

Уклањање полутаната из вода у функцији одрживог развоја

Љиљана Николић Бујановић

Сажетак: *Остварење концепта одрживог развоја условљено је утицајем људских активности на природне ресурсе, једнако на обновљиве и на необновљиве. Основне области које омогућавају концепт одрживог развоја су: обезбеђење хране, снабдевање енергијом и заштита животне средине. Заштита и коришћење вода као најважнијег обновљивог ресурса је проблем присутан у свим овим областима. Вода је у процесу производње хране и енергије сировина и средство за рад, а у заштити животне средине је очување квалитета и заштита вода од загађења, као и пречишћавање вода, најважнији проблем. Стални пораст броја становника на планети Земљи и убрзани развој друштва, индустријски и технолошки, довео је до превеликог искоришћавања водних ресурса и све веће контаминације вода. Снижавање нивоа квалитета воде смањује могућност њене употребе, што за непосредну последицу има смањење њене расположивости. Одређени природни капацитети самопречишћавања воде могу бити смањени при екстремним загађењима или чак потпуно елиминисани. Овакви трендови могу довести, на дужи рок, до знатног смањења расположивости воде.*

Цитирање: Николић Бујановић Љ (2023) Уклањање полутаната из вода у функцији одрживог развоја у: Илић П, Говедар З, Пржуљ Н (уредници) Животна средина. Академија наука и умјетности Републике Српске, Бања Лука, Монографија LV:97–131

Cite as: Nikolić Bujanović LJ (2023) Removal of pollutants from water in the function of sustainable development In: Ilić P, Govedar Z, Pržulj N (eds) Environment. Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Banja Luka, Monograph LV:97–131

Стога је присутна непрестана потреба за што једноставнијим, ефикаснијим и јефтинијим третманима за пречишћавање воде. Конвенционалне методе третмана вода различитог порекла често прате непожељни нуспродукти, па су савремена истраживања усмерена на изналажење еколошки повољних поступака. Идеално средство за третман воде било би оно које истовремено врши дезинфекцију, разградњу и оксидацију неорганских и органских полутаната и уклањање колоидног, односно суспендованог материјала и тешких метала, а да се при том не стварају токсични нуспродукти. Ферат(VI) је препознат као једно од малобројних таквих средстава и налази све ширу примену у еколошки прихватљивим процесима третмана вода. Употреба ферата(VI) као вишефункционалних хемијских реагенса има значајне предности због једноставности и економског доприноса поступка третмана вода (коришћење једне хемикалије, употреба једног система за дозирање и мешање и мања производња муља). Употребом ферата(VI) истовремено се избегава формирање токсичних нуспроизвода.

Предмет овог поглавља је управо примена ферата(VI) у уклањању полутаната из вода различитог порекла у функцији одрживог развоја, кроз: смањење употребе хемикалија, смањење потрошње енергетских и водних ресурса, еколошки повољне продукте итд.

Кључне речи: Одрживи развој, вода за пиће, отпадна вода, ферат(VI), полутанти, третмани вода

4.1. Увод

Вода је извор живота на Земљи. Живот је настао у води и постоји захваљујући води. Хидросфера је само део глобалног еколошког система. Хидросфера је омогућила настанак биосфере. Вода заузима огроман део површине планете Земље, када се саберу сви океани, мора, реке и језера. Међутим, само је мали део те огромне количине доступан људима, у смислу да га могу користити за пиће и друге потребе.

Укупна количина воде на нашој планети процењује се на око 1.400 милиона кубних километара, од чега се само 2,5% односи на слатку воду, па чак је и од те количине само 20% погодно да се уз релативно малу поправку (пречишћавање и дезинфекцију) искористи за људске потребе. Само 2,6 милијарди људи на Земљи у овом моменту располаже минималним санитарним условима који се односе и на водоснабдевање, док око половина становништва земаља у развоју пати од болести проузрокованих неисправном водом за пиће.

Недостатак воде погађа више од 40% глобалне популације и предвиђа се да ће тај постотак расти. Водни ресурси су под све већим притиском, што чини иновације у технологији третмана од научног и практичног значаја. Према истраживању (Wang et al. 2016), као најсвеобухватнијој светској опсервационој епидемиолошкој студији (*Global Burden of Disease*), у 2015. години око 1,8 милиона смртних случајева било је последица болести повезаних са загађењем воде.

Препознајући значај воде и за живот и за постизање одрживог развоја, Уједињене нације (УН) су уврстиле чисту воду и санитарне услове у циљ бр. 6 Агенде одрживог развоја 2030. Одлучено је да се 22. март у свету обележава као Светски дан вода. На тај дан је проглашена и међународна Декада „Вода за одрживи развој“, за период од 2018. до 2028. године.

У Европи Директива о води за пиће (Европски савет 1998) и Оквирна директива о водама (Европска комисија 2000) успоставиле су правни оквир како би се осигурало да се вода намењена за људску потрошњу може безбедно конзумирати током целог живота. Због чињенице да су владе широм света пред изазовом да обезбеде довољне количине воде високог квалитета растућој популацији, глобално тржиште хемикалија за третман воде је индустрија вредна више милијарди долара (око 28,9 милијарди у 2019).

Деценијама је хлор играо кључну улогу у третману воде. Након открића штетних хлорних нуспроизвода, проучавање алтернативних дезинфекционих средстава за воду постало је ново истраживачко поље. Други разлог за појаву интересовања за иновативна решења за третман вода јесте чињеница да многи аспекти људских активности повећавају забринутост због водних ресурса. Хитна потреба за новим решењима за пречишћавање воде такође је наглашена Директивом ЕУ о индустријским емисијама кроз коришћење најбољих доступних техника (*Best Available Techniques*, BAT).

Данас се у свету, с циљем заштите вода и употребе еколошки повољних поступака за пречишћавање вода, интензивно ради на развоју поступака примене ферата(VI) у различитим привредним областима, као снажног и еколошки повољног оксидационог средства у различитим хемијским синтезама, а нарочито као оксиданта, коагуланта и дезинфектанта у третману вода различитог порекла. Оптимално средство за третман воде било би оно које истовремено врши дезинфекцију, разградњу и оксидацију неорганских и органских полутаната и уклањање колоидног, односно суспендованог материјала и тешких метала, а при том не ствара токсичне нуспродукте. Ферат(VI) је препознат као једно од малобројних таквих средстава и налази све ширу примену у еколошки прихватљивим процесима третмана вода.

Погодне физичко–хемијске особине: висок оксидациони потенцијал ферата(VI), кисеоник који настаје оксидацијом воде и велике коагулационе способности $\text{Fe}(\text{OH})_3$, продукта редукције ферата(VI), основа су за примену у различитим областима ферат(VI) - ефикасног и еколошки прихватљивог оксидационог, дезинфекционог и коагулационог средства. Употреба ферата(VI) као вишефункционалних хемијских реагенаса има директне апликативне предности у једноставности и економској исплативости поступка третмана отпадних вода, процедурних вода депонија и пијаћих вода уз избегавање формирања токсичних нуспроизвода.

Вишегодишњим научноистраживачким радом, први пут у Србији, успешно је синтетисан ферат(VI) (докторска теза Николић Бујановић 2012), а уз оптимизацију и објашњење анодних процеса при електрохемијској синтези ферата(VI). Први пут је такође предложен поступак примене ферата(VI) у процесу пречишћавања високо оптерећене отпадне воде из погона за сепарацију угља. На основу резултата тог поступка закључено је да се ферат(VI) може успешно применити као еколошки прихватљиво оксидационо, дезинфекционо и коагулационо средство у процесу третмана отпадних вода.

4.2. Физичко-хемијске карактеристике природних и отпадних вода

Значајан део слатких вода налази се у атмосфери и слатководним језерима. Ове воде су врло различитог квалитета: најчистије су атмосферске; док површинске воде, зависно од састава, имају и различит степен чистоће; квалитет речне воде зависи од вода које прима; док су воде планинских језера, брдских потока и река врло чисте; барске воде нису погодне као пијаће воде због великог садржаја органских материја, а мало неорганских соли. Подземне воде са малих дубина такође нису погодне због лаког загађења и високог садржаја органских материја, док су оне са већих дубина најпогодније за пиће. На основу наведеног, види се да је састав природних вода веома различит, што је последица деловања низа фактора, попут промена хидрометеоролошких услова, геолошког састава земљишта и специфичних физичко-хемијских и биолошких процеса који се у њима дешавају (Далмација 1998). Водени ресурси укључују све врсте вода које се могу користити. Ипак, примат се даје слатким водама копна јер су најприступачније и стално се обнављају. При рационалном коришћењу, практично представљају неисцрпне ресурсе. Међутим, раст привредне активности људи условљава и све већу потрошњу воде, која превазилази могућност њеног природног обнављања, што води поремећају природне

равнотеже. Природне воде подлежу процесу самопречишћавања, али је спонтано пречишћавање ограничено. Количина и степен загађености отпадних вода које доспевају у природне воде утиче на могућност њиховог самопречишћавања. Резерве чистих вода прогресивно се смањују па је неопходно вршити пречишћавање отпадних индустријских вода и комуналних вода пре испуштања у водотокове. Многобројни су извори загађења вода и могу се поделити на две велике групе: концентрисани и расути (Далмација 1998).

Концентрисани извори загађења најчешће су урбане средине (комуналне отпадне воде и индустријске отпадне воде), разне индустрије (хемијска и петрохемијска, текстилна, метална, индустрија боја и лакова итд.) и енергетска постројења (термоелектране, хидроелектране, нуклеарне електране, топлане, прерађивачи нафте, угља итд.). Загађења из пољопривреде концентрисаног су карактера ако се сакупљају и испуштају на једном месту, али су значајнија расута загађења, која потичу од хемизације земљишта пестицидима и минералним ђубривима који се растварају и путем површинске или подземне воде уливају у водотокове и друге водене екосистеме. Овакав вид загађења узрокује појаву нутријената у води, на чију концентрацију знатно утичу и детерџенти, због фосфора као важног састојка. Кружење материја у природи чини да се појављују и други облици расутих загађења, са уређених депонија, сметлишта, од атмосферских падавина (киселе кише) и слично. Глобални развој друштва, прогресивна индустријализација и све савременија технологија производње условили су повећање броја загађујућих материја, а тиме је проузроковано повећање количине отпадних вода.

Отпадним водама сматрају се воде које су на било који начин током употребе загађене. Комуналне отпадне воде су отпадне воде из домаћинства и из јавних установа, које са индустријским отпадним водама чине отпадне воде насељеног места и одводе се путем канализационог система. Индустријске отпадне воде настају из индустријских производних процеса и представљају озбиљне загађиваче водених ресурса. Концентрација загађујућих материја у овим водама тесно је повезана са начином производње, сировинама и реагенсима који се користе у технолошком процесу. Градске отпадне воде не би биле тако велики загађивачи када би се индустријске воде пре испуштања у градске колекторе претходно третирали редукујући штетне материје до дозвољених граница. Варијабилности количине и загађености, нарочито индустријских отпадних вода, указују на неопходност утврђивања количина и карактеристика отпадних вода као основе приликом конципирања технологије и опреме за прихватање, пречишћавање и испуштање отпадних вода.

Потребно је, ради заштите животне средине у целини, да се отпадне воде пре испуштања у реципијент подвргну третману пречишћавања у постројењима за прераду отпадних вода. Испуштањем пречишћених отпадних вода у реке и друге водотокове унето загађење би се разградило процесима самопречишћавања у реципијенту. Тиме би се смањио њихов утицај на биоценозу реципијента, што је још ретка појава.

4.2.1. Органске и неорганске материје у води

Облик хемијске формуле воде H_2O пружа информацију о хемијском саставу једињења и може се употребити у сврхе сазнавања вредности молекулске масе. Хемијско једињење воде се у природном окружењу никада не јавља као такво, већ представља изразито комплексан систем, који може да садржи у свом основном саставу и бројне растворене и нерастворене органске и неорганске супстанце и живе организме. У природним водама могу се пронаћи различите супстанце, које се упрошћеним језиком могу назвати нечистоћама, пошто њихова заступљеност у води није пожељна (Веселиновић и сар. 1995).

Састав природних вода настаје као резултат интеракције воде са земљиштем и атмосфером, при чему се одвија низ сложених процеса: растварање једињења, хемијске интеракције материја са водом, при чему се врше реакције попут хидролизе, оксидо-редукције, карбонизације, јонске измене, биохемијске реакције и колоидно-хемијске интеракције. На ове процесе утичу неки од услова интеракције, попут, притиска, температуре, геолошких одлика земљишта, али и појачана практична активност човека. Материје растворене у води могу се налазити у виду једноставних и комплексних јона, молекула (гасови, неке органске материје), колоида, суспензија и емулзија.

Јони су у воденим растворима хидратисани и могу стварати аквакомплексе и комплексна једињења катјона и анјона. Такође, катјони се могу везивати и за органске материје присутне у води (Далмација и Агбаба 2006). Разноликост природних вода према хемијском саставу је огромна, и на основу садржаја соли, доминирајућег јона или групе јона и присуства специфичних компонената, издвојено је више од 450 врста вода.

Најчешће коришћену класификацију вода према хемијском саставу дао је руски хемичар О. А. Алекин, који је природне воде класификовао према хемијском саставу на основу доминирајућег анјона у три класе: карбонатне или хидроген-карбонатне (С), сулфатне (S) и хлоридне (Cl). По доминантном катјону деле се на групе: калцијумову (Ca), магнезијумову (Mg) и натријумову

(Na). Групе се даље деле на типове на основу међусобног односа јона (Веселиновић и сар. 1995).

Хемијске ингредијенте природних вода Алекин је условно поделио на 5 група: 1) главни јони; 2) растворени гасови; 3) биогене материје; 4) органске материје; 5) микроелементи.

1) Главни јони

У природним водама присутно је више од 70 хемијских елемената. Најраспрострањенији катјони су: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , а од анјона: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HSiO_3^- . Концентрација главних јона у природним водама зависи 90-95% од укупног садржаја соли, који се лимитира стварањем тешко растворљивих једињења.

2) Растворени гасови

Растворени гасови O_2 , CO_2 и H_2S и др. такође су присутни у водама и значајно утичу на карактеристике и састав вода. Садржај кисеоника у водама зависи од низа фактора: температуре, концентрације у ваздуху, дубине воденог басена, услова аерације, животне активности водених макро- и микроорганизама. Максимални садржај раствореног кисеоника запажа се у летњем периоду због интензивне фотосинтетичке активности биљних организама, док се у зимском периоду садржај кисеоника у води нагло смањује због потешкоћа аерације. Кисеоник растворен у води утиче и на њен укус.

Угљен-диоксид се у води јавља као растворен и у облику угљене киселине. Неопходан је за животне активности водених биљних организама. Настаје у површинским водама апсорпцијом из ваздуха и подземних вода и биохемијским процесима разградње органских материја. На његов садржај у води утичу многи фактори: рН, температура, садржај соли, концентрација Ca^{2+} јона. Водоник-сулфид се јавља у водама у којима нема раствореног кисеоника, као резултат растварања сулфидних минерала под дејством угљене киселине и при биохемијској разградњи органских једињења са сумпором у одсуству кисеоника. Непријатног је мириса и токсичан је, па се у води не сме наћи у концентрацији изнад $0,3 \text{ mg/dm}^3$.

3) Биогене материје

Биогене материје неопходне су за животну активност водених организама. То су минерална и органска једињења азота, фосфора, једињења гвожђа и једињења силицијума. Садржај и доминација различитих облика азота зависи од услова приспећа азотних једињења у воду. Органски облици азота јављају се у беланчевинама и производима њихове разградње, док

неорганска једињења азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) настају разлагањем азотних органских једињења или у реакцији површинских вода са атмосферским талозима, при испирању ђубрива из земљишта (амонијачни азот, нитрити). Фосфор је такође врло важан биогени елемент кога има мало у чистим водама, али повећање концентрације фосфата до неколико mg/dm^3 воде погодује масовном развоју микроорганизама у цевоводима разводне мреже и алги у воденим базенима. Гвожђе се у води јавља у више облика. Органски облици гвожђа у води су сложени комплекси са хуминским киселинама. Једињења гвожђа (II) јављају се само у подземним водама, као резултат растварања руда гвожђа под утицајем киселина (угљене, хуминске и др.), док је концентрација гвожђа (III) у површинским водама незнатна услед потпуне хидролизе соли. При концентрацијама јона гвожђа изнад $0,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ у води се појављује гвожђевити укус, а у цевоводима је могућ развој гвожђевитих бактерија.

4) Органске материје

Органске материје природних вода у основи чине хумусна једињења, која настају при разлагању биљних остатака. Водени хумус садржи лигнинопротеинска једињења и угљене хидрате, масти и восак. Земљишни хумус садржи нерастворљиви хумин, хумусне киселине (хуминске и фулвокиселине) и друге производе настале разградњом сложених органских материја (масне и аминокиселине, угљене хидрате, угљоводонике и др).

Количина присутних органских материја и њихово порекло зависе од врсте воде и од разних биолошких организама (зоопланктони, фитопланктони), микроорганизама (бактерије и вируси) и низа органских једињења која су настала хемијским и микробиолошким процесима разградње материја биљног и животињског света (Suffet and MacCarthy 1989). Количина присутних органских материја у води карактерише се величином моћи оксидације, тј. количином кисеоника потрошеног за оксидацију примеса са јаким оксидансима, попут KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

5) Микроелементи

Природне воде садрже низ микроелемената, који могу бити компоненте природних вода или се јављају као последица људске активности и немара. У природним водама јављају се у облику јона, молекула, колоидних честица и суспензија или као и део минералних и органских комплекса.

Подела микроелемената према класификацији О. А. Алекина је следећа: 1) типични катјони (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и др.); 2) јони тешких метала (Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.); 3) амфотерни комплексогени (Cr , Mo , V и др.); 4) типични анјони (J^- , F^- , Br^- и др.) и 5) радиоактивни елементи.

4.3. Ферат(VI) као еколошки повољан реагенс у третману вода

Током двадесетог века, а нарочито од 1950. године, у свету расте интерес за добијање и за примену ферата(VI). Испитане су и потврђене многе могућности примене ферата(VI) као снажног оксидационог средства, коагуланта, флокуланта и ефикасног дезинфектанта.

Највећа предност ферата(VI) јесте могућност примене у заштити животне средине при преради отпадних вода различитог порекла и састава као оксидационо средство, али безбедно за животну средину (Sharma et al. 2006, 2007; Jiang et al. 2007). Ферат(VI) је јако дезинфекционо средство за уништавање патогених организама (Jiang et al. 2007; Sharma 2007; Чекеравац и сар. 2010), али му предност дају и снажне коагулационе и флокулационе особине (Jiang and Wang 2003; Lee et al. 2003a, 2003b; Sharma et al. 2005), што олакшава елиминисање загађујућих материја из третираног ефлуента пре свега: хазардних супстанци хемијског и биолошког порекла (Diwakar 2007; Jiang et al. 2006), тешких метала из вода и отпадних вода (Bartzatt et al. 2002; Lee et al. 2003a, 2003b), радиоактивних елемената из радиоактивних отпадних вода и томе слично (Jiang et al. 2002; Sharma et al. 2005). Значајна је и примене ферата(VI) у технологији развоја Ni-Fe батерија (Licht and Yu 2008; Zhang et al. 2012; Simićić et al. 2017).

Ферати(VI) имају изванредне могућности као вишенаменска хемијска средства у третману отпадних вода, у процесима оксидације, коагулације и дезинфекције. Показано је (Čekerevac et al. 2011; Nikolić Bujanović et al. 2015) да ферат(VI) уклања много више загађујућих материја из колоидних система него Fe(III) и Fe(II). Такође је уочена и ефикасност ферата(VI) у процесима уклањања метала, неметала и радионуклида (Mičić et al. 2019; Vojvodić et al. 2021).

Предност ферата(VI) је и та што, за разлику од оксидационих једињења која се најчешће примењују у поступцима припреме воде за пиће и поступцима прераде отпадних вода (хлор или кисеоничка једињења хлора, који се у пречишћавању воде за пиће примењују у више од 90% случајева), не граде у процесима третмана вода једињења штетна за људе и биосферу (хлор-органска или канцерогена бромна једињења). Применом уобичајених дезинфицијенаса за третман вода, хлорних једињења и озона, може настати и до 500 продуката штетних по људско здравље. Поређења су показала (Jiang et al. 2006, 2007) већу ефикасност ферата(VI) примењеног за пречишћавање воде од алуминијум-сулфата и гвожђе- сулфата, и то за 50% код смањења замућења, 30% код смањења укупне хемијске потрошњу кисеоника и 10% већу ефикасност уништавања бактерија. За разлику од ферата(VI), коагуланти

на основу алуминијум-сулфата или полиалуминијум-хлорида значајно губе моћ коагулације у водама богатим органским материјалом, што их чини мање ефикасним, а посебно при температурама обраде.

4.3.1. Особине и синтеза ферата(VI)

Први описи ферата(VI), Fe(VI), дати су још 1702. године (Mellor 1924). Стал (Stahl) је 1715. године приметио нестабилно црвено-пурпурно једињење добијено растварањем у води загрејане мешавине калијум-нитрата и опилјака гвожђа.

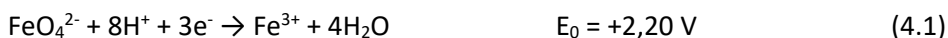
Скоро век касније, 1834. године, Бекерел (Bequerel) је идентичан производ приметио током грејања смеше поташе и разних гвоздених руда. Poggendorf је 1841. први документовао појаву пурпурног обојења у анодној оксидацији Fe електроде у јако алкалним растворима. Мозер (Moeser) је 1897. године први детаљно описао ферат(VI), хемијске особине и начине добијања (Moeser 1897).

Гвожђе се у једињењима најчешће налази у оксидационим стањима 2+ и 3+. С обзиром на то да је гвожђе прелазни елемент, могу настати и виша оксидациона стања: 4+, 5+ и 6+, а теоријски су могућа и оксидациона стања све до 8+.

Виша оксидациона стања обично се јављају као кисеонични или окси-анјони гвожђа, названи ферати(VI), код којих је најстабилније оксидационо стање 6+, ферат(VI) (Fe(VI)) или FeO₄²⁻.

Ефикасност поступка прераде вода применом ферата(VI) објашњава се високим оксидо-редукционим потенцијалом у киселој и неутралној средини, вишим од оксидо-редукционог потенцијала једињења која се најчешће користе у обради и третману отпадних вода (Таб. 4.1).

Реакција редукције ферата(VI) у киселој средини приказана је једначином 4.1:



а у алкалној средини једначином 4.2:



док се при оксидацији воде фератом(VI) ослобађа насцентни кисеоник, једначина 4.3, снажни оксидациони агенс (Goff and Murmann 1971).

Таб. 4.1. Редокс потенцијали оксиданата/дезинфектаната који се примењују у третману пијаћих и отпадних вода

Table 4.1. Redox potentials of oxidants/disinfectants used in the treatment of drinking and waste water

Дезинфектант/ оксидант	Реакција	E ₀ ,V
Хлор	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
Хипохлорит	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Хлор-диоксид	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{ClO}_2^-$	0,954
Перхлорат	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
Озон	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Водоник-пероксид	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Растворени кисеоник	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Перманганат	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	
Ферат(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20

У процесу оксидо-редукције ферата(VI) са загађујућим материјама не настају једињења штетна по животну средину, што ферат(VI) чини еколошки прихватљивим средством за третман пијаћих, отпадних и процедурних вода различитог порекла, уз настајање $\text{Fe}(\text{OH})_3$, изузетно доброг коагулационог и флокулационог средства.

Данас се у свету интензивно ради на развоју поступака примене ферата(VI) у различитим привредним областима. Погодне физичко-хемијске особине, као што су висок оксидациони потенцијал ферата(VI), кисеоник који настаје оксидацијом воде и велике коагулационе способности $\text{Fe}(\text{OH})_3$, продукта редукције ферата(VI), основа су за примену ферата(VI) у различитим областима као врло ефикасног и еколошки прихватљивог оксидационог, дезинфекционог и коагулационог средства (Џекеревац и др. 2010).

Ferat(VI) је препознат као једно од малобројних еколошки повољних средстава у процесима третмана вода и у многим другим оксидационим процесима.

Ферат(VI) може се синтетисати хемијским или електрохемијским поступком:

- оксидацијом фери једињења хипохлоритима у јако алкалним воденим растворима,
- у растопима оксидацијом фери једињења алкалним пероксидима и

- електрохемијском синтезом, анодним растварањем гвожђа у јако алкалним растворима ($\text{pH} > 10$) у транспасивној области.

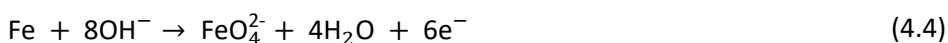
Процес хемијске синтезе ферата(VI) мора да се одвија у строго контролисаним условима због опасности од токсичности и експлозије, при чему се као додатан проблем јавља сепарација и пречишћавање добијеног ферата(VI) јер су као пратеће примесе увек присутна токсична кисеонична једињења хлора која контаминирају животну средину, а посебно воду.

Електрохемијски метод добијања ферата(VI) анодним растварањем Fe и Fe легура у концентрованим алкалним растворима има велику предност у односу на остала два поступка, како са аспекта једноставности и безбедности самог процеса добијања, тако и са еколошког аспекта.

Електрохемијски метод добијања ферата(VI) обезбеђује еколошки чист процес, јер се избегава примена снажних оксидационих средстава и настанак штетних и опасних споредних продуката, тј. хлора и хлорних једињења (Monzyk et al. 2005; Licht and Yu 2008; Nikolić Bujanović et al. 2012).

Основни принцип синтезе ферата(VI) електрохемијским поступком састоји се у анодном растварању Fe у јако алкалном раствору и приказан је следећим једначинама:

Анода:



Катода:



Збирна реакција:



Ферат(VI) добијен електрохемијским поступком у облику алкалног раствора показао се као веома ефикасан у случају употребе непосредно по синтези, али због оксидације воде, односно редукције Fe^{6+} у Fe^{3+} раствори ферата(VI) релативно брзо губе оксидациони капацитет.

Осим тога, ови раствори доводе до значајног повећања pH третираног раствора, што у неким случајевима изазива технолошке проблеме везане за корекцију pH раствора. Зато се, осим синтезе у течном стању, усавршавају поступци синтезе тешко растворних соли ферата(VI) велике чистоће на бази катјона K, Ba, Sr и Ag (Licht et al. 2002; Licht and Yu 2008; Nikolić Bujanović et al. 2012), чиме би се у великој мери проширила област могуће примене ферата(VI).

4.4. Примери примене ферата(VI) као оксиданта и коагуланта за ремедијацију различитих загађујућих материја

Повећање присутности загађујућих материја у реципијентима, међу којима су фармацеутски производи, боје, пестициди, тешки метали и једињења која ометају ендокрине системе, изазива велику забринутост. Због природе ових материја, оне остају у матрицама животне средине дуже време и не разграђују се природно, биолошким реакцијама, а многе од њих се не могу уклонити ни у третману отпадних вода конвенционалним методама. Ферат(VI) као оксидационо средство обећавајући је избор за ремедијацију воде и отпадних вода које садрже тешко уклоњиве загађујуће материје. Оксидациона и коагулациона моћ ферата(VI) је квалитативно и квантитативно већа од снаге многих конвенционалних средстава, као што су: перманганат, хромат, алуминијум-хидроксид, гвожђе-хлорид итд. Деградациони потенцијал ферата(VI) за третман вода различитог порекла углавном зависи од рН вредности, концентрације ферата(VI), присуства коегзистирајућих јона и температуре (Goff and Murmann 1971, Чекевац и сар. 2010). Ферат(VI) се током реакције оксидације редукује у нерастворљив и нетоксичан $\text{Fe}(\text{OH})_3$, који је снажан коагулант који адсорбује полутанте и производе оксидације, што доводи до њиховог уклањања (Jiang et al. 2002) Поред високе оксидационе способности $\text{Fe}(\text{VI})$, и друга оксидациона стања гвожђа $\text{Fe}(\text{V})$ и $\text{Fe}(\text{IV})$ помажу оксидацију органских и неорганских једињења (Jiang 2007; Nikolić Bujanović 2012, 2015, 2016, 2020).

У даљем тексту наведени су примери примене ферата(VI) у процесима третмана вода оптерећених различитим полутантима.

4.4.1. Третман отпадне воде из погона за сепарацију угља

Анализе хемијских карактеристика узорка отпадне воде (ОВ) из погона за прераду – сепарацију угља (Таб. 4.2) регистровале су: велику мутноћу, присуство видљивих и суспендованих отпадних материја, изразито црну боју, велики садржај сувог остатка испарења, мали садржај раствореног кисеоника, високу вредност хемијске потрошње кисеоника (ХПК) и петодневне биохемијске потрошње кисеоника (БПК₅) и висок утрошак перманганата. Изразито висока вредност ХПК, која 29 пута превазилази дозвољену вредност ($100 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) за квалитет отпадних вода из постројења и погона за прање и сепарацију угља, које се испуштају у природни реципијент (Уредба 2011) и висок перманганатни индекс указују на високу концентрацију материја органског порекла.

Таб. 4.2. Физичко-хемијске карактеристике узорка ОВ из постројења за прераду угља пре третмана фератом(VI)
 Table 4.2. Physical and chemical characteristics of the WW sample from the coal processing plant before treatment with ferrate(VI)

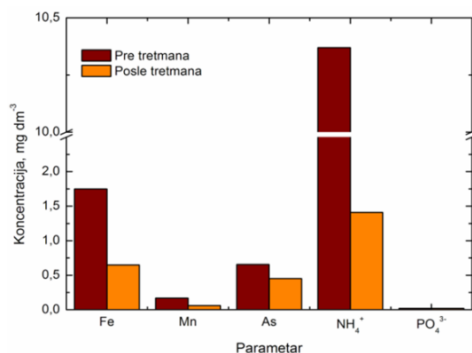
Параметар	Метода	Мерна јединица	Садржај
Видљиве отпадне материје			Да
Мутноћа	Stand. Met. 2130 В	NTU	>100,00
Боја (описно)			Црна
Специфична проводљивост	ASTM D 1125	mS/cm	654,00
Растворени кисеоник	ASTM D 888 В	mg/dm ³	3,20
pH вредност	SRPS H.Z1.111		7,21
Остатак испарења - нефилтриран	Stand. Met. 2540 В	mg/dm ³	2762,00
Остатак испарења - филтриран	Stand. Met. 2540 С	mg/dm ³	736
Суспендоване материје	Stand. Met. 2540 D	mg/dm ³	2088
Седиментне материје	P-IV-8	ml/dm ³	5
Хемијска потрошња кисеоника (ХПК)	EPA M 410.2	mg O ₂ /dm ³	2918,29
Перманганатни индекс	SRPS ISO 8467	mg O ₂ /dm ³	165,57
Петодневна биохемијска потрошња кисеоника (БПК ₅)	SRPS ISO 5815	mg O ₂ /dm ³	85
Амонијум-јон	SRPS H. Z1.184	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	10,37
Нитрати	Stand. Met. 2540 В	mg N/dm ³	0,005
Нитрити	Stand. Met. 2540 В	mg N/dm ³	0,005
Хлориди	Stand. Met. 2540 В	mg/dm ³	137,05
п-алкалитет (карбонати, хидроксида)	SRPS H. Z1.124	cm ³ 0.1M HCl/dm ³	0,00
м-алкалитет (карбонати, бикарбонати, хидроксида)	SRPS H. Z1.124	cm ³ 0.1M HCl/dm ³	46,18
Сулфати	Stand. Met. 2540 В	mg/dm ³	56,27
Фосфати	Stand. Met. 2540 В	mg/dm ³	0,020
Гвожђе	EPA M 236.1	mg/dm ³	1,75
Манган	EPA M 243.1	mg/dm ³	0,17
Феноли	SRPS ISO 6439 В	mg/dm ³	2,567
Арсен	EPA M 206.2	mg/dm ³	0,657

Изузетно висока вредност односа ХПК/БПК₅ = 34,3 показује да је знатно веће присуство органске материје (угљена прашина, лигнин и целулоза) која се не

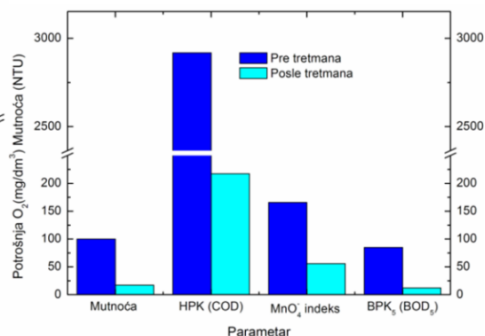
може биолошким путем разложити. Веома висок садржај амонијака, арсена и фенола био је детектован у односу на дозвољене вредности (Уредба 2011). Осим тога, био је повећан садржај катјона гвожђа у односу на дозвољене вредности (Уредба 2011) и била је уочљива велика бактериолошка загађеност.

Хемијска анализа пречишћеног узорка ОВ урађена је само за одређени број карактеристичних параметара загађености ОВ. Упоредни резултати хемијске и биохемијске анализе узорка пре и после третирања раствором Na_2FeO_4 приказани су хистограмима (Граф. 4.1 и 4.2).

Концентрација загађујућих материја значајно је смањена после третмана раствором ферата(VI). Три пута је смањен перманганатни индекс, ХПК је смањен 13,4 пута, а БПК₅ је смањен 7,1 пута.



Граф/Graph 4.1. Упоредни резултати хемијске анализе катјона и фосфата узорка ОВ/*Comparative results of the chemical analysis of cations and phosphates of the WW sample*



Граф/Graph 4.2. Упоредни резултати пре и после третмана са Na_2FeO_4 концентрације 1 g/dm^3 /*Comparative results before and after treatment with Na_2FeO_4 concentration 1 g/dm^3*

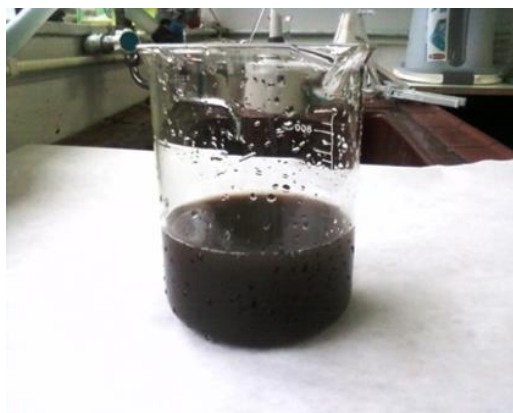
После третмана са укупно 100 $\text{mg Na}_2\text{FeO}_4$ практично су у потпуности уклоњене све суспендоване и колоидне честице, док је раствор бистар и благо обојен (Сл. 4.1 и 4.2).

Резултати бактериолошких испитивања показали су да се третманом раствором ферата(VI) бактериолошки и хемијски веома загађених отпадних вода може извршити њихова потпуна дезинфекција применом веома ниских концентрација ферата(VI), како је већ показано у радовима (Jian et al. 2007; Licht and Yu 2008). Оваква ефикасност у уклањању патогених микроорганизама

може се објаснити високим оксидационим потенцијалом ферата(VI) и кисеоника.

На основу изнетих резултата примене раствора ферата(VI) добијеног електрохемијским путем у лабораторијском поступку третмана ОВ из сепарације угља, види се да је ефекат пречишћавања ОВ врло висок.

Пречишћена вода се по највећем броју параметара (ХПК, БПК, мутноћа, суспендоване материје, гвожђе, садржај колиформних и фекалних бактерија) може испуштати у природне реципијенте после окончања третмана уклањања сулфата и нитрата. Знатно повећање концентрације нитрита објашњава се настанком нитрита при оксидацији велике количине органског и биолошког материјала који садрже азотна једињења у отпадној води.



Сл/Fig. 4.1. Изглед узорка ОВ из постројења за прераду угља пре третмана/*Appearance of the WW sample from the coal processing plant before treatment*



Сл/Fig. 4.2. Профилтрирани узорак ОВ после третмана са укупно 100 mg Na_2FeO_4 /*Filtered sample of WW after treatment with a total of 100 mg of Na_2FeO_4*

4.4.2. Могућност уклањања ибупрофена из водене средине фератом(VI)

Остаци лекова присутни су у животној средини, у води за пиће и отпадним водама у значајним концентрацијама због употребе хуманих и ветеринарских медицинских производа широм света. Ова једињења показују највећу постојаност у окружењу. Важно је нагласити да је 2005. године лек ибупрофен (Ibu) заузео 17. место на листи најчешће прописаних лекова у

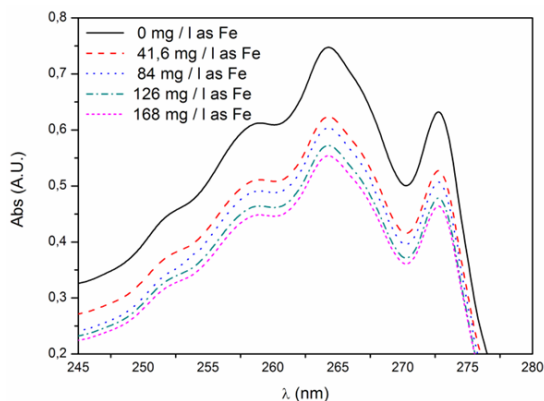
Сједињеним Америчким Државама (Richards and Cole 2006) или 2300 t/god. Да би се уклонили остаци фармацеутских производа, примењују се различите методе: напредне оксидационе методе (Zwiener and Frimmel 2000), озон (Huber et al. 2003), филтрирање активним угљем (Ternes et al. 2002) и комбинација озона и водоник-пероксида (Klavarioti et al. 2009). Упркос високој ефикасности уклањања остатака фармацеутских производа коришћењем ових метода, до 90%, детектована су интермедијерна једињења, настала оксидацијом фармацеутских производа, који су токсичнији од самих фармацеутских остатака (Richards and Cole 2006). Један од могућих метода уклањања из водене средине фармацеутских производа, као и Iбу, јесте примена ферата(VI) (Nikolić Bujanović et al. 2015).

За формирање методе уклањања Iбу фератом(VI) основни раствор Iбу у 0,05 М Na_2SO_4 имао је карактеристике приказане у Таб. 4.3. Након одређивања физичких и хемијских карактеристика раствора, 100 ml узорак раствора Iбу третирано је са свеже синтетизованим Na_2FeO_4 у количинама од 41,6 mg/l, 84 mg/l, 126 mg/l и 168 mg/l у односу на Fe. Узорци су третирани на собној температури од 25° C, мешани током пет минута при брзини од 400 rpm и 20 минута при брзини од 40 rpm, а затим су таложени 60 минута. Третирани узорци су затим филтрирани кроз керамички вакуумски филтер. Вредност pH третираних узорака након филтрације била је 13 и подешена је на pH = 6–7 додавањем 1 М H_2SO_4 .

Таб. 4.3. Карактеристике почетног раствора Iбу
Table 4.3. Characteristics of the initial solution Iбу

c (mg/l)	pH	ХПК (mg O_2 /l)	ТОС (mg C/l)
375	6	930 ± 35	280

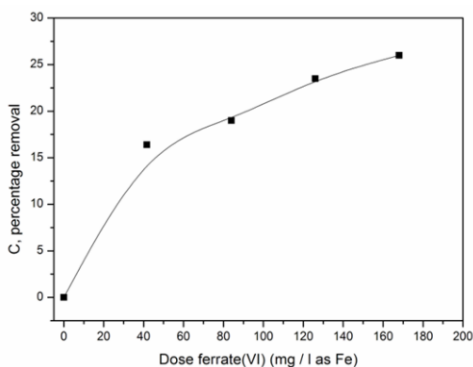
Према спектрофотометријским резултатима, раствор Iбу има два пика (264 и 272 nm). На основу података из литературе (Jasinska et al. 2009), одређивање пика Iбу одабрано је на 264 nm. Концентрација Iбу која је присутна у сваком узорку израчуната је одређивањем вредности апсорпције за сваки узорак на пику 264 nm и коришћењем криве калибрације. Резултати смањења концентрације Iбу пропорционално додатој дози ферата(VI) у односу на Fe приказани су на Граф. 4.3. Највећа редукција концентрације Iбу, 16,4%, настала је када се додало 41,6 mg/l ферата(VI) у односу на Fe. Даљи пораст дозе ферата(VI) показује мањи проценат смањења са тенденцијом стагнације. Максимално постигнуто смањење концентрације Iбу, у поређењу са почетном концентрацијом, јесте 26% добијено додавањем 168 mg/l ферата(VI) у односу на Fe (Граф. 4.4).



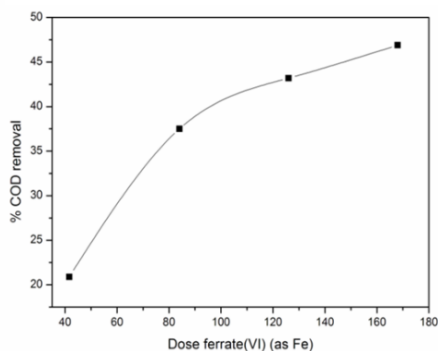
Граф. 4.3. Промена Abs UV спектра за Ibu при додавању различите количине ферата(VI)

Graph 4.3. Change of Abs UV spectrum for Ibu when adding different amounts of ferrate(VI)

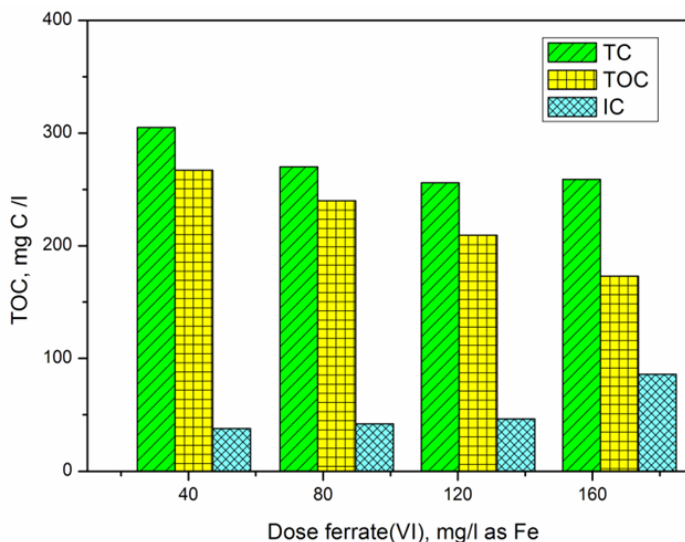
Могућност уклањања Ibu фератом(VI) додатно је потврђена одређивањем вредности хемијске потрошње кисеоника (ХПК) и укупног органског угљеника (ТОС) у раствору Ibu третираног фератом (VI) (Граф. 4.4. и 4.5). Добијени резултати показали су 48% смањење (ХПК) и 38% (ТОС) у односу на раствор са почетном концентрацијом Ibu са додатком 168 mg/l ферата(VI) у односу на Fe.



Граф/Graph 4.4. Процент уклањања Ibu у зависности од количине додатог ферата(VI)/Percentage of Ibu removal depending on the amount of added ferrate(VI)



Граф/Graph 4.5. Процент смањења вредности ХПК током оксидације Ibu различитим дозама ферата(VI)/The percentage of COD reduction during the oxidation of Ibu with different doses of ferrate(VI)



Граф. 4.6. Промена укупног угљеника (ТОС), (IC) и (TC) у третираном раствору Iбу фератом(VI)

Graph 4.6. Change in total carbon (TOC), (IC) and (TC) in the treated solution of Ibu, ferrate(VI)

Према добијеним резултатима оксидације Iбу фератом(VI) уочено је да ферат(VI), као јак оксидант, може оксидовати Iбу до 26% уклањања, и да је реактивност ферата(VI) са Iбу ниска.

Објашњење слабе реактивности Iбу са фератом(VI) лежи у чињеници да је карбоксилна група Iбу функционална група која повлачи електроне, што може да потисне реакцију ароматичног прстена са фератом(VI) (Yang et al. 2012). Стога је реактивност ферата(VI) са карбоксилним киселинама обично ниска па је и константа брзине реакције са Iбу само $0,09 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при $\text{pH} = 8,0$ (Sharma and Mishra 2006). Међутим, обрада Iбу фератом(VI) заслужује пажњу и даљу оптимизацију због доказане нетоксичности отпадних интермедијера и нуспродуката насталих у реакцији оксидације Iбу фератом(VI) за разлику од других оксидационих средстава (Jiang et al. 2013).

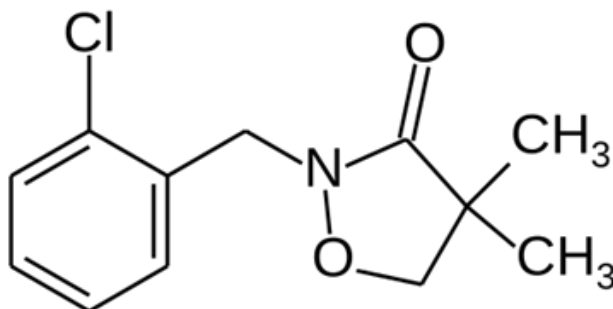
4.4.3. Примена ферата(VI) у оксидативној деградацији пестицида из воде

Због високе токсичности, биоакумулације, канцерогености, мутагености и ендокрино-дисрупторског ефекта (Eriksson et al. 2007) пестицида, који веома

често доспевају у отпадне воде заједно са другим полутантима, повећана је брига за здравље људи. Пестициди имају негативан утицај на екосистем због своје изразите токсичности, могуће акумулације у ланцу исхране и чињенице да је за њихову разградњу у природним условима потребно неколико година.

Европска унија Директивом 2020/2184 (2020) прописује за пестициде присутне у пијаћој води максимално дозвољену концентрацију (МДК) од 0,10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, док укупна концентрација пестицида не би смела да буде већа од 0,50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

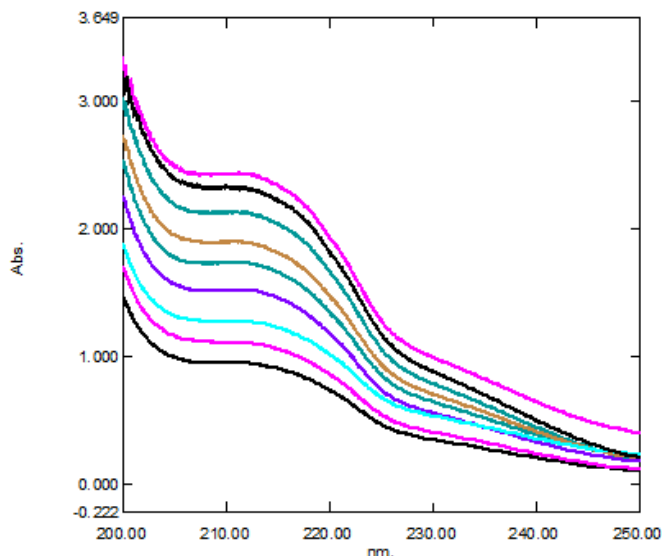
Пестицид кломазон (2-[(2-hlorofenil) metil]-4,4-dimetil-3-izoksazolidinon) (Граф. 4.7) много је коришћен против годишњих широколисних корова и траве. Врло је ефикасан у сузбијању корова у узгоју соје, памука, пиринча, шећерне трске, кукуруза, дувана и разних других биљних култура (Zanella et al. 2008). Међутим, због високе растворљивости у води (1100 mg/l) и дугог времена полуживота, времена потребног да концентрација пестицида опадне на половину од почетне вредности, у просеку од 28 до 84 дана, може изазвати контаминацију подземних вода (Mervosh et al. 1995).



Граф. 4.7. Структурна формула кломазона 2-(2-Chlorophenyl)-methyl-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinon

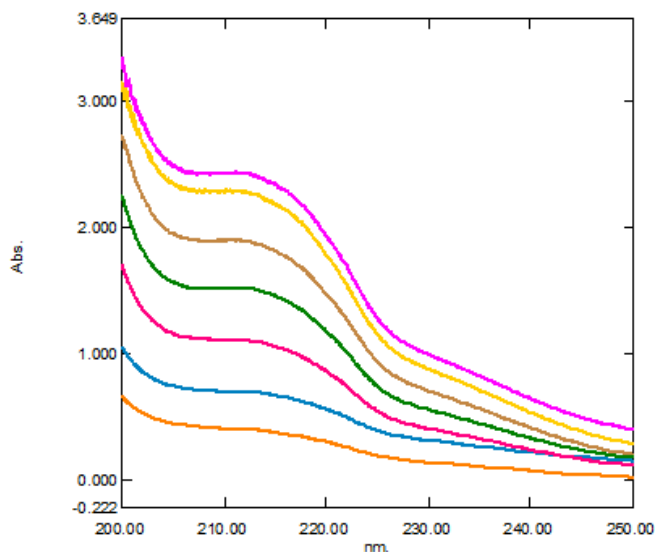
Graph 4.7. Structural formula clomazone 2-(2-Chlorophenyl)-methyl-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinon

Приликом поступка уклањања из воде, пестицид кломазон концентрације 40 mg/l третиран је са 6, 15 и 20 mM/l K_2FeO_4 при pH = 6,5 и температури 23°C, уз праћење промене концентрације кломазона са временом и бележење помоћу спектрофотометра за различите концентрације K_2FeO_4 (Граф. 4.8, 4.9 и 4.10). На основу добијених резултата и израчунатих концентрација, уочава се да са временом од 10 до 80 минута концентрација кломазона опада. Повећањем концентрације примењеног ферата(VI) проценат уклоњености кломазона из раствора за исто време постаје много већи (Граф. 4.11).



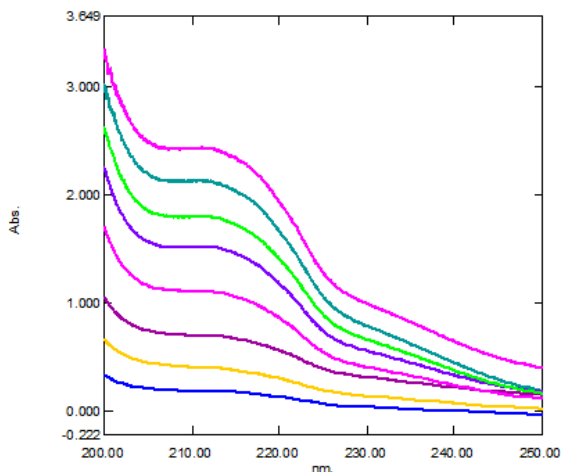
Граф. 4.8. Промена UV vis спектра за раствор кломазона (почетна C = 40 mg/l) са временом при додатку 6 mM/l K₂FeO₄

Graph 4.8. Change of UV-vis spectrum for clomazone solution (initial C = 40 mg/l) with time on addition 6 mM/l K₂FeO₄



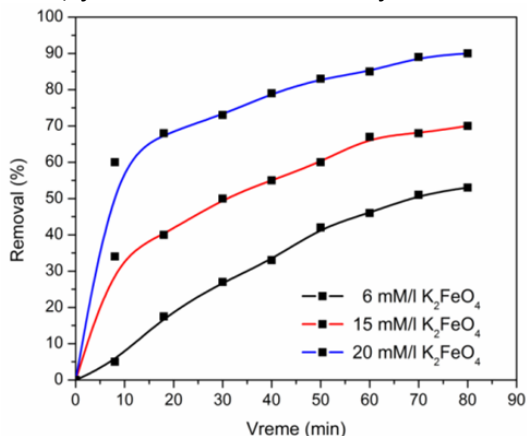
Граф. 4.9. Промена UV vis спектра за раствор кломазона (почетна C = 40 mg/l) са временом при додатку 15 mM/l K₂FeO₄

Graph 4.9. Change of UV-vis spectrum for clomazone solution (initial C = 40 mg/l) with time on addition 15 mM/l K₂FeO₄



Граф. 4.10. Промена UV vis спектра за раствор кломазона (почетна $C = 40$ mg/l) са временом при додатку 20 mM/l K_2FeO_4
Graph 4.10. Change of UV-vis spectrum for clomazone solution (initial $C = 40$ mg/l) with time on addition 20 mM/l K_2FeO_4

Уочено је да је за примењену концентрацију ферата(VI) од 6 mM/l проценат уклоњености кломазона 53% за време од 80 минута, док је за примењену концентрацију ферата(VI) од 15 mM/l и 20 mM/l проценат уклоњености 70%, 90% респективно, за исто време реакције од 80 минута. Након времена од 80 минута ефикасност ферата(VI) се смањује услед његове редукције у води, па је и ефекат саме реакције са кломазоном слабији.



Граф. 4.11. Процент уклоњености кломазона из воде са временом при различитим концентрацијама K_2FeO_4
Graph 4.11. Percentage removal of clomazone from water with time at different concentrations K_2FeO_4

Показана је могућност уклањања кломазона фератом(VI) преко 90%. Третман кломазона фератом(VI) рађен је у дестилованој води, што се може узети само као показатељ ефикасности уклањања овог пестицида фератом(VI). Претпоставка је да би у реалним условима ефекат био другачији јер би се део ферата(VI) трошио на оксидацију растворених органских материја и других јона присутних у води.

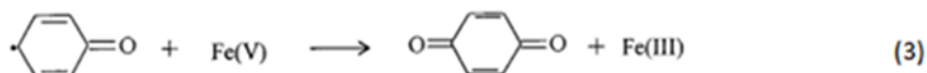
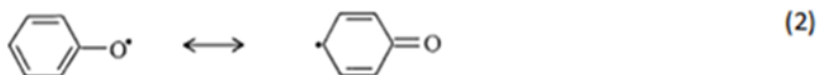
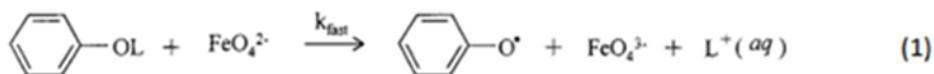
При комплетној минерализацији кломозома због присутних атома хлора и азота у молекулу долази до издвајања NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- и Cl^- . Наиме, на основу добијених резултата (Abramović et al. 2013) нађено је да се за 45 минута разградње (колико је потребно за потпуну разградњу кломазона) практично око 100% хлора преведе у хлорид, док се 45,5% од укупног азота трансформише у: NH_4^+ (32,6%), NO_3^- (12,3%) и NO_2^- (1,2%). Такође је праћена (Abramović et al. 2013) промена концентрације интермедијера формијата и ацетата и нађено је да на почетку разградње концентрације ацетата и формијата расту, а након 25, односно 30 минута почињу да опадају.

4.4.4. Могућност уклањања фенола из отпадне воде дрвне индустрије применом ферата(VI)

Третман отпадних вода из дрвне индустрије од великог је значаја због високе концентрације и токсичности фенола и његових деривата. Висока концентрација фенола у отпадним водама дрвне индустрије потиче од пентахлорфенола (PCP), који се користи за заштиту дрвета. Према Правилнику о опасним материјама у води (1982), дозвољена концентрација фенола у водама III и IV класе је 300 mg/l. Конвенционалне методе уклањања фенола из отпадне воде (адсорпција, биолошка или хемијска оксидација, коагулација, екстракција и подешавања pH) нису еколошки или економски повољне.

Употреба ферата(VI) као мултифункционалних хемијских реагенса има значајне предности у односу на конвенционалне методе. Обрада узорака отпадне воде из дрвне индустрије, из термичке сушаре и парне коморе, електрохемијски синтетизованим фератом(VI) показује значајне резултате (Томић et al. 2017). Почетна концентрација фенола у узорку из термалне сушилице била је 27 mg/l, а у узорку из парне коморе 30 mg/l. Ову отпадну воду карактерише висок садржај природне органске материје. Хемијска потрошња кисеоника (ХПК) узорка из термичке сушаре била је 3233,1 mg O_2 /l, а узорка из парне коморе 4692,1 mg O_2 /l, док је pH вредност узорка из термичке сушаре била pH = 4, а pH вредност узорка из парне коморе pH = 5.

У првом кораку третмана оба узорка су третирана са 30 mg/l $KAl(SO_4)_2$ р. а. квалитет, како би се уклониле суспендоване чврсте материје и претходно подесила рН = 7. У другом кораку третмана узорци су третирани раствором електрохемијски синтетисаног ферата(VI) концентрације 8 g/l у односу фенол: $Fe(VI) = 1:5$. Ток поступка се види на Граф. 4.12 и Сл. 4.3.



Граф. 4.12. Разлагање фенола фератом(VI)

Graph 4.12. Decomposition of phenol by ferrate (VI)



Сл. 4.3. Узорци отпадне воде из термичке коморе (а) пре третмана; (б) после првог степена третмана $KAl(SO_4)_2$; (ц) после другог степена третмана фератом(VI)

Fig. 4.3. Wastewater samples from the thermal chamber (a) before treatment; (b) after the first stage of $KAl(SO_4)_2$ treatment; (c) after the second stage of ferrate(VI) treatment

Резултати уклањања фенола фератом(VI) из узорака отпадне воде из сушаре и парне коморе погона за прераду дрвета дати су у Таб. 4.4.

Таб. 4.4. Смањење концентрације фенола у узорцима отпадних вода из термалне сушаре и парне коморе пре и после третмана

Table 4.4. Reduction of phenol concentration in wastewater samples from thermal dryer and steam chamber before and after treatment

Узорак	Концентрација фенола у нетретираном узорку (mg/l)	Концентрација фенола у третираном узорку (mg/l)	Ефикасност уклањања, %
Термичка комора	27	6,79	74,9
Парна комора	30	8,20	72,7

У овом поступку фенол се уклања из воденог раствора оксидацијом фератом(VI) и коагулацијом гвожђе(III)хидроксидом, који настаје као продукт редукције ферата(VI) и има веома развијену површину апсорпције (Jiang and Lloid 2002).

Резултати третмана показују високу ефикасност уклањања фенола фератом(VI), 74,9% и 72,7% из отпадних вода термо сушаре и парне коморе, респективно.

Могућност уклањања фенола употребом ферата(VI) додатно је потврђена одређивањем вредности ХПК у узорцима третираним фератом (VI) (Таб. 4.5).

Таб. 4.5. Смањење ХПК током оксидације фенола фератом(VI)

Table 4.5. Reduction of COD during oxidation of phenol by ferrate(VI)

Узорак	ХПК нетретираног узорка, mgO ₂ /l	ХПК третираног узорка, mgO ₂ /l	Смањење ХПК %
Термичка комора	3233,1	953	70,5
Парна комора	4692,1	1594	66,0

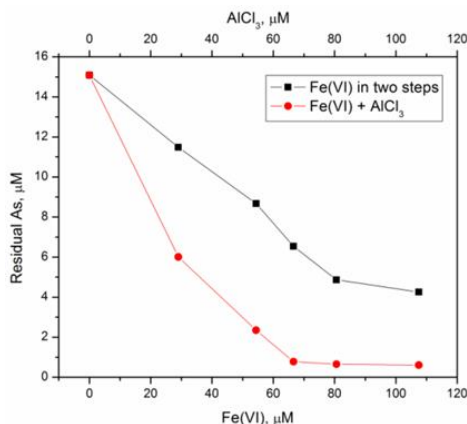
С обзиром на високе вредности ХПК, узорци воде из дрвне индустрије садржавали су велику концентрацију органских материја, што је видљиво и на Сл. 4.3, па се део примењеног ферата(VI) трошио и на оксидацију других органских материја осим фенола.

4.4.5. Уклањање арсена и органских материја из сирове воде за пиће применом ферата(VI)

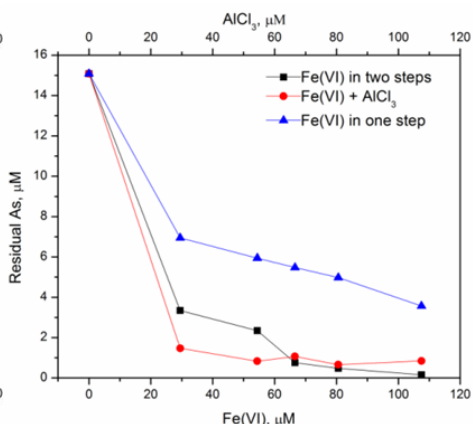
Подземне воде на територији Републике Србије представљају основни ресурс водоснабдевања, а на подручју Аутономне Покрајине Војводине снабдевање становника водом искључиво је оријентисано на подземне воде. Велики део ових подземних вода садржи неприхватљиво високу концентрацију арсена. Према Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће (Службени лист СРЈ 42/98), максимално дозвољена концентрација арсена у води за пиће износи 10 $\mu\text{g/l}$. Више од 40% становништва АП Војводине снабдева се водом која садржи већу концентрацију арсена од дозвољене. У већини случајева концентрација арсена у води за пиће је од 50 до 100 $\mu\text{g/l}$, али има и општина, као што је Зрењанин, где се концентрација арсена у води за пиће креће од 150 до 250 $\mu\text{g/l}$. Садржај природних органских материја у овим водама, изражен кроз потрошњу калијум перманганата, износи 20–150 mg/l , а у екстремним случајевима и до 200 mg/l (Pallier et al. 2011). Бројни су штетни ефекти арсена на здравље људи: кардиоваскуларне болести, болести респираторног система, нервног система, разне промене на кожи, појава канцера. Већина система за водоснабдевање у АП Војводини, сем водовода града Суботице, не поседује технологије за уклањање арсена из подземне воде.

Ефикасно уклањање органских материја и арсена из ресурса воде за пиће међу највећим је изазовима у модерној производњи здравствено безбедне воде за пиће. Сада се примењује велики број различитих техника за смањење садржаја органских материја у води, од којих су најчешће конвенционалне физичко-хемијске методе, као што су коагулационо флокулациони процеси, односно третман побољшане коагулације. То је вишефазна техника која захтева значајну површину земљишта, континуално снабдевање хемикалијама, а генерише значајну количину муља. За одрживо управљање водним ресурсима, како се указује у литератури, неопходан је ценовно прихватљивији третман отпадних вода и ресурса вода за пиће, уз минималну употребу хемикалија. Једна алтернатива потенцијално може бити третман сирове воде за пиће фератом(VI) (Nikolić Bujanović et al. 2015), који истовремено оксидише органски материјал, док As(III) преводи у As(V), који је знатно покретљивији и коагулацијом насталим $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уклања се из раствора у облику муља.

Резултати уклањања As(III) применом ферата(VI) из узорак воде без и са присуством хуминских материја приказани су на Граф. 4.13 и 4.14.



Граф/Graph 4.13. Уклањање As(III): фератом(VI) у два корака и комбинацијом Fe(VI)/AlCl₃ /Removal of As(III): ferrate(VI) in two steps and Fe(VI)/AlCl₃ combination



Граф/Graph 4.14. Уклањање As(III) у присуству хуминских материја: применом Fe(VI) и Fe(VI)/AlCl₃ /Removal of As(III) in the presence of humic substances: using Fe(VI) and Fe(VI)/AlCl₃

На Граф. 4.13 приказан је резултат третмана узорка воде од 250 ml са додатком 15,08 μM As(III) и без хуминских материја фератом(VI) у различитим моларним односима (As(III):Fe(VI)) 1:1,95; 1:3,6; 1:4,41; 1:5,34; 1:7,1. На Граф. 4.13 приказани су и резултати додатног третмана фератом(VI) и додатним коагулантом AlCl₃.

Резултати третмана показују високу ефикасност уклањања As фератом(VI) (Таб. 4.6), 76,33% у првом кораку третмана при моларном односу (As(III) : Fe(VI)) 1:7,1, односно 107,5 μM Fe(VI). Услед високог оксидационог потенцијала ферата(VI) As(III) се оксидише до As(V). Ферохидроксид, настао редукцијом ферата(VI), као снажан коагулант, уклања As(V) из раствора. С обзиром на малу количину ферата, односно малу количину формираног ферохидроксида у првом експерименту није уклоњен сав As. Поновљеним третманом узорка, истом концентрацијом ферата(VI), уклања се 99% As, док се додатком коагуланта AlCl₃ у поновљеном поступку уклања 95,62% As (Таб. 4.6).

У експерименту је показано и да је са повећањем количине додатог ферата(VI) могуће уклонити скоро сав As. Неопходно је додавање ферата(VI) у два корака (Fe(VI), филтрација, pH = 5–6) услед каталитичког деловања ферохидроксида на распадање ферата(VI), па је могуће умањење ефикасности додатог ферата(VI). Нешто нижу ефикасност показује додаток

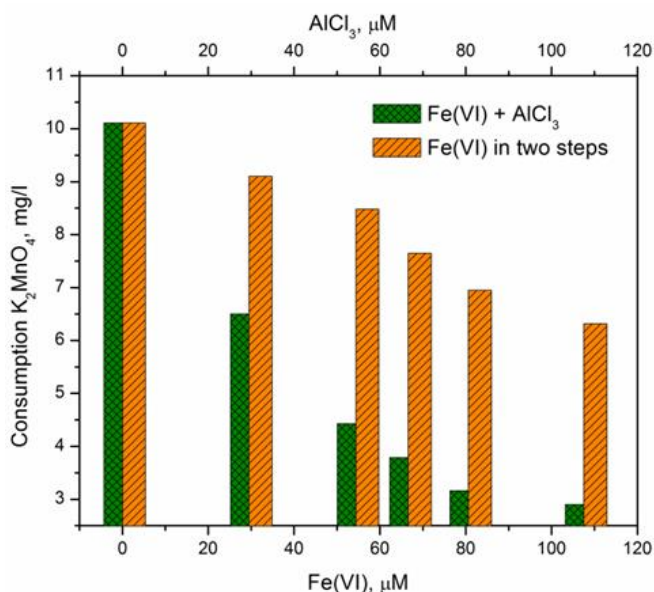
конвенционалног коагуланта $AlCl_3$ после додатка ферата(VI), што показује да је феро hidroksid ефикаснији коагулант, али и еколошки повољнији јер не ствара токсичне нуспродукте као конвенционални коагуланти на бази алуминијума и хлора.

Таб. 4.6. Уклањање As под различитим условима

Table 4.6. Removal of As under different conditions

Третман	Уклоњени As %	Уклоњени As % хуминске мат.
Fe(VI)	76,33	-
Fe(VI) у два корака	99,0	71,79
Fe(VI)/ $AlCl_3$	95,62	95,97

Резултати третмана вештачког узорка од 250 ml сирове пијаће воде, који је садржао осим арсена ($15,08 \mu M$ As(III)) и природне органске материје у облику хуминских киселина чија је концентрација изражена кроз перманганатни индекс од $10,11 \text{ mg/l}$, приказани су на Граф. 4.14 и 4.15.



Граф. 4.15. Промена перманганатног индекса при третману вештачког

узорка воде са присуством As и природних органских материја

Graph 4.15. Change in the permanganate index during the treatment of an artificial water sample with the presence of As and natural organic matter

Третман фератом(VI) у два корака, при чему је уклоњено 71,79% As и перманганатни индекс смањен на 6,32 mg/l (Граф. 4.15), показује да се велики део ферата(VI) потрошио на оксидацију, а ферохидроксида на апсорпцију органског материјала, што је умањило укупну ефикасност у уклањању арсена. Додатак коагуланта у облику $AlCl_3$ показује много већу ефикасност уклањања As (95,97%) и велико смањење перманганатног индекса, 1,26 mg/l, јер је $AlCl_3$ апсорбовао сав материјал оксидован фератом(VI).

4.5. Закључна разматрања

Ферат(VI), добијен електрохемијским поступком у облику алкалног раствора, показао се као веома ефикасан у случају употребе непосредно по синтези, али због оксидације воде, односно редукције Fe(VI) у Fe(III), раствори ферата(VI) релативно брзо губе оксидациони капацитет. Осим тога, ови раствори доводе до значајног повећања pH третираног раствора, што у неким случајевима изазива технолошке проблеме везане за неутрализацију, односно корекцију pH раствора. Зато се, осим синтезе у течном стању, све више усавршавају поступци синтезе тешко растворних соли ферата(VI) високе чистоће на бази катјона K, Ba, Sr и Ag (Licht et al. 2002; Licht and Yu 2008; Nikolić-Vujanović et al. 2012), чиме би се у великој мери проширила област могуће примене ферата(VI), као што су еколошки прихватљиве хемијске синтезе и катодни материјали за хемијске изворе струје.

Проблем стабилизације ферата је основни проблем који спречава комерцијалну производњу ферата као једног од најјачих оксидационих средстава. Стабилни ферати(VI) добијају се синтезом ферата(VI) у присуству једињења која садрже ове катјоне. Добијени резултати упућују на могућности даљег развоја поступка електрохемијске синтезе ферата(VI). Изналажење поступка стабилизације електрохемијски синтетисаног ферата(VI) у воденом раствору комплексирањем и синтеза ферата(VI) у чврстом стању омогућили су дуже чување и самим тим веће могућности примене ферата(VI).

Примена ферата(VI) има изузетне предности и за пречишћавање отпадних вода и процедурних вода депонија и за пречишћавања пијаћих вода у смислу обезбеђења еколошки повољног средства, које може заменити конвенционална средства за третман вода или бити њихова допуна. Примери примене ферата(VI) у третманима вода различитог порекла и добијени резултати потврђују значајно смањење концентрације присутних полутаната, високу антимикуробну дезинфекциону способност и снажан сорпциони

капацитет ферата(VI), при чему је крајњи продукт ферохидроксид, снажан коагулант и нетоксичан као талог.

Примена ферата у реалним условима захтева најпре лабораторијску оптимизацију процеса третмана ферата(VI) на основу физичко-хемијске анализе конкретног узорка воде која се третира. Такође, на основу досадашњих истраживања предлаже се примена ферата у предтретману нарочито у поступку пречишћавања воде за пиће. Закључак је да је примена ферата у третману вода најефикаснија при примени *in situ*.

Литература

- Abramović BF, Despotović VN, Šojić DV, Orčić DZ, Csanádi JJ, Četojević-Simin DD (2013) Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO₂: Kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products. *Chemosphere* 93(1):166–171. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.05.024
- Bartzatt R, Cano M, Johnson L, Nagel D (2002) Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water. *J. Toxicol. Environ. Pollut.* 18(1):91-96. doi:10.1080/15287399209531611
- Веселиновић СД, Гржетић АИ, Ђармати АШ, Марковић АД (1995) Физичкохемијски основи заштите животне средине, књига I, Стања и процеси у животној средини, Београд.
- Vojvodić K, Nikolić Vujanović Lj, Mrazovac Kurilić S, Staletović N (2021). Application of electrochemically synthesized ferrate(VI) in the process of removal of heavy metals from waters. *J. Water Chem. Technol.* 43:236–242. doi:10.3103/S1063455X21030139
- Goff H, Murmann RK (1971) Studies on the mechanism of isotopic oxygen exchange and reduction of ferrate(VI) ion (FeO₄²⁻). *J. Amer. Chem. Soc.* 93(23):6058–6065. doi:10.1016/S0140-6736(16)31012-1
- Далмација Б (1998) Квалитет воде за пиће, ПМФ, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад
- Далмација Б, Агбаба Ј (2006) Контрола квалитета воде за пиће, ПМФ, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад.
- Diwakar T, Hyoung-Uk K, Bong-Jong C, Seung-Mok L, Oh-Heung K, Kyu-Man C, Jae-Kyu Y (2007) Ferrate(VI): A green chemical for the oxidation of cyanide in aqueous/waste solutions. *Environ. Sci. Health A* 42(6):803–810. doi:10.1080/10934520701304674
- Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption
- Eriksson E, Baun A, Mikkelsen PS, Ledin A (2007) Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. *Desalination.* 215 (1–3):187–197. doi:10.1016/j.desal.2006.12.008

- Zwiener C, Frimmel FH (2000) Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res.* 34(6):1881–1885. doi:10.1016/S0043-1354(99)00338-3
- Zhang Y, Zhao X, Zhan S, Zhang G, Liu S (2012) Optimized preparation conditions of yttria doped zirconia coatings on potassium ferrate (VI) electrode for alkaline super-iron battery. *Appl. Energy* 99:265–271. doi:10.1016/j.apenergy.2012.05.036
- Jasinska A, Ferguson A, Mohamed WS, Szreder T (2009) The study of interactions between ibuprofen and bovine serum albumin. *Food Sci. Biotechnol.* 73:15–24. Доступно на: <http://hdl.handle.net/11652/245>, Приступљено: 10. новембра 2022
- Jiang JQ (2007) Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* 146:617–623. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.075
- Jiang JQ, Lloyd B (2002) Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* 36(6):1397–1408. doi:10.1016/S0043-1354(01)00358-X
- Jiang JQ, Wang S (2003) Enhanced Coagulation with Potassium Ferrate(VI) for Removing Humic Substances. *Environ. Eng. Sci.* 20(6):627–633. doi:10.1089/109287503770736140
- Jiang JQ, Wang S, Panagouloupoulos A (2006) The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere* 63(29):212–219. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.020
- Jiang JQ, Zhou Z, Patibandla S, Shu X (2013) Pharmaceutical removal from wastewater by ferrate(VI) and preliminary effluent toxicity assessments by the zebrafish embryo model. *Microchem. J.* 10:239–245. doi:10.1016/j.microc.2013.04.002
- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35(2):402–417. doi:10.1016/j.envint.2008.07.009
- Lee YM, Um IH, Yoon J (2003a) Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation. *Environ. Sci. Technol.* 37(24):5750–5756. doi:10.1021/es034203+
- Lee YM, Um IH, Yoon J (2003b) Ferrate(VI) oxidation of arsenite(III) and subsequent removal of arsenate(V) by iron(II) coagulation. In : *Oxidation Technology Water Wastewater* (ed. A. Vogelpohl), CUTEC-Series Publication No. pp 57
- Licht S, Naschitz V, Wang B (2002) Rapid chemical synthesis of the barium ferrate super-iron Fe(VI) compound, BaFeO₄. *J. Power Sources* 109(1):67–70. doi:10.1016/S0378-7753(02)00041-1
- Licht S, Yu X (2008) Recent advances in Fe(VI) synthesis, in VK Sharma Ed., *Ferrates*, ACS Symposium Series 985, American Chemical Society, Washington, pp 2–51.
- Mellor JW (1924) *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Longmans, Green & Co., London, pp 929–937
- Mervosh TL, Sims GK, Stollert EW (1995) Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. *J. Agric. Food Chem.* 43(2):537–543. doi:10.1021/jf00050a052

- Mičić R, Jokić A, Simonović R, Arsić B, Mitić M, Galonja Coghill T, Čekerevac M, Nikolić Bujanović Lj (2019) Application of electrochemically synthesized ferrates (VI) for the removal of TH(IV) from natural water samples. *J. Water Chem. Technol.* 4:101–104. doi:10.3103/S1063455X19020061
- Moeser L (1897) Zur Kenntniss der eisensauren Salze. *J. Prakt. Chem.* 56(1):425–437. doi:10.1002/prac.18970560133
- Monzyk BF, Rose JK, Burckle EC, Clark TO, Smeltz AD, Rider DG, Patent WO 2005/069892 A2, Methods and apparatus for producing ferrates, Battelle Memorial Institute, 505 King Avenue, Columbus, OH.
- Николић Бужановић Љ (2012) Оптимизација параметара процеса добијања ферата(VI) као средства за третман отпадних вода, Докторска дисертација. Факултет техничких наука. Универзитет у Новом Саду.
- Nikolić-Bujanović Lj, Čekerevac M, Simić M, Tomić M (2020) Encapsulation of micro-sized barium ferrate(VI) and its effectiveness in removing clomazone pesticide from water. *J. Mater. Sci.* 55:7295–7303. doi:10.1007/s10853-020-04519-4
- Nikolić-Bujanović Lj, Čekerevac M, Tomić M, Zdravković M (2015) Ibuprofen Removal from Aqueous Solution by In Situ, Electrochemically-generated Ferrate(VI): Proof-of-Principle. *Water Sci. Technol.* 73(2):389–395. doi:10.2166/wst.2015.474
- Nikolić-Bujanović Lj, Čekerevac M, Tomić M, Zdravković M, Stamenković Đoković M (2016) Pilot plant for treatment of raw drinking water with high content of arsenic using ferrate(VI). *Acta Tech. Corviniensis. – Bull. Eng.* 9(2):19–22. Доступно на: <https://acta.fih.upt.ro/pdf/2016-2/ACTA-2016-2-01.pdf>, Приступљено: 10. новембра 2022
- Nikolić-Bujanović Lj, Čekerevac M, Vojinović-Miloradov M, Jokić A, Simičić M (2012) A comparative study of iron-containing anodes and their influence on electrochemical synthesis of ferrate(VI). *J. Ind. Eng. Chem.* 18(6):1931–1936. doi:10.1016/j.jiec.2012.05.007
- Pallier V, Cathalifaud GF, Serpaud B (2011) Influence of organic matter on arsenic removal by continuous flow electrocoagulation treatment of weakly mineralized waters. *Chemosphere* 83(1):21–28. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.01.038
- Правилник о опасним материјама у води (Службени гласник СРС, бр. 31/82)
- Richards SM, Cole SE (2006) A toxicity and hazard assessment of fourteen pharmaceuticals to *Xenopus laevis* larvae. *Ecotoxicology* 15(8):647–656. doi:10.1007/s10646-006-0102-4
- Simičić MV, Čekerevac MI, Nikolić Bujanović Lj, Veljković IZ, Zdravković MZ, Tomić MM (2007) Influence of non-stoichiometric binary titanium oxides addition on the electrochemical properties of the barium ferrate plastic-bonded cathode for super-iron battery. *Electrochim. Acta* 247(1):516–523. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.056
- Suffet HI, MacCarthy P (Ed.) (1989) Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants. *Advance in Chemistry Series 219*, American Chemical Society, Washington D.C. doi:10.1002/iroh.19910760215

- Sharma VK (2007) Disinfection performance of Fe(VI) in water and wastewater: A review. *Water Sci. Technol.* 55(1-2):225–232. doi:10.2166/wst.2007.019
- Sharma VK, Kazama F, Jiangyong H, Ray AK (2005) Ferrates(Iron(VI) and Iron(V)) – Environmentally-Friendly Oxidants and Disinfectant. *J. Water Health.* 3(1):45–58. doi:10.2166/wh.2005.0005
- Sharma VK, Mishra SK (2006) Ferrate(VI) oxidation of ibuprofen: a kinetic study. *Environ. Chem. Lett.* 3:182–185. doi:10.1007/s10311-005-0002-5
- Sharma VK, Mishra SK, Ray AK (2006) Kinetic Assessment of the Potassium Ferrate(VI) Oxidation of Antibacterial Drug Sulfamethoxazole. *Chemosphere* 62(1):128–134. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.03.095
- Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch HJ, Haist-Gulde B, Preuss G, Wilme U, Zulei-Seibert N (2002) Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36(17):3855–3863. doi:10.1021/es015757k
- Tomić M, Nikolić Bujanović Lj, Čekerevac M, Zdravković M, Stamenković Đoković M (2017) Application of electrochemically synthesized ferrate(VI) in the treatment of phenol contaminated wastewater from wood industry. *Acta Tech. Corviniensis. – Bull. Eng.* 10(1):39–42. Доступно на: <https://acta.fih.upt.ro/pdf/2017-1/ACTA-2017-1-05.pdf>, Приступљено: 10. новембра 2022
- Уредба о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и рокови за њихово достизање (Службени гласник Републике Србије, бр. 67/2011 и 48/12)
- Уредба о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање (Службени гласник Републике Србије, бр. 67/11)
- Чекеревац М, Николић-Бујановић Љ, Јокић А, Симичић М (2010) Истраживање електрохемијског поступка синтезе ферата Део 2: Оптимизација параметара процеса електрохемијске синтезе ферата и метода аналитичке контроле процеса. *Хем. инд.* 64(2):111–119. doi:10.2298/HEMIND100114006C
- Wang H, Naghavi M, Allen C, Barber RM, Bhutta ZA, Carter A... (2016). Global, regional, and national life expectancy, all-cause mortality, and cause-specific mortality for 249 causes of death, 1980–2015: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015. *The lancet.* 388(10053):1459–1544. doi:10.1016/S0140-6736(16)31012-1
- Yang B, Ying GG, Zhao JL, Liu S, Zhou LJ, Chen F (2012) Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents. *Water Res.* 46(7):2194–204. doi:10.1016/j.watres.2012.01.047

Removal of pollutants from water as a function of sustainable development

Ljiljana Nikolić Bujanović

Summary

The realization of the concept of sustainable development is conditioned by the impact of human activities on natural resources, both renewable and non-renewable. The basic areas that enable the concept of sustainable development are: food security, energy supply and environmental protection. Protection and use of water as the most important renewable resource is a problem present in all these areas. In the process of food and energy production, water is a raw material and means of work, and in environmental protection, the preservation of quality and protection of water from pollution, as well as water purification, is the most important problem. The constant increase in the number of inhabitants on planet Earth, as well as the accelerated development of society, industrial and technological, has led to the overexploitation of water resources, as well as increasing contamination of water.

Decreasing the level of water quality reduces the possibility of its use, which has the immediate consequence of reducing its availability. Certain natural water self-purification capacities can be reduced in extreme pollution or even completely eliminated. Such trends can lead, in the long term, to a significant reduction in water availability. Therefore, there is a constant need for simpler, more efficient and cheaper treatments for water purification.

Conventional methods of water treatment of different origins are often accompanied by undesirable by-products, so modern research is aimed at finding environmentally friendly procedures. The ideal means for water treatment would be one that simultaneously disinfects, decomposes and oxidizes inorganic and organic pollutants, as well as removes colloidal or suspended material and heavy metals, without creating toxic side products. ferrate(VI) is recognized as one of the few such agents and is increasingly used in environmentally friendly water treatment processes. The use of ferrate(VI) as multifunctional chemical reagents has significant advantages in the simplicity and economic benefit of the water treatment procedure (use of one chemical, one dosing and mixing system and less production of sludge), as well as avoiding the formation of toxic by-products.

The subject of this chapter is precisely the application of ferrate(VI) in the removal of pollutants from water of various origins in the function of sustainable

development, through: reducing the use of chemicals, reducing the consumption of energy and water resources, environmentally friendly products, etc.

Keywords: Sustainable development, drinking water, waste water, ferrate(VI), pollutants, water treatment

