

Technologické skúšky odstraňovania antimónu z vody

Ing. Ján Ilavský, Ph.D.¹⁾, Ing. Danka Barloková, Ph.D.¹⁾, Ing. Karol Munka, Ph.D.²⁾,
Dpt. Stanislav Varga²⁾, Ing. Monika Karácsonyová, Ph.D.²⁾, Ing. Juraj Brtko, CSc.²⁾

¹⁾ Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta,
Slovenská technická univerzita, Radlinského 11, 813 68 Bratislava

²⁾ Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava

Úvod

VZ Dúbrava sa nachádza v západnej časti masívu Nízkych Tatier. Geologické a hydrogeologické pomery v tejto záujmovej oblasti sú značne zložité, pričom dochádza k vzájomnému prepojeniu podzemných vôd kryštaliníka a mezozoika. Za hlavnú príčinu zvýšených koncentrácií antimónu v prameňoch Močidlo, Brdáre a Škripeň sa považuje existencia ložiska Dúbrava a zvýšený obsah v granitoidoch tejto časti Nízkych Tatier. Významná bola aj vysoká koncentrácia antimónu v banských vodách pri pomerne vysokých výdatnostiach. Negatívny vplyv mali vyťažené haldy hlušiny ako aj odkalisko, v ktorých dochádzalo k neustálemu premývaniu pomerne vysoko antimónom obohatenej horniny dažďovou vodou, ktorá dotovala podzemné vody alebo povrchový tok Križianky. Takto antimónom kontaminovaná Križianka resp. voda z jej aluviálnych náplav následne znehodnocovala kvalitu vody v prameňoch Močidlo a Brdáre [3]. V minulosti tvorili VZ Dúbrava tri pramene (Brdáre, Močidlo, Škripeň), ale v súčasnosti sa využíva na zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou iba prameň Škripeň, ktorý neobsahuje antimón. Voda z tohto prameňa je po jej zdravotnom zabezpečení gravitačne dopravovaná do obcí Dúbrava, Ľubela a Gôtovany.

Kvalita vody VZ Dúbrava

Na základe údajov z prevádzkovej kontroly kvality vody poskytnutých Liptovskou vodárenskou spoločnosťou, a.s. je kvalita vody vo vybraných ukazovateľoch z jednotlivých prameňov VZ Dúbrava za obdobie 2000-2005 uvedená v tab.1. Najvyššia kontaminácia antimónom bola zistená vo vode z prameňa Brdáre, keď jeho koncentrácie sa pohybovali v rozmedzí 80,3-91,3 µg/l. Vo vode z prameňa Močidlo boli stanovované nižšie koncentrácie antimónu približne o 10 µg/l ako vo vode z prameňa Brdáre (70,6-82,0 µg/l), ale treba poznamenať že v uvedenom období bola pri jednom odbere stanovená aj koncentrácia antimónu nižšia ako 1 µg/l. Jednoznačne najlepšia kvalita vody je v prameni Škripeň, keď koncentrácie antimónu pri každom odbere v sledovanom období boli nižšie ako 1 µg/l.

Tab.1. Kvalita vody VZ Dúbrava vo vybraných ukazovateľoch za obdobie 2000-2005

Ukazovateľ	VZ Dúbrava - pramene		
	Močidlo	Škripeň	Brdáre
pH	7,65-7,90	7,55-7,95	7,75-7,95
KNK _{4,5} [mmol/l]	1,7-3,8	1,8-3,8	1,7-2,2
Vodivosť [mS/m]	23,1-38,6	23,0-42,6	22,5-28,7
Ca ²⁺ [mg/l]	30-54	48-52	28-32
Sb [µg/l]	70,6-82,0	< 1,0	80,3-91,3

Metodika práce

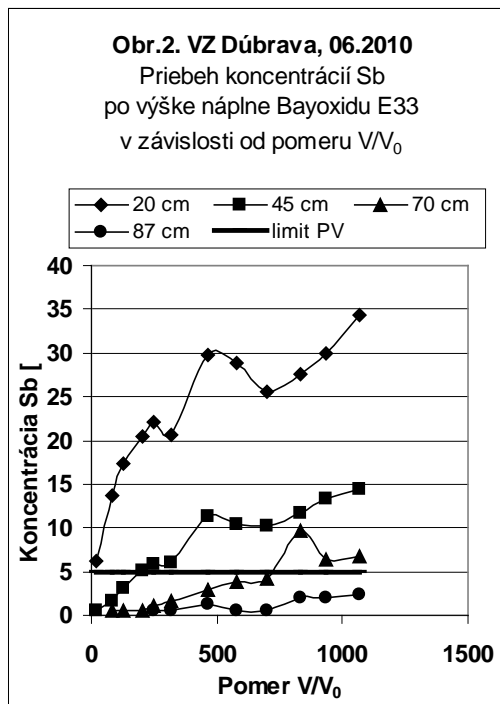
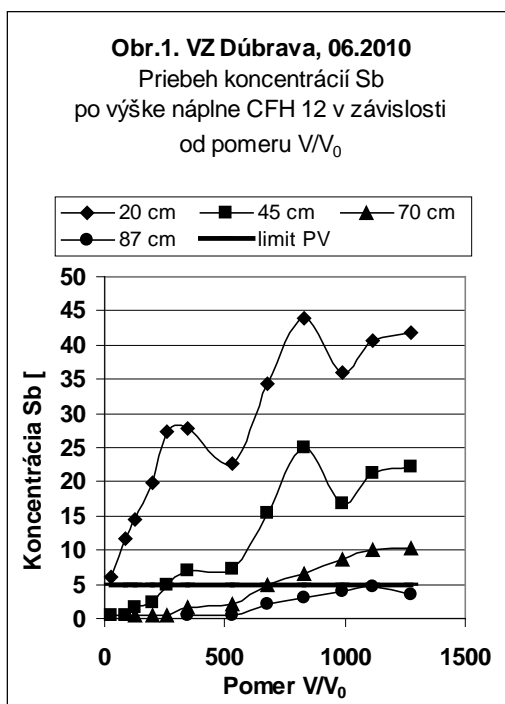
Modelové skúšky odstraňovania antimónu sa uskutočnili v objekte chlóravacej stanice Dúbrava. V súčasnosti je do akumuláčnej nádrže chlóravacej stanice privedená iba voda z prameňa Škripeň, ktorá sa po dezinfekcii gravitačne dopravuje do spotrebiska. Nakoľko voda z prameňa Škripeň neobsahuje antimón, bola po dohode s prevádzkovateľom vodárenského zdroja za účelom vykonania modelových skúšok odstraňovania antimónu privedená voda z prameňa Brdáre do chlóravacej stanice samostatným potrubím, aby nemohlo prichádzať k zmiešavaniu s vodou z prameňa Škripeň.

Modelové skúšky odstraňovania antimónu na VZ Dúbrava boli rozdelené na tri časti. V prvej časti modelových skúšok (06.2010) bol v dvoch experimentálnych nerezových kolónach sledovaný priebeh koncentrácií antimónu po výškach náplní (87 cm) pre adsorpčné materiály CFH 12 a Bayoxide E33 a súčasne v troch ďalších sklenených kolónach s výškami náplní 50 cm (GEH, Bayoxide E33, CFH 12) boli sledované koncentrácie antimónu na odtokoch z týchto kolón, pričom ich vnútorný priemer bol 50 mm. Experimentálne nerezové kolóny mali vnútorný priemer 35 mm a bolo možné odoberať vzorky upravovanej vody po výškach náplní 20, 45, 70 cm (odberné ventily v náplni) a po výške 87 cm (výška náplne t.j. odtok upravenej vody). V druhej časti modelových skúšok (08.2010) boli sledované koncentrácie antimónu na odtokoch z troch sklenených kolón s výškou náplní 52 cm (GEH, Bayoxide E33, CFH 12). V tretej časti modelových skúšok (09.2010) boli sledované koncentrácie antimónu na odtokoch z dvoch sklenených kolón s výškami náplní 53 cm (GEH, CFH 18).

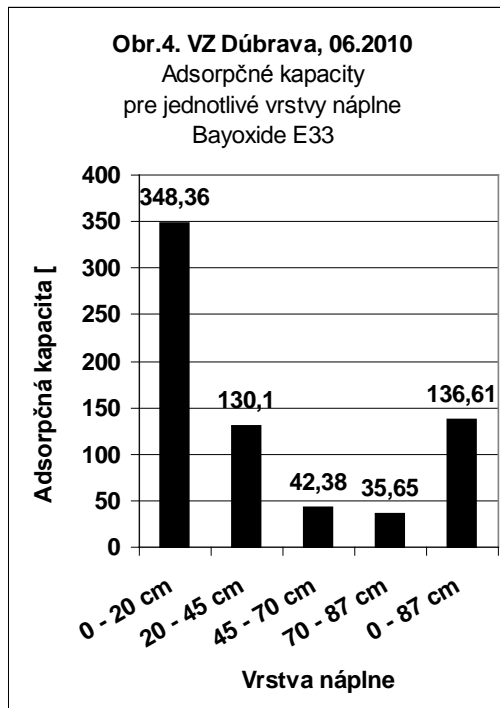
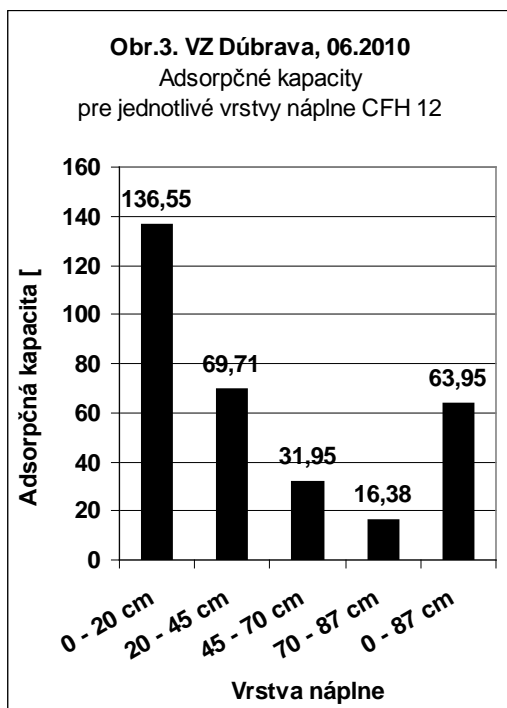
Výsledky odstraňovania antimónu z modelových skúšok (06.2010)

V priebehu týchto modelových skúšok sa koncentrácie antimónu v surovej vode pohybovali v rozmedzí 55-62 $\mu\text{g/l}$. V dvoch experimentálnych nerezových kolónach sa filtračné rýchlosti pohybovali v rozmedzí 4,5-5,5 m/h (CFH 12, Bayoxide E33) a v troch sklenených kolónach dosahovali filtračné rýchlosti 4,3-5,3 m/h (GEH, Bayoxide E33, CFH 12). Na obr.1 je znázornený priebeh koncentrácií antimónu po výške náplne CFH 12 v závislosti od pomeru V/V_0 (V je objem upravenej vody pretečenej objemom náplne V_0) a na obr.2 je znázornená rovnaká závislosť pre Bayoxide E33. Z týchto závislostí vyplynulo, že pre výšku náplní 45 cm dosahovala koncentrácia antimónu v upravovanej vode 5 $\mu\text{g/l}$ pri pomeroch $V/V_0=250$ pre obidva materiály a pre výšku náplní 70 cm pre CFH 12 pri pomere $V/V_0=650$ a pre Bayoxide E33 pri pomere $V/V_0=720$. Nakoľko modelové skúšky odstraňovania antimónu v týchto dvoch experimentálnych kolónach boli ukončené skôr ako dosiahla koncentrácia antimónu v upravených vodách limitnú hodnotu (5 $\mu\text{g/l}$), boli pomery V/V_0 vypočítané extrapoláciou zo získaných výsledkov. Pre výšku náplní 87 cm by koncentrácia antimónu v upravenej vode z náplne CFH 12 za vyššie uvedených podmienok dosiahla limitnú hodnotu pre pomer $V/V_0=1350$ a v náplni Bayoxidu E33 pre pomer $V/V_0=1750$.

Pre vyššie uvedené koncentrácie antimónu v surovej vode a filtračné rýchlosti dosahoval čas prieniku vlny s koncentráciou antimónu 5 $\mu\text{g/l}$ pre výšku náplne 20 cm pre materiál CFH 12 (1,90 hodiny) a pre Bayoxide E33 (1,4 hodiny). Pre výšku náplne 45 cm to predstavovalo 57,7 hodín pre CFH 12 a pre Bayoxide E33 45,4 hodín a napokon pre výšku náplne 70 cm pre CFH 12 (120,5 hodín) a pre Bayoxide E33 (140 hodín).

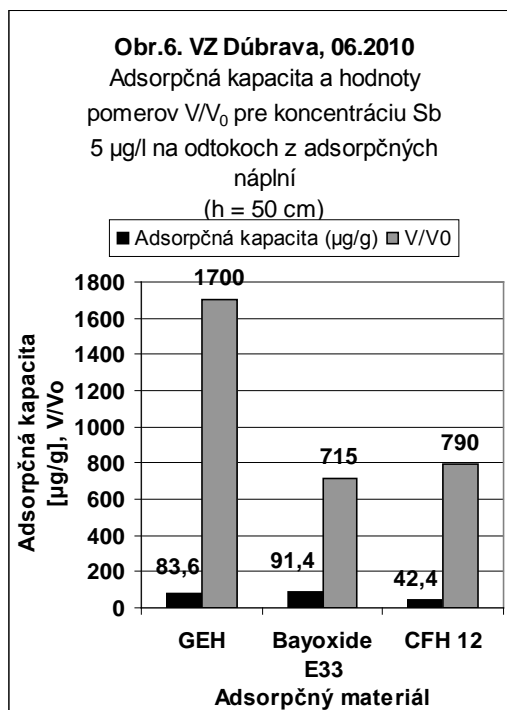
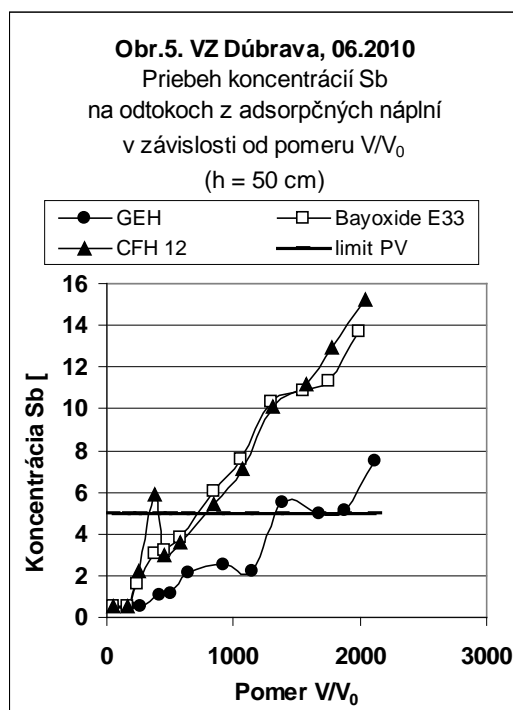


Z materiálovej bilancie adsorpcie antimónu pre jednotlivé vrstvy týchto náplní vyplynulo, že pre CFH 12 bolo z celkového množstva adsorbovaného antimónu v náplni vo vrstve náplne 0-20 cm adsorbovaných 49,2 %, vo vrstve 20-45 cm 31,4 %, vo vrstve 45-70 cm 14,4 % a v poslednej vrstve 70-87 cm iba 5,0 %. Pre náplň Bayoxide E33 bolo z celkového množstva adsorbovaného antimónu v náplni vo vrstve náplne 0-20 cm adsorbovaných 58,6 %, vo vrstve 20-45 cm 27,4 %, vo vrstve 45-70 cm 8,9 % a vo vrstve 70-87 cm taktiež iba 5,1 %.



Na obr.3 a 4 sú znázornené adsorpčné kapacity jednotlivých vrstiev náplní CFH 12 a Bayoxidu E33 ako aj adsorpčné kapacity pre celý objem náplní. Nakoľko

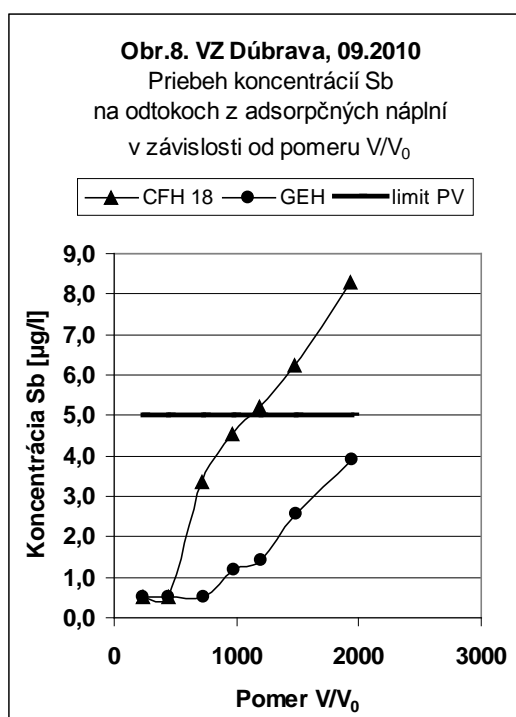
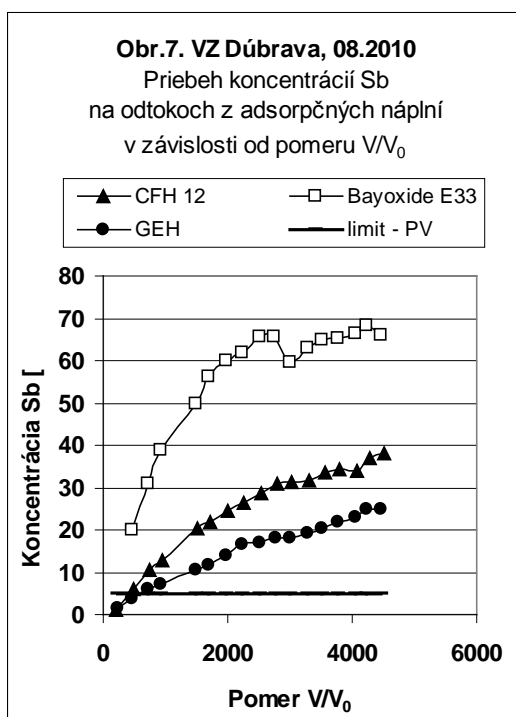
z materiálovej bilancie oboch adsorpčných materiálov vyplynulo, že nebol výraznejší rozdiel v adsorbovaných množstvách antimónu v jednotlivých vrstvách náplní, viac ako 2-násobne vyššia adsorpčná kapacita Bayoxidu E33 v porovnaní s CFH 12 bola spôsobená 2,5-násobne nižšou sypanou hustotou Bayoxidu E33 ($0,45 \text{ g/cm}^3$ resp. $1,12 \text{ g/cm}^3$).



Ďalšie práce v rámci týchto modelových skúšok boli zamerané na vzájomné porovnanie odstraňovania antimónu na troch adsorpčných materiáloch: GEH, Bayoxide E33 a CFH 12. Adsorpčné materiály boli naplnené do sklenených kolón, pričom výšky náplní boli 50 cm. Na obr. 5 je znázornený priebeg koncentrácií antimónu na odtokoch z adsorpčných náplní v závislosti od pomeru V/V_0 a na obr.6 sú znázornené hodnoty pomerov V/V_0 pre jednotlivé adsorpčné materiály pri dosiahnutí limitnej koncentrácie antimónu (5 µg/l) na odtokoch z náplní a súčasne je pre tieto hodnoty pomerov V/V_0 uvedená aj ich adsorpčná kapacita.

Výsledky odstraňovania antimónu z modelových skúšok (08.2010)

V priebehu týchto modelových skúšok sa koncentrácie antimónu v surovej vode pohybovali v rozmedzí $69\text{--}77 \text{ µg/l}$, čo znamená, že v porovnaní s predchádzajúcimi modelovými skúškami vzrástla koncentrácia antimónu približne $0,1 \text{ µg/l}$. V troch sklenených kolónach sa filtračné rýchlosti pohybovali v intervale $5,0\text{--}5,8 \text{ m/h}$ (GEH, Bayoxide E33, CFH 12). Na obr.7 je znázornený priebeg koncentrácií antimónu v upravenej vode (výška náplní bola 52 cm) v závislosti od pomeru V/V_0 . Pri vyššom látkovom ako aj hydraulickom zaťažení náplní adsorpčných materiálov ako pri modelových skúškach 06.2010, boli aj hodnoty pomerov V/V_0 pri dosiahnutí limitnej koncentrácie antimónu (5 µg/l) na odtokoch z náplní nižšie. Pre Bayoxide E33 dosahoval pomer V/V_0 hodnotu iba 110, pre CFH 12 bol pomer $V/V_0=430$ a pre GEH dosahoval pomer $V/V_0=610$. Najvyššiu adsorpčnú kapacitu vzťahovanú na stav dosiahnutia limitnej koncentrácie antimónu na odtokoch z náplní mal GEH ($34,35 \text{ µg/g}$), nižšiu CFH 12 ($27,12 \text{ µg/g}$) a najnižšiu Bayoxide E33 iba $16,74 \text{ µg/g}$. Aj tieto modelové skúšky preukázali, že najlepšie výsledky s odstraňovaním antimónu sa dosiahli s adsorpčným materiálom GEH.



Výsledky odstraňovania antimónu z modelových skúšok (09.2010)

Počas týchto modelových skúšok sa koncentrácie antimónu v surovej vode vrátili na úroveň, aká bola v priebehu modelových skúšok 06.2010. Koncentrácie antimónu sa pohybovali v rozmedzí 55-62 $\mu\text{g/l}$. Filtračné rýchlosti sa pohybovali v rozsahu 5,3-5,7 m/h, pričom bolo porovnávané odstraňovanie antimónu na novom adsorpčnom materiáli CFH 18 s GEH-om. Na obr.8 je znázornený priebeh koncentrácií antimónu na odtokoch z adsorpčných náplní (výška náplní bola 53 cm) v závislosti od pomeru V/V_0 . Koncentrácia antimónu na odtoku z náplne CFH 18 začala pri pomere $V/V_0=450$ pomerne prudko stúpať a koncentrácia antimónu 5,0 $\mu\text{g/l}$ bola dosiahnuť pri pomere $V/V_0=1182$. Pri tejto hodnote pomeru V/V_0 bola koncentrácia antimónu na odtoku z náplne GEH na úrovni 1,5 $\mu\text{g/l}$ a limitná koncentrácia antimónu sa dosiahla pri hodnote pomeru $V/V_0=2260$, čo je takmer 2-násobne vyššia hodnota ako pre adsorpčný materiál CFH 18. Adsorpčná kapacita týchto materiálov vzťahovaná na dosiahnutie limitnej koncentrácie antimónu na odtokoch z ich náplní bola pre GEH (103,70 $\mu\text{g/g}$) a pre CFH 18 (57,61 $\mu\text{g/g}$).

Záver

Na VZ Dúbrava sa uskutočnili v termínoch 06., 08. a 09.2010 modelové skúšky odstraňovania antimónu na adsorpčných materiáloch GEH, Bayoxide E33, CFH 12 a CFH 18. Pri prvej modelovej skúške boli porovnávané adsorpčné materiály GEH, Bayoxide E33 a CFH 12. Koncentrácie antimónu v surovej vode boli 55-62 $\mu\text{g/l}$ a filtračné rýchlosti sa pohybovali v rozmedzí 4,5-5,5 m/h. Pre GEH sa dosiahla koncentrácia antimónu 5 $\mu\text{g/l}$ na odtoku z náplne s výškou 50 cm pri pomere $V/V_0=1700$, zatiaľčo pre CFH 12 už pri pomere $V/V_0=790$ a pre Bayoxide E33 pri pomere $V/V_0=715$.

Počas druhej modelovej skúšky sa koncentrácie antimónu v surovej vode pohybovali v rozmedzí 69-77 $\mu\text{g/l}$ a filtračné rýchlosti dosahovali 5,0 -5,8 m/h, pričom boli opäť vzájomne porovnávané adsorpčné materiály GEH, Bayoxide E33 a CFH 12. V porovnaní s prvou modelovou skúškou došlo k súčasnému zvýšeniu látkového ako aj hydraulického zaťaženia adsorpčných náplní. Za uvedených podmienok boli aj hodnoty pomerov V/V_0 pri dosiahnutí koncentrácie antimónu (5 $\mu\text{g/l}$) na odtokoch z náplní nižšie ako v predchádzajúcej modelovej skúške. Pre Bayoxide E33 mal pomer V/V_0 hodnotu iba 110, pre CFH 12 bol pomer $V/V_0=430$ a pre GEH bol pomer $V/V_0=610$. Najnižšiu adsorpčnú kapacitu mal Bayoxide E33 iba 16,74 $\mu\text{g/g}$, CFH 12 (27,12 $\mu\text{g/g}$) a najvyššiu GEH (34,35 $\mu\text{g/g}$).

V priebehu tretej modelovej skúšky boli koncentrácie antimónu v surovej vode v intervale 55-62 $\mu\text{g/l}$ a filtračné rýchlosti v rozmedzí 5,3-5,7 m/h. Počas týchto skúšok bol porovnávaný na odstraňovanie antimónu nový adsorpčný materiál CFH 18 s GEH-om. Koncentrácia antimónu 5 $\mu\text{g/l}$ na odtoku z náplne CFH 18 bola dosiahnutá pri pomere $V/V_0=1182$ a z náplne GEH pri hodnote pomeru $V/V_0=2260$. Adsorpčná kapacita týchto materiálov vzťahovaná na dosiahnutie limitnej koncentrácie antimónu na odtokoch z ich náplní bola pre GEH (103,70 $\mu\text{g/g}$) a pre CFH 18 (57,61 $\mu\text{g/g}$).

V priebehu modelových skúšok odstraňovania antimónu na uvedených adsorpčných materiáloch neboli v upravených vodách zistené zvýšené koncentrácie železa prekračujúce limit pre pitnú vodu. Voda z prameňa Brdáre vzhľadom na jej optimálne zloženie, s výnimkou koncentrácie antimónu, pH 7,75-7,95; $\text{KNK}_{4,5}$ 1,7-2,2 mmol/l; vodivosť 22,5-28,7 mS/m; vápnik 28-32 mg/l a horčík 10-16 mg/l nepôsobila agresívne na adsorpčné materiály a nedochádzalo k uvoľňovaniu železa do upravenej vody. Taktiež nebol pozorovaný vplyv na zmenu hodnoty pH v upravenej vode pri prietoku vody z prameňa Brdáre náplňami uvedených adsorpčných materiálov.

Na základe získaných výsledkov z modelových skúšok odstraňovania antimónu na VZ Dúbrava na vybraných adsorpčných materiáloch možno konštatovať, že najvhodnejším adsorpčným materiálom na odstraňovanie antimónu bol GEH.

PodĎakovanie

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

Literatúra

- [1] Munka K. a kol.: Návrh technológie odstraňovania antimónu pri úprave vody a posúdenie možnosti jej využitia na odstraňovanie antimónu z vodných zdrojov SKV Dúbrava a Partizánska Ľupča. Záverečná správa, VÚVH Bratislava, 1999
- [2] Olejko Š.: Spolupráca pri návrhu technológie úpravy vody – znižovanie obsahu arzénu a antimónu pri úprave vody z prameňa Brauner v Zlatej Idke. PODN - 668 - 00.00, VÚVH Bratislava, 1993
- [3] Cahlíková Z., Cahlík A.: Dúbrava – režimní sledování vod. Vodní zdroje Holešov a.s. Záverečná správa, 1993
- [4] Pitter P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009