

Univerzitet u Beogradu
Građevinski fakultet

Mr Branislava M. Jovanović, dipl. građ. inž.

RAZVOJ METODA I POSTUPAKA ZA
UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

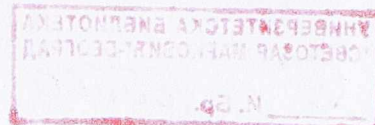
- Doktorska disertacija -

Beograd, 2011.

Aug: 37926415

u

PA 21136



UNIVERZITET U BEOGRADU

Građevinski fakultet

Mr Branislava M. Jovanović, dipl.građ.inž.

**RAZVOJ METODA I POSTUPAKA ZA UKLANJANJE ARSENA IZ
VODE ZA PIĆE**

◦ Doktorska disertacija ◦



Beograd, 2011.

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
"СВЕТОЗАР МАРКОВИЋ"-БЕОГРАД
И. Бр. 165500



Mentor:

Prof.dr Dejan Ljubisavljević, dipl.građ.inž.
Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

1. Prof.dr Ljubinka Rajaković, dipl.tehn.inž. – Ko-mentor
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

2. Prof.dr Marko Ivetić, dipl.građ.inž.
Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane doktorske
disertacije _____

Beograd

DOKTORAT TEHNIČKIH NAUKA

Oblast: **GRAĐEVINARSTVO**

RAZVOJ METODA I POSTUPAKA ZA UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

Rezime

Predmet istraživanja ove disertacije je proučavanje fizičko-hemijskih procesa kojima se mogu ukloniti različiti oblici arsena iz voda koje se koriste za vodosnabdevanje. Za uklanjanje arsena iz vode primenjuju se različiti postupci, u većoj ili manjoj meri efikasni. Izbor tehnologije prečišćavanja vode ne zavisi samo od efikasnosti pojedinih postupaka već i od drugih faktora koji su podjednako važni za praktičnu implementaciju procesa u realnom sistemu za prečišćavanje vode. Zbog visoke efikasnosti i jednostavnosti upravljanja procesom u realnim sistemima za prečišćavanje vode, eksperimentalna istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su fokusirana na uklanjanje arsena iz vode *adsorpcijom*. Bez obzira na veliki broj komercijalnih sorbenata za uklanjanje arsena iz vode, iznalaženje novih, alternativnih materijala, jeftinih i dostupnih predstavlja naučni i stručni izazov u aktuelnim istraživanjima sorpcije arsena.

Efikasnost uklanjanja arsena iz vode sorpcijom je ispitivana na nekonvencionalnim materijalima: prirodnim (zeolit, bentonit, sepiolit, limonit, piroluzit), otpadnim (otpadna šljaka, otpadni filtarski pesak) i modifikovanim (modifikovana otpadna šljaka, kvarcni pesak i aktivni ugalj impregnisani gvožđe(III)-hidroksidom). Pod istim uslovima paralelno su ispitivani komercijalni sorbenti radi poređenja rezultata. Uklanjanje arsena iz vode sorpcijom je ispitivana u tri faze: u šaržnom sistemu, protočnom sistemu i u realnom sistemu za prečišćavanje vode na konkretnom izvoristu. Dodatno, ispitivana je i mogućnost fizičkog modelovanja sorpcionih reaktora sa ispunom od sorbenata kompleksne fizičko-hemijske strukture metodologijom *Rapid Small Scale Column Test* (RSSCT).

Najbolji rezultati u šaržnom sistemu dobijeni su sa otpadnim materijalima: 50 µg/g za otpadnu šljaku i 30 µg/g za otpadni filtarski pesak (za početne koncentracije arsena 0,5 mg/L), što je u nivou vrednosti koje su dobijene za komercijalne sorbente. Zbog visokog sadržaja CaO, otpadna šljaka značajno povećava pH vrednost vode (pH= 11). Neutralizacijom otpadne šljake dobijen je nov materijal, modifikovana otpadna šljaka, većeg sorpcionog kapaciteta: 55 µg/g.

I u protočnom sistemu najbolji rezultati su dobijeni na otpadnoj šljaci. Za početne koncentracije arsena u vodi 0,5 mg/L, radni kapacitet šljake (do proboja MDK za arsen, 10 µg/g) je oko 10 µg/g a otpadnog filtarskog peska oko 1 µg/g. Radni kapacitet komercijalnog sorbenta na bazi granularnog gvožđe(III)-hidroksida je oko 35 µg/g.

Ispitivanja u konkretnom realnom sistemu za vodosnabdevanje, gde su ulazne koncentracije arsena nekoliko puta veće od MDK, su pokazala da sorpcija na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom GFH ne predstavlja održivo rešenje za uklanjanje arsena ispod MDK zbog relativno kratkog veka trajanja sorbenata. Za početne koncentracije arsena u sirovoj vodi veće od 40 µg/L, uklanjanje arsena iz vode sorpcijom bez prethodnog predtretmana nije održivo rešenje na postrojenjima malog kapaciteta. Istraživanja su pokazala da primena kućnih filtara sa ispunom od otpadnog peska i komercijalnog GFH, za prečišćavanje vode za piće i kuvanje u individualnim domaćinstvima mogu predstavljati održivo rešenje u sistemima za vodosnabdevanje gde nisu primenjive složenije tehnike prečišćavanja.

Ključne reči

Arsen, uklanjanje arsena, adsorpcija, otpadna šljaka, otpadni filtarski pesak, materijali impregnisani gvožđe(III)-hidroksidom, zeolit, ekonomični sorbenti, fizičko modelovanje sorpcionih reaktora, *Rapid Small Scale Column Test* (RSSCT).

DEVELOPMENT OF METHODS AND PROCEDURES FOR THE REMOVAL OF ARSENIC FROM DRINKING WATER

Summary

The subject of this thesis was the study of physical and chemical processes that can remove various forms of arsenic from drinking water. Different treatment methods are used to remove arsenic from water with varying levels of efficiency. The selection of water treatment technologies depends not only on the efficiency of individual treatment techniques but also on other factors that are equally important for the practical implementation of the process in the real water treatment system. Experimental research in this dissertation was focused on arsenic removal from water by adsorption, due to the high efficiency and simplicity of process control for this method. Despite the large number of commercially available sorbents, finding new, affordable and locally available alternative materials is still a scientific and technical challenge in the novel research of arsenic adsorption.

The efficacy of arsenic removal from water by adsorption was investigated with unconventional materials: natural materials (zeolite, bentonite, sepiolite, limonite, pyrolusite), waste materials (waste iron slag, waste sand filter) and modified materials (neutralized waste iron slag, iron(III)-hydroxide coated sand and activated carbon). Commercial sorbents were investigated under the same conditions in order to compare the results. Arsenic removal by adsorption with unconventional materials was investigated in a batch reactor, in a continuous flow reactor and in a real water supply system using a pilot model. In addition, physical modelling of sorption reactors with materials of complex physical and chemical composition employing Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) modelling was done as well.

The best results in the batch reactor were obtained with waste materials. Waste iron slag and waste filter sand exhibited equilibrium sorption capacities of 50 $\mu\text{g/g}$ and 30 $\mu\text{g/g}$, respectively, which is nearly equal to values obtained for the commercial sorbents. Due to the high content of CaO in waste iron slag, this material increases the pH of the water significantly (pH=11). In order to minimize its deteriorating impact on the initial water quality, the waste iron slag was neutralized. The new, modified waste iron slag exhibited the highest sorption capacity, 55 $\mu\text{g/g}$.

Out of the group of alternative sorption materials, waste iron slag exhibited the highest adsorption capacities in the continuous reactor. The operational capacities exhibited by waste iron slag and waste filter sand were 10 $\mu\text{g/g}$ and 1 $\mu\text{g/g}$, respectively. Higher capacities were obtained with commercial granular ferric(III)-hydroxide, 35 $\mu\text{g/g}$.

Investigations in real water supply system showed that adsorption, with no pretreatment applied, is not a sustainable treatment solution when initial arsenic concentration exceeds 40 $\mu\text{g/L}$. Adsorption is considered a tertiary water treatment method, designed for fine polishing of the water quality. Arsenic removal by adsorption, applied with initial arsenic concentrations several times higher than the MCL, will lead to fast exhaustion of the adsorption media and will require frequent media replacement. Studies have shown that family filters with waste sand and commercial GFH media are a sustainable solution where more complex water purifications techniques are not applicable.

Key words

Arsenic, arsenic removal, adsorption, waste iron slag, waste filter sand, iron(III)-hydroxide coated materials, zeolite, cost-effective arsenic adsorbents, Rapid Small Scale Column Test (RSSCT).

SADRŽAJ

I	UVOD	
1	DEFINISANJE PROBLEMA I CILJ TEZE	1
II	TEORIJSKI DEO	
2	ARSEN U VODI. ZDRAVSTVENI ASPEKTI I RASPROSTRANJENOST	5
2.1	Arsenova jedinjenja u vodi	5
2.2	Uticaj arsena na zdravlje čoveka	7
2.3	Maksimalno dozvoljene koncentracije arsena u vodi - preporuke i zakonska regulativa	8
2.4	Rasprostranjenost arsena u izvorštima vode za piće	9
2.4.1	Arsen u podzemnim i površinskim vodama Srbije	10
2.4.2	Arsen u mineralnim, termalnim i termomineralnim vodama Srbije	15
3	METODE ZA ODREĐIVANJE SASTAVA I UKLANJANJE ARSENOVIH JEDINJENJA U VODI	19
3.1	Analitičke metode za dokazivanje i određivanje sadržaja arsenovih jedinjenja u vodi	19
3.2	Metode uklanjanja arsena iz vode	22
3.2.1	Adsorpcija i jonska izmena	22
3.2.2	Hemijsko taloženje	27
3.2.3	Membranska filtracija	28
3.2.4	Bioremedijacija	29
3.3	Izbor tehnologije za uklanjanje arsena	30
3.3.1	Faktori za izbor tehnologije za uklanjanje arsena	30
3.3.2	Konačni izbor tehnologije za uklanjanje arsena	34
4	TEORIJSKI PRISTUP ANALIZI ISPITIVANOG FILTRACIONO-SORPCIONOG SISTEMA	37
4.1	Šaržni sistem	38
4.1.1	Kinetika sorpcije	39
4.1.2	Adsorpcione izoterme	41
4.1.3	Mehanizam transporta adsorbata: granični sloj i difuzija unutar pora adsorbensa	45
4.2	Protočni sistem	47
4.2.1	Kriva proboja	47
4.2.2	Visina adsorpcione zone	49
4.2.3	Kapacitet ispune	51
4.3	Fizičko modelovanje protočnih adsorpcionih reaktora (Rapid Small Scale Column Test)	53
III	EKSPERIMENTALNI DEO	
5	ANALIZA PROCESA SORPCIJE U ŠARŽNOM SISTEMU	57
5.1	Materijali i metode	57
5.1.1	Materijali	57
5.1.2	Karakterizacija materijala	59
5.1.3	Reagensi	59
5.1.4	Impregnacija materijala aktivnim supstancama	59
5.1.5	Neutralizacija otpadne šljake	60
5.1.6	Analitičke metode	60
5.1.7	Šaržni sistem – postupak i uslovi	60
5.1.8	Kinetika sorpcije i adsorpcione izoterme – postupak i uslovi	61
5.2	Rezultati i diskusija	62
5.2.1	Karakterizacija materijala.	62
5.2.2	Preliminarna istraživanja	69
5.2.3	Analiza kinetike sorpcije arsena	71
5.2.4	Adsorpcione izoterme	76
5.2.5	Mehanizam difuzije jona i molekula arsena između tečne i čvrste faze	84
5.3	Selekcija materijala za analizu sorpcije arsena u narednim fazama ispitivanja	88

6	ANALIZA PROCESA SORPCIJE U PROTOČNOM SISTEMU	91
6.1	Analiza procesa sorpcije na otpadnim materijalima na pilot modelu	93
6.1.1	Postavka eksperimenta	93
6.1.2	Hidrauličke i filtraciono-sorpcione karakteristike pilot modela	98
6.1.3	Rezultati i diskusija	100
6.2	Fizičko modelovanje protočnog reaktora za sorpciju arsena	109
6.2.1	Proračun sorpciono-filtracionih parametara hromatografske kolone primenom RSSCT modela	109
6.2.2	Postavka eksperimenta	110
6.3	Rezultati RSSCT modelovanja protočnog reaktora na otpadnoj šljaci	112
6.4	Analiza procesa sorpcije na modifikovanom kvarcnom pesku i prirodnom zeolitu primenom RSSCT modelovanja	115
6.5	Rekapitulacija rezultata sorpcije arsena u protočnom sistemu i selekcija materijala za dalja ispitivanja u realnim sistemima za vodosnabdevanje	118
7	ANALIZA PROCESA SORPCIJE U REALNOM PROTOČNOM SISTEMU	121
7.1	Vodosnabdevanje MZ Obrovac: izvorište, mreža i kvalitet vode	121
7.2	Analiza procesa sorpcije arsena na granularnom gvožđe(III)-hidroksidu i otpadnom filtarskom pesku u realnom sistemu	124
7.3	Primena ispitivanih materijala u realnom protočnom sistemu – zaključak i preporuke	126
IV	ZAKLJUČAK	
8	ZAKLJUČAK	131
9	PREPORUKE ZA NAREDNA ISTRAŽIVANJA	141
V	LITERATURA	
VI	PRILOG	
	▪ Reference proistekle iz disertacije	
	▪ Biografija	

SPISAK OZNAKA

a	početna brzina sorpcije u Elovich modelu kinetike sorpcije (šaržni reaktor)
b	konstanta Elovich modela (šaržni reaktor)
B_i	Biotov broj
C_1	koncentracija arsena u rastvoru posle procesa adsorpcije
C_e	ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru
C_0	početna koncentracija arsena u rastvoru
C_p	konstanta Weber-Morris modela
C_t	koncentracija arsena u vremenu t
D	koeficijent unutrašnje difuzije
d	srednji prečnik zrna sorpciono-filtracione ispune
D_L	koeficijent difuzije arsena u vodi
d_p	prečnik zrna sorpciono-filtracione ispune
E	prosečna energija sorpcije
EBCT	(<i>Empty Bed Contact Time</i>) vreme kontakta u radnoj zapremini (protočni sistem)
EBV	(<i>Empty Bed Volume</i>) bezdimenzionalni broj radnih zapremina proteklih kroz protočni sistem
f	frakcioni kapacitet adsorbensa
h	početna brzina sorpcije (šaržni reaktor)
h_z	visina adsorpcione zone
k_2	konstanta brzine sorpcije u modelu kinetike sorpcije pseudo-II reda (šaržni reaktor)
K_B	efektivni kapacitet adsorbenta
K_E	ukupan kapacitet ispune
K_F	Frojdnlilova konstanta
k_F	koeficijent difuzije u graničnom sloju
k_L	konstanta brzine sorpcije u modelu kinetike sorpcije pseudo-I reda (šaržni reaktor)
K_L	Lengmirova konstanta energije sorpcije
k_p	konstanta brzine difuzije (Weber-Morris model)
m	masa sorbenta
m_{AB}	masa zagađivača uklonjenog iz vode u adsorberu do tačke proboja
m_{AZ}	masa zagađivača koja se zadržava na adsorberu od tačke proboja do tačke zasićenja
m_i	masa sorbenta u sorpciono-filtracionoj ispuni
m_S	masa zagađivača u potpuno zasićenom adsorberu
n	konstanta sorpcionog intenziteta (Frojdnlilov model)
Q	hidrauličko opterećenje (protok)
q_1	masa adsorptiva po jedinici mase adsorbensa nakon izvršene adsorpcije
q_e	ravnotežni sorpcioni kapacitet (šaržni reaktor)
q_{max}	maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta
q_0	masa adsorptiva po jedinici mase adsorbensa
q_t	masa sorbata po jedinici mase sorbenta u vremenu t (šaržni reaktor)
R	koeficijent korelacije
Re	Rejnoldsov broj
R_L	koeficijent ravnoteže

<i>RSSCT</i>	(<i>Rapid Small Scale Column Test</i>) modelovanje procesa adsorpcije u protočnom sistemu u smanjenoj razmeri
S_A	spoljna površina zrna po jedinici zapremine rastvora
Sc	Šmitov broj
t_B	vreme do tačke proboja
t_E	vreme formiranja adsorpcione zone i prolaska kroz kolonu
t_f	vreme formiranja adsorpcione zone
t_z	vreme prolaska adsorpcione zone kroz protočni sistem
V	zapremina rastvora
ν	površinsko hidrauličko opterećenje (brzina)
V_B	kumulativna zapremina efluenta do probojne tačke
V_E	kumulativna zapremina efluenta do tačke zasićenja
V_i	zapremina adsorbenta u koloni
V_R	radna zapremina kolone u protočnom sistemu
V_Z	zapremina efluenta od probojne tačke do tačke zasićenja
ν_z	brzina kretanja adsorpcione zone kroz protočni sistem
X_m	sorpcioni kapacitet (Dubinin-Radushkevich model)
ΔG^0	Gibsova slobodna energija
ϵ	Polanijev potencijal (Dubinin-Radushkevich model)
ρ_L	viskoznost fluida
τ	vreme kontakta u šaržnom sistemu
β	koeficijent aktivnosti (Dubinin-Radushkevich model)

SPISAK SLIKA

Slika 2-1. Stabilnost i specijacija arsenovih jedinjenja u vodi, As(III) i As(V), u zavisnosti od pH vrednosti vode [3].	6
Slika 2-2. Rasprostranjenost arsena u velikim akviferima [8]	9
Slika 2-3. Prostorni raspored izvorišta sa povećanom koncentracijom arsena u USA [9]	9
Slika 2-4. Monitoring arsena u podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva u Vojvodini [11]	10
Slika 2-5. Monitoring arsena u vodi podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva južnog Banata, Vojvodina [12]	11
Slika 2-6. Prisustvo arsena u prirodnim vodama Srbije [14].	13
Slika 2-7. Hidrogeološka mapa Srbije sa prostornim rasporedom pojave arsena u termomineralnim vodama [14].	16
Slika 3-1. Primer određivanja koncentracije arsena Gutzeit-ovom metodom primenom semikvantitativnih traka: a) upoređivanje razvijene boje na traci za ispitivane uzorke i boje standarda, b) razvijene nijanse boja za laboratorijski pripremljene standarde, c) standardni razvoj nijansi za indikatorske trake Quantofix Arsenic-10 (Macherey-Nagel)	21
Slika 3-2. Proporcija Fe/As kao faktor izbora optimalne tehnologije uklanjanja arsena iz vode za piće [9]	31
Slika 4-1. Blok dijagram jednostepenog šaržnog reaktora [4]	38
Slika 4-2. a) Lengmirova i b) Frojndlihova adsorpciona izoterma [4]	43
Slika 4-3. Mehanizam adsorpcije: faze transporta molekula adsorbata, [95].	45
Slika 4-4. Šematski prikaz protočnih adsorpcionih sistema [4]	47
Slika 4-5. Kretanje adsorpcione zone kroz adsorber sa nepokretnim slojem sa konstantnim protokom: idealizovana kriva proboja [4, 87]	48
Slika 4-6. Protočni adsorpcioni sistem sa nepokretnim slojem: promena koncentracije zagađivača u tečnoj i čvrstoj fazi [87]	48
Slika 5-1. Materijali-sorbenti za analizu sorpcije arsena u šaržnom sistemu.	58
Slika 5-2. Ispitivanje mehanizama sorpcije u šaržnom sistemu	61
Slika 5-3. Mehanizam sorpcije As(III) i As(V) na površini hidratisanog gvožđe(III)-oksida [86]	64
Slika 5-4. SEM snimci a) zeolita i glina: b) bentonit, c) sepiolit.	66
Slika 5-5. SEM snimci: a) limonit, b) piroluzit.	67
Slika 5-6. SEM snimci kvarcnog peska [108] i otpadnog filtarskog peska: a) zrno kvarcnog peska, b) površina zrna peska, c) zrno WFS, d) površina zrna WFS – porozni sloj od Fe i Mn oksida.	67
Slika 5-7. SEM snimci: a) otpadna šljaka (WIS), b) modifikovana šljaka (MWIS).	68
Slika 5-8. SEM snimci: a) modifikovan kvarcni pesak (QSFe), b) modifikovan aktivni ugalj (GACFe).	69
Slika 5-9. Preliminarna istraživanja: sorpcioni kapacitet prirodnih i otpadnih materijala za a) As(III), i b) As(V). Uslovi: $C_0=0,500$ i $10,0$ mg/L, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=2$ h.	69

Slika 5-10. Modeliranje kinetike sorpcije As(III) i As(V) na WFS: model pseudo-I reda, pseudo-II reda i Elovich model. Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.	71
Slika 5-11. Matematičko modeliranje kinetike sorpcije arsena na prirodnim, otpadnim i modifikovanim materijalima - model pseudo-II reda. Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.	73
Slika 5-12. Matematičko modeliranje kinetike sorpcije arsena na komercijalnim sorbentima - model pseudo-II reda. Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.	74
Slika 5-13. Lengmirove adsorpcione izoterme za prirodne, modifikovane i otpadne materijale. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.	77
Slika 5-14. Lengmirove adsorpcione izoterme za komercijalne sorbente. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.	78
Slika 5-15. Frojndlihave adsorpcione izoterme za prirodne, modifikovane i otpadne materijale. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.	81
Slika 5-16. Frojndlihave adsorpcione izoterme za komercijalne sorbente. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.	82
Slika 5-17. Linearizovane adsorpcione izoterme po Dubinin-Raduskevich modelu. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.	83
Slika 5-18. Kinetika unutrašnje difuzije jona i molekula arsena na prirodnim, impregniranim i otpadnim materijalima. Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.	84
Slika 5-19. Tabletirani sorbenti: a) otpadna šljaka, b) modifikovana otpadna šljaka	89
Slika 6-1. Pilot model za ispitivanje uklanjanja arsena sorpcijom (u Hidrauličkoj laboratoriji Građevinskog fakulteta u Beogradu), a) cela instalacija, b) sorpciono-filtraciona jedinica sa uređajima za merenje i regulaciju protoka	93
Slika 6-2. Šematski prikaz pilot modela sorpciono-filtracione kolone za ispitivanje uklanjanja arsena	94
Slika 6-3. Merno regulacioni blok pilot modela	95
Slika 6-4. Princip rada rotametra	96
Slika 6-5. Prekidna komora merno regulacionog bloka: a) izgled i b) šematski prikaz prekidne komore	96
Slika 6-6. Tačnost merenja protoka fluida na rotametri Georg Fischer SK 50. (Radni uslovi: temperatura vode 10 °C, radni pritisak $p < 1$ bar)	97
Slika 6-7. Zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od vremena/zapremine propuštene vode – kriva proboja za WIS na pilot modelu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $pH=7$, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.	101
Slika 6-8. Kriva proboja arsena na WIS na pilot modelu u početnim fazama sorpcije. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $pH=7$, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.	101
Slika 6-9. Zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od vremena/zapremine propuštene vode – kriva proboja za WFS na pilot modelu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $pH=7$, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.	102
Slika 6-10. Kriva proboja arsena na WFS na pilot modelu u početnim fazama sorpcije. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $pH=7$, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.	103
Slika 6-11. Uticaj povratnog pranja na zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od a) vremena i b)zapremine propuštene vode za WFS.	104

Slika 6-12. Promena koncentracije As(V) u otpadnoj vodi od pranja WFS ispune	105
Slika 6-13. Maseni bilans arsena u toku hidrauličkog pranja: a) iz krive proboja, b) iz krive promene koncentracije arsena u otpadnoj vodi od pranja	105
Slika 6-14. Uticaj primene povratnog pranja na zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od vremena propuštene vode za WIS. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.	107
Slika 6-15. a) Šematski prikaz hromatografske kolone i izgled sa različitim ispunama: b) zeolit (Z), c) modifikovani kvarcni pesak (QSF _e), d) otpadna šljaka (WIS).	111
Slika 6-16. Kriva proboja As(III) na WIS na pilot i RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT _{SC} =1,33 min, EBCT _{LC} =4 min, $v_{SC}=3,6$ m/h, $v_{LC}=5$ m/h).	112
Slika 6-17. Kriva proboja As(V) na WIS na na pilot i RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT _{SC} =1,33 min, EBCT _{LC} =4 min, $v_{SC}=3,6$ m/h, $v_{LC}=5$ m/h).	113
Slika 6-18. Kriva proboja arsena u početnim fazama sorpcije na pilot i RSSCT modelu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT _{SC} =1,33 min, EBCT _{LC} =4 min, $v_{SC}=3,6$ m/h, $v_{LC}=5$ m/h).	114
Slika 6-19. Kriva proboja arsena na modifikovanom kvarcnom pesku na RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT=1,33 min, $v=3,6$ m/h.	115
Slika 6-20. Kriva proboja arsena na modifikovanom pesku u početnim fazama sorpcije na RSSCT modelu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT=1,33 min, $v=3,6$ m/h.	117
Slika 6-21. Kriva proboja arsena na prirodnom zeolitu na RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT=1,33 min, $v=3,6$ m/h.	117
Slika 7-1. Javna česma u MZ Obrovac: a) objekat česme pored bunara B3, b) prečistač vode	122
Slika 7-2. Koncentracija arsena u vodi izvorišta za vodosnabdevanje MZ Obrovac u 2009.	123
Slika 7-3. Kriva proboja arsena na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom GFH u realnom protočnom sistemu. Uslovi: $C_0As(III,V)=0,1$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.	125
Slika 7-4. Kriva proboja arsena na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom GFH u realnom protočnom sistemu na pilot modelu u početnim fazama sorpcije. Uslovi: $C_0As(III,V)=0,1$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.	125

SPISAK TABELA

Tabela 2-1. Stabilnost i dominacija arsenovih jedinjenja/jona u zavisnosti od pH vrednosti vode [4]	7
Tabela 2-2. Istorijat propisa za MDK arsena u vodi za piće	8
Tabela 2-3. Prisustvo arsena u javnim vodovodima i izvorištima drugim delovima Srbije	12
Tabela 2-4. Prisustvo arsena, gvožđa i mangana u plitkim akviferima Dunavskog aluviona [14]	14
Tabela 2-5. Prisustvo arsena u površinskim vodama Srbije [14]	15
Tabela 2-6. Prisustvo arsena u mineralnim i geotermalnim vodama Srbije [14]	16
Tabela 2-7. Sastav pojedinih termomineralnih voda na teritoriji Srbije [14].	17
Tabela 3-1. Preporučene analitičke metode za kvantifikaciju arsena u vodi prema EPA [22]	20
Tabela 3-2. Komparativno poređenje ekonomičnih materijala za uklanjanje arsena [29]	25
Tabela 3-3. Komparativna analiza metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode [29]	30
Tabela 3-4. Osnovni faktori koji utiču na konačni izbor tehnologije uklanjanja arsena iz vode [9]	31
Tabela 3-5. Efikasnost različitih oksidacionih sredstava u oksidaciji As(III) u As(V) [9]	33
Tabela 4-1. Modeli kinetike sorpcije	41
Tabela 4-2. Modeli adsorpcionih izoterma	44
Tabela 4-3. Jednačine RSSCT modela sorpcije u protočnom sistemu [104]	54
Tabela 5-1. Materijali-sorbenti za analizu sorpcije arsena u šaržnom sistemu	57
Tabela 5-2. Hemijski sastav ispitivanih materijala	62
Tabela 5-3. Fizičke karakteristike ispitivanih materijala	66
Tabela 5-4. Parametri Lagergren-ovog modela kinetike sorpcije As(III) i As(V)	72
Tabela 5-5. Parametri modela kinetike sorpcije pseudo-II reda	72
Tabela 5-6. Parametri Elovich modela kinetike sorpcije As(III) i As(V)	72
Tabela 5-7. Parametri Lengmirovog modela adsorpcionih izoterma	79
Tabela 5-8. Parametri Frojndlihovog modela adsorpcionih izoterma	80
Tabela 5-9. Parametri Dubinin-Raduskevich modela adsorpcionih izoterma	83
Tabela 5-10. Parametri Weber-Morris modela difuzije jona i molekula arsena	85
Tabela 5-11. Koeficijenti difuzije Weber-Morris modela za sorpciju arsena na prirodnim, impregniranim i otpadnim materijalima	86
Tabela 6-1. Karakteristike pilot modela za uklanjanje arsena iz vode sorpcijom	99
Tabela 6-2. Fizičke karakteristike i hemijski sastav sorpcione ispune na pilot modelu	99
Tabela 6-3. Parametri sorpcije arsena na otpadnim materijalima u protočnom sistemu	103
Tabela 6-4. Promena kapaciteta WFS ispune kroz cikluse pranja	106
Tabela 6-5. Rekapitulacija kapaciteta otpadnih materijala u šaržnom i protočnom sistemu	108
Tabela 6-6. Parametri sorpcije arsena na otpadnim materijalima do proboja MDK (10 µgAs/L)	108
Tabela 6-7. Projektni parametri i računске dimenzije hromatografske kolone prema RSSCT-PD modelu	110

Tabela 6-8. Fizičke karakteristike i hemijski sastav sorpcionih ispuna u hromatografskoj koloni	112
Tabela 6-9. Parametri sorpcije arsena u protočnom sistemu na RSSCT i pilot modelu	114
Tabela 6-10. Parametri sorpcije arsena na modifikovanom pesku u protočnom sistemu dobijeni RSSCT modelovanjem na pilot modelu	116
Tabela 6-11. Rekapitulacija kapaciteta prirodnog zeolita i modifikovanog kvarcnog peska u šaržnom i protočnom sistemu	117
Tabela 7-1. Kvalitet sirove vode na izvoru vode u Obrovcu (bunar B3)	124
Tabela 7-2. Parametri sorpcije arsena u realnom protočnom sistemu na pilot modelu.	126
Tabela 7-3. Karakteristike sorpcionog reaktora za uklanjanje arsena iz vode u realnom sistemu	127
Tabela 7-4. Vreme do proboja MDK u kertridž filtrima	129

1 DEFINISANJE PROBLEMA I CILJ TEZE

Arsen je element V grupe sa izrazitijim metalnim osobinama od fosfora, manje izrazitim od antimona, ali je po svojim svojstvima *nemetal*. Arsen (*greek*: arsen = muški) je sinonim za toksičnost. Istraživanja arsena u nauci, medicini i tehnologiji uvek su u znaku štetnog i toksičnog dejstva arsena na živa bića. Od izolacije od strane Alberta Magnusa, 1250. godine arsen ne prestaje da bude u centru naučnih otkrića. Rangiran je kao dvadeseti element u prirodnim materijalima Zemlje.

Arsen je rasprostranjen u prirodi, nalazi se u atmosferi, zemljištu, stenama, prirodnim vodama i organizmima. Arsen je u malom procentu zastupljen u Zemljinoj kori ali je zbog izrazite mobilnosti veoma raširen tako da se tragovi arsena mogu naći svuda, a najčešće uz rude metala: bakra, srebra, olova, nikla, kobalta, cinka i dr. U prirodne vode arsen dospeva kao zagađivač usled prirodnih erozija i rastvaranja stenskih masa koje u svom sastavu sadrže arsen ali i kao posledica antropogenog uticaja. Opseg koncentracija u kojima se može naći u prirodi je širok (u prirodnim vodama od 0,5 do 5000 µg/L, u stenama od 500 do 2500 µg/kg). Arsen je u prirodi zastupljen u organskim i neorganskim jedinjenjima u različitim valentnim stanjima (-3, 0, +3, +5). Relativno je mobilan i ima ga u tragovima u svim materijalima.

Prisustvo arsena u životnoj sredini, čak i u niskim koncentracijama, ugrožava zdravlje ljudi i životinja. U organizam arsen dospeva vodom ili preko lanca ishrane. Prisustvo arsena u podzemnim vodama koje predstavljaju prirodni izvor vode za piće je aktuelan nacionalni i svetski problem. Permanentno praćenje i kontrola arsena (koncentracije i oblika) u različitim eko-sistemima je od velikog značaja za zaštitu zdravlja ljudi i životne sredine.

Zbog toga je Svetska zdravstvena organizacija (SZO ili eng. WHO, *World Health Organisation*) dala preporuke za maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) arsena u vodi za piće 10 µg/L. Ove preporuke su usvojene i u domaćoj zakonskoj regulativi koja se bavi higijenskom ispravnosću vode za piće u javnim vodovodima (*Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl.list SRJ, 42/1998*).

Dosadašnja ispitivanja kvaliteta podzemnih voda na teritoriji Srbije su pokazala da je prisustvo arsena zabeleženo u velikom broju akvifera širom zemlje. Međutim, arsen je najviše prisutan u izvorištima vode za piće na teritoriji Vojvodine gde je koncentracija arsena nekoliko desetina puta iznad zakonom



propisane MDK. U ovim izvoristima su ujedno zabeležene i najveće koncentracije arsena u prirodnim podzemnim vodama na teritoriji Srbije.

Predmet rada ove disertacije predstavlja razvoj metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode za piće. Arsen je neophodno pratiti u podzemnim vodama, vodi za piće i otpadnim vodama.

U zavisnosti od kvaliteta sirove vode i drugih parametara koji utiču na izbor tehnologije prečišćavanja, u radu će biti utvrđen optimalan postupak za uklanjanje arsena iz vode za mala naselja i ruralna područja. Obzirom da je predviđeno ispitivanje izabranog postupka uklanjanja arsena iz vode na pilot modelu u realnom sistemu za prečišćavanje vode poseban naglasak se daje sistemu za multifunkcionalno prečišćavanje svih zagađivača postupkom koji objedinjuje hemijske (oksidaciju, redukciju) i fizičke (mehaničke) procese (filtraciju, sorpciju).

Naučni cilj ovog rada usmeren je na proučavanje fizičko-hemijskih procesa kojima se mogu ukloniti različiti oblici arsena iz voda koje se koriste za vodosnabdevanje. Očekuje se da se istraživanjima u okviru ove disertacije da prilog razvoju metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode. Poseban aspekt predstavlja razvoj jedinstvene metodologije koja bi dala pouzdane i reproduktivne rezultate što podrazumeva utvrđivanje optimalnog postupka za prečišćavanje vode, korišćenje model rastvora vode, standardnih rastvora i standardnih referentnih materijala sa poznatim sadržajem arsena, komparativnu analizu arsena izabranim analitičkim metodama (AAS-HG, AAS-GF/ *Atomic Absorption Spectrometric Methods* i ICP-AES/*Inductively Coupled Plasma Method*) i obradu rezultata merenja.

Naučne metode koje će biti primenjene u okviru ove disertacije su:

- laboratorijska ispitivanja u šaržnom sistemu,
- laboratorijska ispitivanja u protočnom sistemu,
- terenska ispitivanja na pilot modelu u realnom sistemu za prečišćavanje vode, i
- analiza efiksanosti razmatranih postupaka.

Za realizaciju planiranih istraživanja koristiće se, pored klasičnih separacionih i analitičkih metoda i savremene metode za praćenje sadržaja arsena pre i posle primenjenog separacionog postupka. Primenom ovih naučnih metoda došlo bi se do razvoja jedinstvene metodologije za uklanjanje arsena iz vode koja bi dala pouzdane i reproduktivne rezultate merenja.

Organizacija teze je u skladu sa standardnom metodologijom pisanja naučnih radova. Na početku rada, u prvom poglavlju, su dati rezime i uvodne napomene.



Teorijski deo je organizovan u naredna tri poglavlja. U drugom poglavlju detaljno je razmatran fenomen i značaj arsena i arsenovih jedinjenja u vodi, uticaj na zdravlje čoveka i rasprostranjenost arsena u podzemnim vodama na teritoriji Republike Srbije. Treće poglavlje se bavi analitičkim metodama za određivanje arsenovih jedinjenja u vodi i metodama uklanjanja. U ovom delu je istaknuta sorpcija kao efikasan i jednostavan postupak uklanjanja arsena iz vode. Posebna pažnja je data podacima iz novije literature - istraživanjima koji se bave uklanjanjem arsena na nekonvencionalnim sorbentima kao što su prirodni i otpadni materijali. Na kraju trećeg poglavlja je data komparativna analiza svih metoda za uklanjanje arsena iz vode i izvršen je odabir optimalnog postupka na osnovu pretpostavki koje su definisane u predmetu i naučnim ciljevima rada. U četvrtom poglavlju date su teorijske osnove za izučavanje sorpciono-filtracionog sistema kao visoko efikasnog sistema za uklanjanje arsena iz vode.

Ekperimentalni deo je organizovan u tri poglavlja. Peto poglavlje obuhvata fizičko-hemijsku karakterizaciju 14 materijala-sorbenata i analizu procesa sorpcije u šaržnom sistemu. U šaržnom sistemu ispitivani su nekonvencionalni sorbenti (prirodni, otpadni i modifikovani materijali). Pod istim uslovima paralelno su ispitivani komercijalni sorbenti radi poređenja rezultata. Prikazani su rezultati ispitivanja kinetike sorpcije, prirode sorpcionog procesa i adsorpcione izoterme, i mehanizma transporta jona i molekula arsena između čvrste i tečne faze. Na kraju poglavlja je izvršena prva selekcija materijala za dalje faze istraživanja – ispitivanje sorpcije u protočnom sistemu. U šestom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja odabranih materijala u protočnom sistemu: na pilot modelu i laboratorijskoj hromatografskoj koloni. Dodatno, prikazani su rezultati fizičkog modelovanja sorpcionih reaktora metodologijom *Rapid Small Scale Column Test (RSSCT)*. Na kraju je izvršena druga selekcija materijala za dalje faze istraživanja - ispitivanje sorpcije u realnom protočnom sistemu na konkretnom izvorištu vode za piće. U sedmom poglavlju su prikazani rezultati istraživanja sorpcije arsena na odabranim materijalima, otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom sorbentu, granularnom gvožđe(III)-hidroksidu, u složenim uslovima koji vladaju na konkretnom izvorištu vode za piće u Vojvodini.

U okviru *Zaključka*, (poglavlje 8), istaknuti su najvažniji rezultati i najvažniji doprinosi disertacije. Na osnovu sinteze rezultata i zaključaka svih faza eksperimentalnih istraživanja izvedene su konkretne preporuke i ograničenja za primenu odabrane metode i materijala za uklanjanje arsena u realnim sistemima za prečišćavanje vode.

Rezultati istraživanja treba da odgovore na osnovne ciljeve i zadatke koji su definisani u prvobitnoj postavci naučnog problema. Međutim, u toku rešavanja postavljenih zadataka neizbežno se otvaraju nova pitanja i novi problemi koji izlaze iz granica prvobitno definisanog naučnog zadatka. Istraživanja

u okviru teze su podstakla i ukazala na niz novih pitanja koja mogu opredeliti pravac novih istraživanja, što je detaljnije obrazloženo u okviru Predloga za dalja istraživanja (poglavlje 9).

Na kraju disertacije navedene su sve reference korišćene u radu, reference koje su proistekle iz disertacije, objavljene u vodećim naučnim časopisima i saopštene na značajnim međunarodnim konferencijama.

2. ARSENIJ I OD ZERANSTVENI ASPEKTI RASPODZELJENOST

II TEORIJSKI DEO

U ovom delu razmatra se teorija arsenija i njegova uloga u zemljopisnoj raspodeljenosti. Arsenij je element koji se nalazi u velikim količinama u zemljištu i vodi. On je važan za životne organizme, ali u velikim količinama može biti opasan. U ovom delu se razmatraju različiti aspekti arsenija, kao što su njegova fizička i hemijska svojstva, njegova uloga u životnim organizmima, njegova uloga u industriji i njegova uloga u životnoj sredini. Takođe se razmatraju različiti načini na koje arsenij može biti prisutan u životnoj sredini, kao što su prirodni procesi, industrijske aktivnosti i upotreba pesticida. Na kraju ovog dela se razmatraju različiti načini na koje arsenij može biti uklonjen iz životne sredine, kao što su fizičko-hemijske metode, biološke metode i metode zasnovane na aktivnom ugljeniku.

3.1. FIZIČKA I HEMIJSKA SVOJSTVA

Arsenij je element koji se nalazi u velikim količinama u zemljištu i vodi. On je važan za životne organizme, ali u velikim količinama može biti opasan. U ovom delu se razmatraju različiti aspekti arsenija, kao što su njegova fizička i hemijska svojstva, njegova uloga u životnim organizmima, njegova uloga u industriji i njegova uloga u životnoj sredini. Takođe se razmatraju različiti načini na koje arsenij može biti prisutan u životnoj sredini, kao što su prirodni procesi, industrijske aktivnosti i upotreba pesticida. Na kraju ovog dela se razmatraju različiti načini na koje arsenij može biti uklonjen iz životne sredine, kao što su fizičko-hemijske metode, biološke metode i metode zasnovane na aktivnom ugljeniku.

2 ARSEN U VODI. ZDRAVSTVENI ASPEKTI I RASPROSTRANJENOST

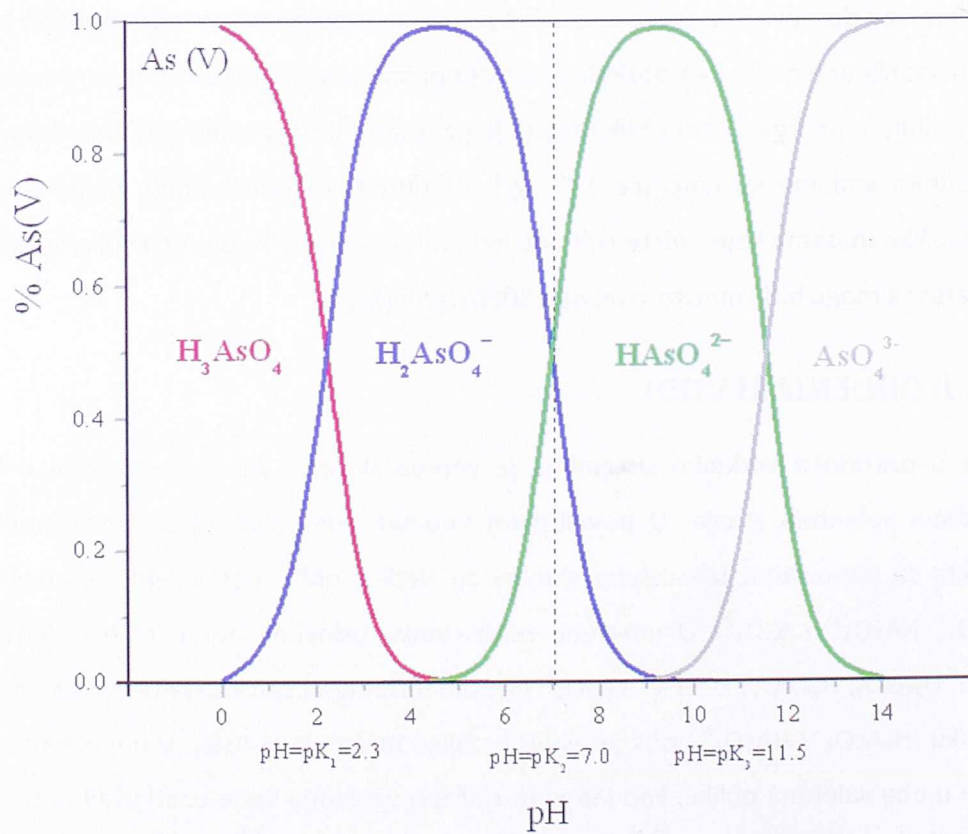
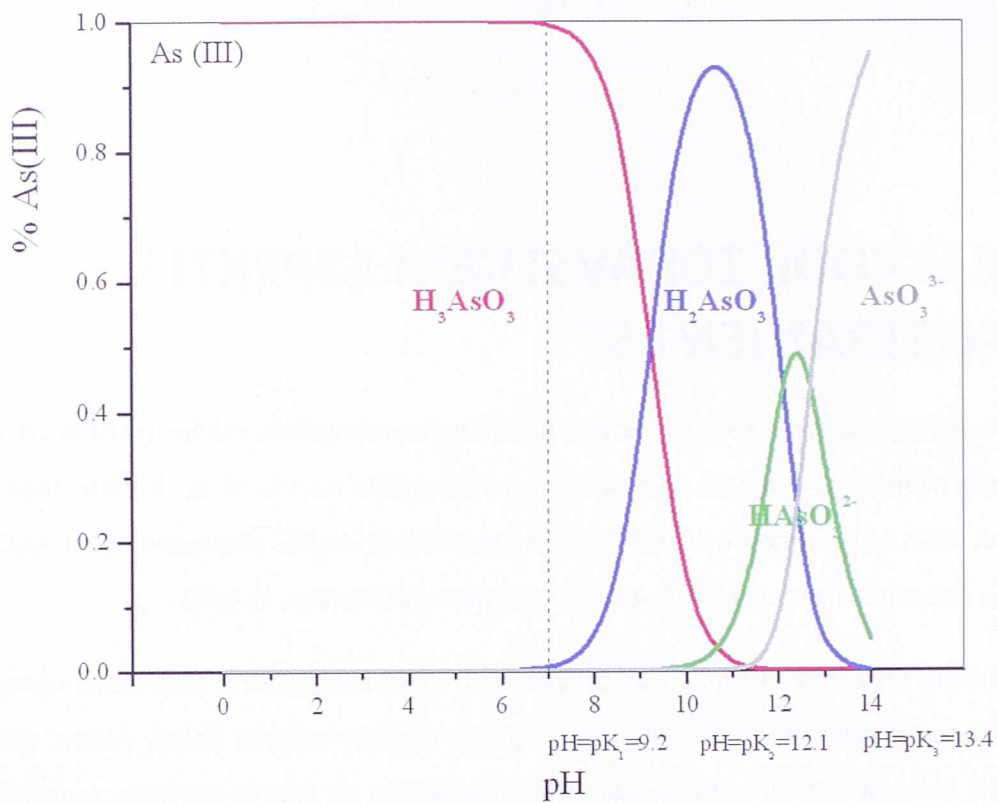
Arsen je element V grupe sa izrazitijim metalnim osobinama od fosfora, manje izrazitim od antimona, ali je po svojim svojstvima *nemetal*. Uobičajene valence arsena su: +5, +3, 0, -3. Najvažnija arsenova jedinjenja su: arsin H_3As , arsen-trihlorid $AsCl_3$, arsen-trioksid As_2O_3 , arsen-pentoksid As_2O_5 , arsen-trisulfid As_2S_3 i kiseline: arsenasta kiselina, H_3AsO_3 , i arsenova kiselina, H_3AsO_4 .

Arsen je u malom procentu zastupljen u Zemljinoj kori ali je zbog izrazite mobilnosti veoma raširen tako da se tragovi arsena mogu naći svuda, a najčešće uz rude metala: bakra, srebra, olova, nikla, kobalta, cinka i dr. Za rude u našoj zemlji je karakteristično da sadrže značajan procenat arsena. Najvažniji mineral arsena je arsenopirit, izomorfna smeša FeS_2 i $FeAs_2$, koji prati rude srebra i bakra.

U prirodne vode arsen dospeva kao zagađivač usled prirodnih erozija i rastvaranja stenskih masa koje u svom sastavu sadrže arsen ali i kao posledica antropogenog uticaja. Arsen se u prirodnim vodama dominantno pojavljuje u neorganskom obliku mada je prisutan i u organskim oblicima. Koncentracije arsena u prirodnim vodama su najčešće 1-2 $\mu g/L$. U prirodnim podzemnim vodama koje su u kontaktu sa stenskim masama koje sadrže sulfidne mineralne naslage ili stenama vulkanskog porekla, koncentracije arsena mogu biti i mnogo više, oko 8000 $\mu g/L$ [1, 2].

2.1 ARSENOVA JEDINJENJA U VODI

Hemija arsena u prirodnim vodenim sistemima je veoma složena. Arsen je stabilan u različitim oblicima pojedinih valentnih stanja. U površinskim vodama gde vlada oksidaciona sredina zbog stalnog kontakta sa kiseonikom iz vazduha stabilni su sledeći oblici petovalentnog arsena, As(V): H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ i AsO_4^{3-} . U umereno redukcionim uslovima dominira trovalentni arsen, As(III), u obliku: H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ i AsO_3^{3-} [3]. U neutralnim uslovima As(V) se nalazi isključivo u jonskom obliku ($H_2AsO_4^-$ i $HAsO_4^{2-}$) dok je As(III) u obliku molekula H_3AsO_3 . U podzemnim vodama arsen se nalazi u oba valentna oblika, kao što je to slučaj u uzorcima vode uzorkovanih u podzemnim vodama u regionu Zrenjanina, Obrovca (opština Bačka Palanka) i prirodnim izvorima na Avali. Na slici 2-1 prikazana je predominacija molekula i jona arsena u zavisnosti od pH vrednosti vode.



Slika 2-1. Stabilnost i specijacija arsenovih jedinjenja u vodi, As(III) i As(V), u zavisnosti od pH vrednosti vode [3].

Za analizu arsenovih jedinjenja u vodi najveći značaj imaju arsenasta i arsenova kiselina. I jedna i druga kiselina su slabe kiseline. Vrednosti konstanti disocijacije ovih kiselina su prikazane u tabeli 2-1, [4].

Tabela 2-1. Stabilnost i dominacija arsenovih jedinjenja/jona u zavisnosti od pH vrednosti vode [4]

pH	0-9	10-12	13	14
As(III)	H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	$HAsO_3^{2-}$	AsO_3^{3-}
K	$4 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-14}$	-
pH	0-2	3-6	7-11	12-14
As(V)	H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}
K	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$	-

2.2 UTICAJ ARSENA NA ZDRAVLJE ČOVEKA

Toksičnost arsena je osnovni razlog velikog interesovanja za jedinjenja arsena u vodi. Arsen u metalnom obliku nije otrovan ali su otrovna sva jedinjenja arsena rastvorena u vodi. Smatra se da je neorganski arsen toksičniji od organskog [5]. U ljudski organizam arsen dospeva konzumiranjem zagađene hrane ili vode. Od neorganskih oblika arsena za čoveka se najtoksičnijim smatra arsin, gas, H_3As , koji nije sastojak vode, a potom slede jedinjenja trovalentnog arsena-arseniti i jedinjenja petovalentnog arsena-arsenati [1]. Arsen se u hrani, naročito u ribama i školjkama, nalazi u obliku manje toksičnih organskih jedinjenja. Na osnovu raspoloživih podataka oko 25% arsena u hrani je prisutno u neorganskom obliku [5]. Ipak, najveća izloženost arsenu je preko vode za piće gde je arsen prisutan u neorganskim oblicima. Smatra se da voda za piće u kojoj je koncentracija arsena veća od $10 \mu\text{g/L}$, predstavlja dominantan izvor izloženosti i ugroženosti čoveka arsenom [5, 6].

Arsen nije element koji je prirodan sastojak ljudskog organizma. Akutno trovanje vodom koja sadrži arsen zabeleženo je za visoke koncentracije arsena, oko 20 mg/L [6]. Trovanje arsenom putem konzumiranja vode koja sadrži arsen nije trenutne prirode (jednovremeno konzumiranje vode sa visokim koncentracijama arsena) već akumulativne (dugotrajno konzumiranje vode sa malim koncentracijama arsena). Znaci hronične arsenikoze koja se manifestuje promenama na koži (hiper i hipo-pigmentacija), pojavom periferne neuropatije, raka kože, pluća i bešike, perifernih vaskularnih obolenja, primećeni su u delovima humane populacije koje su konzumirale vodu zagađenu arsenom [6]. Promene na koži su najčešći simptom koji se javlja već nakon 5 godina konzumiranja vode sa povećanim sadržajem arsena. Efekti na kardiovaskularni sistem su primećeni već nakon 7 godina kod dece koji su konzumirali vodu sa koncentracijom arsena većom od $0,6 \text{ mg/L}$ [6]. U velikom broju epidemioloških studija [5-7] ispitivana je veza između rizika pojave raka i oralnog unosa arsena



putem vode. Bez obzira na različite pristupe i metodologije istraživanja, smatra se da postoje dokazi da je konzumiranje vode sa povećanim sadržajem arsena u vezi sa razvojem malignih obolenja [7]. U jednoj od studija je pokazano da je dugoročna izloženost arsenu preko vode za piće povezana sa povećanim rizikom pojave raka kože, pluća, bešike i bubrega kao i promena na koži (hiperkeratoze, promene u pigmentaciji) [5]. Povećan rizik je uočen u slučajevima konzumiranja vode koja sadrži više od 50 µg/L arsena [7].

2.3 MAKSIMALNO DOZVOLJENE KONCENTRACIJE ARSENA U VODI - PREPORUKE I ZAKONSKA REGULATIVA

Na osnovu dokaza o vezi između povećanog rizika pojave raka i izloženosti arsenovim jedinjenjima, Međunarodna agencija za istraživanje raka (*International Agency For Research On Cancer, IARC*) klasifikovala je neorganska jedinjenja arsena kao kancerogena (Grupa 1) za ljudsku populaciju [6]. Brojni su podaci o vezi između rizika pojave raka i konzumiranja vode sa povećanim sadržajem arsena, ali još uvek nije procenjen rizik izazvan niskim koncentracijama arsena u vodi. Imajući u vidu sve neodređenosti u vezi sa procenom rizika SZO je dala preporuku za MDK arsena u vodi za piće od 10 µg/L [7]. U tabeli 2-2 je dat hronološki prikaz međunarodnih i domaćih propisa koji se odnose na standardizaciju MDK arsena u vodi za piće.

Tabela 2-2. Istorijat propisa za MDK arsena u vodi za piće

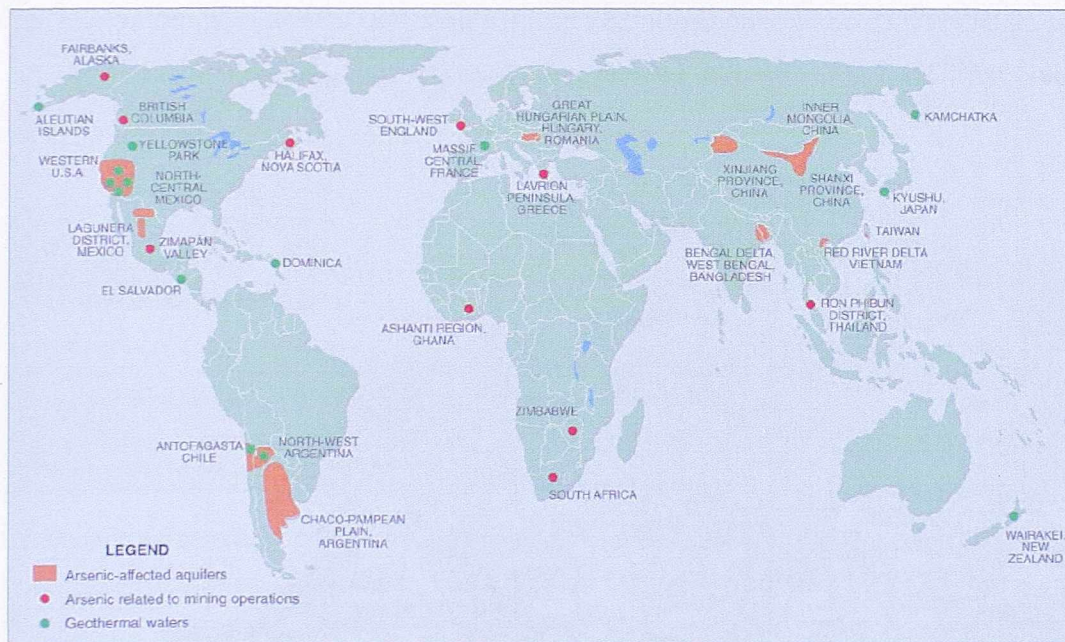
Godina	Institucija	MDK
1958	SZO Internacionalni standard kvaliteta vode za piće (<i>WHO International Standards for Drinking-water</i>)	0,2 mg/L
1963	SZO Internacionalni standard kvaliteta vode za piće (<i>WHO International Standards for Drinking-water</i>)	0,05 mg/L
1984	SZO, Preporuke standarda za kvalitet vode za piće (<i>WHO Guidelines for Drinking-water Quality</i>)	0,05 mg/L
1990	Nemački standard za kvalitet vode za piće, rok za implementaciju do 1996.	0,01 mg/L
1993	SZO, Preporuke standarda za kvalitet vode za piće (<i>WHO Guidelines for Drinking-water Quality</i>)	0,01 mg/L
2001	EurLex, rok za implementaciju do 2006.	0,01 mg/L
2001	Američka agencija za zaštitu životne sredine (US EPA), rok za implementaciju do 2006.	0,01 mg/L
1987	Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl.list SFRJ, 33/1987	0,05 mg/L
1998	Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl.list SRJ, 42/1998	0,01 mg/L

Američka i evropska agencija za zaštitu životne sredine su usvojile preporuke SZO kao obavezujuće, ali su ostavile zakonski rok od 5 godina za njihovu implementaciju. U tom vremenskom periodu su u US EPA organizovana brojna istraživanja koja su za cilj imale rešavanje svih neodređenosti i praktičnih pitanja vezanih za implementaciju novog standarda za arsen. Neki od rezultata tih istraživanja analizirani su i u okviru ove teze.

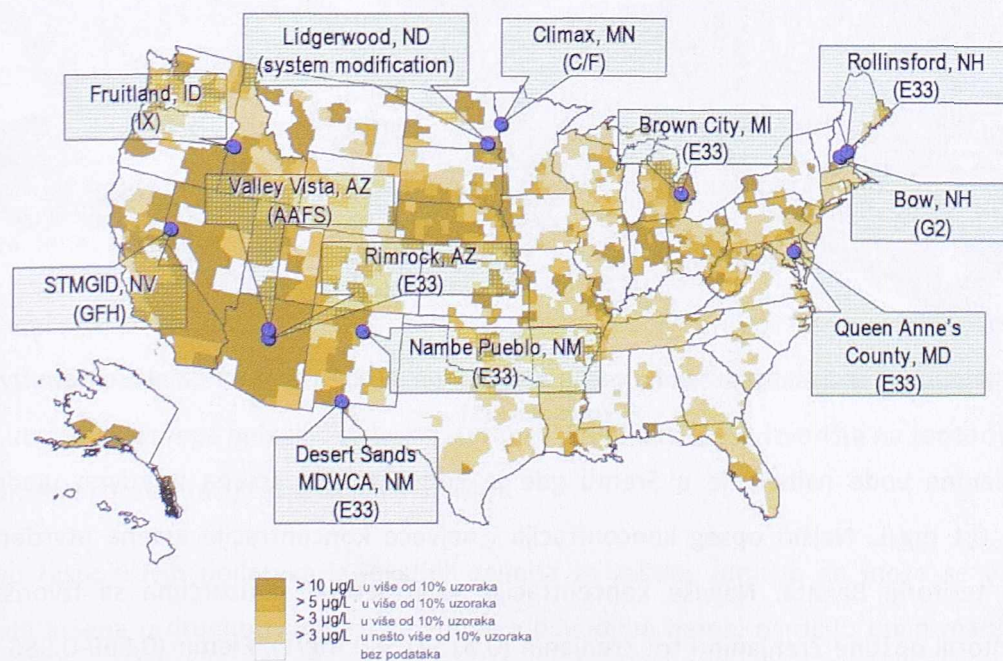


2.4 RASPROSTRANJENOST ARSENA U IZVORIŠTIMA VODE ZA PIĆE

Arsen je široko rasprostranjen u životnoj sredini: u vodi, zemljištu i vazduhu. U Zemljinoj kori se nalazi u oksidacionim stanjima -3, 0, +3 i +5. Prisustvo arsena u akviferima širom sveta je potvrđeno u velikom broju studija i istraživanja. Prisustvo arsena u podzemnim izvorima u koncentracijama preko 50 µg/L potvrđeno je u Argentini, Bangladešu, Čileu, Kini, Mađarskoj, Rumuniji, Tajvanu, Vijetnamu, Americi (slika 2-2, [8], slika 2-3, [9]). Prema procenama SZO preko 40 miliona ljudi širom sveta je izloženo štetnom uticaju arsena preko vode za piće u kojima je koncentracija arsena veća od 50 µg/L [10].



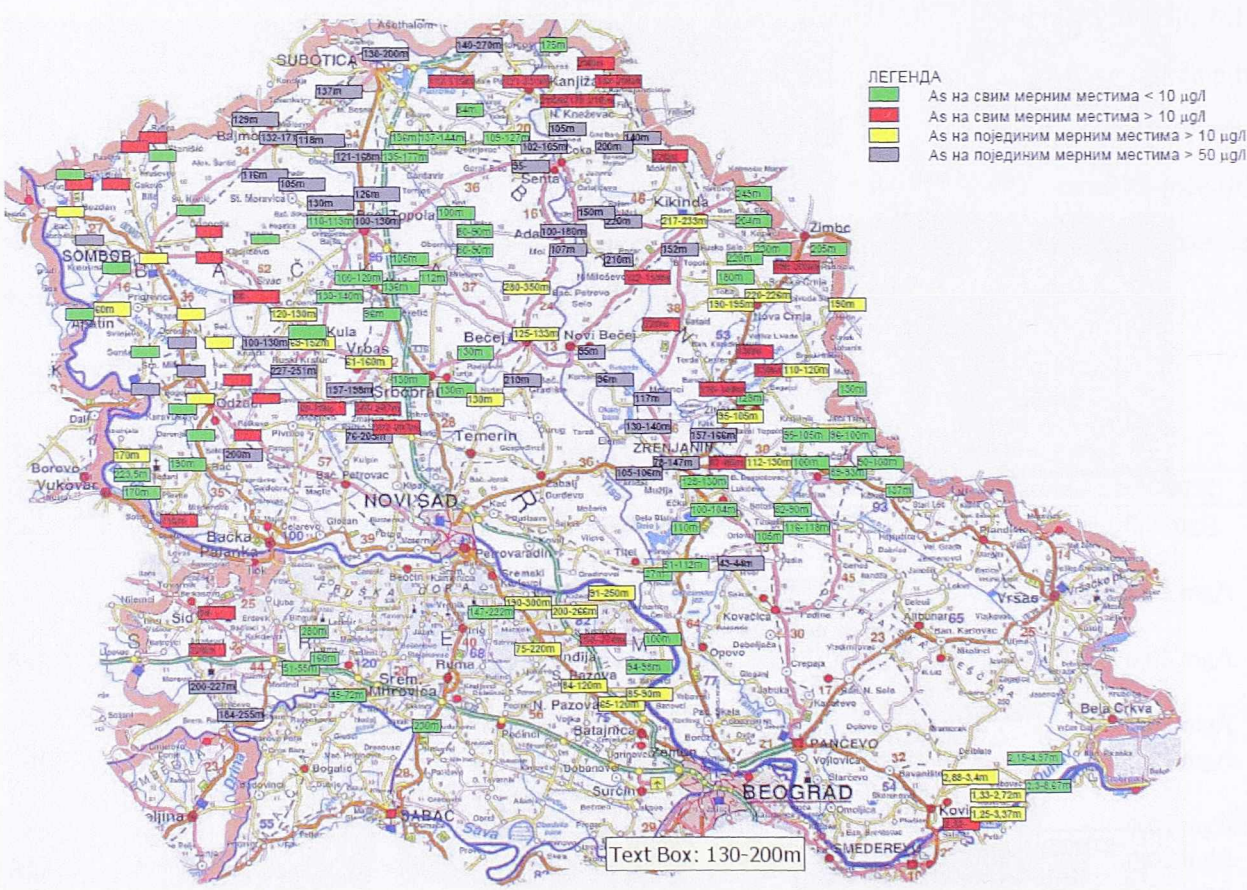
Slika 2-2. Rasprostranjenost arsena u velikim akviferima [8]



Slika 2-3. Prostorni raspored izvorišta sa povećanom koncentracijom arsena u USA [9]

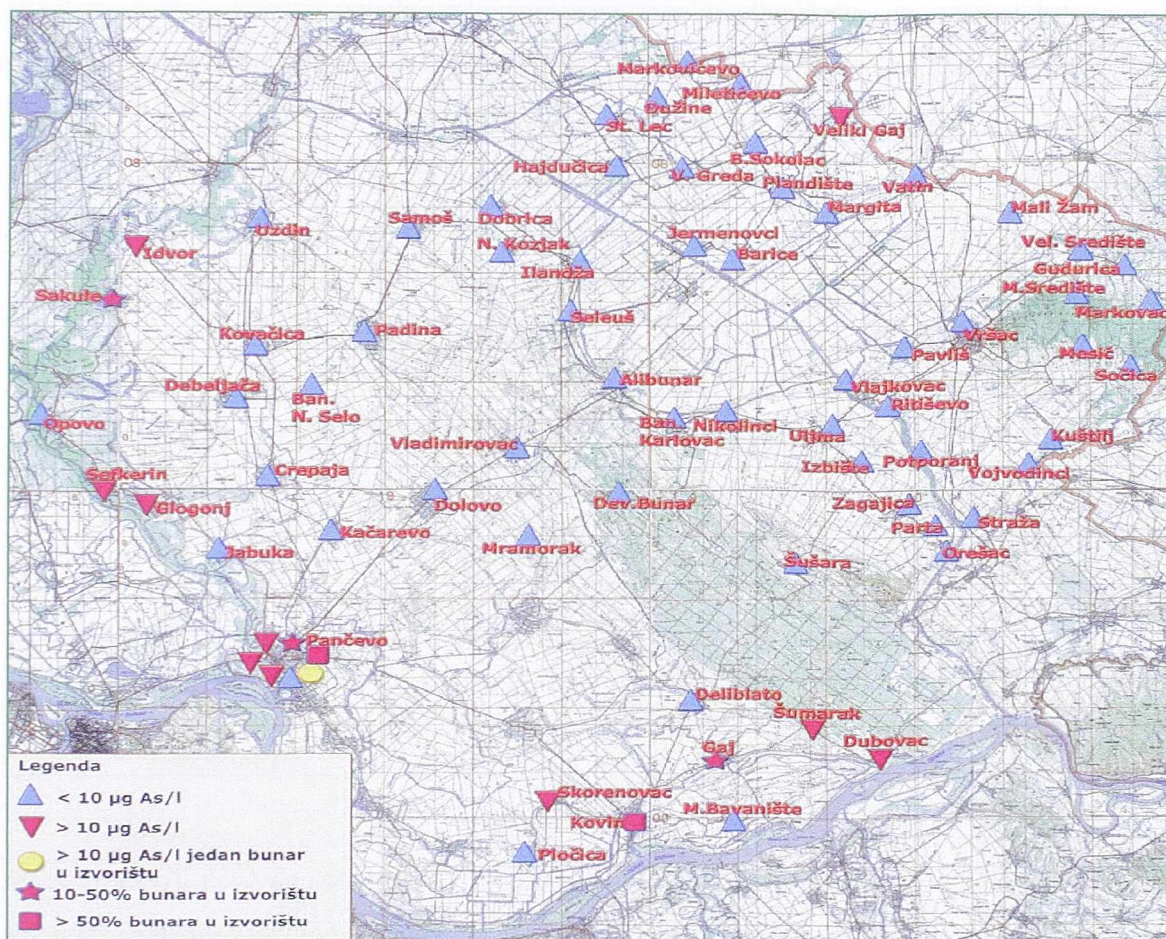
2.4.1 Arsen u podzemnim i površinskim vodama Srbije

U podzemnim vodama Panonske nizije potvrđeno je prisustvo arsena i to na teritorijama koje pripadaju Mađarskoj, Rumuniji, Hrvatskoj i Srbiji. Na teritoriji Srbije arsen je najviše prisutan u podzemnim vodama na teritoriji Vojvodine (slika 2-4, slika 2-5) gde su zabeležene i najveće koncentracije arsena u prirodnim vodama. Zbog toga je veliki broj naučnih i stručnih radova posvećen istraživanju prisustva arsena u vodi upravo na teritoriji Vojvodine. Na mnogom lokacijama vrši se permanentna kontrola vode sa posebnim zahtevom da se kontroliše i prisustvo arsena. U izveštajima o monitoringu arsena u podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva u Vojvodini iz 2008. [11,12], od ukupno uzetih 555 uzoraka prisustvo arsena je izmereno u ukupno 480 uzoraka dok u 291 uzorku koncentracija arsena premašuje MDK (10 µg/L).



Slika 2-4. Monitoring arsena u podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva u Vojvodini [11]

Kvalitet podzemne vode najbolji je u Sremu gde je koncentracija arsena relativno ujednačenih vrednosti do 0,1 mg/L. Najširi opseg koncentracija i najveće koncentracije arsena utvrđene su u uzorcima na teritoriji Banata. Najviše koncentracije su izmerene u uzorcima sa izvorišta koja pripadaju teritoriji opštine Zrenjanin i to: Zrenjanin (0,315-0,580 mg/L), Elemir (0,569-0,586 mg/L) i Taraš (0,687-0,859 mg/L).



Slika 2-5. Monitoring arsena u podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva južnog Banata, Vojvodina [12]

Manji je broj dostupnih podataka o prisustvu arsena na izvorištima vode za vodosnabdevanje naselja u drugim delovima Srbije. Prema postojećem Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (*Sl.list SRJ, 42/1998*) arsen pripada proširenoj listi parametara (tzv. „V“ lista) koji se moraju analizirati periodično (najmanje jednom u tri godine) a obavezna je analiza na svim novim vodozahvatima. Manji vodovodi ovakve periodične preglede najčešće ne obavljaju. Ukoliko postoji sumnja na prisustvo arsena, arsen se kontroliše redovnije u okviru „periodične B liste“.

Prema podacima iz Instituta za javno zdravlje Srbije „Dr Milan Jovanović-Batut“, koji redovno prikuplja i podatke o kvalitetu vode iz svih javnih vodovoda i izvorišta na teritoriji republike, prisustvo arsena je utvrđeno u svega nekoliko izvorišta. U tabeli 2-3 je dat spisak izvorišta na teritoriji uže Srbije gde je utvrđena koncentracija arsena veća od MDK.

Na osnovu raspoloživih podataka iz lokalnih zavoda za zaštitu zdravlja ne može se i definitivno zaključiti da arsena u drugim javnim izvorištima/vodovodima nema, naročito onim manjim. Postoji nekoliko razloga za takav zaključak:



- ne postoji tačan popis svih javnih vodovoda na teritoriji republike;
- ne postoji centralizovana baza podataka o kvalitetu vode u registrovanim javnim vodovodima na nivou republike pa se tako Institutu za javno zdravlje Srbije periodično dostavljaju samo podaci o parametarima kvaliteta vode koji prekoračuju propisane MDK,
- podaci o prisustvu arsena se pojavljuju u ciljanim studijama, projektima novih i proširenja starih izvorišta i postrojenja za pripremu vode za piće, a oni se po pravilu ne distribuiraju.

Tabela 2-3. Prisustvo arsena u javnim vodovodima i izvorištima drugim delovima Srbije

Izvorište	Mesto vodosnabdevanja	JKP za distribuciju vode	Koncentracija As (µg/L)
Ribare	Jagodina	“Standard”, Jagodina	< 2
Trnovče	Regionalni vodovod Velika Plana i Smederevska Palanka	JP „Morava“ za vodosnabdevanje Smederevske Palanke i Velike Plane	12
Berberovača, Bušotine, Jasenica, Stublo, Čenar	Rudnik	“17. septembar”, Gornji Milanovac	2-100

Jedan od karakterističnih primera je Studija o kvalitetu vode javnih izvorišta na Avali: Točak-Zuce, Beli potok, Sakinac i Vranovac [13]. Na svim izvorima osim Točak-Zuce, utvrđena je koncentracija arsena viša od MDK dok je na izvoru Sakinac izmereno 62,87 µg/L (3,97 µg/L As(III) i 58,90 µg/L As(V)). Redovna kontrola kvaliteta vode kontroliše se samo na izvoru Sakinac i to u okviru redovne kontrole kvaliteta vode za piće na teritoriji Beograda koju obavlja Gradski zavod za javno zdravlje Beograd. Ipak, treba istaknuti da se značaj lokalnih izvorišta – javnih česmi ne može izjednačiti sa značajem javnih vodovoda.

Hidrogeološka istraživanja su pokazala da arsen u prirodnim vodama u Srbiji potiče i od prirodnih i od antropogenih izvora: geoloških formacija, rudnih naslaga, napuštenih i aktivnih rudnika i industrijskih postrojenja. Na slici 2-6 prikazano je prisustvo arsena u podzemnim vodama na teritoriji Srbije [14]. Niske koncentracije arsena izmerene su u plitkim vodonosnim slojevima koji su u hidrauličkom kontaktu sa vodom Dunava (0,1-8 µg/L). Područje Srbije je bogato izvorima mineralnih i termalnih podzemnih voda. Koncentracije arsena u 153 analizirana izvora mineralnih i geotermalnih voda u Srbiji variraju u opsegu 0,01-8 mg/L, ali vode sa manje od 30 µg/L prevlađuju [14].

Sliv Dunava pokriva najveći deo teritorije Srbije i na tom području postoji nekoliko potencijalnih izvora zagađenja arsenom (sulfidne i druge rudne naslage). Izmerene koncentracije arsena u rečnoj vodi, međutim, su niske i variraju od 1-14 µg/L, s tim što koncentracija arsena u vodi nizvodno opada dok se koncentracija arsena u sedimentu povećava.



Slika 2-6. Prisustvo arsena u prirodnim vodama Srbije [14].

Legenda: Mineralno-termalne vode: I-u masivima vulkanskog porekla (1-Crni Guber; 2-Savinac; 3-Svrčkovci; 4-Lukovska Banja; 5-Tularska Banja), II-u metamorfnim kompleksima (1-Oglađenovac; 2-Rudovci; 3-Čibutkovića; 4-Kulinska Banja; 5-Slatina), III-u karstnim područjima (1-Ovčar Banja; 2-Roška Banja; 3-Rgoška Banja; 4-Niška Banja; 5-Pečka Banja), IV-u hidrogeološkim basenima (1-Rusanda; 2-Novosadska Banja; 3-Bogatić; 4-Kotraža); V-područja sa vodama koja su kontaminirana arsenom iz antropogenih izvora (1-Avala; 2-reka Lipa, 3-Borska reka; 5-Trepča)

Duž toka Dunava, od Mađarske granice do Đerdapske akumulacije, nalaze se plitki aluvijalni akviferi koji se koriste za vodosnabdevanje Novog Sada, Beograda, Smedereva, Kostolca, Velikog Gradišta i Golupca. Ovi akviferi su u hidrauličkoj vezi sa rečnom vodom te kvalitet i kvantitet vode u ovim izdanima u velikoj meri zavisi od statusa rečnog toka. Koncentracija arsena u ovim akviferima je mala

a vrednosti su približne onima koje su izmerene u rečnoj vodi. U tabeli 2-4 su prikazane koncentracije arsena, gvožđa i mangana u plitkim akviferima Dunavskog aluviona [15]. Podzemna voda iz dunavskog aluvijalnog akvifera u Novom Sadu (izvorišta Štrand i Ratno ostrvo) imaju povećane koncentracije arsena u odnosu na podzemna izvorišta u Golupcu. U periodu 1993-1999. izmerene vrednosti koncentracije arsena u podzemnim vodama dunavskog aluviona kod Vinče, Smedereva, Kostolca, Velikog Gradišta i Golupca nisu prelazile 4 µg/L [14].

Tabela 2-4. Prisustvo arsena, gvožđa i mangana u plitkim akviferima Dunavskog aluviona [14]

Lokacija	As (µg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Novi Sad			
Štrand	5-11,9	0,39-3,61	0,30-0,80
Ratno ostrvo	7,9-14,3	3,90-5,25	0,35-0,49
Golubac			
Vince	2	0,145	0,003
P-2	4	2,0	0,980

Prisustvo arsena je zabeleženo i u površinskim vodama na teritoriji Srbije. U tabeli 2-5 su prikazane koncentracije arsena kao i izvori zagađenja ovih voda. Sava je najveća pritoka Dunava u Srbiji i koristi se za vodosnabdevanje Beograda. Na profilu Makiš nalazi se vodozahvat rečne vode dok se podzemna voda iz savskog aluviona crpi reni bunarima duž obe obale Save od Beograda do Obrenovca. U Šapcu, oko 90 km uzvodno od Beograda koncentracija arsena u rečnoj vodi je ispod 2 µg/L, ali kod Makiša je 13,3 µg/L. Smatra se da je uzrok povećanja koncentracije arsena u rečnoj vodi ispuštanje otpadnih voda iz termoelektrane TENT A i B u Obrenovcu, 20 km uzvodno od Makiša. Procenjeno je da otpadne vode termoelektrane prosečno izbacuju 1,2 kg/h odnosno oko 10,5 t/god arsena [16] što svakako zahteva detaljna istraživanja.

U reku Prečicu u okolini Beograda (sliv Save) se izlivaju kisele rudničke vode iz napuštenog rudnika žive Šuplja Stena. U rečnoj vodi uzvodno od rudnika koncentracija arsena je oko 80 µg/L dok je u profilu neposredno nizvodno od rudnika čak 25 mg/L. Zahvaljujući efektu koprecipitacije arsena sa gvožđe(III)-hidroksidom, koncentracija arsena opada nizvodno duž rečnog toka da bi 5 km nizvodno od rudnika dostigla 100 µg/L [17].

U reku Ibar, najveću južnu pritoku Zapadne Morave, izlivaju se zagađene vode sa jalovišta rudnika olova i cinka u Trepči (Kosovska Mitrovica). Kod mesta Mataruge (u blizini Kraljeva), koncentracija arsena u Ibru je 162 µg/L dok je u Zapadnoj i Velikoj Moravi koncentracija arsena manja od 10 µg/L zahvaljujući efektu razblaženja [18].

Tabela 2-5. Prisustvo arsena u površinskim vodama Srbije [14]

Reka	Deonica	As ($\mu\text{g/L}$)	Izvor zagađenja
Dunav	Uzvodno od Beograda	2-14	
	Beograd - Đerdap	1-10	
	Nizvodno od Đerdapa	1	
Sava	kod Šapca	< 2	
	Kod Makiša	13,3	
Prečica (u blizini Beograda, sliv Save)	Uzvodno od rudnika	< 8	Napušteni rudnik žive Šuplja Stena
	Nizvodno od rudnika	100-2500	
Velika Morava	Bagrdan - Dunav	< 10	
Zapadna Morava	Čačak – V.Morava	< 10	
Ibar	Mataruška Banja	162	Metalurgija olova
Južna Morava	Vladičin Han – V.Morava	< 10	
Magaška reka (leva pritoka J.Morave)		2-6,5	
Crni Timok	Uzvodno od Zaječara	1-16	
Borska reka (leva pritoka Timoka)	Nizvodno od Borskog rudnika	30	Rudnik bakra, jalovište
Lipa (sliv Peka)	Nizvodno od rudnika	94-5700	Napušteni rudnik bakra

Na donjem toku Magaške reke, leve pritoke Južne Morave, podignuta je pregrada i akumulaciono jezero za potrebe vodosnabdevanja i navodnjavanja. Koncentracija arsena u jezerskoj vodi je 4,6 i 6,4 $\mu\text{g/L}$ (na površini i na dubini 12 m). U Magaškoj reci i njenim pritokama (Ivanjska reka i Pusta reka) koncentracija arsena je 2-6,5 $\mu\text{g/L}$ [19]. Rečni i jezerski sediment sadrže 175 i 108-346 g/kg arsena.

U slivno područje reka Timok i Pek u istočnoj Srbiji spada i rudarska oblast Bora i Majdanpeka. Borska reka, pritoka Timoka, nosi sa sobom i zagađene vode iz Borskog metalurškog basena. Koncentracija arsena u vodi Borske reke je 1-1,6 $\mu\text{g/L}$. Ipak, rečni sediment Borske reke je bogat arsenom (1100 mg/kg), bakrom (3200 mg/kg) i olovom (460 mg/kg) [20]. Reka Lipa (gornji sliv Peka) prihvata kisele rudničke vode iz napuštenog rudnika bakra Gornja Lipa. Koncentracija arsena u rečnoj vodi se kreće u opsegu 940-5700 $\mu\text{g/L}$ [21].

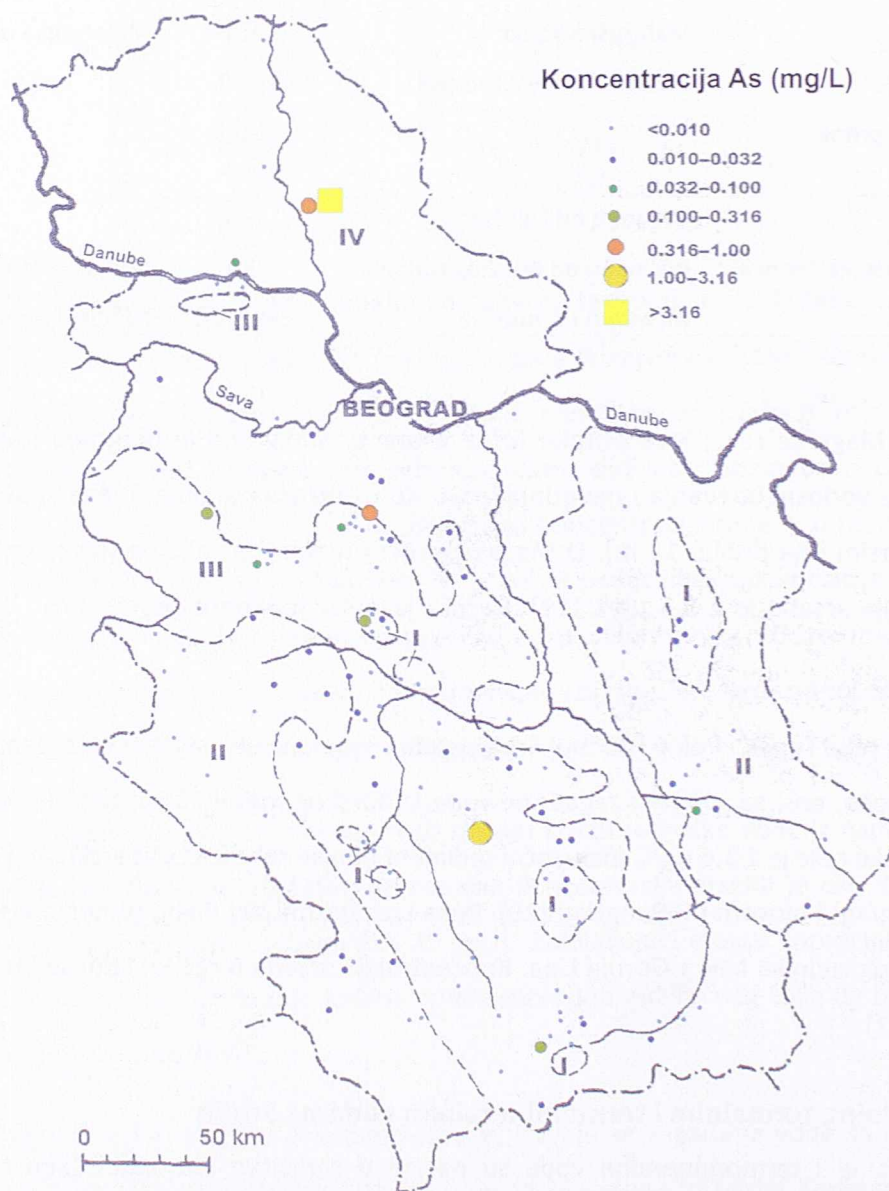
2.4.2 Arsen u mineralnim, termalnim i termomineralnim vodama Srbije

Mineralne, termalne i termomineralne vode se nalaze u različitim hidrogeološkim formacijama. Karakteriše ih promenljiva temperatura, mineralizacija i geohemijske karakteristike. Za ovaj tip podzemnih voda dostupan je veći broj podataka o prisustvu arsena. U termomineralnim vodama Srbije zabeležena je koncentracija arsena u širokom opsegu: 0,001-8,57 mg/L, ali vrednosti variraju u

različitim hidrogeološkim formacijama. U tabeli 2-6 sumirani su podaci o prisustvu arsena klasifikovani po hidrogeološkim područjima. Na slici 2-6 dat je grafički prikaz prostorne raspodele arsena u termomineralnim vodama Srbije.

Tabela 2-6. Prisustvo arsena u mineralnim i geotermalnim vodama Srbije [14]

Hidrogeološke formacije	Broj akvifera <i>n</i>	Koncentracija As ($\mu\text{g/L}$)
Masivi vulkanskog porekla (VM)	30	3-321
Metamorfni kompleksi (MC)	37	1-343
Karstna područja (KA)	61	1-54
Hidrogeološki baseni (HB)	25	1-8570



Slika 2-7. Hidrogeološka mapa Srbije sa prostornim rasporedom pojave arsena u termomineralnim vodama [14].
Legenda: Hidrogeološka područja: I-masivi vulkanskog porekla, II-karstna područja, III-metamorfni kompleksi, IV-hidrogeološki baseni.

Prisustvo i koncentracija arsena u termomineralnim vodama ne zavisi samo od geološkog sistema (stene, rude) već i od različitih geohemijskih procesa koji utiču na mobilnost arsena (rastvaranje, precipitacija, adsorpcija i desorpcija). Istraživanja ukazuju da mobilnost arsena najviše zavisi od pH vrednosti vode, redox potencijala i sastava vode (prisustva i aktivnosti drugih jona). U redukcionim uslovima, u vodi na temperaturi 25 °C i pritisku 1 bar, u opsegu pH vrednosti vode 0-9,2 arsen se nalazi u obliku H_3AsO_3 molekula, dok se u opsegu pH vrednosti 9,2-12,2 nalazi u obliku jona $H_2AsO_3^-$. U oksidacionim uslovima i vrednosti pH većoj od 2,2 arsen se nalazi u obliku H_3AsO_4 molekula dok se na većim pH vrednostima pojavljuje u obliku jona: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ i/ili AsO_4^{3-} [14].

Termomineralne vode se unutar stenskih masa vulkanskog porekla nalaze u kontaktu sa kristalno silikatnim (magmatskim) stenama koje mogu biti bogate arsenom. U ovim termomineralnim vodama pH vrednost varira u širokom opsegu, od 3,5 do 9, a koncentracija arsena od 3 do 321 $\mu\text{g/L}$ [14]. Termomineralne vode su unutar metamorfnih kompleksa formirane u interakciji sa kristalastim metamorfnim stenama u geološkim formacijama koje mogu biti bogate arsenom. U ovim podzemnim vodama pH vrednost varira u opsegu od 6 do 9 a koncentracija arsena u opsegu od 1 do 343 $\mu\text{g/L}$ [14]. Termomineralne vode su u karstnim područjima formirane u karbonatnim stenama (krečnjak, dolomit) koje po pravilu ne sadrže arsen. Termomineralne vode u karstnim područjima su uniformnog sastava, sa niskim sadržajem arsena. Podzemna ležišta vode u hidrogeološkim basenima su formirana u interakciji sa sedimentim stenama (klastiti, gline, laporac) u geološkim formacijama koje lokalno mogu biti bogate arsenom. Termomineralne vode u hidrogeološkim basenima karakteriše uzan opseg pH vrednosti, od 7 do 8, promenljiv sastav i širok opseg koncentracije arsena, od 1 do 8570 $\mu\text{g/L}$. U tabeli 2-7 su prikazane geohemijske karakteristike termomineralnih voda na pojedinim izvorima i lečilištima u Srbiji [14].

Tabela 2-7. Sastav pojedinih termomineralnih voda na teritoriji Srbije [14].

Termomineralne vode	Hidro-geološko područje	pH	Suvi ostatak g/L	As mg/L	Fe ²⁺ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	Glavni katjoni
Crni Guber, izvor	VM	3,6	0,77	4,903	125,2	532,4	0,54		Fe ²⁺ , Al ³⁺ , Ca ²⁺
Lukovska Banja, izvor	VM	6,8	1,56	0,321	0,75	70,0	35,0	1067,5	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
Rudovci, bunar	MC	6,5	5,98	0,343	3,00	2,0	248,0	4132,1	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
Spatina, izvor	MC	6,5	2,71	0,107	0,15	70,0	177,5	1660,0	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
Niška Banja, izvor	KA	7,4	0,41	0,054	0,15	40,0	28,0	220,0	Ca ²⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺
Ovčar Banja, izvor	KA	7,0	0,64	0,027	0,15	18,0	14,0	456,0	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺
Rusanda, jezero	HB	7,8	20,3	0,321	0,30	2750	3550	5100	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺
Rusanda, bunar 2000m	HB	6,8	16,5	8,567	36,4	341,0	8520	1464	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺

Analizom sastava termomineralnih voda prikazanog u tabeli 2-7 nije uočena zavisnost sadržaja arsena i sadržaja sulfata i bikarbonata u vodi. Međutim, zapažen je visok stepen zavisnosti između koncentracije arsena i koncentracije gvožđa i hlorida u vodi.

Interesantna je činjenica da se termomineralna voda sa izvora banjskog lečilišta Crni Guber uspešno koristi u terapeutske svrhe za lečenje nekih oblika anemije i kožnih bolesti i to upravo zbog izrazito visokog sadržaja arsena (4,903 mg/L), gvožđa (125,2 mg/L) i sulfata (532,4 mg/L) [14]. Prema medicinskom protokolu za lečenje posledica anemije, 400 mL ove voda se konzumira svaki dan u ukupnom trajanju od 28 dana. Odatle sledi da je dnevni unos arsena 1,7 mg/dan a ukupni 72,4 mg za period od približno mesec dana. Međutim, umesto toksičnih efekata zabeleženo je samo pozitivno dejstvo kod pacijenata. Smatra se da prisustvo gvožđa u kompleksu sa arsenom poboljšava metabolizam i sorpciju gvožđa u ljudskom organizmu.

3 METODE ZA ODREĐIVANJE SASTAVA I UKLANJANJE ARSENOVIH JEDINJENJA U VODI

3.1 ANALITIČKE METODE ZA DOKAZIVANJE I ODREĐIVANJE SADRŽAJA ARSENOVIH JEDINJENJA U VODI

U zavisnosti od prirode uzorka, koncentracije i valentnosti arsena, primenjuju se različite metode za određivanje koncentracije arsena. Arsen se u prirodi nalazi u različitim valentnim stanjima i različitim oblicima. Kako različiti oblici arsena imaju različite hemijska i toksikološka svojstva neophodno je pored ukupne koncentracije odrediti i koncentracije pojedinih arsenovih vrsta. Pored neorganskih kiselina u površinskim vodama se usled antropološkog uticaja mogu naći organske kiseline: metilarsonska kiselina, dimetilarsenasta kiselina, arsenoholin, arsenobetain. Kvantifikacija različitih oblika arsena je više nego zahtevan zadatak koji dodatno otežava činjenica da se arsen u prirodnim vodama najčešće nalazi u niskim koncentracijama. Nezagađena voda u prirodi najčešće ne sadrži organska jedinjenja arsena. Ako se arsen nalazi u vodi, on se nalazi u obliku kiselina. To su slabe neorganske kiseline H_3AsO_3 i H_3AsO_4 koje u vodi disosuju na odgovarajuće jone zavisno od pH vrednosti vode.

Američka agencija za zaštitu životne sredine (*Environmental Protection Agency*, EPA) je odobrila nekoliko analitičkih metoda za analizu *ukupnog* arsena u vodi. To su dominantno spektroskopske metode. U tabeli 3-1 dat je pregled metoda, granice detekcije i komparativne prednosti preporučenih metoda [22]. Pod ukupnim arsenom podrazumeva se koncentracija svih arsenovih jedinjenja koja se u uzorku vode nalaze u rastvorenom i suspendovanom stanju, u jonskom i molekulskom obliku. U svim navedenim metodama arsen se oksidiše i analizira bez obzira na hemijski oblik (organski, neorganski) ili oksidaciono stanje (As(III), As(V)).

Od svih navedenih metoda, metoda atomske apsorpcije generisanih hidrida (GH-AAS) se primenjuje najčešće [23]. Granica detekcije GH-AAS metode je 0,001 mg/L (1 µg/L). Druge metode kao što su: atomska apsorpciona spektroskopija sa grafitnom kivetom (GF-AAS) induktivno spregnuta plazma-masena spektrometrija (ICP-MS), atomska emisiona spektrometrija (AES), imaju ograničenja i nisu pogodna za rutinske analize. Na primer, ICP-MS metoda je osetljiva na prisustvo hlorid-jona u uzorku

koji u kontaktu sa argonom prouzrokuje smetnje [22]. Ova metoda takođe zahteva visoko obučeni tehnički kadar, a dodatno zbog visokih investicionih i operativnih troškova instrumentacije nije najpogodnija za male laboratorije.

Tabela 3-1. Preporučene analitičke metode za kvantifikaciju arsena u vodi prema EPA [22]

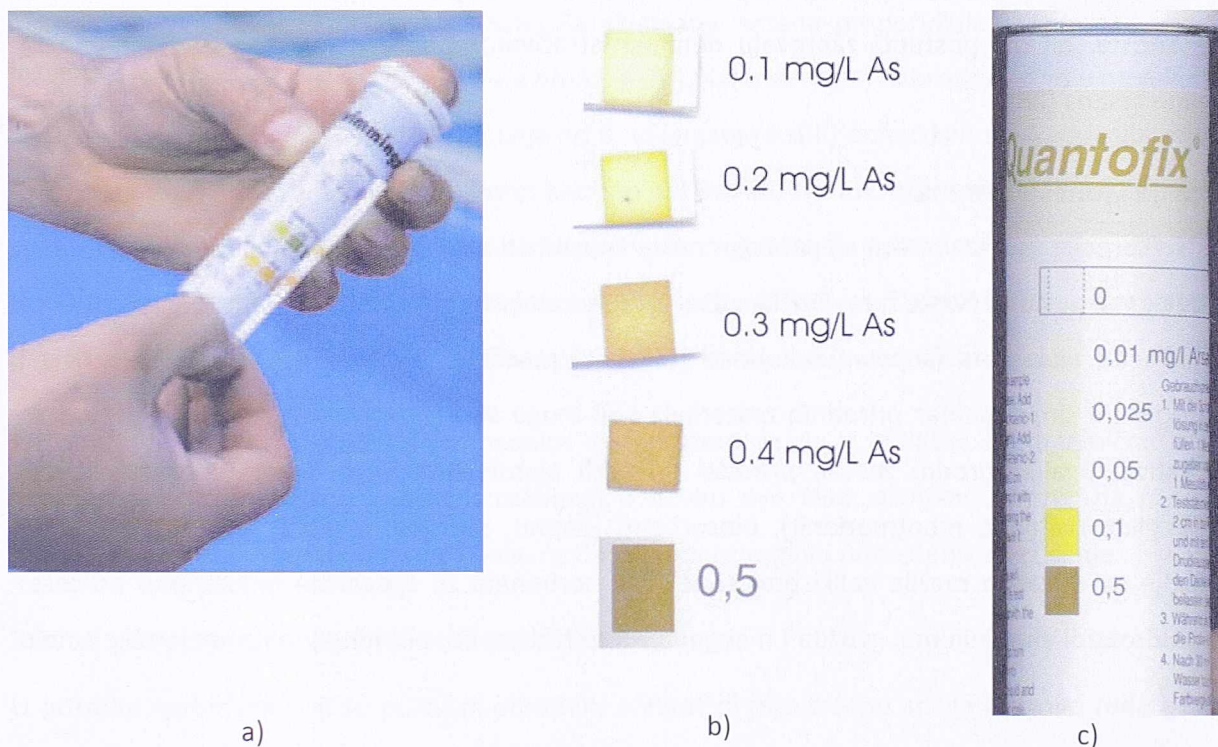
Metoda	Referenca ^{*)}	Granica detekcije, GD (µg/L)	Prednosti	Nedostaci
Induktivno spregnuta plazma-masena spektrometrija <i>Inductively coupled plasma mass spectroscopy</i> (ICP-MS)	200.8 (EPA)	1.4	Niska GD Multiparametarsko određivanje	Visoki investicioni i operativni troškovi Visoko stručni kadar
ICP-MS, modifikovana sistemom za selektivno praćenje jona <i>ICP-MS with selective-ion monitoring</i>	3500-As D (SM) modifikovana	0.1	Niska GD Multiparametarsko određivanje Kratko vreme analize	Interferencije hlorid-jonima
Atomska apsorpciona spektrometrija sa grafitnom kivetom <i>Graphite furnace atomic absorption</i> (GF-AAS)	3113B (SM)	1	Najčešće primenjivana za složene analize	Analiza jednog parametra-analita
	D-2972-93C (ASTM)	5	Niska GD	
Atomska apsorpciona spektrometrija sa grafitnom kivetom, modifikovana platformom za stabilizaciju temperature <i>Stabilized temperature platform graphite furnace atomic absorption</i> (STP-GFAAS)	200.9 (EPA)	0.5	Najčešće primenjivana za složene analize Niska GD	Analiza jednog parametra-analita
Atomska apsorpciona spektrometrija generisanih hidrida <i>Gaseous hydride atomic absorption</i> (GHAA)	3114B (SM)	0.5	Niska GD	Analiza jednog parametra-analita
	D-2972-93B (ASTM)	1		

^{*)}Legenda: ASTM - American Society for Testing and Materials; EPA – Environmental Protection Agency Methods; SM - Standard Methods (American Public Health Association), GD-granica detekcije

Za sve navedene metode EPA je usvojila tzv. praktičnu granicu detekcije od 0,003 mg/L (3 µg/L) u skladu sa realnim kapacitetima i mogućnostima laboratorija.

Pored navedenih metoda za kvantitativno određivanje arsena u vodi koriste se još i spektrofotometrijska (sa srebro-dietilditiokarbamatom) metoda [24] i Gutzeit-ova metoda [4]. Granica detekcije spektrofotometrijske srebro-dietilditiokarbamat metode je 1 µg/L [24] a Gutzeit-ove metode 10 µg/L [4, 25].

Gutzeit-ova metoda spada u jednu od najjednostavnijih metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje ukupnog sadržaja arsena u uzorcima. To je semikvantitativna metoda koja omogućava procenu sadržaja arsena u uzorcima u kojima je arsen prisutan u izuzetno niskim koncentracijama od 10-500 µg/L. Izvodi se u dve faze: u prvoj se vrši redukcija svih arsenovih jedinjenja do arsina, H₃As, dok se u drugoj fazi vrši dokazivanje i kvantifikacija arsina sa živa(II)-bromidnom hartijom. Dokaz za arsin na živa(II)-bromidnoj (indikatorskoj) hartiji potiče od bojene reakcije H₃As sa HgCl₂ pri čemu nastaju adiciona jedinjenja: AsH(HgCl)₂, As₂Hg₃, As(HgCl)₃ [4]. Koncentracija arsena u uzorku je u direktnoj vezi sa intenzitetom tj. nijansom žuto-braon boje indikatorske hartije kao što je prikazano na slici 3-1.



Slika 3-1. Primer određivanja koncentracije arsena Gutzeit-ovom metodom primenom semikvantitativnih traka: a) upoređivanje razvijene boje na traci za ispitivane uzorke i boje standarda, b) razvijene nijanse boja za laboratorijski pripremljene standarde, c) standardni razvoj nijansi za indikatorske trake Quantofix Arsenic-10 (Macherey-Nagel)

Ukoliko su koncentracije sledećih jona: I) Ca²⁺, Fe²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Zn²⁺, Cl⁻, CN⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, EDTA veće od 1000 mg/L, II) Fe³⁺, F⁻ veće od 500 mg/L, III) Al³⁺, Sn²⁺, CrO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ veće od 100 mg/L, IV) ClO₃⁻ veće od 25 mg/L, V) Ni²⁺ veće od 10 mg/L, VI) Co²⁺ veće od 5 mg/L, VII) Ag⁺, Sb³⁺, SeO₃²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ veće od 1 mg/L i VIII) Cu²⁺, S²⁻ veće od 0,5 mg/L tada mogu nastupiti interferencije [26].

Analizom osnovnih karakteristika svih navedenih metoda: osetljivosti, preciznosti, ometajućih supstanci kao i logičnim uvažavanjem raspoložive laboratorijske opreme i mogućnostima primene,

izvršen je izbor Gutzeit-ove metode kao najjednostavnije za kvantitativnu analizu niskih koncentracija arsena u vodi. Ova metoda je dovoljno precizna za određivanje MDK arsena u vodi. Ona ima prednosti u smislu jednostavnosti i ekonomičnosti za merenje koncentracija u velikom broju proba uz relativno visoku tačnost. U razradi ove metode, postupci su kontinualno proveravani u ovlašćenoj laboratoriji Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na ICP-MS uređaju.

3.2 METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE

Za uklanjanje arsena iz vode primenjuju se različite metode i postupci. U konvencionalne postupke spadaju koagulacija i flokulacija, precipitacija, sorpcija, jonska izmena i membranska filtracija [9, 27]. Alternativne metode kao što su: oksidacija ozonom, bioremedijacija i elektrohemijski tretman se takođe koriste, ali ovi postupci zahtevaju detaljna istraživanja pre šire primene u sistemima za uklanjanje arsena [28].

3.2.1 Adsorpcija i jonska izmena

Proces adsorpcije podrazumeva separaciju neke supstance iz jedne faze (tečne ili gasovite) i akumulaciju na površini čvrste faze. Fizička adsorpcija je uzrokovana Vandervalsovima i elektrostatičkim silama između adsorbata (supstance koja se izdvaja) i površine adsorbenta. Savremena znanja i praksa poznaju širok spektar prirodnih materijala koji mogu služiti i kao sorbenti za prečišćavanje vode: aktivni ugalj, prirodni zeoliti, prirodni minerali aluminijuma, gvožđa i mangana, školjke, prirodne gline (kaolinit, montmorionit), biosorbenti (paprat, sočivica, lokvanj) [29, 30]. Moderne tehnologije su dodatno razvile veliki broj sintetičkih sorbenata za specifične industrijske procese: oksidi i hidroksidi aluminijuma, gvožđa i mangana, sintetički zeoliti, hibridne jonoizmenjivačke smole [31, 32].

Adsorpcija arsena na sorpcionim materijalima koji imaju afinitet prema arsenu biće razmatrana u posebnom, sledećem poglavlju, a ovde će biti istaknuta sorpcija aktivnog uglja kao tradicionalnog i univerzalnog sorbenta u procesu prečišćavanja vode. Aktivni ugalj je jedan od najpoznatijih sorbenata čija je upotreba kao sredstva za prečišćavanje vode zabeležena još u egipatskoj civilizaciji (1500 g. pre nove ere). Aktivni ugalj je sirov oblik grafita sa amorfnom visoko poroznom strukturom koju čine pore širokog opsega veličina: od pukotina i naprslina vidljivih golim okom do pora veličine molekula, specifične površinu i do 2000 m²/g. Industrijska proizvodnja aktivnog uglja je započeta u Evropi početkom XIX veka dok je primena na postrojenjima za prečišćavanju vode zabeležena u Americi 30-tih godina XX veka. U današnje vreme aktivni ugalj se pravi od različitih materijala, najčešće od: drveta, uglja, lignita, kokosovih ljuski i treseta. Sorpcioni kapacitet aktivnog uglja zavisi od njegovih fizičkih karakteristika (struktura pora, specifična površina itd.), hemijskih karakteristika adsorbata,

temperature, pH vrednosti vode, jonske jačine, itd. Postoji veliki broj tipova komercijalnih aktivnih ugljeva, ali je mali broj selektivan za teške metale. Poboljšanje efikasnosti uklanjanja arsena na aktivnom uglju je predmet brojnih istraživanja. Efekat poboljšanja performansi postignut je impregnacijom aktivnim supstancama koje imaju visok afinitet prema arsenu. U aktivne supstance spadaju oksidi i hidroksoidi gvožđa [33], joni srebra i bakra [34, 35]. Isti metod primenjuje se i na druge sorbente i jonoizmenjivačke materijale u cilju poboljšanja efikasnosti. Međutim, impregnacija aktivnog uglja supstancama koje imaju visok afinitet prema arsenu ima za posledicu smanjenje BET specifične površine, zapremine pora i ukupne poroznosti modifikovanog materijala [36].

Jonska izmena je proces koji podrazumeva izmenu jona iz rastvora sa jonima koji su vezani na nosačima jona – jonoizmenjivačke smole. Za uklanjanje arsena preporučuju se anjonske smole u hloridnoj formi i to za uklanjanje arsena u obliku As(V). Kako se As(III) nalazi pretežno u molekulskom obliku u vodi u kojoj je pH vrednost manja od 9, uklanjanje As(III) anjonskim smolama nije moguće. Anjonske smole iz vode uklanjaju anjone kao što su: sulfati, nitrati, itd. Kada se jonoizmenjivačka smola zasiti, smola se mora regenerisati. U postupku regeneracije kroz smolu se propušta rastvor NaCl visoke koncentracije gde se vezani joni zamenjuju hlorid-jonima. Otpadna voda od regeneracije jonoizmenjivačke smole predstavlja opasan otpad zbog visoke koncentracije arsena.

Adsorpcija arsena na prirodnim i otpadnim materijalima spada u efikasne i ekonomične metode uklanjanja arsena. Kako je težište istraživanja u okviru ove teze stavljeno upravo na prirodne i otpadne materijale, u narednom poglavlju će ovim sorbentima biti posvećeno više pažnje.

3.2.1.1 Adsorpcija arsena na prirodnim materijalima

U prirodni materijale koji su pokazali određeni afinitet prema arsenu spadaju sirove rude gvožđa i mangana, peskovi, gline, zeoliti, itd.

Hematit (mineralni oblik gvožđe(III)-oksida, Fe_2O_3) i *feldspar* (grupa tektosilikatnih materijala koji čine više od 60% Zemljine kore, $(KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8)$) su pokazali izrazit afinitet prema As(V). Maksimalne efikasnosti za hematit i feldspar su 100% i 97% (prema Langmuir-ovom modelu) za početnu koncentraciju arsena u rastvoru 13,35 $\mu\text{mol/L}$ [37]. U novijim istraživanjima je pokazano da fero-manganska ruda koja se sastoji pretežno od piroluzita ($\beta\text{-MnO}_2$) i getita [$\alpha\text{-FeO(OH)}$] uklanja efikasno i As(III) i As(V) u opsegu pH 2-8 [38].

Kvarcni pesak nema izražen afinitet prema arsenu. U cilju povećanja efikasnosti ispitivane su modifikacije kvarcnog peska. Kao i kod aktivnog uglja, modifikacija je izvršena impregnacijom peska aktivnim supstancama, oksidima gvožđa, mangana i aluminijuma. Dobijeni kapaciteti su opsegu 0,006-0,136 mg/L za As(III) i 0,008-0,043 za As(V) [29].

Gline su aluminosilikati široko rasprostranjeni u prirodi. Karakteriše ih velika specifična površina i afinitet prema katjonskim, anjonskim i neutralnim oblicima metala. Sorpcioni kapacitet, jonoizmenjivačke karakteristike i energija veze kod različitih tipova glina varira u širokom opsegu. Mehanizam i efikasnost sorpcije arsenata, As(V), na monmorionitu, kaolinitu i ilitu je proučavana [39], a utvrđeno je da su ovi materijali postigli kapacitete u opsegu 0,15-0,22 mmol/kg.

Zeoliti su minerali složenih hidratisanih silikata natrijuma, kalijuma i kalcijuma. I sorpcione i jonoizmenjivačke karakteristike zeolita se koriste za selektivno odvajanje katjona iz vodenih rastvora. Postoji preko 30 različitih tipova prirodnih zeolita ali samo sedam (mordenit, klinoptiolit, šabazit, erionit, ferierit, filipsit i analcim) se u prirodi nalaze u dovoljnoj količini i zadovoljavajuće čistoće za primenu u prečišćavanju voda. Zeolit šabazit je pokazao veći afinitet prema As(V) nego prema As(III); postignuta efikasnost uklanjanja je 50% za As(V) i 30% za As(III) [40]. Slični rezultati su dobijeni u studijama [41,42] gde je dobijeni kapacitet prirodnih zeolita 3-17 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 25-100 $\mu\text{gAs(V)/g}$. Rekapitulacija rezultata istraživanja sorpcionih kapaciteta na prirodnim materijalima je prikazana u tabeli 3-2.

3.2.1.2 Adsorpcija arsena na otpadnim materijalima

Poslednjih godina fokus istraživanja uklanjanja teških metala iz voda a naročito otpadnih voda je usmeren na otpadne materijale iz industrijskih procesa i proizvodnje hrane [29, 43].

Pirinčane ljuške. Jedan od otpadnih materijala iz prehrambene industrije za koji je dokazano da relativno uspešno uklanja arsen su pirinčane ljuške. U protočnom sistemu uklonjeno je 20 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 7 $\mu\text{gAs(V)/g}$ [44]. Otpadni karbonifikovani materijali iz proizvodnje bio-ulja (u procesu pirolize drveta bora i hrasta i njihove kore) su ispitivani kao sorbenti za uklanjanje As^{3+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} iz vode [45]. Maksimalni kapaciteti sorbenata su postignuti na pH 3-4 i to: karbonifikovano drvo bora 1,20 $\mu\text{g/g}$, karbonifikovano drvo hrasta 5,85 $\mu\text{g/g}$, karbonifikovana kora hrasta 12,1 $\mu\text{g/g}$, karbonifikovana kora bora 12,15 $\mu\text{g/g}$. U tabeli 3-2 je prikazano komparativno poređenje ekonomičnih materijala za uklanjanje arsena.

Crveni mulj je otpad nastao u procesu proizvodnje aluminijuma iz aluminijumove rude boksita. Procena je da se za 1 t proizvedenog aluminijuma produkuje 2 t crvenog mulja. Zbog fizičkih svojstava i hemijskog sastava crveni mulj je ispitivan kao alternativni sorbent za uklanjanje arsena iz vode. Crveni mulj je pokazao bolju efikasnost za As(III) u baznoj sredini, a za As(V) u kiseloj. Dobijeni kapaciteti su: 4,31 $\mu\text{molAs(III)/g}$ (pH 9,5) i 5,07 $\mu\text{molAs(V)/g}$ (pH 1,1 – 3,2) [46]. Različiti hemijski i fizički tretmani crvenog mulja su primenjeni radi povećanja njegove efikasnosti u uklanjanju arsena. Termički tretman, neutralizacija morskom vodom [47], aktivacija kiselinom [48] su povećali kapacitet

crvenog mulja, dok je dodavanje fero-sulfata i aluminijum-sulfata smanjilo efikasnost sorpcije [48]. Brojna su istraživanja rađena na temu uklanjanja arsena na crvenom mulju pa su njihovi rezultati samo tabelarno sumirani u tabeli 3-2.

Tabela 3-2. Komparativno poređenje ekonomičnih materijala za uklanjanje arsena [29]

Adsorbent	pH	Opseg koncentracija u početnom uzorku	Specifična površina (m ² /g)	Temperatura (°C)	Model	Kapacitet (mg/g)		Ref.
						As(III)	As(V)	
Prirodni								
Getit	9	0-60 mg/L	39	22	-	22	4	[49]
Montmorionit	9	0-60 mg/L	165	22	-	13	4	[49]
Gibbsite	5,5	10-1000 mg/L	13,5	25	Langmuir	2,30	4,60	[50]
Getit	5,5	10-1000 mg/L	12,7	25	Langmuir	7,50	12,5	[50]
Kaolinit	5,5	10-1000 mg/L	8,5	25	Langmuir	-	< 0,23	[50]
Ruda mangana	6,3 As(III) 6,5 As(V)	50-2500 mg/L	-	-	Langmuir	0,53	15,38	[38]
Hematit	4,2	133,5 µg/L	14,4	30	Langmuir	-	0,20	[37]
Feldspar	4,2	133,5 µg/L	10,25	30	Langmuir	-	0,18	[37]
Zeolit ZMA	4,0	0,1-4 mg/L	279	22	Langmuir	0,0048	0,1	[41,42]
Zeolit ZME	4,0	0,1-4 mg/L	51	22	Langmuir	0,0028	0,025	[41,42]
Zeolit ZMS	4,0	0,1-4 mg/L	22	22	Langmuir	0,017	0,1	[41,42]
Zeolit ZMT	4,0	0,1-4 mg/L	28	22	Langmuir	0,003	0,05	[41,42]
Zeolit ZH	4,0	0,1-4 mg/L	-	22	Langmuir	0,002	0,006	[41,42]
Otpadni								
Bauxol	4,5	0,80-31,0 mM	-	23	Langmuir	-	1,081	[51]
Crveni mulja	3,5 As(III) 7,25 As(V)	33,37-400,4 µmol/L	-	25	Langmuir	0,884	0,941	[52]
Kosa	-	90-360 µg/L	-	22	Langmuir	-	0,012	[53]
Pirinčane ljuske	6,5	100 µg/mL	-	20	Protočni sistem	0,020	0,007	[44]
Karbonifikovano drvo bora	3,5	10-100 µg/L	2,73	25	Langmuir	0,0012	-	[45]
Karbonifikovano drvo hrasta	3,5	10-100 µg/L	2,04	25	Langmuir	0,006	-	[45]
Karbonifikovana kora bora,	3,5	10-100 µg/L	25,4	25	Langmuir	0,0074	-	[45]
Karbonifikovana kora hrasta	3,5	10-100 µg/L	1,88	25	Langmuir	12	-	[45]
Mulj iz sist. za hlađenje Fe(III)/Cr(VI)	4,0	20-100 mg/L	-	32	Langmuir	-	11,02	[56]

Šljaka iz visokih peći. U toku procesa proizvodnje čelika generiše se velika količina otpada, uglavnom šljake iz visokih peći. Otpadna šljaka iz proizvodnje čelika se uglavnom koristi kao sekundarna sirovina u građevinskoj industriji za proizvodnju cementa i kao materijal za izgradnju kolovoznih konstrukcija. Elementarno gvožđe, oksidi gvožđa, oksidi kalcijuma iz procesa proizvodnje čelika su testirani kao sorbenti za *in-situ* obradu procednih voda sa visokom koncentracijom arsena sa deponije rudne jalovine [54]. Ovi materijali su postavljeni kao propusne reaktivne barijere radi kontrole ispuštanja arsena u životnu sredinu. Suspendovani materijal iz procesa hlađenja pare, šljaka iz visoke peći su smanjili koncentraciju arsena sa 25 mg/L na manje od 0,5 mg/L za 72 h i to za oba valentna stanja arsena. Šljaka iz visoke peći je ispitivana za uklanjanje As(III) [55]. Za početne koncentracije arsena od 1 mg As(III)/L dobijen je maksimalni sorpcioni kapacitet materijala 1,4 mgAs(III)/g. Pretpostavlja se da

je dominantan mehanizam uklanjanja As(III) na šljaci oksidacija As(III) u As(V) i dalje sorpcija/precipitacija.

Mulj iz rashladnih sistema na bazi gvožđa i hroma (Fe(III)/Cr(III)). Jedinjenja Cr(VI) se koriste kao inhibitori korozije u industrijskim rashladnim sistemima. Elektrolitički stvoreno Fe(II) redukuje Cr(VI) u Cr(III) u otpadnoj vodi u kiselim uslovima. Dodavanjem kreča ovi joni se talože kao Fe(III)/Cr(III)-hidroksidi. Stvoreni mulj se dalje odbacuje kao industrijski otpad. Maksimalni kapacitet uklanjanja As(V) na Fe(III)/Cr(III) otpadnom mulju je 11,02 mgAs(V)/g [56].

Pepeo. Proces sagorevanja uglja u termoelektranama i drugim industrijama produkuje velike količine pepela čije odlaganje i deponovanje zahteva velike količine vode i velike površine slobodnog zemljišta. Pepeo se kao sekundarna sirovina koristi u građevinarstvu kao materijal za proizvodnju cementa, cigle i za izgradnju kolovoznih konstrukcija. Kako su osnovni konstituenti pepela aluminosilikati neka od istraživanja su fokusirana na primenu ovog materijala kao sorbenta za uklanjanje arsena [57]. U objavljenim istraživanjima je pokazano da se arsen može ukloniti na pepelu ali da efikasnost zavisi od pH vrednosti vode. Najveća efikasnost (80%) je postignuta za pH=4. Rezultati desorpcije arsena sa zasićenog pepela su pokazali da se arsen u veoma maloj količini otpušta nazad u rastvor što otvara dalje perspektive primene pepela u praktičnoj primeni za vezivanje arsena [29].

3.2.1.3 Komercijalni sorbenti za uklanjanje arsena iz vode

Veliki broj komercijalnih sorbenata za uklanjanje As(III) i As(V) su dostupni na tržištu.

Granularni gvožđe(III)-hidroksid, (GFH), je sorbent za uklanjanje As(III) i As(V) u sistemima za prečišćavanje vode. Moguće ga je primeniti i za uklanjanje drugih zagađivača iz vode kao što su fosfati i fluoridi, a pretežno je namenjen postrojenjima manjeg kapaciteta. Materijal je razvijen na Tehničkom Univerzitetu u Berlinu (1992-1994). Patentiran je i registrovan pod komercijalnim imenom GEH (GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG) i od 1997. se uspešno primenjuje u nekoliko postrojenja za prečišćavanje vode u Nemačkoj [58]. Postoji još mnoštvo materijala istih ili sličnih karakteristika koji su bazirani na GFH tehnologiji pod drugim komercijalnim imenima: Everzit As (EVERS e.K. Water Technology and Filter Materials, Germany) [59], GFH® Media (Siemens) [60], Bayoxide® E33 (Bayer-LANXESS Deutschland GmbH) [61], itd.

Poslednjih godina radi se na razvoju jonoizmenjivačkih smola koje će imati afinitet ne samo prema jonskim već i prema molekulskim oblicima arsena. Jedna od takvih je i hibridna makroporozna monodispezna polistirenska smola Lewatit® FO36 (LANXESS Deutschland GmbH) [61]. Zrnca smole su presvučena gvožđe-oksidom getitne strukture, specijalnom tehnologijom, u vrlo tankom sloju debljine

nekoliko nanometara. Pored neorganskih oblika arsena, ova smola je efikasna i za uklanjanje organskih formi arsena: monometilarsenat (MMAs(V)) i dimetilarsenat (DMAs(V))[3].

3.2.2 Hemijsko taloženje

Za uklanjanje arsena iz vode najčešće se primenjuje koagulacija solima gvožđa i aluminijuma, kondicioniranje vode krečom i završno uklanjanje arsena sa talozima gvožđa i mangana u izdvojenom mulju.

3.2.2.1 Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija su najčešće primenjivani procesi za uklanjanje arsena iz vode. Kao koagulant najviše se koriste soli gvožđa. U brojnim istraživanjima koja se bave efikasnošću uklanjanja arsena koagulacijom i flokulacijom kao koagulant se primenjuju: gvožđe(III)-sulfat [62], gvožđe(III)-hlorid i aluminijum(III)-hlorid čija efikasnost poboljšana dodatkom organskih polimera [63,64], kalcijum-polifero-sulfat. Dodatno, soli gvožđa su korišćene i kao flokulanti [65]. Istraživanja su pokazala značajan stepen uklanjanja arsena mehanizmom sorpcije na kompleksima gvožđa. Koagulacija solima gvožđa praćena flokulacijom i filtracijom je efikasan način uklanjanja arsena iz vode što je zaključak navednih studija (efikasnost > 99% [63] i koncentracija arsena u efluentu <1 mg/L [66]).

3.2.2.2 Omekšavanje krečom

Opšte je poznata činjenica da se u toku kondicioniranja vode krečom, pored smanjenja tvrdoće vode, uklonjaju i druge materije iz vode od kojih treba izdvojiti arsen. Ipak, primena ovakve vrste kondicioniranja vode nije opravdana samo za uklanjanje arsena ako primarni cilj nije omekšavanje vode. Na efikasnost uklanjanja arsena u ovom postupku utiče pH vrednost i koncentracija hlora u vodi [67]. Hlor je potreban za oksidaciju arsena a i neophodno je i naknadno dodavanje kiseline radi korekcije pH vrednosti do nivoa propisanog za vodu za piće. Arsen iz vode se zadržava u krečnom talogu.

3.2.2.3 Uklanjanje arsena u procesu uklanjanja gvožđa i mangana iz vode

Postoje brojne metode za uklanjanje gvožđa i/ili mangana iz vode. I mangan i gvožđe se u vodi nalaze rastvoreni u dvovalentnom obliku, a oksidacijom prelaze u nerastvorni talog koji se lako može ukloniti filtracijom. U toku procesa taloženja gvožđa i mangana dolazi do vezivanja arsena za flokule taloga (gvožđe(III)-hidroksida) koji se naknadno uklanja u procesu taloženja i/ili filtracije. U zavisnosti od primenjenog oksidanta, u toku oksidacije gvožđa može doći i do oksidacije As(III) do As(V) što će povećati efikasnost uklanjanja arsena. Ipak, mnoga oksidaciona sredstva nisu podjednako efikasna za oksidaciju gvožđa i arsena (izbor je daleko manji u slučaju arsena), o čemu će opširije biti reči u narednim poglavljima (poglavlje 3.3.1.1).

Uklanjanje gvožđa i mangana na tzv. manganiziranom pesku (*manganeese greensand*) je postupak koji se često primenjuje u pripremi vode za piće. U velikom broju istraživanja postignuta je efikasnost uklanjanja arsena veća od 90% [68]. Dodatno, korišćenje manganiziranog peska kao otpadnog materijala (nakon višegodišnjeg rada u filtarskim poljima) se pokazalo kao višestruko korisno, a dobijeni kapaciteti su 0,55 mgAs(III)/g i 0,77 mgAs(V)/g [69].

3.2.3 Membranska filtracija

Membranska filtracija obuhvata 4 podkategorije: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reversnu osmozu (RO). MF je efikasna u uklanjanju bakterija i suspendovanih materija veličina do 0,1 μm dok se na UF membranama uklanjaju koloidi, virusi i neki proteini veličine do 0,001-0,003 μm . RO membrane imaju otvore 0,0005 μm i koriste se za desalinizaciju vode. Svi navedeni membranski procesi zahtevaju rad pod visokim pritiskom. Što su otvori na membrani manji potreban je veći radni pritisak. Kod MF i UF membrana separacija se postiže prostim mehaničkim prosejavanjem dok su kapilarni tok i difuzija mehanizmi karakteristični za membransku separaciju u NF i RO procesima [70]. Arsen se ne može efikasno ukloniti na standardnim MF i UF membranama. Najnovija istraživanja iz oblasti membranske tehnike pokazuju da, ako se kroz UF membranu propusti struja (elektro-ultrafiltracija) značajno se povećava efikasnost u uklanjanju arsena (naročito As(V)) [71].

Od svih membranskih procesa smatra se da se jedino nanofiltracijom ili reversnom osmozom može postići uklanjanje arsena do MDK (10 $\mu\text{g/L}$). U jednoj od studija koje se bave istraživanjem efikasnosti membranske tehnologije [72] ispitivana je efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na NF i RO membranama. U toku ispitivanja korišćeni su i sintetički uzorci vode kao i prirodna rečna voda zagađena arsenom. Obe membrane su postigle efikasnost preko 99% i to za oba oblika arsena. Druga istraživanja na NF membranama pokazuju slabije rezultate. U [73], efikasnost uklanjanja As(III) na NF membranama je manja od 30% dok su vrednosti za As(V) u opsegu 60-90%. Dalje, u pojedinim istraživanjima postignuta je efikasnost 95% za As(V) i 75% za As(III), bez dodavanja hemijskih aditiva [74].

Reversna osmoza je takođe efikasna za uklanjanje arsena iz vode. Uklanjanje arsena na RO membranama približno je efikasno kao i uklanjanje NaCl [75]. I u ovim istraživanjima pokazalo se da je uklanjanje As(III) manje efikasno od As(V) i to u opsegu pH vrednosti 3-10. Pored toga, da pH vrednost značajno utiče na uklanjanje arsena na RO membranama, a naročito uklanjanje As(III). Zbog toga je preporučena predoksidacija As(III) u As(V) radi povećanja efikasnosti postupka [76].

Membranska filtracija se retko koristi kada je cilj samo uklanjanje arsena, kada je on jedini zagađivač vode. Primena membrana je opravdana kada voda zahteva tretman zbog drugih prisutnih zagađujućih materija (sulfati, nitriti, karbonati, itd.). Uvođenje koagulacije kao predtretmana pre membranske filtracije (MF ili NF) daje dobre rezultate u praksi. U tom slučaju koagulant igra ulogu sorbenta a membrana fizičkog separatora [77].

3.2.4 Bioremedijacija

Biološko uklanjanje teških metala iz vode se pokazalo kao efikasno i stoga se može smatrati realnom alternativom konvencionalnim metodama prečišćavanja vode. Ipak, biološke metode su još uvek u razvoju i još uvek ne dostižu stepen efikasnosti i ekonomičnost konvencionalnih metoda prečišćavanja voda. Prednosti u odnosu na konvencionalne metode su mala potrošnja energije, relativno mali investicioni troškovi a u najvećem broju slučajeva ne generišu otpad. Procenjuje se da će u budućnosti biotehnologije zameniti konvencionalne, naročito u tretmanu toksičnog otpada.

Metode bioremedijacije kojima se može efikasno ukloniti arsen iz vode obuhvataju upotrebu raličitih bakterijskih sojeva, gljiva i biljaka. Rezultati studije koja se bavila uklanjanjem sulfata iz vode [78] upotrebom bakterija za redukciju sulfata pokazuju da je prisutan arsen uklonjen do 77,5%. Slični rezultati dobijeni su primenom soja *Desulfovibrio desulfuricans* u koloni sa kvarcnim peskom gde je postignuta efikasnost 60-80% [79]. Bakterijski sojevi koji se alternativno koriste za biooksidaciju dvovalentnog gvožđa u prirodnim vodama su efikasni i za oksidaciju As(III) u As(V) [80]. Vodene biljne vrste: vodeni ljiljan (*Eichhornia crassipes*) i sočivica (*Lemna minor*) su se pokazale kao efikasni biosorbenti: za početne koncentracije arsena u uzorku vode 0,15 mg/L ostvarile su sorpcioni kapacitet 140 i 600 mgAs/ha [81].

3.3 IZBOR TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE ARSENA

3.3.1 Faktori za izbor tehnologije za uklanjanje arsena

Navedene tehnologije za uklanjanje arsena iz vode su u većoj ili manjoj meri efikasne i svaka ima prednosti i mane. Konačni izbor tehnologije prečišćavanja vode ne zavisi samo od efikasnosti pojedinih postupaka već i od drugih faktora koji su podjednako važni za praktičnu implementaciju procesa. U tabeli 3-3 su sumirani svi navedeni postupci za uklanjanje arsena iz vode a data je i njihova komparativna analiza.

Tabela 3-3. Komparativna analiza metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode [29]

	Prednosti	Nedostaci
Oksidacija/Taloženje		
Oksidacija vazduhom	Jednostavna, ekonomičan ali spor postupak; oksidiše i druge materije iz vode	Uklanja uglavnom As(V) i ubrzava oksidacioni proces
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
Koagulacija/elektrokoagulacija/koprecipitacija		
Al-koagulacija	Hemikalije lako dostupne, relativno mali investicioni i operativni troškovi, jednostavna za upotrebu, efikasna u širokom opsegu pH	Produkuje toksični otpad; relativno niska efikasnost uklanjanja arsena; potrebna pred-oksidacija As
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
Sorpcija i jonska izmena		
Aktivni aluminijum	Komercijalan sorbent, dostupan	Potrebna zamena posle 4-5 regeneracija
Pesak impregniran Fe(III)-hidroksidom	Ekonomičan; nije potrebna regeneracija, uklanja i As(III) i As(V)	Nije standardizovan; produkuje čvrst toksičan otpad
Jonska izmena	Definisana kapacitet; ne zavisi od pH, selektivna za jone arsena	Visoka cena jonoizmenjivačkih smola; rad i održavanje na visoko-tehnološkom nivou, problem odlaganja (opasnog) otpada od regeneracije; teško uklanjanje As(III), vek trajanja smole
Membranska tehnika		
Nanofiltracija	Visoka efikasnost; mogućnost uklanjanja drugih zagađivača; nema produkcije čvrstog opasnog otpada	Visoki investicioni i operativni troškovi, zahteva predtretman vode, produkuje velike količine otpadnih voda; produkcija toksičnih otpadnih voda (opasan otpad)
Reversna osmoza		
Elektrodijaliza		

Postoji nekoliko važnih faktora koje treba razmotriti pre konačnog izbora tehnologije uklanjanja arsena iz vode. To su:

- kvalitet sirove vode,
- produkcija otpada,
- odlaganje otpada,
- složenost sistema prečišćavanja
- troškovi prečišćavanja vode

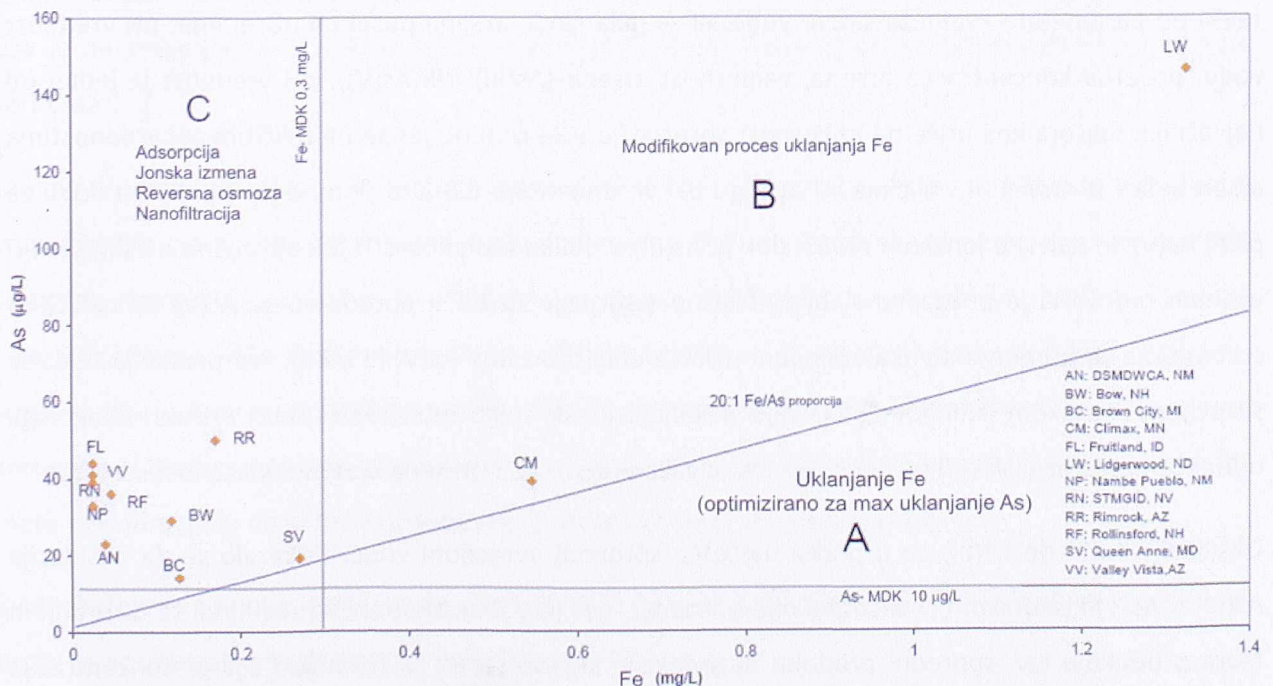
Osnovni faktori i izdvojeni problemi koji utiču na konačan izbor tehnologije uklanjanja arsena iz vode su prikazani u tabeli 3-4.

Tabela 3-4. Osnovni faktori koji utiču na konačni izbor tehnologije uklanjanja arsena iz vode [9]

Faktori izbora tehnologije prečišćavanja	Problem
Kvalitet sirove vode	Uticaj kvaliteta sirove vode na performanse postupka 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

3.3.1.1 Kvalitet sirove vode

Koncentracija gvožđa. Postoji širok obim dostupnih tehnologija za snižavanje koncentracije arsena u vodi ispod nivoa MDK (10 µg/L) kao što je prikazano u tabeli 3-3. Najefikasnije među njima se baziraju na uklanjanju arsena pomoću gvožđa (koagulacija/flokulacija solima gvožđa, sorpcija na sorbentima na bazi gvožđa). Kako prisustvo gvožđa igra važnu ulogu u uklanjanju arsena to je koncentracija gvožđa u sirovoj vodi od ključnog značaja za izbor optimalne tehnologije prečišćavanja. Jedan od rezultata EPA studije koja obuhvata istraživanja različitih tehnologija na 12 pilot postrojenja u SAD [9] je i uticaj koncentracije gvožđa u sirovoj vodi na efikasnost uklanjanja As. U tom smislu date su i preporuke za odabir tehnologije na osnovu faktora Fe/As (odnos koncentracija gvožđa i arsena u sirovoj vodi) što je sistematizovano i prikazano na slici 3-2 [9].



Slika 3-2. Proporcija Fe/As kao faktor izbora optimalne tehnologije uklanjanja arsena iz vode za piće [9]

Prema faktoru Fe/As studija daje preporuke za izbor tehnologije prečišćavanja za tri osnovna slučaja: kada je koncentracija Fe u sirovoj vodi visoka, umerena i niska (ispod MDK 0,3 mg/L).

- **Visok sadržaj gvožđa.** Tokom procesa uklanjanja gvožđa iz vode doći će do uklanjanja arsena iz vode sorpcijom i koprecipitacijom. Maksimalni efekti se postižu kada je koncentracija gvožđa u sirovoj vodi visoka u odnosu na koncentraciju arsena, u odnosu 20:1 ili više (površina A). To praktično znači da se sa 1 mgFe/L može ukloniti 50 µgAs/L. Ovo je gruba procena efikasnosti koja se postiže pod optimalnim adsorpcionim uslovima, a neophodna je procena i testiranje svakog realnog slučaja posebno.
- **Umeren sadržaj gvožđa.** Ukoliko je faktor Fe/As manji od 20:1 (površina B) to praktično znači da u sirovoj vodi nema dovoljno gvožđa koje bi u toku taloženja izdvojilo sav arsen iz vode. U tom slučaju je neophodno modifikovati osnovni proces dodavanjem soli gvožđa i uvođenjem koagulacije/filtracije.
- **Nizak sadržaj gvožđa.** Kada je koncentracija gvožđa u sirovoj vodi ispod MDK (0,3 mg/L) onda su adsorpcija, jonska izmena, nanofiltracija i reversna osmoza tehnologije koje se preporučuju za uklanjanje arsena iz vode. Kada je koncentracija gvožđa iznad MDK primena ovih tehnologija može dovesti do promene mirisa i boje efluenta, kao i do proboja MDK za gvožđe. Svaka od preporučenih metoda ima odgovarajuće nedostatke, na primer jonoizmenjivačke smole nisu efikasne u uklanjanju Fe(III)-As kompleksa [82].

Koncentracija arsena i valentnost. Efikasnost svih metoda, a posebno adsorpcije/jonske izmene, zavisi od parametara kvaliteta sirove vode ali za uklanjanje arsena poseban uticaj ima: pH vrednost vode, početna koncentracija arsena, valentnost arsena (As(III) i/ili As(V)). pH vrednost je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na efikasnost sorpcije/jonske izmene jer se na različitim pH vrednostima arsen nalazi u različitim oblicima. U opsegu pH vrednosti 6,8-8,5 (što je opseg propisan za vodu za piće) As(V) se nalazi u jonskom obliku dok je As(III) u obliku molekula što je objašnjeno na slici 2-1. U brojnim radovima je pokazana slabija efikasnost sorpcije As(III) u poređenju sa As(V) na različitim sorbentima na primer, aktivni aluminijum uklanja efikasno samo As(V) [83, 84]. Pretpostavlja se da se sorpcijom i jonskom izmenom efikasnije uklanjaju jonski nego molekularni oblici arsena. Zbog toga odnos koncentracija As(III) i As(V) predstavlja važan faktor koji utiče na ukupnu efikasnost sorpcije.

Oksidacija Fe(II) do Fe(III) se u praksi najčešće sprovodi aeracijom vode. Pokazalo se da oksidacija As(III) u As(V) kiseonikom iz vazduha nije efikasna. Hlor je dobar oksidant za As(III) ali se doziranjem hlora proizvode tzv. sporedni produkti dezinfekcije koji su štetni za zdravlje i čija je koncentracija ograničena. Izbor oksidacionog sredstva za As(III), treba da zavisi ne samo od efikasnosti oksidacionog sredstva već i eventualnog nastanka sporednih produkata oksidacije koji su štetni za

zdravlje ljudi i čija je koncentracija ograničena zakonskim propisima. U tabeli 3-5 je dat prikaz različitih oksidacionih sredstava i efikasnost oksidacije As(III).

Tabela 3-5. Efikasnost različitih oksidacionih sredstava u oksidaciji As(III) u As(V) [9]

Oksidant	Efikasna oksidacije As(III) do As(V)
Vazduh (aeracija)	ne
Hlor	da
Hloramin	ne
Ozon	da
Hlor-dioksid	ne
Kalijum-permanganat	da
Vodonik-peroksid (H ₂ O ₂)	da

pH vredost. Kapacitet sorbenata na bazi aluminijuma i gvožđa se može povećati regulacijom pH vrednosti. Snižavanje pH vrednosti se može postići hlorovodoničnom kiselinom (HCl), sumpornom kiselinom (H₂SO₄) ili ugljen dioksidom (CO₂). Sorbenti na bazi gvožđa imaju afinitet prema As(III) i As(V). Pretpostavlja se da je mehanizam sorpcije arsena na oksidima i hidroksidima gvožđa u elektrostatičkom privlačenju [3, 85]. Efikasnost sorpcije As(V) opada sa povećanjem pH vrednosti u opsegu 3-10 jer sa snižavanjem pH vrednosti opada površinsko naelektrisanje sorbenta koje postaje manje pozitivno i konsekvntno je manje privlačenje negativno naelektrisanih As(V) jona: H₂AsO₄⁻ i HAsO₄²⁻ [86]. Efikasnost sorpcije As(III) na sorbentima na bazi gvožđa pokazuje tendenciju porasta i dostiže maksimum na vrednosti pH 9. Maksimalne efikasnosti sorpcije arsena na sorbentima na bazi gvožđa se postižu u opsegu vrednosti pH 6,0-7,5 s tim što je pri donjoj granici efikasnija sorpcija As(V) dok je na gornjoj granici efikasnija sorpcija As(III) [9]. Optimalni opseg pH vrednosti zavisi od tipa sorbenta.

Uticaj prirodnih specifičnih zagađivača. Na efikasnost adsorpcije arsena utiče prisustvo drugih jona iz vode kao što su: hloridi, bikarbonati, sulfati, silicijum i fosfati. Drugi anjoni prisutni u vodi zauzeće slobodna mesta na površini sorbenta a takođe mogu i promeniti naelektrisanje površine. Time se smanjuje ukupna efikasnost materijala za sorpciju arsena. Da bi uticaj drugih jona u vodi uticao na sorpciju arsena, joni moraju biti prisutni u velikoj koncentraciji i/ili imati veći afinitet od arsena prema sorbentu. U literaturi postoje podaci koji kvantifikuju uticaj drugih jona na sorpciju arsena, ali do koje mere neki joni utiču na sorpciju arsena mora se ispitati za svaki sorbent posebno.

Kvalitet sirove vode nije jedini parametar koji utiče na izbor tehnologije uklanjanja arsena iz vode i ne može se posmatrati odvojeno od drugih faktora.

3.3.1.2 Produkcija i odlaganje otpada iz procesa uklanjanja arsena iz vode

Sve raspoložive tehnologije za uklanjanje arsena iz vode proizvode čvrst i/ili tečan otpad koji se mora negde trajno odložiti/ispustiti. Količine i karakteristike otpada zavise od primenjene tehnologije.

Potrošena sorpciona (ili jonoizmenjivačka) ispunjena je čvrst otpad čija količina zavisi od maksimalnog broja regeneracija. Prema istraživanjima iz novije literature [9] ova vrsta čvrstog otpada verovatno zadovoljava kriterijume TCLP testa (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, EPA test za karakterizaciju otpada) i kao takva može se trajno odložiti na deponiju komunalnog (bezopasnog) otpada.

Otpadna voda od povratnog pranja filtra, otpadna voda od regeneracije sorbenta/ jonoizmenjivačke smole spadaju u tečni otpad i otpadni mulj iz procesa koagulacije/flokulacije. Količina ove vrste otpada direktno zavisi od broja povratnih (mehaničkih) pranja i regeneracija kao i od primenjenih hidrauličkih opterećenja. U principu, sorpcione ispune se mehanički peru jednom do dva puta mesečno, proizvodeći 10-15 BV (*Bed Volume*, radna zapremina ispune) otpadne vode pri svakom povratnom pranju [9]. Druge tehnologije kao što su koagulacija/filtracija mogu zahtevati frekventnije povratno pranje i to na dnevnom do nedeljnom nivou. Kvalitet otpadne vode je definisan sledećim parametrima kvaliteta: mutnoća, ukupne čvrste materije, koncentracija arsena, gvožđa i mangana. Način postupanja sa tečnim otpadom iz procesa uklanjanja arsena zavisi u mnogome od propisa vezanih za zaštitu voda, ispuštanja voda u kanalizaciju, odlaganje otpada, itd.

3.3.1.3 Složenost upravljanja sistemom prečišćavanja

Složenost upravljanja postrojenjem i procesom prečišćavanja vode je kod postrojenja malih kapaciteta uvek jedan od glavnih faktora koji odlučuju o izboru tehnologije prečišćavanja. Kompleksniji procesi često zahtevaju obučene i iskusne operatere. Najčešća pitanja kojima se pridaje značaj tokom izbora tehnologije prečišćavanja su učestanost povratnog pranja filtara, hemijsko kondicioniranje vode (korekcija pH, hlorisanje, itd.) kao i učestanost menjanja ispune. Automatizacija procesa može značajno smanjiti kompleksnost upravljanja procesom, ali se time povećava potreba za većim brojem obučanih operatera.

3.3.2 Konačni izbor tehnologije za uklanjanje arsena

Za uklanjanje arsena iz vode primenjuju se različiti postupci, u većoj ili manjoj meri efikasni. U prethodnim poglavljima navedena su brojna istraživanja u kojima je pokazano da adsorpcija predstavlja efikasan postupak uklanjanja arsena iz vode.

Konačni izbor tehnologije prečišćavanja vode ne zavisi samo od efikasnosti pojedinih postupaka već i od drugih faktora koji su podjednako važni za praktičnu implementaciju procesa u realnom sistemu

za prečišćavanje vode. Jedan od osnovnih faktora koji utiču na izbor tehnologije uklanjanja arsena iz vode je složenost sistema prečišćavanja. Složenost tehnologije uklanjanja arsena predstavlja važnu komponentu u ukupnom sistemu prečišćavanja u malim naseljima i/ili ruralnim oblastima gde ne postoji kvalifikovana radna snaga koja bi opsluživala postrojenje 24 h dnevno. Adsorpcija je proces jednostavan za upravljanje i ne zahteva kontinualan nadzor visoko kvalifikovane posade postrojenja.

Zbog visoke efikasnosti i jednostavnosti upravljanja procesom u realnim sistemima za prečišćavanje vode, dalja istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su fokusirana na uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom.

Bez obzira na veliki broj komercijalnih materijala-sorbenata za uklanjanje arsena iz vode, iznalaženje novih, alternativnih materijala, jeftinih i dostupnih, predstavlja naučni i stručni izazov u aktuelnim istraživanjima sorpcije arsena.

4 TEORIJSKI PRISTUP ANALIZI ISPITIVANOG FILTRACIONO-SORPCIONOG SISTEMA

Adsorpcija predstavlja promenu koncentracije neke od komponenti na graničnoj površini faza heterogenog sistema. Do pojave adsorpcije dolazi spontano što znači da će se na granici faza adsorbovati one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema. U zavisnosti od agregatnog stanja faza heterogenog sistema može doći do adsorpcije na granici faza: čvrsto-gas, čvrsto-tečnost, tečnost-gas kao i tečnost-tečnost (u slučaju kada se dve tečnosti ne mešaju). Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponentata naziva se *adsorbent* a komponenta koja se adsorbuje *adsorbat*.

Adsorpcija predstavlja proces separacije neke supstance na površini čvrstog materijala dok se dalji prodor supstance po celoj zapremini materijala naziva **apsorpcija**. Kako se svi procesi najčešće odvijaju simultano zajednički naziv za ovu vrstu fenomena je **sorpcija**. U engleskoj literaturi se proces apsorpcija naziva i piše *absorption* što dodatno unosi zabunu u nazive i fenomene vezane za sorpciju.

Sorpcija se dalje klasifikuje kao fizička i hemijska sorpcija. *Fizička sorpcija* je posledica delovanja Vandervalsovih (*van der Waals*) sila i reverzibilnog je karaktera. Kada su privlačne sile između molekula adsorbata i sorbenta veće od privlačnih sila između adsorbata i rastvarača doći će do sorpcije adsorbata na površini sorbenta. Količina adsorbovane supstance, koja u slučaju fizičke sorpcije može da se adsorbuje u više molekulskih slojeva, opada sa porastom temperature. Primer fizičke sorpcije je sorpcija na aktivnom uglju. Aktivni ugalj ima mnoštvo uzanih kanala i pora unutar samog zrna i ta razvijena površina daleko prevazilazi prostu površinu zrna materijala (specifična površina). Adsorpcija se najvećim delom odvija upravo na površini ovih pora. U toku *hemijske sorpcije* odvija se hemijska reakcija između čvrstog materijala (sorbenta) i adsorbata. Ova reakcija se, u odnosu na fizičku sorpciju, odigrava brzo i najčešće je nepovratna. Usled vezivanja adsorbata za adsorbent hemijskim vezama pri hemisorpciji dolazi do formiranja *monomolekulskog* sloja adsorbata.

Višefunkcionalni adsorpciono-jonoizmenjivačko-hemisorpcioni filtri predstavljaju materijale relativno jednostavne za primenu u procesima separacije materije ali složene sa aspekta teorijskih objašnjenja. Njihova funkcionalnost i efikasnost proističe iz strukture materijala, njegovih fizičko-hemijskih

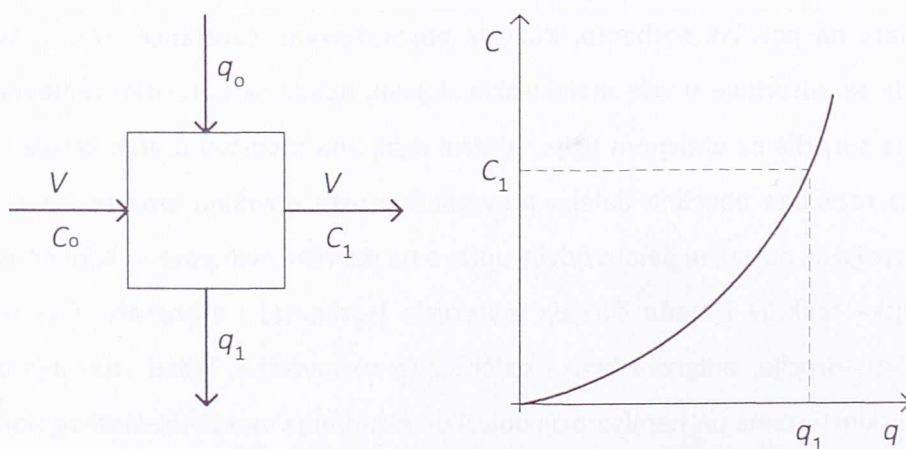
karakteristika kao i filtracionih hidrodinamičkih uslova. Procesi filtracije, adsorpcije, jonske izmene i hemijske reakcije sjedinjeni su u tankom poroznom sloju [4].

Sorpcioni procesi (jonska izmena, fizička adsorpcija i hemisorpcija) koji se odvijaju u filtraciono-sorpcionoj ispuni zavise od svih parametara koji utiču na adsorpcionu ravnotežu i kinetiku ovih procesa. Sorpcioni procesi su površinske pojave koje su uslovljene prirodom adsorbensa, razvijenošću njegove površine i prirodom adsorptiva, strukturom i oblikom molekula adsorptiva, pH vrednošću rastvora i temperaturom.

Za analizu, proučavanje i primenu sorpcionih procesa za prečišćavanje vode od posebnog je značaja način na koji se ostvaruje kontakt između adsorbensa i vode koja se obrađuje. Postoje dva osnovna tipa sorpcionih sistema: šaržni i protočni sistem [87]. U praktičnoj primeni najviše je zastupljen protočni sorpcioni sistem.

4.1 ŠARŽNI SISTEM

U šaržnom sistemu adsorbens je u kontaktu sa tečnom fazom u odgovarajućem reaktoru određeni vremenski period. Adsorbens se odvaja iz fluida odlivanjem, filtracijom ili centrifugiranjem. Vreme potrebno da se dostignu ravnotežni uslovi zavisi od koncentracije rastvora, količine adsorbenta i njegovih fizičko-hemijskih svojstava. U praktičnoj primeni se koriste jednostepeni ili višestepeni šaržni sistemi sa ili bez mešanja. Na slici 4-1 je prikazan blok dijagram jednostepenog šaržnog reaktora.



Slika 4-1. Blok dijagram jednostepenog šaržnog reaktora [4]

Masa adsorbensa, m , je u kontaktu sa zapreminom fluida, V . Koncentracija rastvora će u toku vremena opadati sa početne vrednosti C_0 do ravnotežne vrednosti C_1 . Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže zavisi od puno faktora: fizičko-hemijskih karakteristika adsorbensa, početne koncentracije rastvora, pH vrednosti, temperature itd. U zavisnosti od navedenih faktora, vreme kontakta do uspostavljanja ravnoteže može trajati od nekoliko minuta do nekoliko dana.

Kada se postigne ravnoteža i tečna i čvrsta faza se razdvajaju. Materijalni bilans ovog procesa definisan je jednačinom :

$$V(C_0 - C_1) = m(q_1 - q_0), \quad (4-1)$$

gde je: V – zapremina rastvora (dm^3), C_0 – koncentracija početnog rastvora (mg/L), C_1 – koncentracija rastvora posle procesa adsorpcije (mg/L), masa adsorbensa (kg), q_0 – masa adsorptiva po jedinici mase adsorbensa (kg/kg), q_1 – masa adsorptiva po jedinici mase adsorbensa nakon izvršene adsorpcije (kg/kg).

4.1.1 Kinetika sorpcije

Vreme kontakta je jedan od ključnih parametara koji utiču na efikasnost sorpcije. Postoji nekoliko matematičkih modela kojima se opisuje kinetika sorpcije: 1) model pseudo-I reda, Lagergren, 2) model pseudo-II reda i 3) Elovich model.

1) Opšta jednačina kinetike sorpcije po modelu pseudo-I reda definisana je jednačinom [88]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_L(q_e - q_t), \quad (4-2)$$

gde je k_L konstanta brzine sorpcije ($1/\text{min}$), q_e masa sorbata po jedinici mase sorbenta nakon uspostavljanja ravnoteže (mg/g), q_t masa sorbata po jedinici mase sorbenta u vremenu t (mg/g).

Nakon integracije jednačine za granične uslove: $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t = q_t$ za $t=t$, prethodna jednačina se može napisati kao:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_L t. \quad (4-3)$$

Linearnom regresijom u koordinantom sistemu $\ln(q_e - q_t)$ vs. t dobijaju se parametri modela q_e i k_L .

2) Opšta jednačina kinetike sorpcije po modelu pseudo-II reda definisana je jednačinom [89]:

$$\frac{d(AC)_t}{dt} = K[(AC)_0 - (AC)_t]^2, \quad (4-4)$$

gde $(AC)_t$ predstavlja broj aktivnih mesta na površini sorbenta u vremenu t , $(AC)_0$ broj aktivnih mesta na površini sorbenta na početku procesa.

Jednačina kinetike sorpcije se može napisati kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (4-5)$$

gde je k_2 konstanta brzine sorpcije (mg/g min), a q_e i q_t isto kao i modelu pseudo I reda..

Daljim rešavanjem prethodna jednačina postaje:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt. \quad (4-6)$$

Integrisanjem prethodne jednačine za sledeće granične uslove: $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t = q_t$ za $t=t$, dobija se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t. \quad (4-7)$$

Parametri modela, k_2 i q_e , dobijaju se na osnovu eksperimentalnih podataka fitovanjem jednačine (4-7) metodom najmanjih kvadrata.

Fitovanje modela prema eksperimentalnim podacima se najlakše postiže linearizacijom krive (4-7) nakon čega se prostom linearnom regresijom dobijaju parametri modela [90].

Na osnovu vrednosti parametara modela pseudo-II reda može se dobiti početna brzina sorpcije $h = k_2 q_e^2$ (mg/gmin).

3) Elovich model je prvenstveno razvijen za opisivanje sorpcije gasova na čvrstim materijalima ali se u novijim istraživanjima uspešno koristi i za opisivanje kinetike sorpcije na granici tečno-čvrsto [91]. Brzina procesa sorpcije opada sa vremenom i Elovich jednačina opisuje promenu brzine sorpcije u vremenu t :

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t), \quad (4-8)$$

gde je a početna brzina sorpcije ($\mu\text{g/g min}$) a b konstanta Elovich modela ($\text{g}/\mu\text{g}$). Integrisanjem prethodne jednačine za granične uslove: $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t = q_t$ za $t=t$, dobija se:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0, \quad (4-9)$$

gde je $t_0=1/ab$.

Kada je $t \gg t_0$ prethodna jednačina se može napisati kao:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t. \quad (4-10)$$

Ako je t_{ref} najduže vreme potrebno za proces sorpcije (ravnotežno vreme) a q_{ref} masa sorbata po jedinici mase sorbenta nakon uspostavljanja ravnoteže, jednačina (4-10) glasi:

$$q_{ref} = \frac{1}{b} \ln(ab) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_{ref}. \quad (4-11)$$

Zamenom (3-11) u (3-10) dobija se:

$$q_t - q_{ref} = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{t}{t_{ref}} \right). \quad (4-12)$$

Na osnovu eksperimentalnih podataka šaržnih kinetičkih testova, fitovanjem jednačina (4-11) i (4-12) mogu se dobiti parametri modela, pre svega početna brzina sorpcije.

U tabeli 4-1 je prikazana rekapitulacija modela koji opisuju kinetiku sorpcije na granici tečno-čvrsto. Postoji više od jednog načina linearizacije nelinearnih jednačina. Vrednosti osnovnih parametara modela nisu identične i zavise od primenjenog tipa linearizacije osnovne jednačine. Međutim, razlike u vrednostima su ipak neznatne [90] te se u daljem tekstu neće razmatrati način linearizacije jednačina kao poseban problem u okviru analize i proučavanja kinetike sorpcije, mada su one detaljno razvijene i uvažene [69].

Tabela 4-1. Modeli kinetike sorpcije

Model	Nelinearni model	Linerani model	Grafik	Ref.
Pseudo-I reda (Lagergren)	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs. t	[89]
Pseudo-II reda	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ vs. t	[89,90]
Elovich	-	$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$	q_t vs. $\ln(t)$	[91]

4.1.2 Adsorpcione izoterme

Adsorpcija se može se izučavati na različite načine. Najčešće se to radi određivanjem zavisnosti količine vezanog adsorbata od ravnotežnog molariteta adsorbata pri konstantnoj temperaturi. Ova funkcija se naziva adsorpciona izoterma. Za opisivanje procesa adsorpcije na granici faza čvrsto-tečno

vrlo često se koriste Lengmirova (Langmuir) i Frojndlihova (Freundlich) adsorpciona izoterma kako je to prikazano na slici 4-2.

4.1.2.1 Lengmirova adsorpciona izoterma

Lengmirova izoterma se može uspešno koristiti za opisivanje hemisorpcije ukoliko se proces odigrava pod sledećim uslovima:

- da na površini adsorbenta ima određen broj mesta za adsorpciju na koja mogu da se vežu molekuli adsorbata i da su sva mesta energetski identična bez obzira do koje mere je površina adsorbenta pokrivena adsorbatom;
- da je adsorpcija povratan proces i da je maksimalna količina adsorbata vezana za adsorbens količina potrebna za formiranje monomolekulskog sloja; i
- da su čestice adsorbata naelektrisane i da ne mogu da se kreću po površini adsorbenta.

Osnovna jednačina adsorpcione izoterme po Lengmirovom modelu je:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (4-13)$$

gde je q_e je ravnotežni sorpcioni kapacitet (ravnotežna masa adsorbata po jedinici mase sorbenta) (mg/g), C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L), K_L Lengmirova konstanta energije sorpcije (L/mg) a q_{\max} je maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta (mg/g). Parametri modela se dobijaju linearnom regresijom iz linearnog oblika osnovne jednačine kako je to prikazano u tabeli 4-2.

Iz Lengmirove adsorpcione izoterme sledi da je pri niskim vrednostima molalитета adsorbata zavisnost adsorbovane količine adsorbata po jedinici mase adsorbensa od ravnotežnog molalитета linearna. Pri visokim vrednostima molalитета adsorbata adsorbovana količina adsorbata teži graničnoj vrednosti, q_{\max} . Pri tim uslovima je na površini adsorbenta formiran monomolekulski sloj adsorbata pa količina adsorbovanog adsorbata više ne zavisi od molalитета adsorbata u rastvoru što je grafički prikazano na slici 4-2a.

Osnova karakteristika Lengmirove adsorpcione izoterme se može izraziti preko koeficijenta ravnoteže, R_L , koji je definisan kao:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)}. \quad (4-14)$$

Na osnovu vrednosti koeficijenta R_L može se zaključiti da li je proces nepovratan ($R_L=0$) a tip izoterme odgovarajući ($0 < R_L < 1$), linearan ($R_L=1$) ili neodgovarajući ($R_L > 1$) [92].

4.1.2.2 Frojndliхова adsorpciona izoterma

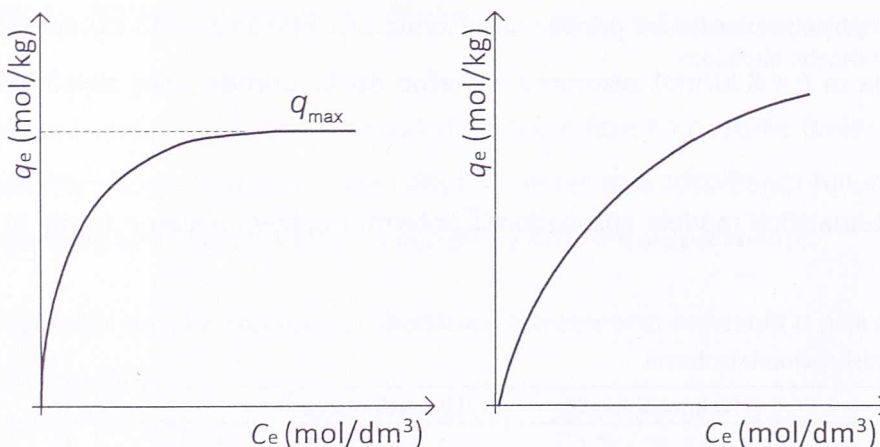
U slučajevima kada se pri ispitivanju adsorpcije utvrdi da dolazi do odstupanja eksperimentalnih podataka od Lengmirove izoterme to je znak da nisu ispunjeni uslovi koji karakterišu pretpostavljeni model adsorpcije. Tada se koristi Frojndliхова izoterma.

Osnovna jednačina adsorpcione izoterme po Frojndllihovom modelu je:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (4-15)$$

gde je K_F je Freundlich konstanta (mg/g) a n konstanta koja se vezuje za za sorpcioni intenzitet sorbenta i heterogenost površine. Parametri modela se dobijaju linearnom regresijom iz linearnog oblika osnovne jednačine koje su navedene u tabeli 4-2.

Frojndliхов model ne predviđa postojanje linearne zavisnosti između adsorbovane količine adsorbata i ravnotežnog molariteta adsorbata u rastvoru pri niskim početnim molaritetima adsorbata a pri visokim početnim molaritetima adsorbata u rastvoru adsorbovana količina adsorbata ne teži graničnoj vrednosti, kako je to prikazano na slici 4-2b.



Slika 4-2. a) Lengmirova i b) Frojndliхова adsorpciona izoterma [4]

Osnovna karakteristika Frojndliховe izoterme može se dobiti iz odnosa $1/n$, gde je sorpcija po Frojndliховom modelu nepovratna ($1/n=0$), a izoterma odgovarajuća ($0<1/n<1$) ili neodgovarajuća ($1/n>0$). Frojndliхова konstanta, K_F , je funkcija energije veze sorpcionog procesa. Znajući K_F može se izračunati Gibsova slobodna energija, ΔG° (kJ/mol) [93]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(10^3 K_F), \quad (4-16)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta ($R=8,314472 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K), T temperatura (K). Negativne vrednosti Gibsove slobodne energije ukazuju na spontanost procesa adsorpcije.

4.1.2.3 Adsorpciona izoterma po Dubinin-Radushkevich modelu

Adsorpciona izoterma po Dubinin-Radushkevich (D-R) modelu se primenjuje kada Lengmirova i Frojndlihovala izoterma nisu dovoljne za objašnjenje fizičkih i hemijskih karakteristika sorpcije [88]. Osnovna jednačina ovog modela je:

$$\ln q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon^2, \quad (4-17)$$

gde je X_m (mg/g) D-R sorpcioni kapacitet, β (mol²/kJ²) koeficijent aktivnosti koji je u funkciji srednje energije sorpcije a ε Polanijev potencijal koji se dobija iz:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right), \quad (4-18)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta ($R=8,314472$ J/mol K), T temperatura (K). I ovde se parametri modela, X_m i β dobijaju linearnom regresijom iz osnovne jednačine koja je prikazana u tabeli 4-2.

Koeficijent aktivnosti β je funkcija prosečne energije sorpcije ($E = 1/\sqrt{2\beta}$) koja predstavlja energiju potrebnu za prenos jednog mola jona metala iz rastvora do površine adsorbenta. Vrednost prosečne energije sorpcije ukazuje na prirodu sorpcionog procesa: za $E=8-16$ kJ/mol dominantna je hemisorpcija dok je za $E < 8$ kJ/mol adsorpcija pretežno fizičke prirode (zbog slabih Vandervalsovih sila) [94].

Rekapitulacija matematičkih modela adsorpcionih izotermi i njihove linearne forme je prikazana u tabeli 4-2.

Tabela 4-2. Modeli adsorpcionih izotermi

Model	Nelinarni model	Linerani model	Grafik	Ref.
Langmuir,	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$	[87]
Freundlich,	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$	[87]
Dubinin-Radushkevich (D-R)	-	$\ln q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. ε^2	[88]

4.1.3 Mehanizam transporta adsorbata: granični sloj i difuzija unutar pora adsorbensa

Adsorpcija je višefazni proces koji se odvija u nekoliko slojeva: transport molekula adsorbata iz tečne faze do površine adsorbensa nakon koje sledi difuzija molekula u unutrašnji porni prostor adsorbensa. Proces adsorpcije se odvija unutar jednog ili više slojeva i to: difuzijom u graničnom sloju, difuzijom u pore čestica adsorbensa, površinskom difuzijom i adsorpcijom na površini pora, kako je to detaljno prikazano na slici 4-3, [95].

Najsporiji od navedenih načina transporta molekula najviše utiče na ukupnu brzinu procesa adsorpcije. U opštem slučaju, difuzija molekula adsorbata unutar zrna adsorbensa je dominantan mehanizam koji utiče na proces adsorpcije u šaržnom reaktoru dok u protočnom sistemu dominantan uticaj ima difuzija u graničnom sloju.

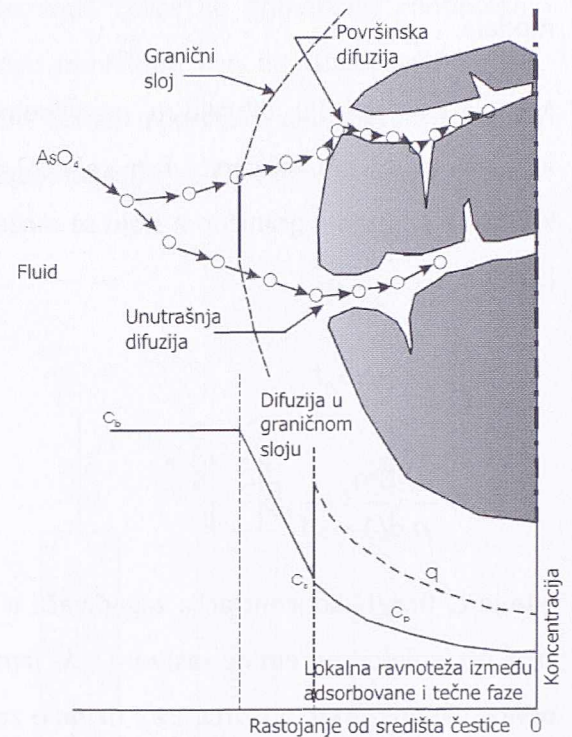
Mehanizam procesa sorpcije i transporta molekula iz tečne faze do površine čvrste faze analizira se primenom posebnih modela transfera mase i difuzije unutar zrna adsorbensa (unutrašnja difuzija) a na osnovu eksperimentnalnih podataka koji su dobijeni u šaržnom eksperimentu.

Jedan od najpoznatijih modela koji opisuju mehanizam transporta molekula u procesu adsorpcije je model Weber-Morris [96]:

$$q = k_p \sqrt{t} + C_p, \quad (4-19)$$

gde je k_p konstanta brzine difuzije unutar zrna adsorbensa ($\text{mg/g min}^{1/2}$), C_p (mg/g) je konstanta modela koja je funkcija debljine graničnog sloja. Nagib linearnog dela krive daje početnu brzinu sorpcije. Parametri modela, k_p i C_p dobijaju se linearnom regresijom eksperimentalnih podataka sa grafika q vs. $t^{1/2}$.

Ukoliko je $C_p=0$, odnosno ukoliko prava prolazi kroz koordinati početak, unutrašnja difuzija je dominantan mehanizam transporta molekula adsorbata. Ukoliko je zavisnost q vs. $t^{1/2}$ predstavljena izlomljenom linijom (sastavljenom od dve ili više pravih linija), koja ne prolazi kroz koordinati početak, to ukazuje da unutrašnja difuzija nije dominantan proces i da na mehanizam i brzinu adsorpcije utiče i difuzija u graničnom sloju.



Slika 4-3. Mehanizam adsorpcije: faze transporta molekula adsorbata, [95].

Koji je od navedenih mehanizama transporta molekula dominantan i do koje mere utiče na ukupnu brzinu procesa adsorpcije može se odrediti na osnovu eksperimentalnih podataka primenom drugih modela.

Modeli koji opisuju difuziju u graničnom sloju baziraju se na pretpostavci da koncentracija adsorbensa na granici čvrste faze teži 0 i da je unutrašnja difuzija zanemarljiva za kratko vreme kontakta. Difuzija u graničnom sloju se može opisati sledećom jednačinom (Mathews-Weber model) [97]:

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = -k_f S_A t, \quad (4-20)$$

$$S_A = \frac{6m_s}{\rho d(1-\varepsilon)}, \quad (4-21)$$

gde je C_t (mg/L) koncentracija zagađivača u rastvoru u vremenu t (min), S_A (1/cm) spoljna površina zrna po jedinici zapremine rastvora a k_f (cm/min) koeficijent difuzije u graničnom sloju, m_s (g/dm³) odnos ukupne mase adsorbensa i ukupne zapremine rastvora, ρ (g/dm³) gustina zrna adsorbenta, d (cm) srednji prečnik zrna, ε unutrašnja poroznost zrna. Koeficijent difuzije u graničnom sloju, k_f , određuje linearnom regresijom eksperimentalnih podataka na grafiku $\ln(C_t/C_o)$ vs. vreme t .

Difuzija molekula adsorbata u unutrašnjost zrna adsorbensa sa razvijenim unutrašnjim pornim sistemom može se opisati sledećom jednačinom [98]:

$$-\log \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 D}{2.303 d^2} t, \quad (4-22)$$

gde je D (cm²/min) koeficijent unutrašnje difuzije koji se određuje linearnom regresijom eksperimentalnih podataka na grafiku $-\log[1-(q_t/q_e)^2]$ vs. vreme t .

Na osnovu koeficijenta difuzije u graničnom sloju, k_f , i koeficijenta unutrašnje difuzije, D , može se izračunati bezdimenzionalni Biotov broj:

$$B_i = k_f \frac{d}{D} \quad (4-23)$$

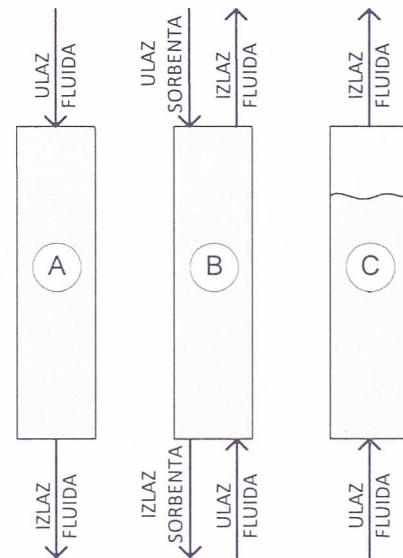
Vrednost Biotovog broja određuje koji je od mehanizama transporta molekula dominantan i koji kontroliše celokupan proces sorpcije. Za $B_i > 100$ dominantna je unutrašnja difuzija dok za $B_i < 100$ preovlađuje difuzija u graničnom sloju [98].

4.2 PROTOČNI SISTEM

Za uklanjanje zagađivača iz velike zapremine zagađene vode češće se primenjuju kontinualni, protočni adsorpcioni sistemi. Kontinualni sistemi se mogu modelirati kao niz uzastopnih šaržnih reaktora u kojima je postignuta ravnoteža. Svež sorbent dolazi u kontakt sa rastvorom koji je oslobođen zagađivača u prethodnom ravnotežnom stupnju. Razlikuju se tri osnovna tipa protočnih sistema, kako je to prikazano na slici 4-4:

- sistemi sa nepokretnim slojem, A
- sistemi sa pokretnim slojem, B, i
- sistemi sa fluidiziranim slojem, C.

Protočni sistem sa nepokretnim slojem se najčešće primenjuje u obradi prirodnih voda. Sistem sa pokretnim slojem se primenjuje ređe jer je tehnički komplikovano postići kretanje čvrste faze u kontra struji tečnoj fazi. Pri kontinualnom radu sorbent se u sistem unosi na vrhu kolone a izvlače sa njenog dna. U protočnom sistemu sa fluidiziranom ispunom čestice sorbenta su u fluidiziranom, suspendovanom, stanju. Ovakvi sistemi ne zahtevaju mehaničko čišćenje sorbenta, ali je zbog fluidizacije eliminisana filtraciona komponenta sistema za prečišćavanje.

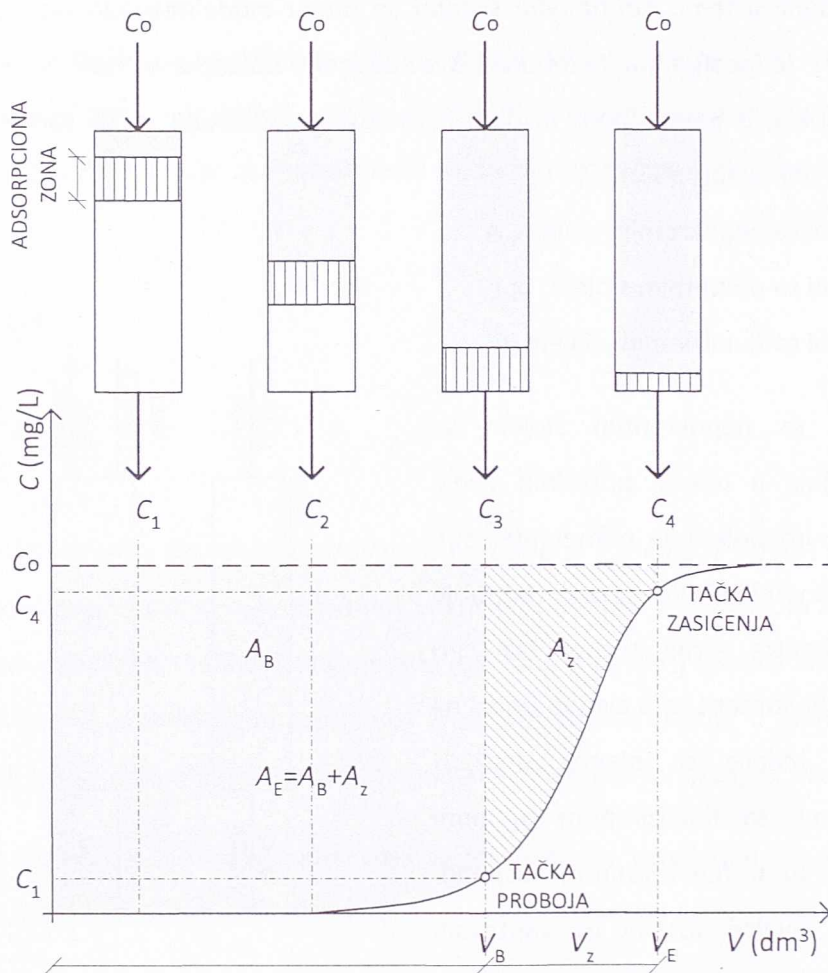


Slika 4-4. Šematski prikaz protočnih adsorpcionih sistema [4]

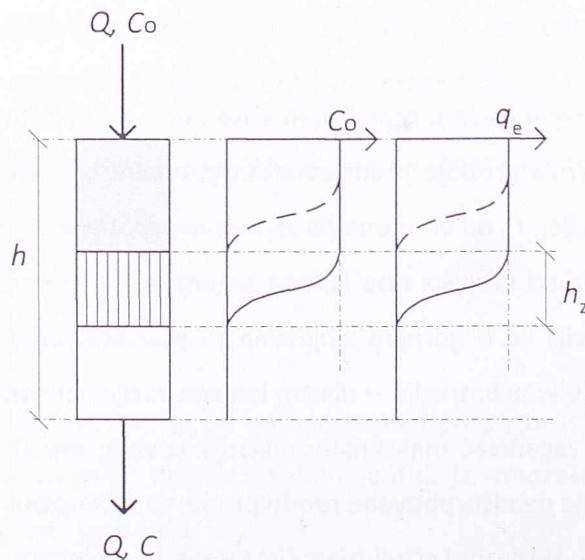
4.2.1 Kriva proboja

Analiza procesa adsorpcije zagađivača u protočnom sistemu sa nepokretnim slojem vrši se analizom krive proboja zagađivača. Kriva proboja predstavlja funkcionalnu zavisnost promene koncentracije efluenta (izlazne koncentracije), C , od vremena (ili zapremine protekle vode), kako je to prikazano na slici 4-5. Prolaskom rastvora od vrha ka dnu kolone zagađivač se progresivno adsorbuje. Najbrža i najefikasnija adsorpcija odvija se u gornjim slojevima (u početku rada) gde je sloj adsorbensa u dodiru sa rastvorom najveće koncentracije – ulazne koncentracije zagađivača C_0 . Širina zone gde je adsorpcija najveća, gde se zagađivač maksimalno uklanja iz vode naziva se adsorpcionom zonom. Male količine zagađivača koje neadsorbivane prođu primarnu adsorpcionu zonu bivaju uklonjene u donjim slojevima adsorbensa. U izlaznoj struji izlazi čista voda iz adsorbera. Kako zagađena voda ulazi kontinualno u protočni sistem sa konstantnom koncentracijom zagađivača, gornji delovi adsorbensa

postepeno postaju zasićeni, a adsorpciona zona nastavlja da se kreće kroz kolonu kako je to prikazano na slici 4-6.



Slika 4-5. Kretanje adsorpcione zone kroz adsorber sa nepokretnim slojem sa konstantnim protokom: idealizovana kriva proboja [4, 87]



Slika 4-6. Protočni adsorpcioni sistem sa nepokretnim slojem: promena koncentracije zagađivača u tečnoj i čvrstoj fazi [87]

Kretanje adsorpcione zone praćeno kretanjem fronta koncentracije C_0 odvija se brzinom koja je uglavnom manja od brzine vode. Sa spuštanjem primarne adsorpcione zone raste mogućnost prelaska zagađivaća u čist efluent. U jednom momentu donja granica adsorpcione zone dostigne dno kolone. Od tog momenta izlazna koncentracija zagađivaća u rastvoru naglo raste. To je tačka u kojoj je sloj adsorbensa u ravnoteži sa ulaznim tokom i naziva se *tačka proboja*.

Promena koncentracije zagađivaća u izlaznoj struji vode posle tačke proboja naziva se *krivom proboja*. Idealizovana slika krive proboja prikazana je na slici 4-5. Tačka na krivi proboja nakon koje je koncentracija zagađivaća u ulaznoj struji jednaka koncentraciji zagađivaća u izlaznoj struji je *tačka zasićenja*. Nakon te tačke proces adsorpcije je jednak desorpciji.

Kod većine adsorpcionih i jonoizmenjivačkih procesa kriva proboja ima karakterističan S oblik. Njen nagib, kao i položaj tačaka proboja i zasićenja zavisi od više faktora: koncentracije zagađivaća, pH vrednosti vode, mehanizma vezivanja supstanci (adsorpcija ili jonska izmena), mehanizma koji kontroliše brzinu procesa, veličine čestica adsorbenta, ukupne visine adsorpcione kolone i površinskog hidrauličkog opterećenja.

Vreme dostizanja probojne tačke po pravilu se smanjuje sa povećanjem veličine čestice adsorbensa, povećanjem koncentracije zagađivaća u ulaznom toku, povećanjem pH vrednosti i protoka vode, a smanjenjem visine adsorpcione kolone.

4.2.2 Visina adsorpcione zone

Na osnovu eksperimentalne krive proboja mogu se odrediti karakteristični parametri adsorpcionih sistema:

- vreme t_B (h) i zapremina vode V_B (dm^3) do tačke proboja,
- masu zagađivaća uklonjenog iz vode u adsorberu do tačke proboja (površina A_B)

$$m_{A_B} = V_B C_0, \quad (\text{mg}) \quad (4-24)$$

- masu zagađivaća koja se zadržava na adsorberu od tačke proboja do tačke zasićenja (površina A_z)

$$m_{A_z} = \int_{V_B}^{V_E} (C_0 - C) dV, \quad (\text{mg}) \quad (4-25)$$

- masu zagađivaća u potpuno zasićenom adsorberu

$$m_S = C_0 (V_E - V_B), \quad (\text{mg}) \quad (4-26)$$

- frakcioni kapacitet adsorbensa

$$f = \frac{m_{A_z}}{m_S} = \frac{\int_{V_B}^{V_E} (C_o - C) dV}{C_o (V_E - V_B)} \quad (4-27)$$

Uz uvažavanje prirode sorpcionog procesa (adsorpcija ili jonska izmena), tipa adsorpcione izoterme mogu se izračunati i složeniji parametri ovih adsorbera: visina adsorpcione zone, stepen zasićenja adsorbensa i dr.

Pod pretpostavkom da je protok vode, Q , kroz protočni sistem konstantan, na osnovu krive proboja može se izračunati vreme t_z potrebno da adsorpciona zona prođe put h_z kroz protočni sistem:

$$t_z = \frac{V_z}{Q} \quad (4-28)$$

Slično, vreme t_E potrebno za formiranje adsorpciona zone i prolaz kroz celokupnu kolonu je:

$$t_E = \frac{V_E}{Q} \quad (4-29)$$

Izuzimajući vremenski period koji je potreban za formiranje adsorpcione zone, t_F , adsorpciona zona se kroz ispunu spušta konstantnom brzinom:

$$v_z = \frac{h}{t_E - t_F} \quad (4-30)$$

Visina adsorpcione zone se može odrediti iz:

$$h_z = v_z t_z = h \frac{t_z}{t_E - t_F} \quad (4-31)$$

Jedina nepoznata u prethodnoj jednačini je t_F , vreme potrebno za formiranje adsorpcione zone ali se ono približno može proceniti preko frakcionog kapaciteta adsorbensa iz jednačine 4-14 [99,100].

Ukoliko je $f=0$ (tj. adsorbent unutar adsorpcione zone je potpuno zasićen zagađivačem) može se pretpostaviti da je vreme potrebno za formiranje zone na vrhu kolone približno jednako vremenu koje je potrebno da adsorpciona zona pomeri za svoju sopstvenu visinu, t_z . Može se pretpostaviti i suprotno, ukoliko je $f=1$ (tj. ako je adsorbent unutar adsorpcione zone potpuno nezasićen) tada je vreme formiranja zone veoma kratko. Na osnovu prethodne pretpostavke formirana je jednačina kojom se procenjuje vreme formiranja adsorpcione zone koja zadovoljava navedene granične uslove:

$$t_F = (1 - f) t_z \quad (4-32)$$

Iz prethodne jednačine sledi da manja masa zagađivača u adsorpcionoj zoni direktno utiče na skraćivanje vremena formiranja zone. U velikom broju slučajeva krive proboja (S krive) su simetrične tako da je $f=0,5$ i konsekvntno $t_f=0,5 t_z$.

Na osnovu ovih pretpostavki a na osnovu ekperimentalne krive proboja moguće je izračunati visinu adsorpcione zone h_z :

$$h_z = h \frac{t_z}{t_E - (1-f)t_z} = h \frac{V_z}{V_E - (1-f)V_z}, \quad (4-33)$$

ili, za simetrične krive:

$$h_z = h \frac{V_z}{V_E - 0,5V_z} \quad (4-34)$$

4.2.3 Kapacitet ispune

Ukupan kapacitet ispune se na osnovu eksperimentalne krive proboja može odrediti preko ukupne površine iznad krive, ($A_E=A_B+A_z$), kao:

$$K_E = \frac{\int_0^{V_E} (C_o - C) dV}{V_i}, \quad (4-35)$$

gde je V_i zapremina adsorbenta u koloni.

Efektivni ili radni kapacitet adsorbenta može se izračunati na osnovu površine A_B iznad krive do tačke proboja:

$$K_B = \frac{\int_0^{V_B} (C_o - C) dV}{V_i} \quad (4-36)$$

Kapacitet ispune se može izračunati i na osnovu visine adsorpcione zone [100]. Ukoliko je adsorpciona ispunjena u radu do tačke proboja tj. do momenta kada koncentracija zagađivača u efluentu dostigne 5% vrednosti koncentracije u influentu (početne koncentracije) jedini preostali deo kolone koji nije u potpunosti zasićen je deo koji ima visinu adsorpcione zone. Kako je ova zona samo delimično zasićena, proboj se može odrediti iz jednačine:

$$K_B = K_E \frac{h - (1-f)h_z}{h} \quad (4-37)$$

Visina adsorpcione zone je mera brzine adsorpcije pod uticajem pogonskih sila-razlike koncentracija. Parametri koji utiču na visinu adsorpcione zone su isti oni koji utiču na proces sorpcije: temperatura, veličina zrna adsorbenta, koncentracija zagađivača i brzina toka rastvora kroz kolonu (površinsko hidrauličko opterećenje). Kako procesi koji se odigravaju unutar adsorpcione zone nisu pod uticajem zasićenog fronta iznad niti nezasićenog adsorbensa ispod, visina adsorpcione zone je nezavisna kako od ukupne visine ispune tako i od njenog poprečnog preseka. Stoga, ukoliko je poznata visina adsorpcione zone za date procesne parametre (ulazna koncentracija, temperatura, veličina zrna i brzina toka) mogao bi se odrediti kapacitet protočnog sistema.

4.3 FIZIČKO MODELOVANJE PROTOČNIH ADSORPCIONIH REAKTORA (*Rapid Small Scale Column Test*)

Fizički model nekog objekta, ili tačnije rečeno fizičko modeliranje nekog procesa, mora ispunjavati uslov da su model i objekat međusobno *slični*. Sličnost treba shvatiti kao mogućnost prenošenja sa modela na objekat i obrnuto. To znači da se rezultati istraživanja i zaključci iz njih prenose sa modela na objekat, dok se uslovi zadatka prenose sa objekta na model [101]. Fizički model je sve ono na čemu se procesi proučavaju, a objekat je sve ono na šta se rezultati sa modela prenose.

Razmera je odnos između vrednosti neke veličine na objektu i vrednosti odgovarajuće veličine na modelu. Pravilo za međusobne odnose razmera je da se razmere odnose isto kao dimenzije. Odavde sledi da se *bezdimezionalne veličine nepromenjene prenose sa modela na objekat tj. razmera za njih je 1* [101].

Poslednjih godina radi se na razvoju fizičkih modela za simulaciju rada adsorpcionih kolona u realnim ili pilot postrojenjima. Osnovni cilj modeliranja je da se na model-koloni značajno manjih dimenzija i kapaciteta što realnije procene performanse objekta ili procesa u punoj razmeri (*full scale*). Time se značajno smanjuje vreme ispitivanja procesa sorpcije u protočnom sistemu kao i finansijski troškovi koji prate ispitivanja procesa u punoj razmeri. Ipak, zbog kompleksnosti procesa sorpcije različitih adsorbata na različitim tipovima adsorbenata, nije moguće kreirati univerzalni matematički model koji će biti primenjiv na sve zagađivače i sve tipove sorbenata. Prvi modeli su razvijeni za simulaciju uklanjanja prirodnih organskih materija na filtrima od aktivnog uglja [102]. U novijoj literaturi objavljena su istraživanja modeliranja sorpcije arsena na granularnom gvožđe(III)-hidroksidu [103, 104].

Modelovanje procesa adsorpcije u protočnom sistemu u smanjenoj razmeri (*Rapid Small Scale Column Test*, RSSCT) je metod gde se bezdimezionalnom matematičkom analizom smanjuje razmera procesa sorpcije na modelu a na osnovu pretpostavke o sličnosti transportnih mehanizama zagađivača na modelu i procesu u punoj razmeri. Osnovna prednost RSSCT modeliranja je što se krive proboja na modelu dobijaju u značajno manjem vremenskom periodu i uz značajno manje zapremine vode potrebne za ispitivanje. Teoretski, RSSCT model kolona i kolona u punoj razmeri treba da daju identične krive proboja, ali u realnosti se one razlikuju u zavisnosti od kvaliteta vode, bioloških procesa ili početnih pretpostavki RSSCT modeliranja [103].

Osnovne jednačine RSSCT modelovanja važe pod sledećim pretpostavkama:

- a) bezdimezionalni granični uslovi moraju biti istovetni na modelu i na objektu (procesu),

- b) bezdimenzionalni parametri u diferencijalnim jednačinama moraju biti isti u punoj i smanjenoj razmeri, i
- c) u toku smanjivanja razmere ne menja se mehanizam sorpcije.

U tabeli 4-3 prikazane su osnovne jednačine RSSCT modela sorpcije u protočnom sistemu. Jednačine modela sa proporcionalnom difuzivnošću (jednačine 4-38 i 4-39) važe pod pretpostavkom da efektivna površinska difuzija ne zavisi od prečnika zrna sorbenta i da je stoga identična na modelu i u punoj razmeri. Ukoliko se površinska difuzivnost menja sa smanjivanjem razmere, tj. ukoliko nije ista na modelu i u punoj razmeri, onda se sličnost krivih proboja ne može garantovati. Međutim, pod pretpostavkom da je površinska difuzivnost linearno proporcionalna poluprečniku zrna sorbenta i da je površinska difuzija dominantan mehanizam koji utiče na brzinu sorpcije, RSSCT modelovanje se može sprovesti korišćenjem jednačina 4-40 i 4-41.

Tabela 4-3. Jednačine RSSCT modela sorpcije u protočnom sistemu [104]

Tip modela	Jednačina	Jednačina br.
Model sa proporcionalnom difuzivnošću (<i>Proportional Diffusivity</i> , PD: X=1)	$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left[\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}} \right]^{2-X} = \frac{t_{SC}}{t_{LC}},$	(4-38)
	$\frac{v_{SC}}{v_{LC}} = \left[\frac{d_{p,LC}}{d_{p,SC}} \right].$	(4-39)
Model sa konstantnom difuzivnošću (<i>Constant Diffusivity</i> , CD: X=0)	$\frac{D_{SC}}{D_{LC}} = \left[\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}} \right]^X,$	(4-40)
	$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left[\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}} \right] = \frac{t_{SC}}{t_{LC}}.$	(4-41)
Opšte jednačine	$\frac{v_{SC}}{v_{LC}} = \left[\frac{d_{p,LC}}{d_{p,SC}} \right] \frac{Re_{SC} Sc}{Re_{LC} Sc},$	(4-42)
	$Re = \frac{v \rho_L d_p}{\mu},$	(4-43)
	$Sc = \frac{\mu}{D_L \rho_L},$	(4-44)
	$Re Sc = \frac{v d_p}{D_L}.$	(4-45)

Gde je: EBCT vreme kontakta u radnoj zapremini (*Empty Bed Contact Time*), d_p srednji prečnik zrna sorbenta, t vreme rada kolone, v površinsko hidrauličko opterećenje, ρ_L viskoznost fluida, D_L koeficijent difuzije arsena u vodi ($D_L=0,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$), D koeficijent efektivne površinske difuzije, Re

Rejnoldsov (Reynolds) broj, Sc Šmitov (Schmidt) broj. indeksi "SC" i "LC" označavaju malu (RSSCT model) i veliku sorpcionu kolonu (pilot ili u punoj razmeri).

Jednačinama RSSCT modela sa proporcionalnom difuzivnošću se pokušava obezbediti sličnost koeficijenata eksternog trasfera mase između modela i kolone u punoj razmeri čime se implicitno pretpostavlja da je međučestična difuzija (površinska i/ili porna) dominantno utiče na ukupnu brzinu sorpcije.

Proizvod Rejnoldsovog i Šmitovog broja ($ReSc$) se koristi da bi se odredila minimalna vrednost Re za RSSCT modelovanje. Preporučene vrednosti $ReSc$ proizvoda se kreću u opsegu 200-200.000 [104].

Teorijski, krive proboja u oba protočna sistema (na modelima u većoj i manjoj razmeri) izražene u odgovarajućim *bezdimezionalnim* veličinama (C_1/C_0 vs. EBV) treba da su identične. EBV predstavlja broj radnih zapremina fluida koje su protekle kroz protočni sistem. To je odnos ukupne zapremine protekle vode kroz protočni sistem i radne zapremine kolone:

$$EBV = \frac{V}{V_R} \quad , \quad (4-46)$$

gde je V ukupna zapremina protekle vode u toku eksperimenta a V_R radna zapremina kolone. Radna zapremina kolone je zapremina kolone koju ispunjava sorpcioni materijal.

EBV je bezdimezionalna veličina koje se može preneti sa modela manje razmere na model veće razmere i obratno.

III EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijal

3.1.1. Materijal

U ovom eksperimentu korišćenje materijala je ključno za postizanje pouzdanih rezultata. Materijal koji se koristi mora biti čist i odobren za laboratorijsku upotrebu. Sve materijale treba čuvati u odgovarajućim uslovima kako bi se izbeglo kontaminiranje ili promena svojstava. Takođe, važno je proveriti tačnost i kalibraciju svih instrumenata koji se koriste tokom eksperimenta.

Detaljniji opis materijala koji se koristi u ovom eksperimentu može se naći u priloženom dodatku. Svi materijali su dobijeni iz pouzdanih dobavljača i njihova kvaliteta je proverena pre početka eksperimenta. Takođe, važno je napomenuti da su svi materijali čuvani u odgovarajućim uslovima kako bi se izbeglo kontaminiranje ili promena svojstava.

U nastavku ovog poglavlja opisani su detaljnije karakteristike materijala koji se koriste u ovom eksperimentu. Takođe, opisani su i postupci koji su korišćeni za pripremu materijala za eksperiment.

U ovom eksperimentu korišćenje materijala je ključno za postizanje pouzdanih rezultata.

U nastavku ovog poglavlja opisani su detaljnije karakteristike materijala koji se koriste u ovom eksperimentu. Takođe, opisani su i postupci koji su korišćeni za pripremu materijala za eksperiment.

U ovom eksperimentu korišćenje materijala je ključno za postizanje pouzdanih rezultata.

U nastavku ovog poglavlja opisani su detaljnije karakteristike materijala koji se koriste u ovom eksperimentu.

5 ANALIZA PROCESA SORPCIJE U ŠARŽNOM SISTEMU

5.1 MATERIJALI I METODE

5.1.1 Materijali

Sorpcija arsena se zasniva na upotrebi materijala koji imaju visok afinitet prema arsenu. Postoji veliki broj različitih materijala koji su u većoj ili manjoj mjeri efikasni za uklanjanje arsena iz vode. Ovi materijali su razmatrani u poglavlju 3.2.1. Kako je problem zagađenja pijaće vode arsenom često prisutan u ruralnim oblastima, iznalaženje materijala koji će po svojim karakteristikama biti optimalan za praktičnu primenu, jeftin i dostupan na lokalnim nalazištima, još uvek predstavlja naučni i tehnički izazov.

Osnovna ideja ovog rada je iznalaženje prirodnih i otpadnih materijala koji bi po svojim sorpcionim performansama bili prihvatljivi za primenu u realnim sistemima za prečišćavanje. Istraživanja u okviru ove teze obuhvataju i hemijske modifikacije materijala u cilju poboljšanja sorpcionih karakteristika.

U tabeli 5-1 su navedeni prirodni, otpadni i modifikovani materijali koji su korišćeni u laboratorijskim ispitivanjima sorpcije arsena u šaržnom sistemu a na slici 5-1 je dat njihov izgled.

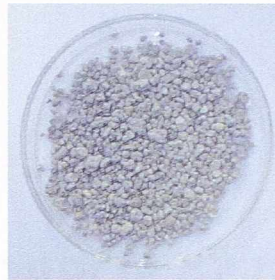
Tabela 5-1. Materijali-sorbenti za analizu sorpcije arsena u šaržnom sistemu

Materijal	Tip	Nalazište
Zeolit	Prirodni	Vranjska Banja, Srbija
Bentonit		Birač, Zvornik, Bosna
Sepiolit		Antići, Čačak, Srbija
Limonit		Majdanpek, Srbija
Piroluzit		Majdanpek, Srbija
Otpadna šljaka	Otpadni	„US Steel“ Srbija, Smederevo.
Otpadni filtarski pesak		JKP „Beogradski vodovod i kanalizacija“, PPV „Bežanija“.
Modifikovani kvarcni pesak	Modifikovani Aktivacija sa $Fe(OH)_3$ i termička obrada	Laboratorijski uzorci
Modifikovani granularni aktivni ugalj		
Modifikovana otpadna šljaka	Neutralizacija i termička obrada	



Zeolit

Bentonit
Sepiolit



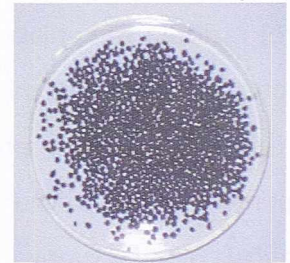
Limonit



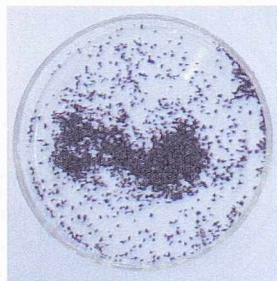
Piroluzit



Otpadni filtrarski
pesak
Otpadna šljaka
Modifikovana šljaka



Kvarcni pesak
Modifikovan kvarcni
pesak



Granularni aktivni ugalj
Modifikovani
granularni aktivni ugalj



Everzit As®
Lewatit FO36®

Slika 5-1. Materijali-sorbenti za analizu sorpcije arsena u šaržnom sistemu.

Radi bolje komparativne analize performansi ispitivanih materijala, pod istim uslovima su ispitivana i dva različita tipa komercijalnih sorbenata:

- granularni gvožđe(III)-hidroksid (Everzit As[®], EVERS e.K. Water Technology and Filter Materials, Germany), i
- hibridna jonoizmenjivačka smola Lewatit[®] FO36 (LANXESS Deutschland GmbH).

5.1.2 Karakterizacija materijala

Mikrostruktura materijala je analizirana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) na instrumentu Jeol JSM 5800 (na 25 kV). Specifična površina materijala je određena adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota i primenom BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) metode. Za merenje je korišćen instrument Sorptomatic 1990 Thermo Finningen. Uzorak je degaziran u vakuumu, na temperaturi 105 °C u toku 12h. Hemijski sastav materijala je određen standardnom Silikatnom analizom [105].

5.1.3 Reagensi

Standardni rastvor As(V) (100 mg/L) pripremljen je rastvaranjem 416,5 mg natrijum arsenata ((Na₂HAsO₄·7H₂O, p.a.) u 1 L destilovane vode koja je konzervirana sa 0,5% HNO₃. Standardni rastvor As(III) (3750 mg/L) pripremljen je rastvaranjem natrijum arsenita [0,05-mol NaAsO₂, Riedel-de Haen (4,946g As₂O₃ + 1,3NaOH u 1L)] u 1 L destilovane vode koja je konzervirana sa 0,5% HNO₃.

5.1.4 Impregnacija materijala aktivnim supstancama

Kvarcni pesak i aktivni ugalj su materijali koji se često koriste u prečišćavanju voda. Međutim, kao sorbenti za arsen nisu naročito efikasni. U cilju poboljšanja performansi ovih materijala urađena je impregnacija kvarcnog peska i aktivnog uglja gvožđe(III)-hidroksidom. Očekuje se da će prisustvo Fe na površini materijala značajno povećati njihov ukupni sorpcioni kapacitet.

Procedura impregnacije je primenjena prema preporukama iz literature [106]. Svaki od materijala predviđenih za impregnaciju, kvarcni pesak i aktivni ugalj je potopljen u kiselinu (HNO₃; pH 1,00;) tokom 24 h. Zatim je ispran nekoliko puta destilovanom vodom i osušen u sušnici na 100°C 24h pre hemijskog kondicioniranja. Nakon toga, 200 g materijala se stavi u laboratorijski pehar gde je rastvoreno 20 g gvožđe(III)nitrata [Fe(NO₃)₃·9H₂O, Merck] u destilovanoj vodi. Nakon 3 min mešanja otvoreni pehari se stavljaju u sušnicu na dalje sušenje (na 110°C 20h). Nakon sušenja materijal se ispira destilovanom vodom dok ispirna voda ne postane čista. Nakon ispiranja materijal se ponovo suši na 110°C 12h. Nakon hlađenja materijal je spreman za upotrebu.

5.1.5 Neutralizacija otpadne šljake

Već tokom prvih, preliminarnih ispitivanja sorpcije u šaržnom sistemu pokazalo se da otpadna šljaka ima veliki uticaj na pH rastvora. Odmah nakon stavljanja materijala u pehar sa model rastvorom, pH rastvora se naglo povećala na 11,25. Razlog za ovako naglo povećanje pH rastvora je sastav šljake koja u velikom masenom procentu sadrži kalcijum oksid (CaO). U kontaktu sa vodom CaO gradi kalcijum hidroksid (Ca(OH)₂) zbog koga naglo raste pH vode. Proces se može predstaviti sledećom formulom:



Kako bi se smanjio štetan efekat na početni kvalitet model rastvora otpadna šljaka je modifikovana tako da neutralizuje negativan efekat CaO na pH vode. Da bi se neutralisao CaO uzorci šljake su tretirani sumpornom kiselinom a potom stavljeni na sušenje na 70 °C naredna 24h. Neutralizacija šljake se može predstaviti formulom:



Neutralizacijom je dobijen nov, modifikovan materijal, modifikovana otpadna šljaka, koja u kontaktu sa vodom vrlo malo menja početnu pH vrednost (pH=7,44).

5.1.6 Analitičke metode

Koncentracija arsena u uzorcima je analizirana semi-kvantitativnom Gutzeit-ovom metodom za analizu niskih koncentracija arsena u vodi. Rezultati su kontinualno proveravani ICP-MS metodom (3500-As D, Standard Methods [24]) na Agilent 7500ce spektrometru sa oktopol reakcionim sistemom (ORS). Kalibracija uređaja je vršena standardnim rastvorima (2, 4, 20, 40, 80 i 100 µg/L) koji su pripremljeni odgovarajućim razblagama osnovnog standardnog rastvora 1000 µg/L. Radni standardi su konzervirani sa HNO₃ visoke čistoće. Koncentracija analiziranih uzoraka je prilagođena opsegu 5-100 µg/L. Kao rezultati merenja prikazani su samo rezultati koji su imali dobru reproduktivnost i standardnu devijaciju 5 %. Broj merenja svakog uzorka arsena je bio 3. Granica detekcije metode je 0,1 µg/L. Za merenje pH vrednosti korišćen je laboratorijski pH-metar (Metrohm 827). Tačnost instrumenta je ±0,1.

5.1.7 Šaržni sistem – postupak i uslovi

Eksperimenti u šaržnom sistemu su osmišljeni tako da se ispita efikasnost materijala za uklanjanje arsena iz vode. Vreme kontakta i vrednost početne koncentracije arsena su ispitivani kao osnovni parametri-promenljive procesa sorpcije. Ispitan je afinitet materijala prema arsenu u dva valentna oblika: As(III) i As(V). pH vrednost model rastvora (pH=7) je prilagođena vrednostima koje vladaju u realnim podzemnim vodama i to kondicioniranjem model rastvora sa HCl i NaOH.

Laboratorijski pehari sa 1 g materijala-sorbenta i 100 mL model rastvora su postavljeni u orbitalni šejker (Rotamax 120, Heidolph Instruments). Kontinualno mešanje sorbent-rastvor suspenzije u orbitalnom šejkeru je vršeno na 150 rpm na sobnoj temperaturi. Na slici 5-2 je prikazana instalacija za ispitivanje mehanizma sorpcije u šaržnom sistemu. Nakon mešanja svaka suspenzija je ostavljena 1-2 min da se istaloži.



Slika 5-2. Ispitivanje mehanizama sorpcije u šaržnom sistemu

Nakon istaložavanja, rastvor je pažljivo odličen iz pehara i profiltriran na filtarskom papiru (Macherey-Nagel, MN 619-de, za fine precipitate 1-2 μm).

Nakon filtriranja na filtarskom papiru u uzorcima je urađeno određivanje arsena.

Masa arsena koja je adsorbovana po jedinici mase adsorbenta izračunata je kao:

$$q = \frac{C_0 - C_1}{m} V, \quad (5-3)$$

gde je: q (mg/g) - masa arsena adsorbovana po jedinici mase sorbenta, C_0 (mg/L) i C_1 (mg/L) - koncentracija arsena na početku i na kraju eksperimenta, V (L) - zapremina rastvora, m (g) - masa sorbenta.

5.1.8 Kinetika sorpcije i adsorpcione izoterme – postupak i uslovi

Kinetika sorpcionog procesa je izučavana u šaržnom sistemu u različitim vremenskim presecima u intervalu 15min-24h. Radni uslovi su usvojeni tako da odgovaraju uslovima u realnim podzemnim vodama: početna koncentracija arsena $C_0=0,5$ mg/L i $\text{pH}=7$. U toku većine eksperimentalnih serija zapaženo je da se potpuna ravnoteža, kada sorpcije praktično više nema i kada se koncentracija zagađivača u rastvoru ne menja sa vremenom, ne dostiže ni nakon 24h. U svakom setu eksperimenata je takođe zapaženo da je nakon 6 h intenzitet sorpcije značajno smanjen i da od te tačke kinetička sorpciona kriva asimptotski teži ravnotežnom stanju. Dodatno, vremenski opseg 0-6h, kada je intenzitet sorpcije najveći, pokazao se kao interesantniji sa aspekta praktične primene materijala. Stoga je u eksperimentima za određivanje adsorpcionih izoterma usvojeno ravnotežno vreme kontakta $\tau_c=6$ h kao i početne koncentracije arsena u uzorku: 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 50,0 i 100,0 mg/L na $\text{pH}=7,00$.

5.2 REZULTATI I DISKUSIJA

5.2.1 Karakterizacija materijala.

5.2.1.1 Hemijski sastav materijala

Hemijski sastav ispitivanih materijala prikazan je u tabeli 5-2.

Tabela 5-2. Hemijski sastav ispitivanih materijala

Sorbent	Hemijski sastav (%)										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	Mn
<i>Prirodni materijali</i>											
Zeolit (Z)	66,57	2,30	-	13,13	3,85	1,27	-	1,27	1,17	-	-
Bentonit (B)	54,97	6,83	-	16,82	2,0	2,6	1,3	0,38	0,15	-	-
Sepiolit (S)	56,68	0,04	-	0,03	0,27	28,6	-	0,15	0,096	-	-
Limonit (L)	2,85	59,19	-	8,12	0,028	2,19	-	-	-	45,5	-
Piroluzit (P)	3,1	3,9	-	2,5	0,1	0,3	-	-	-	-	51,8
<i>Otpadni materijali</i>											
Otpadni filtarski pesak (WFS)	65,16	3,68	0,82	-	1,14	21,23	-	-	-	3,93	15,66
Otpadna šljaka (WIS)	23,82	13,02	15,73	7,70	26,5	11,13	0,08	-	-	21,20	-
<i>Modifikovani materijali</i>											
Modifikovana otpadna šljaka (MWIS)	21,45	15,94	14,50	-	24,53	8,67	-	-	-	22,42	0,14
Modifikovani kvarcni pesak (QSFe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,2	-
Modifikovani aktivni ugalj (GACFe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,6	-

Zeolit (Z), korišćen u eksperimentima potiče sa prirodnih nalazišta u Vranjskoj Banji (Srbija). Glavni sastojci ovog prirodnog zeolita su kvarc, feldspat i karbonat. Analiza materijala je pokazala da su kod ovog tipa zeolita dominantni izmenjivački joni Ca²⁺ (85 meq/100g), Na⁺ (23,5 85 meq/100g), Mg²⁺ (22 meq/100g) i K⁺ (15,5 meq/100g). Ukupan kapacitet jonske izmene je 1,5 meq/g.

Bentonit (B), (Birač, Zvornik, Bosna), pripada glinama i sastavljen je pretežno od montmorionita (95%) sa primesama kvarca, kalcita, feldspata, muskovita i biotita. Rezultati silikatne analize bentonita pokazuju da je kvarc dominantan konstituent sa nešto većim primesama oksida gvožđa i aluminijuma.

Sepiolit (S), (Antići, Čačak, Srbija), je vlaknasti glineni mineral, koji po hemijskom sastavu predstavlja hidratizirani magnezijum-silikat. I kod sepiolita je kvarc dominantan konstituent ali je osnovna primesa oksid magnezijuma.

Limonit (L), (Majdanpek, Srbija) je prirodna ruda gvožđa sačinjena pretežno od hidratiziranih gvožđe(III) oksida getitne strukture (αFeOOH). Sadržaj gvožđa u uzorcima koji potiču iz lokalnih prirodnih ležišta je 45,5%.

Piroluzit (P), (Majdanpek, Srbija) je mineral hemijskog sastava MnO_2 i predstavlja najvažniju rudu mangana. Uzorak koji je dobijen iz lokalnog prirodnog ležišta sadrži 51,8% Mn.

Otpadni filtarski pesak (WFS) je dobijen sa postrojenja za pripremu vode za piće „Bežanija“ (JKP „Beogradski vodovod i kanalizacija“) u Beogradu. Na ovom postrojenju se prečišćava podzemna voda iz savskog aluviona sa povećanim sadržajem Fe i Mn. Materijal je pre uzorkovanja bio u radu 7 godina u filtarskom polju. Osnovni sastojak otpadnog peska je kvarc (SiO_2) koji je prekriven slojem oksida Fe i Mn. Gvožđe i mangan koji se u podzemnoj vodi nalaze u rastvorenom obliku u toku prečišćavanja prelaze u nerastvoran talog $Fe(OH)_3$ i MnO_2 . Poslednje primese flokula oksida gvožđa i mangana koje se uklanjaju na filtru postepeno impregniraju zrna filtarske ispune. Vremenom taj sloj postaje sve deblji što za posledicu ima povećanje ukupnog prečnika zrna filtarske ispune. Tokom godina rada filtra, veličina zrna ispune se udvostruči. Konačno, ispuna se mora promeniti kada zrna postanu suviše krupna da bi efikasno uklanjala suspendovane materije iz vode.

Otpadna šljaka iz visokih peći (WIS) je uzeta sa deponije otpadne šljake u postrojenju za proizvodnju čelika „US Steel-Srbija“, Smederevo. Šljaka je složen heterogen materijal koji se uglavnom sastoji od oksida silicijuma, gvožđa i kalcijuma.

Prisustvo oksida kalcijuma u šljaci je za posledicu imalo neglu promenu sredine iz neutralne u baznu (pH 11,25). Da bi se eliminisao štetan uticaj konstituenata otpadne šljake na pH vode materijal je modifikovan. Nov materijal, *modifikovana otpadna šljaka (MWIS)*, je na pogled „praškastog“ izgleda, što je prikazano na slici 5-1. Hemijskom analizom je utvrđeno da su originalne aktivne supstance, u ovom slučaju oksidi trovalentnog Fe, zadržale isti oblik i kvantitet. Iz tog razloga je nov, modifikovan materijal uvršten u listu ispitivanih materijala i podvrgnut ispitivanjima zajedno sa ostalim materijalima. Hemijski sastav šljake i modifikovane otpadne šljake je prikazan u tabeli 5-2.

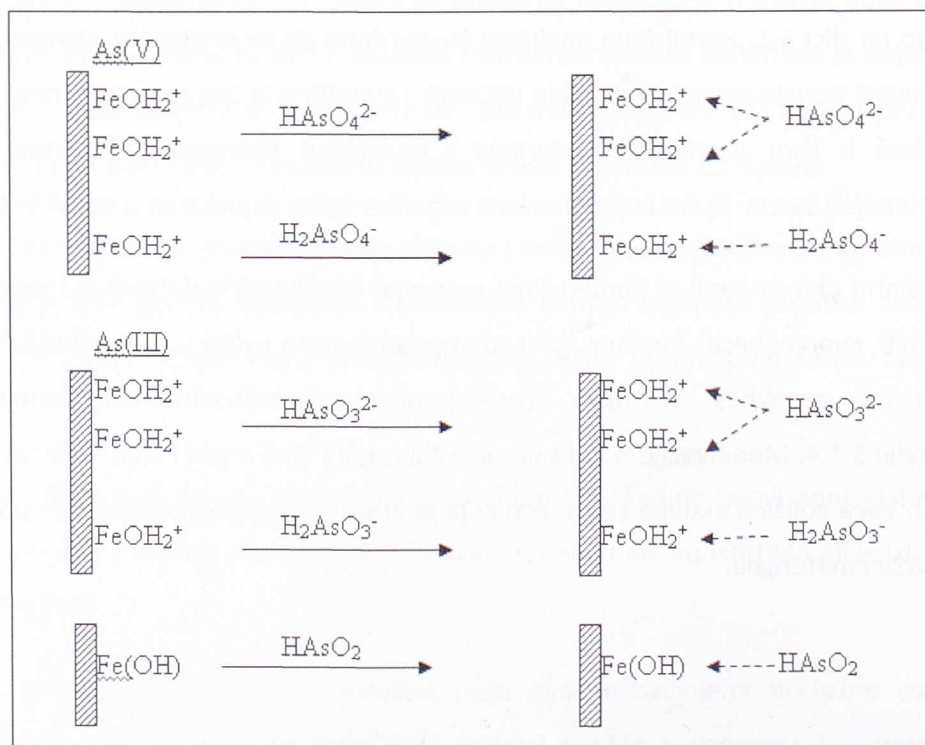
Ispitivani granularni aktivni uglj je komercijalni materijal (Karbozjak®) dobijen iz industrije „Miloje Zakić“ u Kruševcu. Kvarcni pesak i aktivni uglj su impregnirani sa Fe(III) u cilju poboljšanja osnovnih sorpcionih svojstava osnovnog materijala. Proces impregnacije aktivnim supstancama je detaljno opisan u poglavlju 5.1.4. Modifikacijom je fiksirano 12,2 mg/g i 28,6 mg/g Fe(III) na kvarcnom pesku i aktivnom uglju. Veća količina aktivne supstance koja je fiksirana na aktivnom uglju pripisuje se većoj specifičnoj površini materijala.

5.2.1.2 Mehanizam sorpcije arsena na gvožđe(III)-oksid impregniranim materijalima

U brojnim istraživanjima je pokazano da gvožđe(III)-hidroksid ima visok afinitet prema svim oblicima neorganskog arsena u vodi. Gvožđe(III)-hidroksid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, je takođe poznat kao hidratizirani gvožđe(III)-oksid ili monohidrat, $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na površini čvrste faze nalaze se različiti oblici hidratiziranog gvožđe(III)-oksida (HFO) u zavisnosti od pH vode: FeOH^{2+} , FeOH i FeO^- [107]. Ravnoteža između aktivnih oblika na površini HFO može biti napisana kao [85]:



Osenčene linije predstavljaju čvrstu fazu. U neutralnim uslovima preovlađuju FeOH^{2+} i FeOH koji su selektivno vezuju As(III) i As(V). Na slici 5-3 prikazana je pojednostavljena shema ovog procesa [86]. Proces adsorpcije u neutralnim uslovima se odvija zahvaljujući prisustvu FeOH na čijoj se površini vezuju molekulske oblike As(III), HAsO_2 , i prisustvu FeOH^{2+} na čijoj se površini vezuju jonske oblike As(V), H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} . Visok afinitet HFO i prema jonskim i prema molekulskim oblicima arsena daje značajnu komparativnu prednost ovoj aktivnoj supstanci u primeni u realnim sistemima za prečišćavanje vode u odnosu na druge koje pokazuju afinitet samo prema jonskim oblicima arsena.



Slika 5-3. Mehanizam sorpcije As(III) i As(V) na površini hidratiziranog gvožđe(III)-oksida [86]

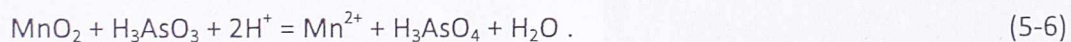
5.2.1.3 Mehanizam sorpcije arsena na otpadnim materijalima

Sorpcija arsena na materijalu kompleksne fizičko-hemijske strukture kao što je otpadna šljaka, WIS, iz proizvodnje čelika je složen proces. Pretpostavlja se da su dva mehanizma zaslužna za vezivanje arsena na WIS [55]. Na većim pH vrednostima ($\text{pH} \sim 12$), joni kalcijuma se vezuju za arsen i formiraju kalcijum-arsenat:

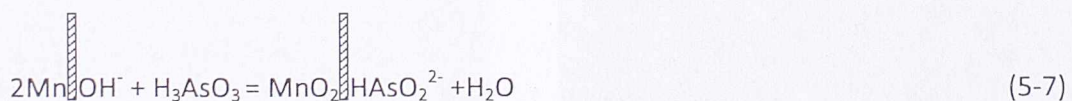


U uslovima neutralnog pH, gvožđe i gvožđe-oksidi iz šljake vezuju arsen iz vode u složenim heterogenim reakcijama. Sorpcija As(III) na amorfnom Fe(III) stabilizuje slobodni arsen i formira nerastvorna jedinjenja arsena kao što je FeAsO_4 . Koji je od ova dva mehanizma dominantniji predstavlja još uvek predmet istraživanja [55].

Otpadni filtarski pesak je materijal sačinjen od običnog kvarcnog peska koji je impregnisan aktivnim supstancama MnO_2 i $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mehanizam vezivanja arsena za različite oblike HFO je opisan u prethodnom poglavlju. Efikasnost otpadnog filtarskog peska mogla bi dodatno biti poboljšana prisustvom MnO_2 za koji se pretpostavlja da je odgovoran za oksidaciju As(III), što se može predstaviti sledećom jednačinom [29]:



Konačno, reakcija vezivanja As(V) na površinu MnO_2 može predstaviti jednačinom [29]:



gde Mn-OH predstavlja reaktivnu hidroksilnu grupu na površini MnO_2 a $(\text{MnO})_2\text{AsOOH}$ predstavlja površinski kompleks As(V).

5.2.1.4 Fizičke karakteristike materijala

Fizičke karakteristike ispitivanih materijala prikazane su u tabeli 5-3.

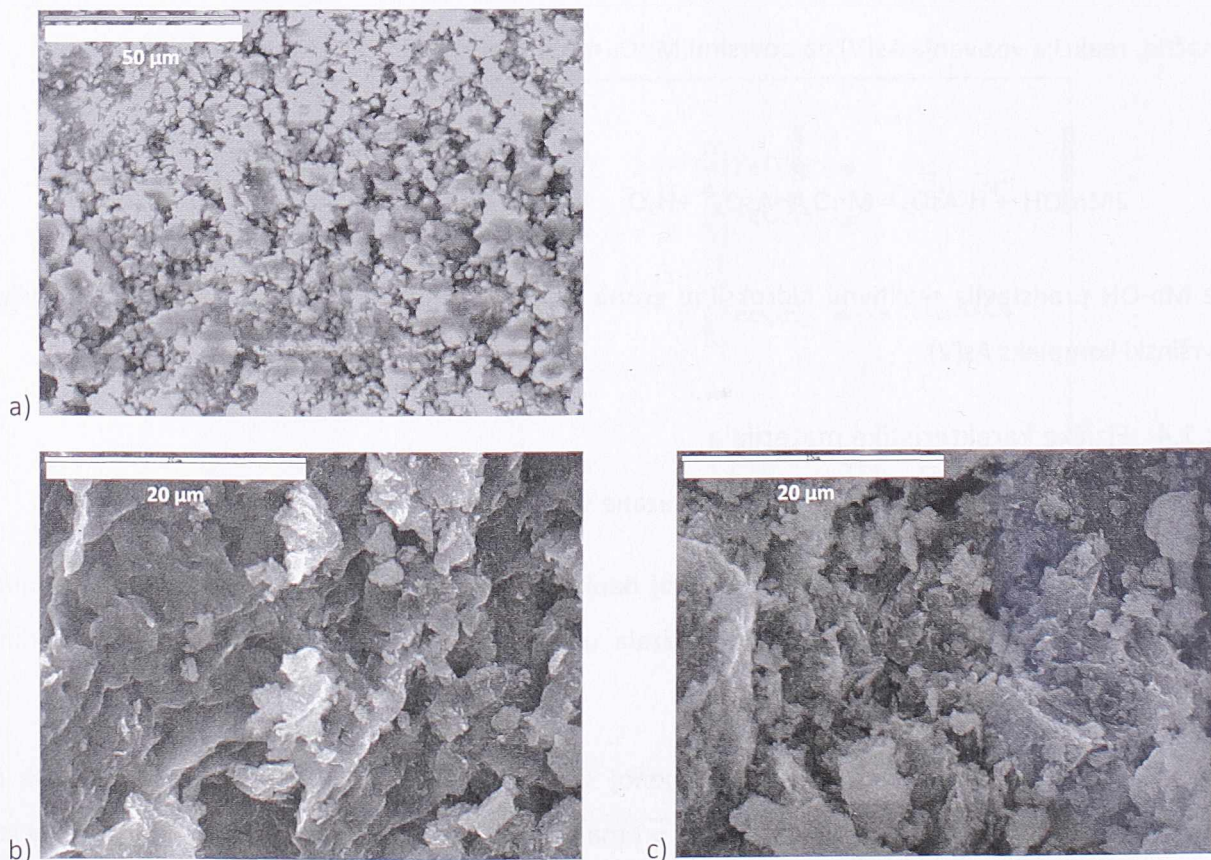
Ispitivani zeolit iz prirodnog ležišta u Vranjskoj Banji je materijal sa relativno velikom specifičnom površinom ($45,7 \text{ m}^2/\text{g}$). SEM analiza je pokazala mikroporoznu strukturu zeolita sa mikronskim porama što je prikazano na slici 5-4a.

Gline su materijali poznati po izuzetno razvijenoj specifičnoj površini. Pored hemijskog sastava i prisustva aktivnih supstanci koje imaju afinitet prema As, razvijenost specifične površine materijala je podjednako važna karakteristika sa aspekta odvijanja procesa sorpcije. Specifična površina glina,

bentonita i sepiolita, koji su korišćeni u eksperimentima je 593 i 286 m²/g, ujedno i najveća u poređenju sa ostalim materijalima. Kao i na ostalim ispitivanim materijalima i na glinama je uočena porozna struktura. Na SEM snimcima koji su prikazani na slici 5-4b vidljiva je fibrozna struktura sepiolita dok je se u poroznoj mikrostrukturi bentonita, koja je prikazana na slici 5-4a, uočavaju pore mikronske veličine i različitog oblika.

Tabela 5-3. Fizičke karakteristike ispitivanih materijala

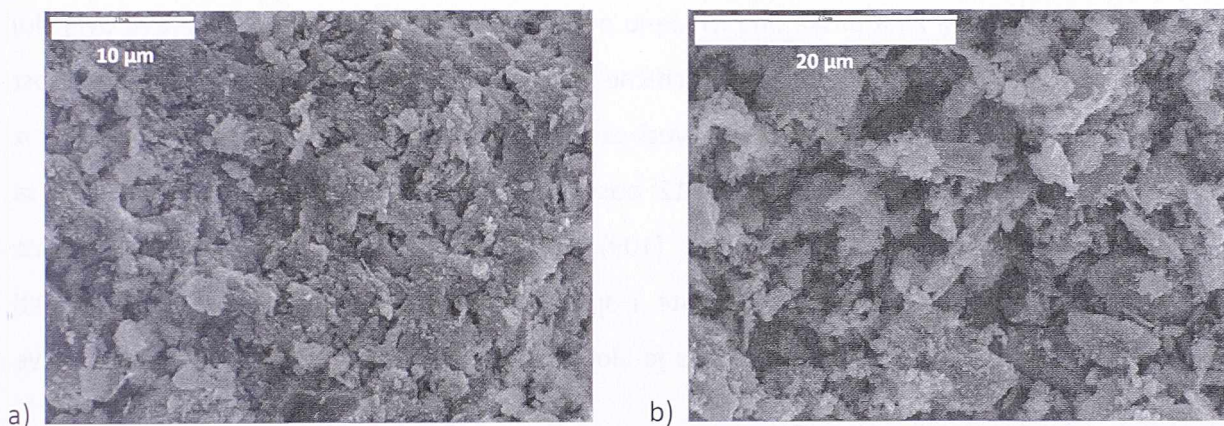
Sorbent	Veličina zrna (mm)	Gustina (g/cm ³)	BET specifična površina (m ² /g)
<i>Prirodni materijali</i>			
Zeolit (Z)	0,4-0,8	0,75	45,7
Bentonit (B)	< 0,074	-	593,0
Sepiolit (S)	< 0,074	-	286,0
Limonit (L)	1-2	-	1,7
Piroluzit (P)	1-2	-	1,2
<i>Otpadni materijali</i>			
Otpadni filtarski pesak (WFS)	1,25	0,85	94,1
Otpadna šljaka (WIS)	0,47	2,3	2,9
<i>Modifikovani materijali</i>			
Modifikovana otpadna šljaka (MWIS)	0,34	1,9	17,17
Modifikovani kvarcni pesak (QSFe)	0,80	1,1	2,22
Modifikovani aktivni ugalj (GACFe)	0,5	0,5	1024,8



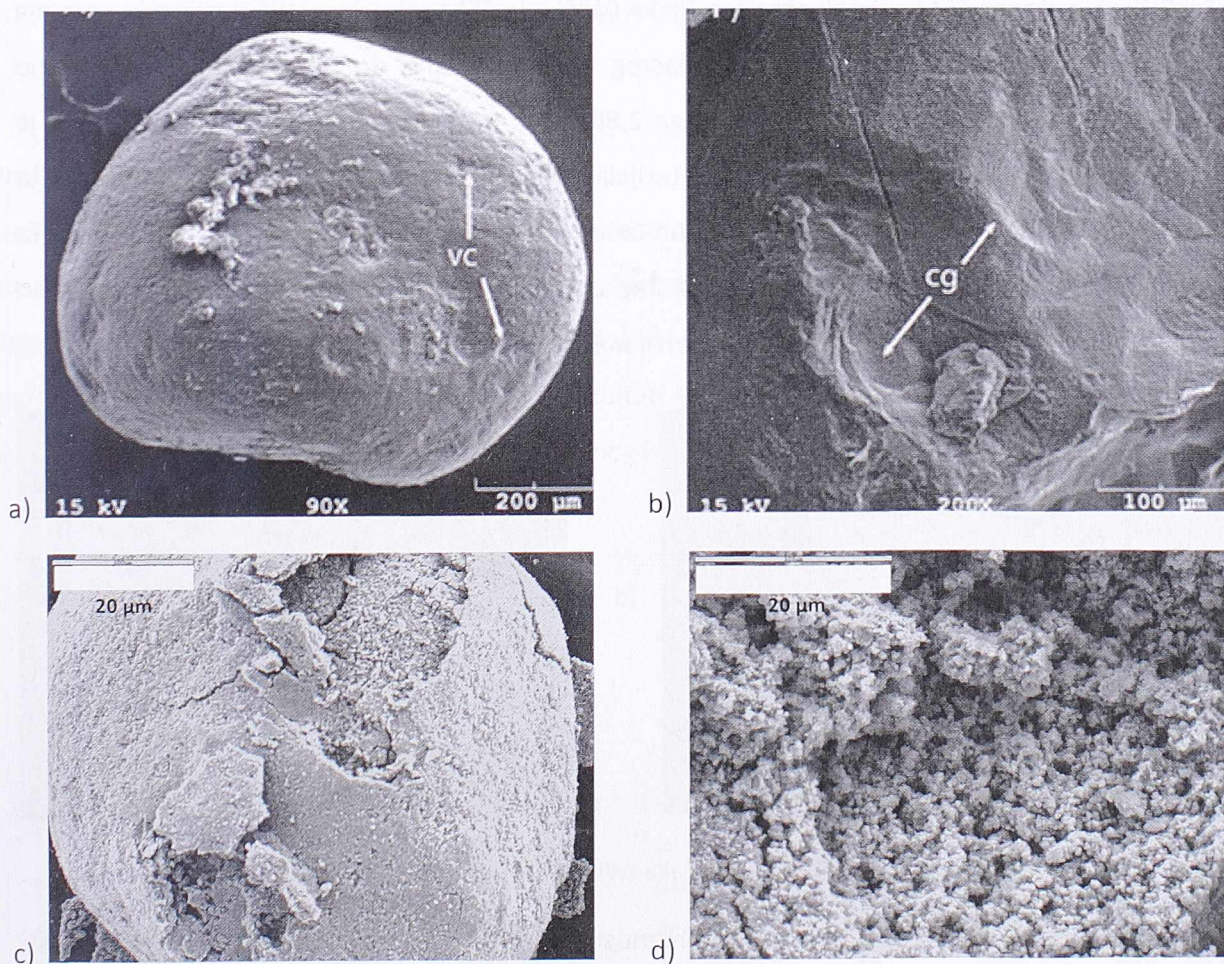
Slika 5-4. SEM snimci a) zeolita i glina: b) bentonit, c) sepiolit.

Prirodni minerali gvožđa i mangana, limonit i piroluzit, su nakon mlevenja prosejani i u eksperimentima je korišćena frakcija granulacije 1-2 mm. Specifična površina ovih frakcija je relativno niska, ispod $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ali je SEM analizom utvrđeno da je površina ovih materijala sačinjena od delića veličine nekoliko stotina nanometara do nekoliko mikrona kao što je prikazano na slici 5-5.

Na slici 5-6 su prikazani SEM snimci zrna kvarcnog peska i otpadnog filtarskog peska (WFS).



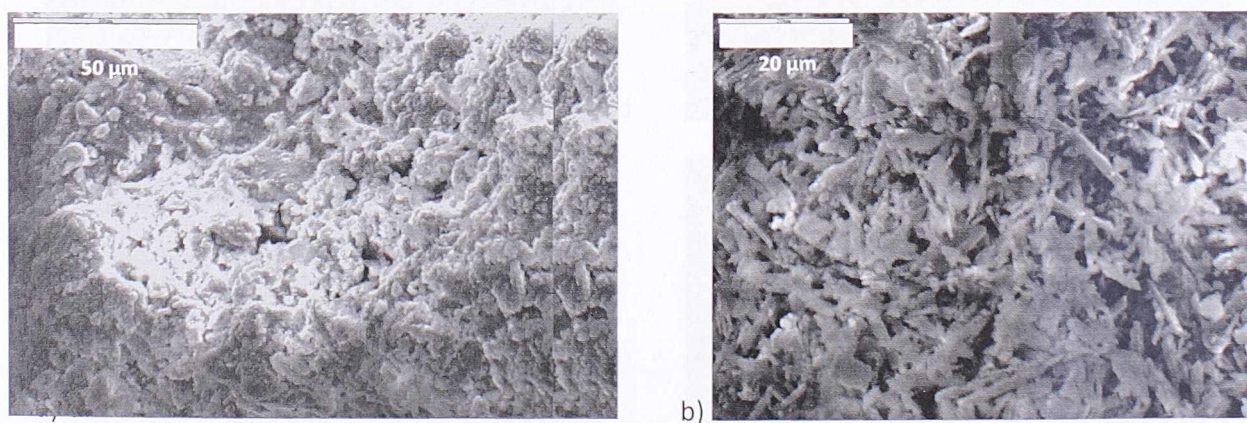
Slika 5-5. SEM snimci: a) limonit, b) piroluzit.



Slika 5-6. SEM snimci kvarcnog peska [108] i otpadnog filtarskog peska: a) zrno kvarcnog peska, b) površina zrna peska, c) zrno WFS, d) površina zrna WFS – porozni sloj od Fe i Mn oksida.

Pretpostavlja se da je relativno visoka specifična površina WFS posledica prirodne impregnacije čistog kvarcnog peska oksidima metala. Proces impregnacije filtarske ispune je prirodan proces koji se odigrava u filtarskom polju tokom dugog vremenskog perioda rada filtra a hemijska analiza WFS je pokazala prisustvo oksida gvožđa i mangana. Prisustvo krstog sloja sačinjenog od taložljivih $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i MnO_2 je vidljivo na SEM snimcima (slika 5-6,c,d). Zrno čistog kvarcnog peska je glatke površine, sa vrlo malo razvijenom poroznošću (slika 5-6b) i specifična površina čistog peska je $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Krsti sloj koji je formiran preko nosećeg zrna peska ima izraženu poroznost i pretpostavlja se da upravo ovaj sloj doprinosi značajnom povećanju ukupne specifične površine WFS ($94,1 \text{ m}^2/\text{g}$). Da je vrednost specifične površine sličnih filtarskih ispuna u vezi sa impregnirajućim slojem potvrđuju i podaci iz literature. U istraživanju koje je obuhvatilo 12 postrojenja za prečišćavanje podzemne vode sa povećanim sadržajem Fe i Mn u Holandiji, [109], utvrđeno je da vremenom raste debljina impregnirajućeg sloja a paralelno sa tim raste i specifična površina filtarske ispune. Vrednosti specifične površine analiziranih filtarskih ispuna je bio u opsegu $5\text{-}201 \text{ m}^2/\text{g}$ što je povećanje do dve stotine puta u odnosu na noseći materijal.

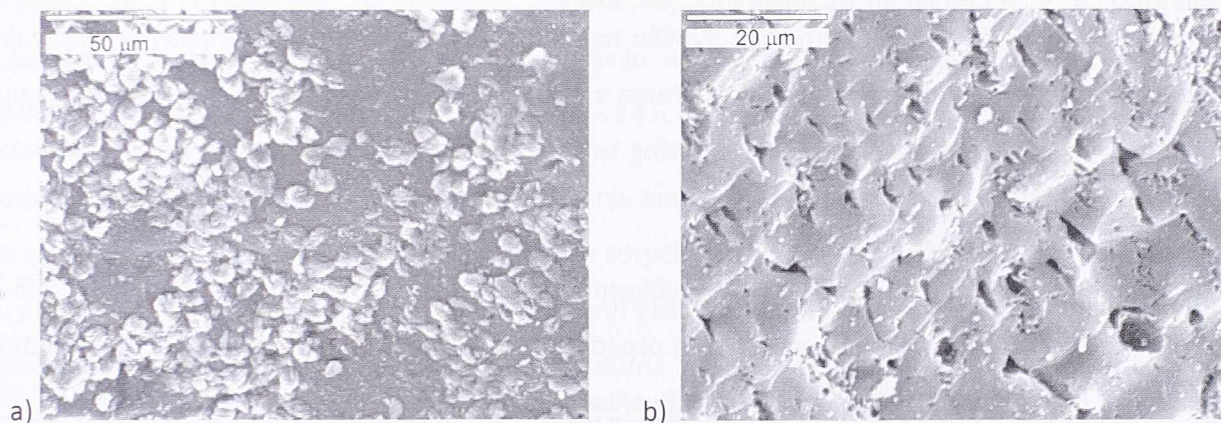
Na slici 5-7a je prikazan SEM snimak otpadne šljake (WIS). Na SEM snimcima WIS uočljiva je porozna struktura materijala sa većim porama okruglastog oblika, veličine do $20 \mu\text{m}$ što je verovatno uzorkovalo i manju specifičnu površinu od svega $2,86 \text{ m}^2/\text{g}$. Modifikacija otpadne šljake (MWIS) je neznatno promenila izgled mikrostrukture materijala dajući igličast izgled pornom sistemu što je prikazano na slici 5-7b dok je specifična površina modifikovanog materijala povećana nekoliko puta ($17,16 \text{ m}^2/\text{g}$). Povećanje specifične površine uz nepromenjen kvantitet aktivnih susptanci za arsen može doprineti poboljšanju sorpcionih performansi materijala.



Slika 5-7. SEM snimci: a) otpadna šljaka (WIS), b) modifikovana šljaka (MWIS).

Aktivni uglj ima daleko više izraženu mikroporoznost od kvarcnog peska što potvrđuju i vrednosti zapremine mezopora i makropora. BET analizom je utvrđena zapremina mezopora modifikovanog kvarcnog peska i aktivnog uglja je $0,0048$ i $0,1225 \text{ cm}^3/\text{g}$ dok je zapremina mikropora $0,00089$ i

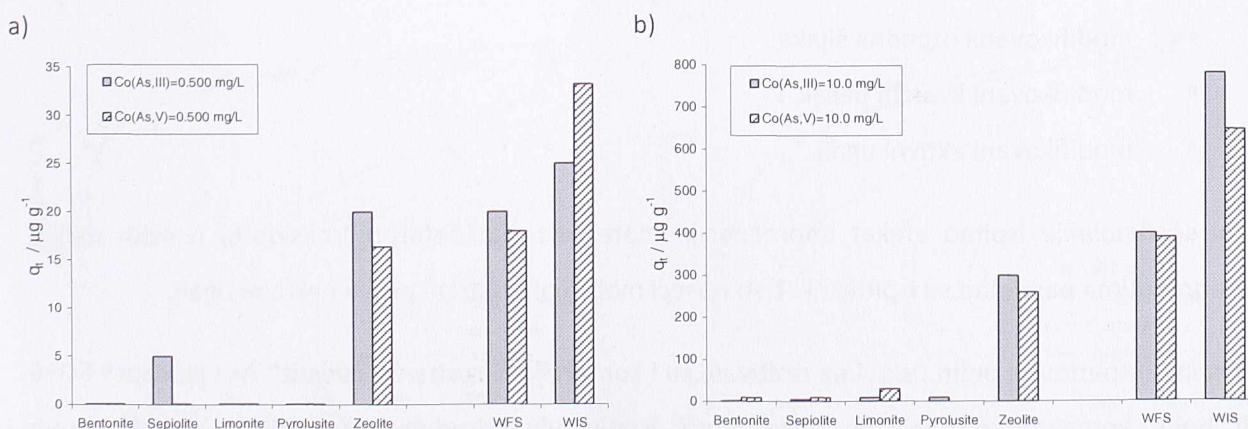
0,3706 cm³/g. Zahvaljujući izrazito razvijenoj mikroporoznosti specifična površina aktivnog uglja je 1200 m²/g dok je vrednost nakon modifikacije iznosila 1024,8 m²/g. Na SEM snimcima uočljivo je prisustvo aktivne supstance u ljuspastom obliku, veličine nekoliko mikrona, fiksirano na površini materijala, kako je to prikazano na slici 5-8. Pretpostavlja se da su visoko razvijena mikroporoznost aktivnog uglja i velika specifična površina omogućile i bolji stepen impregnacije aktivnom supstancom jer je veća zapremina mikropora bila slobodna za fiksaciju aktivne supstance.



Slika 5-8. SEM snimci: a) modifikovan kvarcni pesak (QSF), b) modifikovan aktivni uglj (GACFe).

5.2.2 Preliminarna istraživanja

Preliminarna istraživanja su rađena u šaržnom sistemu da bi se ispitala efikasnost prirodnih i otpadnih materijala i izvršila selekcija za naredna detaljnija istraživanja. Eksperimenti u šaržnom sistemu su rađeni za dva valentna stanja arsena, As(III) i As(V), sa početnom koncentracijom $C_0=0,500$ mg/L i 10,0 mg/L i vreme kontakta $\tau_c=2$ h. Rezultati efikasnosti prirodnih i otpadnih materijala u uklanjanju arsena iz vode su iskazani preko sorpcionog kapaciteta materijala, q , i prikazani su na slici 5-9.



Slika 5-9. Preliminarna istraživanja: sorpcioni kapacitet prirodnih i otpadnih materijala za a) As(III), i b) As(V).
Uslovi: $C_0=0,500$ i 10,0 mg/L, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=2$ h.

U prvoj seriji preliminarnih ispitivanja od svih prirodnih materijala samo je zeolit pokazao afinitet prema As(III) i As(V) dok sepiolit samo za As(III) i to manje od 5 µg/g. Ostali prirodni materijali, bentonit, limonit, piroluzit nisu bili efikasni u uklanjanju arsena pri manjim početnim koncentracijama. Za veće početne koncentracije arsena, $C_0=10,0$ mg/L, svi prirodni materijali, osim zeolita, su pokazali male efikasnosti u uklanjanju arsena, manje od 20 µg/g. Bentonit, sepiolit i limonit su pokazali veći afinitet prema As(V) dok je piroluzit pokazao bolju efikasnost za As(III). Limonit i piroluzit su tvrdi mineralni materijali koji su mlevenjem i prosejavanjem dovedeni na nivo granulata za ispitivanje u šaržnom ekeperimentu. Fizičko-hemijska karakterizacija materijala je dokazala prisustvo supstanci koje imaju visok afinitet prema arsenu ali uprkos tome oni nisu ispoljili značajnu sorpcionu efikasnost. Pretpostavlja se da je razlog tome slabo izražena specifična površina granulata koji je pripremljen za potrebe eksperimenta.

Zeolit i otpadni materijali su se pokazali kao efikasni sorbenti za As(III) i As(V) u uslovima i niskih i visokih početnih koncentracija arsena. Zeolit i otpadni filtarski pesak su pokazali nešto veći afinitet prema As(III) dok je otpadna šljaka postigla bolju efikasnost za As(V).

Zbog slabo izraženih sorpcionih performansi u opsegu koncentracija do 0,500 mg/L koje su uobičajene za prirodne vodne sisteme, prirodni materijali: bentonit, sepiolit, limonit i piroluzit neće biti predmet daljih istraživanja u okviru detaljnih ispitivanja mehanizma sorpcije arsena.

U daljim eksperimentalnim fazama u okviru šaržnog sistema ispitivane su performanse odabranih materijala:

- zeolit,
- otpadni filtarski pesak,
- otpadna šljaka,

i svi modifikovani materijali:

- modifikovana otpadna šljaka,
- modifikovani kvarcni pesak, i
- modifikovani aktivni ugalj.

Da bi se detaljnije ispitaio efekat impregnacije materijala gvožđe(III)-hidroksidom, u svim daljim eksperimentima paralelno su ispitivani i čisti noseći materijali: kvarcni pesak i aktivni ugalj.

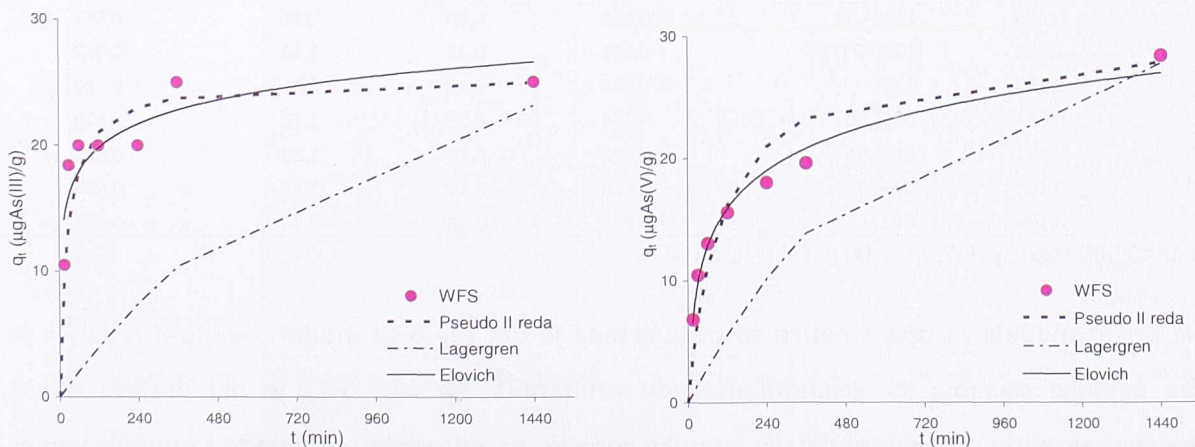
Pod istim eksperimentalnim uslovima ispitivani su i komercijalni sorbenti, Everzit® As i Lewatit® FO36 radi bolje komparativne analize performansi ispitivanih prirodnih, otpadnih i modifikovanih materijala u smislu njihove primene u realnim sistemima.

5.2.3 Analiza kinetike sorpcije arsena

Vreme kontakta je jedno od najvažnijih parametara koji utiču na efikasnost sorpcije. Na osnovu rezultata merenja iz serije eksperimenata u šaržnom sistemu može se dobiti funkcionalna zavisnost između efikasnosti/sorpcionog kapaciteta materijala i vremena kontakta – kinetička kriva sorpcije. Na osnovu ovih testova se takođe može dobiti vrednost kapaciteta sorbenta pri zasićenju (saturaciji) kao i vreme potrebno za postizanje ravnotežnog stanja. Ovi podaci predstavljaju ulazne parametre u eksperimentima za formiranje adsorpcionih izoterma [69]. Kinetika sorpcije As(III) i As(V) na izabranim materijalima je ispitivana za početnu koncentraciju arsena $C_0=0,5$ mg/L, u neutralnim uslovima (pH=7), u različitim vremenskim intervalima tokom 24 h.

Postoji nekoliko matematičkih modela za opisivanje kinetike procesa sorpcije i određivanje ključnih parametara procesa. Rezultati ispitivanja kinetike sorpcije arsena koji su prikazani u novijoj literaturi su pokazali da su modeli pseudo-I reda (Lagergren), pseudo-II reda i model Elovich-a najpogodniji za opis kinetike sorpcije metala na čvrstim sorbentima [89-91]. Teorijska razmatranja modela koji opisuju kinetiku sorpcionih procesa su prikazana u poglavlju 4.1.1.

Primenjena su sva tri modela za opisivanje kinetike sorpcije arsena: model pseudo-II reda, Lagergren i Elovich model. Na slici 5-10 su prikazane model krive i eksperimentalni podaci kinetike sorpcije arsena na otpadnom filtarskom pesku. Osnovni parametri sva tri modela su prikazani u tabeli 5-4 (pseudo-I reda, Lagergren), tabeli 5-5 (pseudo-II reda), i tabeli 5-6 (Elovich). Već se u grafičkom prikazu funkcionalne zavisnosti q_t vs. vreme t na slici 5-10 i bez detaljnije analize parametara kinetičkih modela uočava da odabrani modeli nisu svi podjednako uspešni u opisivanju kinetike sorpcije arsena na ispitivanim materijalima u datim eksperimentalnim uslovima. Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije, R^2 , utvrđeno je da model pseudo-II reda najviše odgovara eksperimentalnim podacima ($0,904 < R^2 < 0,9999$).



Slika 5-10. Modeliranje kinetike sorpcije As(III) i As(V) na WFS: model pseudo-I reda, pseudo-II reda i Elovich model. Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Tabela 5-4. Parametri Lagergren-ovog modela kinetike sorpcije As(III) i As(V)

Lagergren	As(III)			As(V)		
	q_e ($\mu\text{g/g}$)	k_L (1/min)	R^2	q_e ($\mu\text{g/g}$)	k_L (1/min)	R^2
Z	3,76	0,00062	0,111	17,62	0,001500	0,874
WFS	10,14	0,00135	0,519	24,75	0,001054	0,958
WIS	31,22	0,00204	0,891	24,64	0,001165	0,685
MWIS	11,15	0,00150	0,433	48,17	0,001199	0,939
QS	4,88	0,00084	0,263	12,17	0,000971	0,686
QSFe	5,28	0,00094	0,190	12,46	0,000995	0,621
GAC	3,76	0,00062	0,111	24,00	0,001046	0,946
GACFe	43,36	0,00211	0,987	27,91	0,001100	0,943
Lewatit®	34,88	0,00197	0,982	42,79	0,001147	0,986
Everzit®	31,84	0,00215	0,782	36,66	0,001126	0,987

Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $\text{pH}=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Tabela 5-5. Parametri modela kinetike sorpcije pseudo-II reda

Pseudo II reda	As(III)				As(V)			
	q_e ($\mu\text{g/g}$)	k_2 ($\text{g}/(\mu\text{g min})$)	h ($\mu\text{g/gmin}$)	R^2	q_e ($\mu\text{g/g}$)	k_2 ($\text{g}/(\mu\text{g min})$)	h ($\mu\text{g/gmin}$)	R^2
Z	20,0	0,048121	19,3	1,000	25,7	0,000593	0,39	0,997
WFS	25,4	0,001572	1,0	0,999	29,8	0,000329	0,293	0,989
WIS	47,6	0,000233	0,5	0,994	51,7	0,000427	1,143	0,999
MWIS	47,8	0,002334	5,3	1,000	55,2	0,000121	0,368	0,996
QS	15,1	0,010886	2,5	1,000	21,9	0,000978	0,469	1,000
QSFe	25,1	0,011017	6,9	1,000	25,6	0,000945	0,618	1,000
GAC	20,0	0,048121	19,3	1,000	29,7	0,000351	0,31	0,989
GACFe	50,8	0,000076	0,2	0,904	32,4	0,000157	0,165	0,998
Lewatit®	45,1	0,000158	0,3	0,965	45,6	0,000167	0,347	0,982
Everzit®	49,0	0,000168	0,4	0,994	38,7	0,000169	0,252	0,987

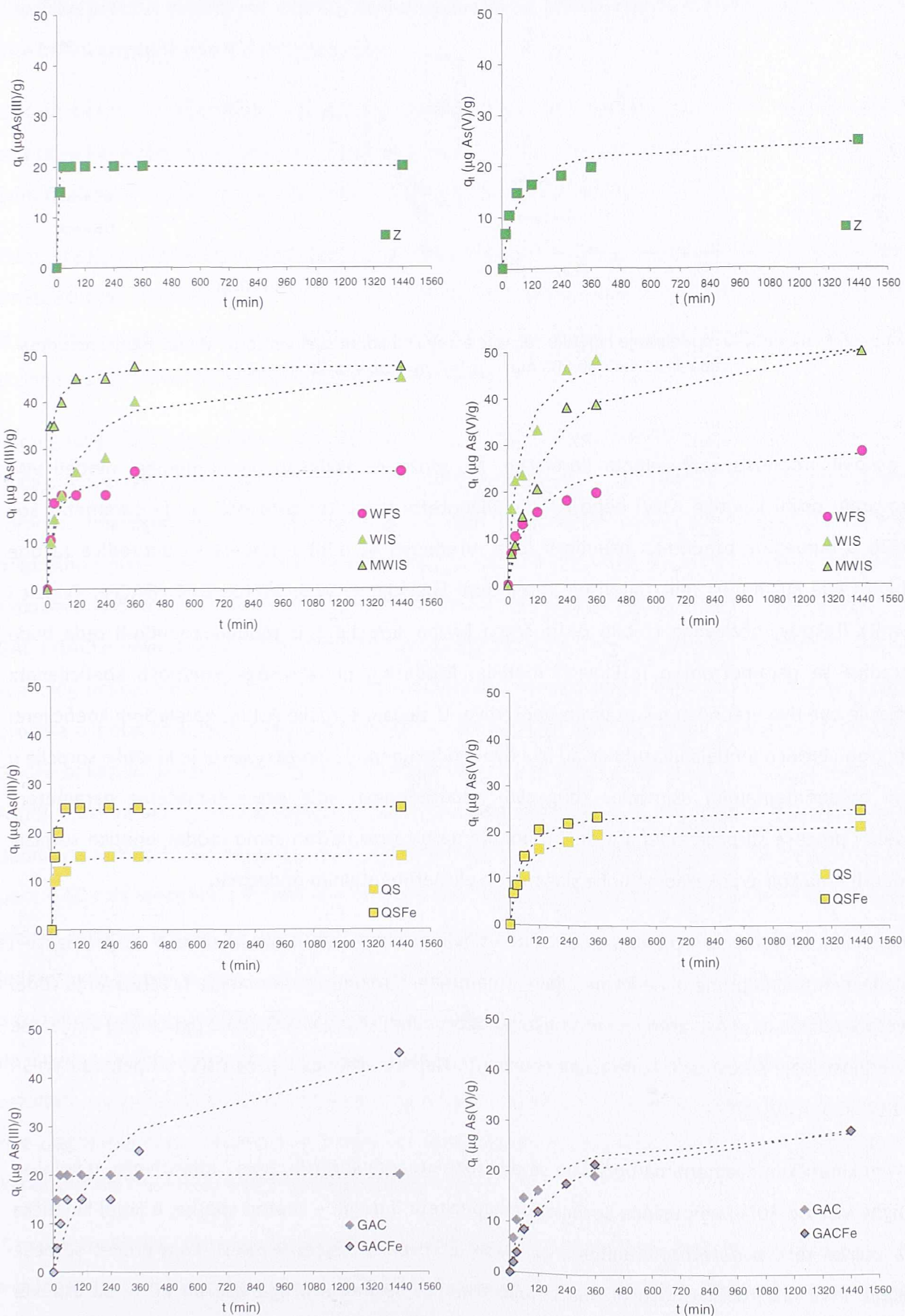
Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $\text{pH}=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Tabela 5-6. Parametri Elovich modela kinetike sorpcije As(III) i As(V)

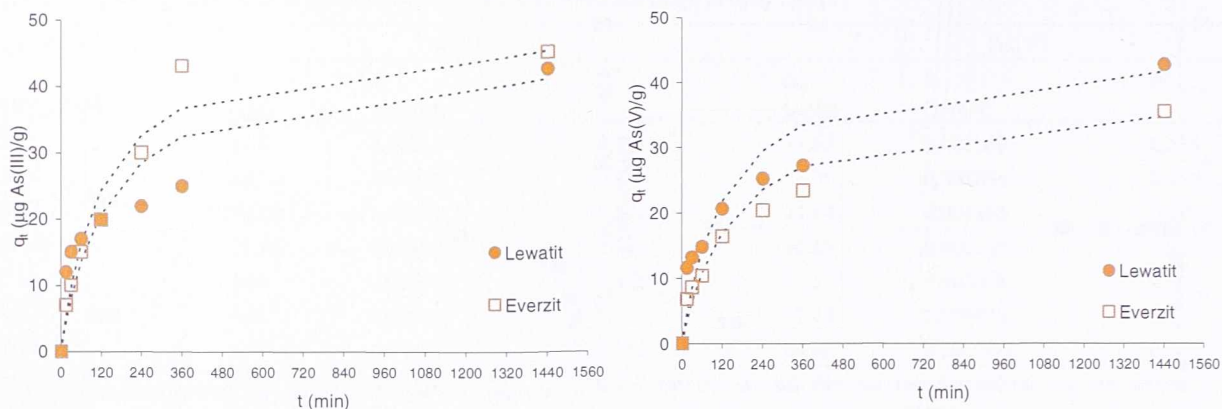
Elovich	As(III)			As(V)		
	b ($\text{g}/\mu\text{g}$)	a ($\mu\text{g/g min}$)	R^2	b ($\text{g}/\mu\text{g}$)	a ($\mu\text{g/g min}$)	R^2
Z	1,392	2667627182	0,351	0,27	2,07	0,978
WFS	0,365	31,65	0,766	0,22	1,31	0,983
WIS	0,125	1,72	0,957	0,12	3,97	0,907
MWIS	0,308	11364,93	0,855	0,09	0,96	0,952
QS	1,392	2667627182	0,351	0,23	1,51	0,972
QSFe	0,129	0,70	0,843	0,16	0,46	0,987
GAC	0,867	1078,36	0,754	0,28	1,70	0,928
GACFe	0,521	2353,41	0,578	0,23	1,83	0,888
Lewatit®	0,165	1,86	0,878	0,15	1,48	0,936
Everzit®	0,106	1,01	0,922	0,16	0,80	0,962

Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $\text{pH}=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Grafički prikaz modela za opis kinetike sorpcije arsena je dat samo za model pseudo-II reda jer je pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Na slici 5-11 je dat grafički prikaz modelovanja eksperimentalnih podataka kinetike sorpcije na prirodnim, otpadnim i modifikovanim materijalima. Slika 5-12 prikazuje modelovanje kinetike sorpcije na komercijalnim materijalima.



Slika 5-11. Matematičko modeliranje kinetike sorpcije arsena na prirodnim, otpadnim i modifikovanim materijalima - model pseudo-II reda. Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $\text{pH}=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.



Slika 5-12. Matematičko modeliranje kinetike sorpcije arsena na komercijalnim sorbentima - model pseudo-II reda. Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije, R^2 , može se zaključiti da primenjeni modeli više odgovaraju opisu kinetike As(V) nego As(III). Ravnotežni kapacitet sorbenta, q_e , je parametar koji figuriše u modelima pseudo-I i pseudo-II reda. Vrednosti q_e iz oba modela su uporedive za one sorbente gde su modeli pokazali visok korelacioni koeficijent (WIS, MWIS, GAC, GACFe, Everzit i Lewatit). Takođe, očekivano bi bilo da početna brzina sorpcije h iz modela pseudo-II reda bude uporediva sa parametrom a iz Elovich modela. Međutim, ni za visoke vrednosti koeficijenta korelacije ove dve vrednosti nisu sasvim uporedive. U slučaju sorpcije As(III), korelacioni koeficijenti Lagergren i Elovich modela ukazuju da su ova dva modela nepodesna za opisivanje kinetike sorpcije u datim eksperimentalnim uslovima. Zbog svih neodređenosti koje prate tumačenje parametara modela i procesa sorpcije arsena u daljim analizama biće razmatran samo model kinetike sorpcije pseudo-II reda koji je pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima.

Komercijalni sorbenti su ispitivani pod istim uslovima kao i ostali materijali radi bolje analize i procene eventualne primene ne-komercijalnih materijala u realnim sistemima za prečišćavanje vode. Najveća vrednost q_e je ostvarena na modifikovanoj otpadnoj šljaci, MWIS, ($55,2 \mu\text{g(AsV)}/\text{g}$) što je više od vrednosti koje su ostvarili komercijalni sorbenti. Najniže vrednosti q_e za As(V) su pokazali WFS i QSFe ($25,6 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$)

Na svim kinetičkim dijagramima uočavaju se dve faze procesa sorpcije: prva - intenzivnija, u kojoj se postigne više od 80% ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, i druga – znatno sporija, u kojoj kinetička kriva polako teži ravnotežnoj vrednosti, q_e , kada je sorbent zasićen i nakon koje proces sorpcije prestaje. Prva faza, u zavisnosti od materijala, traje 15-60 min a druga više od 20 h. Sa aspekta praktične primene sorbenata interesantnija je analiza prve, intenzivnije faze sorpcije zato što je i vreme kontakta između sorbenta i zagađivača u praktičnim uslovima kraće. Posebna pažnja analizi

dinamike procesa sorpcije sa aspekta mehanizma difuzije čestica zagađivača između tečne i čvrste faze biće posvećena u narednim poglavljima.

Matematičkim modeliranjem dobijeni su osnovni parametri modela pseudo-II reda, ravnotežni sorpcioni kapacitet, q_e , i koeficijent brzine sorpcije, k_2 , koji su prikazani u tabeli 5-5. Svi materijali, osim GACFe, su ispoljili veće vrednosti q_e pri sorpciji As(V) nego As(III).

Prirodni zeolit je pokazao približno iste vrednosti q_e (20 i 25,7 $\mu\text{g/g}$, za As(III) i As(V)). Nagib sorpcione kinetičke krive u početnim fazama procesa predstavlja početnu brzinu sorpcije, h . Za prirodni zeolit je ova brzina oko 50x veća u slučaju sorpcije As(III) i iznosila je 19,3 $\mu\text{g/gmin}$, što je ujedno i najveća brzina sorpcije u odnosu na ostale ispitivane materijale.

Impregnacija kvarcnog peska i aktivnog uglja gvožđe(III)-hidroksidom pokazala je dvojak efekat. U slučaju kvarcnog peska povećanje efikasnosti uklanjanja As(III) i As(V) je evidentno u svim fazama sorpcije. Impregnacijom QS aktivnom supstancom, gvožđe(III)-hidroksidom, sorpcioni kapacitet originalnog materijala je povećan 67% za As(III) i 17% za As(V) pri čemu su ravnotežni sorpcioni kapaciteti približno isti za oba oblika arsena na QSF_e (25,1 i 25,6 $\mu\text{g/g}$). Kinetičke krive sorpcije na GAC i GACFe pokazuju da efekat impregnacije materijala aktivnom supstancom nije isti kao u slučaju kvarcnog peska. Na oba grafika se zapažaju nešto lošiji rezultati kapaciteta sorpcije u ranim fazama procesa a početna brzina sorpcije je manja za impregirani materijal. Ipak, vrednosti q_e za GAC i GACFe pokazuju da su ravnotežni kapaciteti ipak veći za impregirane materijale (više od dva puta za As(III) i 9% za As(V)). Pretpostavlja se da lošijim efektima sorpcije u početnim fazama procesa doprinose flokule Fe(III) na površini nosećeg materijala koje su dimenziono veće od otvora jednog dela pora GAC i da smanjuju efekat inače izražene poroznosti nosećeg materijala (slika 5-8b). Umanjen efekat sorpcije arsena na aktivnom uglju impregirisanom Fe(III) može se objasniti na osnovu jednostavne pretpostavke: sorpcija je umanjena jer je smanjena površina aktivnog uglja na kome se arsen dobro adsorbira. Postupak impregnacije nije povećao ukupne efekte sorpcije arsena što znači da u ovim uslovima dominira proces fizičke sorpcije a ne proces hemisorpcije. Imajući u vidu dobijene rezultate može se zaključiti da primenjen postupak impregnacije materijala aktivnim supstancama nije odgovarajući za materijale sa izraženom unutrašnjom poroznošću jer očigledno inhibira fizičke karakteristike materijala koje pogoduju sorpciji arsena.

Otpadni materijali, otpadna šljaka (WIS) i modifikovana otpadna šljaka (MWIS) su pokazale visoke vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, veće nego za komercijalne sorbente. Kao i kod drugih materijala, vrednosti q_e su veće za As(V) nego As(III) ali se razlikuju za svega 8 % (WIS) i 15% (MWIS). Dodatno, MWIS je postigla više vrednosti q_e u odnosu na originalni materijal WIS (47,8 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 55,2 $\mu\text{gAs(V)/g}$). Pretpostavlja se da je povećanje kapaciteta MWIS u odnosu na WIS posledica

promene fizičkih karakteristika u toku procesa modifikacije. Procesom neutralizacije otpadne šljake došlo je do povećanja specifične površine modifikovanog materijala (sa 2,86 m²/g do 17,17 m²/g) bez promene hemijskog sastava u pogledu aktivnih supstanci.

Otpadni filtarski pesak (WFS) je postigao umerenije vrednosti q_e (25,4 μgAs(III)/g i 29,8 μgAs(V)/g) u odnosu na druge otpadne materijale ali obzirom da u kontaktu sa vodom ne pogoršava početni kvalitet rastvora to ga ne čini manje primenljivim u realnim sistemima za prečišćavanje.

Komercijalni materijali, granularni gvožđe(III)-hidroksid (Everzit As) i hibridna jonoizmenjivačka smola (Lewatit) su u datim eksperimentalnim uslovima pokazale približno iste karakteristike za oba oblika arsena. Sorpcioni kapacitet Lewatita je približno isti za oba oblika arsena (45,5 μg/g) dok je Everzit pokazao nešto veći afinitet prema As(III) (49 μgAs(III)/g i 38,7 μgAs(V)/g).

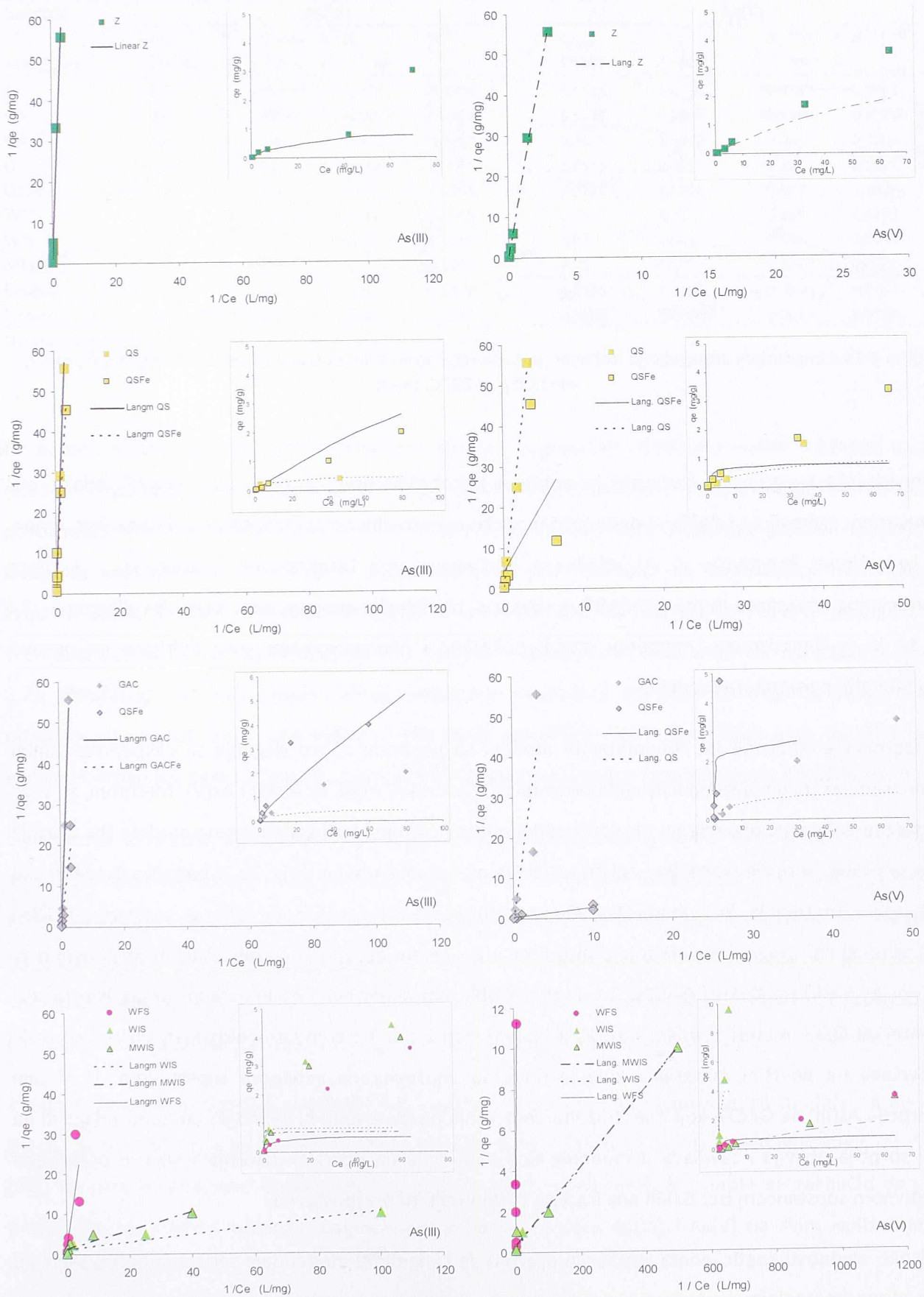
5.2.4 Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme predstavljaju funkcionalnu zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorbenta, q_e , od ravnotežne koncentracije zagađivača u rastvoru, C_e . Za analizu zavisnosti q_e vs. C_e odabrana su tri modela: Lengmirov, Frojndlihov i Dubinin-Raduskevich. Lengmirov model je razvijen prvenstveno za opisivanje hemisorpcije i baziran je na pretpostavci da količina adsorbata vezana za čvrstu fazu ne raste neograničeno sa porastom koncentracije u rastvoru već da se pri nekoj koncentraciji dostiže granična vrednost, q_{max} , kada je površina čvrste faze zasićena adsorbatom. Nasuprot tome, Frojndlihov model ne pretpostavlja dostizanje granične vrednosti q_{max} . Kako to u realnim uslovima nije slučaj, vodi se računa da se eksperimenti izvode u oblasti molariteta adsorbata u kojoj ne dolazi do zasićenja površine čvrste faze adsorbatom [110]. Dubinin-Radushkevich (D-R) model se primenjuje kada Lengmirov i Frojndlihov nisu dovoljni za objašnjenje fizičkih i hemijskih karakteristika sorpcije.

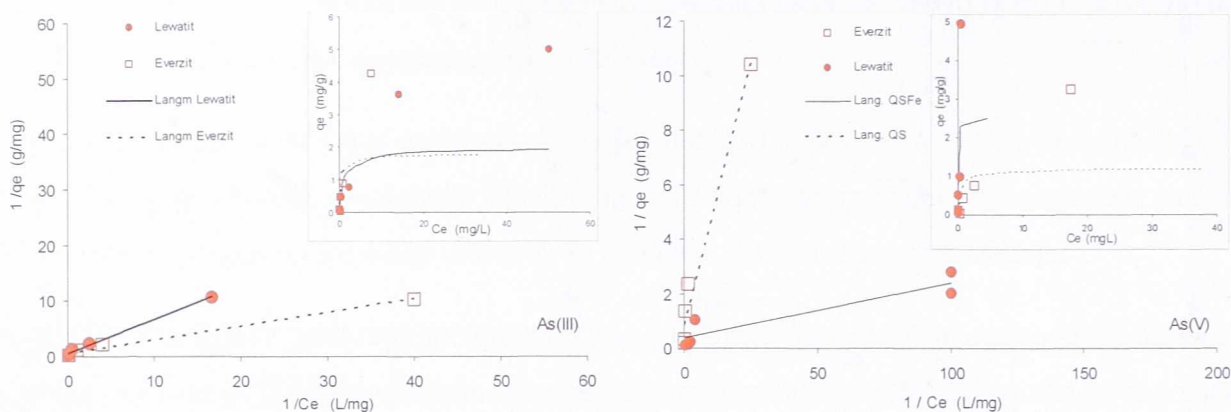
U narednom tekstu dat je prikaz modeliranja adsorpcionih izoterma po Lengmirovom, Frojndlihovom i D-R modelu. Na slikama 5-13 i 5-14 su prikazani rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka prema Lengmirovom modelu a u tabeli 5-7 su prikazani parametri modela. U nastavku, na slikama 5-15 i 5-16 su prikazane Frojndlihove izoterme za ispitivane materijale a u tabeli 5-8 su prikazani parametri Frojndlihovog modela. Na kraju, na slici 5-17 je prikazana linearizovana D-R izoterma a tabela 5-9 sadrži numeričke vrednosti parametara D-R modela. Rezultati svakog od ovih modela biće komentarisani u posebnim poglavljima.

Eksperimentalno određivanje zavisnosti q_e vs. C_e sprovedeno je u šaržnom sistemu, u neutralnim uslovima i u opsegu koncentracija $C_0=0-100,0$ mg/L za As(III) i As(V).

5.2.4.1 Adsorpcione izoterme po Lengmirovom (Langmuir) modelu



Slika 5-13. Lengmirove adsorpcione izoterme za prirodne, modifikovane i otpadne materijale. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.



Slika 5-14. Lengmirove adsorpcione izoterme za komercijalne sorbente. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

Linearizacija Lengmirove izoterme je urađena u koordinatnom sistemu $1/q_e$ vs $1/C_e$ odakle su, linearnom regresijom i dobijeni parametri modela: maksimalni ravnotežni sorpcioni kapacitet, q_{max} , i Lengmirova konstanta, K_L . U skladu sa pretpostavkama Lengmirovog modela, q_{max} je mera sorpcionog kapaciteta monomolekulskog sloja a K_L predstavlja energiju adsorpcije. Na slikama 5-13 i 5-14 je uz linearizovan Lengmirov model prikazana i nelinearizovana kriva dobijena na osnovu izračunatih parametara modela.

Adsorpcione izoterme po Lengmirovom modelu su pokazale dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za manji opseg početnih koncentracija, $C_0=0-10,0$ mg/L za As(III) i As(V). Međutim, za veće početne koncentracije arsena, eksperimentalni podaci odstupaju od Lengmirovog modela što ukazuje da se proces sorpcije nastavlja i nakon zasićenja monomolekulskog sloja. To je naročito izraženo kod otpadnih materijala koji imaju kompleksnu strukturu sa aspekta hemijskog sastava i fizičkih karakteristika. Lengmirova kriva je dobro fitovana u celom opsegu početnih koncentracija jedino za sorpciju As(III) na QSFe i GACFe. To se može objasniti činjenicom da je kvarcni pesak kao noseći materijal QSFe materijal male unutrašnje poroznosti i shodno tome se celokupan proces sorpcije završava na površini materijala koja je dodatno impregnirana aktivnom supstancom. U slučaju sorpcije As(III) na GACFe koji ima izraženu unutrašnju poroznost ne bi se moglo unapred zaključiti da se sorpcija obavlja i završava u monomolekulskom sloju na površini materijala koja je prekrivena aktivnom supstancom bez daljih analiza koje bi potvrdile tu pretpostavku.

Visoke vrednosti koeficijenata korelacije ukazuju da Lengmirov model daje relativno dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima i, shodno tome, da je hemisorpcija jedan od mehanizama koji je zastupljen u ukupnom procesu sorpcije.

Tabela 5-7. Parametri Lengmirovog modela adsorpcionih izoterma

Lengmir	As(III)				As(V)			
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
Z	0,97	0,056	0,973	0,9806	4,0686	0,0137	0,423	0,9993
GAC	9,96	0,007	0,997	0,9978	0,9329	0,1693	0,056	0,9745
GACFe	8,82	0,024	0,988	0,9998	2,7524	1,5610	0,006	0,8348
QS	9,52	0,005	0,998	0,9611	1,0533	0,0651	0,133	0,9910
QSFe	0,44	0,161	0,925	0,9404	0,8131	0,7706	0,013	0,9629
WFS	0,55	0,367	0,845	0,6240	0,77	1,18	0,008	0,9483
WIS	0,82	13,220	0,131	0,9343	4,04	12,71	0,001	0,9972
MWIS	0,70	6,196	0,244	0,9097	2,79	18,63	0,001	0,9918
Everzit	1,75	2,340	0,461	0,9900	1,1765	2,2083	0,005	0,9742
Lewatit	1,96	0,838	0,705	0,9942	2,5199	19,7095	0,001	0,8599

Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

Pri sorpciji As(III), prirodni zeolit i otpadni materijali su pokazali višestruko manje vrednosti q_{\max} (0,55-0,97 $\mu\text{gAs(III)/g}$) u odnosu na GACFe (8,82 mgAs(III)/g) što se može objasniti visoko razvijenom poroznošću GACFe i značajno većom specifičnom površinom koja pogoduje procesu sorpcije. Dodatno, vrednosti q_{\max} za As(III) su duplo manje od istih vrednosti za komercijalne materijale. Prirodni zeolit, šljaka i modifikovana šljaka su pokazali veći afinitet prema As(V) a postignute vrednosti q_{\max} (2,79-4,07 $\mu\text{gAs(V)/g}$) su veće nego za impregnirane i komercijalne materijale (1,17-2,75 $\mu\text{gAs(V)/g}$). Vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta pokazuju da otpadni pesak ima približno isti afinitet prema oba oblika arsena (0,55 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 0,77 $\mu\text{gAs(V)/g}$). Ipak, maksimalni kapacitet otpadnog peska je nekoliko puta niži od kapaciteta otpadne i modifikovane otpadne šljake.

Lengmirova konstanta, K_L , predstavlja energiju sorpcije: što je veća vrednost K_L to je veća energija sorpcije. Najveće vrednosti K_L je dobijena za otpadne materijale WIS (13,22 L/mgAs(III) i 12,71 L/mgAs(V)), MWIS (18,63 L/mgAs(V)) i Lewatit (19,70 L/mgAs(V)). Ovako visoke vrednosti K_L ukazuju da je kod ovih materijala hemisorpcija dominantnija u odnosu na fizičku. Pretpostavlja se da su niske vrednosti K_L kod ostalih materijala indikacija slabih hemisorpcionih veza i da dominira fizička sorpcija. Ova pretpostavka će biti proverena u analizi drugih modela adsorpcionih izoterma.

Vrednost bezdimenzionalnog koeficijenta R_L ukazuje na tip procesa i aplikativnost modela: za $R_L=0$ proces je nepovratan a tip izoterme: odgovarajuć za $0 < R_L < 1$, linearan ($R_L=1$) ili neodgovarajuć ($R_L > 1$) [92]. Na osnovu vrednosti koeficijenta R_L , koje su prikazane u tabeli 5-7, može se zaključiti da je primenjeni tip modela izoterme odgovarajuć jer je za sorpciju As(III) i As(V) na svim ispitivanim materijalima $0 < R_L < 1$.

5.2.4.2 Frojndlihove (*Freundlich*) izoterme

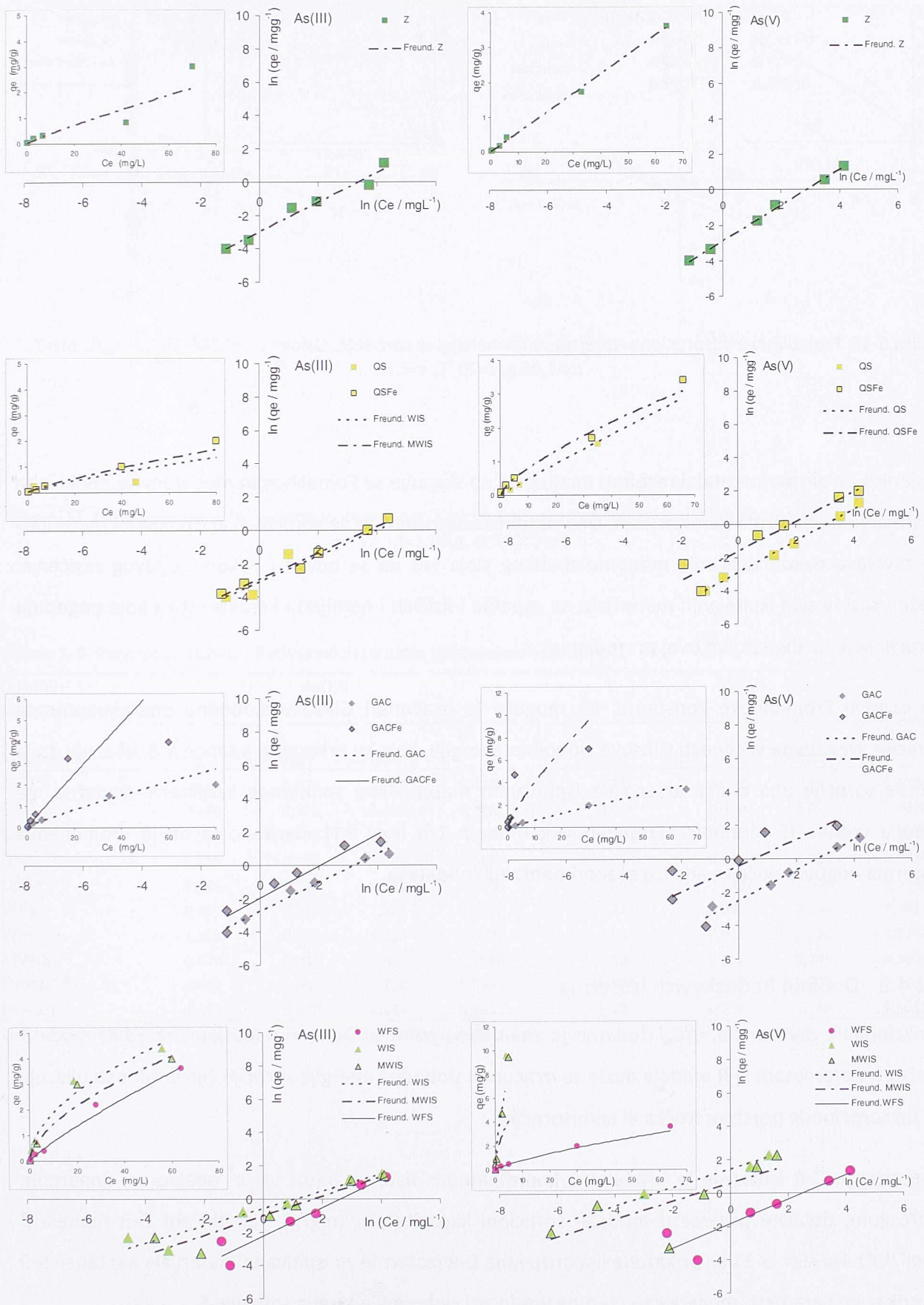
Analiza rezultata modeliranja adsorpcionih izoterma po Lengmirovom modelu je pokazala da eksperimentalni rezultati odstupaju od ovog modela zbog čega se pristupilo modeliranju izoterma po Frojndlihovom modelu. Za razliku od Lengmirovog modela, Frojndliхова izoterma ne pretpostavlja postojanje linearne zavisnosti q_e i C_e i ne pretpostavlja da q_e teži graničnoj vrednosti za velike početne koncentracije zagađivača u rastvoru. Vrednosti parametara Frojndlihovog modela, K_F i n , su prikazani u tabeli 5-8. Na slici 5-15 su prikazane Frojndlihove izoterme za prirodne, otpadne i modifikovane materijale. Na slici 5-16 su prikazane Frojndlihove izoterme za komercijalne materijale.

Tabela 5-8. Parametri Frojndlihovog modela adsorpcionih izoterma

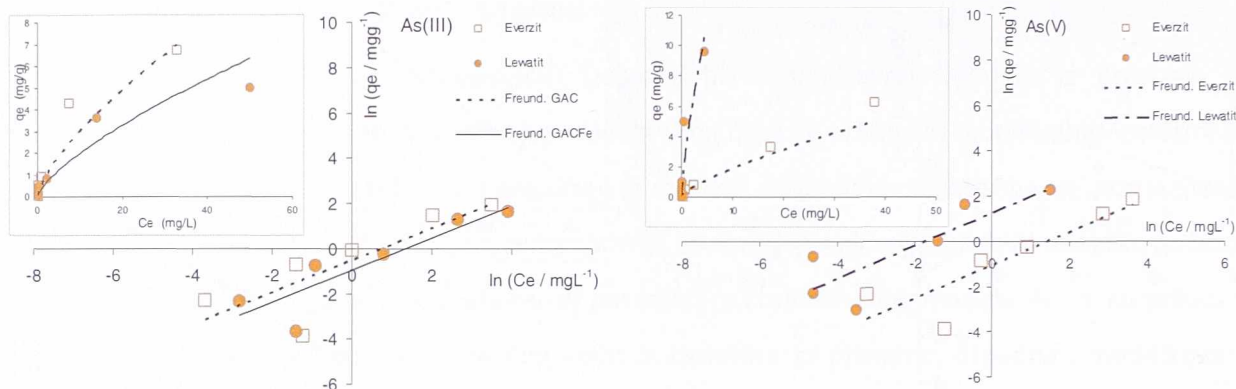
Materijali	As(III)				As(V)			
	K_F (L/g)	$1/n$ (L/g)	R^2	ΔG° (kJ/mol)	K_F (L/g)	$1/n$ (L/g)	R^2	ΔG° (kJ/mol)
Z	0,051	0,884	0,9675	-26,39	0,055	0,993	0,9977	-26,60
GAC	0,063	0,859	0,9811	-26,94	0,083	0,911	0,9733	-27,58
GACFe	0,140	0,962	0,9186	-28,86	0,647	0,789	0,5670	-32,60
QS	0,044	0,782	0,8833	-26,06	0,054	0,949	0,9947	-26,54
QSFe	0,053	0,789	0,9828	-26,48	0,151	0,721	0,9027	-29,05
WFS	0,110	0,843	0,9250	-28,27	0,157	0,727	0,8496	-29,15
WIS	0,567	0,519	0,9284	-32,28	3,010	0,591	0,6956	-36,34
MWIS	0,369	0,587	0,8895	-31,23	1,779	0,526	0,5690	-35,06
Everzit	0,590	0,706	0,6745	-32,37	0,347	0,735	0,7750	-31,08
Lewatit	0,382	0,718	0,7991	-31,31	3,497	0,733	0,7313	-36,71

Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

Linearizacija Frojndlihove izoterme je urađena u koordinatnom sistemu $\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$ odakle su, linearnom regresijom dobijeni parametri modela. Na slikama 5-15 i 5-16 je uz linearizovan Frojndlihov model prikazana i nelinearizovana kriva dobijena na osnovu računskih parametara modela. Sorpcione izoterme po Frojndlihovom modelu pokazuju mnogo bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima u odnosu na Lengmirov model na svim materijalima i oba oblika arsena. Visoki koeficijenti korelacije ukazuju da fizička sorpcija preovlađuje u ukupnoj sorpciji arsena u trovalentnom i petovalentnom obliku. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima analize Lengmirovih izoterma gde je utvrđeno da su hemisorpcione veze slabe. Najmanje slaganje Frojndlihovog modela je dobijeno za GACFe gde je u prethodnim razmatranjima utvrđeno postojanje jakih hemisorpcionih veza zahvaljujući prisustvu aktivnog Fe(III) sloja.



Slika 5-15. Freundlihove adsorpcione izoterme za prirodne, modifikovane i otpadne materijale. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.



Slika 5-16. Frojndlihove adsorpcijske izoterme za komercijalne sorbente. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

Činjenica da eksperimentalni rezultati imaju odlično slaganje se Frojndliovim modelom ne minimizira postojanje mehanizma hemisorpcije. Ona samo ukazuje na to da se sorpcija kod ispitivanih materijala ne završava nakon zasićenja monomolekuskog sloja već da se odvija i nakon njegovog zasićenja. Složen sastav svih ispitivanih materijala, sa aspekta i fizičkih i hemijskih karakteristika koje pogoduju sorpciji arsena ide u prilog ovoj pretpostavci.

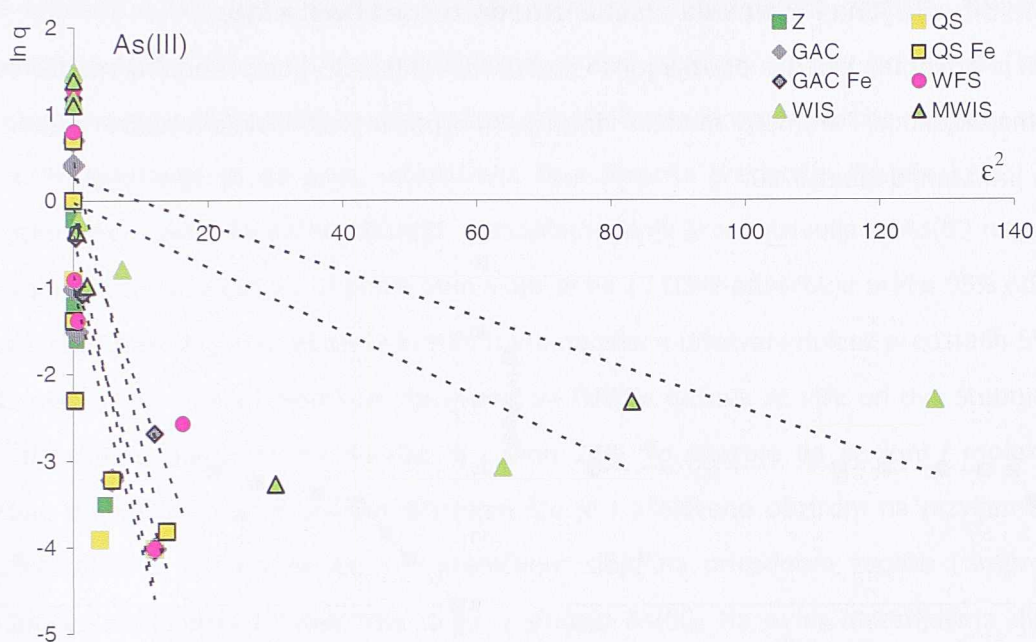
Na osnovu Frojndlihove konstante, K_F , moguće je izračunati Gibsovu slobodnu energiju procesa sorpcije. Negativne vrednosti Gibsove slobodne energije, koje su prikazane u tabeli 5-8, ukazuju da je proces sorpcije oba oblika arsena na ispitivanim materijalima spontanog karaktera. Dodatno, na osnovu vrednosti parametra Frojndliovog modela $1/n$ ($0 < n^{-1} < 1$) utvrđeno je da je Frojndliova izoterma odgovarajuća za analizu eksperimentalnih podataka.

5.2.4.3 Dubinin Radoskevich izoterma

Funkcionalna zavisnost $q_e=f(C_e)$ dodatno je analizirana pomoću Dubinin-Radushkevich (D-R) modela. Koristeći parametare D-R modela može se izračunati slobodna energija sorpcije čije vrednosti ukazuju na tip sorpcionog procesa: fizička ili hemisorpcija.

Linearizacija D-R izoterme je urađena u koordinatnom sistemu $\ln(q_e)$ vs. ϵ^2 odakle su, linearnom regresijom, dobijeni parametri modela: sorpcioni kapacitet X_m (mg/g) i koeficijent D-R modela β (mol^2/kJ^2). Na slici 5-17 su prikazane linearizovane D-R izoterme za ispitivane materijale a u tabeli 5-9 su prikazani parametri modela kao i brojne vrednosti slobodne energije sorpcije, E .

Vrednosti slobodne energije sorpcije su u opsegu $1 < E < 6,3$ kJ/mol što ukazuje da je sorpcija oba oblika arsena (As(III) i As(V)) na svim ispitivanim materijalima dominantno fizičkog karaktera.



Slika 5-17. Linearizovane adsorpcione izoterme po Dubinin-Raduskevich modelu. Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

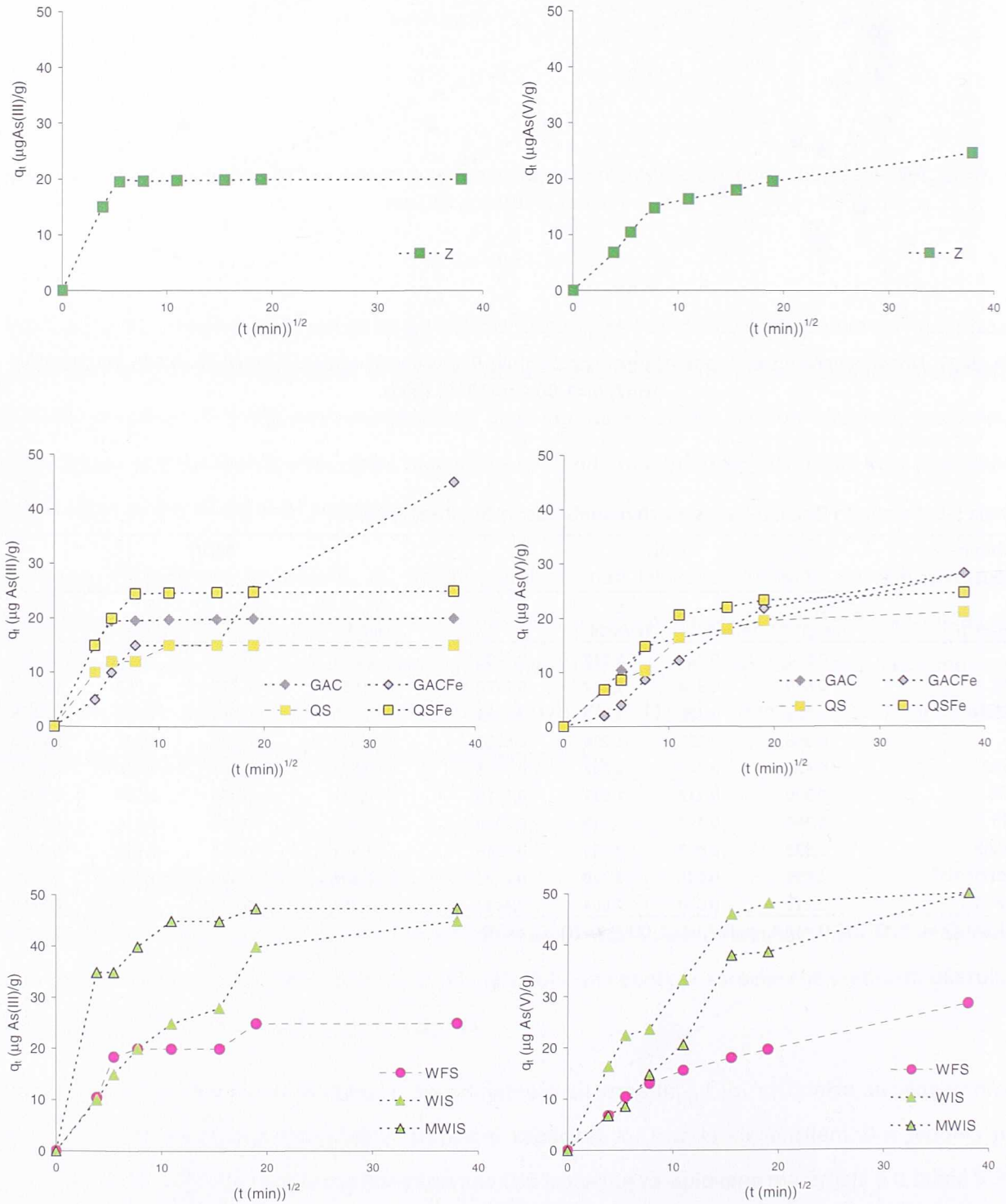
Tabela 5-9. Parametri Dubinin-Raduskevich modela adsorpcionih izoterma

Dubinin-Raduskevich Materijali	As(III)				As(V)			
	X_m (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R^2	X_m (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R^2
Z	0,534	0,327	1,237	0,6708	0,715	0,353	1,191	0,6744
GAC	0,670	0,338	1,217	0,7772	0,956	0,319	1,252	0,7670
GACFe	1,563	0,321	1,249	0,8221	1,577	0,076	2,560	0,2979
QS	0,366	0,298	1,296	0,6137	0,653	0,335	1,221	0,6738
QSFe	0,425	0,244	1,432	0,5986	0,832	0,133	1,940	0,5548
WFS	0,920	0,217	1,517	0,6316	0,711	0,095	2,294	0,3912
WIS	1,296	0,027	4,319	0,5996	2,558	0,016	5,526	0,4751
MWIS	0,978	0,037	3,659	0,4556	1,511	0,012	6,345	0,3003
Everzit As	1,073	0,036	3,720	0,2722	0,904	0,046	3,298	0,2896
Lewatit	1,211	0,070	2,664	0,4333	3,287	0,026	4,349	0,5667

Uslovi: $C_0=0,500-100,0$ mg/L, $pH=7$, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=6$ h.

5.2.5 Mehanizam difuzije jona i molekula arsena između tečne i čvrste faze

Na slici 5-18 je prikazana kinetika difuzije jona i molekula As(III) i As(V) na prirodnim, modifikovanim i otpadnim materijalima. Parametri modela kinetike transporta jona i molekula (po Weber-Morris modelu) su prikazani u tabeli 5-10.



Slika 5-18. Kinetika unutrašnje difuzije jona i molekula arsena na prirodnim, impregniranim i otpadnim materijalima. Uslovi: $C_0=0,500 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $m=1,00 \text{ g}$, $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=24 \text{ h}$.

Na svim krivama q_t vs. \sqrt{t} je izražena multilinearost. Na prirodnom zeolitu i impregniranim materijalima kinetičke krive su jasno definisane u dva stupnja: prvom vremenski kracem sa intenzivnijom sorpcijom i drugom znatno dužem gde je brzina procesa sorpcije manja u odnosu na prvu fazu. Pretpostavlja se da prva, intenzivnija faza sorpcije predstavlja difuziju jona i molekula arsena u graničnom sloju. Dodatno, difuzija u graničnom sloju je intenzivnija za As(III) nego za As(V) na svim ispitivanim materijalima. U graničnom sloju se na Z i QSFe adsorbuje preko 95% od ukupnog sorpcionog kapaciteta As(III) u relativno kratkom vremenskom intervalu dok se preostalih 5% sorbuje sporo i to više od 20 h. Na kinetičkom dijagramu za GACFe uočava se više od dva stupnja sorpcije As(III) a ravnotežno stanje se ne dostiže ni nakon 24h. To ukazuje da se joni i molekuli As(III) transportuju dominantno unutrašnjom difuzijom što je i očekivano obzirom na razvijen unutrašnji porni sistem GACFe. Adsorpcija As(V) u graničnom sloju na prirodnom zeolitu i impregniranim materijalima je nešto manje intenzivna nego u slučaju As(III). Na ovim materijalima difuzijom u graničnom sloju se ukloni >80% od ravnotežnog sorpcionog kapaciteta i to u nešto dužem vremenskom intervalu (do 120 min). Multilinearost kinetičke krive u slučaju sorpcije As(V) na GACFe je veoma slabo izražena i njen nagib je nešto manji nego u prethodnim slučajevima kada je difuzija na graničnom sloju bila jasno izražena. Pretpostavlja se da je, kao i u slučaju sorpcije As(III) na GACFe, unutrašnja difuzija preovlađujući mehanizam transporta jona As(V).

Dinamika sorpcije arsena na otpadnim materijalima, uključujući i modifikovanu otpadnu šljaku, je nešto kompleksnija nego kod prirodnih i impregniranih materijala. Multilinearost kinetičkih krivih je ispoljena u više od dva stupnja. Difuzija u graničnom sloju je izraženija u slučaju sorpcije As(III) nego As(V). U toku difuzije u graničnom sloju na otpadnim materijalima se uklanja 55-78% i 45-60% ravnotežnog sorpcionog kapaciteta As(III) i As(V). Difuzija jona i molekula As(III) i As(V) u graničnom sloju je u većoj ili manjoj meri izražena na svim otpadnim materijalima ali je mehanizam unutrašnje difuzije više izražen kod otpadne i modifikovane otpadne šljake nego kod drugih materijala.

Tabela 5-10. Parametri Weber-Morris modela difuzije jona i molekula arsena

Materijali	As(III)				As(V)			
	t min	C_p μg/g	k_p μg/g min ^{1/2}	R^2	t min	C_p μg/g	k_p μg/g min ^{1/2}	R^2
Z	0-30	0,22	3,62	1,00	0-60	0,18	1,92	1,00
GAC	0-60	2,08	2,68	0,89	0-120	0,89	1,57	0,96
GACFe	0-60	0,81	1,95	0,97	0-120	1,24	1,18	0,94
QS	0-60	1,53	1,63	0,86	0-120	0,40	1,43	0,98
QSFe	0-60	1,07	3,23	0,98	0-120	0,52	1,90	0,99
WFS	0-30	0,46	3,24	0,98	0-30	0,11	1,88	1,00
WIS	0-120	0,98	2,32	0,98	0-30	0,10	4,12	1,00
MWIS	0-30	1,89	6,88	0,92	0-240	2,64	2,40	0,96

Uslovi: $C_0=0,500$ mg/L, pH=7, $m=1,00$ g, $t=20$ °C, $\tau=24$ h.

Otpadni filtarski pesak ispoljava performanse slične impregniranim materijalima: izražena su jasno najmanje dva stupnja u dinamici sorpcije As(III) i As(V). Sorpcija As(III) u graničnom sloju na WFS je intenzivnija u odnosu na As(V): u graničnom sloju na WFS se uklanja 78% i 46% od ravnotežnog kapaciteta za As(III) i As(V).

Brojne vrednosti konstante Weber-Morris modela, $0 < C_p < 2,08 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $0 < C_p < 2,64 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$, koje su prikazane u tabeli 5-10, pokazuju da je difuzija u graničnom sloju izražena kod svih ispitivanih materijala za oba oblika arsena. Koji je od ova dva procesa dominantan, difuzija u graničnom sloju ili unutrašnja difuzija jona i molekula As(III) i As(V) u unutrašnji porni prostor sorbenata, i koliko utiče na celokupan proces sorpcije može se odrediti primenom drugih modela koji opisuju svaki od ovih fenomena posebno.

U tabeli 5-11 su prikazane brojne vrednosti parametara modela difuzije u graničnom sloju i unutrašnje difuzije koji su dobijeni na osnovu eksperimentalnih podataka kinetike sorpcije arsena na prirodnim, otpadnim i modifikovanim materijalima.

Tabela 5-11. Koeficijenti difuzije Weber-Morris modela za sorpciju arsena na prirodnim, impregniranim i otpadnim materijalima

Materijali	As(III)						As(V)					
	S_A 1/cm	k_F cm/min	R^2	D $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$	R^2	B_i -	k_F cm/min	R^2	D $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$	R^2	B_i -	
Z	0,203	0,0811	0,9386	0,294	0,7134	110224	0,0384	0,9799	1,3	0,9904	11617	
GAC	0,318	0,0518	0,9386	0,657	0,8727	39375	0,0245	0,9799	2,2	0,9795	5524	
GACFe	0,300	0,0248	0,9990	0,694	0,9854	17871	0,0093	0,9999	2,3	0,9969	2029	
QS	0,069	0,1328	0,8844	1,692	0,1425	62790	0,0914	0,9087	4,8	0,9769	15166	
QSFe	0,070	0,2447	0,9502	2,131	0,9758	91868	0,0904	0,9087	4,7	0,9669	15279	
WFS	0,061	0,2505	0,9997	6,946	0,5360	45085	0,1279	0,9799	14,0	0,9834	11404	
WIS	0,057	0,2088	0,9794	0,811	0,9080	121073	0,3479	0,9633	2,0	0,9300	81875	
MWIS	0,098	0,4105	0,7500	0,530	0,5288	263298	0,0644	0,9087	1,2	0,9944	18747	

Uslovi: $C_0=0,500 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $m=1,00 \text{ g}$, $t=20^\circ\text{C}$, $\tau=24 \text{ h}$.

Visoke vrednosti koeficijenata korelacije, R^2 , ukazuju da je Mathews-Weber model difuzije u graničnom sloju odgovarajuć za primenu na eksperimentalne rezultate kinetike sorpcije osim u slučaju sorpcije As(III) na modifikovanoj otpadnoj šljaci ($R^2=0,75$). Na kinetičkim dijagramima po Weber-Morris modelu, koji su prikazani na slici 5-18 zapaža se da je dinamika sorpcije As(III) na MWIS složenija nego na ostalim materijalima i da se odvija u nekoliko faza. To se može objasniti kompleksnom fizičko-hemijskom strukturom materijala koji poseduje izražena i fizička i hemijska svojstva koji pogoduju sorpciji As.

Vrednosti koeficijenta difuzije u graničnom sloju su u opsegu $0,0248 < k_F < 0,4105 \text{ cm/min}$ i $0,0093 < k_F < 0,3474 \text{ cm/min}$ za As(III) i As(V). Za materijale sa izraženom specifičnom površinom i unutrašnjom

poroznošću (Z, GAC, GACFe) koeficijent k_f je više od 10x manji u odnosu na ostale materijale. Očekivano je da će visoka unutrašnja poroznost materijala uzrokovati i izraženiju unutrašnju difuziju što će minimizirati uticaj sorpcije u graničnom sloju na sveukupan proces sorpcije.

Primena modela unutrašnje difuzije za opis sorpcije As(III) na materijalima sa izraženom unutrašnjom poroznošću (GAC, GACFe) je dala bolje rezultate u pogledu koeficijenta korelacije. Za sorpciju As(V) na ispitivanim materijalima primena modela unutrašnje difuzije je dala dobre rezultate, svi koeficijenti korelacije su u opsegu $0,93 < R^2 < 0,99$. Ovi rezultati su u saglasnosti sa kinetičkim dijagramima po Weber-Morris modelu, koji su prikazani na slici 5-18, na kojima se vidi da je unutrašnja difuzija pri sorpciji As(V) izražena na svim materijalima dok je za sorpciju As(III) izražena samo na materijalima sa razvijenom unutrašnjom poroznošću (GACFe).

Na osnovu koeficijenta difuzije u graničnom sloju, k_f , i koeficijenta unutrašnje difuzije, D , određen je Biotov broj, B_i , a vrednosti su prikazane u tabeli 5-11. Smatra se da je proces sorpcije pod uticajem mehanizma unutrašnje difuzije ukoliko je $B_i > 100$ dok je za $B_i < 100$ difuzija u graničnom sloju mehanizam koji preovlađuje [98].

Vrednosti Biotovog broja za sve ispitivane materijale su daleko iznad granične vrednosti što ukazuje da je proces sorpcije arsena na svim materijalima dominantno vođen difuzijom u graničnom sloju. Bez obzira na izražen mehanizam unutrašnje difuzije koji je naročito izražen pri sorpciji As(V) (slika 5-18), difuzijom u graničnom sloju se za kratko vreme ukloni 50-96% od ravnotežnog sorpcionog kapaciteta materijala u datim eksperimentalnim uslovima.

5.3 SELEKCIJA MATERIJALA ZA ANALIZU SORPCIJE ARSENA U NAREDNIM FAZAMA ISPITIVANJA

Na osnovu rezultata preliminarnih ispitivanja i ispitivanja procesa sorpcije u šaržnom sistemu u cilju izbora najefikasnijeg materijala za sorpciju arsenovih jedinjenja iz vode izvedeni su sledeći zaključci:

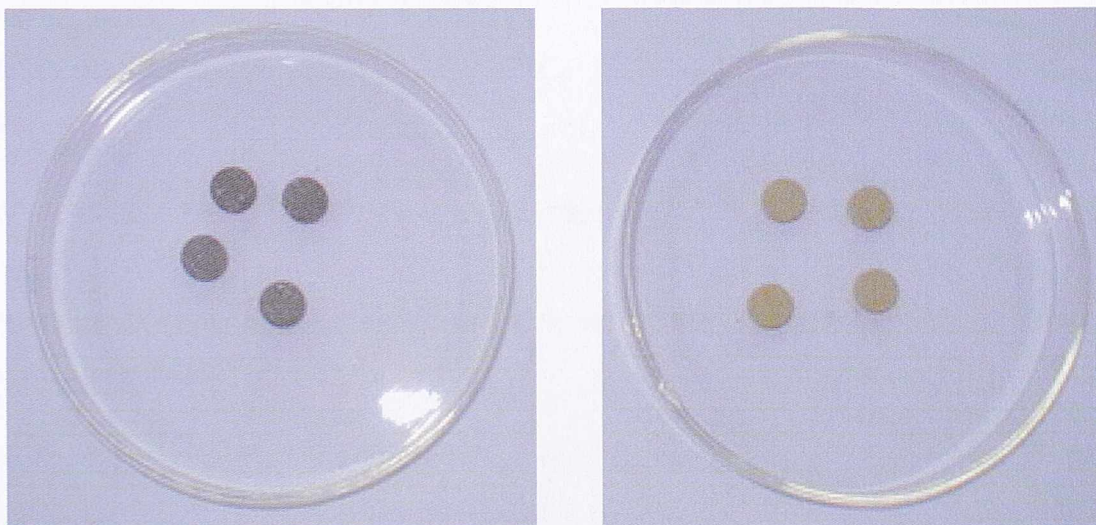
- Od svih ispitivanih prirodnih materijala jedino je zeolit pokazao afinitet prema arsenu.
- Otpadni materijali, otpadna šljaka i otpadni filtarski pesak, su pokazali odlična sorbentska svojstva. Dodatno, vrednosti sorpcionih kapaciteta dobijenih za otpadnu šljaku i modifikovanu otpadnu šljaku su u nivou onih dobijenih za komercijalne sorbente za arsen (granularni gvožđe(III)-hidroksid i hibridnu polistirensku jonoizmenjivačku smolu). Međutim, zbog visokog sadržaja CaO otpadna šljaka značajno povećava pH vrednost vode. Neutralizacijom otpadne šljake dobijen je nov materijal, modifikovana otpadna šljaka, koja je pokazala približno ista sorbentska svojstva kao i originalni materijal.
- Otpadni filtarski pesak je pokazao veće sorpcione kapacitete nego aktivni ugalj ali i dvostruko niže u odnosu na ostale komercijalne sorbente. U kontaktu sa vodom ne prouzrokuje pogoršanje njenog kvaliteta.
- Impregnacija materijala gvožđe(III)-hidroksidom je imala za cilj poboljšanje sorpcionih karakteristika osnovnih materijala ali je pokazala različite efekte. Kod kvarcnog peska, materijala koji po prirodi nema izraženu unutrašnju poroznost, impregnacija aktivnom supstancom je poboljšala sorpcioni kapacitet osnovnog materijala. Međutim, kod aktivnog uglja, materijala sa izrazito razvijenom unutrašnjom poroznošću, impregnacija nije dala očekivane rezultate. Sorpcioni kapaciteti impregniranog aktivnog uglja su isti (za As(V)) ili niži (za As(III)) u odnosu na osnovni materijal. Pretpostavlja se da su impregnacijom inhibirana svojstva aktivnog uglja koja su zaslužna za pogoduju izraženoj fizičkoj sorpciji svojstvenoj za aktivni ugalj.
- Analiza rezultata modeliranja kinetike sorpcije arsena na izabranim materijalima je pokazala da je kod svih materijala sorpcija arsena i fizičke i hemijske prirode. To je i očekivano obzirom na kompleksnu strukturu ispitivanih materijala sa aspekta fizičkih karakteristika i hemijske strukture.

Na osnovu rezultata ispitivanja u šaržnom sistemu urađena je selekcija materijala za dalju analizu sorpcije arsena u protočnom sistemu. Kao parametri za selekciju materijala određeni su ravnotežni

kapacitet sorbenta, q_e , i početna brzina sorpcije, h , zbog značaja za praktičnu primenu materijala u realnim sistemima za prečišćavanje.

Od svih ispitivanih prirodnih materijala najveće vrednosti ravnotežnog kapaciteta i početne brzine sorpcije je pokazao zeolit. Impregnacija materijala gvožđe(III)-hidroksidom je dala bolje efekte samo kod kvarcnog peska dok se kod aktivnog uglja pokazala nedovoljno efikasnom i kontraproduktivnom u sorpciji arsena. Otpadni materijali su generalno pokazali dobra svojstva kao sorbenti za arsen. Zbog značajnog uticaja na pH vode otpadna šljaka se ne bi mogla primeniti u sistemima za pripremu vode za piće bez prethodne neutralizacije. Ipak, visoki sorpcioni kapaciteti šljake, koji su u rangu komercijalnih sorbenata, bi mogli da opravdaju dalji razvoj ovog materijala za upotrebu u prečišćavanju otpadnih voda od arsena. Naročito kiselih otpadnih voda sa rudničkih i drugih industrijskih jalovišta.

Bez obzira na visoke sorpcione kapacitete modifikovane otpadne šljake, praškast sastav ovog materijala bi značajno otežao ispitivanja u protočnom sistemu. Tabletiranje ovakvog materijala je jedan od načina kako bi mogao da se prevaziđe problem praškaste granulometrijske strukture materijala za upotrebu u protočnom sistemu. Tabletiranje je izvršeno komprimovanjem praškastog materijala pod visokim pritiskom u laboratorijama Katedre za farmaceutsku tehnologiju, Farmaceutskog fakulteta u Beogradu. Na slici 5-19 su prikazani tabletirani uzorci šljake i modifikovane otpadne šljake.



Slika 5-19. Tabletirani sorbenti: a) otpadna šljaka, b) modifikovana otpadna šljaka

U realnim okolnostima dostupna tehnika tabletiranja nije se pokazala kao pogodna za serijsku proizvodnju tableta od otpadnog materijala da bi se dobile količine potrebne za ispitivanje u protočnom sistemu. Iz tog razloga modifikovana otpadna šljaka nije odabrana za dalja ispitivanja sorpcije arsena u protočnom sistemu. U narednim fazama istraživanja koje nisu obuhvaćene ovom tezom predviđeno je da se istraže načini proizvodnje granulata od modifikovane otpadne šljake koji bi bio pogodan za primenu u protočnim sistemima kako sa aspekta sorpciono-filtracionih karakteristika tako i sa aspekta realno potrebnih količina granulata.

Konačno, za dalju analizu sorpcije arsena u protočnom sistemu odabrani su sledeći materijali:

- prirodni zeolit,
- otpadna šljaka,
- otpadni filtarski pesak, i
- impregnirani kvarcni pesak.

6 ANALIZA PROCESA SORPCIJE U PROTOČNOM SISTEMU

U ovom poglavlju biće prikazani rezultati ispitivanja uticaja protočnog sistema na već analizirane procese sorpcije arsena u šaržnom sistemu. Od 14 materijala ispitivanih u prethodnim eksperimentalnim fazama odabrano je 4 za ispitivanje sorpcije arsena u protočnom sistemu i to: prirodni zeolit, otpadna šljaka, otpadni filtarski pesak i modifikovani kvarcni pesak (impregniran gvožđe(III)-hidroksidom). Odabir materijala je urađen na osnovu rezultata šaržnih testova i pokazanih sorpcionih kapaciteta i drugih sorpciono-filtracionih karakteristika koje su važne za primenu u protočnom sistemu (početna brzina sorpcije, granulometrijski sastav, itd).

Eksperimenti u protočnom sistemu su vršeni na dve instalacije:

- standardnoj laboratorijskoj hromatografskoj koloni, i
- pilot modelu sorpciono-filtracione kolone.

Zbog dostupnog granulometrijskog sastava odabranih materijala efikasnost sorpcije arsena u protočnom sistemu na prirodnom zeolitu i modifikovanom kvarcnom pesku je ispitana u hromatografskoj koloni dok su otpadna šljaka i otpadni filtarski pesak ispitivani na pilot modelu veće razmere.

Dodatno, otpadna šljaka je ispitivana i u hromatografskoj koloni za potrebe modeliranja procesa sorpcije u protočnom sistemu. Eksperimenti koji su paralelno rađeni na pilot modelu i hromatografskoj koloni su za cilj imali ispitivanje primenjivosti različitih matematičkih modela koji opisuju proces sorpcije.

U protočnom sistemu na odabranim materijalima je ispitivana efikasnost uklanjanja trovalentnog i petovalentnog arsena. Svi eksperimentalni uslovi: koncentracija rastvora, pH, temperatura su bili identični uslovima pri šaržnim testovima za određivanje kinetike sorpcije As(III) i As(V).

Tačka proboja, definisana u poglavlju 4.2.1., u eksperimentima u protočnom sistemu označava vreme ili zapreminu kada se u izlaznom rastvoru (rastvoru propuštenom kroz kolonu) pojavljuje koncentracija arsena veća od koncentracije dozvoljene u vodi za piće, 10 µg/L.

Za svaki sistem je izračunat kapacitet sorbenata za As(III) i As(V) pod navedenim eksperimentalnim uslovima.

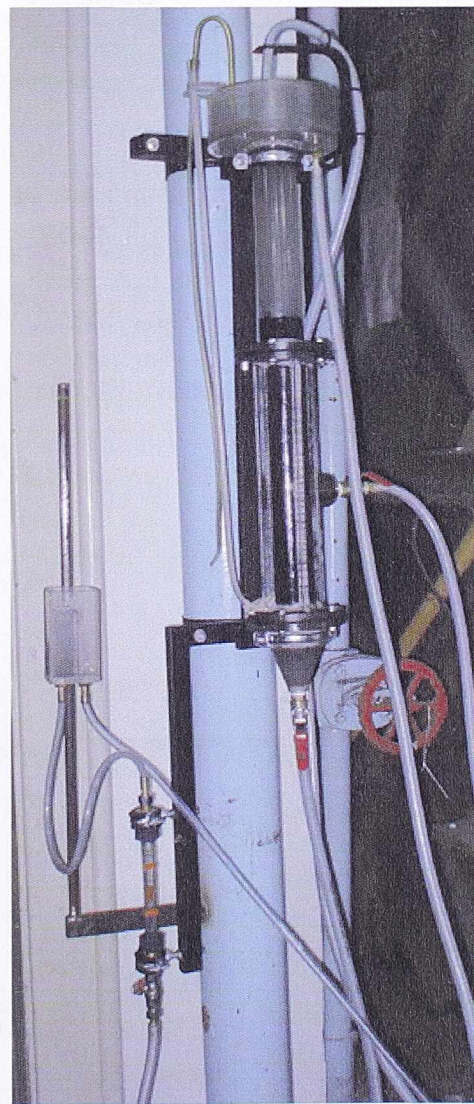
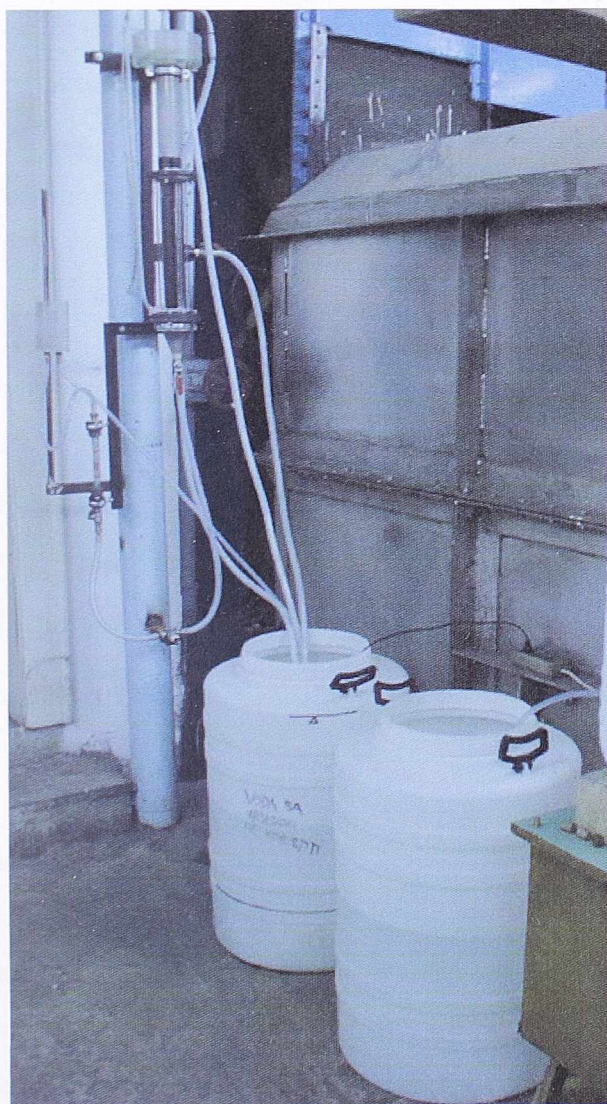
6.1 ANALIZA PROCESA SORPCIJE NA OTPADNIM MATERIJALIMA NA PILOT MODELU

6.1.1 Postavka eksperimenta

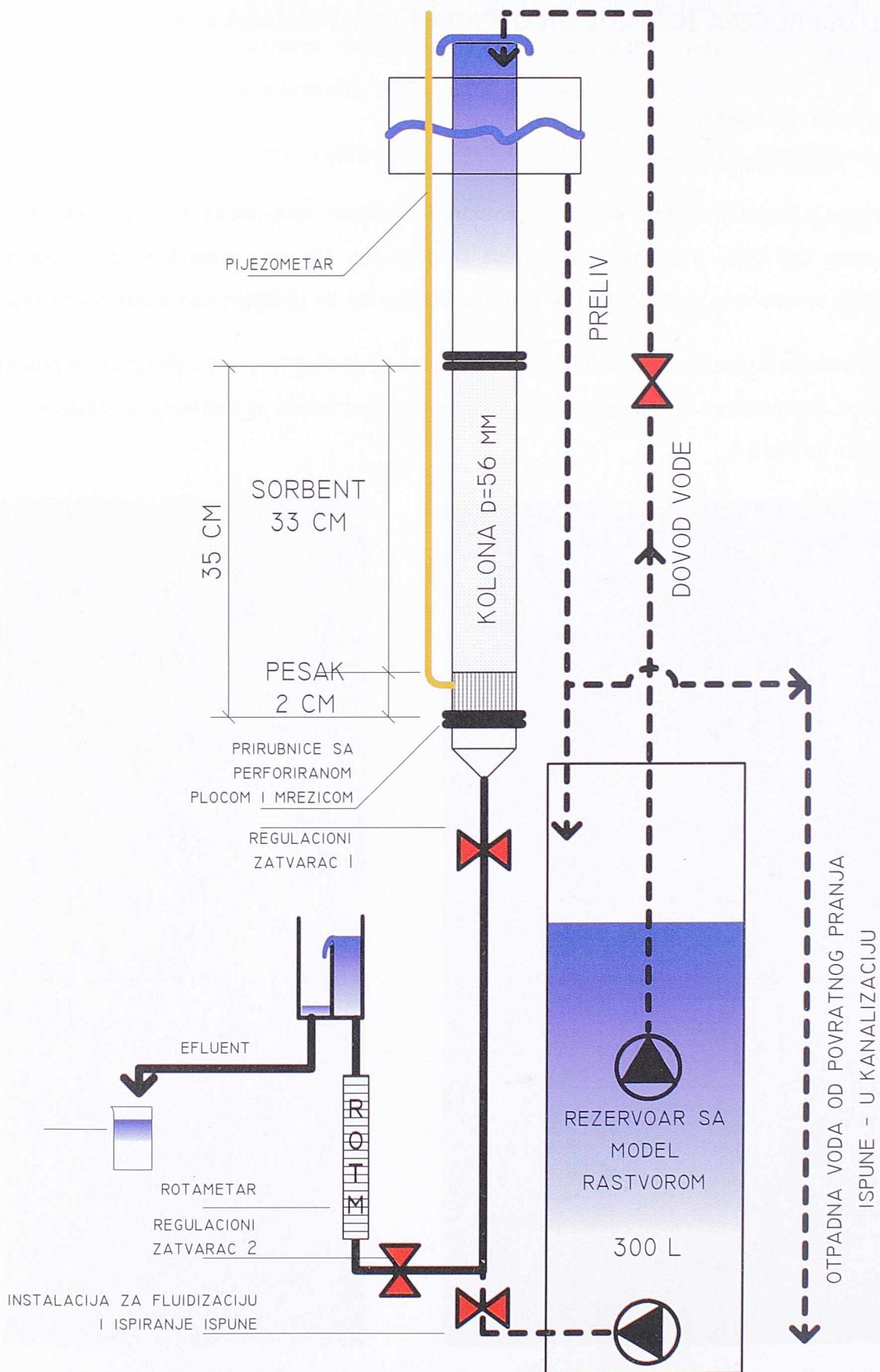
6.1.1.1 Opis instalacije

Pilot model je projektovan tako da se na njemu može ispitivati uticaj različitih sorpciono-filtracionih parametara koji utiču na efikasnost procesa sorpcije kao što su: vreme kontakta, površinsko hidrauličko opterećenje, granulometrijski sastav materijala itd. na različitim materijalima-sorbentima.

Izgled i postavka instalacije u Hidrauličkoj laboratoriji Građevinskog fakulteta u Beogradu je prikazana na slici 6-1. Šematski prikaz pilot modela sorpciono-filtracione kolone za ispitivanje uklanjanja arsena je prikazan na slici 6-2.



Slika 6-1. Pilot model za ispitivanje uklanjanja arsena sorpcijom (u Hidrauličkoj laboratoriji Građevinskog fakulteta u Beogradu), a) cela instalacija, b) sorpciono-filtraciona jedinica sa uređajima za merenje i regulaciju protoka



Slika 6-2. Šematski prikaz pilot modela sorpciono-filtracione kolone za ispitivanje uklanjanja arsena

Pilot model sorpciono-filtracione kolone čini nekoliko zasebnih funkcionalnih celina:

- sorpciono-filtraciona jedinica,
- merno-regulacioni blok,
- instalacija za povratno pranje i fluidizaciju sorpciono-filtracione ispune, i
- instalacije za dovod vode na sorpciono-filtraciona jedinicu, uzorkovanje efluenta i odvod otpadne vode od povratnog pranja ispune.

Sorpciono filtraciona jedinica se sastoji od providne kolone od pleksiglasa, unutrašnjeg prečnika $\varnothing 56$ mm. Kolona je izrađena iz delova tako da se ispuna u njoj može relativno brzo i jednostavno menjati bez rastavljanja cele jedinice. Gornji, prelivni deo kolone, ima funkciju održavanja konstantog pritiska na ulazu u protočni sorpcioni sistem. Materijal-sorbent je smešten u donjem delu kolone preko filtracionog sloja visine 2 cm od krupnozrnog peska i šljunka. Ispod filtracionog sloja, u nivou donje prirubnice, instalirana je čelična perforirana mreža. Donji filtracioni sloj sa perforiranom čeličnom mrežom treba da ima funkciju zadržavanja sitnih frakcija sorpcione ispune koje su nastale krunjenjem materijala u toku rada. Ovaj deo ima značajnu ulogu u radu celokupnog sistema jer pored sprečavanja ispiranja ispune štiti merno-regulacioni deo od prodiranja sitnih čestica koje mogu značajno uticati na njegov rad i tačnost merenja protoka. U dnu kolone, u nivou donjeg filtracionog sloja, instaliran je piježometar za praćenje promene hidrauličkih gubitaka u ispuni tokom rada kolone.

Merno-regulacioni blok se sastoji od uređaja za merenje protoka fluida (rotametra), regulacionog zatvarača i male prekidne komore sa prelivom, kako je to prikazano na slici 6-5. Korišćeni model uređaja za merenja protoka fluida je rotametar sa čigrom, Georg Fischer SK 50. Merni opseg uređaja je 2,5-25 L/h.

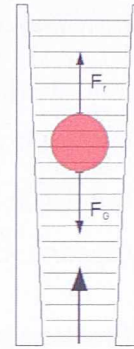
Rotametar je jednostavan uređaj za merenje protoka fluida zasnovan na merenju sile otpora. Princip rada ove vrste merača protoka zasniva se na merenju sile koja deluje na telo koje se nalazi u centru cevovoda, nastale usled otpora kretanju fluida, kako je to prikazano na slici 6-4. Kod rotametara se kao telo koristi objekat u obliku sfere ili čigre koji slobodno lebdi u vertikalnoj koničnoj cevi kroz koju fluid struji naviše. Sila koja deluje na telo u struji fluida se uravnotežava sa težinom potopljenog tela umanjenom za silu potiska. Da bi ovakva ravnoteža mogla da se uspostavlja pri promenljivom protoku, cev u kojoj se kreće potopljeno telo mora biti konična.



Slika 6-3. Merno regulacioni blok pilot modela

Prvobitna merno-regulaciona instalacija je urađena bez prekidne komore i bila je sastavljena samo od regulacionog zatvarača i rotametra. Nakon prolaska kroz rotametar voda je preko evakuacionog plastičnog creva odvođena do izlivnog suda gde je slobodno isticala u nepotopljenom režimu.

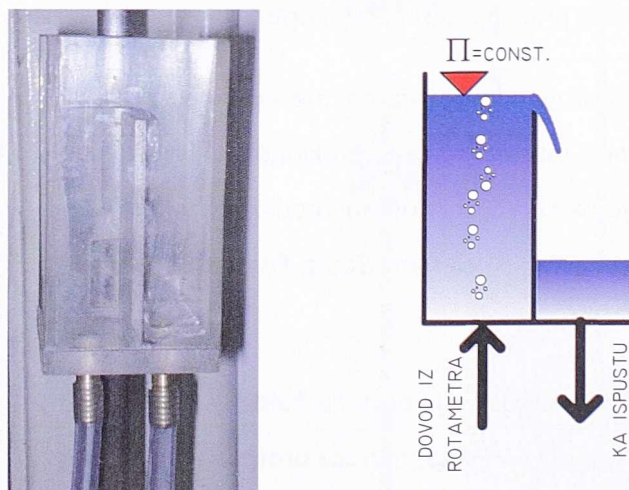
Na početku eksperimentalnog rada primećeno je da ovakva konstrukcija merno-regulacionog bloka izaziva značajnu nestabilnost u sistemu za merenje protoka na rotametri zbog stalnog uvlačenja vazduha i promenljivog pritiska na nizvodnom kraju rotametra.



Slika 6-4. Princip rada rotametra

Dodatno je primećeno da u toku rada modela, u sistemu veznih creva između filtraciono-sorpcione kolone i rotametra dolazi do uvlačenja vazduha i to najverovatnije na jednom ili sva tri ventila koji su instalirani na tom potezu.

Da bi se eliminisalo uvlačenje vazduha sa nizvodnog kraja mernog uređaja konstruisana je posebna prekidna komora. Prekidna komora sa prelivom održava rotametar i celu instalaciju pod konstantnim nizvodnim hidrauličkim uslovima i omogućava brzu evakuaciju vazduha iz cevog sistema (slika 6-5).

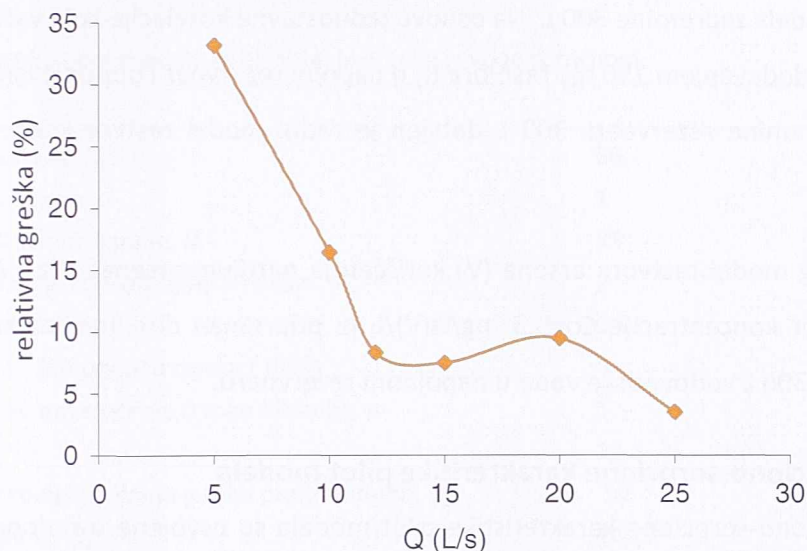


Slika 6-5. Prekidna komora merno regulacionog bloka: a) izgled i b) šematski prikaz prekidne komore

Nakon instalacije prekidne komore i uspostavljanja stacionarnog rada merno-regulacionog bloka urađena je provera tačnosti merenja protoka na rotametri.

Prema tehničkoj specifikaciji uređaja tačnost merenja protoka na ovom modelu je, za opseg protoka 2,5-25 L/h, 1,3-4,0 % od maksimalne vrednosti protoka fluida, odnosno 13,0-4,0 % od merene

vrednosti. Tačnost merenja protoka fluida je dodatno proverena volumetrijskom metodom nakon instalacije rotametra i rezultati merenja su prikazani na slici 6-6.



Slika 6-6. Tačnost merenja protoka fluida na rotametu Georg Fischer SK 50. (Radni uslovi: temperatura vode 10 °C, radni pritisak $p < 1$ bar)

Rezultati eksperimentalne provere tačnosti merenja protoka na rotametu su pokazali da je relativna greška merenja u radnom opsegu protoka (12-18 L/h) 9,1-8,3 % od merene vrednosti.

Instalacija za povratno pranje i fluidizaciju sorpciono-filtracione ispune čine vezna creva, zatvarači i pumpa. Hidrauličko pranje ispune je obavljano model rastvorom iz napojnog rezervoara u smeru suprotnom od kretanja vode u toku rada sorpciono-filtracione kolone (*backwash*). Pomoću iste pumpe je model rastvor prepumpavan na vrh kolone, na početak procesa prečišćavanja.

6.1.1.2 Rastvori i reagensi korišćeni u eksperimentalnim ispitivanjima

Kao i u šaržnim testovima, ispitivanje sorpcije arsena u protočnom sistemu na pilot modelu je rađeno sa arsenom (III) i arsenom (V). U svim eksperimentalnim ispitivanjima korišćeni su reagensi p.a. čistoće.

Osnovni rastvori arsena su pripremani u destilovanoj vodi. Ispitivanja na pilot modelu su vršena sa model rastvorima koncentracije $C_0=0,5$ mg/L As(III) i As(V) pripremljenim sa vodovodskom vodom kako bi se što vernije simulirali uslovi u realnim sistemima za snabdevanje vodom.

Osnovni rastvor trovalentnog arsena (3745,5 mgAs(III)/L) je pripremljen rastvaranjem originalnog rastvora natrijum-arsenita [0,05-mol NaAsO₂, Riedel-de Haen (4,946g As₂O₃ + 1,3NaOH u 1L)] u 1 L

destilovane vode koja je konzervirana sa 0,5% HNO_3 . Uzimanjem alikvotnog dela od 267 mL osnovnog rastvora dobijen je rastvor R_1 koncentracije 1000 mgAs(III)/L. Rastvor R_1 se pokazao kao najpodesniji za dalju pripremu radnog model rastvora arsenita koncentracije 0,5 mgAs(III)/L u napojnom rezervoaru pilot modela zapremine 300 L. Na osnovu jednostavne korelacije koja važi za rastvor R_1 ($1 \text{ mgAs(III)}=1 \text{ mL } R_1$), dodavanjem 150 mL rastvora R_1 u napojni rezervoar i dopunjavanjem vodovodske vode do pune zapremine rezervoara 300 L dobijen je radni model rastvor koncentracije $C_0=0,5 \text{ mgAs(III)/L}$.

Za pripremu radnog model rastvora arsena (V) korišćen je natrijum-arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p.a.). Radni model rastvor koncentracije $C_0=0,5 \text{ mgAs(V)/L}$ je pripreman direktno, mešanjem 624,8 mg natrijum-arsenata i 300 L vodovodske vode u napojnom rezervoaru.

6.1.2 Hidrauličke i filtraciono-sorpcione karakteristike pilot modela

Hidrauličke i filtraciono-sorpcione karakteristike pilot modela su usvojene u radnom opsegu sličnih reaktora za prečišćavanje na realnim postrojenjima.

Prečnik sorpcione kolone je odabran prema preporučenom odnosu prečnika protočne cevi i zrna ispune koji treba da je najmanje 1:50 kako bi se efekat zida na hidrauličke performanse protočnog sistema smanjio na minimum [111]. U skladu sa granulometrijskim sastavom radnih materijala-sorbenata U skladu sa granulometrijskim karakteristikama raspoloživih materijala-sorbenata (prečnik zrna 0,5 – 1,5 mm) odabrana je providna kolona unutrašnjeg prečnika 56 mm. Time je odnos srednjeg prečnika zrna sorpcione ispune i unutrašnjeg prečnika protočne cevi takav da minimizira efekat zida na hidrauličke performanse protočnog sistema.

Vreme kontakta u radnoj zapremini protočnog sistema (EBCT, *Empty bed contact time*) je usvojeno prema preporukama za komercijalne sorbente i sorpcione sisteme u realnim postrojenjima za prečišćavanje vode. Eksperimentalna ispitivanja efikasnosti sorbenata u šaržnom sistemu pokazuju da se sa povećanjem vremena kontakta povećava i efikasnost uklanjanja arsena na svim ispitivanim materijalima uključujući i komercijalne. Međutim, praktična primena procesa sorpcije u velikoj meri ograničava usvojeno vreme kontakta u realnim reaktorima: sa povećanjem vremena kontakta, a za isto hidrauličko opterećenje, povećavaju se gabariti sorpcionog reaktora. Iz tog razloga se realni reaktori projektuju za vreme kontakta 2,5-5 min. Na pilot modelu je usvojeno vreme kontakta 4 min.

Usvojena je visina sorpcione ispune 33 cm i površinsko hidrauličko opterećenje od 5 m/h što je na donjoj granici uobičajenog radnog opsega sorpciono-filtracionih reaktora (5-15 m/h).

Karakteristike pilot modela za analizu sorpcije arsena na otpadnim materijalima su sumirani u tabeli 6-1. U tabeli 6-2 su prikazane filtraciono-sorpcione karakteristike ispune korišćenih u ispitivanjima na pilot modelu (otpadni filtarski pesak, WFS, i otpadna šljaka, WIS).

Tabela 6-1. Karakteritike pilot modela za uklanjanje arsena iz vode sorpcijom

Parametar		
Unutrašnji prečnik kolone, D_k	56	mm
Srednji prečnik zrna ispune, d	1	mm
Visina sorpciono-filtracione ispune, H_i	33	cm
Visina nosećeg filtarskog sloja od šljunka i peska, h_n	2	cm
Radna zapremina kolone, V_R	0,81	dm ³
Vreme kontakta, EBCT (<i>Empty bed contact time</i>)	4	min
Površinsko hidrauličko opterećenje u toku filtracije, v	5	m/h
Protok, Q	12,3	L/h
Površinsko hidrauličko opterećenje u toku pranja ispune, v_{pf}	50	m/h
Protok pri pranju ispune, Q_{pf}	123,2	L/h
Početa koncentracija arsena, C_0	0,5	mg/L

Tabela 6-2. Fizičke karakteristike i hemijski sastav sorpcione ispune na pilot modelu

Parametar	Materijal	
	WFS	WIS
Masa uzorka u ispuni, m_i (g)		
ispitivanje sorpcije As(III)	693	1161
ispitivanje sorpcije As(V)	754	1700
ispitivanje sorpcije As(V) sa hidrauličkim pranjem	491,8	1161
Prečnik zrna, d_p (mm)	0,85-1,25	0,5-1
BET specifična površina (m ² /g)	2,9	94,1
Sadržaj aktivnih supstanci		
Fe (%)	3,93	21,20
Mn (%)	15,66	-

Pre svakog eksperimenta sorpciono-filtraciona ispuna je stavljena u praznu i suhu kolonu. Nakon punjenja kolone sorbentom do zadate visine, kolona i ispuna se pune model rastvorom u povratnom smeru (*upflow*) kako bi se ispuna dovela u stanje kratke i privremene fluidizacije da bi se izbacio sav vazduh iz filtraciono-sorpcione jedinice. Punjenje prazne kolone preko preliva, u smeru gravitacije, bez fluidizacije, za posledicu ima trajno zadržavanje vazduha unutar ispune u obliku vazдушnih mehurova i vazдушnih „džepova”. Prisustvo vazduha u ispuni značajno remeti hidrauličke uslove i menja parametre procesa (brzina filtracije, vreme kontakta, hidraulički gubici) i stoga je potpuna eliminacija vazдушnih „džepova” iz ispune je od ključnog značaja za vođenje eksperimenta i proučavanje sorpciono-filtracionih procesa. Transparentni materijali od kojih je izrađena i kolona i

sve cevne veze omogućavaju vizuelnu detekciju vazdušnih mehura u instalaciji što omogućava blagovremenu reakciju operatera na instalaciji.

Ceo proces punjenja kolone traje svega par minuta. Kada se kolona napuni i izbací sav zaostali vazduh iz ispune, prekida se povratni tok vode i uključuje se sistem za filtraciju u smeru gravitacije (*downflow*). Protok vode kroz sistem se reguliše jednim od dva regulaciona zatvarača, najčešće zatvaračem br.2. Efluent se uzorkuje na izlasku iz prekidne komore merno-regulacionog bloka, pre ispuštanja u kanalizaciju.

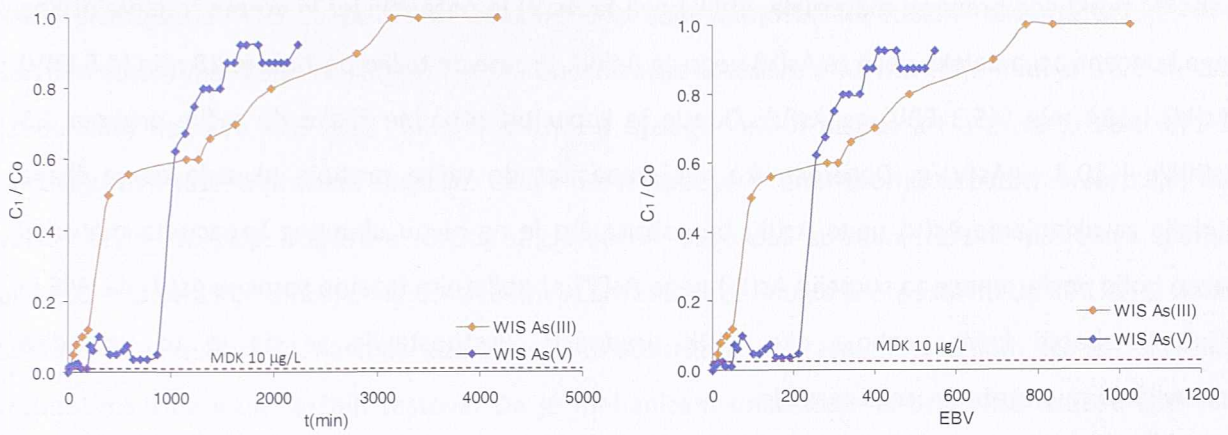
6.1.3 Rezultati i diskusija

6.1.3.1 Analiza procesa sorpcije na otpadnoj šljaci (WIS)

Na slici 6-7 je prikazana kriva zavisnosti promene koncentracije arsena u efluentu od vremena i zapremine protekle vode (kriva proboja) u dimenzionalnom i bezdimenzionalnom obliku. Bezdimezionalni oblik krive proboja je zavisnost bezdimenzionalnih veličina C_1/C_0 vs. EBV. EBV je broj proteklih radnih zapremina rastvora kroz protočni sistem, kako je to objašnjeno u pogavlju 4.3.

Razlika u kinetici sorpcije As(III) i As(V) na WIS u protočnom sistemu je uočljiva. U prvih 860 min (14,3 h ili 46 EBV) koncentracija As(V) u efluentu se menja sporo i u niskom opsegu (manje od 50 $\mu\text{g/L}$). Nakon toga, koncentracija arsena u efluentu naglo raste a ispuna dostiže 90% zasićenja u narednih 13 h. Nasuprot tome, sorpcija As(III) je u prvim fazama eksperimenta manje efikasna. Niski opseg izlaznih koncentracija (manje od 50 $\mu\text{g/L}$) se probija već nakon prvih 38 min (9,3 EBV) rada. U narednih 5,8 h izlazna koncentracija arsena naglo raste do 50% zasićenja da bi nakon toga nastavila sporije da se povećava a ispuna postigla potpuno zasićenje u narednih 46 h. Iz krive proboja za As(III) uočljivo je da se sorpcija As(III) na WIS, nakon proboja niskog opsega izlaznih koncentracija, odvija u dve faze: bržoj i sporijoj. To je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u kinetičkim šaržnim testovima (poglavlje 5.2.5) koji su pokazali da mehanizam sorpcije As(III) na WIS obuhvata difuziju u graničnom sloju i unutrašnju difuziju i da su oba procesa skoro podjednako dominantna u ukupnoj sorpciji arsena na otpadnoj šljaci.

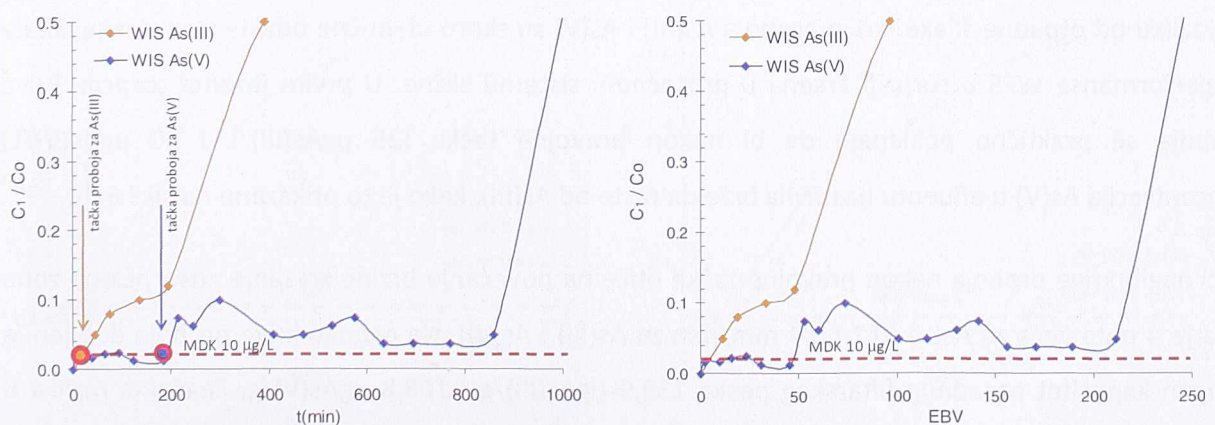
Detaljna analiza krive proboja arsena uključuje i određivanje osnovnih parametara adsorpcionih protočnih sistema: visine i brzine kretanja adsorpcione zone, ukupnog kapaciteta sorbenta, itd. Teorijska razmatranja osnovnih parametara adsorpcionih protočnih sistema su prikazani u poglavljima 4.2.2 i 4.2.3. U tabeli 6-3 su prikazane vrednosti parametara adsorpcionog protočnog sistema za sorpciju arsena na WIS koji su dobijeni na osnovu krive proboja za As(III) i As(V), kako je to prikazano na slici 6-7.



Slika 6-7. Zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od vremena/zapremine propuštene vode – kriva proboja za WIS na pilot modelu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $pH=7$, $EBCT=4$ min, $v=5$ m/h.

Radi preciznije analize parametara protočnog sistema, za tačke proboja su usvajane stvarne prevojne tačke na krivama proboja, od kojih koncentracija arsena u efluentu počinje naglo da raste do tačke zasićenja. Za otpadnu šljaku to je $50 \mu\text{gAs(III)/L}$ i $25 \mu\text{gAs(V)/L}$. Za ovako usvojene tačke proboja brzina kretanja adsorpcione zone je približno ista za As(III) i As(V) i iznosi približno $0,3$ mm/min dok je ukupni sorpcioni kapacitet šljake je $87,4 \mu\text{gAs(III)/g}$ i $66,3 \mu\text{gAs(V)/g}$. Iz toga sledi da je efikasnost otpadne šljake za 30% veća za As(III) u odnosu na As(V). Međutim, uz ovaj zaključak i date vrednosti kapaciteta materijala je važno napomenuti da obuhvaćeni opseg izlaznih koncentracija arsena nije od velikog značaja za praktičnu primenu materijala u realnim sistemima za prečišćavanje vode.

Zbog analize praktične primene materijala u realnim sistemima za prečišćavanje za probojnu tačku je usvojena maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće, $10 \mu\text{g/L}$. Na slici 6-8 je prikazan početni deo krive proboja As(III) i As(V) na otpadnoj šljaci.

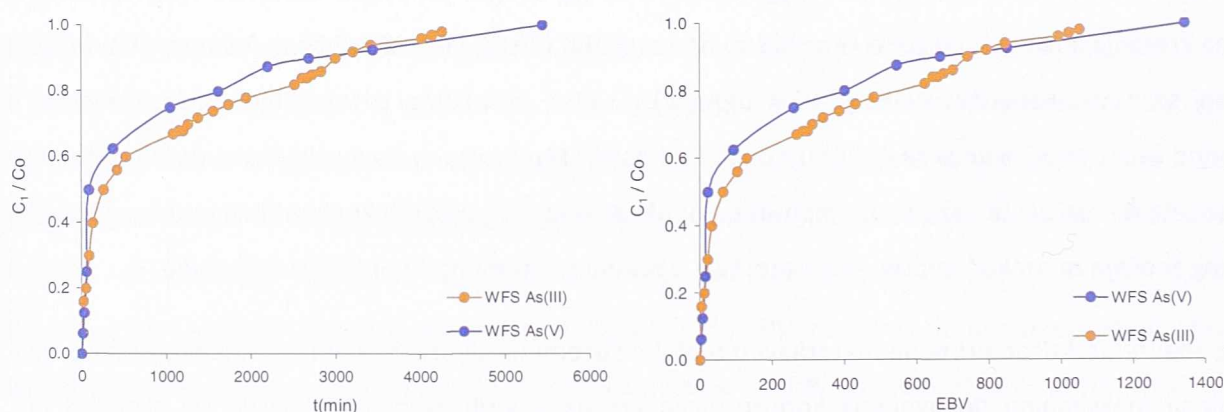


Slika 6-8. Kriva proboja arsena na WIS na pilot modelu u početnim fazama sorpcije. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $pH=7$, $EBCT=4$ min, $v=5$ m/h.

Sa aspekta praktične primene materijala, oblik krive za As(V) je poželjniji jer je vreme trajanja niskog opsega koncentracija daleko veće za As(V) nego za As(III). Vreme do tačke proboja je 18 min (4,5 EBV) za As(III) i 184 min (45,3 EBV) za As(V). Odatle je kapacitet otpadne šljake do tačke proboja 1,5 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 10,4 $\mu\text{gAs(V)/g}$. Desetostruko veći kapacitet do tačke proboja ukazuje da je šljaka pogodnija za uklanjanje As(V) nego As(III) bez obzira što je na nivou ukupnog kapaciteta materijal pokazao bolje performanse za sorpciju As(III) nego As(V). U početnim fazama sorpcije As(V) na WIS je uočljivo kolebanje krive proboja oko MDK vrednosti. Pretpostavlja se da je to posledica uspostavljanja ravnoteže procesa sorpcije.

6.1.3.2 Analiza procesa sorpcije na otpadnom filtarskom pesku (WFS)

Na slici 6-9 je prikazana kriva zavisnosti promene koncentracije arsena u efluentu od vremena i zapremine protekle vode na otpadnom filtarskom pesku a na slici 6-10 je prikazana kriva proboja arsena na WFS u početnim fazama sorpcije. U tabeli 6-3 su prikazane vrednosti parametara adsorpcionog protočnog sistema za sorpciju arsena na WFS.



Slika 6-9. Zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od vremena/zapremine propuštene vode – kriva proboja za WFS na pilot modelu. Uslovi: $C_0=0,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $\text{EBCT}=4 \text{ min}$, $v=5 \text{ m/h}$.

Za razliku od otpadne šljake, krive proboja As(III) i As(V) su skoro identične odakle sledi zaključak da su performanse WFS u sorpciji arsena u protočnom sistemu slične. U prvim fazama sorpcije krive proboja se praktično poklapaju da bi nakon prevojne tačke ($25 \mu\text{gAs(III)/L}$ i $30 \mu\text{gAs(V)/L}$) koncentracija As(V) u efluentu nastavila brže da raste od As(III), kako je to prikazano na slici 6-10.

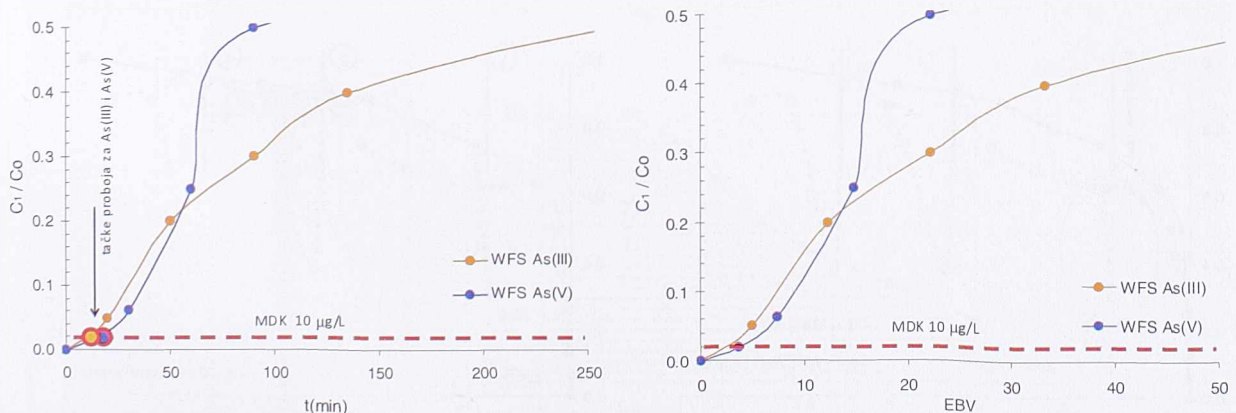
Veći nagib krive proboja nakon prevojne tačke utiče na povećanje brzine kretanje adsorpcione zone koja je 4 puta veća za As(V) ($0,1$ i $0,4 \text{ mm/min}$ za As(III) i As(V)). Na osnovu krive proboja dobijen je ukupan kapacitet otpadnog filtarskog peska $139,9 \mu\text{gAs(III)/g}$ i $108,8 \mu\text{gAs(V)/g}$. Značajna razlika u ukupnom kapacitetu otpadnog filtarskog peska u odnosu na šljaku je posledica različitih performansi materijala u zoni naglih promena nagiba krive proboja.

Krive proboja na WFS su po svom obliku slične odgovarajućim kinetičkim krivama dobijenim u šaržnim testovima. Zona velikih promena koncentracije arsena u efluentu traje mnogo duže za WFS (2660 min) nego za WIS (865 min). Dodatno, u opsegu velikih nagiba krive proboja kod WFS se uočavaju dve faze u procesu sorpcije: brža i nešto sporija. Prema teoriji mehanizma sorpcije, faza velikih brzina sorpcije odgovara sorpciji u graničnom sloju dok su manje brzine posledica sporijeg procesa – unutrašnje difuzije. Na osnovu krivih proboja bi se moglo pretpostaviti da kod WFS, nakon 60% zasićenja materijala, nastupa faza transporta adsorbata unutrašnjom difuzijom, što je u skladu sa rezultatima kinetičkih šaržnih testova. Da je mehanizam unutrašnje difuzije više izražen kod WFS nego kod WIS objašnjava se razvijenijom specifičnom površinom WFS.

Tabela 6-3. Parametri sorpcije arsena na otpadnim materijalima u protočnom sistemu

Parametri sorpcije u protočnom sistemu	WIS		WFS	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Usvojena tačka proboja, $\mu\text{gAs/L}$	50	25	25	30
Masa arsena u sorbentu do tačke proboja, m_{AB} (mg)	10,4	81,4	1,0	2,2
Masa arsena u sorbentu od tačke proboja do tačke zasićenja, m_{AZ} (mg)	89,4	24,9	89,2	65,8
Kumulativna zapremina efluenta do probojne tačke, V_B (L)	27	172	4	6
Kumulativna zapremina efluenta do tačke zasićenja, V_E (L)	561	333	600	538
Zapremina efluenta od probojne tačke do tačke zasićenja, V_Z (L)	534	161	596	532
CoV _z (mg)	267	80,5	298	266,1
Frakcioni kapacitet sorbenta, f (-)	0,335	0,309	0,299	0,247
Vreme formiranja i prolaska adsorpcione zone kroz sistem, t_E (min)	2805	1664	3000	2691
Vreme do tačke proboja, t_B (min)	135	859	20	30
Vreme prolaska adsorpcione zone kroz protočni sistem, t_Z (min)	2670	805	2980	2661
Vreme formiranja adsorpcione zone, t_F (min)	1775,8	556,3	2088,4	2003,4
Brzina kretanja adsorpcione zone, v_z (mm/min)	0,32	0,30	0,1	0,40
Visina adsorpcione zone, h_z (cm)	85,6	24,0	2,7	127,7
Ukupni kapacitet ispune, K_E ($\mu\text{gAs/g}$)	87,4	66,3	139,9	108,8
Radni kapacitet ispune do proboja MDK (10 $\mu\text{g/L}$), (gAs/g)	1,5	10,4	0,85	0,97

Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.



Slika 6-10. Kriva proboja arsena na WFS na pilot modelu u početnim fazama sorpcije. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.

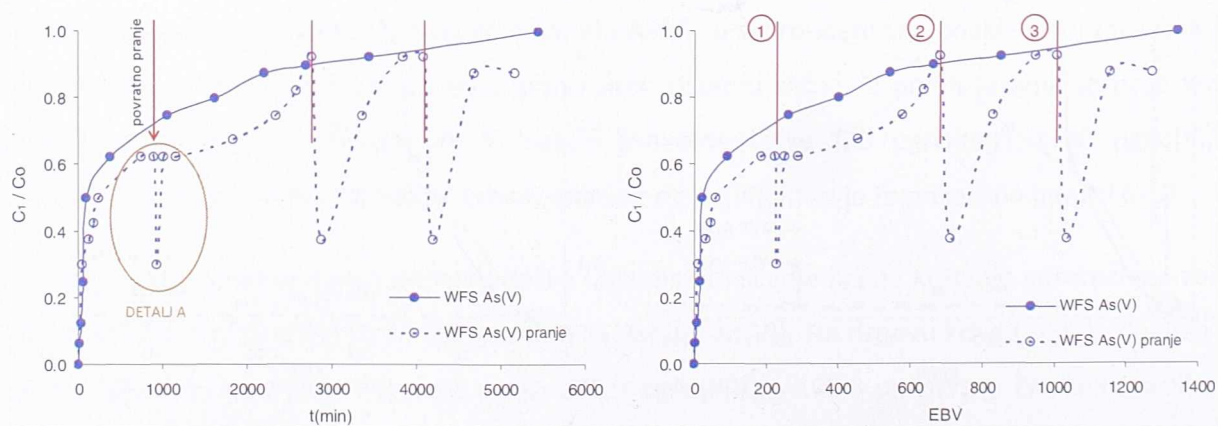
Za praktičnu primenu otpadnog filtarskog peska u realim sistemima za prečišćavanje značajnija je analiza performansi sorbenta do tačke proboja za koju je usvojena maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće, $10 \mu\text{g/L}$. Vreme do tačke proboja je 20 min (5 EBV) za As(III) i 15 min (3,7 EBV) za As(V). Kapacitet WFS do tačke proboja na nivou MDK arsena u vodi za piće je $0,85 \mu\text{gAs(III)/L}$ i $0,97 \mu\text{gAs(V)/L}$.

6.1.3.3 Uticaj povratnog pranja na kapacitet sorbenta

Tokom rada WFS ispune na pijezometru je registrovano umereno povećanje hidrauličkog gubitka na ispuni. Kako se kroz kolonu u toku svih eksperimenata propuštao rastvor arsena u čistoj vodovodskoj vodi, do povećanja otpora je došlo najverovatnije zbog delimičnog zapunjavanja pora WFS ispune sitnim česticama koje su nastale kao posledica krunjenja krtog aktivnog sloja WFS koje obavlja zrno kvarcnog peska. Sa porastom otpora u koloni postepeno otvaranje regulacionog zatvarača je održavalo protok na konstantnoj vrednosti.

U prvoj seriji ispitivanja sorpcije As(V) na WFS ispuna je oprana 3 puta zbog povećavanja otpora. Pranje ispune je obavljeno hidraulički, čistom vodom, sa opterećenjem oko 10 puta većim od opterećenja pri filtraciji (približno 50 m/h). Vreme trajanja pranja nije bilo konstantno za sve tri epizode i trajalo je sve do potpunog bistrenja otpadne vode. U drugoj seriji ispitivanja ispuna nije oprana ni jednom u toku trajanja eksperimenta. Na slici 6-11 su prikazane karakteristične krive proboja za obe serije ispitivanja: sa pranjem i bez pranja WFS ispune.

Kriva proboja za eksperiment sa hidrauličkim pranjem pokazuje karakteristične promene koncentracije arsena u efluentu u vremenu neposredno nakon pranja ispune. Na slici 6-11 su označeni vremenski profili nakon pranja ispune za sve tri epizode pranja. Krive proboja pokazuju da hidrauličko pranje uzrokuje manju koncentraciju arsena u efluentu neposredno nakon pranja i privremeno povećavanje kapaciteta ispune.

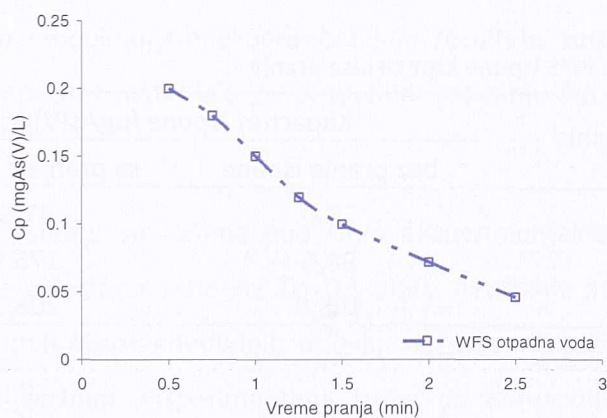


Slika 6-11. Uticaj povratnog pranja na zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od a) vremena i b) zapremine propuštene vode za WFS.

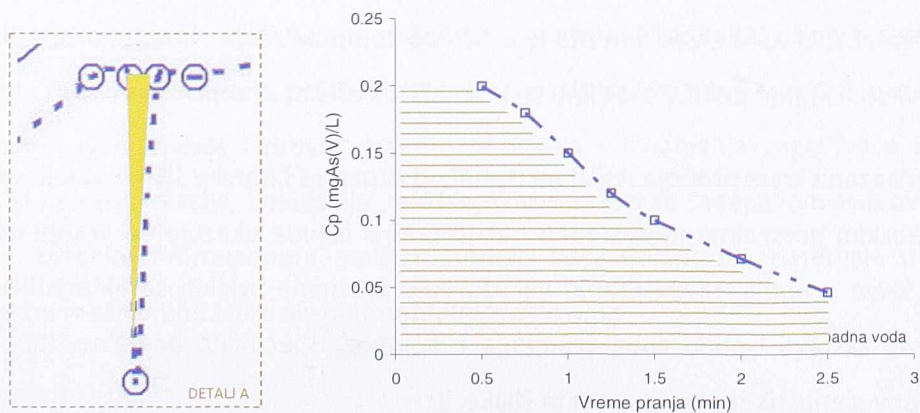
Prva epizoda pranja je prouzrokovala najmanje odstupanje od krive proboja u odnosu na naredne dve jer je i vreme trajanja pranja bilo najkraće u prvoj epizodi (2,5-3 min).

Radi detaljnije analize uticaja hidrauličkog pranja na promenu koncentracije arsena u efluentu i kapacitet ispune, praćena je i promena koncentracije arsena u otpadnoj vodi od pranja WFS ispune (C_p). Na slici 6-12 je prikazana promena koncentracije arsena u otpadnoj vodi od pranja ispune tokom prve epizode pranja. Sitne čestice okrunjenog WFS omotača su bile vidljive u uzorcima otpadne vode zbog čega su uzorci profiltrirani kroz filter papir za fine taloge, bela traka, pre određivanja koncentracije arsena.

Na osnovu krive proboja iz eksperimenta sa hidrauličkim pranjem, koja je prikazana na slici 6-11, i krive promene koncentracije arsena u otpadnoj vodi od pranja ispune, koja je prikazana na slici 6-12, urađen je maseni bilans arsena u toku pranja ispune u prvoj epizodi, što je prikazano na slici 6-13.



Slika 6-12. Promena koncentracije As(V) u otpadnoj vodi od pranja WFS ispune



Slika 6-13. Maseni bilans arsena u toku hidrauličkog pranja: a) iz krive proboja, b) iz krive promene koncentracije arsena u otpadnoj vodi od pranja

Na slici 6-13a je prikazan deo krive proboja sa slike 6-11 (detalj A) neposredno posle prvog povratnog pranja. Na osnovu osenčenih površina sa slika 6-13a i 6-13b dobija se da je iz ispune „isprano“ 4,485 mg i 0,97 mg arsena. Teoretski, masa „ispranog“ arsena iz prethodnog proračuna bi trebala da je ista. Ipak, proračun na osnovu dijagrama promene koncentracije arsena u otpadnoj vodi pokazuje da je to manje. Uzrok nepoklapanja može biti objašnjen sledećim pretpostavkama:

- uzorci otpadne vode su pre određivanja koncentracije arsena profiltrirani na filter papiru na kome je zadržan značajan deo čvrstih čestica aktivnog omotača WFS na čijoj površini je arsen ostao vezan, i
- u toku pranja ispuna je dovedena u stanje fluidizacije tokom koje dolazi do daljeg krunjenja aktivnog površinskog omotača WFS čime se stvaraju nova, nezasićena mesta za sorpciju arsena.

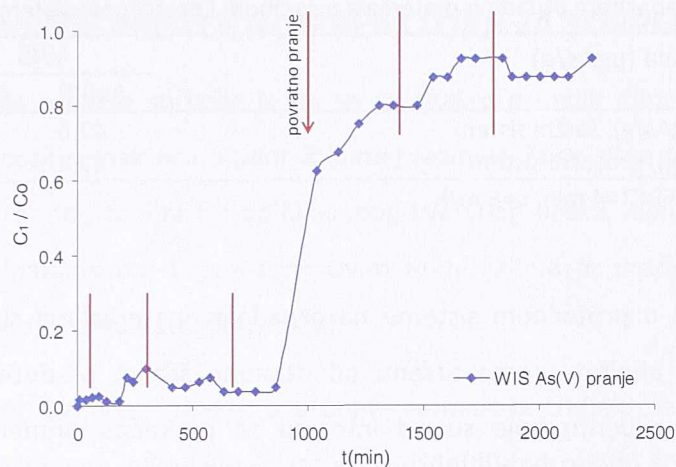
U tabeli 6-4 su uporedno prikazane vrednosti kapaciteta WFS ispune za vremenske preseke u kojima je vršeno hidrauličko pranje. Povećanje kapaciteta oprane ispune od početka do kraja eksperimenta sa tri pranja, je u opsegu 79,4 – 91,2 %.

Tabela 6-4. Promena kapaciteta WFS ispune kroz cikluse pranja

Vremenski presek / Ciklus pranja	Kapacitet ispune ($\mu\text{gAs(V)}/\text{g}$)		Povećanje (%)
	bez pranja ispune	sa pranjem ispune	
1	25,0	47,5	90,0
2	98,6	176,9	79,4
3	108,8	208,7	91,2

U toku rada kolone sa ispunom od otpadne šljake na pijezometru je registrovana značajna promena hidraulikog gubitka u relativno kratkim vremenskim intervalima. Zbog toga je šljaka često ispirana, 6 puta u toku trajanja eksperimenta. Međutim, sa aspekta smanjenja otpora pranje nije dalo efekte tako da je konstantan protok tokom eksperimenta održavan stalnim postepenim otvaranjem regulacionog zatvarača. U toku eksperimenta je došlo do kompaktiranja i bubrenja ispune zbog čega se nije mogla dovesti u stanje fluidizacije čime se i tumači loš efekat pranja.

Na slici 6-14 je prikazana kriva proboja As(V) na ispuni od otpadne filtarske šljake. Analiza oblika krive proboja u vremenskim presecima neposredno nakon pranja ispune ukazuje da pranje ispune nema uticaja na oblik krive proboja, tj. da pranje ne uzorkuje promene fizičkih karakteristika materijala (granulometrijskog sastava ispune zbog krunjenja i ispiranja, specifične površine, itd.) koje bi za posledicu imale povećanje ukupnog kapaciteta šljake.



Slika 6-14. Uticaj primene povratnog pranja na zavisnost promene izlazne koncentracije arsena od vremena propuštene vode za WIS. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.

6.1.3.4 Rekapitulacija rezultata sorpcije arsena u protočnom sistemu na otpadnim materijalima

Analizom i matematičkim modeliranjem ekperimentalnih rezultata sorpcije arsena na otpadnim materijalima dobijen je kapacitet materijala pri potpunom zasićenju što predstavlja njegov ukupni sorpcioni kapacitet.

Ispitivanja u protočnom sistemu su rađena pod istim ekperimentalnim uslovima pod kojim je ispitivana kinetika sorpcije u šaržnom sistemu: $C_0=0,5$ mg/L, neutralno pH i konstanta temperatura rastvora. U slučaju istovetnih ekperimentalnih uslova, može se zaključiti da ravnotežni sorpcioni kapacitet, q_e , dobijen u šaržnim ekperimentima treba da korespondira ukupnom kapacitetu sorbenta iz ekperimenta u protočnom sistemu. U tabeli 6-5 je data rekapitulacija ravnotežnih kapaciteta iz šaržnih testova i ukupnih kapaciteta otpadnih materijala.

Vrednosti ravnotežnih i ukupnih kapaciteta otpadnih materijala pokazuju da su vrednosti dobijene u šaržnom reaktoru značajno manje nego u protočnom reaktoru. Hidraulički uslovi u šaržnom reaktoru pogoduju samo razvoju procesa sorpcije. Hidraulički uslovi tj. sorpciono-filtracioni uslovi u protočnom reaktoru omogućavaju razvoj i drugih procesa vezivanja i uklanjanja zagađivača iz vode pored sorpcije, kao što su koagulacija, flokulacija, taloženje itd. Upravo se sadejstvom svih ovih procesa koji se razvijaju u sorpciono-filtracionom reaktoru tumači veća efikasnost materijala u protočnom u odnosu na šaržni reaktor pod istim ekperimentalnim uslovima.

Tabela 6-5. Rekapitulacija kapaciteta otpadnih materijala u šaržnom i protočnom sistemu

Ukupni kapacitet materijala ($\mu\text{gAs/g}$)	WIS		WFS	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Ravnotežni kapacitet, q_e ($\mu\text{gAs/g}$), šaržni sistem	47,6	51,7	25,4	29,8
Ukupni kapacitet, K_E ($\mu\text{gAs/g}$), protočni sistem	87,4	66,3	139,9	108,8

Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.

Rezultati sorpcije arsena u protočnom sistemu na otpadnim materijalima su pokazali da otpadni filtarski pesak ima veći afinitet prema arsenu od otpadne šljake. Međutim, u opsegu izlaznih koncentracija arsena u efluentu koje su od interesa za praktičnu primenu ovih materijala u prečišćavanju vode (do $10 \mu\text{g/L}$), otpadna šljaka je pokazala bolje rezultate, naročito za sorpciju As(V). U tabeli 6-6 je data rekapitulacija osnovnih parametara sorpcije na otpadnim materijalima u opsegu koncentracija arsena u efluentu ispod MDK. Radni kapaciteti otpadnog filtarskog peska do tačke proboja su približno isti dok je kapacitet otpadne šljake za As(V) čak 10 puta veći.

Tabela 6-6. Parametri sorpcije arsena na otpadnim materijalima do proboja MDK ($10 \mu\text{gAs/L}$)

Parametri sorpcije u protočnom sistemu	WIS		WFS	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Radni kapacitet materijala do proboja MDK ($\mu\text{gAs/g}$)	1,5	10,4	0,85	0,97
Vreme do probojne tačke, t_{MDK} (min)	18	184	20	15
Bezdimenzionalna zapremina efluenta do probojne tačke, EBV (-)	4,5	45,3	5	3,7

Bez obzira na relativno visoke sorpcione kapacitete otpadne šljake njena direktna primena u prečišćavanju vode za piće nije preporučljiva zbog visoke pH vrednosti efluenta. Visok sadržaj CaO u otpadnoj šljaci uzrokuje veliko povećanje pH vrednosti efluenta, u opsegu 8,5-10,2, slično kao i u toku šaržnih ispitivanja. Vremenom, kako je voda ispirala CaO iz materijala, pH vrednost u efluentu je opadala. Zbog visoke efikasnosti u uklanjanju arsena otpadna šljaka bi se mogla koristiti u tretmanu otpadnih voda [54] i kao materijal za izradu propusnih reaktivnih barijera za uklanjanje arsena iz podzemih voda in situ [55].

Otpadni filtarski pesak je materijal koji se u prethodnom upotrebnom ciklusu koristio u prečišćavanju vode za piće. Kao otpadni materijal u procesu uklanjanja arsena iz vode ne pogoršava kvalitet ulazne vode i kao takav je bezbedan za upotrebu i primenu u procesu pripreme vode za piće. Zbog vrlo niske propisane vrednosti MDK arsena u vodi za piće, radni kapacitet otpadnog peska je oko $1 \mu\text{gAs/g}$ što ograničava njegovu upotrebu u modernim postrojenjima za tretman vode velikog kapaciteta. Njegova primena može biti pogodna u sistemima za vodosnabdevanje malog kapaciteta u ruralnim oblastima gde nema ni materijalnih sredstava ni kvalifikovanog osoblja za primenu moderne tehnologije prečišćavanja.

6.2 FIZIČKO MODELOVANJE PROTOČNOG REAKTORA ZA SORPCIJU ARSENA

Osnovni cilj modeliranja procesa sorpcije je da se na reaktoru malih dimenzija što bolje procene osnovni parametri procesa u reaktoru u pilot ili punoj razmeri. Zbog sitne granulacije i ograničenih količina sorbenata: prirodnog zeolita i modifikovanog kvarcnog peska, ispitivanje sorpcije arsena i određivanje osnovnih parametara procesa na ovim materijalima je urađeno u reaktoru manjih dimenzija - laboratorijskoj hromatografskoj koloni.

Krive proboja na model reaktoru i reaktoru u punoj razmeri bi trebalo da su identične. Rezultati ispitivanja sorpcije na aktivnom uglju i granularnom gvožđe(III)-hidroksidu koji su objavljeni u novijoj literaturi to i potvrđuju. Međutim, u dostupnoj literaturi nema objavljenih istraživanja primene ovih modela na materijalima složene fizičko-hemijske strukture, koji su izrazito nehomogeni kako po hemijskom sastavu tako i po fizičkim karakteristikama. U cilju ispitivanja efikasnosti primene RSSCT modela u sorpcionim protočnim reaktorima sa materijalima složene strukture, dodatno je urađeno je ispitivanje procesa sorpcije arsena na otpadnoj šljaci u hromatografskoj koloni. Komparativna analiza krive proboja arsena na pilot modelu i hromatografskoj koloni bi trebala da pruži više detalja o stepenu primenjivosti RSSCT modela na materijale složene strukture.

6.2.1 Proračun sorpciono-filtracionih parametara hromatografske kolone primenom RSSCT modela

Osnovni parametri sorpcionog protočnog reaktora u maloj razmeri, hromatografske kolone, dobijeni su iz modela u pilot razmeri primenom RSSCT modelovanja. Primenjeni model smanjivanja gabarita protočnog reaktora je RSSCT model sa proporcionalnom difuzivnošću (RSSCT-PD). Osnovne jednačine ovog modela kao i pretpostavke za njegovu primenu su dati u poglavlju 4.3.

Na osnovu poznatih parametara sorpcionog protočnog reaktora u pilot razmeri, iz jednačine (4-38) je dobijeno vreme kontakta za malu hromatografsku kolonu, $EBCT_{sc} = 1,33$ min.

Prema preporukama iz literature [104] usvojena je vrednost proizvoda Rejnoldsovog i Šmitovog broja, $ReSc = 2000$. Dalje je iz jednačine (4-39) izračunato površinsko hidrauličko opterećenje u hromatografskoj koloni, $v_{sc} = 3,6$ m/h i visina ispune, $H_f = 8$ cm. Na osnovu vrednosti površinskog opterećenja i usvojenog prečnika hromatografske kolone izračunat je protok kroz sistem, $Q = 1,37$ L/h (23 mL/min).

U tabeli 6-7 su prikazane vrednosti osnovnih parametara sorpcionog protočnog sistema za pilot model i hromatografsku kolonu.

Tabela 6-7. Projektni parametri i računске dimenzije hromatografske kolone prema RSSCT-PD modelu

Parametri sorpcionog protočnog reaktora	Pilot model (<i>Large scale</i>)	Hromatografska kolona (<i>Small Scale</i>)
Prečnik zrna ispunje, d_p (mm)	1-1,5	0,5
Površinsko hidrauličko opterećenje, v (m/h)	5	3,6
Unutrašnji prečnik reaktora, D_H (mm)	56	22
Hidrauličko opterećenje, Q (L/h)	12,3	1,37
Vreme kontakta, EBCT (min)	4	1,33
$ReSc$ (-)	8333,3	2000
Visina ispunje, H_i (cm)	33	8

6.2.2 Postavka eksperimenta

6.2.2.1 Opis instalacije

Efikasnost sorpcije arsena na prirodnom zeolitu i modifikovanom kvarcnom pesku u protočnom sistemu je ispitivana u hromatografskoj koloni zbog sitne granulacije materijala i raspoložive količine. Dodatno je ispitivana i sorpcija arsena na otpadnoj šljaci radi uporedne analize rezultata koji su dobijeni na pilot modelu.

Kolona je projektovana tako da se:

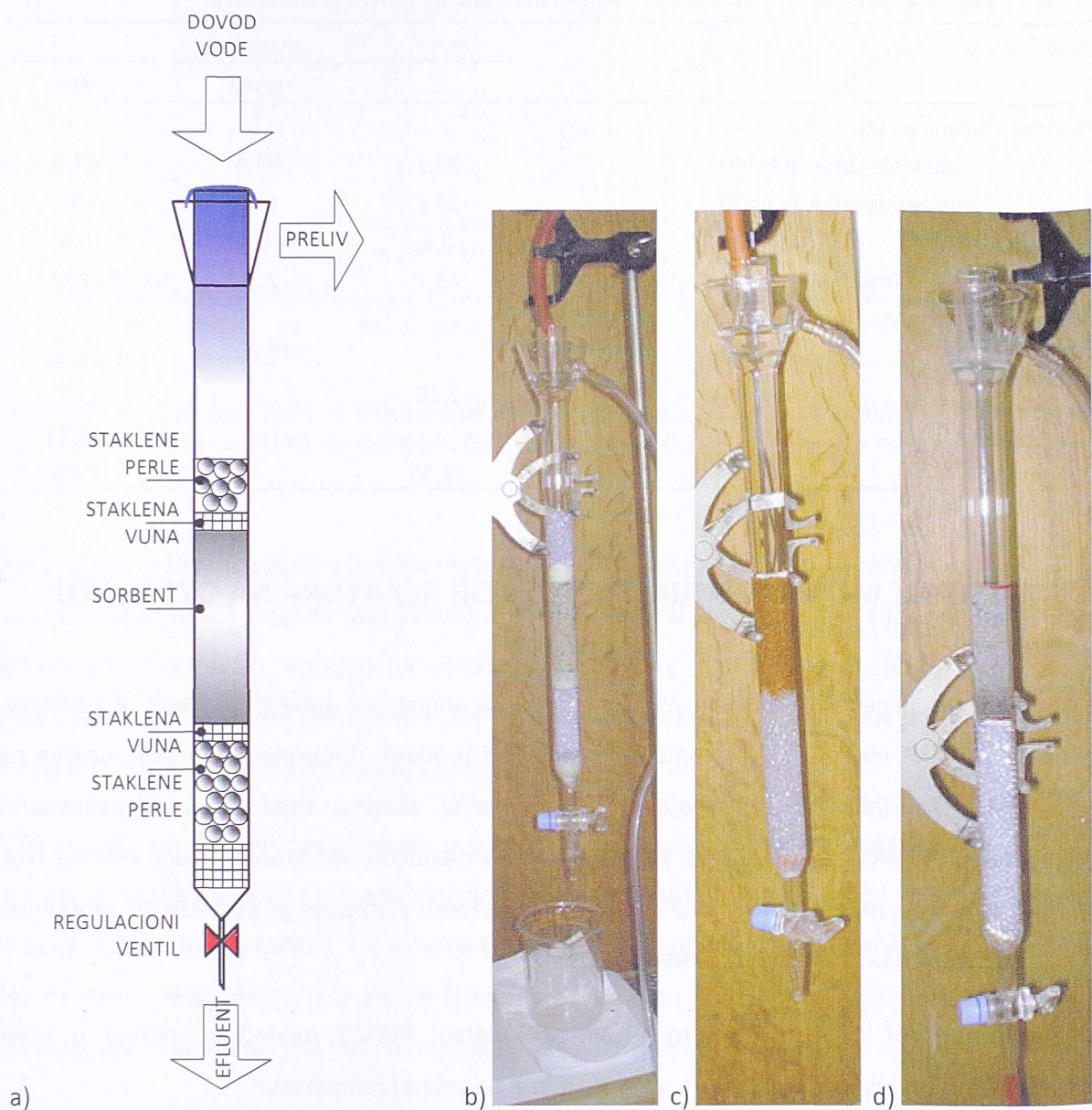
- može ispitivati uticaj različitih sorpciono-filtracionih parametara koji utiču na efikasnost procesa sorpcije arsena, i
- da se rezultati dobijeni na hromatografskoj koloni primenom odgovarajućih modela mogu preslikati na reaktore većih gabarita (u pilot ili punoj razmeri).

Šematski prikaz i izgled laboratorijske hromatografske kolone za ispitivanje sorpcije arsena je prikazana na slici 6-15.

Hromatografska kolona je dužine 45 cm, unutrašnjeg prečnika 22 mm, i izrađena je od stakla. Sastoji se iz protočnog dela i gornjeg prelivnog dela sa evakuacionim crevom za odvod viška vode. Gornji, prelivni deo kolone ima funkciju održavanja konstantog pritiska na ulazu u protočni sorpcioni sistem. Prelivna kapa je izrađena u obliku konusa i služi za prihvatanje i evakuaciju viška dovodne vode u sistemu.

Model rastvor se na kolonu dovodi gravitaciono, iz napojnog rezervoara zapremine 10 L. Protok se meri volumetrijski a reguliše na regulacionom ventilu koji je instaliran na odvodnom delu kolone.

Radi sprečavanja ispiranja ispunje i što ravnomernije raspodele pritiska pri povratnom punjenju hromatografske kolone, u koloni je ispod sorbenta ugrađen sloj od staklene vune i staklenih perli. Zbog evakuacije vazduha iz kolone i ispunje, prvo punjenje kolone se obavlja u povratnom smeru.



Slika 6-15. a) Šematski prikaz hromatografske kolone i izgled sa različitim ispunama: b) zeolit (Z), c) modifikovani kvarcni pesak (QSF), d) otpadna šljaka (WIS).

6.2.2.2 Materijali i reagensi

Ispitivanje sorpcije arsena u protočnom sistemu na hromatografskoj koloni je rađeno sa As(III) i As(V). Isti ratvori koji su korišćeni u ispitivanjima na pilot modelu korišćeni su i za ekeperimente na hromatografskoj koloni. Ispitivanja na pilot modelu su vršena sa model rastvorima koncentracije $C_0=0,5$ mg/L pripremljenim sa vodovodskom vodom kako bi se što vernije simulirali uslovi u realnim sistemima za snabdevanje vodom.

Fizičke karakteristike i hemijski sastav prirodnog zeolita, modifikovanog kvarcnog peska i otpadne šljake koji su korišćeni kao sorbenti u eksperimentima prikazani su u tabeli 6-8.

Tabela 6-8. Fizičke karakteristike i hemijski sastav sorpcionih ispuna u hromatografskoj koloni

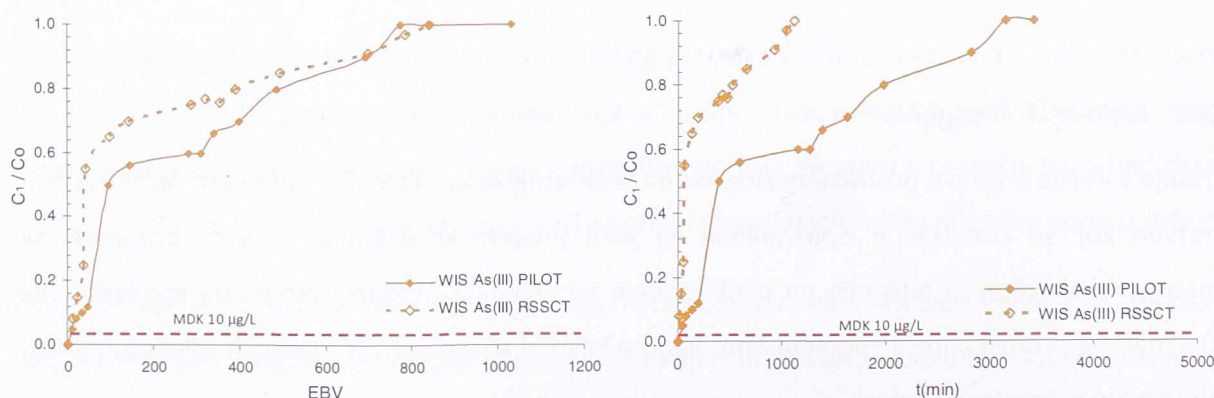
Parametar	Materijal		
	Z	QSF	WIS
Masa uzorka u ispuni, m_i (g)			
ispitivanje sorpcije As(III)	28,1	51,3	48,9
ispitivanje sorpcije As(V)	26,4	47,6	50,2
Prečnik zrna, d (mm)	0,5	0,5	0,5
BET specifična površina (m^2/g)	45,7	2,22	2,9
Sadržaj aktivnih supstanci			
Fe (%)	-	12,2	21,20
Fe_2O_3 (%)	2,30	-	13,02
FeO (%)	-	-	15,73
Al_2O_3 (%)	13,30	-	7,70

6.3 REZULTATI RSSCT MODELOVANJA PROTOČNOG REAKTORA NA OTPADNOJ ŠLJACI

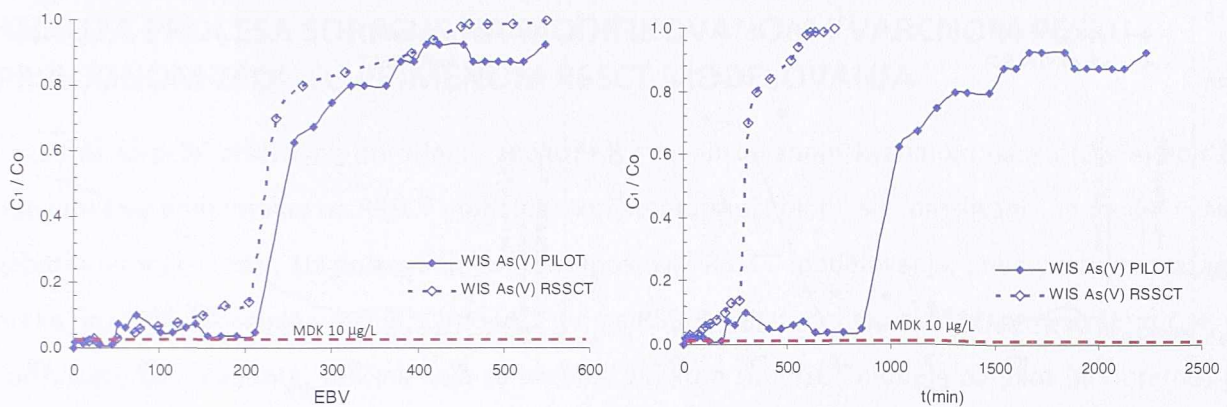
Da bi se procenila uspešnost primene RSSCT modela na smanjenje gabarita protočnog reaktora, paralelno su na pilot modelu i u hromatografskoj koloni urađeni eksperimenti sorpcije arsena na otpadnoj šljaci. Teorijski, krive proboja u oba protočna sistema izražene u odgovarajućim bezdimenzionalnim veličinama (C_1/C_0 vs. EBV) treba da su identične. Bezdimenzionalna veličina koje se prenosi sa modela manje razmere na model veće razmere i obratno je broj radnih zapremina fluida koje su protekle kroz protočni sistem (EBV).

Eksperimenti na pilot modelu i u hromatografskoj koloni (RSSCT model) su rađeni u istim eksperimentalnim uslovima: $C_0=0,5$ mg/L, pH neutralno, na sobnoj temperaturi.

Na slikama 6-16 i 6-17 su prikazane krive proboja As(III) i As(V) na pilot i RSSCT modelu.



Slika 6-16. Kriva proboja As(III) na WIS na pilot i RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $EBCT_{SC}=1,33$ min, $EBCT_{LC}=4$ min, $u_{SC}=3,6$ m/h, $u_{LC}=5$ m/h).



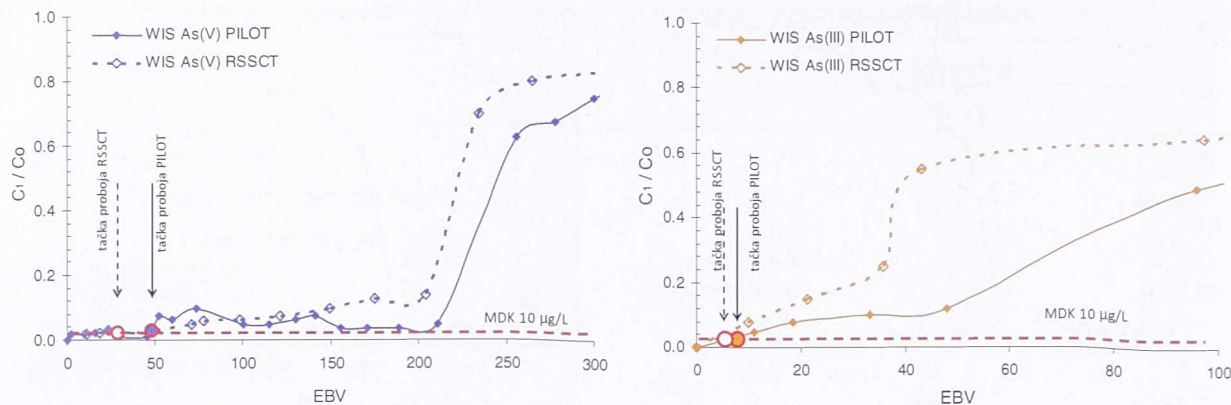
Slika 6-17. Kriva proboja As(V) na WIS na na pilot i RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $EBCT_{SC}=1,33$ min, $EBCT_{LC}=4$ min, $v_{SC}=3,6$ m/h, $v_{LC}=5$ m/h).

Krive proboja arsena izražene u bezdimenzionalnim veličinama, koje su prikazane na slikama 6-16a i 6-17a, na pilot i RSSCT modelu nisu identične ali su slične. Ukupan kapacitet šljake na modelu veće razmere (pilot modelu), dobijen na osnovu proračuna iz RSSCT modela, je $79,1 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $70,01 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$. U odnosu na rezultate koji su dobijeni direktno na pilot modelu ($87,4 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $66,3 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$), to je odstupanje 10,4% za As(III) i 5,3 % za As(V).

Može se reći da dobijena odstupanja u opsegu 5,3-10,4 % za ukupni kapacitet materijala nisu prevelika uzimajući u obzir ne samo smanjenje gabarita fizičkog modela već i značajno smanjenje vremena trajanja eksperimenta. Na slikama 6-16b i 6-17b su prikazane krive proboja As(III) i As(V) na pilot modelu i hromatografskoj koloni u realnom vremenu gde se vidi da je ukupno vreme do potpunog zasićenja ispune 3-4 puta manje na RSSCT nego na pilot modelu.

Kao i u prethodnim ispitivanjima, za praktičnu primenu materijala i RSSCT modelovanja, značajnija je analiza RSSCT i pilot krivih proboja u početnim fazama sorpcije – do proboja granične vrednosti, MDK arsena u vodi za piće. Na slici 6-18 su prikazane krive proboja arsena u početnim fazama sorpcije, do proboja MDK.

Vrednosti radnih kapaciteta materijala dobijenih na pilot i RSSCT modelu su prikazane u tabeli 6-9. Na RSSCT modelu su dobijene vrednosti za radne kapacitete materijala $1,03 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $8,03 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$. U odnosu na korespondirajuće vrednosti sa pilot modela ($1,5 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $10,4 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$) odstupanja su velika: 30-50%. Pretpostavlja se da je to zbog toga što je vreme do proboja MDK na otpadnoj šljaci relativno kratko, svega nekoliko desetina EBV na pilot modelu i konsekvntno svega nekoliko EBV na RSSCT modelu, što je očigledno premalo za precizniju procenu filtraciono-sorpcionih parametara procesa.



Slika 6-18. Kriva proboja arsena u početnim fazama sorpcije na pilot i RSSCT modelu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $EBCT_{SC}=1,33$ min, $EBCT_{LC}=4$ min, $v_{SC}=3,6$ m/h, $v_{LC}=5$ m/h).

Rekapitulacija vrednosti osnovnih parametara sorpcije arsena u protočnom sistemu na pilot modelu i RSSCT koloni je prikazana u tabeli 6-9.

Tabela 6-9. Parametri sorpcije arsena u protočnom sistemu na RSSCT i pilot modelu

Parametri sorpcije u protočnom sistemu	RSSCT		PILOT		Odstupanje (%)	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Bezdimenzionalna radna zapremina efluenta do potpunog zasićenja, EBV (-)	837,9	550	771,7	598,5		
Bezdimenzionalna radna zapremina efluenta do probojne tačke, EBV (-)	2,5	27,8	4,5	45,3		
Ukupni kapacitet ispune, K_E ($\mu\text{gAs/g}$)	79,12	70,01	87,4	66,3	10,4	5,3
Radni kapacitet ispune do proboja MDK (10 $\mu\text{g/L}$), (gAs/g)	1,03	8,03	1,5	10,4	45,6	29,5

Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, $EBCT_{SC}=1,33$ min, $EBCT_{LC}=4$ min, $v_{SC}=3,6$ m/h, $v_{LC}=5$ m/h).

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je vremenski opseg od svega nekoliko EBV suviše kratak za precizniju procenu parametara sorpcije u protočnom sistemu.

Kako je procena parametara sorpcije u većim vremenskim opsezima dala zadovoljavajuće slaganje na pilot i RSSCT modelu, može se zaključiti da su dalja ispitivanja sorpcije arsena na zeolitu i modifikovanom kvarcnom pesku opravdana.

6.4 ANALIZA PROCESA SORPCIJE NA MODIFIKOVANOM KVARCNOM PESKU I PRIRODNOM ZEOLITU PRIMENOM RSSCT MODELOVANJA

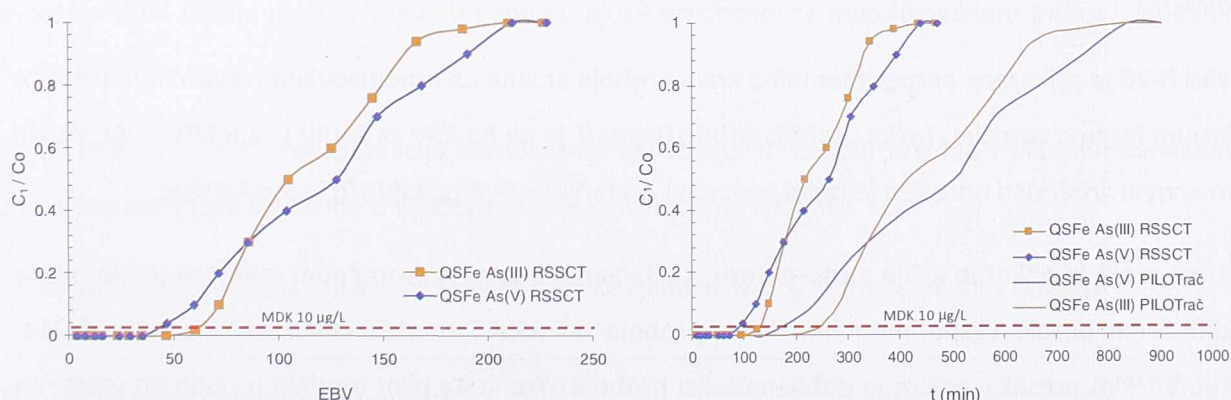
Rezultati sorpcije arsena na prirodnom zeolitu (Z) i modifikovanom kvarcnom pesku (QSF_e) koji su dobijeni eksperimentalno na RSSCT modelu (hromatografskoj koloni) su "preslikani" na model većeg gabarita – pilot model. Uz poštovanje svih pretpostavki RSSCT modelovanja, krive proboja izražene preko bezdimenzionalnih veličina, C_1/C_0 vs. EBV, na RSSCT i pilot modelu bi trebalo da su identične. U "preslikavanju" rezultata, veličina koja se prenosi direktno sa RSSCT modela na pilot (ili obratno) je broj radnih zapremina fluida koje su protekle kroz protočni sistem (EBV).

U prethodnim fazama istraživanja zaključeno je da se i na materijalima složene fizičko-hemijske strukture, kao što je otpadna šljaka, primenom RSSCT modelovanja mogu sa relativnom tačnošću predvideti osnovni parametri sorpcije arsena.

Istraživanja sorpcije arsena na materijalima koji su u potpunosti ili delimično sačinjeni od gvožđe(III)-hidroksida pokazuju da se na ovim materijalima sa visokim stepenom tačnosti mogu primeniti principi RSSCT modelovanja [102-104]. Dodatno, krive proboja na ovim materijalima su dobro razvijene i na njima se jasno oslikavaju sve faze sorpcije u protočnom sistemu.

Na osnovu ovih i rezultata prethodnih istraživanja u okviru ove teze, u narednim fazama analize sorpcije arsena na materijalu koji je presvučen gvožđe(III)-hidroksidom (modifikovani kvarcni pesak) pretpostavlja se da su krive proboja na RSSCT i pilot modelu identične u svim fazama sorpcionog procesa.

Na slici 6-19 prikazana je kriva proboja arsena na modifikovanom kvarcnom pesku. Eksperimentalna kriva je dobijena na RSSCT modelu, što je prikazano na slici 6-19a, a matematičkim preslikavanjem je dobijen njen izgled u realnom vremenu kako je to prikazano na slici 6-19b.



Slika 6-19. Kriva proboja arsena na modifikovanom kvarcnom pesku na RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5 \text{ mg/L}$, $EBCT=1,33 \text{ min}$, $v=3,6 \text{ m/h}$.

U tabeli 6-10 su prikazane vrednosti osnovnih parametara sorpcije arsena na QSFe koje su dobijene iz računске krive proboja za pilot modelu koja je prikazana na slici 6-19b.

Tabela 6-10. Parametri sorpcije arsena na modifikovanom pesku u protočnom sistemu dobijeni RSSCT modelovanjem na pilot modelu

Parametri sorpcije u protočnom sistemu	QSFe	
	As(III)	As(V)
Tačka proboja RSSCT, C_1/C_0	0,02	0,02
EBV	60	42,6
C_1 ($\mu\text{gAs/L}$)	10	10
Masa arsena u sorbentu do tačke proboja, m_{AB} (mg)	24,2	18,8
Masa arsena u sorbentu od tačke proboja do tačke zasićenja, m_{AZ} (mg)	21,1	30,0
Kumulativna zapremina efluenta do probojne tačke, V_B (L)	49	38
Kumulativna zapremina efluenta do tačke zasićenja, V_E (L)	134	154
Zapremina efluenta od probojne tačke do tačke zasićenja, V_Z (L)	86	116
CoV_Z (mg)	42,82	58,1
Frakcioni kapacitet sorbenta, f (-)	0,493	0,516
Vreme formiranja i prolaska adsorpcione zone kroz sistem, t_E (min)	654,8	750,96
Vreme do tačke proboja, t_B (min)	237,0	184,11
Vreme prolaska adsorpcione zone kroz protočni sistem, t_Z (min)	417,8	566,84
Vreme formiranja adsorpcione zone, t_F (min)	211,8	274,3
Brzina kretanja adsorpcione zone, v_z (mm/min)	0,74	0,69
Visina adsorpcione zone, h_z (cm)	31,1	39,2
Ukupni kapacitet ispune, K_E ($\mu\text{gAs/g}$)	36,5	39,3
Radni kapacitet ispune do proboja MDK (10 $\mu\text{g/L}$), ($\mu\text{gAs/g}$)	19,3	15,0

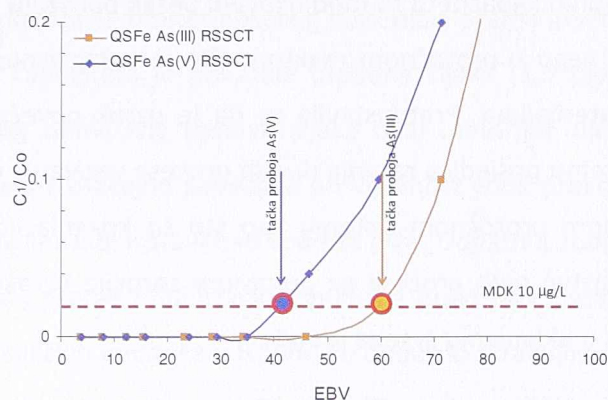
Uslovi: $Co=0,5$ mg/L, EBCT=1,33 min, $v=3,6$ m/h.

Eksperimentalna kriva proboja arsena na materijalu koji je presvučen gvožđe(III)-hidroksidom je dobro razvijena i ima oblik simetrične "S" krive što potvrđuje i računska vrednost bezdimenzionalnog frakcionog kapacitet sorbenta, $f = 0,5$.

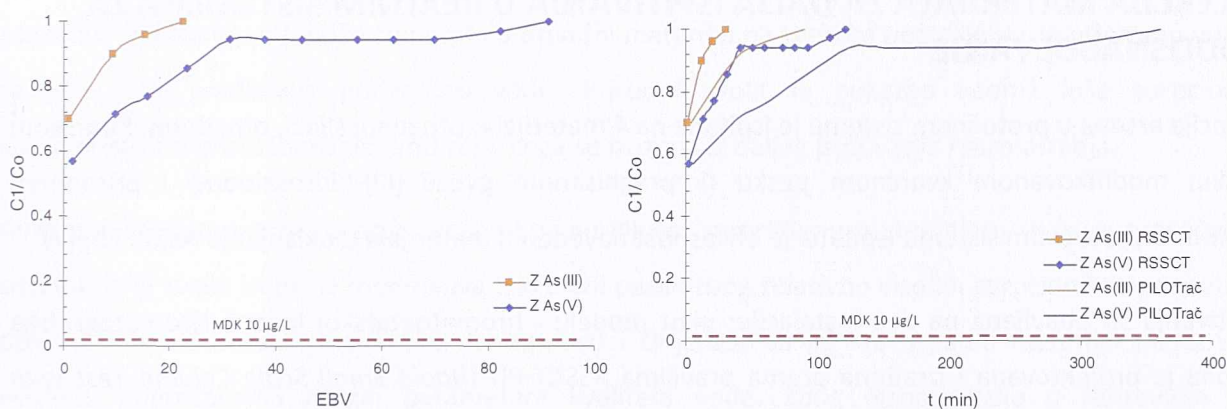
Ukupni kapacitet modifikovanog peska je 36,5 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 39,3 $\mu\text{gAs(V)/g}$. Brzina kretanja adsorpcione zone je veća nego kod otpadnih materijala (0,7 mm/min) a visina adsorpcione zone je 30-40 cm.

Na slici 6-20 je prikazana eksperimentalna kriva proboja arsena na modifikovanom kvarcnom pesku u početnim fazama sorpcije. Tačka proboja MDK 10 $\mu\text{gAs/L}$ je na 60 EBV za As(III) i 42,6 EBV za As(V). Na osnovu ovih vrednosti određen je radni kapacitet materijala 19,3 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 15 $\mu\text{gAs(V)/g}$.

Prirodni zeolit je pokazao lošije performanse u uklanjanju arsena u protočnom reaktoru u odnosu na modifikovani pesak. Eksperimentalne krive proboja na RSSCT modelu su prikazane slici 6-21a. Matematičkim preslikavanjem je dobijena kriva proboja arsena na pilot modelu u realnom vremenu (slika 6-21b). Preslikavanje je urađeno pod istim pretpostavkama kao i za modifikovani kvarcni pesak.



Slika 6-20. Kriva proboja arsena na modifikovanom pesku u početnim fazama sorpcije na RSSCT modelu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT=1,33 min, $v=3,6$ m/h.



Slika 6-21. Kriva proboja arsena na prirodnom zeolitu na RSSCT modelu: a) u bezdimenzionalnim veličinama, b) u realnom vremenu. Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, EBCT=1,33 min, $v=3,6$ m/h.

Eksperimentalna kriva proboja arsena na zeolitu nema karakterističan "S" oblik. Do promene koncentracije arsena u efluentu dolazi veoma brzo a karakteristična tačka proboja nije izražena. Zbog specifičnosti obilka, od svih parametara sorpcionog protočnog sistema određen je samo ukupni kapacitet zeolita na pilot modelu: $1,6 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $6,2 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$. Dobijene vrednosti su nekoliko desetina puta manje u odnosu na korespondirajuće vrednosti na modifikovanom pesku i otpadnim materijalima.

U tabeli 6-11 je data rekapitulacija ravnotežnih kapaciteta iz šaržnih testova i ukupnih kapaciteta modifikovanog peska i zeolita iz eksperimenata u protočnom sistemu.

Tabela 6-11. Rekapitulacija kapaciteta prirodnog zeolita i modifikovanog kvarcnog peska u šaržnom i protočnom sistemu

Ukupni kapacitet materijala ($\mu\text{gAs}/\text{g}$)	Z		QSFer	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Ravnotežni kapacitet, q_e ($\mu\text{gAs}/\text{g}$), šaržni sistem	20	25,7	25,1	25,6
Ukupni kapacitet, K_E ($\mu\text{gAs}/\text{g}$), protočni sistem	1,6	6,2	36,5	39,3

Uslovi: $C_0=0,5$ mg/L, pH=7.

Vrednosti ravnotežnih i ukupnih kapaciteta za modifikovani pesak pokazuju da su vrednosti dobijene u šaržnom reaktoru manje nego u protočnom reaktoru, što je u saglasnosti sa rezultatima koji su dobijeni i na otpadnim materijalima. Pretpostavlja se da je uzrok povećanju ukupnog kapaciteta materijala u protočnom sistemu posledica razvoja drugih procesa vezivanja i uklanjanja zagađivača iz vode u sorpciono-filtracionom protočnom sistemu kao što su koagulacija, flokulacija i taloženje. Pretpostavlja se da je sadejstvo ovih procesa sa procesom sorpcije uzrokovalo bolje efekte i veći ukupan kapacitet materijala u uklanjanju arsena iz vode.

6.5 REKAPITULACIJA REZULTATA SORPCIJE ARSENA U PROTOČNOM SISTEMU I SELEKCIJA MATERIJALA ZA DALJA ISPITIVANJA U REALNIM SISTEMIMA ZA VODOSNABDEVANJE

Sorpcija arsena u protočnom sistemu je ispitana na 4 materijala: otpadnoj šljaci, otpadnom filtarskom pesku, modifikovanom kvarcnom pesku (impregnisanom gvožđe(III)-hidroksidom) i prirodnom zeolitu. U protočnom sistemu ispitana je efikasnost navedenih materijala u uklanjanju As(III) i As(V).

Ispitivanja su obavljena na dve instalacije: pilot modelu i hromatografskoj koloni. Hromatografska kolona je projektovana i izrađena prema pravilima RSSCT-PD (*Rapid Small Scale Column Test with Proportional Diffusivity*) fizičkog modelovanja sorpcionih protočnih reaktora. Ovakav način modelovanja protočnih reaktora omogućava preslikavanje rezultata eksperimentalnih ispitivanja sa modela manje razmere na model veće razmere ili reaktor u punoj veličini. Na pilot modelu su ispitani otpadni materijali a u hromatografskoj koloni prirodni zeolit i modifikovani kvarcni pesak. Eksperimentalni rezultati i osnovni parametri sorpcije arsena na prirodnom zeolitu i modifikovanom kvarcnom pesku su zatim preslikani na razmeru pilot reaktora u skladu sa jednačinama RSSCT modelovanja. RSSCT modeliranjem je omogućeno dobijanje osnovnih parametara sorpcije u protočnom sistemu na svim ispitivanim materijalima na modelu iste razmere što omogućava realnije poređenje njihovih performansi u sorpciji arsena.

Svi materijali su ispitivani do granice potpunog zasićenja ali je pri analizi parametara sorpcije poseban osvrt dat na one radne opsege koji su od interesa za praktičnu primenu ispitivanih materijala. Početni eksperimentalni uslovi su odabrani tako da odgovaraju uslovima u realnim sistemima za vodosnabdevanje a za probojnu tačku je usvojena MDK za arsen u vodi za piće, 10 µg/L.

Za ovako odabrane početne i granične uslove koji odgovaraju uslovima u realnim sistemima za vodosnabdevanje, sa aspekta radnih kapaciteta najbolje rezultate je pokazao modifikovani kvarcni pesak (19,3 µgAs(III)/L i 15,0 µgAs(V)/L). Aktivni sloj gvožđe(III)-hidroksida kojim je presvučeno zrno

kvarcnog peska značajno povećava afinitet nosećeg materijala prema arsenu. Od otpadnih materijala najbolje rezultate radnih kapaciteta je pokazala otpadna šljaka ($1,5 \mu\text{gAs(III)/L}$ i $10,4 \mu\text{gAs(V)/L}$). Međutim, zbog specifičnog hemijskog sastava šljake ovaj materijal nije pogodan za upotrebu u prečišćavanju vode za piće jer značajno povećava pH vrednost vode preko gornje granice pH koja je propisana Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Dodatno, zbog bubrenja i kompaktiranja šljake tokom rada reaktora, pranje i fluidizacija ispune je praktično onemogućena što za posledicu ima stalno povećanje hidrauličkih gubitaka u ispuni. To dodatno skraćuje vreme rada ispune i na kraju rezultuje prevremenom promenom ispune. Otpadni filtarski pesak je pokazao ujednačene radne kapacitete prema As(III) i As(V), približno $1 \mu\text{g/g}$. To je deset i više puta manje od otpadne šljake i modifikovanog peska. Međutim, ovaj materijal ne prouzrokuje pogoršanje početnog kvaliteta vode, praktično je besplatan i može se naći kao otpadni materijal na svakom postrojenju za pripremu vode za piće koje prečišćava podzemnu vodu. Prirodni zeolit je pokazao veoma loše sorpcione karakteristike u protočnom sistemu zbog čega se izuzima iz daljeg ispitivanja i razmatranja.

Analiza svih parametara sorpcije arsena koji su ključni za primenu materijala u realnim protočnim sistemima je suzila izbor na modifikovani kvarcni pesak zbog relativno visokih sorpcionih kapaciteta i otpadni filtarski pesak zbog široke dostupnosti i činjenice da je kao otpadni materijal inertan u pogledu pogoršavanja drugih parametara kvaliteta vode. Zbog disproporcije u zahtevima za količinom modifikovanog kvarcnog peska u daljim fazama ispitivanja i realnih mogućnosti proizvodnje na laboratorijskom nivou, modifikovani pesak je zamenjen komercijalnim materijalom na bazi gvožđe(III)-hidroksida (Everzit® As).

Na kraju, naredne faze ispitivanja sorpcije arsena u realnim protočnim sistemima odabrani su:

- otpadni filtarski pesak, i
- komercijalni granularni gvožđe(III)-hidroksid (Everzit® As).

7 ANALIZA PROCESA SORPCIJE U REALNOM PROTOČNOM SISTEMU

Prisustvo arsena u podzemnim izvorima vode za vodosnabdevanje naselja na teritoriji Republike Srbije predstavlja aktuelan problem. Dosadašnja ispitivanja kvaliteta voda u podzemnim izvorima na teritoriji Vojvodine pokazuju da je arsen prisutan u koncentracijama nekoliko puta većim od MDK koje su propisane zakonom (*Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl.list SRJ, 42/1998*). U podzemnim izvorima okolini Zrenjanina (Elemir, Taraš) zabeležene su koncentracije arsena do 859 µg/L (86 puta veće od MDK).

U zadatke istraživanja koji su definisani u okviru ove disertacije spada i ispitivanje procesa sorpcije arsena na pilot modelu na realnom izvoru vode za vodosnabdevanje. Za lokaciju terenskog istraživanja je izabrana MZ Obrovac (opština Bačka Palanka), jedan od učesnika na projektu "Razvoj i primena modularne linije za selektivno uklanjanje arsena iz vode za piće" koji je realizovan u okviru Inovacione delatnosti Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije [112].

7.1 VODOSNABDEVANJE MZ OBROVAC: IZVORIŠTE, MREŽA I KVALITET VODE

Naselje Obrovac u opštini Bačka Palanka broji 3240 stanovnika, odnosno 1050 domaćinstava. Snabdevanje stanovništva pijaćom vodom se obezbeđuje preko dva bunara i vodovodne mreže. Mreža je izgrađena 1970. godine i do danas je izvedeno 1120 priključaka. Potisni cevovod je izrađen od azbest-cementnih cevi Ø150 mm a sekundarna vodovodna mreža od polietilenskih cevi Ø50 mm. Bunarska voda se bez prečišćavanja, uz obavezno hlorisanje, upušta u distributivnu mrežu. Prosečna godišnja potrošnja vode u naselju je 64000 m³/god (2,02 L/s). Na osnovu prosečne godišnje potrošnje vode i broja stanovnika u naselju određena je specifična potrošnja vode 54 L/st.dan što je tri puta manje od uobičajenih vrednosti (150 L/st.dan). U naselju nije izgrađena kanalizaciona mreža pa se otpadne vode na nivou pojedinačnih domaćinstava upuštaju u septičke jame i upojne bunare.

O bunarima na izvoru i distributivnoj mreži se stara MZ koja po zakonu o komunalnim delatnostima nema status javnog preduzeća te nema zakonsku mogućnost upravljanja i održavanja seoskih vodovoda.

Naselje se danas snabdeva vodom iz dva bunara: B2 kapaciteta 5 L/s i B3 kapaciteta 13 L/s. Bunar B3 je lociran u centru naselja. Vodonosni sloj odakle se eksploatiše voda za vodosnabdevanje Obrovca je drugi po visini hidrogeološki kolektor (192-212 m) i formiran je u sitnozrnim do srednjezrnim peskovima intergranularne poroznosti. Povlatni deo ovog kolektora u intervalu 160-180 m izgrađuju sive tvrde gline kao dobar prirodni izolator od gornjih, površinskih voda. Podinu hidrogeološkog kolektora isto izgrađuju sive tvrde gline do dubine do 250 m ispod kojih je razvijen treći hidrogeološki kolektor sa vodom lošijeg kvaliteta. Dubina vodonosnih slojeva iz kojih se eksploatiše voda bunarima B2 i B3 je 195,0-224,0 m i 195,0-215,0 m.

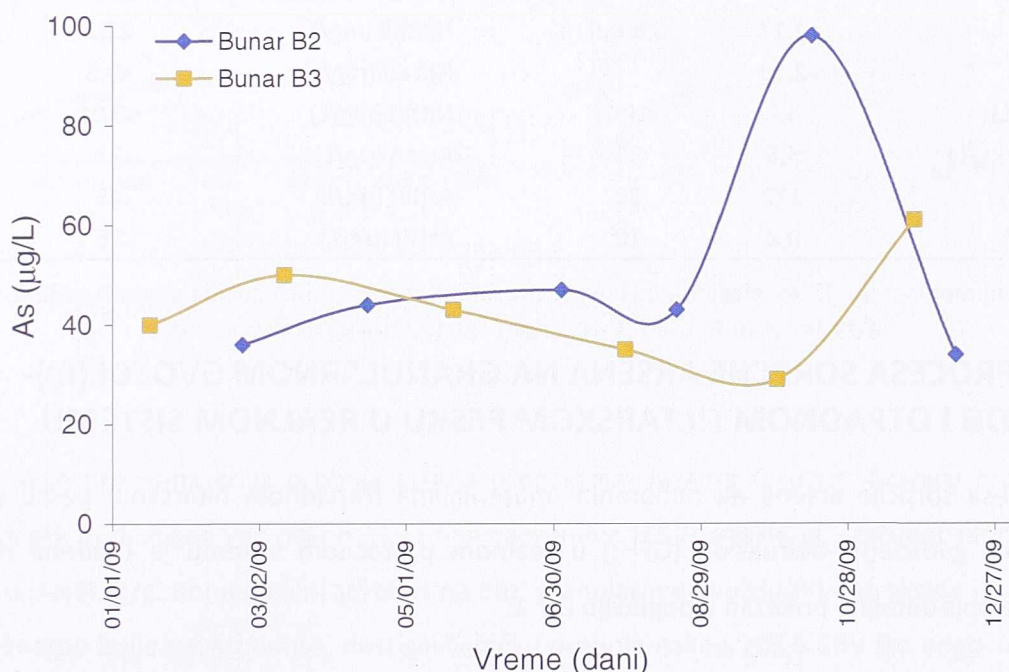
Redovni pregled kvaliteta vode na izvorištu i u vodovodnoj mreži u MZ Obrovac obavlja Institut za javno zdravlje u Novom Sadu. Na osnovu nalaza Instituta o fizičko-hemijskoj neispravnosti vode, Sanitarni inspektor Pokrajinskog sekretarijata za zdravstvo je 2004. doneo rešenje o zabrani upotrebe vode iz javnog vodovoda MZ Obrovac za piće i kuvanje zbog povećane koncentracije amonijaka i arsena. Od tada, lokalna samouprava MZ Obrovac u okviru svojih realnih mogućnosti preduzima različite akcije u cilju trajnog rešavanja problema vodosnabdevanja Obrovca higijenski ispravnom vodom. Jedna od njih je bila i izgradnja javne česme sa prečistačem za uklanjanje nečistoća iz vode. Osnovna funkcija javne česme je da stanovnicima Obrovca omogući snabdevanje higijenski ispravnom vodom koja zadovoljava standarde kvaliteta koje su propisane zakonom. Javna česma je podignuta u centru sela, neposredno pored bunara B3 na koji je i priključena kao što je prikazano na slici 7-1a.



Slika 7-1. Javna česma u MZ Obrovac: a) objekat česme pored bunara B3, b) prečistač vode

Prema specifikaciji proizvođača, prečistač vode koji je instaliran na javnoj česmi u Obrovcu se sastoji od jedinica za mikrofiltraciju, nanofiltraciju i kolone za uklanjanje arsena kao što je prikazano na slici 7-1b.

Na zahtev MZ, Institut za zaštitu zdravlja Srbije "Dr Milan Jovanović Batut" povremeno kontroliše kvalitet vode na izvorištu. Rezultati analize koncentracije arsena u vodi bunara B2 i B3 u toku 2009. su prikazani na slici 7-2.



Slika 7-2. Koncentracija arsena u vodi izvorišta za vodosnabdevanje MZ Obrovac u 2009.

U toku 2009. koncentracija arsena u svim uzorcima vode je bila u opsegu 30-60 µg/L dok je samo u jednom uzorku iznosila 98 µg/L (bunar B2). Analize Instituta za javno zdravlje u Novom Sadu i Instituta "Dr Milan Jovanović Batut" nisu obuhvatile specijaciju oblika prisutnog arsena.

U okviru studije o kvalitetu vode na izvorištu u Obrovcu [113] urađena je detaljna analiza vode sa preko 130 parametara kvaliteta. U okviru ovih analiza potvrđeno je da je arsen prisutan u dva neorganska oblika: trovalentnom (H_3AsO_3) i petovalentnom ($H_2AsO_4^-$). Dodatno, u Laboratoriji za analitičku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i Laboratoriji za Sanitarnu hidrotehniku Građevinskog fakulteta u Beogradu urađena je analiza kvaliteta vode na bunaru B3 a rezultati su prikazani u tabeli 7-1. Povećane koncentracije preko zakonom propisanih MDK su pronađene za natrijum, amonjak i arsen. Koncentracija arsena iz ove analize (71 µg/L) se nalazi u opsegu vrednosti koje su potvrđene prethodnim analizama. Specijacija arsena je urađena propuštanjem vode kroz selektivnu jonoizmenjivačku smolu za uklanjanje As(V). Na taj način je

određena koncentracija arsena u trovalentnom obliku, 45 $\mu\text{gAs(III)}$, i petovalentnom obliku, 26 $\mu\text{gAs(V)/L}$, kao razlika koncentracija ukupnog i trovalentnog arsena. Iz ovih vrednosti sledi da je odnos koncentracija As(III) i As(V) u koncentraciji ukupnog arsena As(III):As(V)=6:4.

Tabela 7-1. Kvalitet sirove vode na izvorištu vode u Obrovcu (bunar B3)

Parametar	Vrednost	MDK	Parametar	Vrednost	MDK
Mutnoća (NTU)	0,32	1	Amonijak (mg/L)	1,6	0,1
Provodljivost ($\mu\text{S/cm}$)	719	1000	Gvožđe (mg/L)	0,06	0,3
Kiseonik (mg/L)	0		Mangan (mg/L)	0,017	0,05
pH	7,17	6,8-8,5	Hloridi (mg/L)	22,2	200
Tvrdoća (dH)	2,13		Nitrati (mg/L)	<0,5	50
Kalcijum (mg/L)	6,8	100	Nitriti (mg/L)	<0,01	0,03
Magnezijum (mg/L)	5,8	30	Arsen ($\mu\text{g/L}$)	71	10
Natrijum (mg/L)	172	20	As(III) ($\mu\text{g/L}$)	45	-
Kalijum (mg/L)	0,8	10	As(V) ($\mu\text{g/L}$)	26	-

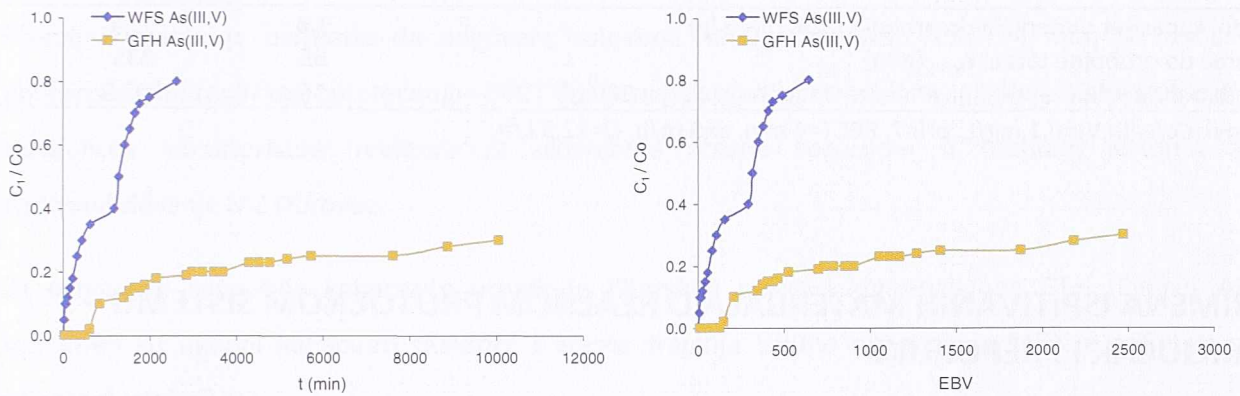
7.2 ANALIZA PROCESA SORPCIJE ARSENA NA GRANULARNOM GVOŽĐE(III)-HIDROKSIDU I OTPADNOM FILTARSKOM PESKU U REALNOM SISTEMU

Analiza procesa sorpcije arsena na odabranim materijalima (otpadnom filtarskom pesku (WFS) i komercijalnom gvožđe(III)-hidroksidu (GFH)) u realnom protočnom sistemu je urađena na pilot modelu čiji je opis detaljno prikazan u poglavlju 6.1.1.

Hidraulički i filtraciono-sorpcioni parametri modela su isti kao i u prethodnim fazama ispitivanja a prikazani su u tabeli 6-7 dok je model rastvor pripremljen tako da odgovara kvalitetu vode na izvorištu u Obrovcu što je prikazano u tabeli 7-1. Kvalitet sirove vode na bunaru B3 zadovoljava zakonom propisan kvalitet za vodu za piće po svim parametrima kvaliteta osim u pogledu sadržaja natrijuma, amonijaka i arsena. Kako natrijum i amonijak ne spadaju u grupu specifičnih zagađivača koji utiču na sorpciju arsena [29], model rastvor je napravljen sa vodovodskom vodom u koju je dodat As(III) i As(V) u odnosu 6:4. Usvojena je koncentracija ukupnog arsena u model rastvoru $\text{CoAs(III,V)}=100 \mu\text{g/L}$ što odgovara maksimalnoj koncentraciji koja je registrovana u toku 2009. Odatle je određena koncentracija trovalentnog i petovalentnog arsena u model rastvoru: 60 $\mu\text{gAs(III)/L}$ i 40 $\mu\text{gAs(V)/L}$. Model rastvor koncentracije $\text{CoAs(III,V)}=100 \mu\text{g/L}$ je napravljen dodavanjem 19,10 mL R_1 rastvora natrijum-arsenita i 49,5 mg natrijum-arsenata u napojni rezervoar zapremine 300 L i dopunjavanjem vodovodske vode do pune zapremine rezervoara.

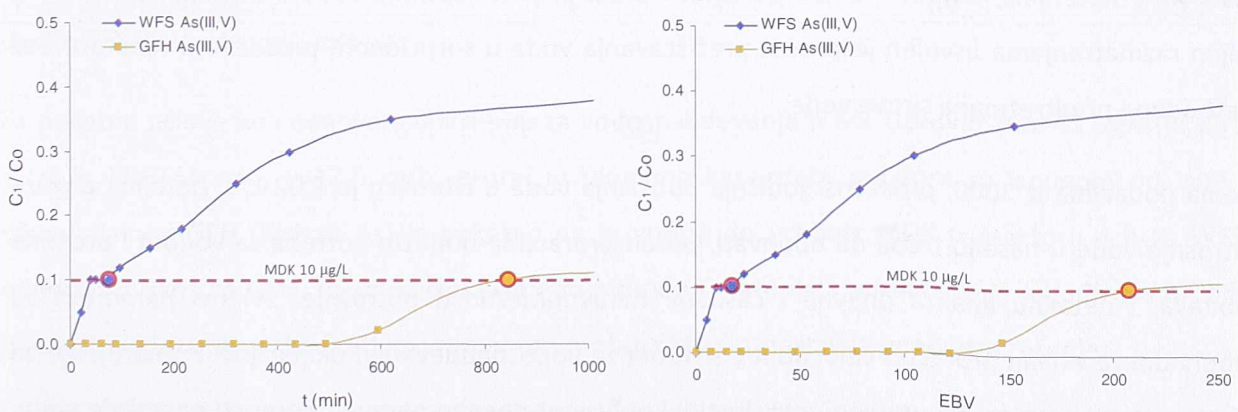
Na slici 7-3 je prikazana kriva promene koncentracije arsena na izlazu iz pilot modela. Brzina promene koncentracije arsena u efluentu je daleko veća za otpadni filtarski pesak dok se za granularni

gvožđe(III)-hidroksid ona menja veoma sporo. Za $CoAs(III,V)=0,1$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h, granularni gvožđe(III)-hidroksid je dostigao 30% zasićenja za više od 7 dana rada



Slika 7-3. Kriva proboga arsena na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom GFH u realnom protočnom sistemu. Uslovi: $CoAs(III,V)=0,1$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.

Na slici 7-4 je prikazana kriva proboga arsena u početnim fazama sorpcije. Granicu proboga MDK otpadni pesak je dostigao već nakon 16 radnih zapremina (EBV) odakle je izračunat radni kapacitet WFS $1,6 \mu gAs(III,V)/g$. Komercijalni sorbent na bazi granularnog gvožđe(III)-hidroksida je, očekivano, pokazao znatno bolje performanse, dostigavši tačku proboga nakon 205,5 EBV što odgovara radnom kapacitetu $35,4 \mu gAs(III,V)/g$.



Slika 7-4. Kriva proboga arsena na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom GFH u realnom protočnom sistemu na pilot modelu u početnim fazama sorpcije. Uslovi: $CoAs(III,V)=0,1$ mg/L, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h.

Rekapitulacija osnovnih parametara sorpcije arsena u realnom protočnom sistemu na WFS i GFH je prikazana u tabeli 7-2.

Tabela 7-2. Parametri sorpcije arsena u realnom protočnom sistemu na pilot modelu.

Parametri sorpcije	WFS	GFH (Everzit As)
Radni kapacitet materijala do proboja MDK ($\mu\text{gAs/g}$)	1,6	35,4
Vreme do probojne tačke, t_{MDK} (min)	65	835
Bezdimenzionalna zapremina efluenta do tačke proboja, EBV (/)	16	205,5

Uslovi: $\text{CoAs(III,V)}=0,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $\text{EBCT}=4 \text{ min}$, $v=5 \text{ m/h}$, $Q=12,3 \text{ L/h}$.

7.3 PRIMENA ISPITIVANIH MATERIJALA U REALNOM PROTOČNOM SISTEMU – ZAKLJUČAK I PREPORUKE

Sorpcija arsena u na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom granularnom gvožđe(III)-hidroksidu su ispitivani u uslovima kakvi su zastupljeni u sistemu za vodosnabdevanje MZ Obrovac. Ispitivanja sorpcionih karakteristika otpadnog filtarskog peska i komercijalnog granularnog gvožđe(III)-hidroksida su urađena u opsezima preko proboja MDK arsena ali su za praktičnu primenu materijala važne sorpcione karakteristike koje su materijali pokazali do tačke proboja. Za radni kapacitet sorbenta usvojen je kapacitet materijala do proboja MDK arsena ($10 \mu\text{g/L}$). Komercijalni sorbent je pokazao značajno bolje sorpcione karakteristike u odnosu na otpadni pesak u protočnom sistemu na pilot modelu. Za ulazne koncentracije arsena $0,100 \text{ mgAs(III,V)/L}$ i vreme kontakta 4 min, komercijalni sorbent je postigao radni kapacitet $35,4 \mu\text{g/g}$ a otpadni pesak svega $1,6 \mu\text{g/g}$.

Osnovna ideja ispitivanja sorpcije arsena u realnim uslovima je da se, pored sorpcionih karakteristika odabranih materijala, odrede i ostali parametri procesa prečišćavanja vode u realnom sistemu. U daljim razmatranjama usvojen je proces prečišćavanja vode u sorpcionom protočnom reaktoru bez prethodnog predtretmana sirove vode.

Prema podacima iz 2009. prosečna godišnja potrošnja vode u Obrovcu je $2,02 \text{ L/s}$. Detaljna analiza potrošnje vode u naselju treba da obuhvati, pored proračuna budućih potreba za vodom i procene gubitaka, i detaljnu analizu dnevne i časovne neravnomernosti potrošnje. Svi ovi parametri su neophodni za realan proračun celokupnog sistema za vodosnabdevanje, uključujući i postrojenje za pripremu vode za piće. Uz usvojeni maksimalni koeficijent dnevne neravnomernosti potrošnje vode, $k_{\text{max}}^{\text{dn}}=1,25$, izračunata je maksimalna dnevna potrošnja vode u naselju, $Q_{\text{max}}^{\text{dn}}=2,5 \text{ L/s}$. Samo za potrebe daljih proračuna ova vrednost se grubo može usvojiti za kapacitet postrojenja za pripremu vode za piće u MZ Obrovac. Maksimalna izdašnost bunara B3 je 13 L/s što je dovoljno da se pokriju trenutne potrebe za vodom celog naselja. Na osnovu analiza i parametara kvaliteta vode prikazanih na

slici 7-2 određena je prosečna koncentracija arsena u vodi bunara B3 od 43 $\mu\text{g As(III,V)/L}$. Za granicu proboja je usvojena MDK arsena u vodi za piće, 10 $\mu\text{g/L}$. Na osnovu ovih vrednosti i usvojenog kapaciteta postrojenja izračunato je prosečno maseno opterećenje postrojenja 0,297 gAs(III,V)/h .

Prema preporukama [114] usvojene su dimenzije cilindričnog sorpcionog reaktora: 92Dx183H (cm). Vreme kontakta je usvojeno da odgovara uslovima na pilot modelu, EBCT=4 min. Na osnovu površinskog hidrauličkog opterećenja i EBCT dobijena je visina ispune 0,9 m. U tabeli 7-3 su prikazane hidrauličke karakteristike reaktora za uklanjanje arsena sorpcijom u realnom sistemu za vodosnabdevanje MZ Obrovac.

Za ostvarene sorpcione kapacitete otpadnog filtarskog peska i komercijalnog GFH (Everzit As) izračunati su ukupni kapaciteti reaktora i vreme trajanja ispune do proboja MDK a rezultati su prikazani u tabeli 7-3.

Tabela 7-3. Karakteristike sorpcionog reaktora za uklanjanje arsena iz vode u realnom sistemu

Parametar				
REAKTOR				
Dimenzije reaktora (cm)	92 D x 183 H			
Površina proticajnog profila (m^2)	0,665			
Hidrauličko opterećenje (L/s)	2,5			
Vreme kontakta, EBCT (min)	4			
Površinsko hidrauličko opterećenje (m/h)	13,5			
Visina ispune (m)	0,9			
Radna zapremina reaktora (m^3)	0,600			
ISPUNA	WFS	GFH (Everzit As)	GFH (AD -33 TM)	Lewatit FO36
Zapreminska težina materijala (kg/m^3)	1250	625	700	765
Masa sorbenta u reaktoru (kg)	750	375	420	459
Kapacitet sorbenta ($\mu\text{gAs/g}$)	1,6	35,4	460	1,5 g/L
Kapacitet reaktora (gAs)	1,2	13,3	193,2	900
Vreme do proboja MDK (h)	4	44,7	650,5	3030,3

Uslovi: $\text{CoAs(III,V)} = 43 \mu\text{g/L}$, $\text{pH} = 7,2$.

Za početne uslove koji odgovaraju sistemu za vodosnabdevanje u MZ Obrovac ($\text{Co} = 43 \mu\text{gAs(III,V)/L}$, $\text{pH} = 8,2$, $\text{EBCT} = 4 \text{ min}$, $v = 13,5 \text{ m/h}$, proračun ukupnog kapaciteta reaktora sa ispunom od WFS i komercijalnog GFH (Everzit As) je pokazao da je vreme do proboja MDK u reaktoru 4 h za WFS, odnosno 2 dana za GFH. Za praktičnu primenu metode i materijala za uklanjanje zagađivača iz vode primena reaktora sa ovako kratkim vremenom proboja MDK predstavlja neodrživo rešenje.

U EPA studiji o rezultatima praktične primene sorpcionih reaktora za sisteme za vodosnabdevanje malog kapaciteta (do 5 L/s) [114], ispitivani su svi praktični aspekti procesa sorpcije u realnom sistemu. U ovim istraživanjima korišćen je komercijalni sorbent na bazi GFH (AD-33^{TM*}). Materijal je istog hemijskog sastava kao i Everzit As ali drugačijih fizičkih karakteristika (granulacija materijala 0,425-1,7 mm, *mesh 10x35*). Početni uslovi u ovim pilot istraživanjima odgovaraju uslovima u sistemu

za vodosnabdevanje u Obrovcu: koncentracija arsena u sirovoj vodi varira u opsegu 28-42 $\mu\text{g/L}$ (srednja vrednost ulazne koncentracije arsena 35 $\mu\text{g/g}$) i odnos As(III) i As(V) u ukupnom sadržaju arsena je 6:4. Za EBCT=4 min komercijalni sorbent AD-33TM je postigao kapacitet 460 $\mu\text{g/g}$ do proboja MDK. Primenjeno na reaktor za uklanjanje arsena u Obrovcu, materijal ovih karakteristika dostiže tačku proboja za 650,5 h (27 dana).

Produženje vremena do proboja MDK (i povećanje ukupne zapremine tretirane vode) postiže se povećanjem visine ispunje. Iako rezultati objavljenih istraživanja pokazuju izvesna odstupanja, za praktičnu primenu može se smatrati da je zavisnost linearna: vreme (ili zapremina) do tačke proboja u sistemu n redno vezanih reaktora je zbir pojedinačnih vremena (ili zapremina) do tačke proboja na svakom reaktoru posebno [115].

Imajući u vidu da se sorbenti na bazi GFH nakon zasićenja trajno odlažu kao otpadni materijal može se zaključiti da oba komercijalna materijala na bazi GFH ne predstavljaju održivo rešenje za primenu u izabranom sistemu za vodosnabdevanje.

Monodisperzna polistirenska jonoizmenjivačka smola Lewatit FO36 je materijal koji je efikasan za uklanjanje arsena u jonskom i molekulskom obliku [3, 69]. Lewatit FO36 je ispitivan samo u šaržnim testovima zbog realnih ograničenja u pogledu dostupnih količina materijala. Prema podacima iz Tehničkih karakteristika materijala, kapacitet smole je 1,5 gAs/L za ulazne koncentracije arsena 0,1 mg/L i hidrauličko opterećenje 30 EBV/h. Na osnovu ovih podataka izračunato je vreme do proboja MDK od 3030 h (126 dana) u reaktoru MZ Obrovac sa jonoizmenjivačkom ispunom. Važno je naglasiti još jednom da je vreme do proboja MDK reaktora sa ispunom od smole Lewatit FO36 izračunato na osnovu podataka koji su dobijeni od proizvođača. Pre primene u realnom reaktoru ovaj materijal bi trebalo ispitati pod uslovima koji vladaju na konkretnom izvorištu. Nakon zasićenja smola se regeneriše propuštanjem koncentrovanog rastvora NaOH i NaCl. Otpadna voda od regeneracije smole sadrži visoke koncentracije arsena i mora se prečistiti pre ispuštanja u kanalizaciju ili prirodni recipijent. Nakon regeneracije smola je, bez izmene materijala, spremna za nov ciklus uklanjanja zagađivača iz vode. Ipak, rukovođenje procesom jonske izmene, regeneracije i prečišćavanja otpadnih voda od regeneracije je daleko zahtevnije nego rukovođenje procesom sorpcije. Zbog složenosti procesa, zahteva za kvalifikovanom posadom postrojenja i visine investicionih i operativnih troškova, uklanjanje arsena jonskom izmenom se ne preporučuje za postrojenja malog kapaciteta [9].

Alternativa sorpcionom i jonoizmenjivačkom reaktoru za uklanjanje arsena iz vode na postrojenjima malog kapaciteta bi mogao biti proces koagulacije, flokulacije i direktne filtracije u kompaktnom sistemu. Ovakvi sistemi su dostupni kod brojnih proizvođača opreme za prečišćavanje vode. Jedan

takav sistem je instalisan na postrojenju za pripremu vode za piće u Subotici (kapaciteta 24.000 m³/dan).

Ipak, obzirom na postignute sorpcione kapacitete ispitivani materijali bi se mogli koristiti kao sorbenti u tzv. "kertridž" filtrima. Ovakvi filtri se koriste na nivou individualnih domaćinstava samo za prečišćavanje vode za piće i kuvanje. Za potrebe proračuna zasićenja ovakvih filtara usvojeno je da je u jednom četvoročlanom domaćinstvu dnevna potrošnja vode za piće i kuvanje 20 L/dan. U tabeli 7-4 je prikazano vreme zasićenja kertridž filtara sa ispunom od analiziranih sorbenata. U proračunu je takođe usvojeno da kvalitet vode na ulazu u reaktor odgovara kvalitetu sirove vode na izvorištu u MZ Obrovac.

Tabela 7-4. Vreme do proboja MDK u kertridž filtrima

Parametar	WFS	GFH (Everzit As)	GFH (AD -33™)	Lewatit FO36
Kapacitet 1 kg sorbenta u kertridž reaktoru (mgAs/kg)	1,6	35,4	460	1500 mg/L
Vreme do proboja MDK (dani)	2,4	53,6	670	2273

Uslovi: CoAs(III,V)= 43 µg/L, pH=7,2, EBCT=4 min, v=13,5 m/h.

Prema rezultatima proračuna, nakon 2 dana dolazi do proboja MDK na ispuni od otpadnog filtarskog peska. Bez obzira na relativno kratko vreme trajanja ispune ovaj materijal bi mogao da se primenjuje kao sorbent u kertridž filtrima tamo gde druge sorbente nije moguće koristiti. U zemljama tzv. trećeg sveta se ovaj materijal koristi kao ispuna za kućne filtere za uklanjanje arsena u ruralnim oblastima gde ne postoji organizovano snabdevanje stanovništva vodom [116, 117].

Vreme proboja od 1,7 i 22 meseca za Everzit As i AD-33™ ukazuje da je primena sorbenata na bazi GFH u domenu kućnih filtara održiva. Bez obzira na sličan hemijski sastav, fizičke karakteristike granulata (granulacija, specifična površina) u mnogome utiču na kapacitet ispune i vek trajanja kertridž filtra. Zahvaljujući značajno većem specifičnom kapacitetu jonoizmenjivačke smole, vek trajanja kertridž filtra je više od 6 godina.

Nakon zasićenja, sorbent se mora trajno odložiti. Način i mesto konačnog odlaganja otpada iz procesa uklanjanja arsena iz vode sorpcijom zavisi od karakteristika zasićenog sorbenta. Prema podacima iz literature [9] sorbenti zasićeni arsenom mogu se trajno deponovati na deponijama komunalnog čvrstog otpada. Ipak, konačno rešenje odlaganja otpada se mora razmatrati u svakom konkretnom slučaju nakon karakterizacije otpada. Institucija koja je licencirana za karakterizaciju otpada u Srbiji je Gradski zavod za javno zdravlje u Beogradu.

Na osnovu svih rezultata ispitivanja može se reći da je proces sorpcije efikasan za uklanjanje arsena iz vode ali da primenljivost i održivost procesa u realnom sistemu u mnogome zavisi od mnoštva faktora među kojima je i početna koncentracija zagađivača. Uklanjanje zagađivača iz vode sorpcijom spada u tercijarni tretman vode. Dakle, kada se veći deo zagađivača iz vode ukloni u predtretmanima, sorpcija se primenjuje za fina podešavanja kvaliteta efluenta. Za početne koncentracije arsena u sirovoj vodi $C_0 = 40 - 100 \mu\text{g/L}$ i više, pokazalo se da je sorpcija nije održivo rešenje bez prethodnog predtretmana čak ni u postrojenjima malog kapaciteta. Ipak, proračun veka trajanja otpadnog filtarskog peska i komercijalnih sorbenata u kertridž filtrima, uređajima koji se koriste za prečišćavanje vode za piće i kuvanje, pokazuje da primena ovih materijala predstavlja održivo rešenje za uklanjanje arsena ispod granice MDK na nivou individualnih domaćinstava.

B ZAKLJUČAK

IV ZAKLJUČAK

8 ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove disertacije je proučavanje fizičko-hemijskih procesa kojima se mogu ukloniti različiti oblici arsena iz voda koje se koriste za vodosnabdevanje.

Za uklanjanje arsena iz vode primenjuju se različiti postupci, u većoj ili manjoj meri efikasni. Izbor tehnologije prečišćavanja vode ne zavisi samo od efikasnosti pojedinih postupaka već i od drugih faktora koji su podjednako važni za praktičnu implementaciju procesa u realnom sistemu za prečišćavanje vode kao što su: kvalitet vode, produkcija i odlaganje otpada u okviru sistema prečišćavanja, složenost sistema prečišćavanja i investicionih i operativnih troškova postrojenja. Zbog visoke efikasnosti i jednostavnosti upravljanja procesom u realnim sistemima za prečišćavanje vode, eksperimentalna istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su fokusirana na uklanjanje arsena iz vode *adsorpcijom*.

U okviru ove teze ispitano je 14 materijala-sorbenata različitog porekla: prirodni, otpadni i modifikovani materijali. Pod istim eksperimentalnim uslovima ispitivani su i komercijalni sorbenti, Everzit®As i Lewatit® FO36 radi bolje komparativne analize sorpcionih karakteristika odabranih materijala koje su važne za primenu u realnim sistemima za prečišćavanje vode.

Postavljen je cilj da se prouči, izradi i razvije sorpciono-filtracioni sistem sa prirodnim i otpadnim materijalima i ispita njegova efikasnost u realnom protočnom sistemu. Poseban aspekt predstavlja razvoj metodologije koja daje pouzdane i reproduktivne rezultate u pogledu fizičkog modelovanja protočnih sorpcionih reaktora sa materijalima složene strukture.

Rezultati ostvareni u okviru ove disertacije mogu se sagledati u 4 potceline:

- I efikasnost sorpcionih materijala u procesu vezivanja arsena iz vode i analiza sorpcionih procesa u šaržnom sistemu;
- II analiza sorpcionih procesa u protočnom sistemu;
- III analiza sorpcionih procesa u realnom sistemu za prečišćavanje vode;

IV sinteza fizičko-hemijskih procesa kojima se arsen može ukloniti iz vode i rezultata ispitivanja uklanjanja arsena iz vode sorpcijom u šaržnom, protočnom i realnom sistemu za prečišćavanje vode – završni zaključci.

I U okviru disertacije ispitivani su prirodni, otpadni, modifikovani i komercijalni materijali kao sorbenti za vezivanje arsena iz vode. Na osnovu rezultata postignutih u *šaržnom sistemu*, sistemu koji najadekvatnije ukazuje na sorpcione karakteristike materijala, mehanizam i kinetiku sorpcije, može se zaključiti sledeće:

1. Od svih ispitivanih *prirodnih materijala* jedino je zeolit pokazao afinitet prema arsenu. Za početnu koncentraciju $C_0=0,500$ mg/L ravnotežni kapacitet zeolita je $20,0 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $25,7 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$. Prirodne gline, bentonit i sepiolit, su pokazali slab afinitet prema arsenu. Ravnotežni sorpcioni kapacitet bentonita i sepiolita je manji od $5 \mu\text{g}/\text{g}$ za oba oblika arsena. Dodatno, zbog svoje fizičke prirode i izrazito niske vodopropusnosti gline nisu pogodne za primenu u protočnom sorpcionom sistemu. Prirodni minerali gvožđa i mangana, limonit i piroluzit, nisu pokazali zadovoljavajući afinitet prema arsenu. Za male početne koncentracije arsena, $C_0=0,500$ mg/L, ravnotežni sorpcioni kapaciteti limonita i piroluzita su manji od $1 \mu\text{g}/\text{g}$. Pretpostavlja se da je razlog male efikasnosti sorpcije limonita i piroluzita kompaktna unutrašnja struktura i nerazvijena unutrašnja poroznost.
2. *Otpadni materijali* su pokazali visoke efikasnosti u uklanjanju arsena iz vode. Od svih ispitivanih materijala otpadna šljaka iz proizvodnje čelika je pokazala najveći afinitet prema arsenu. Za početnu koncentraciju arsena $C_0=0,5$ mg/L ravnotežni sorpcioni kapacitet šljake u šaržnom sistemu je $50 \mu\text{g}/\text{g}$ što je u nivou vrednosti koje su dobijene za komercijalne sorbente. Zbog visokog sadržaja kalcijum-oksida, šljaka povećava pH vrednost vode (pH veće od 11) što onemogućava direktnu primenu u realnom sistemu za prečišćavanje vode. Pregledom literature utvrđeno je da su za sorpciju arsena na otpadnoj šljaci zaslužna dva mehanizma: a) vezivanje arsena za jone kalcijuma i b) vezivanje arsena za jone gvožđa i gvožđe-oksida.

Ravnotežni sorpcioni kapacitet otpadnog filtarskog peska u šaržnom testu je $25 \mu\text{gAs(III)}/\text{g}$ i $30 \mu\text{gAs(V)}/\text{g}$. Ove vrednosti su 2 puta manje od vrednosti koje su dobijene za komercijalne sorbente. Široka dostupnost i niski troškovi materijala čine otpadni pesak prihvatljivim za primenu u realnim sistemima za prečišćavanje. Pregledom literature je utvrđeno da se mehanizam sorpcije arsena na otpadnom filtarskom pesku zasniva na vezivanju arsena za

jone gvožđa i gvožđe-oksida. Prisustvo oksida mangana u aktivnom sloju otpadnog filtarskog peska pospešuje oksidaciju As(III) do As(V) što poboljšava ukupne efekte sorpcije jer se As(V) bolje uklanja na oksidima gvožđa od As(III).

3. *Modifikovani materijali* su pokazali bolje sorpcione karakteristike od prirodnih materijala. Modifikacija materijala je primenjena u cilju a) poboljšanja efikasnosti materijala koji su pokazali slabe sorpcione karakteristike i b) smanjenja štetnog uticaja na kvalitet vode.

Impregnacija peska i aktivnog uglja gvožđe(III)-hidroksidom je dala dvojak efekat. Ravnotežni sorpcioni kapacitet peska je povećan za 67% za As(III) a kapacitet aktivnog uglja svega 9% za As(V). U ranim fazama sorpcije kapaciteti materijala su manji kod impregniranog aktivnog uglja nego kod originalnog materijala. Umanjen efekat sorpcije arsena na aktivnom uglju impregnisanim aktivnom supstancom se objašnjava smanjenjem površine aktivnog uglja na koju se arsen dobro adsorbuje. Primenjen postupak impregnacije aktivnim supstancama nije odgovarajući za materijale sa izraženom unutrašnjom poroznošću jer inhibira fizičke karakteristike materijala koje pogoduju sorpciji arsena.

Modifikacijom otpadne šljake, neutralizacijom kalcijum-oksida, dobijen je nov materijal čije su performanse u uklanjanju arsena bolje. Za $C_0=0,5$ mg/L ravnotežni sorpcioni kapacitet modifikovane otpadne šljake u šaržnom sistemu je $55,2 \mu\text{gAs(V)/g}$ što je i najveći sorpcioni kapacitet dobijen u šaržnim testovima. Nov, modifikovani materijal u kontaktu sa vodom ne remeti pH vrednost.

4. *Komercijalni materijali*, granularni gvožđe(III)-hidroksid (Everzit As) i hibridna jonoizmenjivačka smola (Lewatit FO36) pokazali su visoke sorpcione kapacitete, približno $45 \mu\text{g/g}$. Dobijene vrednosti su niže od onih dobijenih za otpadnu i modifikovana otpadnu šljaku čiji je kapacitet približno $55 \mu\text{g/g}$ u šaržnom sistemu (za $C_0=0,5$ mg/L).
5. Analiza rezultata eksperimentalnih ispitivanja u šaržnom sistemu je pokazala da se na svim ispitivanim materijalima proces sorpcije arsena odvija spontano. Dodatno, ukupnim efektima sorpcije doprinose i fizička sorpcija i hemisorpcija. Rezultati modeliranja eksperimentalnih rezultata šaržnih testova su ukazali da se kod svih ispitivanih materijala proces sorpcije nastavlja i nakon zasićenja monomolekulskog sloja. Za razvoj i fizičke i hemisorpcije je zaslužna složena fizičko-hemijska struktura materijala.

Analiza mehanizma transporta jona i molekula arsena između tečne i čvrste faze je pokazala da se sorpcija arsena na svim ispitivanim materijalima odvija u najmanje dve faze: u početnoj,

bržoj fazi sorpcije, proces sorpcije je vođen mehanizmom difuzije u graničnom sloju dok je u kasnijim fazama sorpcije dominantna unutrašnja difuzija.

Na osnovu rezultata ispitivanja u šaržnom sistemu urađena je selekcija materijala za dalju analizu sorpcije arsena u protočnom sistemu. Kao parametri za selekciju materijala određeni su ravnotežni kapacitet sorbenta, q_e , i početna brzina sorpcije, h , zbog značaja za praktičnu primenu materijala u realnim sistemima za prečišćavanje.

Od svih ispitivanih prirodnih materijala najveće vrednosti ravnotežnog kapaciteta i početne brzine sorpcije je pokazao zeolit. Impregnacija materijala gvožđe(III)-hidroksidom je dala bolje efekte samo kod kvarcnog peska dok se kod aktivnog uglja pokazala nedovoljno efikasnom i kontraproduktivnom u sorpciji arsena. Otpadni materijali su generalno pokazali dobra svojstva kao sorbenti za arsen. Zbog značajnog uticaja na pH vrednost vode otpadna šljaka se ne može direktno primeniti u sistemima za pripremu vode za piće bez predtretmana. Neutralizacijom otpadne šljake dobijen je nov, modifikovan materijal. Sorpcione karakteristike modifikovane otpadne šljake su neznatno poboljšane zbog povećanja specifične površine materijala u toku neutralizacije. Da bi se prevazišao problem upotrebe modifikovane otpadne šljake zbog praškastog sastava urađeno je tabletiranje materijala. U realnim okolnostima dostupna tehnika tabletiranja nije se pokazala kao pogodna za serijsku proizvodnju tableta od otpadnog materijala da bi se dobile količine potrebne za ispitivanje u protočnom sistemu. Iz tog razloga modifikovana otpadna šljaka nije odabrana za dalja ispitivanja sorpcije arsena u protočnom sistemu.

Na osnovu rezultata ispitivanja sorpcije arsena u šaržnom sistemu i izvedenih zaključaka, za analizu sorpcije arsena u protočnom sistemu odabrani su: prirodni zeolit, otpadna šljaka, otpadni filtarski pesak i impregnirani kvarcni pesak..

II Izabrani materijali (prirodni zeolit, otpadna šljaka, otpadni filtarski pesak i impregnirani kvarcni pesak) su ispitani u protočnom sorpcionom sistemu kako bi se odredile sorpciono-filtracione karakteristike materijala važne za primenu u realnim sistemima za prečišćavanje. Ispitivanja u protočnom sistemu urađena su na pilot modelu (otpadna šljaka, otpadni filtarski pesak) i laboratorijskoj hromatografskoj koloni (prirodni zeolit, impregnirani kvarcni pesak).

Na osnovu rezultata postignutih u *protočnom sistemu na pilot modelu* mogu se izvesti sledeći zaključci:

6. Otpadna šljaka je u protočnom sistemu pokazala veće ukupne kapacitete za As(III) nego za As(V): 87,4 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 66,3 $\mu\text{gAs(V)/g}$. U opsegu vrednosti izlaznih koncentracija arsena (do proboja MDK, 10 $\mu\text{g/L}$) bolji rezultati su dobijeni za As(V). Proboj MDK je dostignut nakon 4,5 i 45,3 EBV za As(III) i As(V). Na osnovu ovih vrednosti izračunat je radni kapacitet ispune od otpadne šljake 1,5 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 10,4 $\mu\text{gAs(V)/g}$ (za $C_0=0,5 \text{ mg/L}$, $\text{EBCT}=4\text{min}$).

Otpadna šljaka povećava pH vrednost vode preko granice MDK propisane zakonom u vodi za piće i zato je nepodesna za direktnu primenu u tretmanu vode za piće. Dodatno, zbog visokog sadržaja kalcijum-oksida, tokom vremena dolazi do stvrdnjavanja i bubrenja ispune u protočnom reaktoru. Stvrdnjavanje i kompaktiranje materijala značajno otežava hidrauličko pranje ispune. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja na pilot modelu pokazuju da je hidrauličko pranje ispune od otpadne šljake praktično bez efekta u pogledu smanjenja hidrauličkih gubitaka.

Iako je otpadna šljaka u kontaktu sa vodom pokazala niz pratećih efekata koji ne pogoduju zahtevima realnih sistema za prečišćavanje, zbog visoke efikasnosti u uklanjanju arsena otpadna šljaka bi se mogla koristiti u tretmanu otpadnih voda sa niskim pH vrednostima (otpadne vode iz rudnika, prelivne i procedne vode sa rudničkih jalovišta i dr.)

7. Otpadni filtarski pesak je u početnim fazama sorpcije (do proboja MDK) pokazao lošije sorpcione karakteristike od otpadne šljake. Proboj MDK je dostignut nakon 5 i 3,7 EBV. Radni kapacitet otpadnog peska je oko 1 $\mu\text{g/g}$ za oba oblika arsena (za $C_0=0,5 \text{ mg/L}$, $\text{EBCT}=4\text{min}$). Na nivou ukupnih kapaciteta otpadni pesak je pokazao veće vrednosti od otpadne šljake ali u radnim opsezima koji nisu značajni za praktičnu primenu materijala u realnim sistemima za prečišćavanje. U toku hidrauličkog pranja ispune dolazi do krunjenja aktivnog sloja i ispiranja sitnih čestica za koji je vezan arsen. Time se otvaraju slobodna sorpciona mesta što povećava ukupan kapacitet otpadnog filtarskog peska za 80-90%.

U *protočnom sistemu na hromatografskoj koloni* ispitivana je efikasnost prirodnog zeolita i modifikovanog kvarcnog peska (impregniranog gvožđe(III)-hidroksidom). Na osnovu rezultata istraživanja mogu se izvesti sledeći zaključci:

8. Prirodni zeolit sa ležišta u Vranjskoj Banji je pokazao dobre sorpcione karakteristike u šaržnom sistemu ali znatno lošije u protočnom sistemu. Kriva proboja arsena na prirodnom zeolitu u hromatografskoj koloni nije dobro razvijena - preko 50% zasićenja se dostiže u prvih par minuta sorpcije što ovaj materijal čini nepodesnim za primenu u realnim protočnim

sistemima za prečišćavanje. Ukupan kapacitet prirodnog zeolita u protočnom sistemu je 1,6 $\mu\text{gAs(III)}$ i 6,2 $\mu\text{gAs(V)/g}$ (za $C_0=0,5 \text{ mg/L}$, $\text{EBCT}=1,33 \text{ min}$, $v=3,6 \text{ m/h}$).

9. Modifikovan kvarcni pesak, impregnisan gvožđe(III)-hidroksidom, je u protočnom sistemu na hromatografskoj koloni pokazao bolje rezultate u poređenju sa prirodnom zeolitom. Tačka proboja je dostignuta nakon 60 EBV za As(III) i 42,6 EBV za As(V) odakle je radni kapacitet materijala 19,3 $\mu\text{gAs(III)/g}$ i 15 $\mu\text{gAs(V)/g}$ ($C_0=0,5 \text{ mg/L}$, $\text{EBCT}=1,33 \text{ min}$, $v=3,6 \text{ m/h}$).

U okviru disertacije ispitana je primenjivost metoda fizičkog modelovanja protočnih sorpcionih reaktora za materijale složenih fizičko-hemijskih karakteristika. Na osnovu usvojenih sorpciono-filtracionih parametara pilot modela, metodom *Rapid Small Scale Column Test* (RSSCT) je napravljen model u manjoj razmeri - RSSCT model. Usvojeni gabariti i hidrauličke karakteristike hromatografske kolone odgovaraju RSSCT fizičkom modelu. Na oba modela korišćena je ispunjena složena struktura - otpadna šljaka. Rezultati RSSCT modeliranja mogu se sumirati u sledeće zaključke:

10. Bezdimezionalne krive proboja As(III) i As(V) na modelu male i veće razmere su pokazale zadovoljavajuće slaganje. Odstupanje ukupnog kapaciteta materijala dobijenih eksperimentalno na pilot modelu i računski, proračunom sa RSSCT modela, su 10,4% za As(III) i 5,3 % za As(V) . Može se reći da dobijena odstupanja u opsegu 5,3-10,4 % nisu prevelika uzimajući u obzir osnovne prednosti RSSCT modelovanja: smanjenje gabarita fizičkog modela i značajno skraćanje vremena trajanja eksperimenta.
11. U početnim fazama sorpcije, u radnom opsegu do proboja MDK, bezdimezionalne krive pokazuju veća odstupanja. Radni kapacitet šljake (do proboja MDK) na pilot i RSSCT modelu se razlikuje 30-50%. Jedan od osnovnih razloga za ovako velika odstupanja je kratko vreme do proboja MDK, (nekoliko desetina EBV na pilot modelu odnosno nekoliko EBV na RSSCT modelu) što je premalo za precizniju procenu filtraciono-sorpcionih parametara procesa. Rezultati fizičkog modelovanja pokazuju da se smanjenjem dužine trajanja eksperimenta smanjuje i tačnost procene osnovnih parametara protočnih reaktora. Radni opseg od nekoliko desetina EBV pokazao se kao kratak za precizniju procenu filtraciono-sorpcionih parametara procesa.

Najbolje rezultate uklanjanja arsena iz vode sorpcijom u protočnom sistemu su pokazali modifikovani kvarcni pesak i otpadni filtarski pesak. Zbog disproporcije u zahtevima za količinom modifikovanog kvarcnog peska u daljim fazama ispitivanja i realnih mogućnosti proizvodnje na laboratorijskom nivou, modifikovani pesak je zamenjen komercijalnim materijalom na bazi gvožđe(III)-hidroksida

(Everzit® As). Konačno, za ispitivanja sorpcije arsena u realnom protočnom sistemu na pilot modelu odabrani su: otpadni filtarski pesak (WFS) i komercijalni granularni gvožđe(III)-hidroksid (Everzit® As).

III Istraživanja koja su definisana u okviru teze uključuju ispitivanje procesa uklanjanja arsena iz vode sorpcijom u *realnom sistemu za prečišćavanje vode*. Istraživanja u realnom sistemu za prečišćavanje vode u MZ Obrovac, opština Bačka Palanka, realizovana su u okviru naučnog projekta „Razvoj i primena modularne linije za selektivno uklanjanje arsena iz vode za piće“ pod pokroviteljstvom Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Pod uslovima koji vladaju na realnom izvoristu vode za piće u MZ Obrovac, na pilot modelu su ispitivani svi parametri sorpcije koji su važni za primenu odabranih materijala: otpadnog filtarskog peska i komercijalnog gvožđe(III)-hidroksida u realnom sorpciono-filtracionom sistemu za prečišćavanje. Razmatrana je i primena drugih komercijalnih materijala, hibridne jonoizmenjivačke smole (Lewatit FO 36) i sorbenta na bazi GFH (AD-33™®). Rezultati ispitivanja u realnom protočnom sistemu ukazali su na sledeće zaključke:

12. U realnom sistemu za prečišćavanje na pilot modelu radni kapacitet ispitanih materijala je: 1,6 µg/g za WFS i 35,4 µg/g za GFH Everzit As (za $C_0=0,1$ mgAs(III,V)/L, odnos koncentracija As(III):As(V)=6:4, pH=7, EBCT=4 min, $v=5$ m/h). Računsko vreme do proboja MDK u realnom sorpciono-filtracionom reaktoru sa 0,6 m³ sorbenta je 4 h za WFS i 45 h za GFH Everzit As. Na osnovu tehničkih karakteristika komercijalnih materijala, Lewatit FO36 i GFH AD-33, koji su dobijeni od proizvođača sorbenata izračunato je vreme proboja do MDK u realnom reaktoru: 3030 h za Lewatit FO36 i 650 h za AD-33.

Ispitivanja u konkretnom realnom sistemu za vodosnabdevanje su pokazala da sorpcija na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom GFH nije održivo rešenje za uklanjanje arsena ispod MDK zbog relativno kratkog veka trajanja sorbenata.

IV U okviru ove teze izučavani su različiti postupci za uklanjanje arsena iz vode ali je težište istraživanja stavljeno na adsorpciju kao efikasnog i ujedno jednostavnog postupka prečišćavanja vode. Bez obzira na značajan broj komercijalnih sorbenata za uklanjanje arsena iz vode, iznalaženje novih, alternativnih materijala, jeftinih i dostupnih predstavlja naučni i stručni izazov u aktuelnim istraživanjima sorpcije arsena.

U okviru ove teze ispitano je 14 materijala-sorbenata različitog porekla, u šaržnom i protočnom sistemu, u uslovima koji korespondiraju uslovima u realnim sistemima za prečišćavanje. Selekcija

sorbenata je izvršena na osnovu sorpcionih karakteristika koje su važne za primenu u realnom protočnom filtraciono-sorpcionom sistemu, kao što su: vreme kontakta, sorpcioni kapacitet materijala, efikasnost sorpcije, itd.

Otpadni materijali su generalno pokazali dobra svojstva kao sorbenti za arsen. Najbolji rezultati u šaržnom i protočnom reaktoru su postignuti sa *otpadnom šljakom*. Kapacitet otpadne šljake u šaržnom reaktoru je oko 50 $\mu\text{gAs/g}$ što je više od kapaciteta komercijalnih materijala koji su ispitivani pod istim uslovima (45 $\mu\text{gAs/g}$ za hibridnu jonoizmenjivačku smolu, Lewatit FO36, i 40 $\mu\text{gAs/g}$ za granularni gvožđe(III)-hidroksid, Everzit As), za $C_0=0,5$ mg/L. Zbog značajnog uticaja na pH vode otpadna šljaka se ne može primeniti u sistemima za pripremu vode za piće bez prethodne neutralizacije. Ipak, visoki sorpcioni kapaciteti šljake, koji su u rangu komercijalnih sorbenata, mogu da opravdaju dalji razvoj ovog materijala i primenu u prečišćavanju otpadnih voda od arsena. Naročito kiselih otpadnih voda sa rudničkih i drugih industrijskih jalovišta.

Otpadni filtarski pesak ima lošije sorpcione karakteristike od otpadne šljake. Kao otpadni materijal u procesu uklanjanja arsena iz vode ne pogoršava početni kvalitet vode i kao takav je bezbedan za primenu u procesu pripreme vode za piće. Zbog vrlo niske propisane vrednosti MDK arsena u vodi za piće, radni kapacitet otpadnog peska je oko 1 $\mu\text{gAs/g}$ što ograničava njegovu upotrebu u modernim postrojenjima za tretman vode velikog kapaciteta. Njegova primena može biti pogodna u sistemima za vodosnabdevanje malog kapaciteta u ruralnim oblastima gde nema ni materijalnih sredstava ni kvalifikovanog osoblja za primenu moderne tehnologije prečišćavanja.

Komparativna analiza rezultata laboratorijskih ispitivanja na materijalima koji su ispitani i u šaržnom i u protočnom sistemu (otpadni filtarski pesak, otpadna šljaka i modifikovani kvarcni pesak) je ukazala na razlike u sorpcionim kapacitetima koji su dobijeni u šaržnom i protočnom sistemu. Ravnotežni sorpcioni kapacitet dobijen u šaržnim eksperimentima, q_e , treba da korespondira ukupnom kapacitetu sorbenta iz eksperimenta u protočnom sistemu, K_E , za iste početne eksperimentalne uslove (početna koncentracija zagađivača, pH vrednost, temperatura). Vrednosti ravnotežnih i ukupnih kapaciteta za otpadne materijale i modifikovani kvarcni pesak pokazuju da su vrednosti dobijene u protočnom reaktoru značajno veće nego u šaržnom reaktoru. Povećanje ukupnog sorpcionog kapaciteta materijala u protočnom sistemu je 28,2-83,6 % za otpadnu šljaku i 45,4-53 % za modifikovani pesak. Za otpadni filtarski pesak ukupni kapaciteti materijala su 3,6-5,5 puta veći u odnosu na vrednosti dobijene u šaržnom sistemu. Pretpostavlja se da objašnjenje lošijih sorpcionih karakteristika materijala u šaržnom reaktoru leži u hidrauličkim uslovima. Hidraulički uslovi u šaržnom reaktoru pogoduju razvoju samo procesa sorpcije dok sorpciono-filtracioni uslovi u protočnom reaktoru omogućavaju razvoj i drugih procesa vezivanja i uklanjanja zagađivača iz vode

kao što su koagulacija, flokulacija, taloženje, prosejavanje, itd. Pretpostavlja se da je veća efikasnost materijala u protočnom u odnosu na šaržni reaktor, pri istim eksperimentalnim uslovima, posledica sadejstva svih ovih procesa koji se razvijaju u sorpciono-filtracionom reaktoru.

Ispitivanja sorpcije arsena u realnom protočnom sistemu na otpadnom pesku i komercijalnom sorbentu na bazi gvožđe(III)-hidroksida (GFH) su pokazala da primenljivost metode i materijala veoma zavisi od početne koncentracije zagađivača u vodi. Ispitivanja u realnom sistemu za vodosnabdevanje su pokazala da sorpcija na otpadnom filtarskom pesku i komercijalnom GFH nije održivo rešenje za uklanjanje arsena ispod MDK zbog relativno kratkog veka trajanja ispuna. Za početne koncentracije arsena u sirovoj vodi veće od 50 µg/L uklanjanje arsena iz vode sorpcijom bez prethodnog predtretmana nije održivo rešenje na postrojenjima malog kapaciteta. Istraživanja su pokazala da primena kućnih filtara sa ispunom od otpadnog peska i komercijalnog GFH, za prečišćavanje vode za piće i kuvanje u individualnim domaćinstvima predstavlja održivo rešenje u sistemima za vodosnabdevanje gde nisu primenjive složenije tehnike prečišćavanja.

9 PREPORUKE ZA NAREDNA ISTRAŽIVANJA

Rezultati istraživanja treba da odgovore na osnovne ciljeve i zadatke koji su definisani u prvobitnoj postavci naučnog problema. Međutim, u toku rešavanja postavljenih zadataka neizbežno se otvaraju nova pitanja i novi problemi koji izlaze iz granica prvobitno definisanog naučnog zadatka.

Istraživanja u okviru disertacije dovela su do jasnijeg sagledavanja fizičko-hemijskih procesa koji omogućuju vezivanje arsena. Istaknute su mogućnosti sorpcije i sorpcionih materijala za projektovanje sorpcionih reaktora za uklanjanje arsena različitih kapaciteta: za realna postrojenja i za prečišćavanje vode za piće na nivou individualnih domaćinstava.

Istraživanja su podstakla i ukazala na niz novih pitanja koja mogu opredeliti pravac novih istraživanja.

Neka od najvažnijih su:

1. primena otpadne šljake u prečišćavanju otpadnih voda. Fizičko-hemijske karakteristike otpadne šljake i relativno visok kapacitet uklanjanja arsena otvaraju nove mogućnosti primene ovog materijala u obradi industrijskih otpadnih voda u uslovima nižih pH vrednosti vode;
2. efikasnost i primenjivost modifikovane otpadne šljake u protočnom sistemu u punoj razmeri. U šaržnom sistemu modifikovana otpadna šljaka je pokazala bolje sorpcione performanse od otpadne šljake. Primena ovog materijala u protočnim sistemima veće razmere treba da reši dodatna pitanja kao što su: a) održivi načini pripreme – neutralizacije otpadne šljake u količinama potrebnim za rad protočnog sistema većeg kapaciteta, b) način kompaktiranja sitnih frakcija modifikovanog materijala u granule pogodne za korišćenje u filtraciono-sorpcionom sistemu i ispitivanje sorpcionih karakteristika novog granulisanog materijala.

U budućim istraživanjima kao poseban predmet ispitivanja, dakle, treba izdvojiti otpadnu i modifikovanu otpadnu šljaku i analizirati sve mogućnosti primene u realnom sistemu. Korišćenje otpadnih materijala predstavlja *nov pristup* u rešavanju problema vezanih za zagađenje voda i probleme toksičnih zagađivača kao što je arsen.

Posebno pitanje je kako završno rešavati probleme kada se toksični zagađivači koncentrišu na sorbentu-otpadnom materijalu, ali je važan segment u zaštiti životne sredine unapređen, segment izdvajanja toksičnog zagađivača iz vode kao esencijalne materije za život čoveka i svih živih bića.

V LITERATURA

-
- [1] V.L.Vukašinović-Pešić, M. Đikanović, N.Z. Blagojević, Lj.V.Rajaković. Source, characteristics and distribution of arsenic in the environment. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly-CICEQ*, 11 (2005) 44-48.
- [2] V.L.Vukašinović-Pešić, Lj.V. Rajaković, Chemical composition and some trace element contents in coals and coal ash from Tamnava-Zapadno polje coal field, Serbia. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31 (2009) 1583-1589.
- [3] N.B.Issa, V.N.Rajaković-Ognjanović, B.M.Jovanović, Lj.V.Rajaković, Determination of Inorganic Arsenic Species in Natural Waters-Benefits of Separation and Preconcentration on Ion Exchange and Hybrid Resins, *Anal. Chim. Acta*, 673 (2010) 185-193.
- [4] Lj.V. Rajaković, Ispitivanje hemisorpcije zagađivača na kompleksnim sorpcionim filtrima, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, (1986) 27-31.
- [5] *IPCS Arsenic and arsenic compounds*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 224). (2001).
- [6] *IARC Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs volumes 1–42*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7). (1987) 100–106.
- [7] *Guidelines for Drinking-water Quality*, Third Edition Incorporating The First And Second Addenda, Volume 1 Recommendations World Health Organization. WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland. (2008) 306-308.
- [8] P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, 17(2002) 517-568.
- [9] L. Wang, W.E. Condit, A.S.C. Chen. *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. (2004) 3.
- [10] D. Kirk Nordstrom, Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water; *Science*, 296 (2002) 2143-2145.
- [11] Pokrajinski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj Izvršnog veća Vojvodine, 2005-2006, „Izveštaj o kvalitetu vode“, (http://www.eko.vojvodina.gov.rs/index.php?q=2005-2006_voda).
- [12] Pokrajinski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj Izvršnog veća Vojvodine, 2008, Izveštaj „Monitoring arsena u vodi bunara za vodosnabdevanje stanovništva južnog Banata, (<http://www.eko.vojvodina.gov.rs/index.php?q=node/377>)
- [13] M. Poznanović, Lj. Popović, D. Manojlović, Domaća i međunarodna regulaiva u pogledu sadržaja arsena u vodi za piće na primeru izvora Sakinac (Avala), *Zbornik 38.konferencije Srpskog društva za zaštitu voda „Voda 2009“*, (2009) 467-472.
- [14] A.Dangić, Arsenic in surface- and groundwater in central parts of the Balkan Peninsula (SE Europe), Section II, Chapter 5, Arsenic in Soil and Groundwater Environment - Biogeochemical Interactions, Health Effects and Remediation, *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9 (2007) 127-156.
- [15] A. Dangić. Geochemical systems and processes and water quality, International conference on Water quality, Čačak, Proceedings Assoc.Water Technolozg and Sanitary Engineering, Belgrade, (1994) 353-360
- [16] I. Matić, S. Vujasinović, A. Dangić. The pollution of the Danube, deposits and alluvial groundwater, as a consequence of the Danube retardation caused by the construction of the Iron Gate dam. University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology. (2002)
- [17] Z. Maksimović, A. Dangić. Mercury mine at Mount Avala – a source of environmental pollution by mercury and arsenic, *Ann.Geol.Penins.Balk.*, 38 (1973) 349-358.
- [18] Z. Maksimović. M. Ršumović. The problems of heavy metal concentrations in sediments and waters of the Danube River Basin. *Ann.Geol.Penins.Balk.* 52 (1998) 409-428.

-
- [19] D. Djarmati, M. Vasiljević, G. Vraštanović, The dam Brestovac water quality. *Proceedings of the first regional symposium Chemistry and the Environment*, Vrnjačka Banja, Serbian Chemical Society, 1 (1995) 219-222.
- [20] L. Popović, B. Krstić, Quality of the Crni Timok river, the future water resource for regional water supply. International conference on water quality, Čačak, *Proceedings Assoc. Water Technology and Sanitary Engineering Belgrade*, (1994) 125-132.
- [21] V. Dragišić. Hydrogeology of copper deposits of Eastern Serbia, FMG, University of Belgrade, Belgrade, (1992).
- [22] Health Canada (<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/arsenic/methods-methodes-eng.php>).
- [23] V.L.Vukašinović-Pešić, N.Z.Blogojević, Lj.V.Rajaković (2009). Comparative analysis of methods for determination of arsenic in coal and coal ash, *Instrum. Sci. Technol.* 37 (2009) 482-498.
- [24] American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Ed. Washington DC, USA. (1995)
- [25] R. V. Abrazheev, A. D. Zorin, N. P. Savinova, Yu. I. Sannikova, An Improved Apparatus for Determining Microgram Amounts of Arsenic by the Gutzeit Method Using Computer-Assisted Data Processing, *J.Anal.Chem.* 57(2002) 280-283.
- [26] Quantofix Arsenic 10, Instruction leaflet, MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG
- [27] Lj.V.Rajaković, M.Mitrović, S.Stevanović, S.Dimitrijević, Comparative Study of Arsenic Removal from Drinking Water (Precipitation, Sorption and Membrane Extraction Treatments), *J.Serb.Chem.Soc.* 58 (1993) 131-143.
- [28] B.M. Jovanović, V.L. Vukašinović-Pešić, Đ.N. Veljović, Lj.V. Rajaković, Low-cost arsenic removal from water using adsorbents – a comparative study, *J. Serb. Chem. Soc.* u štampi.
- [29] D. Mohana, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53.
- [30] Z. Lin, R.W. Puls, Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 825–834.
- [31] M. Simonić, Removal of inorganic As⁵⁺ from a small drinking water system, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (2009) 85-92.
- [32] E. Korngold, N. Belayev, L. Aronov, Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers, *Desalination.* 141 (2001) 81-84.
- [33] C.P. Huang, P.L.K Fu, Treatment of arsenic (V) containing water by the activated carbon process, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 56 (1984) 233-242.
- [34] Lj.V. Rajaković, The sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper, *Sep. Sci. Technol.*, 27 (1992) 1423-1433.
- [35] Lj.V. Rajaković, M.M. Mitrovic, Arsenic removal from water by chemisorption filters. *Environ. Pollut.*, 75 (1992) 279–287.
- [36] Z. Gu, J. Fang, B. Deng, Preparation and evaluation of GAC-based ironcontaining adsorbents for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3833–3843.
- [37] D.B. Singh, G. Prasad, D.C. Rupainwar, Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents, *Colloid Surf.A111.* 1–2 (1996) 49–56.
- [38] S. Chakravarty, V. Dureja, G. Bhattacharyya, S. Maity, S. Bhattacharjee, Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore, *Water Res.* 36 (2002) 625–632.
- [39] B.A. Manning, S. Goldberg, Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral–water interface, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2005–2011.
- [40] K.B. Payne, T.M. Abdel-Fattah, Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 40 (2005) 723.

- [41] M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, W.-D. Einicke, R. Wennrich, Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chem. Eng. J.* 81 (2001) 187–195.
- [42] M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, R. Wennrich, P. Morgenstern, Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 277–286.
- [43] D.Q.L. Oliveira, M. Goncalves, L.C.A. Oliveira, L.R.G. Guilherme, Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 280–284.
- [44] M.N. Amin, Kaneco, T. Kitagawa, A. Begum, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk, *Ind. Eng. Chem. Res. (ACS)* 45 (2006) 8105–8110.
- [45] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., M. Bricka, F. Smith, B. Yancey, J. Mohammad, P.H. Steele, M.F. Alexandre-Franco, V.G. Serrano, H. Gong, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interf. Sci.* 310 (2007) 57–73.
- [46] H.S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, *Waste Manage.* 20 (2000) 761–767.
- [47] H. Genç-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie, O. Schuiling. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 327–334.
- [48] H. Genç-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol), *J. Colloid Inter. Sci.* 271(2004) 313–320.
- [49] V. Lenoble, O. Bouras, V. Deluchat, B. Serpaud, J.-C. Bollinger, Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, *J. Colloid Interf. Sci.* 255 (2002) 52–58.
- [50] A.C.Q. Ladeira, V.S.T. Ciminelli, Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents, *Water Res.* 38 (2004) 2087–2094.
- [51] H. Genç-Fuhrman, H. Bregnhøj, D. McConchie, Arsenate removal from water using sand–red mud columns, *Water Res.* 39 (2005) 2944–2954.
- [52] H.S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik, Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Manage.* 22 (2002) 357–363.
- [53] N.M. Wasiuddin, M. Tango, M.R. Islam, a novel method for arsenic removal at low concentrations, *Energy Sources Part A.* 24 (2002) 1031–1041.
- [54] J.S. Ahn, C.-M. Chon, H.-S. Moon, K.-W. Kim. Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems, *Water Res.* 37(2003) 2478–2488.
- [55] S. R. Kanel, H. Choi, J.-Y. Kim, S. Vigneswaran, W. G. Shim. Removal of arsenic (III) from groundwater using low-cost industrial by-products-blast furnace slag, *Water Qual. Res. J. Can.* 41(2006) 130–139.
- [56] C. Namasivayam, S. Senthilkumar, Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4816–4822.
- [57] E. Diamadopoulos, S. Loannidis, G.P. Sakellariopoulos, As(V) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Res.* 27 (1993) 1773–1777.
- [58] <http://www.geh-wasserchemie.de/>
- [59] http://www.evers.de/eng/Produkte/EVERZIT_As
- [60] http://www.water.siemens.com/en/products/conventional_filtration/specialty_media
- [61] <http://corporate.lanxess.com/en/media/photos/applications-products/water-treatment/>
- [62] T. Yuan, Q.F. Luo, J.Y. Hu, S.L. Ong and W.J. Ng, A study on arsenic removal from household drinking water, *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 38(2003) 1731–1744.
- [63] A. Zouboulis and I. Katsoyiannis, Removal of arsenates from contaminated water by coagulation–direct filtration, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 2859–2873.
- [64] S. Karcher, L. Caceres, M. Jekel and R. Contreras, Arsenic removal from water supplies in northern Chile using ferric chloride coagulation, *Water Environ. Manage.* 13 (1999) 164–169.
- [65] B. Han, T. Runnells, J. Zimbron and R. Wickramasinghe, Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination* 145(2002) 293–298.

- [66] C.J. Jones, B.C. Hudson and P.J. McGugan, The removal of arsenic (V) from acidic solution, *J. Hazard. Mater.* 2 (1977) 333–345.
- [67] S.Y. Thomas, T.G. Choong, Y. Chuah, F.L. Robiah, G. Koay, I. Azni, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination* 217 (2007) 139–166.
- [68] E.O. Kartinen and C.J. Martin, An overview of arsenic removal processes, *Desalination* 103 (1995) 79–88.
- [69] B.M. Jovanović, Lj.V. Rajaković, New approach: waste materials as sorbents for arsenic removal from water, *J. Environ. Eng.-ASCE* 136 (2010) 1277–1286.
- [70] Membrane Technology Research Committee, Committee Report: Membrane processes in potable water treatment, *J. AWWA* 84 (1992) 59.
- [71] Y.-H. Weng, L. Han Chaung-Hsieh, H.-H. Lee, K.-C. Li and C.P. Huang, Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF). *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 171–176.
- [72] J.J. Waypa, M. Elimelech and J.G. Hering, Arsenic removal by RO and NF membranes, *J. AWWA* 89 (1997) 102–114.
- [73] H. Saitúa, M. Campderrós, S. Cerutti and A. Pérez, Padilla effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane. *Desalination* 172 (2005) 173–180.
- [74] Y. Sato, M. Kang, T. Kamei and Y. Magara, Performance of nanofiltration for arsenic removal, *Water Res.* 36 (2002) 3371–3377.
- [75] M. Kang, M. Kawasaki, S. Tamada, T. Kamei and Y. Magara, Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes, *Desalination* 131 (2000) 293–298.
- [76] P. Brandhuber and G. Amy, Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water, *Desalination* 117 (1998) 1–10.
- [77] J.D. Chwirka, C. Colvin, J.D. Gomez and P.A. Mueller, Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *J. AWWA* 96 (2004) 106–114.
- [78] T. Jong and D.L. Parry, Removal of sulphate and heavy metals by sulphate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs, *Water Res.* 37 (2003) 3379–3389.
- [79] S. Simonton, M. Dimsha, B. Thomson, L.L. Barton and G. Cathey, Long-term stability of metals immobilized by microbial reduction. Proc. 2000 Conference on Hazardous Waste Research: Environmental Challenges and Solutions to Resource Development, Production and Use, Southeast Denver, CO. (2000) 394–403.
- [80] I.A. Katsoyiannis, I.A. Zouboulis, Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters, *Water Res.* 38 (2004) 17–26.
- [81] S. Alvarado, M. Guédez, M.P. Lué-Merú, G. Nelson, A. Alvaro, A.C. Jesús, Z. Gyula. Arsenic removal from waters by bioremediation with the aquatic plants Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Lesser Duckweed (*Lemna minor*). *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8436–8440.
- [82] L. Wang, A.S.C. Chen, K. Fields. Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants, EPA/600/R-00/088, Water Supply and Water Resources Division National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, Ohio, (2000).
- [83] L. Wang, A. Chen, K. Fields. Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants, EPA/600/R-00/088, Water Supply and Water Resources Division National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, Ohio. (2000) 46.
- [84] Y. Jeong, M. Fan, S. Singh, C.L. Chuang, B. Saha, J. Hans van Leeuwenb, Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 1030–1039.
- [85] B.M. Jovanović, V.L. Vukašinović-Pešić, Lj.V. Rajaković, *Enhanced arsenic sorption by hydrated iron(III) oxide coated materials – mechanism and performances*, *Water. Environ. Res.* u štampi.
- [86] S. Sarkar, L.M. Blaney, A. Gupta, D. Ghosh, A.K. SenGupta. Arsenic removal from groundwater and its safe containment in a rural environment: validation of sustainable approach. *Environ.Sci. Technol.* 49 (2008) 4268–4273
- [87] T.D. Reynolds, P.A. Richards, Unit operations and process in environmental engineering, Chapter 12 Adsorption, 350–376, PWS Publishing company, Boston, USA, (1996).

- [88] M. Greluk, Z. Hubicki. Sorption of SPADNS azo dye on polystyrene anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 289–297.
- [89] K.V. Kumar. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of Methylene Blue onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1538–1544.
- [90] K.V. Kumar., S. Sivanesan. Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of linear and non-linear method, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 277–279.
- [91] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 366–373.
- [92] G. McKay, H.S. Blair, J.R. Gardener. Adsorption of dyes on chitin I. Equilibrium studies, *J. App. Polymer Sci.* 27 (1982) 3043–3057
- [93] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 440–447
- [94] S.K. Maji, A. Pal, T. Pal, Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil. *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 811–820.
- [95] J. C. Crittenden, J. K. Berrigan, D. W. Hand, B. Lykins. Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Nonconstant Diffusivities. *J. Environ. Eng.-ASCE* 113(1987) 243-259.
- [96] K.K.H. Choy, D.C.K. Ko, C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 284–295.
- [97] E. Guibal, C. Milot, J.M. Tobin. Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1454-1463.
- [98] R. Krishna Prasad, S.N. Srivastava. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics and mass transfer studies, *Chem. Eng. J.*, 146 (2009) 90–97.
- [99] V. K. Gupta, S. K. Srivastava, D. Mohan, S. Sharma. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste Manage.* 17 (1997) 517-522.
- [100] A.S. Michaels, Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange. *Engg. Chem.* 44 (1952) 1922–1930.
- [101] B. Batinić, D. Ljubisavljević, D. Pavlović, B. Jovanović, Modelsko ispitivanje vrtložne kaskade na kišnoj kanalizaciji kompleksa železničke stanice Beograd-centar, Institut za hidrotehniku Građevinskog fakulteta u Beogradu, (1999).
- [102] J.C. Crittenden, J.K. Berrigan, D.W. Hand, B. Lykins, Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Nonconstant Diffusivities, *J. Environ. Eng.-ASCE* 113 (1987) 243-259.
- [103] P. Westerhoff, D. Highfield, M. Badruzzaman, Y. Yoon. Rapid small-scale column tests for arsenate removal in iron oxide packed bed columns, *J. Environ. Eng.-ASCE* 131 (2005) 262–271.
- [104] P.K. Westerhoff, T.M. Benn, A.S.C. Chen, L. Wang, L.J. Cumming, Assessing Arsenic Removal by Metal (Hydr)oxide Adsorptive Media Using Rapid Small Scale Column Tests, EPA/600/R-08/051, Water Supply and Water Resources Division National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, Ohio. (2008).
- [105] Vogel, A. I. *A textbook of quantitative inorganic analyses, including elementary instrumental analyses*, Longman Scientific and Technical, London, (1978) 501-504.
- [106] O.S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, Removal of Arsenic in Drinking Water by Iron Oxide coated sand and Ferrihydrite-Batch studies, *Water Qual. Res. J. Can.* 36 (2001) 55-70.
- [107] L. Cumbel, A.K. Sengupta, Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6508-6515.
- [108] D.E. Sweet, G.S. Soreghan. Application of Quartz Sand Microtextural Analysis to Infer Cold-Climate Weathering for the Equatorial Fountain Formation (Pennsylvanian–Permian, Colorado, U.S.A.), *J. Sediment. Res.* 80 (2010) 666-677.
- [109] S.K. Sharma. *Adsorptive Iron Removal from Groundwater*, PhD Thesis, IHE Delft/Wageningen University, The Netherlands, (2001) 83–88.

-
- [110] S.Jovanović, K.Đorđević, Praktikum za laboratorijske vežbe iz fizičke hemije, Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, 1986.
- [111] D. Mehta, M. C. Hawley, Wall Effect in Packed Columns, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 8(1969) 280-282.
- [112] Lj. Rajaković, A. Sadibašić, S. Stevanović, D. Čičkarić, K. Trivunac, B. Jovanović, V. Rajaković-Ognjanović, *Razvoj i primena modularne linije za selektivno uklanjanje arsena iz vode za piće*, Inovacioni projekat Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, Br. 451-01-00065/2008-01/91.
- [113] Studija *Analiza kvaliteta vode bunara B3 u MZ Obrovac-opština Bačka Palanka*. DVGW, Ehting, IK Consulting Engineers. Decembar 2005.
- [114] L.J. Cumming, A.S.C. Chen, L. Wang. *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media, U.S. EPA Demonstration Project at Rollinsford, NH Final Performance Evaluation Report*, EPA/600/R-09/017, Water Supply and Water Resources Division National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, Ohio, (2009).
- [115] T.S. Singh, K.K. Pant. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution. *Sep.Purif.Technol.* 48 (2006) 288–296.
- [116] B. Petruševski , J. Boere, S.M. Shahidullah, SK Sharma, J.C. Schippers. Adsorbent Based Point-of-use System for Arsenic Removal in Rural Areas. *J.Water.Supply.Res.T.* (2001)
- [117] B. Petruševski, S.K. Sharma, F. Kruis, P. Omeruglu, J.C. Schippers. Family Filter with Iron Coated Sand: Solution for Arsenic Removal in Rural Areas. *Water.Sci.Technol.* 2 (2002) 127-133.



VI PRILOG

REFERENCE PROISTEKLE IZ DISERTACIJE

Radovi u časopisima sa *SCI* liste

1. B.M. Jovanović, Lj.V. Rajaković, New approach: waste materials as sorbents for arsenic removal from water, *J. Environ. Eng.-ASCE*. 136 (2010) 1277-1286.
2. N.B.Issa, V.N.Rajaković-Ognjanović, B.M.Jovanović, Lj.V.Rajaković, Determination of Inorganic Arsenic Species in Natural Waters-Benefits of Separation and Preconcentration on Ion Exchange and Hybrid Resins, *Anal. Chim. Acta*, 673 (2010) 185-193.
3. B.M. Jovanović, V.L. Vukašinović-Pešić, Đ.N. Veljović, Lj.V. Rajaković, Low-cost arsenic removal from water using adsorbents – a comparative study, *J. Serb. Chem. Soc.* u štampi.
4. B.M. Jovanović, V.L. Vukašinović-Pešić, Lj.V. Rajaković, Enhanced arsenic sorption by hydrated iron(III) oxide coated materials – mechanism and performances, *Water. Environ. Res.* u štampi.

Radovi u zbornicima nacionalnih konferencija

1. B. Jovanović, V.Rajaković, M.Milojević, N.Lončarević-Đešnjić, Lj. Rajaković, Uklanjanje arsena iz vode za piće: Obrada otpadnih voda i otpadnih materijala, Međunarodna konferencija, Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Subotica, Knjiga radova, 1-7 (2006)
2. B. Jovanović, V.Rajaković, B. Babić, D. Ljubisavljević, Lj.V.Rajaković, Savremena rešenja za uklanjanje arsena iz vode, Voda 2006, 35. konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Zlatibor, Zbornik radova, 415-420 (2006)
3. B.Jovanović, Lj.V.Rajaković, Uklanjanje arsena na otpadnim materijalima, Međunarodna konferencija – Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Zlatibor, Zbornik radova, 39-44 (2009)
4. B.Jovanović, Lj.V.Rajaković, Uklanjanje arsena iz vode na otpadnim industrijskim materijalima, Međunarodna naučno-stručna konferencija o upravljanju otpadom, Tara, Zbornik radova, 320-323 (2009)
5. B. Jovanović, Lj. Rajaković, D.Ljubisavljević, Uklanjanje arsena na prirodnim i modifikovanim sorbentima, 39.Međunarodna konferencija - Voda 2009 , Zlatibor, Zbornik radova, 405-409 (2009).
6. B.Jovanović, V.Rajaković-Ognjanović, Z.Naunović, Lj.V.Rajaković, Uklanjanje arsena iz vode na prirodnim, sintetičkim i otpadnim sorpcionim materijalima, Međunarodna konferencija – Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Subotica, Zbornik radova, 64-69 (2010).

Međunarodne konferencije

1. Lj. Rajaković, B.Jovanović, N. Lončarević-Đešnjić, D.Ljubisavljević, Removal of arsenic from water by natural and waste materials, Euroanalysis 2009, Innsbruck, Austria, Book of abstracts P#078-B2, 74 (www.euroanalysis2009.at), (2009), Euroanalyses.
2. B. Jovanović, N. Ben Issa, V. Vukašinović, Lj. Rajaković, Removal of arsenic from water by solid phase extraction on natural, chemically modified, synthetic and waste materials, IV International Conference Extraction Of The Organic Compounds ICEOC-2010, Russia, Voronezh, September, 20-24, 2010.

BIOGRAFIJA

Branislava Jovanović je rođena 28.10.1973. godine u Pančevu. Osnovnu školu „Sv. Sava“ i srednju školu, XIV beogradsku gimnaziju, završila je u Beogradu sa odličnim uspehom. Građevinski fakultet u Beogradu upisala je 1992. godine a završila ga 1998. godine sa prosečnom ocenom 8,24.

Poslediplomske studije na Građevinskom fakultetu, Odsek za hidrotehniku, smer Korišćenje, uređenje i zaštita voda i vodotoka, upisala je 1998. godine kao stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Sve ispite na poslediplomskim studijama je položila sa prosečnom ocenom 9,91. Magistarsku tezu pod naslovom "Ekonomski opravdani tretmani površinskih voda pre filtracije na sporim peščanim filtrima" odbranila je 2003. godine. Projekat koji je urađen u okviru magistarske teze „Pebble Matrix Filtration For Protecting Slow Sand Filters In Developing Countries“ nagrađen je UNESCO nagradom *Mondialogo Engineering Award 2004*.

Od 1998. godine radi na Građevinskom fakultetu u Beogradu kao stipendista Zavoda za tržište rada, a od 2000.godine kao asistent pripravnik na predmetima Komunalna hidrotehnika 1, 2 i Ekološki inženjering. U zvanje asistenta je prvi put izabrana 2003. godine. U međuvremenu, od stupanja na snagu novog nastavnog plana na Građevinskom fakultetu, radi i kao asistent na predmetu Osnove ekološkog inženjerstva na prvoj godini osnovnih akademskih studija. Do sada je učestvovala u dva međunarodna naučna projekta i šest nacionalnih naučno-istraživačkih projekata finansiranih od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Bila je član projektantskih timova u izradi više projekata i studija iz oblasti komunalne hidrotehnike i zaštite voda od zagađenja.

Koautor je 5 radova objavljenih u međunarodnim naučnim časopisima i 20 radova objavljenih u zbornicima sa domaćih naučnih konferencija. Koautor je monografije „Komunalna hidrotehnika - primeri iz teorije i prakse" koja se koristi i kao udžbenička literatura na osnovnim i diplomskim (master) akademskim studijama na Građevinskom fakultetu u Beogradu.

Član je Srpskog društva za zaštitu voda.







РД 21136



300165500

COBISS •