri brzini od 1400 obrtaja u minuti. Na Slici 2 prikazana je zavisnost efikasnosti uklanjanja arsena od brzine mešanja za sve testirane kombinacije.



Slika 2. Uklanjanje arsena u zavisnosti od brzine mešanja za sve testirane kombinacije ( $C_{As0} = 100 \mu\text{g/L}$ ) [13]

### 5. FAKTORI ZNAČAJNI ZA IZBOR TEHNOLOGIJE ZA REDUKCIJU ARSENA

Svaka tehnologija za uklanjanje arsena iz vode ima određeni stepen efikasnosti i prednosti i mane pri svojoj primeni. Konačni izbor tehnologije za uklanjanje arsena zavisi od njene efikasnosti i drugih faktora koji utiču na praktičnost izvođenja samog postupka.

U Tabeli 1 data je komparativna analiza nekih od postupaka za uklanjanje arsena iz vode.

Tabela 1. Komparativna analiza metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode [11]

	Prednosti	Nedostaci
<b>Oksidacija/ Taloženje</b>		
Oksidacija vazduhom	Jednostavna, ekonomičan ali spor postupak, oksidiše i druge materije iz vode	Uklanja uglavnom As(V) i ubrzava proces oksidacije
Hemijska oksidacija	Oksidiše druge materije u vodi i deluje baktericidno, jednostavan i brz proces, generiše minimum rezidualnih materija	Potrebna efikasna kontrola pH i procesa oksidacije
<b>Koagulacija/ Elektrokoagulacija/ Koprecipitacija</b>		
Al koagulacija	Hemikalije lako dostupne, relativno mali investicioni i operativni troškovi, jednostavna za upotrebu	Produkuje toksični otpad, relativno niska efikasnost uklanjanja arsena
Fe koagulacija	Hemikalije lako dostupne, efikasnija od Al koagulacije	Niža efikasnost uklanjanja As(III), potrebni taloženje i filtracija
Omekšavanje krečom	Hemikalije dostupne	Naknadna korekcija pH
<b>Adsorpcija i jonska izmena</b>		
Aktivni aluminijum	Komercijalan adsorbent, dostupan	Potrebna zamena posle 4-5 regeneracija
Pesak impregniran gvožđe (III) hidroksidom	Ekonomičan, nije potrebna regeneracija, uklanja i As(III) i As(V)	Produkuje čvrst toksičan otpad
Jonska izmena	Definisana kapacitet, ne zavisi od pH, selektivna za jone arsena	Visoka cena jonoizmenjivačkih smola, opasan otpad od regeneracije
<b>Membranske tehnike</b>	Visoka efikasnost, uklanjanje drugih zagađujućih supstanci	Visoki investicioni i operativni troškovi

U Tabeli 2 dati su osnovni faktori i sa njima povezani problemi koji utiču na konačan izbor tehnologije za uklanjanje arsena iz vode.

Tabela 2. Osnovni faktori koji utiču na konačan izbor tehnologije uklanjanja arsena iz vode [16]

Faktori izbora tehnologije prečišćavanja	Problem
Kvalitet sirove vode	Uticaj kvaliteta sirove vode na performanse procesa prečišćavanja i potrebu predtretmana
Produkcija otpada	Količine i karakteristike
Odlaganje otpada	Raspoložive metode odlaganja, državna zakonska regulativa
Složenost sistema prečišćavanja	Složenost upravljanja postupkom i potreban nivo nadzora operatera
Troškovi	Investicioni i operativni troškovi, uključujući odlaganje otpada
Ostalo	Adaptibilnost: mogućnost proširenja i/ili promena tehnologije

## 6. ZAKLJUČAK

Za uklanjanje arsena iz vode primenjuju se različiti postupci, veće ili manje efikasnosti. Izbor tehnologije prečišćavanja vode ne zavisi samo od efikasnosti pojedinih metoda, već i od drugih faktora koji su važni za praktičnu implementaciju procesa u realnom sistemu prečišćavanja vode, kao što su: kvalitet vode, produkcija i odlaganje otpada u okviru sistema za prečišćavanje, složenost operacija koje se izvode u samom sistemu, visina investicionih i operativnih troškova postrojenja.

Primenom novih materijala i modifikacijom postojećih moguće je značajno unaprediti postojeće konvencionalne tehnologije za uklanjanje arsena iz vode i prevazići teškoće koje se javljaju pri njihovoj primeni.

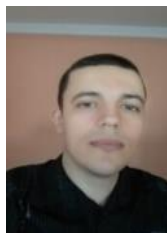
Razvojem novih i integracijom različitih postojećih i/ili novih tehnologija može se ostvariti još brža i efikasnija redukcija arsena u vodi za piće u poređenju sa konvencionalnim tehnologijama, uz niže troškove održavanja sistema i stvaranje manje količine toksičnog otpada. U pomenutom domenu, sa ciljem kreiranja održivih principa upravljanja kontaminiranim vodama, svakodnevno se radi na razvoju i unapređenju alternativnih pristupa rešavanju problema arsena.

## 7. LITERATURA

- [1] Jovanović, B.M. (2011). Razvoj metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode za piće, Doktorska disertacija, Građevinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- [2] Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, Jr.C.U., Trakal, L., Mohan, D. (2019). Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America, *Science of the Total Environment* 694: 1-21.
- [3] Nikić, J. (2019). Sinteza, karakterizacija i primena sorbenata na bazi gvožđa i mangana za uklanjanje arsena iz vode, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Novi Sad.

- [4] Agusa, T., Fujihara, J., Takeshita, H., Iwata, H. (2011). Individual variations in inorganic arsenic metabolism associated with as3mt genetic polymorphisms, *International Journal of Molecular Science* 12(4): 2351-2382.
- [5] Veličković, Z. (2013). Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, Beograd.
- [6] Abdul, M.K.S., Jayasingheb S.S., Chandana E.P.S., Jayasumanac, C., Mangala, P., De Silva, C.S. (2015). Arsenic and human health effects: A review, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40: 828-846.
- [7] Vukašinović-Pešić, V.L., Blagojević, N.Z., Rajaković, Lj.V. (2009). Comparative analysis of methods for determination of arsenic in coal and coal ash, *Instrumentation Science and Technology* 37: 482-498.
- [8] Pap, S., Gaffney, P.P.J., Bremner, B., Turk Sekulic, M., Maletic, S., Gibb, S.W., Taggart, M.A., (2022). Enhanced phosphate removal and potential recovery from wastewater by thermo-chemically calcinated shell adsorbents. *Science of The Total Environment*, Vol. 814, March 2022, Article 15.
- [9] Turk Sekulić, M., Bosković, N., Milanović, M., Grujić-Letić, N., Gligorić, E., Pap, S. (2019). An insight into the adsorption of three emerging pharmaceutical contaminants on multifunctional carbonous adsorbent: Mechanisms, modelling and metal coadsorption. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 284, pp. 372-382.
- [10] Pap, S., Turk Sekulic, M., Bremner, B., Taggart, M.A. (2021). From molecular to large-scale phosphorous recovery from wastewater using cost-effective adsorbents: an integrated approach. *Hybrid Process Technol. Water Wastewater Treat.* 61-85.
- [11] Mohan, D., Pittman, C.U.Jr (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142: 1-53.
- [12] Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. (2008). Effects of adsorbent dose, its particle size, and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe<sup>3+</sup> impregnated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 150: 695-702.
- [13] Oreščanin, V. (2013). Arsenic in water – Origin, toxic effects and methods of elimination, 275-276, *Hrvatske vode Zagreb*.
- [14] Oreščanin, V., Kolar, R., Nad, K. (2011). The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used for human consumption, *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(14): 1611-1618.
- [15] Pio, I., Scarlino, A., Bloise, E., Mele, G., Santoro, O., Pastore, T., Santoro, D. (2015). Efficient removal of low-arsenic concentrations from drinking water by combined coagulation and adsorption processes, *Separation and Purification Technology* 147: 284-291.
- [16] Wang, L., Condit, W.E., Chen, A.S.C. (2004). Technology selection and system design, US EPA Arsenic removal technology demonstration program round 1, EPA/600/R-05/001, Water Supply and Water Resources Division National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.

#### Kratka biografija:



**Boban Dakić** rođen je u Jajcu 1989. god. Master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine – Inženjerstvo tretmana i zaštite voda odbranio je 2022.god.

kontakt: [boban89ns@gmail.com](mailto:boban89ns@gmail.com)



**Maja Turk Sekulić** rođena je u Novom Sadu 1976. Diplomirala na Tehnološkom fakultetu 2003. godine. Doktorirala 2009. godine na Fakultetu tehničkih nauka. Uža oblast interesovanja – Zelene tehnologije tretmana u domenu inženjerstva zaštite životne sredine.