

VPLYV MAGNETICKÉHO POĽA NA ÚČINNOSŤ ŽELEZITÝCH SORBENTOV PRI ODSTRAŇOVANÍ ANTIMÓNU Z VODY

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

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

²⁾Výskumný ústav vodného hospodárstva,
Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovenská republika
munka@vuvh.sk, brtko@vuvh.sk, karacsonyova@vuvh.sk, varga@vuvh.sk

ÚVOD

Skupinový vodovod Dúbrava bol vybudovaný v súvislosti s výstavbou vodnej nádrže Liptovská Mara. Zdrojom vody skupinového vodovodu bol VZ Dúbrava s výdatnosťou cca 40 l/s. Vodárenský 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 antimónovej rudy, ako aj vysoká koncentrácia antimónu v banských vodách, premývanie haldy hlušiny ako aj odkaliska, v ktorých sú vysoko antimónom obohatené horniny, dažďovou vodou [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. 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). Jednoznačne najlepšia kvalita vody je v prameni Škripeň, keď koncentrácie antimónu pri každom odbere v sledovanom období boli nižšie ako 1 µg/l.

Tabuľka 1. Kvalita vody na VZ Dúbrava (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
Mg ²⁺ [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

Antimón sa v závislosti od pH vody, oxidačno-redukčného potenciálu (pomery Sb³⁺/Sb⁵⁺) a obsahu kyslíka vyskytuje vo vodách ako Sb³⁻, Sb⁰, Sb³⁺ a Sb⁵⁺ (Sb³⁺ je

desaťkrát toxickejší ako Sb^{5+}), najčastejšie vo forme antimoničnanu - ako oxoanión $(\text{H}_2\text{SbO}_4)^-$ resp. $(\text{HSbO}_4)^{2-}$, alebo môže byť prítomný tiež vo forme antimonitanu (H_3SbO_3) [3].

Antimón je toxický ťažký kov, ktorý sa svojimi účinkami prirovnáva k arzénu a k olovu. V porovnaní s arzénom majú otravy antimónom ľahší priebeh, pretože zlúčeniny antimónu sa pomalšie vstrebávajú. Antimón inhibuje niektoré enzýmy, zasahuje do metabolizmu bielkovín a cukrov a taktiež porušuje tvorbu glykogénu v obličkách. Môže spôsobiť zmeny na parenchymatóznych (tkaninových) orgánoch, hlavne pečeni, obličkách a srdci.

Poznatky o zdravotných aspektoch výskytu niektorých ťažkých kovov v pitných vodách sú zahrnuté napr. v publikácii *Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Suppliers* [4].

Svetová zdravotnícka organizácia a inštitúcie zaoberajúce sa sledovaním karcinogenity zatiaľ neklasifikujú antimón ako karcinogén.

Na Slovensku stanovuje prípustnú koncentráciu ťažkých kovov v pitnej vode Nariadenie vlády Slovenskej republiky č.496/2010 Z.z. V prípade antimónu je stanovený limit $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$, čo je v súlade s odporúčaniami Svetovej zdravotníckej organizácie a smernicou EU (R 98/83/EÚ) [5].

Existuje viacero technologických postupov na odstraňovanie ťažkých kovov pri úprave vôd: zrážanie (čírenie), iónová výmena, membránové, adsorpčné, elektrochemické procesy a v poslednom období sa začínajú uplatňovať aj biologické metódy.

V prípade malých vodárenských zdrojov sa na úpravu vody najčastejšie používa adsorpcia na vhodnom adsorpčnom materiáli. Sorpcia predstavuje jednoduchú (z hľadiska prevádzky) a efektívnu metódu odstraňovania ťažkých kovov, hlavne vďaka možnosti využitia širokého spektra materiálov (prírodné, syntetické) so sorpčnou schopnosťou – sorbentov. Medzi najviac testované sorbenty ťažkých kovov patria oxidy a oxihydroxidy železa, aktivovaná alumina, hydroxidom železa obalený piesok, aktívne uhlie, hydroxid horečnatý, média s vrstvou TiO_2 alebo MnO_2 na povrchu a iné [6,7].

V literatúre sa oxidy a oxihydroxidy železa najčastejšie používajú pre odstraňovanie arzénu z vody. Veľké množstvo experimentov, ako aj modelových štúdií adsorpcie arzénu a ďalších ťažkých kovov na uvedené materiály, je popísané v publikáciách [8-15]. Tieto štúdie popisujú sorpčné procesy pri rôznom pH, počiatkovej koncentrácii iónov ťažkých kovov vo vode, pomere pevná látka a kvapalina, veľkosti častíc materiálu, teplote a zložení upravovanej vody (obsah železa, mangánu, kremíka, fosforu, fluoridov, síranov, organických látok atď.).

Nevýhodou použitia sorbentov sú náklady spojené s ich nákupom, regeneráciou a likvidáciou (po vyčerpaní sorpčnej kapacity).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Modelové skúšky odstraňovania antimónu sa uskutočnili v objekte chlórivacej stanice Dúbrava, kde bola samostatným potrubím privedená voda z prameňa Brdáre.

Cieľom modelových skúšok bolo na VZ Dúbrava porovnať účinnosť odstraňovania antimónu z vody filtráciou použitím sorpčných materiálov GEH, CFH12, CFH18 a Bayoxide E33 (ide o sorpčné materiály, ktoré sa podľa literatúry používajú hlavne pri odstraňovaní As z vody). V tab. 2. sú uvedené základné fyzikálno-chemické vlastnosti použitých sorpčných materiálov [16-20].

Tabuľka 2. Fyzikálno-chemické vlastnosti vybraných sorpčných materiálov

Parameter	Bayoxide E33	CFH12 a CFH18	GEH
Základný materiál/ aktívna zložka	syntetický Fe ₂ O ₃ >70% 90,1% α-FeOOH	hydroxid oxid železitý FeOOH Fe ³⁺ >50%	Fe(OH) ₃ s 52-57% kryšt. β-FeOOH
Popis materiálu	suchý, zrnitý	suchý, zrnitý	vlhký, zrnitý
Farba	jantárová	hnedočervená	tmavohnedá
Veľkosť zrna	0,5 – 2 [mm]	0,5–2 / 0,8–1,8 [mm]	0,32 – 2 [mm]
Sypná (objemová hmotnosť)	0,45 [g.cm ⁻³]	1,12-1,2 [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]

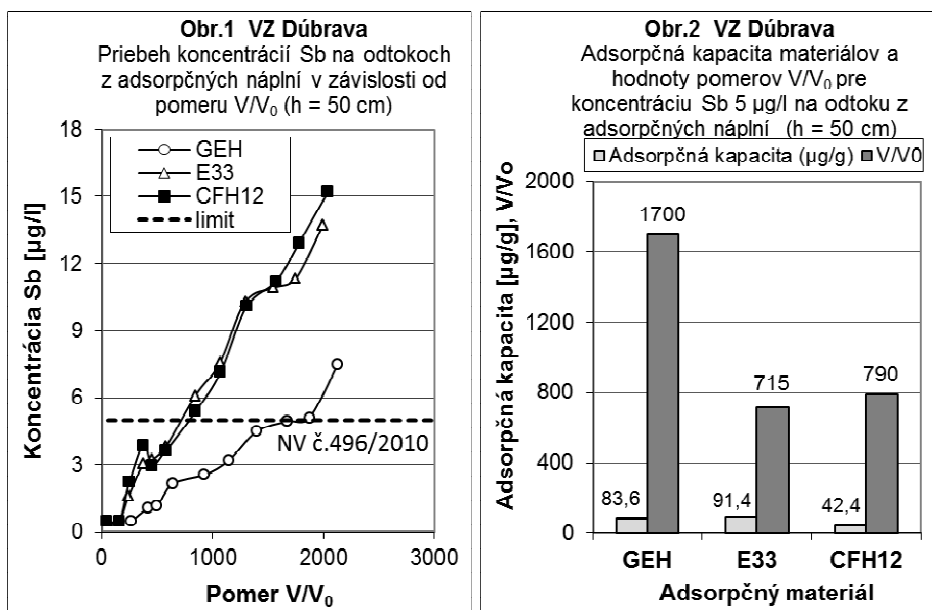
Na overenie účinnosti eliminácie antimónu boli použité adsorpčné kolóny naplnené vybraným sorpčným materiálom. Adsorpčná kolóna bola vyrobená zo skla, priemer kolóny bol 5,0 cm, výška náplne sa v jednotlivých kolónach pohybovala v rozmedzí 50-53 cm, celková výška sklenenej kolóny bola 80 cm.

Surová voda prechádzala filtračným zariadením, pričom bola sledovaná koncentrácia antimónu v surovej a upravenej vode na odtoku z jednotlivých filtračných kolón. Zároveň bol sledovaný prietok vody na odtoku z každej kolóny. Prívod vody do filtračného zariadenia (v smere zhora nadol), resp. vody na pranie filtrov (v smere zdola nahor) a regulácia filtračnej rýchlosti boli vyriešené systémom viacerých ventilov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V prvej etape modelových skúšok bola sledovaná účinnosť sorpčných materiálov GEH, CFH12 a Bayoxide E33 pri odstraňovaní antimónu z vody. Počas trvania týchto skúšok sa koncentrácie antimónu v surovej vode pohybovali v rozmedzí 55-62 µg/l, filtračné rýchlosti dosahovali 4,3-5,3 m/h.

Na obr. 1. je znázornený priebeh koncentrácií antimónu na odtokoch z adsorpčných náplní v závislosti od pomeru V/V₀ (kde V predstavuje pretečený objem upravenej vody v danom čase a V₀ je objem náplne)



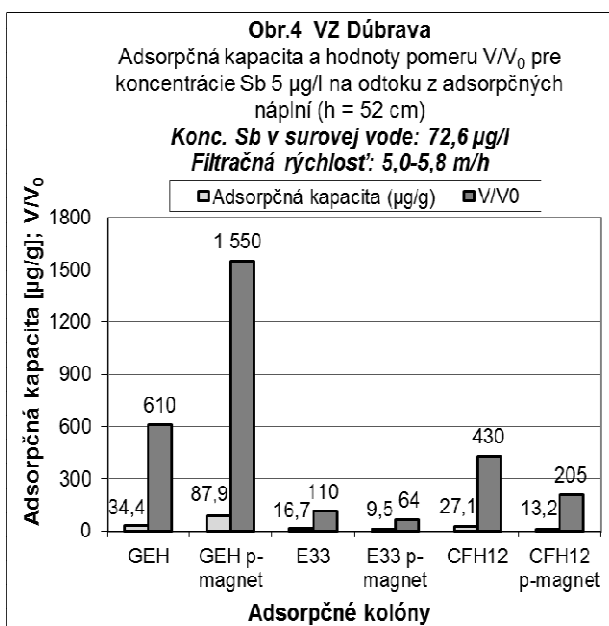
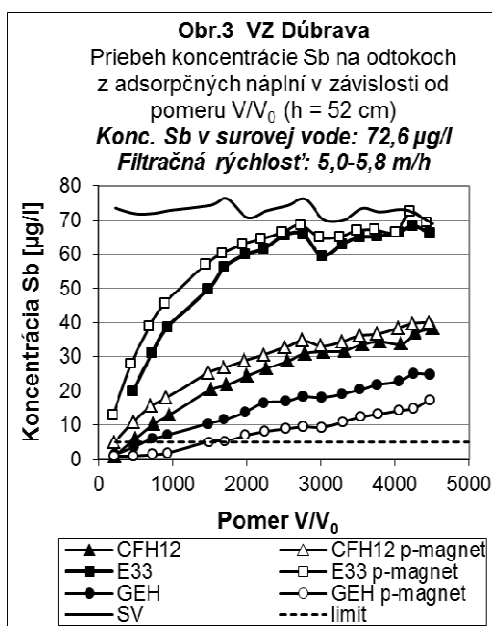
Na obr. 2. sú znázornené hodnoty pomerov V/V₀ pre jednotlivé adsorpčné materiály pri

dosiahnutí limitnej koncentrácie antimónu ($5 \mu\text{g/l}$) na odtokoch z náplní a súčasne je pre tieto hodnoty pomerov V/V_0 uvedená aj ich adsorpčná kapacita. Pri minimálnych rozdieloch vo filtračných rýchlostiach možno na základe získaných výsledkov prezentovaných na obr.2 a 3 konštatovať, že na odstraňovanie antimónu je najvhodnejší z týchto porovnávaných materiálov GEH. Pre GEH bola koncentrácia antimónu $5 \mu\text{g/l}$ na odtoku z náplne o výške 50 cm dosiahnutá pre pomer $V/V_0 = 1700$, kým pre CFH12 to bola hodnota pomeru $V/V_0 = 790$ a pre Bayoxide E33 $V/V_0 = 715$. Za týchto podmienok bola adsorpčná kapacita GEH-u $83,6 \mu\text{g/g}$, Bayoxidu E33 $91,4 \mu\text{g/g}$ a CFH12 $42,4 \mu\text{g/g}$.

Všetky sledované adsorpčné materiály, ktoré boli použité na odstraňovanie antimónu na VZ Dúbrava, sú zložené zo zlúčenín železa $/\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}(\text{OH})_3, \alpha\text{-FeOOH}, \beta\text{-FeOOH}/$. V odbornej literatúre nebol nájdený žiadny odkaz na hodnotenie vplyvu magnetického poľa na adsorpciu antimónu na týchto alebo obdobných adsorpčných materiáloch. Taktiež nie je doteraz známy postup na hodnotenie vplyvu magnetického poľa na fyzikálno-chemické vlastnosti vody a následne takto upravenej vody na vlastnosti adsorpčného materiálu, ktorým preteká. Z tohto pohľadu bol náš prístup k určeniu vplyvu magnetického poľa na účinnosť odstraňovania antimónu z vody čisto empirický.

V druhej časti modelových skúšok bol v šiestich sklenených kolónach sledovaný vplyv permanentného magnetu (p-magnet) na odstraňovanie antimónu z vody použitím adsorpčných materiálov GEH, Bayoxide E33, CFH12 (výška náplne $h = 52 \text{ cm}$). Modelové skúšky boli prevádzkované takým spôsobom, že náplňami v troch kolónach pretekala surová voda a do ďalších troch kolón bola privedená voda po pretečení permanentným magnetom. Koncentrácie Sb v surovej sa pohybovali v rozmedzí $69 - 77 \mu\text{g/l}$ (priemer $72,6 \mu\text{g/l}$), filtračné rýchlosti boli v rozmedzí $5,0-5,8 \text{ m/h}$.

Na obr. 3. sú znázornené priebehy koncentrácií antimónu na odtokoch z náplní v závislosti od pomeru V/V_0 pre jednotlivé adsorpčné materiály (CFH12, Bayoxide E33, GEH). Ako možno vidieť z obr. 4 vplyv p-magnetu na zvýšenie účinnosti pre adsorpčné materiály CFH12 a Bayoxide E33 nebol pozorovaný, v prípade materiálu GEH bol zistený pozitívny vplyv p-magnetu na zvýšenie účinnosti odstraňovania antimónu.

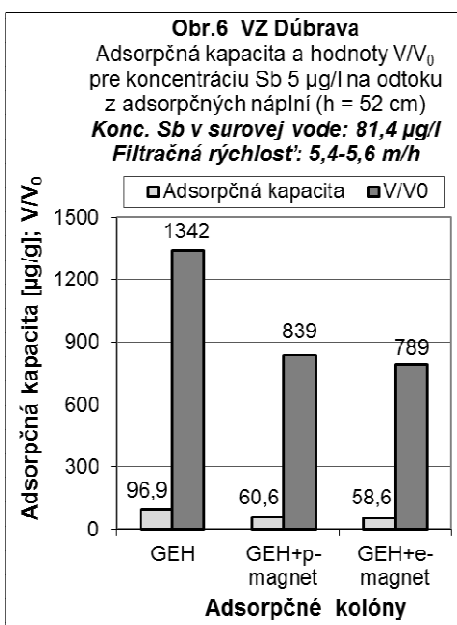
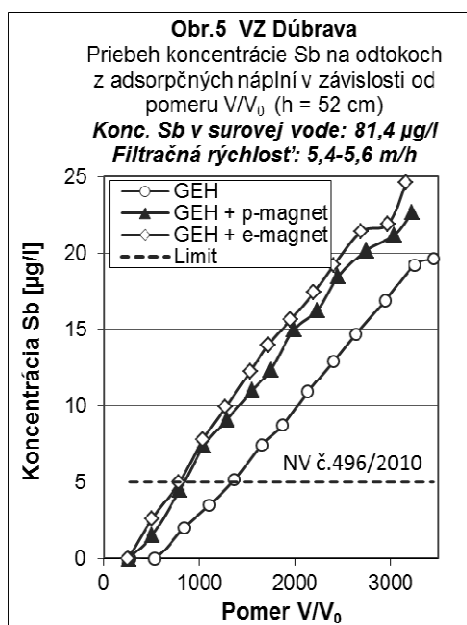


Pri odstraňovaní antimónu iba na samotnom GEH-u dosiahla koncentrácia antimónu na odtoku z náplne limitnú hodnotu $5 \mu\text{g/l}$ pri $V/V_0 = 610$, ale vplyvom permanentného magnetu vzrástla hodnota tohto pomeru na $V/V_0 = 1550$ (obr. 4.), čo znamená 2,5-násobne zväčšenie tohto ukazovateľa. Tento pozitívny vplyv sa súčasne prejavil aj na

zvýšení adsorpčnej kapacity z pôvodnej hodnoty 34,35 $\mu\text{g/g}$ na 87,90 $\mu\text{g/g}$.

V ďalšej etape skúšok bol overovaný vplyv permanentného magnetu a elektromagnetu na zvýšenie účinnosti odstraňovania antimónu z vody len adsorpčným materiálom GEH (zo všetkých sledovaných materiálov bol najúčinnjší pri odstraňovaní antimónu z vody), pričom výška filtračnej náplne bola 51-52 cm, filtračná rýchlosť 5,4-5,6 m/h, koncentrácie Sb v surovej vode boli výrazne vyššie ako v doterajších experimentoch (v rozmedzí 78-88 $\mu\text{g/l}$, priemer 81,4 $\mu\text{g/l}$), čím sa zvýšilo koncentračné zaťaženie náplne kolón.

Na obr. 5. je zobrazený priebeh koncentrácií antimónu na odtoku z adsorpčných náplní v závislosti na pomere V/V_0 pre filtračnú rýchlosť 5,4-5,6 m/hod. Za týchto podmienok bola zistená limitná koncentrácia antimónu (5 $\mu\text{g/l}$) na odtoku z náplne samotného GEH-u pri pomere $V/V_0 = 1342$, zatiaľ čo pod vplyvom permanentného magnetu pri pomere $V/V_0 = 839$, resp. elektromagnetu pri pomere $V/V_0 = 789$ (obr. 6.). Tomuto stavu odpovedajú aj adsorpčné kapacity, ktoré sú nižšie vzhľadom na vyššie koncentračné zaťaženie adsorpčných náplní, pre samotný materiál GEH 96,86 $\mu\text{g/g}$, v prípade pôsobenia permanentného magnetu 60,59 $\mu\text{g/g}$ a v prípade pôsobenia elektromagnetu 58,63 $\mu\text{g/g}$.



Ako vidieť z obr. 5 a 6 vplyv permanentného magnetu a elektromagnetu na zvýšenie účinnosti odstraňovania antimónu z vody v prípade sorpčného materiálu GEH nebol počas týchto experimentov pozorovaný.

ZÁVER

Vykonané technologické skúšky s podzemnou vodou z prameňa v lokalite Dúbrava preukázali, že pomocou použitých sorpčných materiálov je možné znížiť obsah antimónu vo vode na hodnoty, ktoré limituje Nariadenie vlády č.496/2010 pre pitnú vodu. Na základe experimentov najvhodnejším sorbentom bol materiál GEH.

Doterajšie výsledky získané z hodnotenia vplyvu permanentného magnetu a elektromagnetu na odstraňovanie antimónu na vybraných adsorpčných materiáloch nie sú jednoznačné. Výraznejší pozitívny účinok permanentného magnetu na zvýšenie účinnosti odstraňovania antimónu na GEH-u, keď bolo pozorované zvýšenie pomeru V/V_0 pre limitnú koncentráciu antimónu (5 $\mu\text{g/l}$) na odtoku z náplne z pôvodnej hodnoty 610 až na 1550, čo by znamenalo 2,5-násobne predĺženie adsorpčného cyklu, sa v ďalších experimentoch nepotvrdilo.

POĎAKOVANIE

Experimenty boli uskutočnené za finančnej podpory projektu APVV-0379-07 a projektu VEGA 1/1243/12.

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 Ľupča. 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] Ilavský J., Barloková D.: Odstraňovanie ťažkých kovov z vody sorpčnými materiálmi. *Vodní hospodářství*, 57, 8/2007, str. 302-304, ISSN 1211-0760.
- [7] Bailey S.E. et al.: A review of potentially low – cost sorbents for heavy metals. *Water Research Volume 33, Issue 11, 1999*, pp. 2469 – 2479.
- [8] Mohan D., Pittman Ch. U. Jr.: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142, Issues 1-2, 2007, pp. 1-53.
- [9] Westerhoff, P., Benn, T., Chen, A., Wang, L., Cumming, L. Assessing arsenic removal by metal (hydr)oxide adsorptive media using rapid small Scale Column Test. EPA/600/R-08/051, April 2008.
- [10] Cumming L.J., Wang L. and Chen A.S.C.: Arsenic and Antimony Removal from Drinking Water by Adsorptive Media, EPA Demonstration Project at South Truckee Meadows General Improvement District, EPA/600/R-07/081, 2007.
- [11] Nguyen, V.L., Chen, W.H., Young, T., Darby, J. Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: Rapid small scale column tests. *Water Research*, Volume 45, Issue 14, 2011, pp. 4069-4080.
- [12] Zeng, H., Arashiro, M., Giammar, D. Effect of water chemistry and flow rate on arsenate removal by adsorption to an iron-based sorbent. *Water Research*, Volume 42, Issue 18, 2008, pp. 4629-4636.
- [13] Westerhoff, P., Highfield, D., Badruzzaman, M., Yoon, Y. Rapid small scale column tests for arsenate removal in iron oxide packed bed columns. *J. Environ. Eng.*, Volume 131, Issue 2, 2005, pp. 262-271.
- [14] Strnadová, N., Matějková, D. : Využití sorpčních materiálů pro odstraňování As a Ni z vod. *Acta Montanistica Slovaca Ročník 10(1)*, 2005, 263-271.
- [15] Guan, X.H., Wang, J., Chussuei, C.C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *J. Hazardous Materials*, Volume 156, 2008, pp. 178-185.
- [16] Kemwater ProChemie <http://www.prochemie.cz/chem/tech-list-hydroxid-zelezity-kemira-cfh.pdf>, 2012.
- [17] Backman B. et.al. : 2007. Arsenic removal from groundwater and surface water - Field tests in the Pirkanmaa Region (2000), Finland. Geological Survey of Finland, Kemira Kemwater.
- [18] Severn Trent Services: http://www.severntrentservices.com/en_us/LiteratureDownloads/Documents/565_0200.pdf, 2012.
- [19] Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U. Granular Ferric Hydroxide – A New Adsorbent for the Removal of Arsenic from Natural Water. *J. Water Supply Res. and Technol.-Aqua*, Volume 47, pp. 30-35, 1998.
- [20] Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S. Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Research*, Volume 41, Issue 7, pp. 1596-1602, 2007.