

# ODSTRAŇOVANIE ANTIMÓNU V PROCESĚ ČÍRENIA PRI ÚPRAVE VODY

**Ing. Karol Munka, PhD., Ing. Ľuboslav Gajdoš, PhD.,  
Ing. Monika Karácsonyová, PhD.**

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5,  
812 49 Bratislava, Slovenská republika  
munka@vuvh.sk, lubogajdos@gmail.com, karacsonyova@vuvh.sk

## Úvod

V Slovenskej republike sa problematike odstraňovania antimónu pri úprave vody do r.1998 nevenovala žiadna pozornosť, pretože vo vtedy platnej STN 75 7111 Pitná voda antimón nebol limitovaný. K zmene prišlo po revidovaní a nadobudnutí platnosti novelizovanej STN 75 7111 Pitná voda (1.7.1998), v ktorej boli zohľadnené odporúčania Svetovej zdravotníckej organizácie WHO. Pre antimón bol po revidovaní prijatý limit 5 µg/l ako NMH, čo je hodnota ukazovateľa kvality pitnej vody, ktorej prekročenie vylučuje použitie vody ako pitnej. Rovnaký limit pre antimón bol uvedený aj vo vyhláškach č.29/2002 Z.z., č.151/2004 Z.z. o požiadavkách na pitnú vodu a kontrolu kvality pitnej vody a je uvedený s rovnakým limitom aj v súčasnosti platnom nariadení vlády č.354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.

## Výskyt antimónu v zdrojoch vody na Slovensku

Na Slovensku sa antimón vyskytuje v zdrojoch vody v Malých Karpatoch, Nízkych Tatrách a v Spišsko-gemerskom rudohorí. Antimón sa vyskytuje v zdrojoch vody nachádzajúcich sa v oblastiach tvorených kryštalinikom, v aluviálnych náplavách a v oblastiach s veľmi zložitými geologickými a hydrogeologickými pomermi, v ktorých dochádza k vzájomnému prepojeniu podzemných vôd kryštaliníka a mezozoika. Zvýšený obsah antimónu bol zistený predovšetkým v prírodných vodách prakticky v celej západnej časti masívu Nízkych Tatier, pričom možno predpokladať, že väčšina vodných zdrojov v tejto oblasti, vrátane mezozoických zdrojov, bude obsahovať zvýšené koncentrácie antimónu. Národný park Nízke Tatry je a pravdepodobne bude aj napriek zhoršujúcemu sa životnému prostrediu jednou z najmenej ohrozených a znečistených oblastí. Možno predpokladať, že tak ako doteraz sledované vodné zdroje, v ktorých bol preukázaný zvýšený obsah antimónu, tak aj ostatné vodné zdroje v tejto oblasti, budú s výnimkou zvýšených koncentrácií antimónu vysoko kvalitné zdroje pitnej vody.

## Zdravotné aspekty výskytu antimónu v pitnej vode

Antimón je toxický ťažký kov, ktorý svojimi účinkami sa prirovnáva k arzénu a k olovu. V porovnaní s arzénom majú otravy antimónom ľahší priebeh, pretože zlúčeniny

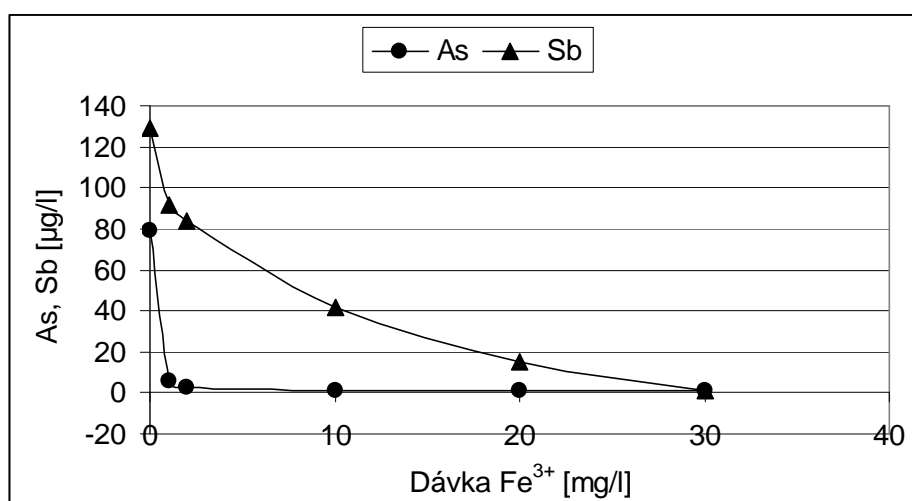
antimónu sa pomalšie vstrebávajú. Antimón inhibuje niektoré enzýmy, zasahuje do metabolizmu bielkovín a cukrov a taktiež porušuje tvorbu glykogénu v obličkách. Zlúčeniny trojmocného antimónu sú toxickejšie ako zlúčeniny päťmocného antimónu. Poznatky o zdravotných aspektoch výskytu antimónu a niektorých ťažkých kovov v pitnej vode sú uvedené v publikácii [1].

### Výsledky technologických skúšok odstraňovania antimónu z vybraných zdrojov vody na Slovensku

V nasledujúcej časti príspevku sú v stručnej forme prezentované výsledky z riešenia podnikových úloh, ktoré boli zamerané na odstraňovanie antimónu a arzénu z prameňa Brauner v Zlatej Idke, antimónu pri úprave vody z vodárenskej nádrže Bukovec, z vodárenského zdroja Dúbrava a z Kvačkajovského potoka v Krpáčove.

### Znižovanie obsahu antimónu a arzénu pri úprave vody z prameňa Brauner v Zlatej Idke

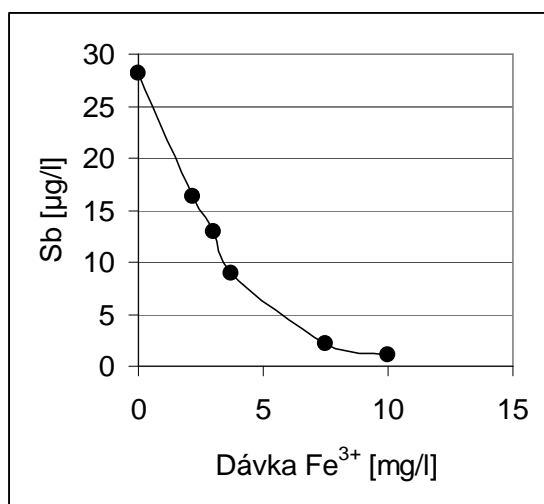
Koncentrácie arzénu vo vode z prameňa Brauner sa pohybovali v rozmedzí 20-90  $\mu\text{g/l}$  a antimónu 90-105  $\mu\text{g/l}$ . Z viacerých overovaných technologických postupov sa ako najvhodnejšia technológia úpravy vody pri súčasnom výskyte arzénu a antimónu v zdroji podzemnej vody ukázalo čírenie so železitým koagulantom. Účinnosť odstraňovania arzénu a antimónu však bola rozdielna. Arzén bol dobre odstraňovaný už pri minimálnych dávkach koagulantu (3-6  $\text{mg/l Fe}^{3+}$ ) a v pomerne širokom rozsahu hodnôt pH. Dosahovala sa vysoká účinnosť odstránenia 98-99,8 %. Pri odstraňovaní antimónu sa dosahovali podstatne horšie účinnosti, ktoré boli závislé od hodnoty pH. Na dostatočnú elimináciu antimónu bola potrebná dávka koagulantu až 40-50  $\text{mg/l Fe}^{3+}$  a optimálne pH bolo nižšie ako 6,5 [2]. Overenie vplyvu adsorpcie na polovypálenom dolomite (PVD) nepotvrdilo účinnosť tejto technológie na eliminovanie uvedených kontaminantov, rovnako bez efektu bolo použitie aktivovaného oxidu kremičitého. Na obr.1 je znázornený priebeh koncentrácií arzénu a antimónu v upravenej vode od dávky preflocu.



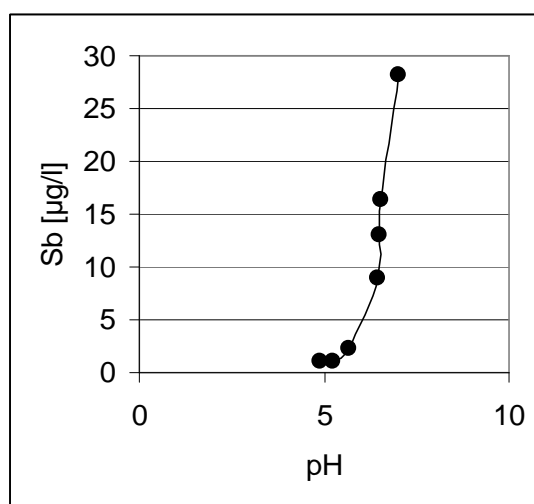
**Obr.1. Zlatá Idka – prameň Brauner**  
**Priebeh koncentrácií As a Sb v upravenej vode od dávky preflocu**

### Odstraňovanie antimónu pri úprave vody z vodárenskej nádrže Bukovec

Koncentrácia antimónu vo vodárenskej nádrži Bukovec sa pohybovala v rozmedzí 25-30  $\mu\text{g/l}$ . Polychlorid hlinitý, ktorý sa pôvodne používal ako koagulant v ÚV Bukovec, nebol účinný na odstraňovanie antimónu. Z tohto dôvodu bol nahradený preflocom. Na obr.2 je znázornený priebeh koncentrácie antimónu v upravenej vode v závislosti od dávky preflocu a na obr.3 priebeh koncentrácie antimónu v upravenej vode od hodnoty pH počas flokulácie. Z vykonaných technologických skúšok vyplynulo, že najefektívnejšie prebieha odstraňovanie antimónu v kyslej oblasti pH 4-5. Optimálnu hodnotu pH je potrebné dodržiavať počas flokulácie, pretože pri zvýšení pH nad hodnotu 6,0 dochádzalo k výraznejšiemu zníženiu účinnosti odstránenia antimónu [3].



**Obr.2. VN Bukovec**  
**Priebeh koncentrácie Sb**  
**v upravenej vode od**  
**dávky preflocu**



**Obr.3. VN Bukovec**  
**Priebeh koncentrácie Sb**  
**v upravenej vode od**  
**hodnoty pH počas flokulácie**

Pri čírení vody preflocom bolo potrebné na dosiahnutie požadovaného limitu pre antimón (menej ako 5  $\mu\text{g/l}$ ) dávkovať 4-6  $\text{mg/l}$   $\text{Fe}^{3+}$  a 15-17  $\text{mg/l}$  vápna. Zvýšením dávky preflocu na 8-10  $\text{mg/l}$   $\text{Fe}^{3+}$  a 25-30  $\text{mg/l}$  vápna ako aj priebehom flokulácie pri optimálnom pH bolo možné dosahovať v upravenej vode koncentrácie antimónu na úrovni detekčného limitu t.j. 1  $\mu\text{g/l}$ . Za týchto podmienok sa koncentrácia zvyškového koagulantu v upravenej vode pohybovala v rozmedzí 0,05-0,10  $\text{mg/l}$ .

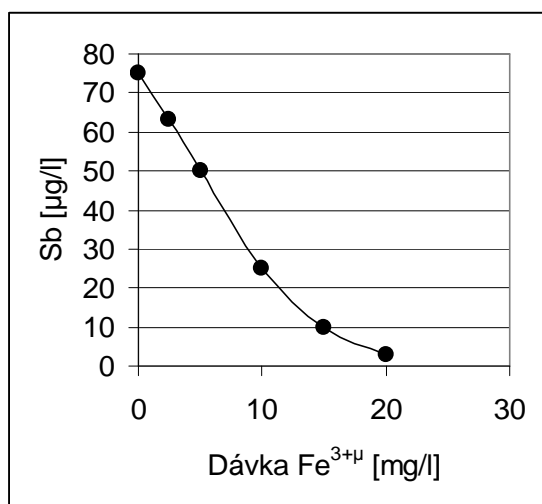
### Odstraňovanie antimónu z vodárenského zdroja Dúbrava

Na vodárenskom zdroji Dúbrava bola overovaná technológia odstraňovania antimónu vo vločkách hydratovaných oxidov  $\text{Fe}^{3+}$  a vyšších oxidoch mangánu-burelu. Koncentrácia antimónu v surovej vode sa pohybovala v rozmedzí 65-75  $\mu\text{g/l}$ . Vzhľadom na teplotu vody 6,0-6,5  $^{\circ}\text{C}$  bola doba pomalého miešania predĺžená na 30 minút. V priebehu laboratórnych skúšok boli vločky burelu vytvorené dávkovaním manganistanu draselného v kombinácii s chloridom manganatým.

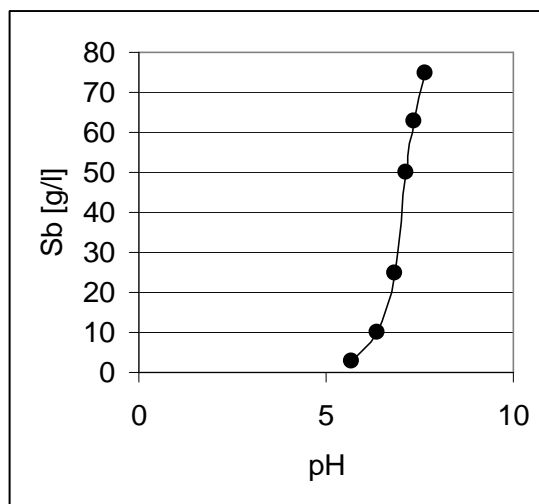
Na splnenie požadovaného limitu koncentrácie antimónu v upravenej vode prevádzkovateľom (menej ako 4  $\mu\text{g/l}$ ) pri dávkovaní preflocu bola potrebná dávka 18-

20 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$ , čo predstavovalo dávky 65-72 mg/l síranu železitého a dávky vápna sa pohybovali v rozmedzí 30-40 mg/l.

Pri dávkovaní manganistanu draselného a chloridu manganatého boli potrebné dávky 18-20 mg/l  $\text{Mn}^{7+}$  a 27-30 mg/l  $\text{Mn}^{2+}$ , čo predstavuje dávky 52-58 mg/l manganistanu draselného a 62-69 mg/l chloridu manganatého a dávky vápna boli 10-20 mg/l. Na obr.4 je znázornený priebeh koncentrácie antimónu v upravenej vode v závislosti od dávky preflocu a na obr.5 priebeh koncentrácie antimónu v upravenej vode od hodnoty pH počas flokulácie [4].



**Obr.4. VZ Dúbrava**  
**Priebeh koncentrácie Sb**  
**v upravenej vode od**  
**dávky preflocu**



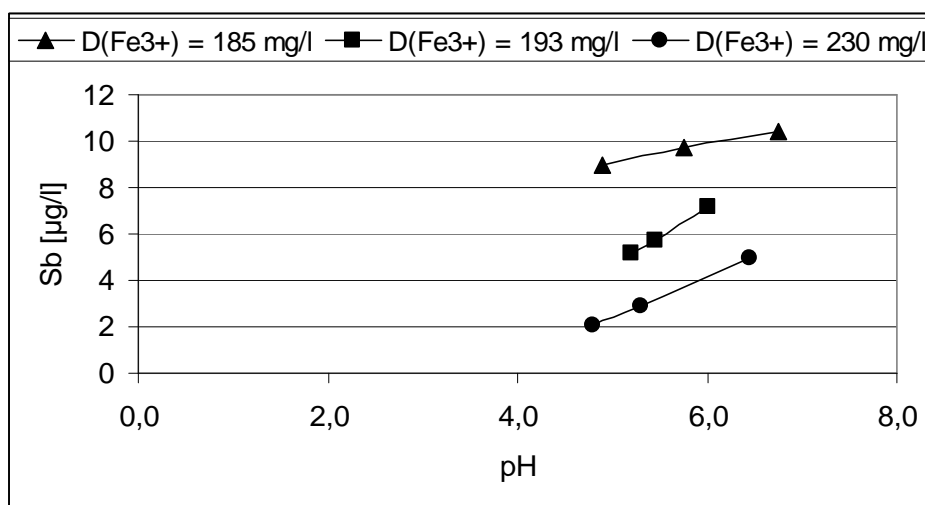
**Obr.5. VZ Dúbrava**  
**Priebeh koncentrácie Sb**  
**v upravenej vode od**  
**hodnoty pH počas flokulácie**

### Odstraňovanie antimónu z Kvačkajovského potoka v Krpáčove

Voda z Kvačkajovského potoka bola charakteristická vysokými koncentraciami antimónu, ktorých maximálne hodnoty dosahovali takmer hranicu 300  $\mu\text{g/l}$ . Koncentrácie arzénu boli však nižšie ako 10  $\mu\text{g/l}$  (5,5-6,5  $\mu\text{g/l}$ ). Výsledky z koagulačných skúšok jednoznačne preukázali, že čírením vody preflocom a alkalizáciou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  resp.  $\text{NaOH}$  je možné odstraňovať aj také vysoké koncentrácie antimónu, aké sa vyskytovali v Kvačkajovskom potoku, ale je však potrebné použiť vysoké dávky koagulantu a alkalizačného činidla, čo sa nepriaznivo prejavuje na zvýšenej produkcii kalu. Dávkou preflocu 230 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$  a 570 mg/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a pri hodnotách pH v rozsahu 3,5 až 6,0 počas flokulácie, pohybovala sa koncentrácia antimónu v upravenej vode v rozmedzí 1,9-5,0  $\mu\text{g/l}$  (účinnosť odstránenia antimónu bola 98,3-99,3 %). Na obr.6 je znázornený priebeh koncentrácie Sb v upravenej vode od hodnoty pH v prvej fáze pomalého miešania pre rôzne dávky preflocu.

Pri nižších dávkach preflocu 193 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$  a 525 mg/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bolo potrebné striktnšie dbať na dodržiavanie optimálnej hodnoty pH počas flokulácie (pri pH 4 bola koncentrácia antimónu v upravenej vode 3,7  $\mu\text{g/l}$ , ale pri hodnotách pH v rozsahu 5,2-

6,1 už bola 5,6-7,3  $\mu\text{g/l}$ ), pričom účinnosť odstránenia antimónu dosahovala 97,5-98,7 %. Pri dávke preflocu 185  $\text{mg/l Fe}^{3+}$  už nebolo možné ani pri optimálnych podmienkach dosiahnuť v upravenej vode koncentráciu antimónu nižšiu ako 5  $\mu\text{g/l}$  [5].



**Obr.6. Kvačkajovský potok**  
**Priebeh koncentrácie Sb v upravenej vode od hodnoty pH v prvej fáze pomalého miešania pre rôzne dávky preflocu**

Navrhnutá technológia odstraňovania antimónu čírením vody preflocom bola overovaná v modelovom zariadení upravujúcom kontaminovaný vodu priamo na vodárenskom zdroji. Pri technologických skúškach bola preukázaná vysoká adsorpčná schopnosť antimónu na vločky hydroxidu železitého v kyslom prostredí aj pri extrémne nízkych teplotách (1,5°C-6,0°C). Pri úprave vody sa do rýchleho miešania dávkoval prefloc v množstve potrebnom na dosiahnutie požadovanej koncentrácie antimónu v upravenej vode a súčasne aj alkalizačné činidlo v takej dávke, aby pH upravovanej vody počas flokulácie sa pohybovalo optimálne v rozmedzí 4-5. Po adsorpcii antimónu vo flokulácii sa dávkovalo do prítoku vody do prvého separačného stupňa alkalizačné činidlo na eliminovanie zvyškovej koncentrácie koagulantu.

## Záver

Na základe výsledkov získaných z laboratórnych a modelových skúšok odstraňovania antimónu pri úprave vody z vyššie uvedených zdrojov vody možno konštatovať, že najefektívnejšie prebieha odstraňovanie antimónu pri čírení vody preflocom v kyslej oblasti pH, keď počas flokulácie je potrebné udržiavať pH na hodnote cca 5. Z hľadiska dosahovania vysokých účinnosti odstraňovania antimónu je treba túto optimálnu hodnotu udržiavať, pretože pri zvýšení pH nad hodnotu 6 v tomto technologickom stupni dochádza k výraznému zníženiu účinnosti odstraňovania antimónu. Na dosiahnutie požadovanej zvyškovej koncentrácie železa v upravenej vode je potrebná doalkalizácia vody. Pri správne vedenom procese úpravy vody je možné v závislosti od koncentrácie antimónu v upravovanej vode dosahovať účinnosti odstraňovania antimónu 95-99,5%, pričom jeho koncentrácia v upravenej vode sa pohybuje v rozmedzí 1-5  $\mu\text{g/l}$ . Túto technológiu možno aplikovať aj pri úprave vôd

kontaminovaných súčasne antimónom a arzénom, pretože arzén je možné ľahšie odstrániť z vody ako antimón.

### **Literatúra**

1. Water Quality and Treatment. A handbook of Community Water Suppliers. AWWA, 1990
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. Munka K. a kol.: Odstraňovanie antimónu z vodárenskej nádrže Bukovec. VÚVH, Bratislava 1999
4. 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, VÚVH, Bratislava 1999
5. Munka K. a kol.: Laboratórne a modelové skúšky odstraňovania antimónu z Kvačkajovského potoka v Krpáčove. VÚVH, Bratislava 2002