

PILOT PROGRAM UKLANJANJA ARSENA U OSJEČKOM VODOVODU

Birčić, Marijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Polytechnic in Pozega / Veleučilište u Požegi**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:112:878645>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



VELEUČILIŠTE U POŽEGI
STUDIA SUPERIORA POSEGANA

Repository / Repozitorij:

[Repository of Polytechnic in Pozega - Polytechnic in Pozega Graduate Thesis Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U POŽEGI



Marijana Birčić, 1342/14

PILOT PROGRAM UKLANJANJA ARSENA U OSJEČKOM VODOVODU

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2017. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI

POLJOPRIVREDNI ODJEL

PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**PILOT PROGRAM UKLANJANJA ARSENA U
OSJEČKOM VODOVODU**

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA KEMIJA HRANE

MENTOR: dr. sc. Valentina Obradović, v.pred

STUDENT: Marijana Birčić

Matični broj studenta: 1342/14

Požega, 2017. godine

Sažetak:

Zadatak ovog završnog rada bio je ispitivanje novog filterskog materijala za uklanjanje arsena iz vode za ljudsku potrošnju. U pogonu za proizvodnju vode za ljudsku potrošnju prerađena voda iz pogona propuštala se kroz dva tlačna filtera sa različitim režimima rada napunjena sa AQUARTYS-Hydrofilt filterskim materijalom. U uzorcima vode mjerene su koncentracije arsena, mangana, amonijaka i željeza u periodu od 5 mjeseci. Rezultati istraživanja tijekom 5 mjeseci pokazuju da nije došlo do povećanja koncentracija iznad MDK vrijednosti ispitivanih tvari: arsena, željeza, mangana i amonijaka, niti do narušavanja kvalitete vode za ljudsku potrošnju. Unatoč različitom režimu rada filtera nema značajnije razlike u rezultatima, te se navedeni filterski materijal može koristiti u pogonu za proizvodnju vode pod uvjetima važećeg tehnološkog postupka.

Ključne riječi: arsen, adsorpcija, voda za ljudsku potrošnju

Abstract:

The task of this final work was to examine a new filter material for the removal of arsenic from water for human consumption. In the plant for the production of water for human consumption, the recycled water from the plant passed through two pressure filters with different working regimes filled with AQUARTYS-Hydrofilt filter material. In water samples, concentrations of arsenic, manganese, ammonia and iron were measured over a period of 5 months. The results of the research during the 5 months show that there was no breakdown of the investigated substances: arsenic, iron, manganese and ammonia, nor to the deterioration of the quality of water for human consumption. Despite the different filter operating regime there are no significant differences in the results, and the tested filter material can be used in the water production plant under the conditions of the current technological process.

Keywords: arsenic, adsorption, water for human consumption

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	2
2.1. Zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju	2
2.2. Općenito o arsenu	2
2.3. Toksičnost arsena	3
2.4. Kemijska svojstva arsena.....	4
2.5. Postupci uklanjanja arsena iz vode	4
2.5.1. Taložne metode	4
2.5.2. Membranski procesi.....	5
2.5.3. Metoda ionske izmjene	6
2.5.4. Metode adsorpcije	6
2.6. Proces obrade (kondicioniranja) vode	6
2.6.1. Eksploatacijski bunari i piezometri crpilišta „Vinogradi“	7
2.6.2. Pogon za preradu vode u Vodovodu Osijek	7
2.6.3. Tehnološki postupak proizvodnje vode za piće	10
3. MATERIJAL I METODE.....	12
3.1. Zadatak	12
3.2. Predmet eksperimentalnog rada.....	12
3.3. Mjerenje koncentracije ukupnog arsena	14
3.4. Mjerenje koncentracije ukupnog željeza	16
3.5. Mjerenje koncentracije mangana.....	17
3.6. Mjerenje koncentracije amonijaka.....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA	18
5. ZAKLJUČAK	23
6. LITERATURA.....	24

POPIS TABLICA, SLIKA I KRATICA	26
PRILOG 1.	27
IZJAVA O AUTORSTVU RADA	30

1. UVOD

Bunarska, neprerađena voda koja je izvor vodoopskrbe vodovodnog sustava grada Osijeka uglavnom ne zadovoljava standarde zdravstvene ispravnosti vode za piće zbog povišenog sadržaja organskih tvari, željeza, mangana, arsena i amonijaka. Poseban problem u tehnologiji obrade ove bunarske vode čini arsen, koji uslijed dokazane toksičnosti i kancerogenosti predstavlja značajni ekološki i zdravstveni problem, ne samo stanovnika istočne Hrvatske već i milijuna ljudi u svijetu.

U dubokim podzemnim vodama arsen je geološkog porijekla. Istraživanja dugoročnog izlaganja arsenu pokazala su da je arsen u vodi za ljudsku potrošnju povezan s nastajanjem raka jetre, pluća, bubrega, mokraćnog mjehura kao i raka kože (Ćavar et.al., 2005).

Vodoopskrbni sustav grada Osijeka prerađuje bunarsku vodu s povišenim udjelima arsena ($> 200 \mu\text{g/L}$) metodom koagulacije i filtracije, te nakon obrade u vodi za ljudsku potrošnju koncentracija arsena se kreće od $25\text{-}35 \mu\text{g/L}$.

Ovim radom se dokazuje da je iz vode za ljudsku potrošnju koja ima koncentraciju arsena oko $35 \mu\text{g/L}$ moguće uklanjanje arsena adsorpcijom, filtriranjem, bez doziranja kemikalija, te smanjivanje koncentracije arsena u vodi za ljudsku potrošnju na $<10 \mu\text{g As/L}$. U praktičnom dijelu ovog rada vršena su mjerenja koncentracija arsena, mangana, amonijaka, željeza i količine propuštene vode kroz filterski materijal AQUARTYS-Hydrofilt.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju

Zdravstvena ispravnost vode za piće je propisana Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Ovim Pravilnikom propisuju se: zdravstvena ispravnost vode koja služi za ljudsku uporabu, granične vrijednosti pokazatelja zdravstvene ispravnosti, vrste i obim analiza uzoraka vode za piće te analitičke metode, učestalost uzimanja uzoraka vode. Voda za ljudsku potrošnju je sva voda koja je u svojem izvornom stanju ili nakon obrade namijenjena za ljudsku potrošnju, kuhanje, pripremu hrane ili druge kućanske namjene, neovisno o njenom porijeklu, te neovisno o tome da li se isporučuje razvodnim mrežama, cisternama, bocama ili spremnicima kao i sva voda koju subjekti u poslovanju s hranom upotrebljavaju za proizvodnju, preradu, konzerviranje ili prodaju proizvoda ili tvari namijenjenih za konzumaciju ljudi (Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, 2013).

2.2. Općenito o arsenu

U ljudskom organizmu arsen zauzima dvanaesto mjesto i sastavni je dio nekih bioloških enzima neophodnih za život pa spada i u esencijalne elemente (WHO, 2001). U prirodi se javlja uglavnom u obliku sulfida koji su najčešći pratioci bakrenih ruda. Najvažniji su arsenopirit (FeAsS), realgar (As_4S_4) i auripigment (As_2S_3) (Duker et.al. 2005). Arsen je element koji je pronađen u atmosferi, tlu, stijinama, vodama i organizmima. U Tablici 1. prikazana je prosječna raspodjela arsena u litosferi, hidrosferi i atmosferi (Matschullat, 2000).

Tablica 1. Prosječna raspodjela arsena u hidrosferi, litosferi i atmosferi (Matschullat, 2000)

Zona	Arsen (t)
Oceani	$3,70 \cdot 10^9$
površina zemlje	$9,97 \cdot 10^8$
Sedimenti	$25,00 \cdot 10^{12}$
Zrak	$8,12 \cdot 10^3$

U mnogim zemljama svijeta, kao posljedica geološkog sastava tla, arsen se javlja u visokim koncentracijama podzemnih voda koje se koriste kao vode za piće.

Povećane koncentracije arsena ustanovljene su i u Hrvatskoj pri analizi uzoraka vodoopskrbnih sustava istočne Slavonije i koje su iznosile do 300 $\mu\text{g/L}$ (Habuda et.al., 2007).

Prirodni izvori onečišćenja arsenom uključuju vulkanske aktivnosti, otapanje minerala koji u sebi sadrže arsen, te zadnjih godina sve učestaliji šumski požari. Prema dosadašnjim istraživanjima procijenjeno je da je vulkanskim erupcijama u atmosferu emitirano 17 150 t arsena, a u oceane 27 t. Emisijom plinova nastalih šumskim požarima emitirano je u atmosferu oko 125 do 3 345 t arsena (Duker et.al., 2005).

Tijekom zadnja dva stoljeća onečišćenju okoliša pridružio se i čovjek svojom aktivnošću: primjenom pesticida i herbicida u agronomiji, odlaganjem industrijskog kemijskog otpada, taljenjem ruda, emisijom plinova nastalih sagorijevanjem fosilnih goriva, razvojem farmaceutske i industrije stakla (Bissen, 2003).

2.3. Toksičnost arsena

Međunarodna agencija za istraživanje karcinoma uvrstila je arsen među kancerogene. Karcinogenost arsena kao i učestalost smrtnosti uzrokovane karcinomom kao posljedica konzumacije vode s arsenom se učestalo ispituje. Naime, otkriveno je da višegodišnja konzumacija vode za piće koja sadrži koncentracije arsena blizu propisanih ili veće, značajno povećava rizik od pojave karcinoma kože i tumora mokraćnog mjehura, bubrega, jetre i pluća.

Uz konzumaciju vode od 2 L po danu s koncentracijom arsena od 0,5 µg/L rizik nastajanja karcinoma je u omjeru 1:10 000, da bi povećanjem koncentracije na 5 µg/L iznosio 1:1000, odnosno za koncentraciju od 50 µg/L, 1:100 (Schoen, 2004).

Dugotrajna izloženost arsenu može uzrokovati probleme sa kardiovaskularnim bolestima, respiratornim traktom i živčanim sustavom. Nakon unošenja arsena u tijelo sa vodom za piće, arsen se apsorbira u probavnom traktu i krv ga raznosi do organa. Najveće količine arsena nađene su u noktima i kosi, koji ga vremenom akumuliraju (Ćavar et.al., 2005). Iz tijela se arsen uklanja prvenstveno preko urina, a manje preko kože i znoja.

2.4. Kemijska svojstva arsena

Arsen je kemijski element 15. skupine periodnog sustava elemenata, atomskog broja 33 i atomske mase 74,92. U spojevima arsen ima oksidacijski broj -3, 0, +3 i +5. Najstabilniji su spojevi oksidacijskog broja +3 i +5.

2.5. Postupci uklanjanja arsena iz vode

Brojnim je istraživanjima utvrđeno da je vrlo teško ukloniti trovalentni arsen klasičnim tehnologijama obrade vode, pa se u svrhu djelotvornijeg uklanjanja arsena iz vode provodi oksidacija toksičnog As^{3+} u manje toksičan As^{5+} . Za oksidaciju arsenita u arsenat primjenjuje se ozon, kisik, klor, kalij-permanganat i Fentonov reagens (Gulledge, 1973).

Za uklanjanje arsena iz vode za piće primjenjuje se nekoliko metoda:

- taložne metode,
- membranski procesi,
- adsorpcija,
- ionska izmjena.

2.5.1. Taložne metode

Od taložnih metoda najčešće se primjenjuju metoda koagulacije sa željezovim i aluminijevim solima ($FeCl_3$ i $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6 H_2O$) (Hering, 1996). Primjenom ovih soli u obradi vode dolazi do koagulacije. Tijekom flokulacije arsen se adsorbira na ione željeza i aluminija

koji se talože, a adsorbiraju se i druge otopljene i neželjene tvari iz vode npr. teški metali i huminske tvari. Kod optimalnih vrijednosti pH i količine koagulanta uklanjanje se približava vrijednosti od 99 % ako je masena koncentracija na ulazu za As^{+5} do 1000 $\mu g/L$.

Za istu masenu koncentraciju As^{+3} učinkovitost uklanjanja je puno niža do 60 %. Postupak je učinkovitiji kada je uključena predoksidacija arsena. Aluminijske soli manje su učinkovite kod istih pH-vrijednosti. Uklanjanje je do 80 % (Gulledge, 1973). Nedostatak ove metode je flokulacijski mulj koji sadrži velike količine arsena.

2.5.2. Membranski procesi

Membranski procesi nalaze sve veću primjenu u industriji. Zasnivaju se na primjeni propusnih (semipermeabilnih) membrana, koje imaju selektivnu sposobnost propuštanja, odnosno zadržavanja pojedinih tvari (Košutić et. al., 2005).

Membranskim procesima zajedničko je postojanje membrane kao međufaze između dvije faze koja se može definirati kao tanak sloj koji razdvaja dva fluida i omogućuje selektivni transport iz jednog fluida u drugi djelovanjem pogonske sile. Ulazna otopina pod djelovanjem povišenog tlaka potiskuje se kroz membranu u dvije struje:

- permeat - frakcija kojoj se prolaskom kroz membranu smanjuje koncentracija otopljene tvari,
- retentat (koncentrat) - dio ulazne otopine koji se zadržao na membrani i u kojem se povisila koncentracija otopljene tvari.

S obzirom na veličinu pora i propusnost membrana membranski procesi su :

1. Mikrofiltracija - veličina pora mikrofiltracijskih membrana > 50 nm,
2. Ultrafiltracija - veličine pora na membranama su od 2-50 nm,
3. Nanofiltracija - dimenzija pora u aktivnom sloju membrane ispod 2 nm - primjenom nanofiltracijskih membrana kod obrade vode, moguće je ukloniti do 97 % spojeva arsena (V), odnosno između 50 i 80 % spojeva arsena (III),
4. Reverzna osmoza - filtracija kroz semipermeabilnu membranu koji ne dozvoljava prolaz anorganskih iona i drugih dovoljno malih molekula koje u otopini razvijaju značajan osmotski tlak. Otopljene tvari zahtijevaju primjenu visokih tlakova (30-120 bara) kako bi se nadvladao njihov osmotski tlak (Košutić et. al., 2005). Mikropore su < 2 nm.

2.5.3. Metoda ionske izmjene

Ionska izmjena podrazumijeva fizikalno-kemijski postupak međusobne izmjene iona između krute (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (dobavne struje sirove vode), bez trajne izmjene kemijskog sastava krute faze.

Ionski izmjenjivači mogu biti anorganskog ili organskog porijekla, odnosno prirodni ili umjetni. Od prirodnih tvari, dobra izmjenjivača svojstva pokazale su različite vrste zeolita. Uz električni naboj arsenovih spojeva, važni čimbenici koji utječu na efikasnost primjene ionske izmjene u dearsenizaciji su i pH vrijednost vode, selektivnost ionskog izmjenjivača prema određenim ionima, vrsta izmjenjivačke smole, te svakako koncentracija arsena u dobavnoj struji vode. Arsen se efikasno može ukloniti iz vode pri pH vrijednosti od 6,5 -9,0 (Dreihaus, 2000).

2.5.4. Metode adsorpcije

Adsorpcija sa fizikalnog ili kemijskog aspekta podrazumijeva sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbante). Uspješnost adsorpcijskog procesa ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa (Zeng, 2003).

Mnogobrojnim studijama ispitane su različite vrste i modifikacije adsorpcijskih materijala, pri čemu su, uz optimalne uvjete postignuti visoki udjeli uklonjenog arsena. Tako su u cilju uklanjanja arsena iz vode ispitana adsorpcijska svojstva slijedećih prirodnih i sintetičkih materijala: granulirani željezov hidroksid, silicijev dioksid u kombinaciji s hidratiziranim željezovim oksidom, celuloza, ionski izmjenjivači, prirodni i sintetski zeoliti, aktivirani aluminijski oksid i drugi (Bang, 2005).

2.6. Proces obrade (kondicioniranja) vode

Proces obrade vode je proces kojim se postižu svojstava vode i koncentracije tvari u vodi koja su ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti za pitku vodu. Vodi je prvo potrebno odrediti zahtijevane parametre kvalitete, kako bi se mogla ustanoviti potreba i karakter kondicioniranja. Kondicioniranje vode neophodno je ako se utvrdi da voda ne odgovara propisanim standardima kvalitete (Gulić, 2003).

2.6.1. Eksploatacijski bunari i piezometri crpilišta „Vinogradi“

Grad Osijek se nalazi u sjeveroistočnom dijelu Republike Hrvatske i predstavlja glavni privredni i kulturni centar regije. Kao izvor vodoopskrbe za oko 120 000 ljudi koristi se podzemna voda sa crpilišta Vinogradi (Slika 1.) koje se nalazi zapadno od grada Osijeka.



Slika 1. Bunari na crpilištu „Vinogradi“ (Izvor: autor)

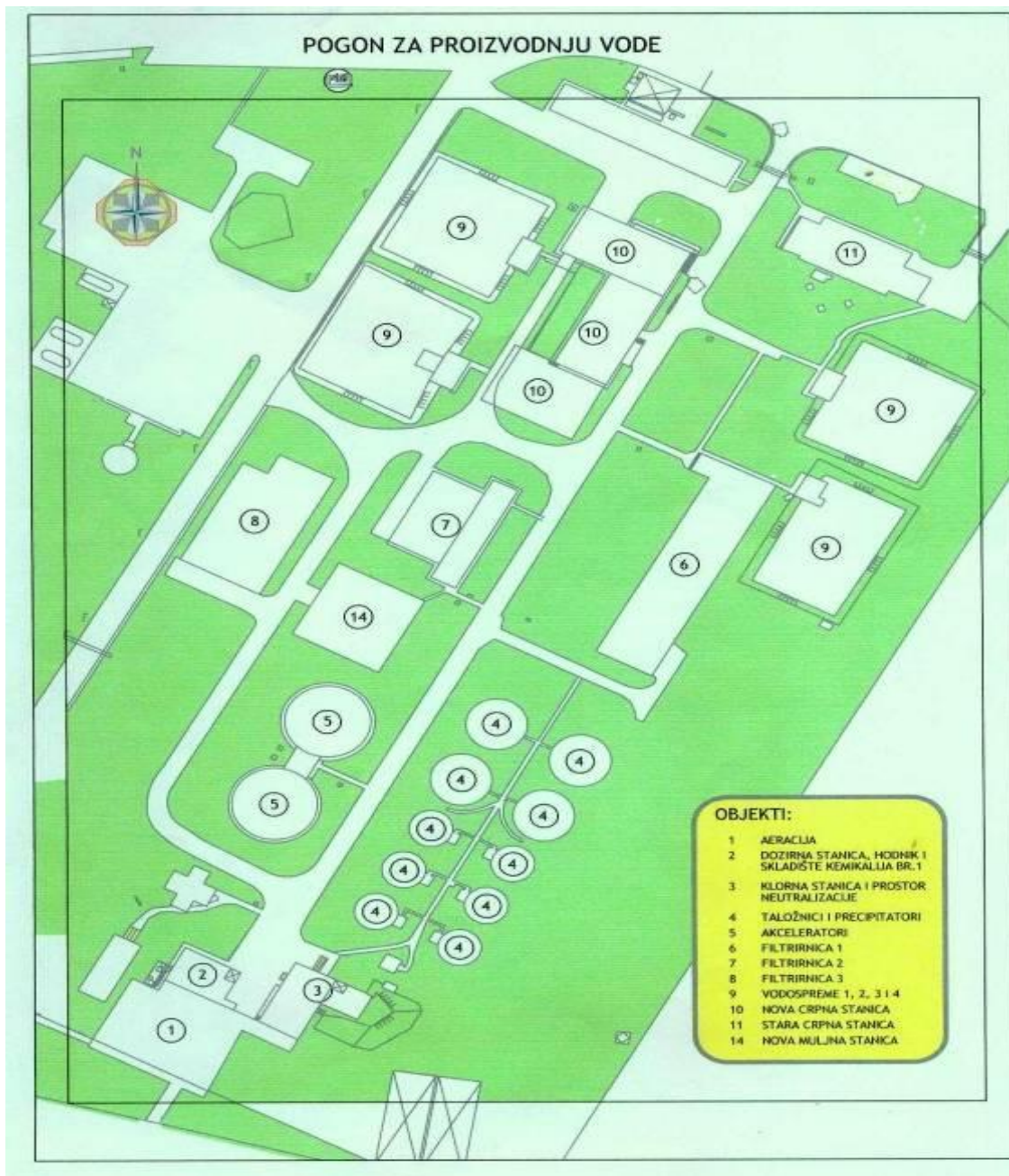
Na crpilištu zahvaćeni vodonosni slojevi su u dubinskom intervalu od 40 do 176 m. Vodonosni slojevi su izgrađeni pretežno od sitno do srednje zrnatog jednoličnog pijeska, a polupropusni međuslojevi izgrađeni su od praha i gline (Urumović, 1995). Eksploatacijski bunari na području crpilišta Vinogradi izgrađeni su u razdoblju od 1980. do 1986. godine. Do 1988. godine korišteno je samo 15 bunara, a od tada je 18 bunara u funkciji. Prosječna dubina bunara je 143 m.

Na području crpilišta promatračkom mrežom razine podzemne vode (piezometarske bušotine) obuhvaćeno je 35 objekata. Opažačkom mrežom piezometara omogućuje se kontinuirano praćenje nivoa i kvalitete podzemnih voda na manjim dubinama nego što su bunari.

2.6.2. Pogon za preradu vode u Vodovodu Osijek

Sirova voda bakteriološki je ispravna ali sadrži, tipično za podzemne vode, povišenu koncentraciju željeza, mangana, arsena, amonijaka i organskih tvari. Kako bi se ispunili

zahtjevi za postizanje zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju, sirova voda se prerađuje u pogonu za proizvodnju vode za piće (Slika 2.).



Slika 2. Pogon za proizvodnju vode za ljudsku potrošnju (Izvor: autor)

Pogon za obradu sirove bunarske vode sastoji se od dva bazena aeracije (Slika 3.), 10 statičkih taložnika (Slika 4.), 2 brza taložnika - akceleratora, 3 filternice s 11, 5 i 6 filterskih polja, 4 bazena za sakupljanje filtrirane vode (vodospreme) i strojarnice s pumpama za

tlačenje vode u gradsku vodovodnu mrežu (Slika 5.). U sklopu pogona izrađena je i opremljena stanica za doziranje kemijskih sredstava, klorna stanica i laboratorij.



Slika 3. Bazeni aeracije (Izvor: autor)

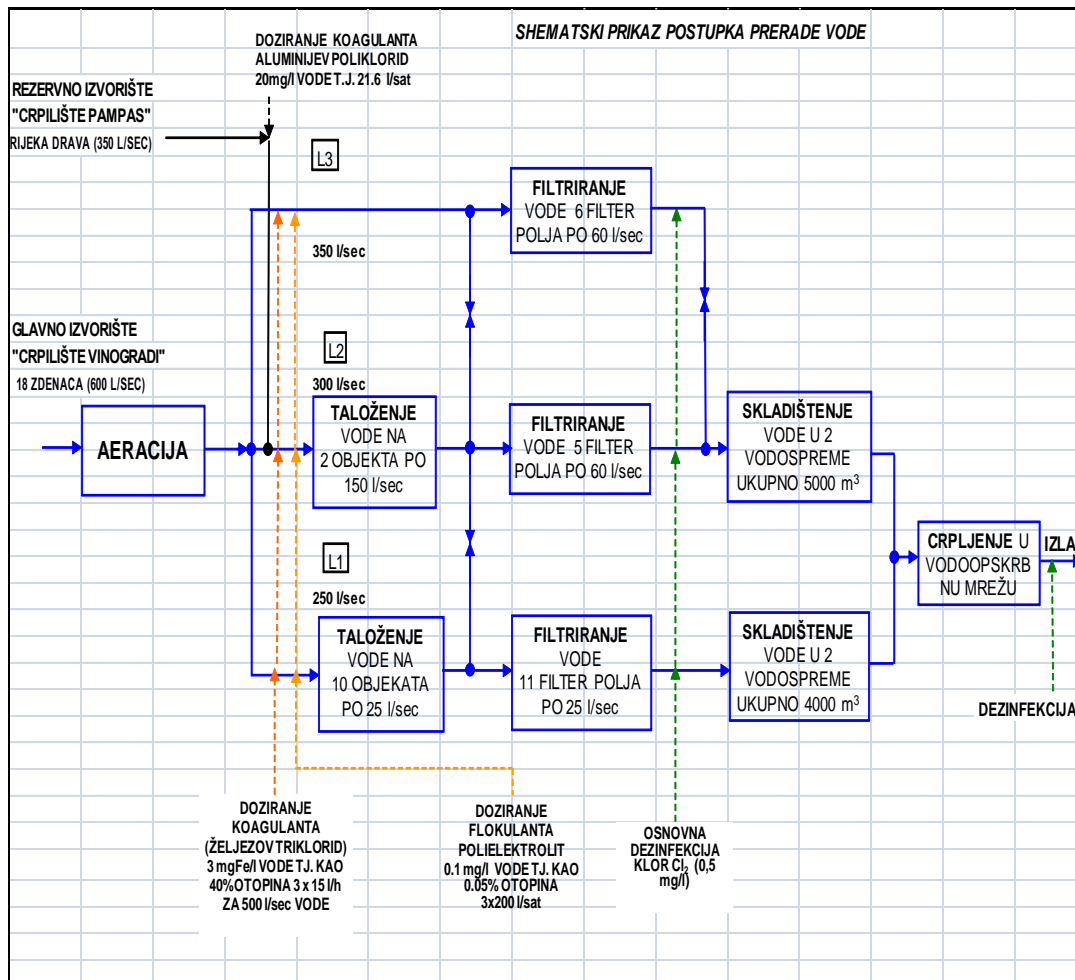


Slika 4. Statički taložnici (Izvor: autor)



Slika 5. Pumpe za tlačenje vode u gradsku vodovodnu mrežu (Izvor: autor)

2.6.3. Tehnološki postupak proizvodnje vode za piće



Slika 6. Shematski prikaz postupka prerade vode (Izvor: autor)

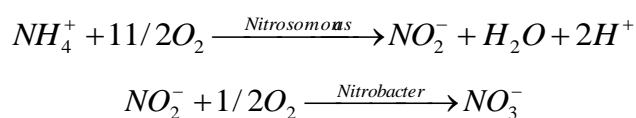
Tehnološki postupak sastoji se od procesa oksidacije, djelomičnog taloženja, procesa filtracije vode na brzim otvorenim pješčanim filterima i dezinfekcije vode klorom (Slika 6.). Voda sa crpilišta najprije dolazi u bazen aeracije gdje se obogaćuje kisikom iz zraka. Iz bunarske vode uklanjaju se Fe i Mn, te plinovi koji su otopljeni u vodi (H₂S). Naime, proces oksidacije prvenstveno ima zadatak ukloniti iz vode željezo i mangan.

Za oksidaciju željeza, arsena i mangana mogu se koristiti različita oksidacijska sredstva, a njihova primjena treba biti jednostavna i ekonomična. U tu se svrhu najčešće upotrebljavaju kisik iz zraka, klor i kalijev permanganat. U postrojenju osječkog vodovoda za

oksidaciju arsena koristi se kalij - permanganat (Sipos, 2000). Za oksidaciju željeza izabran je sustav aeracije, tj. korištenja kisika iz zraka upotrebom vodnih ejektora. Proces otvorene aeracije neophodan je zbog prisustva sumporovodika kao i zbog CO₂, jer ovaj sustav osim deferizacije omogućuje i odstranjivanje nepoželjnih plinova iz vode. Aerirana voda dovodi se na taložnike sustavom cijevi. Na dva kompleksa (akceleratori i taložnici) za taloženje dovršava se proces oksidacije. U ovom dijelu proizvodnje voda postaje bistrija, smanjuje se zamućenost, a sav talog u obliku mulja ostaje u taložnicima. No taloženje nije dovoljno.

Na kraju procesa proizvodnje, tzv. flokule željeznog hidroksida, manganovog oksida, oksidiranog arsena i ostalih elemenata moraju se odstraniti filtracijom.

Uklanjanje amonijaka iz vode vrši se biološkim putem. Ovo je ujedno i najvažniji proces koji se odvija za vrijeme filtracije. Proces oksidacije amonijaka preko nitrita u nitrate kisikom otopljenim u vodi odvija se pomoću mikroorganizama.



Prerađena voda za piće odvodi se u vodospreme. U njima se vrši dezinfekcija dodavanjem minimalne količine plinovitog klora. Do krajnjeg potrošača voda dolazi sustavom cjevovoda ukupne duljine oko 550 km.

Cjelokupni proces proizvodnje vode pod stalnim je nadzorom laboratorija. U njemu se svakodnevno analizira neprerađena voda sa crpilišta, kontrolira tijekom tehnološkog procesa kao i kvaliteta prerađene vode. Uzimaju se i uzorci kod krajnjeg potrošača na 38 lokacija u Osijeku i okolici. Rezultati analiza vode zadovoljavaju zahtjeve koje propisuje Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju.

3. MATERIJAL I METODE

3.1. Zadatak

Cilj ovog istraživanja je analizirati uspješnost uklanjanja arsena iz vode za ljudsku potrošnju adsorpcijom na filtarskom materijalu AQUARTYS-Hydrofilt pri različitim tlakovima u periodu od 5 mjeseci, te mjeriti koncentraciju arsena, mangana, amonijaka i željeza, kroz filtarski materijal, kako bi se uočio utjecaj na kvalitetu vode.

3.2. Predmet eksperimentalnog rada

Ispitivanja su rađena sa vodom za ljudsku potrošnju, koja je prošla obradu i uklanjanje arsena do ostatnih koncentracija od 25-35 $\mu\text{gAs/L}$, te je propušтана kroz filtarski materijal Aquartys-Hydrofilt.

Tablica 2. Raspon vrijednosti parametara kvalitete vode za ljudsku potrošnju i MDK-analize rađene u laboratoriju vodovoda Osijek tijekom 2016.godine.

Parametar	Jedinica	Vrijednost	MDK*
mutnoća	$^{\circ}$ NTU	0,25-0,60	<4
boja	$^{\circ}$ PtCo skale	10-15	<20
miris	-	na H_2S	bez
pH	-	7,37-7,60	6,5-9,5
amonij	mgNH_4^+/L	0,08-0,18	<0,50
utrošak KMnO_4	mgO_2/L	2,90-3,1	<5,0
željezo	$\mu\text{gFe}/\text{L}$	0,005-0,01	<200
mangan	$\mu\text{gMn}/\text{L}$	18-25	<50
kloridi	mgCl^-/L	12-19	<250
sulfati	$\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$	2-4	<250
arsen	$\mu\text{gAs}/\text{L}$	25-35	<50
elektrovodljivost	μScm^{-1}	850-920	<2500
kalcij	$\text{mgCa}^{2+}/\text{L}$	60-90	
magnezij	$\text{mgMg}^{2+}/\text{L}$	20-40	
kalij	mgK^+/L	1,50-1,80	<12
natrij	mgNa^+/L	60-100	<150
temperatura	$^{\circ}$ C	15,5-16,5	<25

MDK*-maksimalno dopuštena koncentracija prema važećem Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju

Pilot se provodio na dva tlačna filtra, paralelno. Tlačni filtar 1. radio je u režimu koji je zadao proizvođač filtarskog materijala, a tlačni filtar 2. radio je u režimu postojećeg tehnološkog procesa (Slika 7.). Radni tlak za filtar F1. kretao se od 1,6-1,8 bara, a za filtar F2, tlak je iznosio od 2,1-2,6 bara.



Slika 7. Filtri F1 i F2 u pogonu za preradu vode za ljudsku potrošnju (Izvor: autor)

U svaki filtar ugrađena su dva sloja:

1. sloj - kvarcni pijesak 0,71-1,25 mm; debljina sloja 0,20 m (Slika 8.),
2. sloj - Hydrofilit - debljina sloja 0,80 m (Slika 9.).



Slika 8. Kvarcni pijesak 0,71-1,25 mm (Izvor: autor)



Slika 9. Filtarski materijal – Hydrofilt (Izvor: autor)

3.3. Mjerenje koncentracije ukupnog arsena

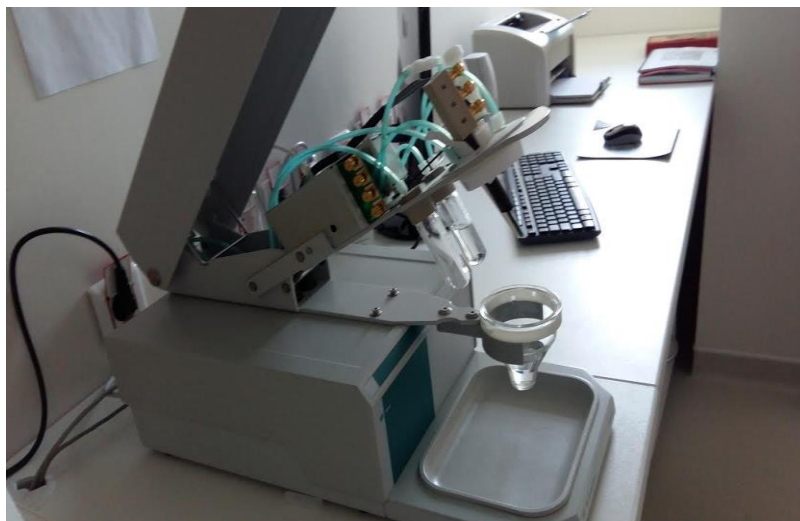
Određivanje koncentracije ukupnog i trovalentnog arsena provedeno je anodnom stripping voltometrijskom tehnikom. Koncentracija arsena određivana je u 10 ml uzorka zakiseljenog sa 10 ml 30% HCl, dok je za detekciju As (III) uz 30% HCl korištena 1% askorbinska kiselina (Determination of arsenic in water with the sc TRACE Gold, Metrohm).

Tablica 3. Uvjeti voltamograma za As (tot) (Determination of arsenic in water with the sc TRACE Gold, Metrohm)

Radna elektroda	Bočno postavljena zlatna rotirajuća
Vrijeme prozračivanja	300 s
Deponiranje	
Potencijal čišćenja	-1200 mV
Vrijeme čišćenja	120 s
Potencijal deponiranja	0 mV
Vrijeme deponiranja	10 s
Impuls elektrode	50 mV
Početak potencijala	-200 mV
Kraj potencijala	+ 300 mV
Prag napona	6 mV
Vrijeme praga napona	0,3 s
Tempo zamaha	20 mV/s
Max. potencijala As	+ 50 mV

Provjera je vršena dnevno sa standardima od 10 i 200 $\mu\text{g/l}$.

Za mjerenje je korišten elektrokemijski instrument Methrom 757 VA Computrace s rotirajućom zlatnom elektrodom (Slika 10. i 11.).



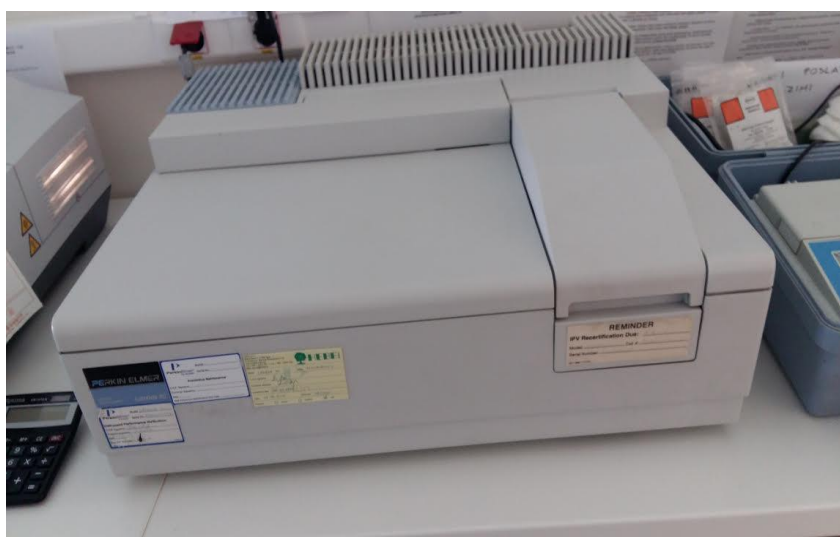
Slika 10. Elektrokemijski instrument Methrom 757 VA Computrace (Izvor: autor)



Slika 11. Zlatna rotirajuća elektroda na elektrokemijskom instrumentu Methrom 757 VA Computrace (Izvor: autor)

3.4. Mjerenje koncentracije ukupnog željeza

Ukupno željezo određivalo se u uzorcima spektrofotometrijski na 510 nm na aparatu UV/VIS spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer (Slika 12.), metodom sa Ferower reagensom koji daje narančasto obojenje. Provjera rada vršena dnevno sa standardom željeza koncentracije 10 μg i 100 μg Fe/L (APHA, 1985).



Slika 12. UV/VIS spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer (Izvor: autor)

3.5. Mjerenje koncentracije mangana

PAN metoda uz dodatak askorbinske kiseline, alkalnog cijanida i 0,1 % PAN reagensa koristila se za određivanje mangana. Očitavanja su vršena na 560 nm na aparatu UV/VIS spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer.

Provjera rada aparata je vršena dnevno sa standardom mangana koncentracije 50 µg Mn/L (APHA, 1985).

3.6. Mjerenje koncentracije amonijaka

Metoda je spektrofotometrijska sa Nesler reagensom, a mjerenje je provedeno na valnoj duljini od 425 nm. na aparatu UV/VIS spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer (APHA, 1985).

Provjera rada vršena je dnevno sa standardom amonijaka koncentracije 0,100 mg NH₄⁺/L.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Uzorci su označeni i uzimani kao ULAZ (voda koja izlazi iz filtrirnice nakon obrade), IZLAZ F1 je voda koja je prošla kroz filtar sa radnim tlakom 1,6-1,8 bara., te IZLAZ F2, voda koja je prošla kroz filtarski materijal pod radnim tlakom 2,1-2,6 bara.

Tablica 4. Rezultati mjerenja koncentracije željeza, mangana, amonijaka i arsena u periodu od 07.11.2016. do 15.03.2017. na pilot postrojenju postavljenom u pogonu za proizvodnju vode

DATUM	MJESTO UZORKOVANJA	ŽELJEZO µg/L	MANGAN µg/L	AMONIYAK mg/L	ARSEN µg/L
07.11.2016.	ULAZ	3	21	0,075	34,9
	IZLAZ F1	12	41	0,025	2,05
	IZLAZ F2	4	42	0,015	1,64
08.11.2016.	ULAZ	7	21	0,089	33,72
	IZLAZ F1	2	35	0,056	4,51
	IZLAZ F2	5	36	0,057	0,62
09.11.2016.	ULAZ	18	22	0,078	31,9
	IZLAZ F1	5	37	0,041	2,67
	IZLAZ F2	5	36	0,038	0,65
10.11.2016.	ULAZ	<5	24	0,102	32,1
	IZLAZ F1	<5	34	0,074	2,1
	IZLAZ F2	<5	49	0,056	0,62
11.11.2016.	ULAZ	7	17	0,107	33,10
	IZLAZ F1	<5	49	0,100	2,3
	IZLAZ F2	<5	40	0,115	0,67
14.11.2016.	ULAZ	6	22	0,132	32,07
	IZLAZ F1	6	35	0,105	1,21
	IZLAZ F2	<5	51	0,100	0,40
15.11.2016.	ULAZ	<5	16	0,068	31,12
	IZLAZ F1	<5	45	0,089	1,73
	IZLAZ F2	<5	53	0,049	0,47
16.11.2016.	ULAZ	7	22	0,133	32,15
	IZLAZ F1	<5	49	0,124	1,40

	IZLAZ F2	9	52	0,113	0,30
17.11.2016.	ULAZ	11	33	0,128	30,42
	IZLAZ F1	1	48	0,124	1,09
	IZLAZ F2	12	56	0,160	0,27
18.11.2016.	ULAZ	10	23	0,083	31,63
	IZLAZ F1	<5	51	0,059	1,23
	IZLAZ F2	11	60	0,061	0,24
23.11.2016.	ULAZ	7	26	0,097	28,87
	IZLAZ F1	<5	54	0,088	0
	IZLAZ F2	<5	61	0,086	0
30.11.2016.	ULAZ	14	25	0,162	30,19
	IZLAZ F1	6	124	0,069	0
	IZLAZ F2	7	72	0,075	0
07.12.2016.	ULAZ	4	21	0,097	31,12
	IZLAZ F1	10	32	0,087	0
	IZLAZ F2	26	45	0,078	0
14.12.2016.	ULAZ	<5	23	0,081	29,32
	IZLAZ F1	21	28	0,065	0
	IZLAZ F2	6	36	0,072	0
21.12.2016.	ULAZ	<5	15	0,142	25,36
	IZLAZ F1	<5	22	0,222	0
	IZLAZ F2	34	16	0,148	0
22.12.2016.	ULAZ	23	15	0,200	25,52
	IZLAZ F1	<5	19	0,181	0
	IZLAZ F2	<5	24	0,197	0
28.12.2016.	ULAZ	12	13	0,059	26,57
	IZLAZ F1	16	16	0,089	0
	IZLAZ F2	59	19	0,087	0
4.1.2017.	ULAZ	9	22	0,096	29,45
	IZLAZ F1	5	27	0,082	0
	IZLAZ F2	7	22	0,074	0
11.1.2017.	ULAZ	14	21	0,090	28,53
	IZLAZ F1	11	20	0,101	0
	IZLAZ F2	7	26	0,114	0
18.1.2017.	ULAZ	16	25	0,131	29,45

	IZLAZ F1	23	46	0,095	0
	IZLAZ F2	21	21	0,113	0
08.02.2017.	ULAZ	16	18	0,074	27,5
	IZLAZ F1	7	21	0,072	0
	IZLAZ F2	0	20	0,084	0
15.2.2017.	ULAZ	2	20	0,094	28,4
	IZLAZ F1	27	24	0,084	0
	IZLAZ F2	0	26	0,090	0
22.2.2017.	ULAZ	11	22	0,082	27,2
	IZLAZ F1	5	24	0,090	0
	IZLAZ F2	42	26	0,084	0
01.3.2017.	ULAZ	10	31	0,096	33,45
	IZLAZ F1	6	31	0,112	0
	IZLAZ F2	5	20	0,125	0
8.3.2017.	ULAZ	5	21	0,127	27,39
	IZLAZ F1	5	29	0,109	0
	IZLAZ F2	5	32	0,101	0
15.3.2017.	ULAZ	19	22	0,098	32,9
	IZLAZ F1	7	28	0,121	0
	IZLAZ F2	5	6	0,117	0

Iz Tablice 4. se da uočiti da arsen sa ulaznim koncentracijama od 25-35 µg/L se uspješno na oba filtra skida na 0 µg/L i nakon pet mjeseci ispitivanja, te da niti jednom nije došlo do povećanja koncentracije arsena.

Naime od dana postavljanja filtra u Pogon 07.11.2016. do 23.11.2016. izmjerene su niske koncentracije arsena na F1 i F2 što se objašnjava preslagivanjem i sabijanjem filteraskog materijala u samom filtru i uhodavanjem filtra. Najviša izmjerena koncentracija na F1 bila je dana 08.11.2017. (filter započeo sa radom 07.11.2016.) i iznosila je 4,51 µg/L, te nakon toga lagano pada do vrijednosti 0 µg/L (23.11.2016.) kada se i ustabilila na toj vrijednosti.

Na F2 najveća izmjerena vrijednost bila je dana 07.11.2016. - početak rada filtera, te nakon toga lagano je u padu do vrijednosti od 0 µg/L (23.11.2016.). Može se uočiti da je filter koji je imao manji radni tlak imao veću početnu koncentraciju arsena (do 4,51 µg/L), a filter sa većim radnim tlakom manju početnu koncentraciju (do 1,64 µg/L).

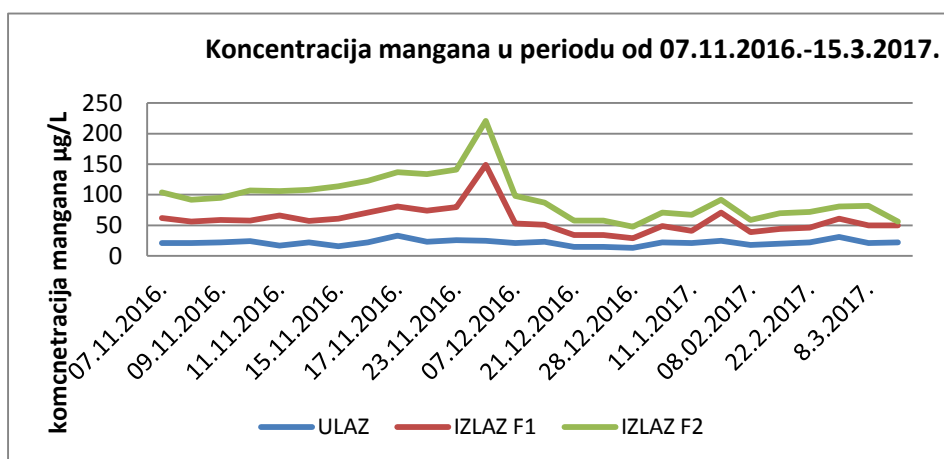
Ovo objašnjava uspješnost adsorpcijskog procesa koji ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa, tlaku i silama koje djeluju na površini krute tvari, te privlače atome arsena iz vode pokušavajući ih zadržati na sebi.

Iz Tablice 4. mogu se uočiti povremene povećane koncentracije željeza uslijed zasićenja filtarskog materijala (mada u granicama Pravilnika; MDK za željezo iznosi 200 $\mu\text{g/L}$) na F1 (maksimalna vrijednost 49 $\mu\text{g/L}$) i F2 (maksimalna vrijednost 60 $\mu\text{g/L}$), i to u prosincu, nakon čega je uslijedilo protustrujno pranje filtra (Postavke pranja filtra Prilog 1.).

Nakon dva mjeseca uočava se ponovno povećanje koncentracije željeza, filtar F1 (maksimalna vrijednost iznosi 27 $\mu\text{g/L}$), te je puno veće povećanje na filteru F2 (maksimalna vrijednost 42 $\mu\text{g/L}$), koji radi pod većim tlakom (uvjeti kao u pogonu). Nakon toga se ponovno vrši pranje filtera, te koncentracije željeza na F1 i F2 padaju i na manje koncentracije nego što su ulazne koncentracije.

Maksimalno dozvoljena koncentracija za željezo prema važećem Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju iznosi 200 $\mu\text{g/L}$, te tijekom ovog ispitivanja navedena vrijednost nije premašena.

Usporedbom rezultata koncentracije mangana na filtrima (Tablica 4.) može se uočiti da se koncentracija mangana nije niti na jednom filtru smanjila do kraja prosinca 2016., te je na oba filtra izlazna koncentracija bila veća nego ulazna koncentracija (20-50 %). Maksimalna izmjerena vrijednost mangana na F1 bila je 124 $\mu\text{g/L}$, dok je na F2 najviše izmjereno 72 $\mu\text{g/L}$.



Slika 13. Usporedni grafički prikaz koncentracije mangana ($\mu\text{g/L}$) na ulazu na filtre 1 i 2 i izlazu iz filtera 1 i 2

Ovo povećanje koncentracije mangana može se objasniti otapanjem mangana kojim je najvjerojatnije prevučeni filtarski materijal (sastav materijala je trgovačka tajna), te se nakon pranja filtarskog materijala u prosincu i koncentracija mangana smanjuje i izjednačava sa ulaznom koncentracijom (Slika 13.). Nužno je naglasiti da je maksimalno dozvoljena koncentracija mangana u vodi za ljudsku potrošnju 50 µg/L vode, te da niti jednom tijekom ispitivanja nije premašena.

Iz rezultata za koncentraciju amonijaka može se uočiti da se koncentracija amonijaka u vodi za ljudsku potrošnju značajnije ne mijenja, te se zaključuje da se propuštanjem vode kroz ispitivani filtarski materijal ne narušava koncentracija amonijaka. Blago povećanje koncentracije amonijaka u mjesecu prosincu je posljedica pranja filtra, te se kasnije vrijednost opet ujednačila. Povećanje koncentracije amonijaka je beznačajno jer je daleko ispod maksimalno dozvoljene koncentracije za amonijak koja po važećem Pravilniku iznosi 0,50 mg/L vode.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobivenih rezultata ispitivanjem na adsorpcijskom materijalu „Hydrofilt“ za uklanjanje arsena iz vode, kroz period od 5 mjeseci može se zaključiti slijedeće:

- filtarski materijal „Hydrofilt“ potpuno uklanja arsen iz vode koja ima koncentraciju 25-35 $\mu\text{gAs/L}$
- tijekom 5 mjeseci ispitivanja nije došlo do povećanja koncentracije iznad MDK vrijednosti ispitivanih tvari: arsena, željeza, mangana i amonijaka, niti do narušavanja kvalitete vode za ljudsku potrošnju
- nakon 5 mjeseci rada koncentracija arsena još uvijek iznosi 0 $\mu\text{gAs/L}$ vode
- unatoč različitom režimu rada filtra (različiti tlakovi) nema značajnije razlike u rezultatima, te se navedeni filtarski materijal može koristiti u pogonu za proizvodnju vode pod uvjetima važećeg tehnološkog postupka
- pilot-testiranja je potrebno nastaviti i osmisliti kako bi se predvidjela povećanja koncentracije iznad MDK vrijednosti arsena, željeza, mangana i amonijaka, odnosno nastaviti ispitivanje u pogonu do zasićenja filtra
- potrebno je izvršiti određivanje otpornosti na drobljivost, te na taj način dobiti informaciju o stabilnosti ispitivanog materijala protiv mehaničkog naprezanja

6. LITERATURA

1. APHA. (1985) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 9 th. ed., New York: American public health association.
2. Bang, S.; Patel, M.; Meng, X. (2005) Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere*, 60, str. 389-397.
3. Bissen, M.; Frimmel, F.H. (2003) Arsenic-a Review, Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydroch. Hydrob.*, 31, str. 9-18.
4. Čavar, S. et al. (2005) High Exposure to Arsenic from Drinking Water at Several Localities in Eastern Croatia. *Sci. Total Environ.*, 339, str. 277-282.
5. Duker, A.A.; Carranza E.J.; Hale, M. (2005) Arsenic geochemistry and health. *Environ. Int.*, 31, str. 631-641.
6. Gulić, I. (2003) *Kondicioniranje vode*. Zagreb: HSGI.
7. Gullledge, J.H.; O'Connor, S.T. (1973) Removal of Arsenic (V) from Water by adsorption on Aluminium and Ferric Hydroxides. *J. Am. Water Works Assn.*, 45, str. 548-553
8. Habuda-Stanić M. et al. (2007) Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination*, 210, str. 157-162.
9. Hering, J.G. et al. (1996) Arsenic Removal by Ferric Chloride. *J. Am. Water Works Assn.*, 88, str. 155-167.
10. Košutić, K. et al. (2005): Removal of Arsenic and Pesticides from Drinking Water by Nanofiltration Membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 42, str. 137-144.
11. Matschullat, J. (2000) Arsenic in the Geosphere - a Review, *Sci. Total Environ.*, 294, str. 297-312.
12. Schoen, A. et al. (2004) Arsenic toxicity at low doses: epidemiological and mode of action considerations. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 198, str. 253-267.
13. Sipos L. (2000) *Tehnološki projekt prilagodbe postrojenja za preradu vode vodovoda Osijek za uklanjanje arsena*. Zagreb: Fakultet kem. inženjerstva i tehnologije.
14. Urumović K.; Hlevnjak, B.; Gold, H. (1995) *Hidrogeološka studija verifikacije crpilišta "Vinogradi"*. Zagreb: RGN fakultet.
15. World Health Organisation, (2001) *Arsenic and Arsenic Compounds*, 2nd ed. Geneva: WHO.

17. Zeng, L. (2003) A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal. *Water Res.*,37, str. 4351-4358.
18. Determination of arsenic in water with the sc TRACE Gold, https://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=2395317 (10.5.2017.)
19. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, (2013), http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_10_125_2694.html (4.5.2017)

POPIS TABLICA, SLIKA I KRATICA

Tablica 1. Prosječna raspodjela arsena u hidrosferi, litosferi i atmosferi

Tablica 2. Raspon vrijednosti parametara kvalitete vode za ljudsku potrošnju i MDK-analize rađene u laboratoriju vodovoda Osijek

Tablica 3. Uvjeti voltamograma za As(tot)

Tablica 4. Rezultat mjerenja koncentracije željeza, mangana, amonijaka i arsena u periodu od 07.11.2016. do 15.03.2017. na pilot postrojenju postavljenom u pogonu za proizvodnju vode

Slika 1. Bunari na crpilištu „Vinogradi“ (Izvor: autor)

Slika 2. Pogon za proizvodnju vode za ljudsku potrošnju (Izvor: autor)

Slika 3. Bazeni aeracije (Izvor: autor)

Slika 4. Statički taložnici (Izvor: autor)

Slika 5. Pumpe za tlačenje vode u gradsku vodovodnu mrežu (Izvor: autor)

Slika 6. Shematski prikaz postupka prerade vode (Izvor: autor)

Slika 7. Filteri F1 i F2 u pogonu za preradu vode za ljudsku potrošnju (Izvor: autor)

Slika 8. Kvarcni pijesak 0,71-1,25 mm (Izvor: autor)

Slika 9. Filterski materijal – Hydrofilt (Izvor: autor)

Slika 10. Elektrokemijski instrument Methrom 757 VA Computrace (Izvor: autor)

Slika 11. Zlatna rotirajuća elektroda na elektrokemijskom instrumentu Methrom 757 VA Computrace (Izvor: autor)

Slika 12. UV/VIS spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer (Izvor: autor)

Slika 13. Usporedni grafički prikaz koncentracije mangana na ulazu na filtere i izlazu iz filtera 1 i 2

MDK -maksimalno dopuštena koncentracija prema važećem Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju

PRILOG 1.

Početak rada pilota hydrofilt 07.11.2016.

F1

$P_1 = 1,6$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 1,4$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$Q_{\Sigma} = 00003$ m³

$q = 600$ L/h

F2

$P_1 = 2,2$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 2,1$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$Q_{\Sigma} = 00003$ m³

$q = 400$ L/h

Pranje filtera pilota hydrofilt 22.12.2016.

F1

$P_1 = 1,8$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 1,5$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$Q_{\Sigma} = 01599$ m³

$q = 600$ L/h

Pranje vodom protustrujno 8:45 do 8:55

$Q_p = 800$ L/h

$P_{1p} = 1,05$ bar

$P_{2p} = 1,45$ bar

Nakon pranja

$P_1 = 1,6$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 1,5$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$q = 600$ L/h

F2

$P_1 = 2,6$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 2,3$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$Q_{\Sigma} = 00532$ m³

$q = 400$ L/h

Pranje vodom protustrujno 9:00 do 9:15

$Q_p = 800$ L/h

$P_{1p} = 1,6$ bar

$P_{2p} = 2,0$ bar

Nakon pranja

$P_1 = 2,5$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 2,4$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$q = 400$ L/h

Pranje filtera pilota hydrofilt 20.02.2017.

F1

$P_1 = 1,6$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 1,3$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$Q_{\Sigma} = 02798$ m³

$q = 650$ L/h

Pranje vodom protustrujno 9:40 do 9:55

$Q_p = 850$ L/h

$P_{1p} = 0,8$ bar

$P_{2p} = 1,3$ bar

Nakon pranja

$P_1 = 1,4$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 1,3$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$q = 600$ L/h

F2

$P_1 = 2,3$ bar (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 2,0$ bar (izlaz nakon filtriranja)

$Q_{\Sigma} = 01592$ m³

$q = 400$ L/h

Pranje vodom protustrujno 9:55 do 10:20

$Q_p = 900 \text{ L/h}$

$P_{1p} = 1,0 \text{ bar}$

$P_{2p} = 1,8 \text{ bar}$

Nakon pranja

$P_1 = 2,2 \text{ bar}$ (ulaz na filtriranje)

$P_2 = 2,1 \text{ bar}$ (izlaz nakon filtriranja)

$q = 400 \text{ L/h}$

IZJAVA O AUTORSTVU RADA

Ja, Marijana Birčić, pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog/diplomskog rada pod naslovom: Pilot program uklanjanja arsena u osječkom vodovodu, te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, _____

Ime i prezime studenta:
