

# ODSTRANĚNÍ IONTŮ KOVŮ Z DŮLNÍCH VOD BIOLOGICKOU METODOU

Miloslav Slezák, Jiří Palarčík  
ÚEnviChI, FChT, Univerzita Pardubice,  
Pardubice



## Obsah

- Definice důlních vod
- Možnosti odstranění těžkých kovů
- Srážení (hydroxidy, sulfidy)
- Ionexy
- Membrány
- Elektrokoagulace
- náš postup - biologická imobilizace v reaktorovém systému LITHIM (využití metabolických produktů jako srážecího činidla)

## Důlní vody

- Definuje Horní zákon č. 44/1988 Sb.,
- důlními vodami jsou všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových důlních prostorů bez ohledu na to, zda se tak stalo průsakem nebo gravitací
- důlními prostorami jsou všechna důlní díla a dále vyrubané, zavalené nebo založené prostory v hlubinných dolech, prostory po vytěženém ložisku v lomu, hliništi nebo po těžbě štěrků a písků z vody
- právně zůstává nedořešeno postavení důlních vod v době po ukončení hornické činnosti

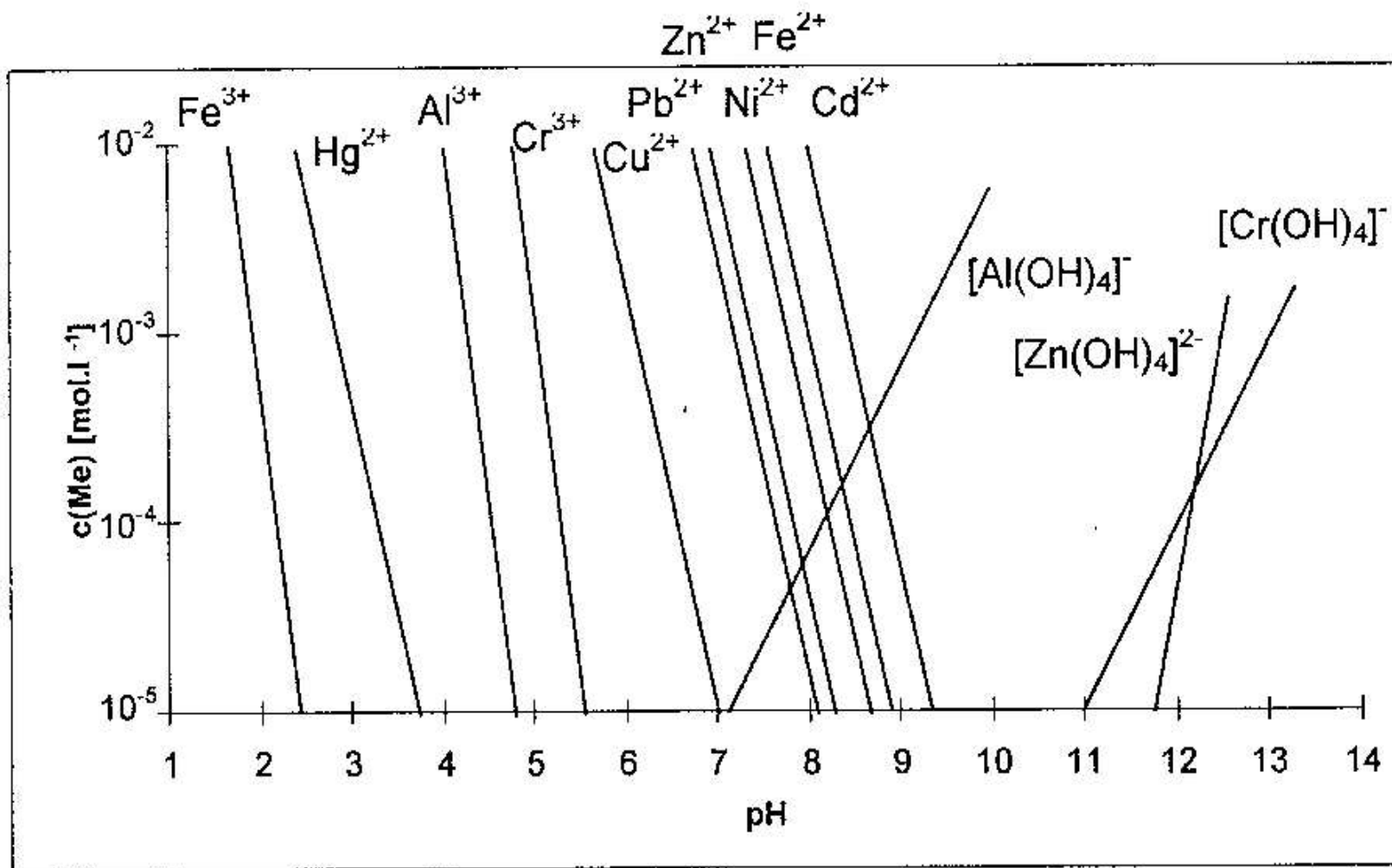
## Důlní vody II

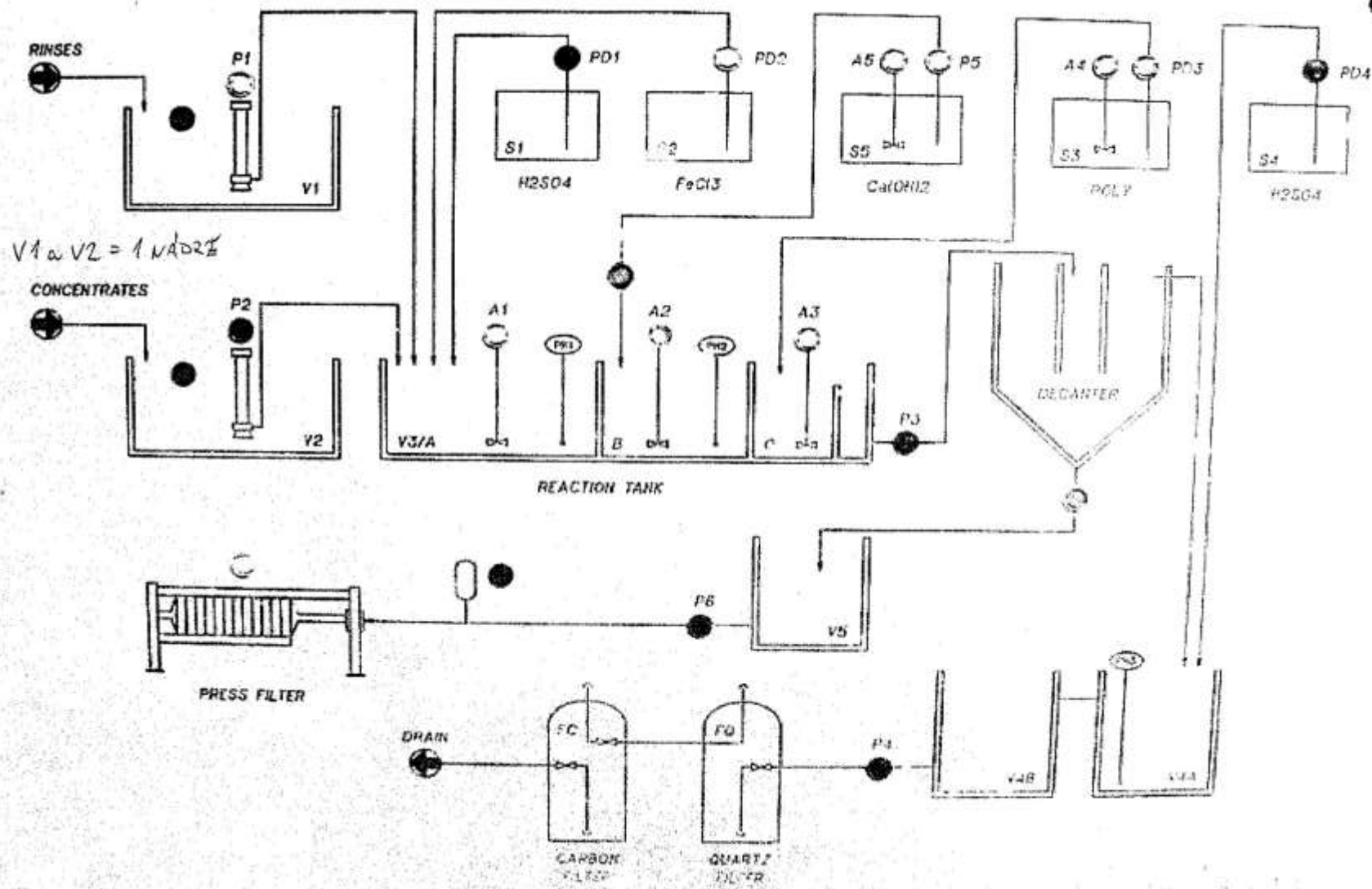
- žádné ustanovení horního zákona se přímo nedotýká problému volného vytékání (nikoli řízeného vypouštění, popř. čerpání) důlních vod ze starých důlních děl po zániku těžební organizace
- z pohledu životního prostředí jsou v nich hlavními kontaminujícími látkami těžké kovy
- problematice důlních vod je obdobná i problematika průmyslových vod ze zpracování kovů či starých zátěží

## Srážení těžkých kovů

- V praxi se používají hlavně postupy srážení ve formě hydroxidů a sulfidů
- **Hydroxidy** těžkých kovů jsou vesměs ve vodě málo rozpustné
- Srážení přídatkem NaOH nebo vápenného mléka
- Součin rozpustnosti hydroxidu kovů závisí na pH, optimum je specifické pro každý kov
- Al, Zn, Cr při vyšším pH tvoří rozpustné hydroxokomplexy (nad pH 7,4, 11,0, 11,6)
- Vliv vlastních i ostatních iontů v roztoku

## Závislost koncentrace kovu v roztoku v průběhu srážení na





## Srážení těžkých kovů jako sulfidy

- **Sulfidy** mají mnohem menší rozpustnost než hydroxidy těžkých kovů
- Závislost rozpustnosti na pH je málo významná
- Pro srážení těžkých kovů se používá sulfid sodný, vodný roztok je silně alkalický
- Používá se v přebytku, ten se odstraňuje peroxidem vodíku nebo železnatou/železitou solí
- K dosažení nízkých koncentrací Hg a Ni se aplikuje prostředek TMT-15, též v případě komplexotvorných látek
- Pro odstranění zbytkových koncentrací Ni a As je vhodný sorbent CFH (granulovaný hydroxid železitý)



## Rozpustnost a součiny rozpustnosti sulfidů

sulfid	$P_{MeS}$	rozpustnost [mol.l <sup>-1</sup> ]
HgS	$10^{-51,8}$	$10^{-27}$
CuS	$10^{-35,2}$	
PbS	$10^{-26,6}$	$10^{-15}$
CdS	$10^{-26,1}$	$10^{-15}$
CoS	$10^{-24,7}$	$10^{-12}$
ZnS	$10^{-23,8}$	$10^{-14}$ ( $\alpha$ -sfalerit)
ZnS	$10^{-21,6}$	( $\beta$ -galenit)
NiS	$10^{-18,5}$	$10^{-11}$
FeS	$10^{-17,2}$	$10^{-10}$

## Ionexy

- **Ionexy** jsou vysokomolekulární látky s disociovatelnými funkčními skupinami
- Pro odstranění těžkých kovů se použijí katexy, pracují v  $H^+$  nebo  $Na^+$  cyklu
- Aplikace ve dvou paralelních kolonách, výměna iontů/regenerace
- filtrační rychlost 5 – 10 m/h
- Zařazují se jako finální stupeň, délka cyklu se řídí dle času nebo podle analyzátoru

## Membrány

- **Membrány** jsou polopropustné fólie, propouštějící molekuly vody a dle typu membrány další částice dle velikosti
- Pro oddělení těžkých kovů tlakové procesy – nanofiltrace či reverzní osmóza
- Moduly vinuté nebo dutá vlákna
- Z ekonomických důvodů častěji jako koncový proces
- Podíl permeátu je závislý na tlakovém rozdílu a na koncentraci soli
- U RO se používá tlaková diference 1 – 10 MPa

## Elektrokoagulace

- Princip **elektrochemické koagulace** spočívá ve vytváření koagulačního činidla přímým rozpouštěním/oxidací elektrody (anody) v reakční nádobě
- Elektrody z hliníku nebo ze železa
- Vhodné pro široké spektrum kovových iontů včetně prvků vzácných zemin
- Vhodné i pro velmi nízké koncentrace

# Zachytávání iontů kovů z vod biologickou imobilizací

## Technologie lithotrofní imobilizace a anaerobní bioremediace

- Mikrobiální procesy využívající anorganické látky anebo probíhající za anaerobních podmínek jsou tou formou látkové výměny, která je neprávem opomíjená z hlediska svého využití v technické ochraně životního prostředí
- Popisovaný proces zaměřuje pozornost na lithotrofní metabolismus reprezentovaný skupinou mikroorganismů, které pracovní nazývá Thiobacillus-like microorganisms. Výzkumem jejich metabolických možností vytváří předpoklady pro převod do podoby reaktorového systému LITHIM, jehož smyslem je biologicky imobilizovat toxické prvky v odpadních vodách

## Technologie lithotrofní imobilizace a anaerobní bioremediace

- Druhou oblastí je konstrukce biodegradační technologie vycházející z anaerobního metabolismu v přirozených podmínkách. Technologický koncept se zabývá identifikací těch parametrů a prostředků, které lze aktivně změnit ve prospěch akcelerace biodegradačních procesů
- Součástí řešení je vývoj metodického aparátu pro charakterizaci, kvantifikaci a funkční důkaz mikroorganismů, která jsou nositeli biodegradačních výkonů (zejména denitrifikace a sulfátová respirace)

## Technologie lithotrofní imobilizace a anaerobní bioremediace

- Technologie lithotrofní imobilizace má využití v oblasti nízkonákladového čištění zejména odpadních vod, znečištěných kovovými ionty, jako jsou vody z těžby rud, zpracování kovů, staré ekologické zátěže apod.

## Praktická realizace – systém LITHIM

- aparatura je založená na sestavě tří kolon se specifickými funkcemi tj. obsahuje sirnou, sulfidovou a imobilizační kolonu
- **I. kolona** (sirná/síranová) – *T. denitrificans* na granulované síře, dávkovaný roztok živin ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  a stopové prvky (Fe, Co, Mo, Cu, Zn)), výstup roztoku s uvolněnými  $\text{SO}_4^{2-}$  do II. kolony
- **II. kolona** (sulfidová) – SRB (*Desulfobacter hydrogenophilus*) na zeolitu, nátok roztoku z I. kolony, další roztok živin (acetát + soli – *NaCl*, *MgCl*<sub>2</sub>), výstup roztoku srážedel ( $\text{S}^{2-}$ ) do III. kolony
- **III. kolona** (imobilizační) - kolona bez náplně, míchaná, směšuje se nátok z II. kolony s vodou s obsahem kationtů kovů



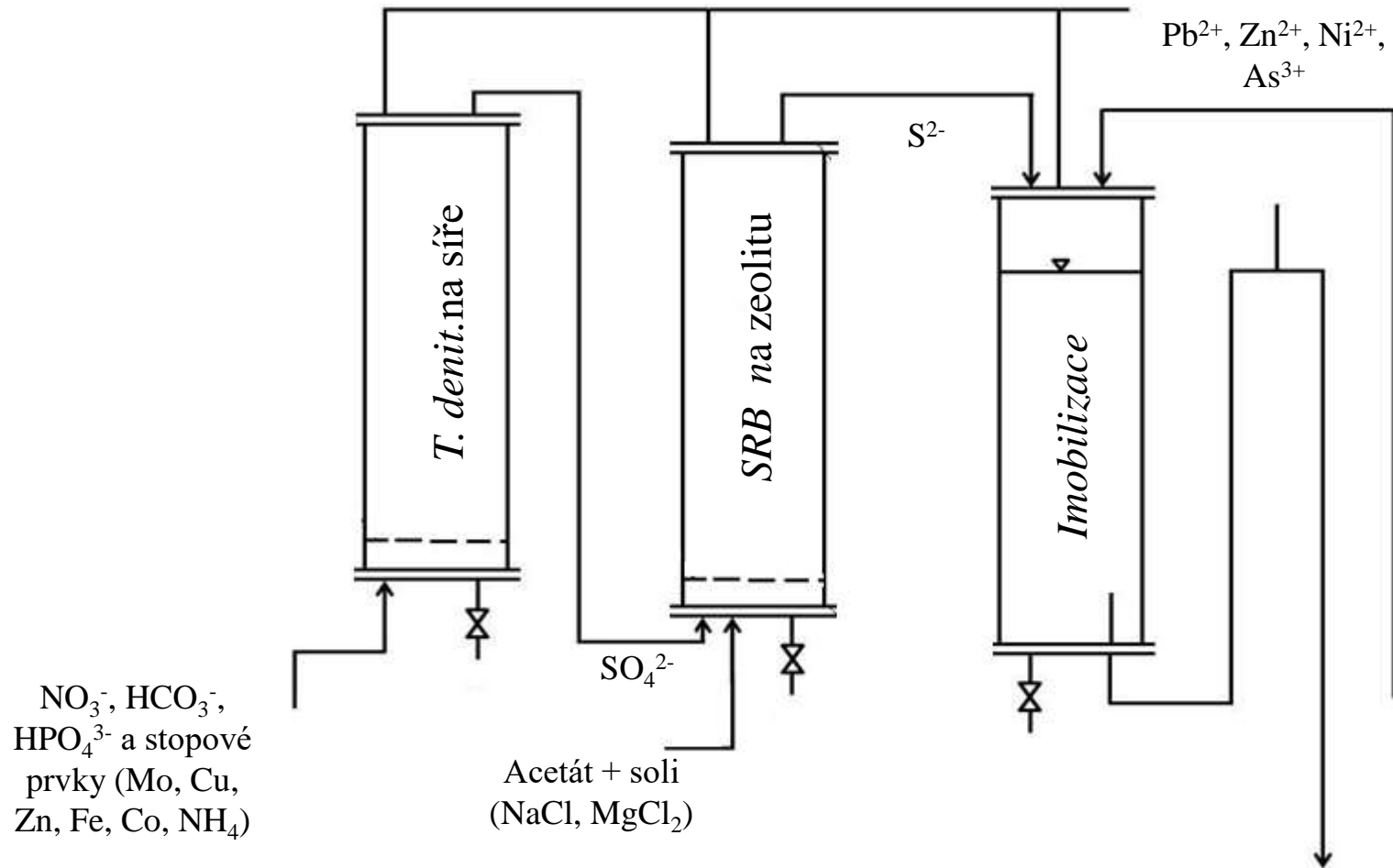


Schéma aparatury LITHIM



## Aparatura 3 x 9 litrů

## Aparatura 3 x 9 litrů



# LITHIM – optimalizace

- I. kolona (síranový modul), průtok 0,6 l/h

		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	P [mg/l]	pH	ORP [mV]	O <sub>2</sub> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]
I.	Vstup	25,0	0,0	0,5	7,4	150	7,5	130
	Výstup	0,0	0,0	0,1	6,9	≈ 0	2,0	170

- II. kolona (sulfidový modul), průtok 0,6 l/h

		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	P [mg/l]	pH	ORP [mV]	O <sub>2</sub> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	S <sup>2-</sup> [mg/l]	CHSK [mg/l]
II.	Vstup	0,0	0	0,1	6,9	< 50	2	170	0	20
	Výstup	0,0	0	0	7,2	< -150	1,5	20	60	< 10

- III. kolona (imobilizační modul), průtok 1,2 l/h

		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	P [mg/l]	pH	ORP [mV]	O <sub>2</sub> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	S <sup>2-</sup> [mg/l]	CHSK [mg/l]
III.	Vstup	0,0	0	0	7,2	< -150	1,5	20	60	< 10
	Výstup	0,0	0	0	6,8	50	4	20	< 0,05	< 10

# Výsledky experimentů - modelové vody

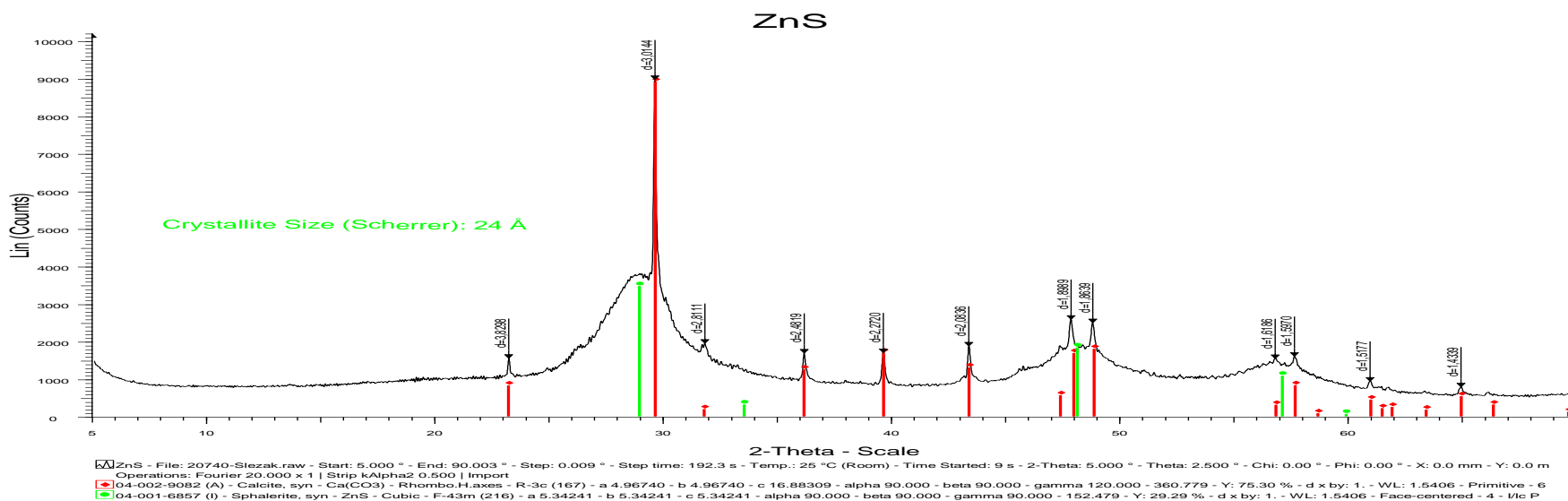
## Pb<sup>2+</sup>

- experimenty s Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- vstupní koncentrace Pb<sup>2+</sup> = 45,16 mg/l
- výstupní koncentrace z imobilizačního modulu Pb<sup>2+</sup> = 0,75 mg/l
- **97% účinnost odstranění olova**
- ve třetím (srážecím) modulu vzniká převážně PbS (+ PbSO<sub>4</sub> a Pb(OH)<sub>2</sub>)

# Výsledky experimentů - modelové vody



- experimenty s ZnSO<sub>4</sub>
- vstupní koncentrace Zn<sup>2+</sup> = 50,82 mg/l, resp. 2,78 mg/l
- výstupní koncentrace z imobilizačního modulu Zn<sup>2+</sup> = 3,7 mg/l, resp. 0,05 mg/l
- **85%, resp. 98,2% účinnost odstranění zinku**
- ve třetím (srážecím) modulu vzniká ZnS



# Výsledky experimentů - modelové vody

## Ni<sup>2+</sup>

- experimenty s Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O
- vstupní koncentrace Ni<sup>2+</sup> = 42,73 mg/l, resp. 3,17 mg/l
- výstupní koncentrace z imobilizačního modulu Ni<sup>2+</sup> = 9,6 mg/l, resp. 0,14 mg/l
- **55,1%, resp. 91,2% účinnost odstranění niklu**

## Směsný vzorek Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> a Ni<sup>2+</sup>

- vstupní koncentrace každého kovu 17 mg/l
- účinnost odstranění: **99 % Zn**  
**98 % Pb**  
**71 % Ni**

# Výsledky experimentů - modelové vody



- experimenty s  $\text{NaAsO}_2$
- různé hodnoty pH, úprava dávkováním 2,5% HCl

		$\text{As}^{3+}$ [mg/l]	$\text{As}^{3+}$ [mg/l]	$\text{As}^{3+}$ [mg/l]	$\text{As}^{3+}$ [mg/l]
III.	pH	5,96	4,75-5,05	2,75-3,05	1,85-2,05
	Vstup	4,77	4,78	4,78	4,78
	Výstup	2,00	0,56	0,21	0,58
	Účinnost srážení	16,20%	76,63%	91,04%	75,80%



# Výsledky experimentů - reálná voda

- odpadní voda z Voznickej odvodňovacej štôlne (VOŠ) - banskoštiavnický rudný revír
- zásadní je obsah zinku, vstupní koncentrace  $\text{Zn}^{2+} = 1,65 \text{ mg/l}$
- výstupní koncentrace na aparatuře LITHIM  $\text{Zn}^{2+} = 0,039 \text{ mg/l}$
- účinnost odstranění **97,6 %**

Dle Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z.z. je limit pro povrchové vody  
pro  $\text{Zn}^{2+} = 0,077 \text{ mg/l}$

## Závěr

- ✓ Práce byla podpořena projektem TAČR č. TA04020258
- ✓ Na aparaturu LITHIM byl udělen užitný vzor č. UV 29821
- ✓ Na technologický postup byla podána přihláška vynálezu č. PP50047-2017

### **Aktuálně:**

- - nové mikroorganismy
- - nové nosiče.

**DĚKUJI ZA POZORNOST**