

# ODSTRAŇOVANIE ARZÉNU A ANTIMÓNU Z VODY OXIDOM CERIČITÝM

**doc. Ing. Ján Ilavský, PhD.<sup>1)</sup>, doc. Ing. Danka Barloková, PhD.<sup>1)</sup>,  
dpt. Viliam Šimko<sup>2)</sup>, Ing. Ondrej Kapusta<sup>2)</sup>**

<sup>1)</sup>Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, SvF STU Bratislava,  
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, [jan.ilavsky@stuba.sk](mailto:jan.ilavsky@stuba.sk), [danka.barlokova@stuba.sk](mailto:danka.barlokova@stuba.sk),  
<sup>2)</sup>Stredoslovenská vodárenská spoločnosť, Partizánska cesta 5, 974 00 Banská Bystrica

## Úvod

Zvýšená pozornosť ťažkým kovom vo vodách sa venuje od roku 1998, kedy bola urobená novelizácia STN 75 7111 Pitná voda. Transpozíciou Smernice 98/83/EC a odporúčaní WHO [1,2] do našej legislatívy sa znížili, resp. po prvýkrát stanovili limitné koncentrácie niektorých ťažkých kovov (napr. As, Sb), čo spôsobilo, že niektoré slovenské vodné zdroje sa stali nevyhovujúce a pre ich ďalšie využívanie si vyžadujú vhodnú úpravu. 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. Poznatky o zdravotných aspektoch výskytu niektorých ťažkých kovov v pitných vodách sú zahrnuté v publikácii *Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Suppliers* [3].

## Odstraňovanie ťažkých kovov z vody

V prípade že nie je možné zabezpečiť pre spotrebiteľa pitnú vodu v zmysle súčasnej legislatívy (Nariadenie vlády č.496/2010 Z.z), je potrebné zabezpečiť náhradný vodný zdroj, prípadne vodu upravovať. Riešenie je potrebné posúdiť i z ekonomického hľadiska. Doprava vody z inej lokality, resp. použitie rôznych metód úpravy vody má svoje výhody, ale i nevýhody.

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

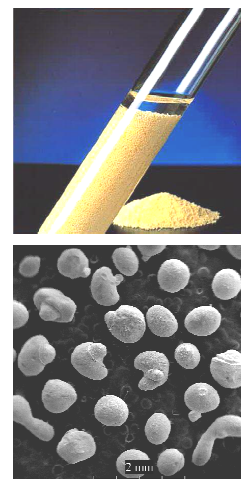
V prípade malých vodných zdrojov nie je vhodné používať náročné technologické zostavy. Najčastejšie sa na úpravu vody používa adsorpcia na vhodnom adsorpčnom materiáli. Proces dvojestupňovej filtrácie predstavuje z hľadiska prevádzky jednoduchú, efektívnu a ekonomicky prijateľnú metódu odstraňovania ťažkých kovov a to vďaka možnosti využitia širokého spektra látok so sorpčnou schopnosťou – sorbentov. Medzi najviac používané sorbenty ťažkých kovov patria oxidy a oxihydroxidy železa, aktivovaná alumina, hydroxidom železa obalený piesok, aktívne uhlie, média s vrstvou TiO<sub>2</sub> alebo MnO<sub>2</sub> na povrchu a pod [4,5]. Na účinnosť odstraňovania ťažkých kovov má vplyv kvalita upravovanej vody (pH, kremík, fosfor, fluoridy, sírany, chloridy, vanád, celková mineralizácia, Fe a Mn), oxidačno-redukčné podmienky a mocnosť kovov [6,7]. Napr. Arzén sa môže vyskytovať vo vode vo forme ako As(III) alebo ako As(V). V pitných vodách, ktorých pH je v rozmedzí 6-9, prevláda forma arzenitanu (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>),

zatiaľ čo vo forme arzeničnanu je prezentovaný ako anión  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Kvôli rozdielnosti náboja arzenitanu a arzeničnanu v oblasti pH od 6 do 9, neutrálne nabitý arzenitan sa z vody ťažšie odstraňuje v porovnaní s arzeničnanom. Preto je potrebné arzenitan oxidáciou previesť na arzeničnan a až potom odstraňovať z vody [8].

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť práce je rozdelená na dve časti, nakoľko cieľom práce bolo overiť sorpčné vlastnosti oxidu ceričitého (READ-As) pri odstraňovaní arzenu z vody v lokalite Jasenie a porovnať účinnosť materiálov READ-As a GEH pri odstraňovaní antimónu z vody v lokalite Dúbrava.

READ-As bol poskytnutý spoločnosťou Global Water KFT. Materiál bol vyvinutý firmou Nihon Kaisui Co Ltd v Japonsku. Ide o granulovaný oxid ceričitý. READ-As je vhodný pre odstraňovanie arzenu z vody v širokom rozmedzí podmienok a účinne sorbuje aj arzenitan a arzeničnan. Oxidácia arzenitanu na arzeničnan nie je potrebná. Nevyžaduje sa ani úprava pH vody pred a po sorpcii. Tento materiál je možné regenerovať prídavkom hydroxidu sodného, potom chlórnanu sodného a nakoniec premytím vodou. Regenerovaný materiál potrebujú neutralizáciu s HCl a premytie vodou pred ďalším použitím. V závislosti na množstve sorbentu a chemického zloženia vody by sa regenerácia mala vykonávať po 4 až 12 hodinách. Po 7 až 10 rokoch je potrebné celú náplň filtra vymeniť, pričom takýto materiál nie je nebezpečný [9].



**Tabuľka 1. Fyzikálno-chemické vlastnosti READ-As a GEH**

Parameter	READ-As	GEH
Základný materiál/ aktívna zložka	Oxid ceričitý >98%	hydroxid železitý + kryšt. $\beta\text{-FeOOH}$
Popis materiálu	vlhký, zrnitý	vlhký, zrnitý
Farba	žltá	tmavohnedá
Sypná hmotnosť [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	0,76	1,25
Špecifický adsorpčný povrch [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]	120	250-300
Zrnitosť [mm]	0,3-1,0	0,3-2,0

Materiál GEH bol získaný od spoločnosti GEH Wasserchemie, Nemecko. Ide o sorpčný materiál, vyvinutý na Berlínskej univerzite na odbore Kontroly kvality vody za účelom odstraňovania arzenu z vody. Pozostáva z hydroxidu železitého a oxyhydroxidu  $\beta\text{-FeOOH}$  s obsahom sušiny 57 hmotn.% ( $\pm 10\%$ ). Obsah železa je 610 g/kg ( $\pm 10\%$ ) v suchom stave [10,11].

## Vodný zdroj Jasenie

Úpravňa vody Jasenie s výdatnosťou  $15 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$  upravuje pramenitú vodu, ktorá obsahuje arzén v koncentrácii cca.  $0,060 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . V nadväznosti na hydrologické pomery sú v určitých obdobiach tieto hodnoty aj vyššie.

Na overenie účinnosti eliminácie As z vody bolo použité poloprevádzkové zariadenie v ktorom upravovaná voda pretekala cez sorbent READ-As formou dvojstupňovej filtrácie, pričom celkový objem sorbentu bol cca 50 litrov a výkon zariadenia  $250 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ . Jednalo sa o uzatvorený filter z plastu, vnútorný priemer kolóny 24,4 cm, s plochou  $467,6 \text{ cm}^2$ , výška kolóny 1 m, výška náplne 53,4 cm. Voda prechádzala filtračným zariadením v smere zhora nadol.

## Vodný zdroj Dúbrava

VZ Dúbrava s výdatnosťou cca  $40 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$  tvorili tri pramene (Brdáre, Močidlo, Škripeň), v súčasnosti sa využíva na zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou (obce Dúbrava, Ľubela, Gótovany) iba prameň Škripeň, ktorý neobsahuje antimón. Ostatné pramene sú kontaminované antimónom. Za hlavnú príčinu zvýšených koncentrácií antimónu v prameňoch Močidlo a Brdáre sa považuje existencia ložiska antimónu a banská činnosť v tejto lokalite, ako aj vysoká koncentrácia antimónu v banských vodách, premývanie haldy hlušiny ako aj odkaliska, v ktorých sú vysoko antimónom obohatené horniny, dažďovou vodou, ktorá dotovala podzemné vody alebo povrchový tok Križianky [12].

Na overenie účinnosti eliminácie antimónu boli použité dve adsorpčné kolóny naplnené sorpčným materiálom READ-As a GEH. Adsorpčná kolóna bola vyrobená zo skla, priemer kolóny bol 5,0 cm, výška kolóny 80 cm, výška náplne 48 cm v prípade materiálu READ-As a 49 cm v prípade materiálu GEH. Surová voda prechádzala filtračným zariadením v smere zdola nahor.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Postup úpravy vody vychádzal zo schémy :

surová voda → filtrácia a adsorpcia (bez regenerácie a prania filtrov).

Surová voda bez akejkoľvek predúpravy prechádzala filtračným zariadením, pričom bola sledovaná koncentrácia arzénu a antimónu v surovej a upravenej vode na odtoku z jednotlivých filtračných kolón. Zároveň bol sledovaný prietok vody na odtoku z každej kolóny a množstvo prefiltrovanej vody.

### Experiment 1 – Odstraňovanie arzénu

Počas poloprevádzkových skúšok v UV Jasenie sa koncentrácie arzénu v surovej vode pohybovali v rozmedzí  $55\text{--}60 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (priemer  $58,71 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), filtračná rýchlosť  $5,35 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ , doba zdržania vody v kolóne (EBCT) 5,99 min. Podmienky filtrácie sú uvedené v tab. 2.

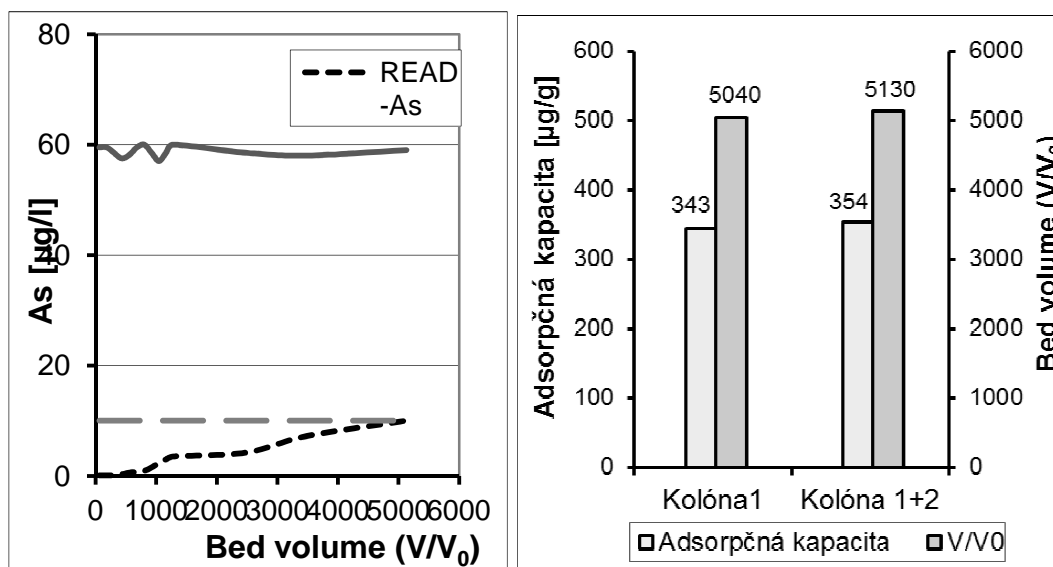
**Tabuľka 2. Podmienky filtrácie (priemerné hodnoty)**

Parameter	READ-As
Zrnitosť [mm]	0,3 -1,0
Výška filtračnej náplne [cm]	53,4
Objem náplne jednej kolóny [l]	24,97
Hmotnosť náplne jednej kolóny [g]	18980
Priem. prietok kolónou [ $\text{l}\cdot\text{hod}^{-1}$ ]	250
Priem. filtračná rýchlosť [ $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	5,35
Doba zdržania v kolóne [min]	5,99

Na obr. 1 je znázornený priebeh koncentrácií arzénu v závislosti od pomeru  $V/V_0$  (tzv. bed volume) pre dvojestupňovú filtráciu, ako aj vypočítané hodnoty adsorpčnej kapacity READ-As (v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a bed volume na odtoku z kolóny č.1 a na konci dvojestupňovej filtrácie (spolu kolóny č.1 a 2 sériovo zapojené za sebou) pre koncentráciu  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  As. V tab. 3 sú zosumarizované výsledky odstraňovania arzénu z vody v UV Jasenie.

V prípade kolóny č.1 bola prekročená hodnota  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  As v upravenej vode po 507 hodinách prevádzky filtračného zariadenia. Množstvo vody, ktoré pretieklo týmto filtračným zariadením za toto obdobie predstavuje  $126 \text{ m}^3$ , t.j. 5040 násobok objemu náplne. Nakoľko pre dvojestupňovú filtráciu nebola na konci experimentov prekročená limitná hodnota  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  As v upravenej vode ani po 700 hodinách prevádzky, bol čas

dosiahnutia limitnej hodnoty ako aj bed volume, množstvo pretečenej vody a množstvo zachyteného arzénu vypočítaný extrapoláciou (v tab. 3 označené \*).



**Obr.1. Priebek odstraňovania As z vody (vľavo) sorpčným materiálom READ-As v závislosti od pomeru  $V/V_0$  (bed volume) a hodnoty adsorpčnej kapacity a bed volume pre koncentráciu  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  As na odtoku z kolón (vpravo)**

**Tabuľka 3. Výsledky odstraňovania arzénu z vody materiálom READ-As**

Parameter	Kolóna 1	Kolóny 1 a 2
Celkový čas filtrácie [hod]	700	700
Čas filtrácie [hod] po prekročení limitu $10 \mu\text{g.l}^{-1}$	507	1020*
Celkové množstvo pretečenej vody [ $\text{m}^3$ ]	174	174
Množstvo pretečenej vody [ $\text{m}^3$ ] po limit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$	126	255*
Pomer objemu pretečenej vody k objemu náplne kolóny (po limit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) – bed volume	5040	5130*

Pri daných prevádzkových podmienkach (priemerná koncentrácia As v surovej vode  $58,71 \mu\text{g.l}^{-1}$ , filtračná rýchlosť  $5,35 \text{ m.h}^{-1}$ ) bolo v kolóne č.1 s materiálom READ-As o hmotnosti 18,98 kg adsorbovaných 6,51 g As, pri dvojstupňovej filtrácii a hmotnosti náplne 37,96 kg bolo adsorbovaných 13,4 g arzénu, pričom množstvá adsorbovaného arzénu sú vypočítané pre hodnoty  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  arzénu na odtoku z filtračných kolón. Na základe týchto výsledkov bola adsorpčná kapacita READ-As  $343 \mu\text{g.g}^{-1}$  v prípade kolóny č.1 a  $354 \mu\text{g.g}^{-1}$  v prípade dvoch kolón zapojených za sebou (obr. 1).

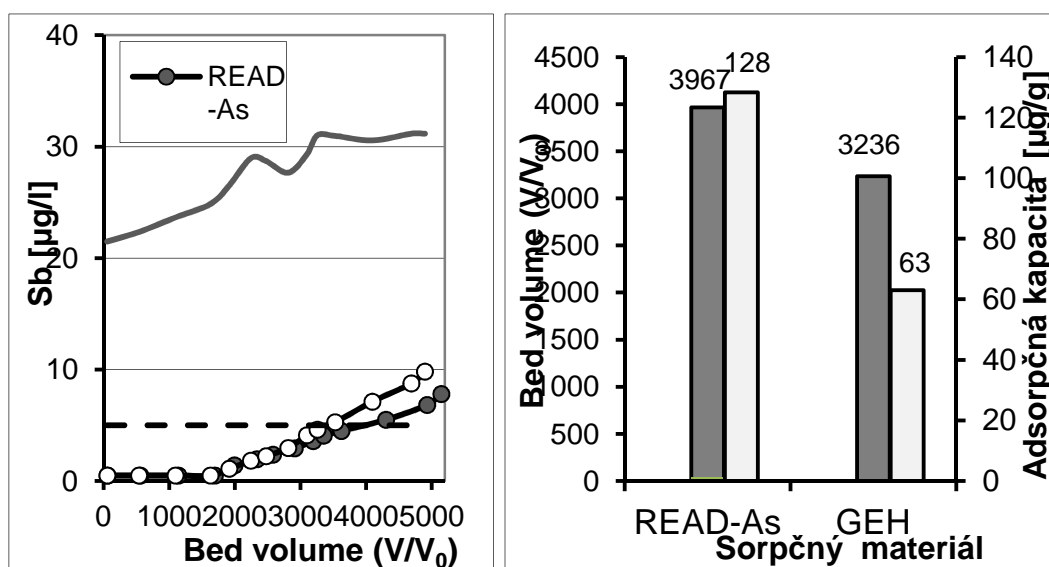
### Experiment 2 – Odstraňovanie antimónu

V rámci modelových skúšok sa koncentrácie antimónu v surovej vode pohybovali v rozmedzí  $21,5\text{-}31,8 \mu\text{g.l}^{-1}$  (priemer  $27,73 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). V prípade kolóny s materiálom READ-As sa filtračné rýchlosti pohybovali v rozmedzí  $5,44\text{-}5,68 \text{ m.h}^{-1}$ , v kolóne s materiálom GEH boli filtračné rýchlosti  $5,44\text{-}5,81 \text{ m.h}^{-1}$ , doba zdržania vody v kolóne (EBCT) 5,16 min pre READ-As a 5,29 min pre GEH. Podmienky filtrácie sú v tab. 4.

Na obr. 2 je znázornený priebek koncentrácií antimónu v závislosti od pomeru  $V/V_0$  (tzv. bed volume), ako aj vypočítané hodnoty adsorpčnej kapacity (v  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) a bed volume použitých materiálov READ-As a GEH pre koncentráciu antimónu na odtoku z adsorpčných náplní  $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Výsledky odstraňovania Sb z vody vyjadruje tab. 5.

**Tabuľka 4. Podmienky filtrácie (priemerné hodnoty)**

Parameter	READ-As	GEH
Zrinitosť [mm]	0,3 -1,0	0,32 – 2,0
Výška filtračnej náplne [cm]	48	49
Hmotnosť náplne [g]	717,5	1204,8
Priem. prietok kolónou [ml.min <sup>-1</sup> ]	182,57	181,86
Priem. filtračná rýchlosť [m.h <sup>-1</sup> ]	5,579	5,557
Doba zdržania v kolóne [min]	5,163	5,292



**Obr.2. Priebieh odstraňovania Sb z vody (vľavo) sorpčnými materiálmi READ-As a GEH v závislosti od pomeru  $V/V_0$  (bed volume) a hodnoty bed volume, resp. adsorpčnej kapacity týchto materiálov pre koncentráciu  $5 \mu\text{g.l}^{-1}$  Sb na odtoku z adsorpčných náplní (vpravo)**

V prípade sorpčného materiálu READ-As bola prekročená hodnota  $5 \mu\text{g.l}^{-1}$  Sb po 336 hodinách prevádzky (285,5 hod pre GEH), množstvo vody, ktoré pretieklo filtračným zariadením za toto časové obdobie predstavuje  $3,74 \text{ m}^3$ , t.j. 3967 násobok objemu filtračnej náplne (3236 násobok v prípade GEH). Kapacita adsorpčnej náplne nebola úplne vyčerpaná ani po pretečení  $4,85 \text{ m}^3$  vody (t.j. 5146 násobok objemu náplne).

**Tabuľka 3. Výsledky odstraňovania antimónu z vody**

Parameter	READ-As	GEH
Celkový čas filtrácie [hod]	433	433
Čas filtrácie [hod] po prekročení limitu $5 \mu\text{g.l}^{-1}$	336,3	285,5
Celkové množstvo pretečenej vody [ $\text{m}^3$ ]	4,85	4,71
Množstvo pretečenej vody [ $\text{m}^3$ ] po limit $5 \mu\text{g.l}^{-1}$	3,74	3,11
Pomer objemu pretečenej vody k objemu náplne kolóny (po limit $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) – bed volume	3967	3236

Pri daných prevádzkových podmienkach (koncentrácia antimónu v surovej vode  $27,73 \mu\text{g.l}^{-1}$ , filtračná rýchlosť  $5,58 \text{ m.h}^{-1}$  v kolóne s materiálom READ-As, resp.  $5,56 \text{ m.h}^{-1}$  s materiálom GEH) bolo v náplni READ-As o hmotnosti 717,5 g adsorbovaných  $92165 \mu\text{g}$  antimónu a v náplni GEH o hmotnosti 1204,9 g bolo adsorbovaných  $75945 \mu\text{g}$  antimónu. Z výsledkov vyplynulo, že adsorpčná kapacita READ-As bola  $128,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  a GEH  $63,0 \mu\text{g.g}^{-1}$  (obr. 2).

## ZÁVER

Vykonané technologické skúšky s podzemnou vodou z prameňa v lokalite Dúbrava a Jasenie preukázali, že pomocou sledovaných sorpčných materiálov je možné znížiť obsah antimónu a arzénu vo vode na hodnoty, ktoré limituje Nariadenie vlády č.496/2010 pre pitnú vodu.

Prvýkrát na Slovensku bol odskúšaný materiál READ-As pre odstraňovanie ťažkých kovov (As, Sb) z vody, ide o nový materiál vyrobený v Japonsku (oxid ceričitý), dodaný maďarskou firmou Global Water Filter, jeho výhodou je, že je regenerovateľný. Podľa údajov maďarskej firmy pri úprave 1000 m<sup>3</sup> vody za deň (koncentrácia 20 µg.l<sup>-1</sup> As) predstavujú celkové náklady (prevádzkové, investičné, likvidácia odpadu) 0,0975 €/m<sup>3</sup>.

Z výsledkov vyplýva, že pri odstraňovaní antimónu z vody v lokalite Dúbrava bol materiál READ-As účinnejší ako GEH, pre priemerné koncentrácie antimónu v surovej vode 27,73 µg.l<sup>-1</sup>, filtračnú rýchlosť 5,579 m/h dosiahla koncentrácia antimónu 5 µg.l<sup>-1</sup> na odtoku z náplne s výškou 48 cm hodnotu V/V<sub>0</sub> (bed volume) 3967 a adsorpčnú kapacitu 128,4 µg.g<sup>-1</sup>. Limitná koncentrácia antimónu 5 µg.l<sup>-1</sup> bola prekročená po 336 hodinách prevádzky modelového zariadenia, pričom za tento čas pretieklo náplňou 3,74 m<sup>3</sup> vody. U materiálu GEH bola zistená nižšia účinnosť odstraňovania Sb z vody v porovnaní s doteraz publikovanými výsledkami (vplyvom zmeny pH surovej vode).

Poloprevádzkovými skúškami v lokalite Jasenie bola pre vody s obsahom arzénu 55-60 µg.l<sup>-1</sup> a filtračnú rýchlosť 5,35 m.h<sup>-1</sup> pri dvojstupňovej filtrácii s materiálom READ-As zistená adsorpčná kapacita 354 µg.g<sup>-1</sup> a pomer V/V<sub>0</sub> (bed volume) 5130 µg.g<sup>-1</sup> (tab. 5), tieto hodnoty boli stanovené pri dosiahnutí limitnej koncentrácie arzénu (10 µg.l<sup>-1</sup>) na odtoku z kolón. Uvedené hodnoty sú výrazne vyššie ako v prípade antimónu.

## Pod'akovanie

Experimentálne merania boli uskutočnené za finančnej podpory projektu VEGA 01/1243/12.

## Literatúra

- [1] Smernica Rady 98/83/ES o akosti vody určenej k ľudskej spotrebe, 1998 (DWD)
- [2] WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. 2nd ed., WHO Press: Geneva 1998.
- [3] Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Suppliers. AWWA, 1990
- [4] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D. (1999): A review of potentially low – cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33(11), 2469-2479.
- [5] Mohan, D., Pittman, Ch.U.Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142, 1-53.
- [6] Nguyen, V.L., Chen, W.H., Young, T., Darby, J. (2011) Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: Rapid small scale column tests. *Water Res.* 45(14), 4069-4080.
- [7] Zeng, H.; Arashiro, M.; Giammar, D. (2008) Effect of water chemistry and flow rate on arsenate removal by adsorption to an iron-based sorbent. *Water Research* 42, 4629-4636.
- [8] Bissen, M., Frimmel F.H. (2003) Arsenic- A Review; Part II: Oxidation of Arsenic and its removal in water treatment. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 31, 97-107.
- [9] <http://globalwater.hu/index.php/globalwater/oldal/termekek.html>
- [10] Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U. (1998) Granular Ferric Hydroxide – A New Adsorbent for the Removal of Arsenic from Natural Water. *J. Water Supply: Res. and Technol.-Aqua*, 47, 30-35.
- [11] [http://www.geh-wasserchemie.de/files/datenblatt\\_geh101\\_en\\_web.pdf](http://www.geh-wasserchemie.de/files/datenblatt_geh101_en_web.pdf), 2014.
- [12] Munka K. a kol.: Návrh technológie odstraňovania antimónu z vodných zdrojov SKV Dúbrava a Partizánska Ľupča. Záverečná správa, VÚVH Bratislava, 1999.