

NOVÉ SORPČNÉ MATERIÁLY V ODSTRAŇOVANÍ KOVOV Z VODY

Ing. Ján Ilavský, PhD., Ing. Danka Barloková, PhD.

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU,
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, Slovenská republika
danka.barlokova@stuba.sk, jan.ilavsky@stuba.sk

ÚVOD

Jedným z najnebezpečnejších kontaminantov vodných zdrojov sú ťažké kovy, ktoré sa môžu pomerne ľahko dostať do podzemných vôd. Nebezpečenstvo ťažkých kovov spočíva hlavne v tom, že majú tendenciu akumulovať sa v tkanivách rastlín a živočíchov. Niektoré kovy sú pomerne rovnomerne zastúpené v zemskej kôre odkiaľ sa tiež môžu dostať do podzemných vôd a znamenajú také isté riziká ako kontaminanty z priemyslu alebo z poľnohospodárstva. Niektoré z nich ako arzén, olovo a kadmium sú kancerogénne. Mnohé anorganické látky sú v nízkych dávkach esenciálnou zložkou výživy ľudí, pri vysokých dávkach však môžu vyvolávať nepriaznivé zdravotné účinky [1].

Názov arzén sa odvodzuje od gréckeho slova „arsenicum“ čo znamená mocný, silný, účinný. V elementárnej forme ho pripravil v polovici 13. storočia Albert Magnus z arzeniku, jedného z najznámejších jedov v tej dobe (okolo roku 1250). K poznaniu jedovatosti As už v dávnych dobách prispelo používanie jeho sulfidov – realgáru As_2S_2 a auripigmentu As_2S_3 na liečbu vredov Hippokratom takmer pred 2,5 tisícmi rokmi. Neskôršie tieto sírniky odporúčali ako účinné liečivá najčastejšie vo forme masť Aristoteles, Plínius starší a Paracelsus. Posledný z menovaných opísal klinický obraz otravy As a jej liečenie. V súčasnosti sú akútne otravy pomerne vzácne, ale predmetom intenzívneho záujmu sú účinky expozície As, najmä jeho karcinogénne účinky [2].

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu stanovuje limitnú koncentráciu As v pitnej vode – 0,01 mg/l (najvyššia medzná hodnota), čo je v súlade so Smernicami Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) z roku 1993, ktorá klasifikuje arzén ako ľudský karcinogén a stanovila pre pitnú vodu rovnakú odporúčanú hodnotu 0,01 mg.l⁻¹. Taktiež Smernica Rady 98/83/EÚ z 3. novembra 1998 o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu stanovila limitnú hodnotu pre obsah As na rovnakej úrovni 0,01 mg.l⁻¹ [3].

VÝSKYT ARZÉNU VO VODÁCH

Arzén sa môže vyskytovať vo vode v rozpustenej forme ako As(III) v anaeróbných (anoxických) systémoch alebo ako As(V) v aeróbných systémoch. V pitných vodách, ktorých pH je v rozmedzí 6-9, sa nachádza arzén hlavne vo forme arzeničnanu (ako anión $H_2AsO_4^-$ a $HAsO_4^{2-}$), obzvlášť vo vodách s vyšším obsahom kyslíka, alebo môže byť prítomný tiež vo forme arzenitanu (H_3AsO_3). Organická forma výskytu arzénu je zriedkavá, zvlášť v pitných vodách [4].

Vzhľadom na rozdielnosť náboja arzenitanu a arzeničnanu, neutrálne nabitý arzenitan (H_3AsO_3) sa oveľa ľahšie odstraňuje z vody (pri pH 6 až 9) v porovnaní s dvojmocným HAsO_4^{2-} , resp. jednomocným arzeničnanom H_2AsO_4^- . Z toho dôvodu je arzenitan potrebné oxidovať na arzeničnan.

METÓDY ODSTRAŇOVANIA ŤAŽKÝCH KOVOV Z VODY

Existuje viacero technologických postupov na odstraňovanie ťažkých kovov pri úprave vôd: zrážanie (čírenie), iónová výmena, membránové, adsorpčné, elektrochemické procesy a v poslednom období sa začínajú uplatňovať aj biologické metódy [5,6,7,8].

Súčasný výskum odstraňovania ťažkých kovov je orientovaný na aplikáciu prírodných materiálov, ako aj odpadov z priemyslu a poľnohospodárstva, ktoré môžu predstavovať cenovo prístupné sorbenty [9].

Medzi najviac testované sorbenty ťažkých kovov patria: zeolity, karbonáty, íly, rašelina, oxidy a oxihydroxidy železa (prírodné, resp. synteticky pripravené), aktivovaná alumina s alebo bez modifikovaného povrchu oxidmi železa, hydroxidom železa obalený piesok, aktívne uhlie, média s vrstvou TiO_2 a pod.

V súčasnosti adsorpcia oxidmi železa a oxihydroxidmi železa predstavuje efektívnu a ekonomicky prijateľnú metódu pre odstraňovanie ťažkých kovov z vôd. Veľké množstvo experimentov, ako aj modelových štúdií adsorpcie ťažkých kovov na uvedené materiály, je popísané v publikáciách [10 - 20]. Tieto štúdie popisujú sorpčné procesy pri rôznom pH, počiatkovej koncentrácii iónov ťažkých kovov v roztokoch, pomere pevná látka a kvapalina, veľkosti častíc, teploty a zložení upravovanej vody.

Odstraňovanie arzénu z vody ovplyvňujú kremík, fosfor, pH, fluoridy, chloridy, vanád, celkové rozpustené látky, železo a mangán. Tieto parametre ovplyvňujú účinnosť odstraňovania arzénu a môžu byť prekážkou pri adsorpcii. Obsah kremíka vyšší ako 20 mg.l^{-1} a fluoridu viac ako 2 mg.l^{-1} vplývajú na adsorpčný proces pri použití sorpčných médií založených na železom aktivovanej alumine (Fe-AA), pH väčšie ako 8 a hodnoty fosforu vyššie ako $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ vplývajú na adsorpciu pri použití granulovaných železitých médií. Podobne množstvo síranov viac ako 50 mg.l^{-1} vplýva na výmenu iónov.

VLASTNOSTI SORPČNÝCH MATERIÁLOV – CFH 12, BAYOXIDE E33

Cieľom tejto práce bolo na vybranom vodnom zdroji overiť sorpčné vlastnosti niektorých nových sorpčných materiálov – Bayoxide E33, materiál, ktorý sa vo svete s úspechom využíva hlavne pri odstraňovaní arzénu z vody a novovyvinutý materiál – KEMIRA CFH 12, adsorbent pre odstraňovanie nečistôt z vody, zvlášť arzénu z pitnej vody. Ich základné fyzikálne a chemické vlastnosti sú uvedené v **tab. 1**.

Bayoxide E33 je granulované médium na báze oxidov železa. Bolo vyvinuté spoločnosťou SEVERN TRENT v spolupráci so spoločnosťou BAYER AG za účelom odstraňovania arzénu a iných kontaminantov z vody. Systém arzénovej adsorpcie bol nazvaný SORB 33. Medzi výhody tohto systému patrí schopnosť odstraňovať spolu s As(III) a As(V) aj železo a mangán. Udáva sa schopnosť média upravovať vody s obsahom arzénu $11 \div 5\,000 \text{ } \mu\text{g/l}$ a s obsahom železa $50 \div 10\,000 \text{ } \mu\text{g/l}$.

KEMIRA CFH 12 je rovnako granulované médium na báze oxihydroxidov železa. Bolo vyvinuté spoločnosťou KEMIRA Fínsko ako účinný produkt na odstraňovanie arzénu a ďalších nečistôt z vody adsorpciou. Výhodou použitia tohto materiálu je v porovnaní s inými adsorbentami vysoká adsorpčná kapacita ($4,9 \text{ g As}^{\text{V}}$ na 1 kg CFH 12), vyššia účinnosť pri nižších nákladoch, za predpokladu využitia celej adsorpčnej kapacity (optimálne nastavenie filtrácie, prania a pH).

Tabuľka 1. Fyzikálne and chemické vlastnosti adsorpčných materiálov

Parameter	Bayoxide E33	CFH 12
Základný materiál/aktívna zložka	syntetický oxid železitý s obsahom Fe ₂ O ₃ >70% 90,1% α-FeOOH	Hydroxid oxid železitý FeOOH >50% s obsahom 42% Fe ³⁺
Popis	suchý zrnitý materiál	suchý zrnitý materiál
Farba	jantárová	hnedá až červenohnedá
Sypná (objemová) hmotnosť	0,45 [g.cm ⁻³]	1,123 [g.cm ⁻³]
Špecifický adsorpčný povrch	120 – 200 [m ² .g ⁻¹]	120 [m ² .g ⁻¹]
Veľkosť zrna	0,5 – 2 [mm]	1 – 2 [mm]
Pórovitosť zrn	85 [%]	72 - 80 [%]
Rozpustnosť vo vode [%]	1	4
Vlhkosť [%]	5,8	16
Pracovná oblasť pH	6,0 – 8,0	6,5 – 7,5
Regenerácia	nie	nie

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Technologické skúšky sa uskutočnili v laboratóriu na Katedre zdravotného a environmentálneho inžinierstva, ako zdroj vody bola použitá studňa č.1 HVS-9 v lokalite Santovka, s obsahom arzénu okolo 18 µg.l⁻¹. Do surovej vody bol pridávaný arzén (použitím certifikovaného referenčného štandardu) tak, aby výsledná koncentrácia bola okolo 50 µg.l⁻¹.

Modelové zariadenie

Na overenie účinnosti eliminácie arzénu boli použité dve adsorpčné kolóny naplnené sorpčným materiálom Bayoxide E33 a CFH 12. Modelové zariadenie bolo vyrobené zo skla, pričom pozostávalo z dvoch častí, vnútorná kolóna s priemerom 2,8 cm bola naplnená adsorpčným materiálom. Adsorpčná kolóna bola z vonkajšej strany chladená vodou na zabezpečenie stabilnej teploty kolóny (vonkajšia kolóna slúži ako chladič). Cele modelové zariadenie bolo vysoké 76 cm, výška náplne 58 cm, čo predstavovalo plochu kolóny 6,1575 cm² a objem kolóny 357,1 cm³. Prietok vody do kolóny (v smere zhora nadol) bol meraný priebežne, filtračná rýchlosť dosahovala cca 5,6 m.h⁻¹. Podmienky filtrácie (priemerné hodnoty) sú uvedené v tab.2.

Tabuľka 2. Podmienky filtrácie

Parameter	Bayoxide E33	CFH 12
Zrornosť [mm]	0,5 – 2	1 – 2
Hmotnosť náplne [g]	492	480
Výška náplne [cm]	58	58
Priem. prietok kolónou [ml/min]	57,0	56,75
Priem. filtračná rýchlosť [m/hod]	5,55	5,53
Doba zdržania v kolóne [s]	376	377
Celkový čas filtrácie [hod]	257	257
Celkový prefiltrovaný objem [m ³]	0,9356	0,9392
Násobok objemu prefiltrovanej vody kolónov	2620	2620

Chemický rozbor surovej vody

Na základe rozborov modelovej vody uskutočnených v priebehu týchto skúšok (v čase od 16.4. do 27.4.2008) sa koncentrácie arzénu v „surovej vode“ pohybovali v rozmedzí 48,12 - 53,84 µg/l. Vo vode sa nevyskytovali iné ťažké kovy.

Tabuľka 3. Výsledky rozboru vody zo studne HVS-9 v Santovke (4.2.2008)

Ukazovateľ	Jednotka	HVS-9	Ukazovateľ	Jednotka	HVS-9
pH		7,76	NH ₄ ⁺	mg/l	< 0,03
vodivosť	mg/l	81,9	Fe celk.	mg/l	< 0,03
Teplota	°C	8,3	Mn	mg/l	< 0,03
Farba	mg/l Pt	3,9	Cl ⁻	mg/l	15,6
Zákal	ZF	0,66	NO ₃ ⁻	mg/l	4,98
KNK _{4,5}	mmol/l	7,2	SO ₄ ²⁻	mg/l	90,2
Ca+Mg	mmol/l	4,28	F ⁻	mg/l	< 0,1
RL(105°C)	mg/l	584	CHSK _{Mn}	mg/l	0,95

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe výsledkov experimentálnych prác, ktoré boli doposiaľ uskutočnené a ktoré poukázali na možné využitie sorpčných materiálov Bayoxide E33 a CFH 12 pri úprave vody bol na modelovom zariadení použitý technologický postup úpravy vody:

surová voda → filtrácia / adsorpcia

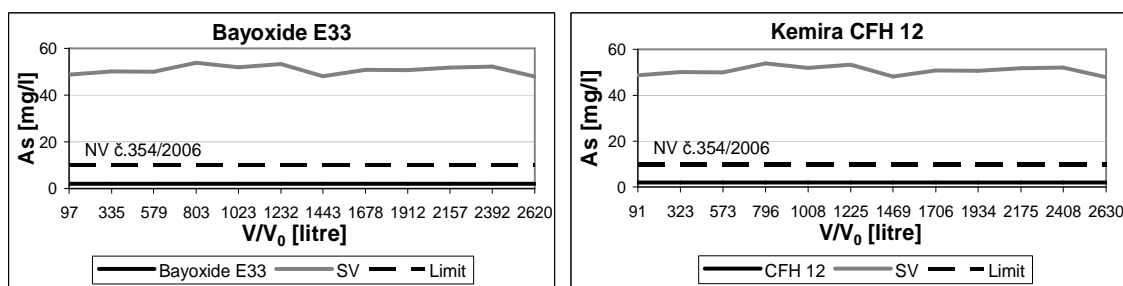
Tieto skúšky boli zamerané na prvotné overenie možnosti využitia uvedených sorpčných materiálov v procese úpravy vody – odstraňovanie arzénu.

Výsledky technologického pokusu sú zhrnuté v **tab. 4**, kde sú pre jednotlivé sorpčné materiály uvedené filtračné rýchlosti F v ml/min, objem vody V (m³) pretečený za dané časové obdobie a stanovené koncentrácie antimónu v µg/l (atómovým absorpčným spektrometrom Solaar 939, VB) po filtrácii, ako aj v surovej vode.

Tabuľka 4. Priebeh experimentu a koncentrácie As v surovej a upravenej vode

Dátum	t [hod]	Bayoxide E33			KEMIRA GFH 12			SV
		F [ml/min]	V [l]	As [µg/l]	F [ml/min]	V [m ³]	As [µg/l]	As [µg/l]
16.4.	1,00	58	34,800	< 2,00	54	32,400	< 2,00	48,75
17.4.	24,00	60	84,960	< 2,00	61	82,800	< 2,00	50,14
18.4.	49,00	56	87,000	< 2,00	58	89,250	< 2,00	50,01
19.4.	73,00	55	79,920	< 2,00	53	79,920	< 2,00	53,84
20.4.	97,00	54	78,480	< 2,00	52	75,600	< 2,00	51,92
21.4.	120,50	52	74,730	< 2,00	58	77,550	< 2,00	53,36
22.4.	144,00	55	75,435	< 2,00	57	87,075	< 2,00	48,12
23.4.	169,00	57	84,000	< 2,00	56	84,750	< 2,00	50,80
24.4.	193,00	59	83,520	< 2,00	57	81,360	< 2,00	50,74
25.4.	217,50	60	87,465	< 2,00	60	85,995	< 2,00	51,86
26.4.	241,00	59	83,895	< 2,00	58	83,190	< 2,00	52,16
27.4.	264,00	59	81,420	< 2,00	57	79,350	< 2,00	47,98
		x = 57,00	935,62		x = 56,75	939,24		

Výsledky experimentov najlepšie dokumentuje **obr. 1**, na ktorom sú uvedené koncentrácie arzénu v surovej vode a hodnoty namerané po prechode cez sledované filtračné materiály, na obrázku je zároveň ukázaná limitná hodnota arzénu ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$) v pitnej vode daná Nariadením vlády č.354/2006 Zb.z.



Obr. 1. Odstraňovanie arzénu z vody adsorpciou
(V/V_0 objem upravovanej vody vzťahnutý na objem kolóny)

ZÁVER

Vykonané technologické skúšky s podzemnou vodou zo studne HVS-9 Santovka preukázali, že pomocou nových sorpčných materiálov je možné znížiť obsah arzénu vo vode na hodnoty, ktoré limituje Nariadenie vlády č.354/2006 pre pitnú vodu. Vzhľadom na vysokú sorpčnú kapacitu týchto materiálov pre arzén sú v príspevku uvedené len prvé namerané hodnoty (bez obrázkovej časti), experimenty stále pokračujú a celkové výsledky budú uvedené v prezentácii na konferencii.

Tento spôsob úpravy vody je vhodný hlavne v lokalitách, kde sa na úpravu vody nepoužíva koagulácia, sedimentácia a filtrácia, ako aj v prípadoch riešenia havarijného stavu. Výhodou tejto technológie je absolútna spoľahlivosť, rýchlosť a nenáročnosť z hľadiska prevádzky.

Technologické skúšky boli urobené v rámci riešenia grantovej úlohy VEGA 1/4208/07.

LITERATÚRA :

1. MUNKA, K.: Odstraňovanie arzénu a antimónu z pitnej vody, Zborník odborných prác z konferencie s medzinárodnou účasťou „Pitná voda 2000“. Trenčianske Teplice, október 2000, s. 25 – 29.
2. ĎURŽA O. a kol.: Environmentálna geochemia niektorých ťažkých kovov, Univerzita Komenského, Bratislava 2002.
3. KOPPOVÁ K. A DRÍMAL M.: Poznatky a skúsenosti z prvého roku plnenia projektu EÚ – Hodnotenie rizika arzénu a molekulárna epidemiológia. Zborník odborných prác z konferencie s medzinárodnou účasťou „Pitná voda“. Trenčianske Teplice 2003, s. 134 – 139.
4. PETRUSEVSKI B., SHARMA S, SCHIPPERS J.C., SHORDT K.: Arsenic in drinking water. Thematic Overview Paper 17, IRC, March 2007.
5. SLÁVIK A.: Odstraňovanie ťažkých kovov z vody. Diplomová práca, STU Bratislava, 2001.

6. BELLACK E.: Arsenic removal from potable water. Jour. AWWA, 62, 7, 64, 1994.
7. DINESH MOHAN AND CHARLES U. PITTMAN, JR.: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. Journal of Hazardous Materiale, Volume 142, Issues 1-2, April 2007, pp. 1-53.
8. Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, US EPA, Office of Water (4606M), EPA 816-R-03-014, July 2003
9. BAILEY, S.E. et al.: A review of potentially low – cost sorbents for heavy metals. Wat. Res. 33, 1999, No. 11, p. 2469 – 2479.
10. TRIVEDI, P., AXE, L.: Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, Environmental Science and Technology 34, 2000, p. 2215–2223.
11. Backman, B., Kettunen, V., Ruskeeniemi, T., Luoma, S., Karttunen, V., 2007. Arsenic removal from groundwater and surface water - Field tests in the Pirkanmaa Region, Finland. Geological Survey of Finland, Kemira Kemwater
12. PEACOCK, C. L., SHERMAN, D. M, TODD, E., HEASMAN, D. M.: Mechanism of Cu sorption onto iron oxides: Results from Sorption Isotherms and Spectroscopy, Journal of Conference Abstract 5(2) Cambridge Publications, 2000, p. 774.
13. BANERJEE, K., NOUR, S., SERBIE, M.: Optimization of Process Parameters for Arsenic Treatment with Granular Ferric Hydroxide, IDS Water-White paper, US Filter Company
14. DRIEHAUS, W., M. JEKEL, AND U. HILDEBRANDT. “Granular Ferric Hydroxide – A New Adsorbent for the Removal of Arsenic from Natural Water.” J. Water Supply Res. and Technol.-Aqua 47, 1998, 30-35.
15. SEVERN TRENT SERVICES : DWI Statement of Qualifications – SORB 33™ Arsenic Removal and Bayoxide® E33 media. Brochure.
16. USEPA/600/R-05/159 by Lili Wang et al: Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media. Six-Month Evaluation Report Project at Rimrock, December 2005.
17. MALCOLM, S., et al: Development and Evaluation of Innovative Arsenic Adsorption Technologies for Drinking Water by the Arsenic Water Technology Partnership (SAND2006-0113C), Presentation at the 2006 NGWA Naturally Occurring Contaminants Konference Albuquerque, NM, February 6-7, 2007.
18. KHANDAKER, N.R., KRUMHANSL, J., NEIDEL, L., AND SIEGEL, M.: Performance Evaluation of ALCANAASF50-Ferric Coated Activated Alumina and Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Arsenic Removal in the Presence of Competitive Ions in an Active Well. SANDIA Report, SAND2005-7693, January 2006.
19. THIRUNAVUKKARASU, O.S., VIRARAGHAVAN, T., and SUBRAMANIAN, V.: Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. ISSN 0378-4738 = Water SA Vol. 29 No. 2 April 2003 161-170.
20. MALYNDA ARAGON, et al.: Arsenic Pilot Plant Operation and Results- Anthony, New Mexico, SANDIA Report, SAND2007-6059, Printed September 2007.