

# Vyhodnotenie adsorpcie antimónu po výške náplne pre sorpčné materiály GEH a CFH18

doc. Ing. Ján Ilavský, Ph.D.<sup>1)</sup>; doc. Ing. Danka Barloková, Ph.D.<sup>1)</sup>;  
Ing. Karol Munka, Ph.D.<sup>2)</sup>; Ing. Juraj Brtko, CSc.<sup>2)</sup>;  
Ing. Monika Karácsonyová, Ph.D.<sup>2)</sup>; Dpt. Stanislav Varga<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU, Radlinského 11, 813 68 Bratislava, [jan.ilavsky@stuba.sk](mailto:jan.ilavsky@stuba.sk), [danka.barloková@stuba.sk](mailto:danka.barloкова@stuba.sk)

<sup>2)</sup> Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, [munka@vuvh.sk](mailto:munka@vuvh.sk), [brtko@vuvh.sk](mailto:brtko@vuvh.sk), [karacsonyova@vuvh.sk](mailto:karacsonyova@vuvh.sk), [varga@vuvh.sk](mailto:varga@vuvh.sk)

---

## Abstrakt

*V príspevku sú prezentované výsledky odstraňovania antimónu na VZ Dúbrava použitím poloprevádzkového zariadenia s možnosťou odberu vzoriek po výške náplní adsorpčných materiálov GEH a CFH18.*

## Úvod

Skupinový vodovod Dúbrava bol vybudovaný v súvislosti s výstavbou vodnej nádrže Liptovská Mara. Zdrojom skupinového vodovodu bol VZ Dúbrava s výdatnosťou cca 40 l/s. Vodný zdroj 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 Dúbrava, ako aj vysoká koncentrácia antimónu v bankských vodách, premývanie haldy hlušiny ako aj odkaliska, v ktorých sú vysoko antimónom obohatené horniny, dažďovou vodou, ktorá dotovala podzemné vody alebo povrchový tok Križianky [1,2].

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**.

Antimón sa v závislosti od pH vody, oxidačno-redukčného potenciálu (pomery  $Sb^{+3}/Sb^{+5}$ ) a obsahu kyslíka vyskytuje vo vodách ako  $Sb^{-3}$ ,  $Sb^0$ ,  $Sb^{+3}$  a  $Sb^{+5}$  ( $Sb^{+3}$  je desaťkrát toxickjší ako  $Sb^{+5}$ ), najčastejšie vo forme antimoničnanu - ako oxoanión ( $H_2SbO_4$ )<sup>-</sup> resp. ( $HSbO_4$ )<sup>2-</sup>, alebo môže byť prítomný tiež vo forme antimonitanu ( $H_3SbO_3$ ) [3].

Antimón je toxický ťažký kov [4], ktorý sa svojimi účinkami prirovnáva k arzenu a k olovu. Svetové zdravotnícke organizácie a inštitúcie zaoberajúce sa sledovaním karcinogenity zatiaľ neklasifikujú antimón ako karcinogén.

Obsah antimónu v pitnej vode je podľa WHO a smernice EU limitovaný hodnotou 6  $\mu g \cdot l^{-1}$  [5,6], na Slovensku je prípustná hodnota antimónu v pitnej vode stanovená na 0,005  $mg \cdot l^{-1}$  (Nariadenie vlády Slovenskej republiky č.496/2010 Z.z.).

**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 <sub>4,5</sub> [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 <sup>2+</sup> [mg/l]	30-54	48-52	28-32
Mg <sup>2+</sup> [mg/l]	8,5-28,0	15,8-24,3	9,7-15,8
Sb [µg/l]	70,6-82,0	< 1,0	80,3-91,3

### Experimentálna časť

Modelové skúšky odstraňovania antimónu sa uskutočnili v objekte chlóravacej stanice Dúbrava (**obr.1**). V súčasnosti je do akumuláčnej nádrže chlóravacej stanice privedená iba voda z prameňa Škripeň, ktorá sa po dezinfekcii gravitačne dopravuje do spotrebiska. Po dohode s prevádzkovateľom vodárenského zdroja bola 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.



**Ob. 1** Pohľad na vodárenský objekt v Dúbrave a na použité filtračné zariadenie

Cieľom modelových skúšok bolo na VZ Dúbrava porovnať účinnosť odstraňovania antimónu z vody filtráciou použitím sorpčných materiálov GEH a CFH18 (ide o sorpčné materiály, ktoré sa podľa literatúry používajú pri odstraňovaní arzenu z vody). V **tab. 2 a 3** sú uvedené fyzikálno-chemické vlastnosti použitých sorpčných materiálov a ich chemické zloženie.

**Tab. 2** Fyzikálno-chemické vlastnosti vybraných sorpčných materiálov

Parameter	CFH18	GEH
Základný materiál/ aktívna zložka	hydroxid železitý FeOOH Fe <sup>3+</sup> >50 %	Fe(OH) <sub>3</sub> s obsahom 57 % kryšt. β-FeOOH
Popis materiálu	suchý, zrnitý	vlhký, zrnitý
Farba	hnedočervená	tmavohnedá
Sypná (objemová hmotnosť) [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,12-1,2	1,22-1,29
Špecifický adsorpčný povrch [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	120	250-300
Zrnitosť [mm]	0,8-1,8	0,3-2,0

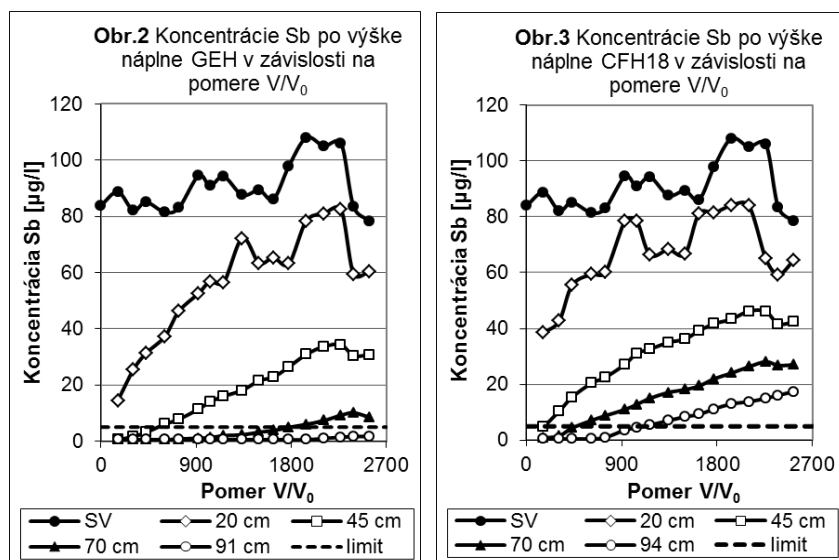
**Tab. 3** Chemické zloženie vybraných sorpčných materiálov [6]

Materiál	Zlúčenina [% hmotn.]								
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>x</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CFH18	5,19	0,48	1,47	0,28	4,58	-	1,41	0,30	86,29
GEH	-	1,74	3,05	0,21	0,54	0,08	0,18	-	91,92

Počas modelových skúšok bol v dvoch experimentálnych nerezových kolónach sledovaný priebeh koncentrácií antimónu po výškach náplní pre adsorpčné materiály GEH a CFH18. Použité nerezové kolóny mali vnútorný priemer 35 mm, z ktorých bolo možné odoberať vzorky upravovanej vody po výškach náplní 20, 45, 70 cm (odberné ventily v náplni) a v celkovej výške náplne (91 pre GEH, 94 cm pre CFH18) t.j. odtok upravenej vody. Surová voda (z prameňa Brdáre) prechádzala filtračným zariadením v smere zdola nahor, pričom bol sledovaný prietok vody na odtoku z každej kolóny.

### Výsledky a diskusia

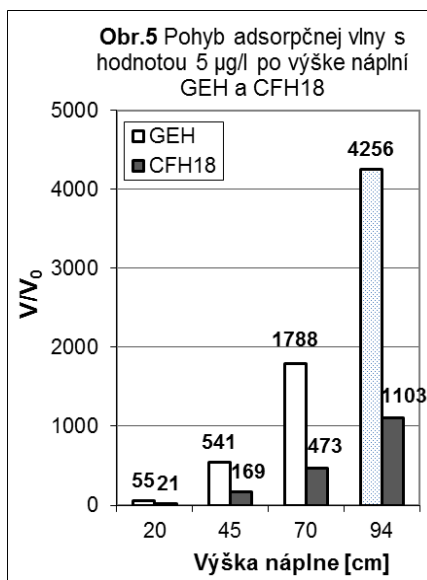
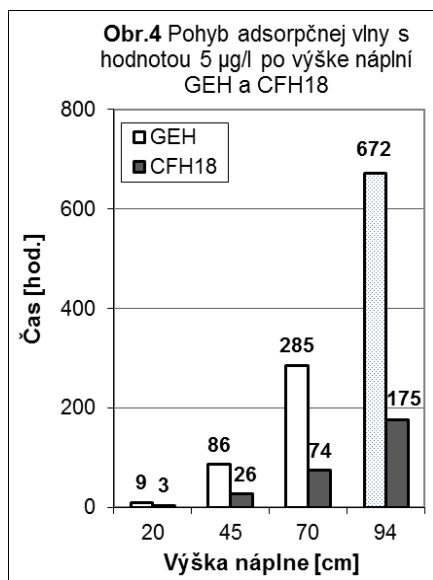
Počas trvania modelových skúšok sa koncentrácie antimónu v surovej vode pohybovali v rozmedzí 78,4-108,0 µg/l (priemer 90,3 µg/l). V prípade nerezovej kolóny s materiálom GEH sa filtračné rýchlosti pohybovali v rozmedzí 5,64-5,92 m/h (priemer 5,74 m/h), v druhej kolóne s materiálom CFH18 boli filtračné rýchlosti mierne vyššie, t.j. 5,74-6,05 m/h (priemer 5,88 m/h). Na **obr. 2** je znázornený priebeh koncentrácií antimónu po výške náplne GEH v závislosti od pomeru  $V/V_0$  a na **obr. 3** je znázornená rovnaká závislosť pre CFH18.



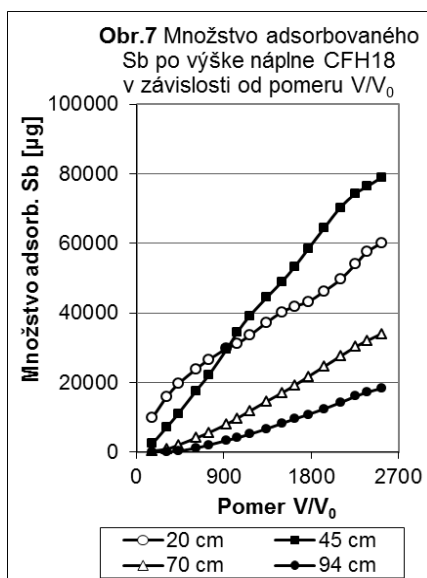
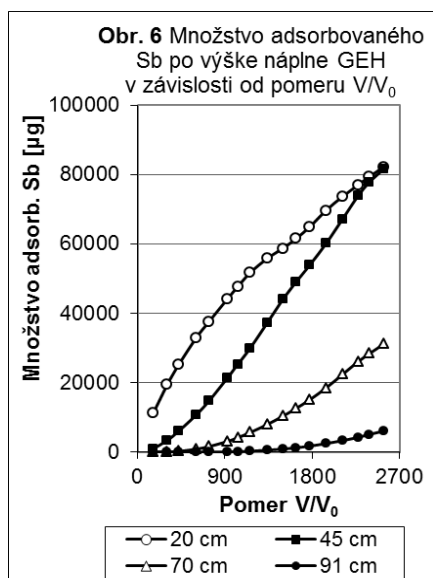
Z týchto závislostí vyplynulo, že pre výšku náplní 45 cm dosahovala koncentrácia antimónu v upravovanej vode limitnú hodnotu 5 µg/l v prípade materiálu GEH pri pomere  $V/V_0 = 541$ , v prípade CFH18 bol tento pomer  $V/V_0 = 169$ , pre výšku náplní 70 cm pre GEH pri pomere  $V/V_0 = 1788$  a pre CFH18 pri pomere  $V/V_0 = 473$ , pre výšku náplne GEH 91 cm neprekročila koncentrácia antimónu v upravovanej vode limitnú hodnotu (5 µg/l) počas celej doby prevádzky filtračného zariadenia (403 hodín), v prípade CFH18 (výška náplne 94 cm) bola táto hodnota prekročená po 175 hodinách prevádzky pri pomere  $V/V_0 = 1103$ . Koncentrácia antimónu v upravovanej vode z náplne GEH by za vyššie uvedených podmienok dosiahla limitnú hodnotu po 672 hodinách prevádzky pri pomere  $V/V_0 = 4256$  (vypočítané extrapoláciou zo získaných výsledkov).

Pre vyššie uvedené koncentrácie antimónu v surovej vode a filtračné rýchlosti dosahoval čas prieniku adsorpčnej vlny s koncentráciou antimónu 5 µg/l vo výške náplne 45 cm pre materiál GEH 86 hodín a pre CFH18 26 hodín, pre výšku náplne 70 cm to predstavovalo 285 hodín pre GEH a 74 hodín pre CFH18.

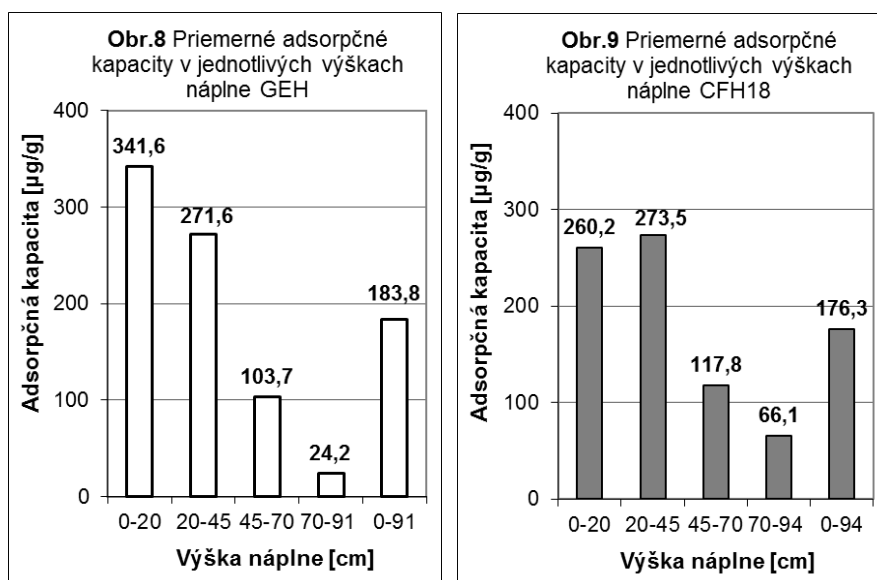
Pohyb adsorpčnej vlny s koncentráciou antimónu 5 µg/l v jednotlivých vrstvách materiálov GEH a CFH18 v závislosti od doby prevádzky, resp. od pomeru  $V/V_0$  je uvedený na **obr. 4** a **5**. Z obrázkov vidieť výrazný rozdiel v účinnosti jednotlivých sorpčných materiálov.



Na **obr. 6** sú znázornené množstvá adsorbovaného antimónu po výške náplne GEH v závislosti od pomeru  $V/V_0$  a na **obr. 7** sú znázornené rovnaké závislosti pre náplň CFH18. Z materiálovej bilancie adsorpcie antimónu pre jednotlivé vrstvy týchto náplní vyplynulo, že pre GEH bolo z celkového množstva adsorbovaného antimónu v náplni vo vrstve náplne 0-20 cm adsorbovaných 40,9 %, vo vrstve 20-45 cm 40,6 %, vo vrstve 45-70 cm 15,5 % a vo vrstve 70-91 cm iba 3,0 %. V prípade materiálu CFH18 je percentuálne zastúpenie adsorbovaného antimónu vo vrstve náplne 0-20 cm 31,49 %, vo vrstve 20-45 cm 41,3 %, vo vrstve 45-70 cm 17,8 % a vo vrstve 70-94 cm viac ako 9,6 %.



Na **obr. 8** a **9** sú znázornené adsorpčné kapacity materiálov GEH a CFH18 v ich jednotlivých vrstvách, ako aj adsorpčná kapacita pre celý objem náplne.



Z materiálovej bilancie oboch adsorpčných materiálov (obr. 6 a 7), ako aj z porovnania priemerných adsorpčných kapacít v jednotlivých vrstvách náplne (obr. 8 a 9) vyplynulo, že medzi použitými materiálmi GEH a CFH18 nebol výraznejší rozdiel, čo je v protiklade s priebehom koncentrácie antimónu na odtoku z náplne GEH a CFH18 v závislosti od pomeru  $V/V_0$  (obr. 2 a 3), výrazne vyššiu účinnosť odstraňovania antimónu z vody pomocou materiálu GEH je vidieť na obr. 4 a 5 na ktorých je zobrazený pohyb adsorpčnej vlny s hodnotou  $5 \mu\text{g/l}$  v jednotlivých vrstvách náplne GEH a CFH18 v závislosti od času filtrácie a pomeru  $V/V_0$  (bed volume).

Tento jav bol zapríčinený vyšším látkovým a hydraulickým zaťažením náplne CFH18 (filtračnou rýchlosťou) a celkovou výškou náplne. Došlo k preťaženiu náplne kolón v prvých dvoch zónach (0-20 cm, 20-45 cm), čo sa prejavilo priblížením alebo priesečníkom kriviek týchto závislostí pre 1. a 2. zónu (obr. 6 a 7).

To znamená, že kolóna s náplňou GEH (objem náplne 875,5 ml, prietok vody 91-95 ml/min, koncentrácia Sb v surovej vode 90-108  $\mu\text{g/l}$ ) bola v časovom intervale, kedy dochádzalo k jej preťaženiu, prevádzkovaná s látkovým objemovým zaťažením  $L_Z$  pohybujúcim sa v rozmedzí 9,4 – 11,7  $\mu\text{g/l.min.}$  (na 1 liter náplne pritekalo do kolóny 9,4 – 11,7  $\mu\text{g}$  Sb za minútu).

V prípade kolóny s náplňou CFH18 (objem náplne 904,4 ml, prietok vody 92-96 ml/min, koncentrácia Sb v surovej vode 90-108  $\mu\text{g/l}$ ) došlo počas experimentov tiež k jej preťaženiu, t.j. bola prevádzkovaná s látkovým objemovým zaťažením  $L_Z$  pohybujúcim sa v rozmedzí 9,2 – 11,5  $\mu\text{g/l.min.}$  (na 1 liter náplne pritekalo do kolóny 9,2 – 11,5  $\mu\text{g}$  Sb za 1 minútu).

## Záver

Vykonané technologické skúšky s podzemnou vodou z prameňa v lokalite Dúbrava (v období 23.5.-9.6.2011) preukázali, že pomocou železitých sorpčných materiálov je možné znížiť obsah antimónu vo vode na hodnoty, ktoré limituje Nariadenie vlády č.496/2010 pre pitnú vodu.

Pri modelovej skúške boli porovnávané adsorpčné materiály GEH a CFH18. Koncentrácie antimónu v surovej vode boli v rozmedzí 78,4-108,0  $\mu\text{g/l}$  (priemer 90,3  $\mu\text{g/l}$ ) a filtračné rýchlosti sa pohybovali v prípade nerezovej kolóny s materiálom GEH v rozmedzí 5,64-5,92 m/h (priemer 5,74 m/h), v druhej kolóne s materiálom CFH18 boli filtračné rýchlosti v rozmedzí 5,74-6,05 m/h (priemer 5,88 m/h). Pre GEH sa dosiahla koncentrácia antimónu 5  $\mu\text{g/l}$  na odtoku z náplne s výškou 70 cm pri pomere  $V/V_0 = 1788$ , zatiaľ čo pre CFH18 už pri pomere  $V/V_0 = 473$ , v prípade 91cm výšky náplne koncentrácia antimónu v upravenej vode z náplne GEH by za vyššie uvedených podmienok dosiahla limitnú hodnotu po 672 hodinách prevádzky pri pomere  $V/V_0 = 4256$ , v prípade 94 cm výšky materiálu CFH18 v kolóne bola limitná koncentrácia 5  $\mu\text{g/l}$  prekročená po 175 hodinách prevádzky pri pomere  $V/V_0 = 1103$ .

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, samozrejme s výnimkou obsahu 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 výsledkov môžeme odporučiť materiál GEH pre odstraňovanie antimónu z vody pre menej kontaminované malé vodné zdroje. Výhodou tejto technológie je úprava vody priamo na vodnom zdroji, z hľadiska prevádzky ide o jednoduchú, bezpečnú a účinnú metódu odstraňovania antimónu z vody.

V prípade že bude zvýšená potreba vody pre región Liptovský Mikuláš je možné vodu z vodného zdroja Dúbrava upravovať s tým, že doporučujeme použiť uzavreté filtre s náplňou GEH a filtračnú rýchlosť pod  $4,5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ , príp. vodu riediť (znižovať koncentráciu antimónu) pred samotnou úpravou, čím by sa znížilo látkové zaťaženie náplne.

## **PodĎakovanie**

*Experimenty boli uskutočnené za finančnej podpory projektu APVV-0379-07.*

## **Literatúra**

- [1] Cahlíková Z., Cahlík A.: Dúbrava – režimní sledování vod. Vodní zdroje Holešov a.s. Závěrečná správa, 1993.
- [2] Munka K. a kol.: Návrh technológie odstraňovania antimónu z vodných zdrojov SKV Dúbrava a Partizánska Lupča. Závěrečná správa, VÚVH Bratislava, 1999
- [3] Pitter P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009.
- [4] Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Suppliers. AWWA, 1990
- [5] Drinking Water Directive 80/778/EEC, COM(94) 612 Final.
- [6] WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. 4th ed. WHO Press: Geneva, pp. 396-397, 2011.
- [7] Ilavský, J. a kol.: Vlastnosti adsorpčných materiálov používaných na odstraňovanie ťažkých kovov z vody. In: Zborník z II. konferencie Modernizácia a optimalizácia úpravni vôd. Stará Lesná, marec 2011, str. 33-40, ISBN 978-80-969974-4-2.