

POROVNANIE SORPČNÝCH MATERIÁLOV GEH A BAYOXIDE E33 PRI ODSTRAŇOVANÍ ANTIMÓNU Z VODY

Ing. Danka Barloková, Ph.D.¹⁾, Ing. Ján Ilavský, Ph.D.¹⁾, Ing. Karol Munka, Ph.D.²⁾

¹⁾ Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, danka.barloкова@stuba.sk, jan.ilavsky@stuba.sk

²⁾ VUVH Bratislava
Nábr. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, munka@vuvh.sk

1. Úvod

Narastanie znečistenia vodných zdrojov má za následok zhoršovanie kvality povrchových a podzemných vôd a vyvoláva potrebu uplatňovať rôzne spôsoby úpravy vody. Zavedením Vyhlášky MZ SR č.151/2004 o požiadavkách na pitnú vodu a kontrolu kvality pitnej vody 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 ďalšie využívanie si vyžadujú vhodnú úpravu. Cieľom práce bolo na vybranom vodnom zdroji overiť sorpčné vlastnosti niektorých nových sorpčných materiálov (Bayoxide E33, GEH) pri odstraňovaní antimónu z vody a porovnať ich účinnosť.

2. Vlastnosti sorpčných materiálov – GEH a Bayoxide E33

Súčasný výskum odstraňovania ťažkých kovov je orientovaný na aplikáciu prírodných materiálov, ako aj odpadov z priemyslu a poľnohospodárstva, ktoré môžu predstavovať cenovo prístupné sorbenty [1]. Medzi najviac testované sorbenty ťažkých kovov patria: zeolity, karbonáty, íly, rašelina, oxidy a oxihydroxidy železa (prírodné, resp. synteticky pripravené na povrchu uhlia, dreva, lignitu, kokosových škrupín), akt. alumina a pod.

V súčasnosti adsorpcia oxidmi a oxihydroxidmi železa predstavuje efektívnu a ekonomicky prijateľnú metódu pre odstraňovanie ťažkých kovov z vôd. Veľké množstvo experimentov, ako aj modelových štúdií adsorpcie kationov ťažkých kovov na uvedené materiály, je popísané v publikáciách [2 - 11].

Cieľom tejto práce bolo na vybranom vodnom zdroji overiť sorpčné vlastnosti niektorých nových sorpčných materiálov (Bayoxide, GEH) pri odstraňovaní antimónu z vody a porovnať ich účinnosť. Ide o materiály, ktoré sa vo svete s úspechom využívajú hlavne pri odstraňovaní arzenu z 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 arzenu 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 Fe a Mn.

Granulovaný hydroxid železitý (GEH) je nový materiál, ktorý bol vyvinutý na Berlínskej univerzite na odbor Kontroly kvality vody, za účelom odstraňovania arzenu a antimónu z vody. Technológia úpravy pozostáva z adsorpcie kontaminantov na granulovaný hydroxid železitý (GEH–sorbent) uložený v reaktore, ktorým preteká upravovaná voda. Progresívnosť tejto metódy spočíva najmä vo vysokej sorpčnej kapacite GEH-sorbentu, ktorý je schopný upraviť 50 – 100 tisíc násobok objemu náplne v závislosti od konkrétnych podmienok.

Tab 1. Fyzikálne and chemické vlastnosti adsorpčných materiálov

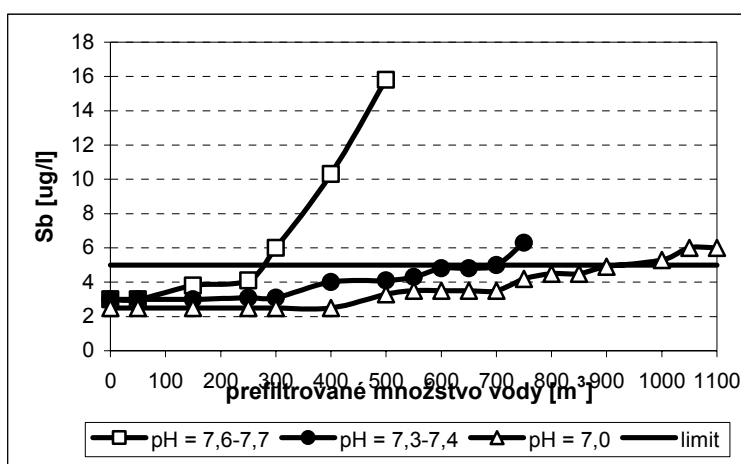
Parameter	Bayoxide E33	GEH
Základný materiál/aktívna zložka	syntetický oxid železitý s obsahom $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ 90,1% $\alpha\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ s obsahom 52-57% kryšt. $\beta\text{-FeOOH}$ 48-43% H_2O (vlhkosť)
Popis	suchý zrnitý materiál	vlhký zrnitý materiál
Farba	jantárová	tmavohnedá
Sypná (objemová) hmotnosť	0,45 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,22-1,29 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
Špecifický adsorpčný povrch	120 – 200 [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	250 – 300 [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]
Veľkosť zrna	0,5 – 2 [mm]	0,32 – 2 [mm]
Pórovitosť zŕn	85 [%]	72 - 77 [%]
Pracovná oblasť pH	6,0 – 8,0	5,5 – 9,0
Regenerácia	nie	nie

2.1. Faktory ovplyvňujúce účinnosť GEH a BAYOXIDE

Účinnosť odstraňovania Sb použitím týchto materiálov závisí od:

- pH vody (nižšie pH zvyšuje sorpčnú kapacitu, ako aj životnosť média), na obr. 1 je zobrazený vplyv pH pri odstraňovaní Sb na adsorpčnom materiály GEH v lokalite Dúbrava [12],
- oxidačno-redukčného potenciálu Sb (t.j. pomeru $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$)
- koncentrácie látok prítomných vo vode, ktoré môžu ovplyvňovať (rušiť) adsorpciu Sb alebo modifikovať povrchové zaťaženie sorpčného materiálu
- koncentrácie látok a koloidných častíc vo vode, ktoré môžu fyzicky blokovať prístup Sb do vnútra častice, resp. k zŕnám adsorpčného média
- špecifického povrchu a rozloženia veľkosti pórov sorpčného materiálu
- hydraulických vlastností filtračného média počas úpravy

Prvé štyri faktory sú prepojené chemickou rovnováhou medzi rôznymi látkami prítomnými vo vode a filtračným materiálom, štvrtý a posledné dva faktory sú ovplyvnené predovšetkým fyzikálnymi procesmi prestupu hmoty a vlastnosťami použitého materiálu.



Obr. 1. Vplyv pH pri odstraňovaní antimonu adsorpčným materiálom GEH

Medzi látky, ktorých prítomnosť vo vode môže ovplyvňovať sorpciu antimónu patria napr. iné ťažké kovy, železo, mangán, kremičitany, hydrogénuhličitan, fosforečnany, fluoridy atď.

Nevýhodami použitia týchto materiálov pri odstraňovaní ťažkých kovov môžu byť náklady spojené s nákupom, regeneráciou alebo likvidáciou. Preto je potrebné zhodnotiť a porovnať tento spôsob úpravy s dosiaľ používanými metódami.

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Technologické skúšky sa uskutočnili v zariadení Severoslovenskej vodárenskej spoločnosti, a.s. odštepny závod 03 Liptovský Mikuláš, v lokalite Dúbrava (bývala chlórôvňa) s výdatnosťou prameňa cca 40 l/s.

3.1 Modelové zariadenie

Na overenie účinnosti eliminácie antimónu boli použité dve adsorpčné kolóny naplnené sorpčným materiálom Bayoxide33 a GEH. Adsorpčná kolóna bola vyrobená z plastu, priemer kolóny bol 6,0 cm, výška náplne 20,0 cm, čo predstavovalo plochu kolóny 28,27 cm² a objem kolóny 565,4 cm³. Prietok vody kolónou bol orientovaný zhora nadol. Prietok vody do kolóny bol meraný priebežne, filtračná rýchlosť dosahovala cca 5 m/h. Množstvo vody pretekajúce kolónou bolo sledované vodomermom pred vstupom vody do kolóny. Podmienky filtrácie (priemerné hodnoty) sú uvedené v tab.2.

Tab. 2 Podmienky filtrácie

Parameter	Bayoxide	GEH
Zrornosť [mm]	< 2,0	< 2,0
Hmotnosť náplne [g]	608	495
Priem. prietok kolónou [ml/min]	246	251
Priem. filtračná rýchlosť [m/hod]	5,22	5,32
Doba zdržania v kolóne [s]	138	135
Celkový čas filtrácie [min]	9840	9840
Celkový prefiltrovaný objem [m ³]	2,43	2,44
Násobok objemu prefiltrovanej vody kolónov	4298	4315

3.2 Chemický rozbor surovej vody

Na základe rozborov podzemnej vody uskutočnených v priebehu týchto skúšok (v čase od 16.5. do 23.5.2006) sa koncentrácie antimónu v „surovej vode“ pohybovali v rozmedzí 62,50 - 65,10 µg/l. Vo vode sa nevyskytovali iné ťažké kovy.

Z ostatných parametrov stanovených v surovej vode môže sorpčné vlastnosti filtračných materiálov ovplyvňovať hlavne pH (hodnota pH sa v čase experimentov pohybovala v rozpätí 6,8-6,9), ďalej KNK_{4,5}, ZNK_{8,3}, agresívne CO₂, tvrdosť vody, teplota vody atď.

4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

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

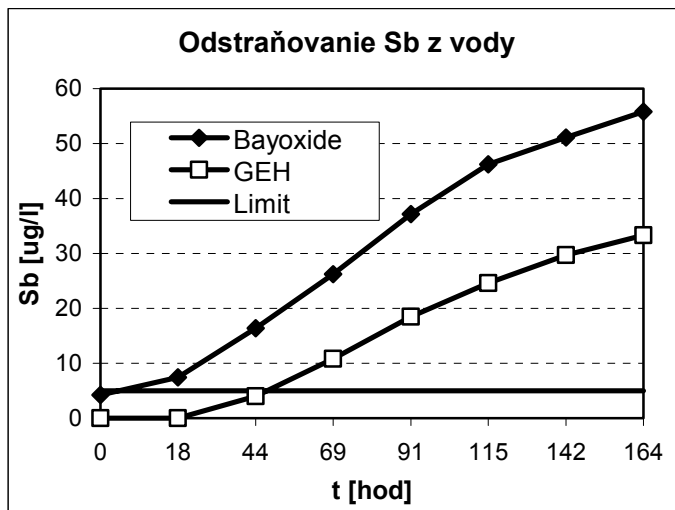
surová voda → filtrácia / adsorpcia

Tieto skúšky boli zamerané na prvé overenie možnosti využitia uvedených sorpčných materiálov v procese úpravy vody – odstraňovanie antimónu. Modelové zariadenie bolo prevádzkované pre navrhovaný technologický postup do vyčerpania sorpčnej kapacity náplne (bez regenerácie náplne). Výsledky technologického pokusu sú zhrnuté v tab. 3, kde sú pre jednotlivé sorpčné materiály uvedené filtračné rýchlosti F v ml/min, objem vody V v m^3 pretečený za dané časové obdobie a stanovené koncentrácie antimónu v $\mu g/l$.

Tab. 3 Priebeh experimentu na vodnom zdroji Dúbrava

dátum	hod	t [hod]	Bayoxide			GEH		
			F [ml/min]	V [m ³]	Sb [$\mu g/l$]	F [ml/min]	V [m ³]	Sb [$\mu g/l$]
16.5.	15:00	0,00	260		4,25	260		< 1,00
17.5.	9:40	18,40	250	0,2856	7,46	250	0,2856	< 1,00
18.5.	11:20	44,20	240	0,3773	16,40	230	0,3542	4,00
19.5.	12:30	69,30	260	0,3775	26,25	260	0,3699	10,80
20.5.	10:20	91,20	220	0,3144	37,17	250	0,3341	18,50
21.5.	10:30	115,30	250	0,3625	46,20	250	0,3625	24,60
22.5.	13:00	142,00	240	0,3895	51,10	250	0,3975	29,70
23.5.	11:00	164,00	250	0,3234	55,80	260	0,3366	33,30
			$x = 46,25$	2,4302		$x = 251,25$	2,4404	

Na základe tejto tabuľky je v grafickej podobe uvedená závislosť koncentrácie antimónu od času (obr. 2), z ktorej je vidieť účinnosť sledovaných sorpčných materiálov pri odstraňovaní antimónu z vody.

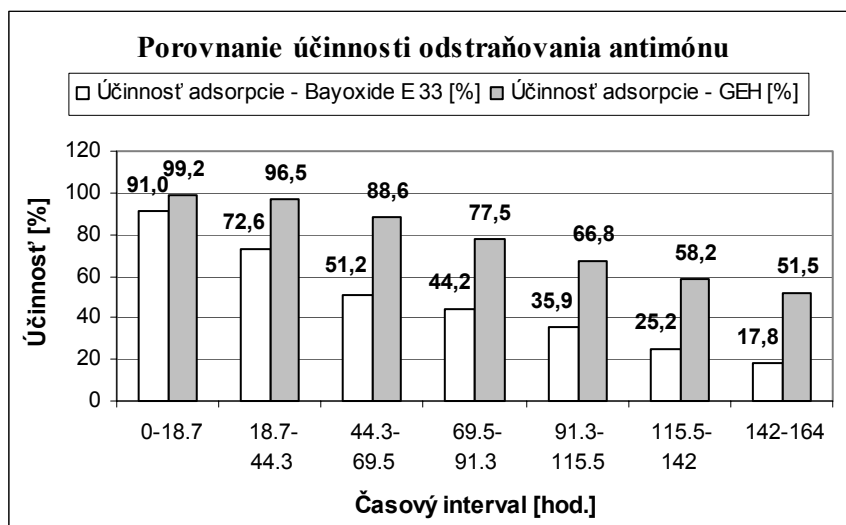


Obr. 2 Odstraňovanie antimónu z vody sorpčnými materiálmi Bayoxide a GEH

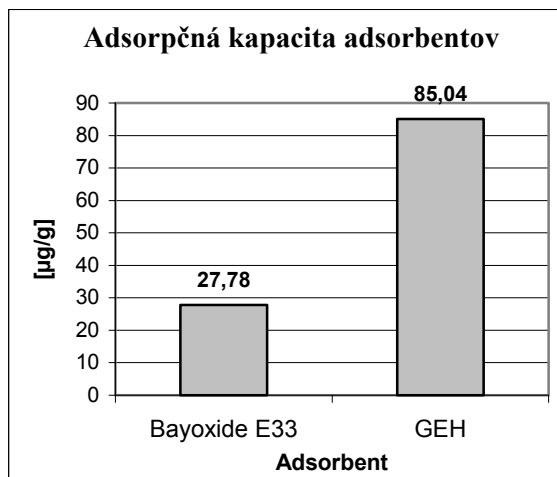
Na základe dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že materiál GEH sa výrazne lepšie podieľa na odstraňovaní antimónu z vody ako materiál Bayoxide E33. Až po 50,8 hodiny prevádzky filtračného zariadenia s materiálom GEH bola prekročená limitná hodnota 5 $\mu g/l$ Sb, stanovená Nariadením vlády č.354/2006 pre pitnú vodu. Množstvo vody, ktoré pretieklo týmto filtračným zariadením za 50,8 hodiny predstavuje 0,728 m^3 , t.j. 1288 násobok objemu náplne GEH, pričom kapacita adsorpčnej náplne nebola úplne vyčerpaná (celkové množstvo vody, ktoré počas experimentov pretieklo filtračným materiálom GEH bolo 2,44 m^3 , t.j. 4315 násobok objemu náplne GEH).

Materiál Bayoxide už po spustení pokusov vykazoval vyššie hodnoty antimónu na výstupe z kolóny, t.j. bol málo účinný pre daný typ vody. Limitná hodnota 5 $\mu\text{g/l}$ Sb pre pitnú vodu (Nariadenie vlády č.354/2006) bola prekročená po 6,5 hodinách prevádzky tohto filtračného materiálu. Množstvo vody, ktoré pretieklo daným filtračným zariadením za toto časové obdobie predstavuje 0,100 m^3 , t.j. 176 násobok objemu náplne (celkové množstvo vody, ktoré počas experimentov pretieklo filtračným materiálom Bayoxide bolo 2,43 m^3 , t.j. 4298 násobok objemu náplne Bayoxide).

Na obr. 3 je porovnaná účinnosť odstraňovania antimónu použitými sorbentami (v %) počas modelových skúšok (pre jednotlivé časové obdobia). Zároveň na obr. 4 je uvedená adsorpčná kapacita týchto materiálov, vypočítaná za podmienky, že koncentrácia Sb na odtoku z kolóny neprekročí 5 $\mu\text{g/l}$, vstupná koncentrácia Sb v surovej vode bola 65 $\mu\text{g/l}$, pri filtračnej rýchlosti 5,3 m/h.



Obr. 3 Porovnanie účinnosti odstraňovania Sb adsorpciou s Bayoxidom a GEH



Obr. 4 Adsorpčná kapacita použitých adsorbentov (v $\mu\text{g/g}$)

5. ZÁVER

Vykonané technologické skúšky s podzemnou vodou z prameňa Dúbrava preukázali, že pomocou nových sorpčných materiálov je možné znížiť obsah antimónu vo vode na hodnoty, ktoré limituje Nariadenie vlády č.354/2006 pre pitnú vodu.

Získané výsledky potvrdili publikované poznatky zahraničných autorov, podľa ktorých sú tieto sorpčné materiály účinnejšie pri odstraňovaní arzénu ako antimónu. Preto dosiahnuté výsledky v tomto štádiu vykonaných prác poskytujú určitý predpoklad na využitie obidvoch filtračných (sorpčných) materiálov aj pri odstraňovaní Sb z vody.

Vplyv pH na ekonomiku prevádzky vytvára určité bariéry použitia týchto materiálov v úprave vody. Nevýhodou môže byť tiež vysoká cena týchto materiálov (napr. cena pre GEH je 220 Sk/l), prítomnosť solí a iných ťažkých kovov v upravovanej vode, vyššie koncentrácie kovov, prítomnosť organických látok, nutnosť zneškodňovania na skládke nebezpečného odpadu (po vyčerpaní sorpčnej kapacity), a pod.

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.

Na základe výsledkov získaných počas nasledujúcich prác bude možné ekonomicky zhodnotiť celý technologický proces a zaujať jednoznačné stanovisko k využitiu týchto materiálov pri úprave vody.

Technologické skúšky boli urobené v rámci riešenia grantovej úlohy VEGA 1/4208/07. Zároveň by sme chceli poďakovať Severoslovenskej vodárenskej spoločnosti, a. s. odštepny závod 03 Liptovský Mikuláš za pomoc pri experimentoch.

LITERATÚRA

- [1] Bailey, S.E. et al.: A review of potentially low – cost sorbents for heavy metals. Wat. Res. 33, 1999, No. 11, p. 2469 – 2479.
- [2] Trivedi, P., Axe, L.: Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, Environmental Science and Technology 34, 2000, p. 2215–2223.
- [3] Katz, L.E., Hayes, K.F.: Surface complexation modeling, Journal of Colloid and Interface Science 170, 1995, s. 477–490.
- [4] 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.
- [5] Banerjee, K., Nour, S., Serbie, M.: Optimization of Process Parameters for Arsenic Treatment with Granular Ferric Hydroxide, IDS Water-White paper, US Filter Company
- [6] 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.
- [7] Severn Trent Services : DWI Statement of Qualifications – SORB 33™ Arsenic Removal and Bayoxide® E33 media. Brochure.
- [8] 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.
- [9] 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 Conference Albuquerque, NM, February 6-7, 2007.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Dpt. Viliam Šimko: Poloprevádzkové overenie odstraňovania antimónu z vody sorbciou. Záverečná správa, Hydrotechnologia s.r.o. Bratislava, december 2001.