

Odstraňovanie potenciálne toxických prvkov (Sb, As, Mn) z banských vôd s použitím vybraných sorpčných materiálov

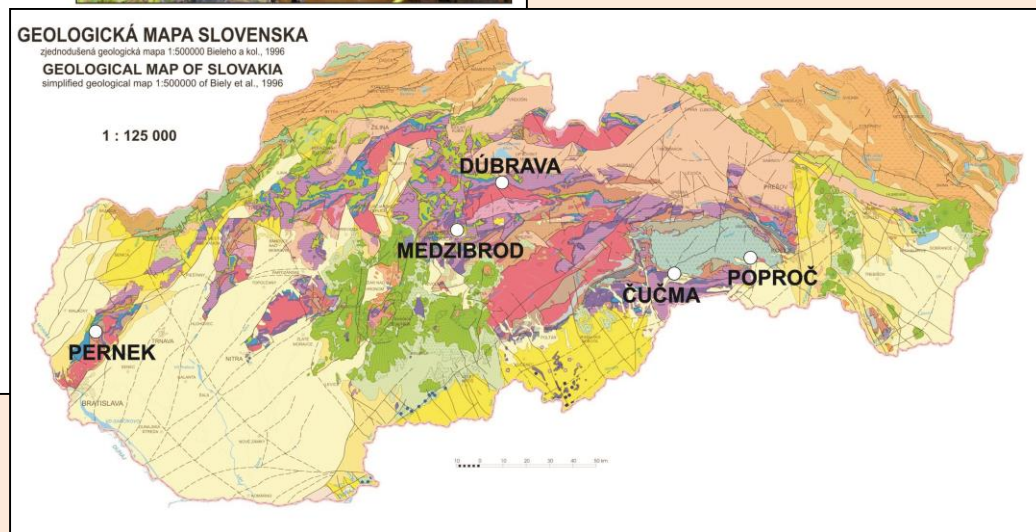
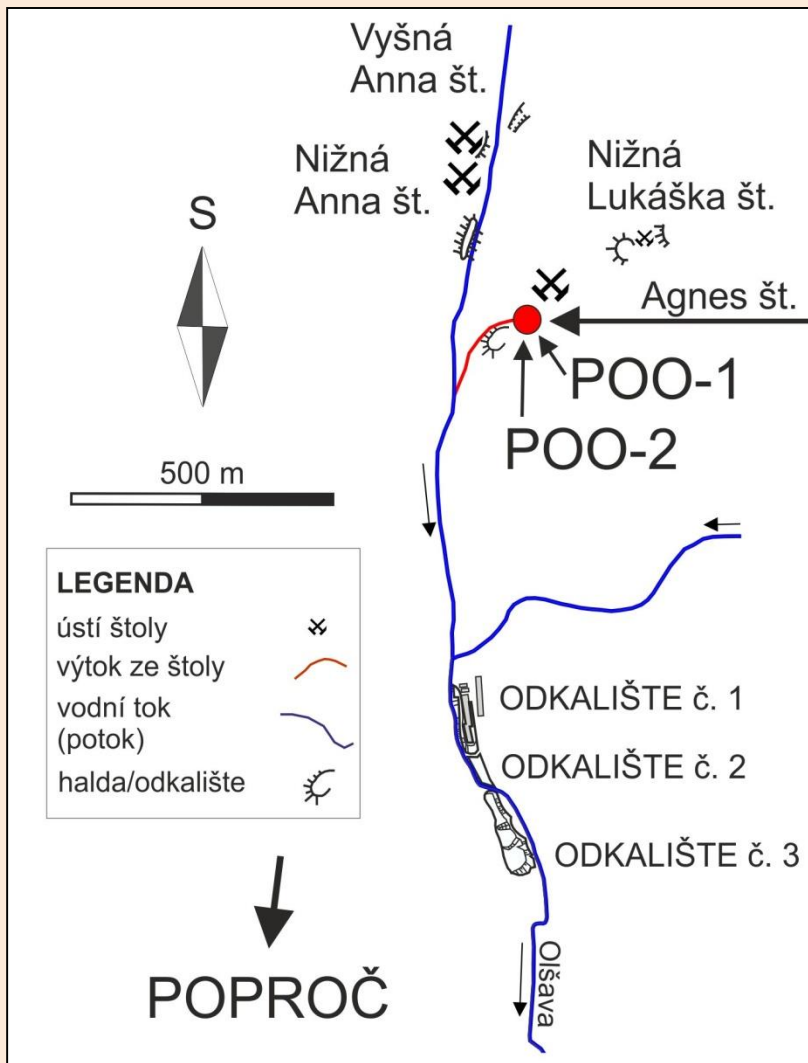
Tomáš Klimko, Silvie Heviánková, Peter Šottník,
Ľubomír Jurkovič, Eva Lacková, Jaroslav Vozár



15. 10. 2014, HOTEL POPULUS, PRAHA



LOKALIZÁCIA a ODBER VZORIEK - POPROČ

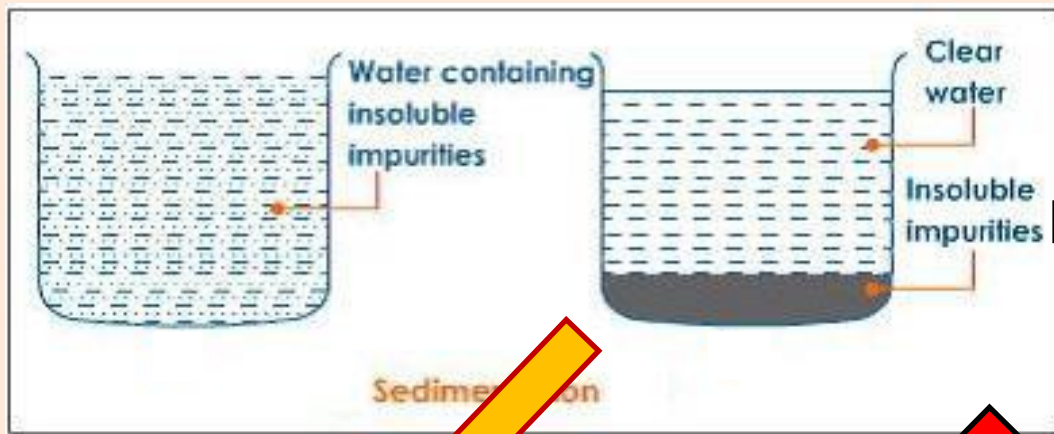


METODIKA PRÁCE

- *Terénni prieskum a odber vzoriek*
- *Celková chemická a mikrobiologická analýza* testovanej vody
(akreditované laboratória Aqualia Infraestructuras inženýring, s.r.o.,
CENTRÁLNÍ LABORATOŘ, Ostrava, CZ; Environmentálne laboratória
Spišská Nová Ves, SK)
- *Experimentálne testovanie účinnosti* troch rozdielnych sorpčných
materiálov pri eliminácii obsahu **Sb** (As, Mn) z banskej vody
(kolónové experimenty): **AKTÍVNE UHLIE, IÓNOVÁ VÝMENA,
SORBENT GEH**
- *mikrobiologická stabilizácia upravenej banskej vody -
Hygienizácia* s použitím dezinfekčného činidla **TwinOxide**
(reakčná zložka A – NaClO₂ a reakčná zložka B – NaHSO₄)

VÝSLEDKY - sedimentácia

APVV-0344-11 „Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb ložisku“



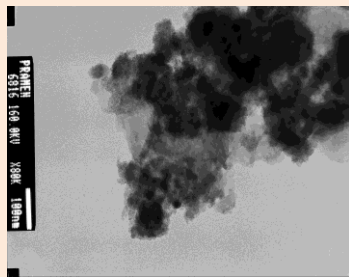
A



B

Zloženie sedimentačného kalu

HFO: goethit, ferrihydrit



Výskum prebiehajúci na pôde VŠB-TUO



AU



I



GEH

VÝSLEDKY - charakter testovanej vody

POO -1 vzorka banskej vody odobraná na výtoku zo štôlne Agnes

POO - 2 vzorka banskej vody odobraná na odtoku zo sed. Nádrže

parameter	POO-1	POO-2	¹ limit	jednotky	parameter	POO-1	POO-2	¹ limit	jednotky
pH	6,9	7,3	6,5 - 9,5		Cr	< 0,002	< 0,002	0,05	mg.l ⁻¹
EC	44,5	46,5	125	mS.m ⁻¹	Hg	< 0,0001	< 0,0001	0,001	mg.l ⁻¹
zákal	0,7	0,6	5	ZF	Sb	240	120	5	μg.l⁻¹
CHSK _{Mn}	0,6	0,6	3	mg.l ⁻¹	Ni	< 0,01	< 0,01	0,02	mg.l ⁻¹
Na ⁺	5,9	9,5	200	mg.l ⁻¹	Pb	< 0,01	< 0,01	0,01	mg.l ⁻¹
K ⁺	< 1	< 1		mg.l ⁻¹	Zn	0,4	0,4	3	mg.l ⁻¹
Mg ²⁺	27,6	29,4	10 – 30	mg.l ⁻¹	Cu	< 0,005	< 0,005	2	mg.l ⁻¹
Ca ²⁺	37,5	36,8	> 30	mg.l ⁻¹	F ⁻	0,3	0,2	1,5	mg.l ⁻¹
H ₂ SiO ₃	19,7	19,8		mg.l ⁻¹	Cl ⁻	2,3	2,3	250	mg.l ⁻¹
Fe	25,4	< 0,1	0,2	mg.l ⁻¹	NO ₂ ⁻	0,08	0,07	0,5	mg.l ⁻¹
Mn	1	0,14	0,05	mg.l⁻¹	NO ₃ ⁻	0,7	0,8	50	mg.l ⁻¹
Li	0,01	0,01		mg.l ⁻¹	SO ₄ ²⁻	151,1	154,1	250	mg.l ⁻¹
Al	0,04	0,04	0,2	mg.l ⁻¹	HCO ₃ ⁻	103,7	102,4		mg.l ⁻¹
As	440	9,3	10	μg.l⁻¹	CO ₃ ²⁻	< 2	< 2		mg.l ⁻¹
Cd	< 0,002	< 0,002	0,005	mg.l ⁻¹	CO ₂	11,7	12,1		mg.l ⁻¹
Co	< 0,002	< 0,002		mg.l ⁻¹	PO ₄ ⁻	0,15	0,14		mg.l ⁻¹

Limit – limit pre pitnú vodu stanovený nariadením vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z.z.

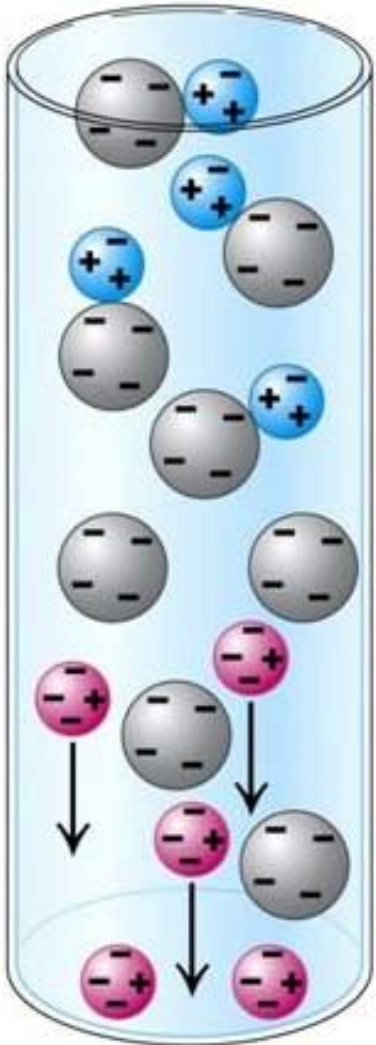
VÝSLEDKY – aktívne uhlie

liter	pH	EC mS.m ⁻¹	Mn mg.l ⁻¹	Fe	As µg.l ⁻¹	Sb µg.l ⁻¹
1.	8,7	45,3	0,05	< 0,1	9,3	96,2
2.	8,7	45,2	0,05	< 0,1	9,3	96,2
3.	8,8	45,3	0,04	< 0,1	9,4	96,3
4.	8,8	45,6	0,04	< 0,1	9,4	96,3
5.	8,9	45,2	0,05	< 0,1	9,4	96,3
6.	8,9	44,8	0,05	< 0,1	9,4	96,2
7.	8,8	44,9	0,05	< 0,1	9,2	96,4
8.	8,9	44,6	0,04	< 0,1	9,2	96,2
9.	8,9	44,8	0,04	< 0,1	9,3	96,3
10.	8,9	44,9	0,05	< 0,1	9,3	95,9

**Účinnosť eliminácie koncentrácie
antimónu z testovanej vody**

20 %

VÝSLEDKY – iónová výmena



silne kyslý katex (200 ml – po regenerácií
v 5 % roztoku NaCl)

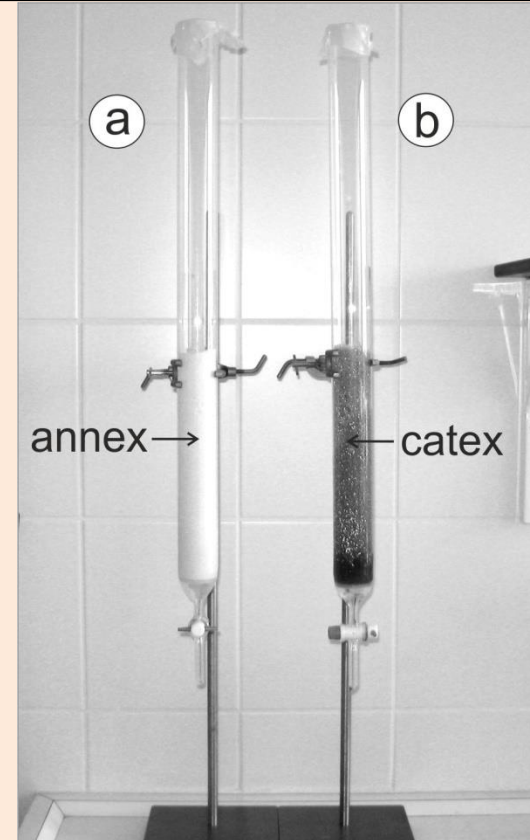
Amberlite IR 120 Na⁺, Rhome and HASS, FR
(Na⁺ cyklus)

dochádza k výmene katiónov (Ca, Mg, ...),
z katexu sú uvoľňované ióny Na⁺

slabo bázický anex (200 ml)

Putolite A 100, UK
(OH⁻ cyklus)

dochádza k výmene aniónov (SO₄²⁻, ...),
z anexu sa uvoľňujú anióny OH⁻



VÝSLEDKY – iónová výmena

SAMOSTATNÝ KATEX



Účinnosť **46 %**

liter	pH	EC mS.m ⁻¹	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺ mg.l ⁻¹	Mn	Fe	As μg.l ⁻¹	Sb
1.	7,6	51,2	88,2	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	7,1	69,6
2.	7,8	54,2	89,1	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	6,9	69,5
3.	7,9	55,1	88,9	3,1	1,6	< 0,025	< 0,1	7,2	69,7
4.	7,9	55,4	88,4	3,1	1,7	< 0,025	< 0,1	7,1	71,2
5.	8,1	55,8	88,6	3,2	1,6	< 0,025	< 0,1	6,9	71,4
6.	8,1	55,9	88,9	3,2	1,6	< 0,025	< 0,1	6,9	71,3
7.	8,1	56,2	89,2	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	6,8	69,8
8.	8,1	56,1	89,1	3,1	1,6	< 0,025	< 0,1	7	70,1
9.	8	55,2	89,2	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	7,1	70,6
10.	8,1	55,1	88,9	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	7	70,5

KATEX + ANEX



Účinnosť **98 %**

liter	pH	EC mS.m ⁻¹	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺ mg.l ⁻¹	Mn	Fe	As μg.l ⁻¹	Sb
1.	9,5	51,2	89,1	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
2.	9,5	47,1	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
3.	9,4	47,1	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
4.	9,5	47,8	88,8	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
5.	9,4	46,7	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
6.	9,4	46,7	88,7	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
7.	9,5	46,6	88,7	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
8.	9,5	46,5	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
9.	9,5	46,5	88,6	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
10.	9,4	46,5	88,7	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2

VÝSLEDKY – sorbent GEH

zrnitý (granulovaný) hydroxid železitý s obsahom 52–57 % β -FeOOH a 43–48 % H_2O



liter	pH	EC mS.m ⁻¹	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺ mg.l ⁻¹	Mn	Fe	As μg.l ⁻¹	Sb
1.	6,5	77,3	9,4	36,7	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
2.	6,6	62,1	9,3	36,8	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
3.	6,7	55,2	9,4	36,5	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
4.	6,7	51,2	9,4	36,6	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
5.	6,7	48,2	9,4	36,7	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
6.	6,7	46,3	9,3	36,8	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
7.	6,8	46,5	9,3	36,6	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
8.	6,8	46,1	9,3	36,6	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
9.	6,9	45,7	9,4	36,7	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
10.	7	45,8	9,4	36,7	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2

**Účinnosť eliminácie koncentrácie
antimónu z testovanej vody 98 %**

VÝSLEDKY - hygienizácia – finálny produkt

TwinOxide

0,3 % roztok ClO_2 (na výrobu 1l – zmiešanie 20 g $NaClO_2$ a 20 g $NaHSO_4$, doliate do 1l destilovanou vodou)

parameter	POO-2	POO-3d	¹ limit	jednotky
dávka ClO_2		0,2		$ml.l^{-1}$
farba	4,9	4,6	20	$mgPt.l^{-1}$
pH	7,3	6,8	6,5 - 9,5	
EC	46,5	69	125	$mS.m^{-1}$
zákal	0,6	1,3	5	ZF
$CHSK_{Mn}$	0,6	2,7	3	$mg.l^{-1}$
voľný chlór		0,1	0,3	$mg.l^{-1}$
Ca^{2+}	36,8	36,7	> 30	$mg.l^{-1}$
Mg^{2+}	29,4	29,5	10 – 30	$mg.l^{-1}$
ClO_2^-		0,1	0,2	$mg.l^{-1}$
Cl^-	2,3	3,1	250	$mg.l^{-1}$
SO_4^{2-}	154,1	154,4	250	$mg.l^{-1}$
F^-	0,2	0,2	1,5	$mg.l^{-1}$
NO_3^-	0,8	1,1	50	$mg.l^{-1}$
NO_2^-	0,07	< 0,01	0,5	$mg.l^{-1}$
NH_4^+		0,1	0,5	$mg.l^{-1}$

parameter	POO-2	POO-3d	¹ limit	jednotky
Fe	0,08	< 0,01	0,2	$mg.l^{-1}$
Mn	0,14	0,1	0,05	$mg.l^{-1}$
As	9,3	< 2,5	10	$\mu g.l^{-1}$
Sb	120	< 25	5	$\mu g.l^{-1}$
<i>Escherichia coli</i> koliformné baktérie	0	0	0	$KTJ.100ml^{-1}$
<i>Clostridium</i> <i>pefringens</i> počty kolónii (22 °C)	> 300	16	200	$KTJ.ml^{-1}$
počty kolónii (36 °C)	➤ 300	16	20	$KTJ.ml^{-1}$
<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i>	0	0	0	$KTJ.250ml^{-1}$

ZÁVERY

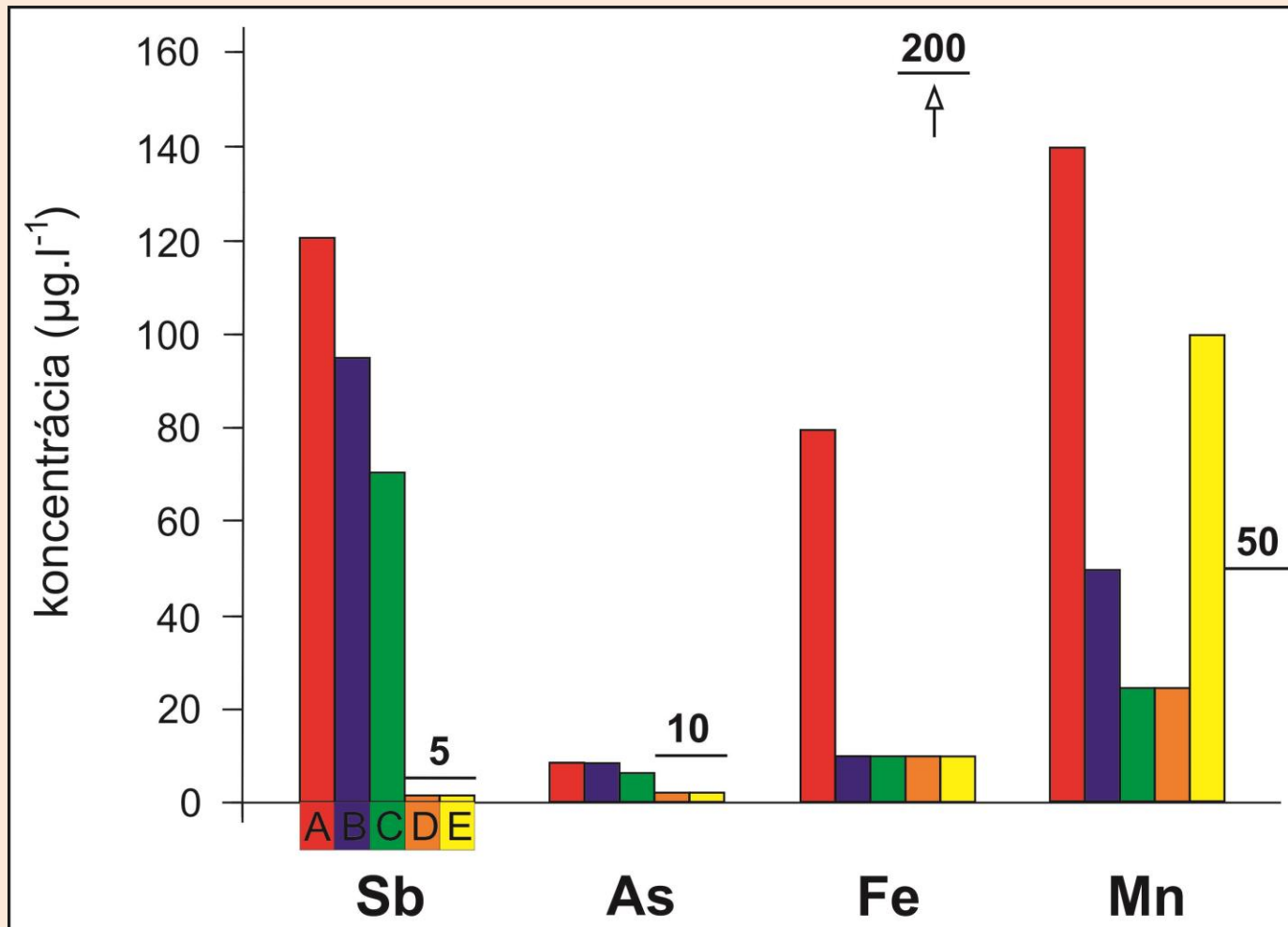
*A – pôvodná
koncentrácia*

B – aktívne uhlie

C – samostatný katex

D – katex + anex

E – sorbent GEH



ZÁVERY

- najvyššou účinnosťou pri experimentálnom odstraňovaní **Sb, (As), Mn** z testovanej banskej vody sa prejavilo použite kombinácie **silne kyslého katexu a slabo zásaditého anexu**
- rovnako vysokou účinnosťou sa prejavilo použitie **sorbentu GEH** v prípade eliminácie koncentrácie **Sb a As** v testovanej banskej vode. použitie sorbentu GEH sa neprejavilo ako účinné v prípade eliminácie koncentrácie **Mn**.
- po vyriešení problematiky eliminácie Mn (**použitie aktivovaného kremičitého piesku**) by použitie sorbentu GEH predstavovalo najefektívnejšiu metódu odstraňovania Sb a As z daného typu banskej vody – priebeh na jednej kolóne ...
- po aplikácii dezinfekčného činidla vo forme **0,3 % roztoku ClO₂** splňovala testovaná voda požiadavky kladené na kvalitu pitnej vody

ĎAKUJEM ZA POZORNOST



Prednáška vznikla s podporou projektu Ministerstva zemědělství č. QI 112A 132 - Výzkum opatření k zajištění zásobování pitnou vodou v období klimatických změn, projektu Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky a projektu Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0344-11 „Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb ložisku“