

Odstraňování berylia a hliníku z pitné vody na silně kyselém katexu Amberlite IR 120 Na

RNDr. Václav Dubánek
FER&MAN Technology

1. Úvod

V důsledku nepříznivého složení geologického podloží, spalování uhlí s vysokým obsahem berylia a acidifikace zejména regionů s vyšší nadmořskou výškou se v České republice oproti dalším oblastem v Evropě relativně často setkáváme se zvýšeným obsahem berylia v povrchových a podzemních vodách využívaných k úpravě na vodu pitnou.

Na základě dotazníkového šetření (Šimková, Frank, 1996) bylo prokázáno, že asi 2% obyvatel České republiky zásobovaných veřejnými vodovody je vystaveno koncentracím berylia přesahujícím tehdejší NMH 200 ng.l⁻¹ Be.

Struktura zdrojů veřejných vodovodů kontaminovaných beryliem spadá do dvou základních oblastí, a to velké povrchové zdroje severních a severozápadních Čech na Teplicku a Karlovarsku a malé a střední zdroje horských oblastí a vysočiny (Dubánek et al., 1995).

Cílem článku je seznámit odbornou veřejnost s výsledky technologických zkoušek zaměřených na porovnání účinnosti technologií snižování obsahu berylia z pitné vody koagulačním srážením a na silně kyselém katexu Amberlite IR 120.

2. Jakost surové podzemní vody

K technologickým zkouškám jsme použili podzemní vodu jímacího území Suchý vrch – provozovatel Vodovody a kanalizace Jablonné nad Orlicí, a.s.

V tabulce 1. uvádíme základní statistické údaje o složení surové vody odvozené na základě podkladů dodaných provozovatelem:

*Tabulka 1. Jakost surové vody – prameniště Suchý vrch
technologicky významné ukazatele*

ukazatel	rozsah	průměr
pH	3,7 – 7,8	6,14
RL (mg.l ⁻¹)	40 – 284	76,8
KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	<0,1 – 3,3	0,66
∑ Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	0,25 – 0,54	0,38
Ca (mg.l ⁻¹)	8 – 16	11,1
Mg (mg.l ⁻¹)	1,2 – 4,9	1,75
Fe (mg.l ⁻¹)	<0,01 – 0,5	0,02
Mn (mg.l ⁻¹)	<0,01 – 0,25	0,07
Al (mg.l ⁻¹)	<0,05 – 0,80	0,38
Be (ng.l ⁻¹)	500 – 2900	2082

Jak vyplývá z tabulky 1., je surová podzemní voda kyselá až slabě kyselá, velmi měkká, s mimořádně nízkou mineralizací.

S ohledem na požadavky vyhl. 376/2000 Sb. bude nezbytné před dodáním do spotřebiště výrazně snížit obsah Al, Be, stabilizovat obsah Mn, zvýšit pH a celkovou tvrdost - zvýšit obsah Ca^{2+} a Mg^{2+} v pitné vodě .

3. Základní technologické možnosti úpravy obsahu Be v pitné vodě

Z rešerše zpracované Frankem et al. (1995) vyplynulo, že technologický problém odstraňování berylia z podzemních a povrchových vod za účelem jejich úpravy na vodu pitnou není v zahraničí provozně zpracován a pro území České republiky je specifický, a to pravděpodobně zejména z následujících důvodů :

- velkého rozšíření berylionosných granitoidů a jejich zvětralin v geologické stavbě republiky
- velkého podílu spalování beryliem bohatých hnědých uhlí severočeské provenience s následnou atmosférickou depozicí
- velkého stupně acidifikace životního prostředí, zejména v oblastech s vyšší nadmořskou výškou

V rámci již zmiňované studie (Frank et al.1995) byla zkoumána účinnost běžných vodárenských technologií na snižování obsahu berylia v povrchových a podzemních vodách upravovaných v západočeském regionu. Výsledky jsou přehledně prezentovány v tabulce 2.

Tabulka 2. Účinnost běžných vodárenských technologií na odstraňování berylia z pitné vody (Frank, 1995)

technologie	stupeň	účinnost [%]
čiření síranem hlinitým	čiření	70 – 80
	písková filtrace	55
	filtrace přes aktivní uhlí	< 10
alkalizace sodou a filtrace	filtrace přes kopten	43 – 50
alkalizace vápnem a filtrace	písková filtrace	0 – 47
odkyselení na PVD	filtrace	0 – 40

Z tabulky 2. vyplývá, že přijatelnou technologickou účinností při snižování obsahu berylia vykazuje technologie čiření síranem hlinitým s následnou pískovou filtrací a filtrací přes aktivní uhlí.

4. Technologické zkoušky

Záměrem technologických zkoušek bylo porovnání účinnosti optimalizované koagulace hlinitým koagulantem PAX-18 a úpravy obsahu berylia a hliníku na iontoměničích.

Z relativně nízkého pH surové vody lze usoudit, že významná část celkového obsahu berylia, hliníku případně manganu se bude ve vodném prostředí vyskytovat v kationtové formě Al^{3+} , Mn^{2+} nebo Be^{2+} - $\text{Be}(\text{OH})^+$.

Právě předcházející technologická úvaha vedla k úvaze o možnosti efektivního snížení obsahu nežádoucích složek iontovou výměnou na silně kyselém katexu Amberlite IR 120 Na nabitém v sodíkovém cyklu NaCl.

Technologické zkoušky – koagulace PAX-18

Technologické zkoušky byly realizovány ve spolupráci s Ústavem technologie vody a prostředí VŠCHT v Praze za dohledu Doc. Ing. Niny Strnadové, CSc.

Koagulační testy byly provedeny s PAX-18, přičemž před vlastním nadávkováním koagulantu byla upravena hodnota pH pomocí vápenného mléka.

Pro lepší separaci vytvořených vloček byl v obou případech použit pomocný koagulant Praestol 2350 (1 ml.l⁻¹ koncentrace 0,01%).

Koagulační testy probíhaly za podmínek 5 minut rychlého míchání (120 otáček za minutu) a 25 minut pomalého míchání (60 otáček za minutu). Kvalita vyčiřené vody byla hodnocena ve filtrátu.

Kvalita technologického vzorku 200 l je uvedena v tabulce 3., výsledky koagulačních testů pak v tabulce 4.

Tabulka 3. Kvalita surové vody při technologických zkouškách

ukazatel	stanoveno
pH	5,5
konduktivita (mS.m ⁻¹)	7,10
KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	0,15
Σ Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	0,225
Ca (mg.l ⁻¹)	7,01
Mg (mg.l ⁻¹)	1,22
Na (mg.l ⁻¹)	1,97
K (mg.l ⁻¹)	1,32
Be (μg.l ⁻¹)	1,83
Al (mg.l ⁻¹)	0,6

Z tabulky 3. vyplývá, že surová voda odebraná k technologickým zkouškám vykazuje oproti průměrnému složení (tab.1.) nižší celkovou tvrdost, vyšší koncentraci Al a o málo nižší pH a obsah berylia.

Z porovnání lze vyvodit, že z hlediska kvality surové vody je odebraný vzorek dostatečně reprezentativní, aby umožňoval následnou technologickou interpretaci.

V tabulce 4. uvádíme výsledky technologických zkoušek s koagulantem PAX-18:

Tabulka 4. Vyhodnocení koagulačních testů s úpravou hodnoty pH.

ukazatel	šarže	1	2	3	4	5	6
dávka PAX-18 (ml/l) *		0,3	0,3	0,4	0,4	0,6	0,6
pH		9,5	7,6	8,6	7,4	8,6	7,4
konduktivita (mS/m)		13,1	8,5	10,9	7,5	10,8	7,4
KNK _{4,5} (mmol/l)		0,75	0,40	0,50	0,25	0,45	0,20
Al (mg.l ⁻¹)		0,54	0,13	0,16	0,10	0,14	0,09
Be (μg.l ⁻¹)		< 0,01	< 0,01	0,048	0,185	< 0,01	0,314

* použit PAX-18, 1 ml = 0,95 mg Al (1% roztok obchodní šarže)

Z tabulky 4. vyplývá, že za vhodné technologické řešení lze považovat dávkování PAX-18 při hodnotě pH ≈ 7,5.

V průběhu laboratorních testů byly dosahovány zbytkové koncentrace Al a Be odpovídající vyhlášce č.376/2000 Sb. a účinnosti u Be lepší 99% při simultánním odstraňování Be a Al³⁺.

Nevýhodou koagulačního postupu je velká prostorová náročnost technologického zařízení, které v minimálním uspořádání bude zahrnovat reaktory rychlomísení, pomalého mísení nebo čistič, usazovací nádrž a filtrační stupeň se zvýšenou kalovou kapacitou.

Technologické zkoušky – iontová výměna

Pro odstraňování berylia a hliníku z podzemní vody bylo využito silně kyselého katexu Amberlite IR 120 Na. Bylo použito 20 ml ionexu.

Regenerace ionexu byla prováděna 24 % roztokem NaCl při zatížení 6 BV.h⁻¹ po dobu 1 hodiny. Poté následovalo promývání destilovanou vodou (100 ml při zatížení 6 BV.h⁻¹ a následně 1 500 ml při zatížení 30 BV.h⁻¹). Regenerace i promývání ionexu bylo shodné před první i druhou pracovní fází ionexu, která byla provozována při zatížení 30 BV.h⁻¹.

Kvalita vody po ukončení 1. a 2. pracovní fáze je uvedena v tabulce 5. Průběh 1. a 2. pracovní fáze dokumentují připojené diagramy obr. 2 a 3.

Tabulka 5. Kvalita vody surové a po ukončení obou pracovních fází ionexu.

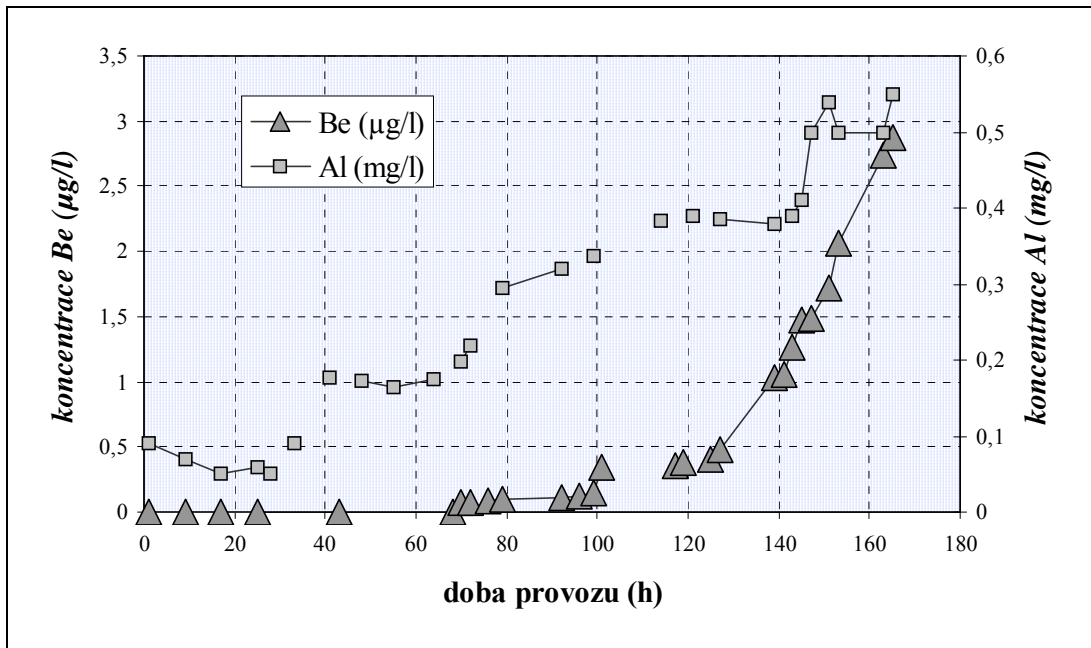
typ vody	po 1. pracovní fázi	po 2. pracovní fázi
ukazatel	stanoveno	stanoveno
pH	5,5	5,2
konduktivita (mS.m ⁻¹)	7,10	7,18
KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	0,15	0,15
Σ Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	0,125	0,08
Ca (mg.l ⁻¹)	3,0	2,0
Mg /mg.l ⁻¹)	1,22	0,61
Na (mg.l ⁻¹)	6,11	9,3
K (mg.l ⁻¹)	2,82	3,18
Be (μg.l ⁻¹)	2,87	1,67
Al (mg.l ⁻¹)	0,55	0,38

Z diagramu obr.2. vyplývá, že k zásadnímu průniku berylia nad mez požadovanou vyhl. 376/2000 Sb. došlo až po téměř 140 hodinách provozu, naproti tomu k průniku hliníku nad koncentrací 0,2 mg.l⁻¹ došlo podstatně dříve tj. po 70 hodinách provozu, při celkové tvrdosti snížené asi o polovinu původní hodnoty (tab. 5.) na závěr pracovní fáze.

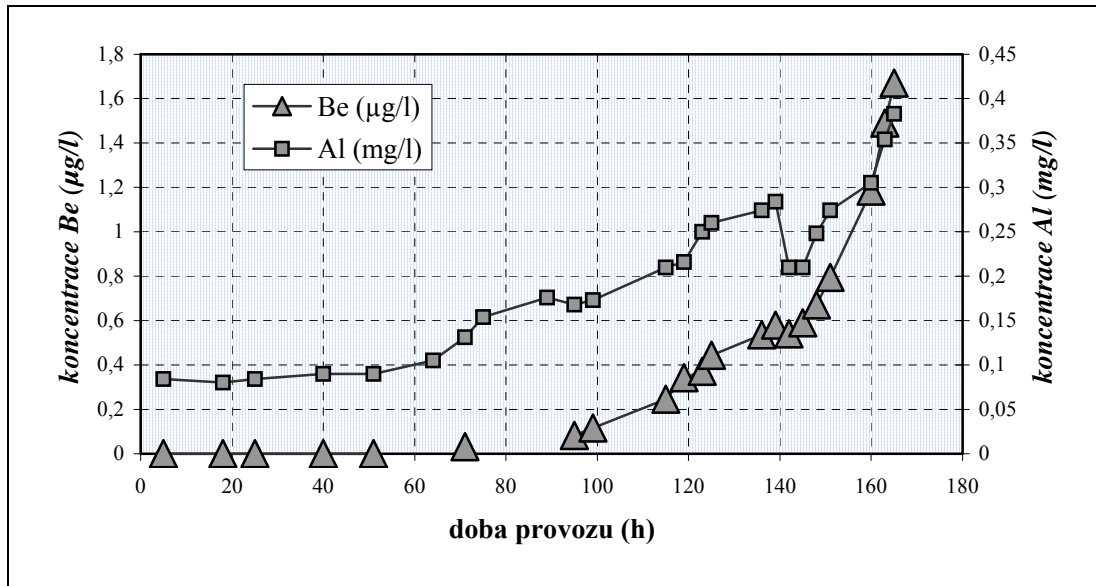
Účinnost technologie významně ovlivňuje celková vyčerpaná kapacita ionexu – k průniku Al došlo asi při z 20 -25 % vyčerpané celkové kapacitě ionexu.

Druhá experimentální fáze ionexu prokázala, že lze regeneračním činidlem obnovit původní iontovýmennou kapacitu, přičemž dalším zapracováním katexu se zlepšují iontovýmenné vlastnosti ionexového lože.

Obr. 2. První pracovní fáze.



Obr. 3. Druhá pracovní fáze.



5. Účinnosti iontové výměny a provozní podmínky

Jak prokázaly provedené experimentální práce, je technologická účinnost iontové výměny na snížení Al a Be v dodaném vzorku surové vody srovnatelná s koagulací hliníovým koagulantem PAX-18.

Je třeba poznamenat, že námi dosahované účinnosti koagulace jsou podstatně vyšší než v běžné provozní praxi (tab. 2.).

Iontovou výměnou bylo bez problémů dosaženo příslušných limitů vyhl. 376/2000 Sb., přičemž délka pracovních cyklů a zjištěná iontovýměnná kapacita, obecně podmíněná obsahem a vzájemným poměrem konkurujících si kationtů, umožňuje běžné provozní sazení.

Na základě provedených technologických zkoušek na vzorku surové vody o složení tab. 3. a tab.6. byla iontovýměnná kapacita silně kyselého katexu Amberlite IR 120 Na pro Be vypočtena v úrovni 10,7 – 14,4 mg Be . l⁻¹ katexu a pro Al³⁺ 785 – 1074 mg Al³⁺ . l⁻¹ katexu.

Cenná na experimentálně ověřeném iontovýměnném postupu je zejména jeho úspěšná aplikace u vod, které jsou extrémně kyselé a obsahují kromě berylia i další kontaminující složky v kationtové formě (Al³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ apod.).

Oproti klasické koagulační technologii je nesporná výhoda iontové výměny v její konstrukční jednoduchosti, snadné automatizaci a jak ukázaly první ekonomické odhady - při srovnatelných provozních nákladech.

Prostorová nenáročnost umožňuje snadnou vestavbu a předurčuje iontovýměnnou technologii k zavedení u malých a středních zdrojů.