

POROVNANIE ÚČINNOSTI SORPČNÝCH MATERIÁLOV PRI ODSTRAŇOVANÍ ARZÉNU Z VODY

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

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU
Bratislava, Radlinského 11, 813 68 Bratislava,
e-mail: jan.ilavsky@stuba.sk, danka.barloкова@stuba.sk,

ÚVOD

Znečisťovanie životného prostredia ťažkými kovmi má za následok zhoršovanie kvality vodných zdrojov (povrchových a podzemných vôd) a vyvoláva potrebu uplatňovať zložité a nákladné spôsoby úpravy vody. Nebezpečenstvo ťažkých kovov predstavuje predovšetkým ich schopnosť akumulovať sa v tkanivách rastlín a živočíchov, vo vyšších koncentráciách pôsobia toxicky na ľudský organizmus. Najčastejšie vyskytujúce sa ťažké kovy v slovenských vodných zdrojoch sú arzén a antimón.

Slovenská republika je od 1. mája 2004 členským štátom Európskej únie. Už pred dátumom vstupu musela preukázať svoju pripravenosť preukázaním plnej transpozície európskeho práva okrem iných aj v oblasti vody určenej pre ľudskú spotrebu. Ide o Smernicu Rady 98/83/ES, ktorú sme do termínu vstupu prevzali do právneho systému SR. Táto smernica stanovuje kritériá kvality pitnej vody pričom prvoradé hľadisko je ochrana zdravia spotrebiteľov.

Právny rámec stanovujúci požiadavky na kvalitu pitnej vody a kontrolu kvality pitnej vody na Slovensku tvorí zákon NR SR 272/1994 Z. z. o ochrane zdravia ľudí v znení neskorších predpisov a Nariadenie vlády SR č. 354/2006 Z. z. ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu (tab. 1.).

Tabuľka 1. Limitné hodnoty ťažkých kovov v pitnej a povrchovej vody (NV SR č. 354/2006 Z.z., Nariadenie vlády č. 296/2005 Zb.z., Príloha 1)

Ukazovateľ	Limit [mg.l ⁻¹]		Ukazovateľ	Limit [mg.l ⁻¹]	
	Pitná voda	Povrchová voda		Pitná voda	Povrchová voda
Antimon	0,005	-	Meď	1,0	0,02
Arzén	0,01	0,03	Nikel	0,02	0,02
Bór	0,3	-	Olovo	0,01	0,02
Chróom celk	0,05	0,1	Ortuť	0,001	0,0002
Chróom 6+	-	0,01	Selén	0,01	0,02
Kadmium	0,003	0,005	Striebro	0,05	0,05
Kobalt	-	0,05	Zinok	3,0	0,1

OBLASTI VÝSKYTU ARZÉNU V PODZEMNÝCH VODÁCH SLOVENSKA

Najaktuálnejším problémom na Slovensku, čo sa týka ťažkých kovov, je v prvom rade zvýšená kontaminácia arzénu a v druhej rade antimónu, ktoré sa najčastejšie vyskytujú v slovenských vodných zdrojoch. Na základe doterajších výsledkov štátneho zdravotného dozoru a zohľadnenia laboratórnych výsledkov prevádzkovateľov verejných vodovodov miest a obcí možno situáciu na Slovensku z hľadiska výskytu ťažkých kovov (arzén, antimón) zhodnotiť nasledovne [1] :

1. Prekročenie najvyššej medznej hodnoty v ukazovateli arzén ($As = 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$) vo vodárenských lokalitách v okresoch :
 - Banská Bystrica – obec Pohronský Bukovec
 - Brezno – obce Jasenie, Predajná, Nemecká, Podbrezová
 - Košice – Zlatá Idka
 - Levice – Nová Dedina, Santovka
 - Prievidza – Dlžín
 - Zlaté Moravce – Zlatno
 - Veľký Krtíš – Modrý Kameň - Riečky, obec Dolné Strháre
 - Žiar nad Hronom – Hliník nad Hronom, Lehôtka pod Brehmi, Rudno nad Hronom, Štiavnické Bane, Kohútov – Nová Baňa

ODSTRAŇOVANIE ŤAŽKÝCH KOVŮ Z VODY

Používanie pitných vôd s nadlimitnými koncentráciami arzénu a antimónu predstavuje značné riziká pre ľudský organizmus. Z tohto dôvodu by sa mali zavedené limitné koncentrácie týchto kovov pre zdravotne nezávadnú pitnú vodu dodržiavať. Ak nie je možné zabezpečiť pre spotrebiteľa pitnú vodu v zmysle uvedeného limitu (NV č.354/2006 Z.z), je potrebné zabezpečiť náhradný vodný zdroj, prípadne vodu upravovať. Riešenie je potrebné posúdiť i z ekonomického hľadiska. Každá z metód úpravy vody má svoje výhody, ale i nevýhody.

V prípade úpravy veľkých vodných zdrojov (hlavne vôd povrchových) technologický postup odstraňovania ťažkých kovov pozostáva z koagulácie a filtrácie (tzv. jednostupňová úprava vody), resp. z koagulácie, sedimentácie a filtrácie (dvojstupňová úprava vody). Využíva sa zrážanie dávkovaním koagulantu, pričom na stupeň odstraňovania ťažkých kovov z vody vplýva použitý typ koagulantu, veľkosť dávky koagulantu, hodnota pH počas koagulácie a počiatočná hodnota ťažkých kovov v upravovanej vode.

V prípade malých vodných zdrojov nie je vhodné používať náročné technologické zostavy. Najčastejšie sa na úpravu vody používa adsorpcia na vhodnom adsorpčnom materiáli. Sorpcia predstavuje jednoduchú (z hľadiska prevádzky), efektívnu a ekonomicky prijateľnú metódu odstraňovania ťažkých kovov a to vďaka možnosti využitia širokého spektra látok so sorpčnou schopnosťou – sorbentov. Ako cenovo prístupné sorbenty môžu byť využité niektoré prírodné materiály (zeolity), ale aj odpady z priemyslu a poľnohospodárstva. Medzi najviac testované sorbenty ťažkých kovov patria oxidy a oxihydroxidy železa, aktivovaná alumina, hydroxidom železa obalený piesok, aktívne uhlie, média s vrstvou TiO_2 alebo MnO_2 na povrchu a pod.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Sorpčné materiály

Cieľom tejto práce bolo na vodnom zdroji so zvýšeným obsahom arzénu porovnať účinnosť odstraňovania arzénu z vody vybranými sorpčnými materiálmi – Bayoxide E33, KEMIRA CFH 12 a granulovaný hydroxid železitý – GEH. Ich základné fyzikálne a chemické vlastnosti sú uvedené v tab. 2.

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 arzenovej 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 $11 \div 5\,000 \mu\text{g/l}$ a s obsahom železa $50 \div 10\,000 \mu\text{g/l}$.

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 g AsV na 1 kg CFH 12), vyššia účinnosť pri nižších nákladoch, za predpokladu využitia celej adsorpčnej kapacity (optimálne nastavenie filtrácie, prania a pH) [3].

Granulovaný hydroxid železitý - **GEH** je nový materiál, ktorý bol len nedávno vyvinutý na Berlínskej univerzite na odbore Kontroly kvality vody, za účelom odstraňovania arzénu a antimónu z vody. Technológia úpravy pozostáva z adsorpcie kontaminantov na granulovaný hydroxid železitý (GEH–sorbent) uložený v reaktore, ktorým preteká upravovaná voda. [4, 5].

Tabuľka 2. Fyzikálne and chemické vlastnosti adsorpčných materiálov

Parameter	Bayoxide E33	KEMIRA CFH 12	GEH
Základný materiál/aktívna zložka	syntetický oxid železitý s obsahom Fe ₂ O ₃ >70% 90,1% α-FeOOH	granulovaný hydroxid oxid železitý FeOOH FeOOH obsah > 50%	Fe(OH) ₃ s obsahom 52-57% kryšt. β-FeOOH
Popis	suchý zrnitý materiál	suchý zrnitý materiál	vlhký zrnitý materiál
Farba	jantárová	hnedá až hnedočervená	tmavohnedá
Sypná (objemová) hmotnosť	0,45 [g.cm ⁻³]	1,123 [g.cm ⁻³]	1,22-1,29 [g.cm ⁻³]
Špecifický adsorpčný povrch	120 – 200 [m ² .g ⁻¹]	120 [m ² .g ⁻¹]	250 – 300 [m ² .g ⁻¹]
Veľkosť zrna	0,5 – 2 [mm]	1 - 2 [mm]	0,32 – 2 [mm]
Pórovitosť zrn	85 [%]	72-80 [%]	72 - 77 [%]
Pracovná oblasť pH	6,0 – 8,0	6,5 – 7,5	5,5 – 9,0
Regenerácia	nie	nie	nie

VODNÝ ZDROJ – DUBNÁ SKALA

Vodný zdroj sa nachádza v kameňolome Dubná Skala (Evrovia Kameňolomy s.r.o. Košice) v Malej Fatre, ide o vrt DS1, hĺbka 30 m, výdatnosť zdroja cca $0,85 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, hladina vody vo vrte sa ustálila na úrovni 2,94 m od odberného bodu (čerpadlo je umiestnené 15 m pod terénom), pričom na jej výšku má vplyv množstvo zrážok.

Podzemná voda z vrtu DS1 nevyhovuje Nariadeniu vlády č.354/2006 Z.z. vzhľadom na zvýšený výskyt arzénu v tejto vode ($0,017$ až $0,102 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a je potrebné ju upravovať.

Na úpravu vody boli použité sorpčné materiály GEH, CFH12 a Bayoxide E33, pričom bol použitý tento technologický postup úpravy vody

Surová voda → filtrácia a adsorpcia

Výsledky poloprevádzkových experimentov

Experimentálne zariadenie je umiestnené za chlórovaním, voda je odoberaná priamo z vodovodu.

Filtračné kolóny sú zo skla, priemer kolóny bol 5,0 cm a výška kolóny 1 m, plocha kolóny $19,635 \text{ cm}^2$, výška filtračného média 60 cm. Navrhnutý systém ventilov umožňuje rozdeliť prichádzajúcu vodu buď na filtráciu alebo na pranie.

Počas experimentov bola sledovaná kvalita surovej vody (obsah As) a upravenej vody na odtoku z jednotlivých filtračných kolón. Zároveň bolo vodomermom sledované množstvo vody na vstupe do filtračných kolón a prietok vody na odtoku z každej kolóny. V tab. 3 je uvedený chemický rozbor upravovanej vody. Okrem As sa vo vode nevyskytujú iné ťažké kovy.

Tabuľka 3. Výsledky rozboru vody z vrtu DS1

Parameter	Jednotky	DS1	Parameter	Jednotky	DS1
pH		7,83	NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	0,02
vodivosť	mS/m	39,8	Fe celk.	mg.l ⁻¹	0,04
farba	mg.l ⁻¹ Pt	3	Mn	mg.l ⁻¹	0,002
zákal	ZF	1,28	Al	mg.l ⁻¹	0,039
CHSK - Mn	mg.l ⁻¹	< 0,05	Cl ⁻	mg.l ⁻¹	2,66
Ca+Mg	mmol.l ⁻¹	0,986	NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	8,05
O ₂	%	58	SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	33,0
RL(105oC)	mg.l ⁻¹	160	F ⁻	mg.l ⁻¹	0,24

Surová voda prechádza cez filtračné kolóny v smere zhora nadol, pričom priemerná filtračná rýchlosť sa pohybuje v hodnotách 5,10 m.hod⁻¹ (GEH), 5,05 m.hod⁻¹ (CFH12), a 4,91 (Bayoxide E33). Podmienky filtrácie sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka 4. Podmienky filtrácie

Parameter	GEH	Bayoxide E33	CFH12
Zrnitosť [mm]	0,32 – 2,0	0,25 – 2,0	1 – 2
Výška filtračnej náplne [cm]	60	60	60
Priem. prietok kolónou [ml.min ⁻¹]	166,89	160,67	165,27
Priem. filtračná rýchlosť [m.hod ⁻¹]	5,10	4,91	5,05
Priemerný čas zdržania v kolóne [min]	7,059	7,332	7,128

Experimenty v súčasnosti ešte prebiehajú, výsledky budú uvedené v prezentácii. Zatiaľ po asi 500 hodinách prevádzky neboli zistené hodnoty nad 10 µg.l⁻¹ (NV č.354/2006).

Experimentálne merania sú uskutočnené za finančnej podpory projektu APVV-0379-07.

Literatúra

- [1] Koppová K. a Drímal M.: Poznatky a skúsenosti z prvého roku plnenia projektu EÚ – Hodnotenie rizika arzénu a molekulárna epidemiológia. In: Zborník „Pitná voda 2003“. Trenčianske Teplice 2003, str. 134 – 139.
- [2] Munka K.: Odstraňovanie arzénu a antimónu z pitnej vody. In: Zborník „Pitná voda 2000“. Trenčianske Teplice, október 2000, str. 25 – 29.
- [3] 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, pp. 161-170.
- [4] Ilavský J., Barloková D.: Nové sorpčné materiály v odstraňovaní kovov z vody. Zborník odborných prác z konferencie s medzinárodnou účasťou Pitná voda 2008. IX. ročník, Tábor, jún 2008, str. 195-200.
- [5] Ilavský J., Barloková D.: Odstraňovanie ťažkých kovov z vody sorpčnými materiálmi. Vodní hospodářství, ročník 57, 8/2007, str. 302-304, 6319 ISSN 1211-0760.

