

NOVÉ SORPČNÉ MATERIÁLY BAYOXIDE 33, GEH, CFH12 V ÚPRAVE VODY

Ing. J. Ilavský, Ph.D.; Ing. D. Barloková, Ph.D.

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU Bratislava,
jan.ilavsky@stuba.sk, [danka.barloková@stuba.sk](mailto:danka.barloкова@stuba.sk)

1 ÚVOD

Zvýšená pozornosť ťažkým kovom vo vodách sa venuje od roku 1998, kedy bola schválená novelizácia STN 75 7111 Pitná voda. V tejto norme sa znížili, resp. po prvýkrát stanovili limitné koncentrácie niektorých toxických ťažkých kovov (napr. As, Sb). Zmena legislatívy ako aj vplyv prírodno-geochemických a antropogénnych zdrojov kontaminácie spôsobili, že niektoré slovenské vodné zdroje sa stali nevyhovujúce a pre ďalšie využívanie si vyžadujú vhodnú úpravu [1]. Na odstraňovanie ťažkých kovov z vody existuje niekoľko spôsobov. V súčasnosti adsorpcia oxidmi a oxihydroxidmi železa predstavuje efektívnu, nenáročnú a ekonomicky prijateľnú metódu [2,3,4,5,6]. Cieľom práce bolo v laboratórnych podmienkach a na vybranom vodnom zdroji overiť sorpčné vlastnosti nových sorpčných materiálov – Bayoxide E33, GEH, CFH12 pri odstraňovaní arzénu a antimónu z vody.

2 VLASTNOSTI SORPČNÝCH MATERIÁLOV – GEH, E33, CFH 12

Cieľom tejto práce bolo v laboratórnych podmienkach a 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, novovyvinutý materiál - KEMIRA CFH 12, adsorbent pre odstraňovanie nečistôt z vody, zvlášť arzénu z pitnej vody a granulovaný hydroxid železitý – GEH. 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 $11 \div 5\,000 \mu\text{g/l}$ 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 ($4,9 \text{ g As}^{\text{V}}$ na 1 kg CFH 12), vyššia účinnosť pri nižších nákladoch, za predpokladu využitia celej adsorpčnej kapacity (optimálne nastavenie filtrácie, prania a pH) [7].

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. [8, 9].

Tabuľka 1 Fyzikálne and chemické vlastnosti adsorpčných materiálov

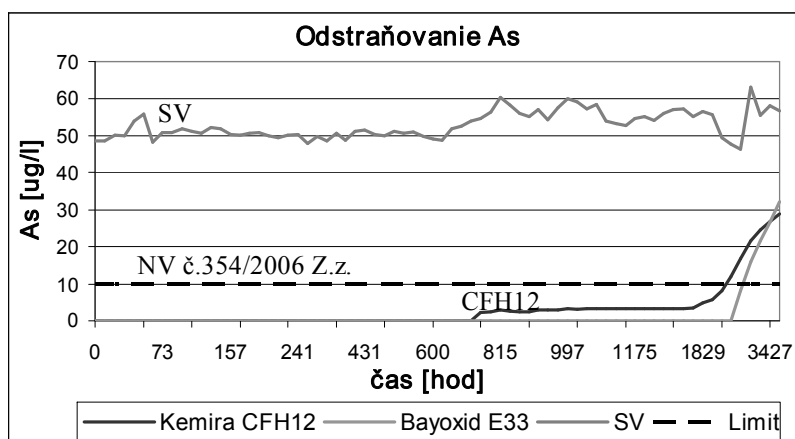
Parameter	Bayoxide E33	KEMIRA CFH 12	GEH
Základný materiál/aktívna zložka	syntetický oxid železitý s obsahom Fe ₂ O ₃ >70% 90,1% α-FeOOH	granulovaný hydroxid oxid železitý FeOOH FeOOH obsah > 50%	Fe(OH) ₃ s obsahom 52-57% kryšt. β-FeOOH
Popis	suchý zrnitý materiál	suchý zrnitý materiál	vlhký zrnitý materiál
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

3 ODSTRAŇOVANIE ARZÉNU Z VODY

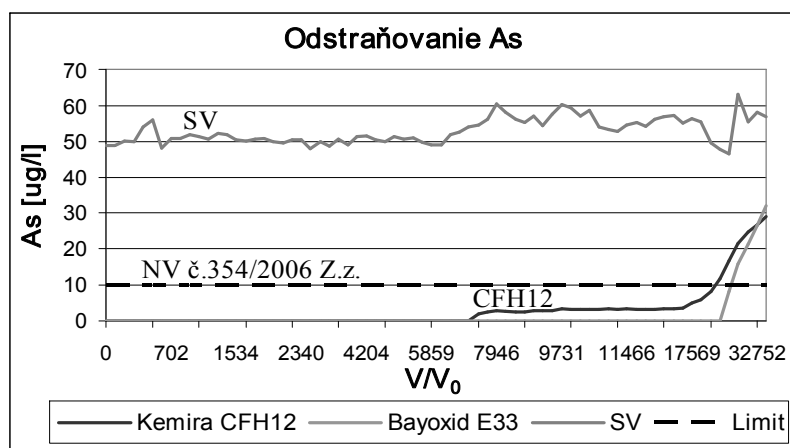
Technologické skúšky sa uskutočnili v laboratóriu na Katedre zdravotného a environmentálneho inžinierstva, ako zdroj vody bola použitá studňa HVS-9 v lokalite Santovka, s obsahom arzénu okolo 18 µg.l⁻¹. Do surovej vody bol pridávaný arzén (použitím certifikovaného štandardu) tak, aby výsledná koncentrácia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

Na overenie účinnosti eliminácie arzénu boli použité dve adsorpčné kolóny vyrobené zo skla, pričom kolóna pozostávala z dvoch častí, vnútorná kolóna s priemerom 2,8 cm bola naplnená adsorpčným materiálom, vonkajšia časť slúžila ako chladič. Celé 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.

Výsledky experimentov najlepšie dokumentuje **obr. 1 a 2**, na ktorých 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 µg.l⁻¹) v pitnej vode daná Nariadením vlády č.354/2006 Zb.z.



Obr. 1 Odstraňovanie arzénu z vody adsorpciou v závislosti od času filtrácie



Obr. 2 Odstraňovanie arzénu z vody adsorpciou v závislosti od pomeru V/V_0 (V - objemu upravovanej vody, V_0 - objem filtračnej náplne)

Na základe dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že obidva použité materiály sú vhodné na odstraňovanie arzénu z vody. Účinnosť odstraňovania As vyjadruje **tab. 2**.

Tabuľka 2 Účinnosť odstraňovania arzénu z vody počas filtrácie - adsorpcie

Parameter	Bayoxide E33	CFH12
Celkový čas filtrácie [hod]	3578	3578
Čas filtrácie [hod] po prekročení limitu $10 \mu\text{g.l}^{-1}$	2989	2505
Celkové množstvo pretečenej vody [m^3]	12,213	12,201
Množstvo pretečenej vody [m^3] po limit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$	10,222	8,588
Pomer objemu upravovanej vody k objemu kolóny po limit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$	28623	24048

V prípade sorpčného materiálu CFH12 (Kemira) bola prekročená limitná hodnota $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ As po 2505 hodinách prevádzky filtračného zariadenia. Množstvo vody, ktoré pretieklo týmto filtračným zariadením za toto obdobie predstavuje $8,588 \text{ m}^3$, t.j. 24048 násobok objemu náplne. Kapacita adsorpčnej náplne nebola úplne vyčerpaná ani po pretečení $12,201 \text{ m}^3$ vody (t.j. 34167 násobok objemu náplne).

Pri daných prevádzkových podmienkach (priemerná koncentrácia arzénu v surovej vode $52,96 \mu\text{g.l}^{-1}$, priemerná filtračná rýchlosť $5,59 \text{ m.h}^{-1}$, prefiltrovaný objem $8,588 \text{ m}^3$) bolo v náplni CFH12 o hmotnosti 378 g adsorbovaných 454,9 mg arzénu. Z týchto výsledkov vyplýva, že adsorpčná kapacita filtračného materiálu CFH12 je $1203 \mu\text{g.g}^{-1}$.

V prípade sorpčného materiálu Bayoxide E33 bola prekročená limitná hodnota $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ As po 2989 hodinách prevádzky filtračného zariadenia. Množstvo vody, ktoré pretieklo filtračným zariadením za toto časové obdobie predstavuje $10,222 \text{ m}^3$, t.j. 28623 násobok objemu filtračnej náplne. Kapacita adsorpčnej náplne nebola úplne vyčerpaná ani po pretečení $12,213 \text{ m}^3$ vody (t.j. 34200 násobok objemu náplne).

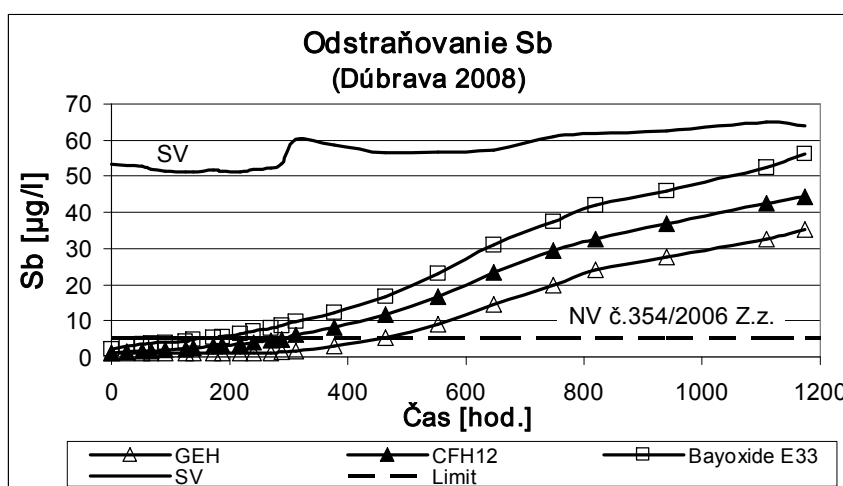
Pri daných prevádzkových podmienkach (priemerná koncentrácia arzénu v surovej vode $52,96 \mu\text{g.l}^{-1}$, priemerná filtračná rýchlosť $5,62 \text{ m.h}^{-1}$, prefiltrovaný objem $10,222 \text{ m}^3$) bolo v náplni Bayoxide E33 o hmotnosti 370 g adsorbovaných 541,4 mg As. Z týchto výsledkov vyplýva, že adsorpčná kapacita filtračného materiálu Bayoxid E33 je $1463 \mu\text{g.g}^{-1}$.

4 ODSTRAŇOVANIE ANTIMÓNU Z VODY

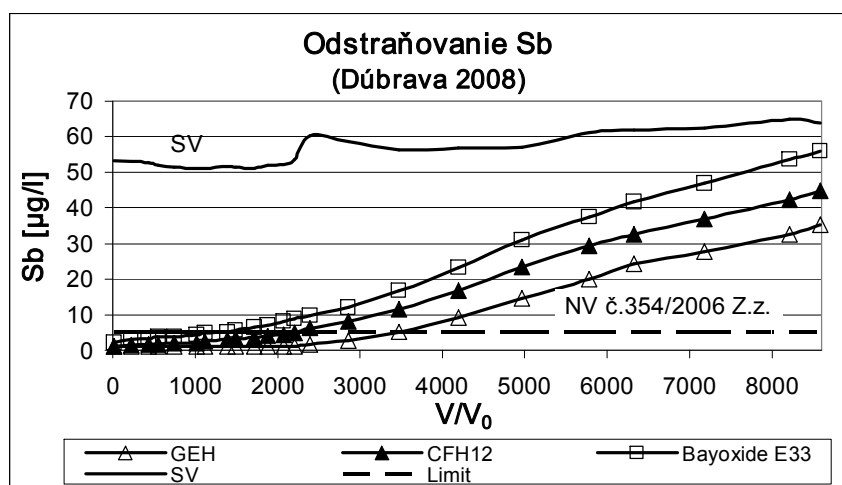
Technologické skúšky sa uskutočnili v zariadení Liptovskej vodárenskej spoločnosti, a.s. v lokalite Dúbrava (bývala chlórOVňa) s výdatnosťou prameňa okolo $40 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$. Tieto skúšky boli zamerané na overenie možnosti využitia nových sorpčných materiálov v odstraňovaní antimónu.

Na overenie účinnosti eliminácie antimónu boli použité tri adsorpčné kolóny naplnené sorpčným materiálom GEH, CFH12 a Bayoxide E33. Adsorpčná kolóna bola vyrobená zo skla, priemer kolóny bol 5,0 cm, výška náplne 60 cm, čo predstavovalo plochu kolóny $19,635 \text{ cm}^2$ a objem kolóny $1178,1 \text{ cm}^3$. Prietok vody do kolóny (v smere zhora nadol) bol meraný priebežne, filtračná rýchlosť dosahovala cca $4,5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Na základe nameraných hodnôt boli zostrojené obr. 3 a 4. Na **obr. 3** je ukázaná závislosť koncentrácie antimónu od času filtrácie a na **obr. 4** účinnosť odstraňovania Sb z vody v závislosti od pomeru objem upravovanej vody V k objemu náplne kolóny V_0 (bed volume). Do obrázkoch sú zahrnuté koncentrácie antimónu surovej a prefiltrovanej vody, ako aj medzná hodnota Sb pre pitnú vodu podľa Vyhlášky č. 354/2006 Zb.z.



Obr. 3 Odstraňovanie Sb z vody v závislosti od času filtrácie



Obr. 4 Odstraňovanie Sb z vody v závislosti od objemu V prefiltrovanej vody k objemu filtračnej náplne (V_0)

Na základe dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že obidva použité materiály sú vhodné na odstraňovanie antimónu z vody. Účinnosť odstraňovania vyjadruje **tab. 3**.

Tabuľka 3 Účinnosť odstraňovania antimónu z vody počas filtrácie – adsorpcie

Parameter	GEH	CFH12	Bayoxide E33
Celkový čas filtrácie [hod]	1174	1174	1174
Čas filtrácie [hod] po prekročení limitu 5 µg.l ⁻¹	463	312	172
Celkové množstvo pretečenej vody [m ³]	10,111	10,08	9,74
Množstvo pretečenej vody [m ³] po limit 5 µg.l ⁻¹	4,088	2,852	1,45
Pomer objemu upravovanej vody k objemu kolóny (po limit 5 µg.l ⁻¹)	3470	2421	1274

V prípade sorpčného materiálu GEH bola prekročená hodnota 5 µg.l⁻¹ Sb po 463 hodinách prevádzky filtračného zariadenia. Množstvo vody, ktoré pretieklo týmto filtračným zariadením za toto obdobie predstavuje 4,088 m³, t.j. 3470 násobok objemu náplne. Kapacita adsorpčnej náplne nebola úplne vyčerpaná ani po pretečení 10,111 m³ vody (t.j. 8582 násobok objemu náplne).

V prípade sorpčného materiálu CFH12 (Kemira) bola prekročená medzná hodnota po 312 hodinách prevádzky, pričom množstvo vody, ktoré pretieklo daným filtračným zariadením za toto časové obdobie predstavuje 2,852 m³, t.j. 2421 násobok objemu filtračnej náplne. Kapacita adsorpčnej náplne nebola úplne vyčerpaná ani po pretečení 10,081 m³ vody (t.j. 8557 násobok objemu náplne).

V prípade sorpčného materiálu Bayoxide E33 bola prekročená medzná hodnota po 172 hodinách prevádzky, pričom množstvo vody, ktoré pretieklo daným filtračným zariadením za toto časové obdobie predstavuje 1,50 m³, t.j. 1274 násobok objemu filtračnej náplne, pričom po pretečení 9,74 m³ vody bola kapacita náplne už vyčerpaná.

Pri daných prevádzkových podmienkach (priemerná koncentrácia antimónu v surovej vode 55,64 µg.l⁻¹, filtračná rýchlosť 4,5 m.h⁻¹, koncentrácia antimónu vo vode na odtoku z filtrov do 5 µg.l⁻¹) bolo v náplni GEH o hmotnosti 1324 g adsorbovaných 222,16 mg antimónu, v náplni CFH12 o hmotnosti 1416 g bolo adsorbovaných 149,71 mg antimónu a v náplni Bayoxide E33 o hmotnosti 998 g bolo adsorbovaných 90,77 mg antimónu. Z týchto výsledkov vyplynulo, že adsorpčná kapacita filtračného materiálu GEH bola 167,8 µg.g⁻¹, v prípade CFH12 bola adsorpčná kapacita 105,7 µg.g⁻¹ a pri Bayoxide E33 bola 90,9 µg.g⁻¹.

5 ZÁVER

Používanie pitných vôd s nadlimitnými koncentraciami antimónu a arzenu 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 vodu s obsahom antimónu alebo arzenu 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 používaných metód i keď sú v súčasnosti posúdené len experimentálne, má svoje výhody, ale i nevýhody. V zásade pre malé vodné zdroje nie je vhodné používať náročné technologické zostavy. Z tohto hľadiska filtrácia cez vhodný sorbent predstavuje nenáročnú technológiu a z hľadiska obsluhy aj maximálne bezpečnú.

Výsledky experimentov v prípade odstraňovania arzénu preukázali, že pomocou nových sorpčných materiálov CFH12 a Bayoxide E33 je možné znížiť obsah arzénu vo vode na hodnoty, ktoré limituje NV SR č.354/2006 pre pitnú vodu. Výsledky potvrdili vysokú účinnosť (sorpčnú kapacitu) týchto materiálov pri odstraňovaní arzénu z vody.

Výsledky poloprevádzkových skúšok s podzemnou vodou z prameňa v lokalite Dúbrava preukázali možnosť použitia sorpčných materiálov GEH, CFH12 a Bayoxidu E33 aj pri odstraňovaní antimónu z vody. Pomocou týchto materiálov je možné znížiť obsah antimónu vo vode na hodnoty, ktoré limituje NV SR č.354/2006 pre pitnú vodu. Získané výsledky potvrdili publikované poznatky zahraničných autorov, podľa ktorých tieto sorpčné materiály majú vyššiu sorpčnú kapacitu (cca 10 krát) pri odstraňovaní arzénu ako antimónu. Avšak výsledky dosiahnuté pri odstraňovaní antimónu poskytujú podklad na využitie sledovaných sorpčných materiálov aj pri odstraňovaní antimónu z vody. Doporučujeme použiť uzavreté filtre s náplňou GEH (experimenty potvrdili jeho najvyššiu účinnosť) a filtračnú rýchlosť 4,5 m.h⁻¹.

Úprava vody filtráciou pomocou sorpčných materiálov je vhodná 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.

Nevýhodou môže byť cena sorpčných materiálov (8 až 15 €/kg), pH vody, prítomnosť solí a iných ťažkých kovov v upravovanej vode, vyššie koncentrácie kovov, prítomnosť organických látok a koloidných častíc v upravovanej vode, nutnosť zneškodňovania použitého sorbentu po vyčerpaní jeho sorpčnej kapacity na skládke nebezpečného odpadu (legislatíva umožňuje zneškodňovanie použitého sorbentu na bežnej skládke do koncentrácie 5 gramov As na kg sušiny), a pod.

Technologické skúšky boli urobené v rámci riešenia grantovej úlohy VEGA 1/4208/07, za finančnej podpory projektu APVV-0379-07.

LITERATÚRA

- [1] Water Quality and Treatment. A handbook of Community Water Suppliers. AWWA, 1990
- [2] Drinking Water Directive 80/778/EEC, COM(94) 612 Final.
- [3] Munka K.: Odstraňovanie arzénu a antimónu z pitnej vody. In: Zborník „Pitná voda 2000“. Trenčianske Teplice, október 2000, str. 25 – 29.
- [4] Ďurža O. a kol.: Environmentálna geochemia niektorých ťažkých kovov, Univerzita Komenského, Bratislava 2002.
- [5] Petrusovski B., Sharma S, Schippers J.C., Shordt K.: Arsenic in Drinking Water. Thematic Overview Paper 17, IRC, March 2007.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Ilavský J., Barloková D.: Odstraňovanie ťažkých kovov z vody sorpčnými materiálmi. Vodní hospodárství, ročník 57, 8/2007, str.. 302-304, 6319 ISSN 1211-0760.