

Úprava důlních vod na ÚDV Svatava

Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.¹, Ing. Iva Bestová, Ph.D.¹, Ing. Miroslav Zechner²

¹ VŠB - TU Ostrava, silvie.heviankova@vsb.cz, iva.bestova@vsb.cz

² Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s., zechner@suas.cz

Přijato: 23. 2. 2009, recenzováno: 29. 5. a 11. 6. 2009

Abstrakt

Po ukončení čerpání důlních vod z lomu Medard, které jsou v současné době využívány pro hydrickou rekultivaci, jsou na úpravnu důlních vod (ÚDV Svatava) přiváděny důlní vody z hlubiny Jiří a nově také důlní vody z lomu Jiří, konkrétně z čerpací stanice Lomnice a čerpací stanice J3, které jsou velmi problematické z hlediska svého složení. Cílem experimentálních prací bylo, na základě vstupních rozborů důlních vod přiváděných na ÚDV Svatava, vypracovat komplexní řešení úpravy předmětných důlních vod.

Mine waters preparation at ÚDV Svatava

After ending of the mine water pumping from the open pit Medard, which is on the present used for hydrologic reclamation, the mine water from mine Jiří and newly from open pit Jiří is transported to the Water Preparing Plant Svatava. The water is specifically pumped from the pumping station Lomnice and pumping station J3 and this water is very problematic due to its composition. The aim of the experimental works was on the basis of the inlet mine waters analyses, transported to the Water Preparing Plant to elaborate comprehensive solution for the mine water treatment.

Möglichkeiten der Aufbereitung von Grubenwasser in ÚDV Svatava

Nach dem Beenden der Hebung des Grubenwassers aus dem Tagebau Medard, welches zurzeit zur hydrischen Rekultivierung genutzt wird, werden die Grubenwässer aus der Tiefgrube Jiří und jüngst auch aus dem Tagebau Jiří zu der Grubenwasseraufbereitungsanlage (ÚDV) zugeführt, konkret aus der Pumpanlage Lomnice und Pumpanlage J3, die sehr problematisch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind. Ziel der experimentellen Arbeiten war es, auf Basis der Eingangsanalysen von Grubenwässern, die zur Anlage ÚDV Svatava zugeführt werden, eine komplexe Lösung für Aufbereitung dieser Grubenwässer zu erarbeiten.

Klíčová slova: důlní voda, úprava, mangan, odmanganování, sírany, desulfatace, železo, odželezování, neutralizace.

Key words: mine water, water purification, manganese, demanganization, sulphates, desulphatation, iron, deferrization, neutralization.

Úvod

Důlní vody, odvaly a odkaliště jsou typické pozůstatky hornické činnosti, které jsou nákladnými technickými a technologickými prostředky rekultivovány, čištěny s cílem eliminovat a minimalizovat dopady na životní prostředí.

Důlními vodami jsou podle ustanovení § 40 odst. 1 zákona č. 44/1988 Sb. o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon) 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 z nadloží, podloží nebo boku, nebo prostým vtékáním srážkové vody, a to až do jejich spojení s jinými stálými povrchovými nebo podzemními vodami.

Pro důlní vody dané lokality je charakteristický vysoký obsah síranů, železa, manganu a nízkého pH. Vody jsou před vypouštěním do recipientu upravovány na úpravně důlních vod Svatava, která je určena zejména pro odstraňování vysokého obsahu železa, nerozpustných látek a pro úpravu nízké hodnoty pH důlních vod. Způsob a podmínky vypouštění důlních vod do řeky Svatavy jsou stanoveny Rozhodnutím vodoprávního úřadu (Odbor životního prostředí KÚ Karlovarského kraje, OŽPZ, čj. 3899/ZZ/05 ze dne 24.01.2006). Toto rozhodnutí je platné do 31.12.2009. Důlní vody jsou po úpravě v ÚDV Svatava vypouštěny do řeky Svatavy v množství $Q_{\text{prům}} = 400 \text{ l.s}^{-1}$, $Q_{\text{max}} = 500 \text{ l.s}^{-1}$, $Q_{\text{rok}} = 12\,615\,000 \text{ m}^3.\text{rok}^{-1}$. Maximální vypouš-

těné množství důlních vod je dáno kapacitou ÚDV Svatava a činí v současné době cca 400 l.s^{-1} . Emisní a hmotnostní limity vypouštěných důlních vod jsou stanoveny uvedeným vodohospodářským rozhodnutím takto:

Tabulka 1: Emisní a hmotnostní limity

Ukazatel	Emisní limity (mg.l^{-1})		Hmotnostní limity (t.rok^{-1})
	p	m	
NL_{105}	20	40	252,3
Fe_{celk}	3	8	37,8
Mn	1	4	12,6
SO_4^{2-}	1 200	1 500	15 138
pH		6-9	

p..přípustné hodnoty, m..maximální hodnoty koncentrace ukazatelů znečištění vypouštěných vod

Úprava důlních vod na ÚDV Svatava spočívá v alkalizaci vápennou suspenzí, oxidaci vzdušným kyslíkem dvojmocného železa Fe^{2+} na trojmocnou formu Fe^{3+} , odseparování kalu od vyčištěné vody ve dvou reaktorech typu Seclar a následném gravitačním a mechanickým odvodnění kalu, které je prováděno v předlohové, vyrovnávací a zahušťovací nádrži a následně na kalolisu firmy Netzsch.

Objem a složení důlních vod

Důlní vody z lomu Medard jsou nyní využívány pro hydrokeultivaci lomu Medard a nejsou tedy vedeny na ÚDV Svatava. Na úpravu důlních vod jsou přiváděny důlní vody z hlubiny Jiří a nově také důlní vody z lomu Jiří, konkrétně z ČS Lomnice a ČS J3, které jsou velmi problematické z hlediska svého složení. Vzhledem k tomu, že přítok důlních vod z jednotlivých lokalit na ÚDV Svatava v průběhu roku kolísá, byly odebrány vždy jednotlivé vzorky vod a na základě průměrného čerpání v roce 2008 byl vypočítán poměr, v jakém byly vzorky jednotlivých důlních vod smíchány. Jednotlivé i smíchané vzorky důlních vod byly podrobeny vstupní analýze. Vzorek smíchaných důlních vod byl dále upravován s ohledem na eliminaci železa, manganu, síranů a úpravu pH.

Tabulka 2: Množství přiváděných důlních vod z jednotlivých lokalit

rok	ČS J3 [m ³]	ČS Lomnice [m ³]	Hlubina Jiří [m ³]
2008	598 650	147 400	2 007 059

Z výše uvedené tabulky bylo možné spočítat poměr, ve kterém byly důlní vody pro laboratorní práce smíchány.

Tabulka 3: Zastoupení jednotlivých důlních vod v celkovém objemu

ČS J3	21,7 %
ČS Lomnice	5,4 %
hlubina Jiří	72,9 %

Důlní vody z ČS J3 jsou přečerpávány do ČS Lomnice, kde jsou smíchány a vedeny ve společném přiváděcím potrubí na ÚDV. Tento úsek nese nadále označení jako ČS Lomnice a jeho zastoupení v poměru složení vod je 27,1 %.

Informace o složení důlní vody z hlubiny Jiří byly poskytnuty společností Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.. Do tabulky je uvedena průměrná hodnota ukazatelů za rok 2008. Důlní vody z lomu Jiří, konkrétně z Lomnice a ČS J3 byly podrobeny základní chemické analýze pomocí kolorimetrických rychlostestů MERCK přímo na místě odběru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Vody byly odebrány a na místě okamžitě smíchány v poměru, který byl vypočten na základě údajů o průtocích výše uvedených důlních vod. Pomocí kolorimetrických rychlostestů MERCK byl na místě, okamžitě po smíchání, proveden základní chemický rozbor, čímž se předešlo případným změnám

Tabulka 4: Složení důlních vod z hlubiny Jiří, ČS Lomnice a ČS J3

	pH	c(Fe) [mg.l ⁻¹]	c(Mn) [mg.l ⁻¹]	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]
hlubina Jiří	6,8	24,4	2	459
ČS Lomnice	2,5	80,0	10	2 750
ČS J3	2,5	75,0	8	1 200

Tabulka 5: Složení důlní vody po smíchání na místě

pH	c(Fe) [mg.l ⁻¹]	c(Mn) [mg.l ⁻¹]	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]
3,5	40	8	1 150

nám chemického složení vody. Vody byly poté převezeny do laboratoře Technologie vody na VŠB - TU Ostrava, kde byly následně upraveny.

Postupy odstranění železa, manganu, síranů a úprava pH

Úprava pH a odstranění železa bylo prováděno dávkováním hydroxidu vápenatého ve formě suspenze (10% vápenné mléko). Stanovení koncentrace železa bylo provedeno nejprve orientačně kolorimetrickým rychlotestem MERCK Test Fer, poté podle ČSN 83 05 40, část 15 [2].

Při postupech odmanganování bylo testováno několik možností – odstranění manganu alkalizací, kombinací alkalizace a oxidace vzdušným kyslíkem, kontaktním odmanganováním filtrací preparovaným pískem, vysokou alkalizací s následnou úpravou pH, kombinací alkalizace, resp. neutralizace, a oxidace manganistanem draselným. Za nejvhodnější způsob, z hlediska účinnosti odstranění manganu, nákladů na použité chemikálie a technické vybavenosti provozu, byl vybrán postup kombinace alkalizace, resp. neutralizace, a oxidace manganistanem draselným. Stanovení koncentrace manganu bylo provedeno orientačně kolorimetrickým rychlotestem MERCK, poté podle ČSN 83 05 40, část 16 [2].

Pro odstranění síranů byl zvolen postup chemického srážení síranů, vyvinutý na IEI HGF VŠB – TU Ostrava, využívající kombinace iontů Ca²⁺, OH⁻, Al³⁺, AlO₂⁻. Průběh srážecích mechanismů je pravděpodobně následující:



Výsledným produktem reakcí je tzv. ettringit. Jde o komplexní sloučeninu o poměru

Al : SO₄ : Ca = 2 : 3 : 6, která krystalizuje ve formě charakteristických jehlic. Tvorba ettringitu se předpokládá ve vodných roztocích obsahujících CaSO₄, Ca(OH)₂ a sloučeniny hliníku ve třetím oxidačním stupni. Hliník je do procesu srážení dodáván ve formě hlinitanu sodného [1].

Sírany byly stanovovány pomocí předprogramované metody firmy HACH č. 995 při vlnové délce 450 nm na spektrofotometru HACH DR / 2000 (Direct reading spectrophotometer), s použitím reagentu Sulfa Ver 4, který obsahuje kyselinu citrónovou a chlorid barnatý.

Úprava pH a odstranění železa v surové důlní vodě

Složení důlní vody se po převozu do laboratoře Technologie vody na VŠB-TUO nezměnilo. Na vstupu bylo naměřeno v důlní vodě pH 3,5 a koncentrace železa 40 mg.l⁻¹. Limitní hodnoty v odtoku, určené Vodohospodářským rozhodnutím, připouštějí maximální možnou koncentraci železa 15 mg.l⁻¹.

Úprava spočívala v dávkování vápenného mléka (10% roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$) do 1 l důlní vody, suspenze byla míchána na míchací koloně MK6 po dobu 10 minut při 150 ot.min⁻¹, poté byla suspenze zfiltrována na vývěvě značky Vaccspace 50 při použití filtračního papíru pro kvantitativní analýzu značky Munktell č. 390. Ve filtrátu bylo stanoveno pH a koncentrace železa, manganu a síranů. Naměřené hodnoty jsou shrnuty v tabulce 6.

Tabulka 6: Složení důlní vody po úpravě pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě vápenného mléka

Vzorek	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	c(Fe) [mg.l ⁻¹]	c(Mn) [mg.l ⁻¹]	c(SO_4^{2-}) [mg.l ⁻¹]
1	0,088	5,85	<0,1	7,0	1 156
2	0,097	6,56	<0,1	6,7	1 162
3	0,106	7,09	<0,1	6,0	1 138
4	0,123	8,10	<0,1	3,0	1 122
5	0,141	8,37	<0,1	2,9	1 120

Z tabulky je patrné, že optimální dávkou pro neutralizaci je 0,106 g.l⁻¹ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vápenného mléka na 1 l surové důlní vody. Rovněž došlo k úplnému odstranění železa. Náklady na činidlo - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ potřebné na úpravu 1 m³ důlní vody jsou, za současné ceny hydroxidu vápenatého, 0,37 Kč.

Z tabulky 6 je zřejmé, že při neutralizaci důlní vody je koncentrace manganu stále vysoká (cca 6 mg.l⁻¹). Dle nařízení vlády 229/2007 Sb., kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného znečištění vod, je pro toky vodárenské maximální přípustná koncentrace veškerého manganu 0,1 mg.l⁻¹, a pro ostatní povrchové vody 0,5 mg.l⁻¹. Proto byly následně experimenty zaměřeny na snížení koncentrace manganu.

Odstranění manganu v surové důlní vodě

Odmanganování bylo testováno výše uvedenými způsoby a za neoptimálnější byl zvolen postup kombinace neutralizace, resp. slabé alkalizace, s oxidací manganistanem draselným.

Na vstupu byla naměřena koncentrace manganu v surové důlní vodě 8 mg.l⁻¹. Po neutralizaci hydroxidem vápenatým je koncentrace manganu v upravené důlní vodě stále vysoká (cca 6 mg.l⁻¹). Pro odstranění manganu bylo použito silné oxidační činidlo - manganistan draselný KMnO_4 . Vzhledem k faktu, že oxidace probíhá nejlépe při neutrálním a slabě alkalickém pH, byla důlní voda nejprve neutralizována pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Experimenty odmanganování oxidací manganistanem draselným byla prováděna při pH 7 a pH 8.

A) Odstranění manganu z důlní vody při pH 7

Po neutralizaci je koncentrace manganu v důlní vodě cca 6 mg.l⁻¹. Pro převedení dvojmocného manganu na nerozpustnou čtyřmocnou formu, je na 1 mg Mn^{2+} potřeba 1,92 mg KMnO_4 . Z tohoto údaje byla vypočtena základní dávka manganistanu draselného (11,52 mg.l⁻¹ KMnO_4), od níž byly odvozeny násobky této dávky (0,6; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2;), které byly následně použity pro odmanganování.

Nejprve byl připraven zásobní vzorek (6 l) neutralizované důlní vody dle postupu výše. Poté byly vždy do 1 l neutralizované vody dávkovány násobky základní dávky 0,1% roztoku

KMnO_4 , následovalo míchání na míchací koloně MK6 15 minut při 150 ot.min⁻¹, filtrace suspenze na vývěvě značky Vaccspace 50 při použití filtračního papíru pro kvantitativní analýzu značky Munktell č. 390 a stanovení pH, c(Fe), c(Mn), c(SO_4^{2-}) ve filtrátu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Výsledky odmanganování důlní vody (pH 7) pomocí KMnO_4

Vzorek	KMnO_4 (0,1%) [ml.l ⁻¹]	pH	c(Mn) [mg.l ⁻¹]	c(Fe) [mg.l ⁻¹]	c(SO_4^{2-}) [mg.l ⁻¹]
1	6,912	7,02	2,00	<0,1	1 090
2	9,216	6,99	1,10	<0,1	1 116
3	10,37	6,96	0,95	<0,1	1 186
4	11,52	7,02	0,45	<0,1	1 118
5	12,67	7,06	0,20	<0,1	1 120
6	13,82	6,98	<0,1	<0,1	1 122

Již při použití 0,9 násobku základní dávky oxidačního činidla, koncentrace manganu v upravené důlní vodě nepřesahovala 1 mg.l⁻¹ (Emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod pro těžbu uhlí - NV č.229/2007Sb). Při použití základní dávky je koncentrace Mn 0,45 mg.l⁻¹, čímž je splněn i limit koncentrace manganu (ukazatele přípustného znečištění povrchových vod) povolený pro vypouštění do ostatních vodních toků. Náklady na $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro neutralizaci 1 m³ důlní vody jsou 0,37 Kč. Náklady na manganistan draselný, při zbytkové koncentraci manganu v upravené důlní vodě 0,45 mg.l⁻¹, na 1 m³ jsou 0,864 Kč. Celkově jsou tedy náklady na činidla 1,234 Kč.

B) Odstranění manganu z důlní vody při pH 8

Postup odmanganování byl podobný jako v bodě A, pouze při výpočtu základní dávky manganistanu draselného byla zohledněna zbytková koncentrace manganu v důlní vodě po alkalizaci (při pH 8 je c(Mn) 3 mg.l⁻¹). Základní dávka je 5,76 mg.l⁻¹ KMnO_4 , od níž byly odvozeny násobky této dávky (0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3), které byly následně použity pro odmanganování. Výsledky odmanganování jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Výsledky odmanganování důlní vody pomocí KMnO_4

Vzorek	KMnO_4 (0,1%) [ml]	pH	c(Mn) [mg.l ⁻¹]	c(Fe) [mg.l ⁻¹]	c(SO_4^{2-}) [mg.l ⁻¹]
1	4,61	7,83	2,0	<0,1	1 104
2	5,18	7,73	1,6	<0,1	1 118
3	5,76	7,75	1,1	<0,1	1 126
4	6,34	7,73	0,8	<0,1	1 108
5	6,91	7,62	0,7	<0,1	1 134
6	7,49	7,44	0,4	<0,1	1 122

Náklady na $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro úpravu na pH 8 1 m³ důlní vody jsou 0,43 Kč. Náklady na manganistan draselný, při zbytkové koncentraci manganu v upravené důlní vodě 0,4 mg.l⁻¹, na 1 m³ jsou 0,562 Kč. Celkově jsou tedy náklady na činidla 0,992 Kč.

Z výsledků je patrné, že při odmanganování neutralizované důlní vody je vhodnou dávkou pro dosažení zbytkové koncentrace manganu nižší než 0,5 mg.l⁻¹, 0,9 násobek základní dávky. Naproti tomu, pro snížení manganu ve slabě alkalizované vodě je zapotřebí až 1,3 násobek základní dávky manganistanu draselného. Z výpočtů nákladů na jednotlivé reagenty v postu-

pech A a B ovšem vyplývá, že i přes vyšší násobek základní dávky v postupu A, je tento z ekonomického hlediska vhodnější.

Odstranění síranů v surové důlní vodě

Z výsledků v tab. 7 a 8 lze usoudit, že důlní voda bude s požadovanou účinností upravena s ohledem na eliminaci železa a manganu. Koncentrace síranů sice splňuje požadavek rozhodnutí KÚ Karlovarského kraje, OŽPZ, čj. 3899/ZZ/05 ze dne 24.01.2006. Toto rozhodnutí je ovšem platné pouze do 31.12.2009. Dle nařízení vlády ČR č. 229/2007 Sb., kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného znečištění vod, je pro toky vodárenské maximální přípustná koncentrace síranových iontů 250 mg.l^{-1} a pro ostatní povrchové vody 300 mg.l^{-1} . Proto byly následné experimenty zaměřeny na snížení koncentrace síranů.

Na vstupu byla naměřena koncentrace síranů v surové důlní vodě 1150 mg.l^{-1} . Z výše uvedených tabulek (viz tab. 6, 7 a 8) lze usoudit, že k výraznému snížení koncentrace síranů v důlní vodě při úpravě pomocí hydroxidu vápenatého, resp. hydroxidu vápenatého v kombinaci s manganistanem draselným, nedochází. Proto byla testována metoda desulfatace vyvinutá na IEI VŠB - TU Ostrava, které je popsána v textu výše.

Vzhledem k tomu, že podmínkou pro srážení síranů hlinitanem sodným je vysoce alkalické prostředí (pH 12,4 - 12,6), bylo nejprve nutné stanovit potřebnou dávku Ca(OH)_2 . Pokusy byla zjištěna dávka 1,8 g hydroxidu vápenatého na 1 l důlní vody.

Při následných experimentech byla testována optimální dávka srážecího činidla AIR-F (zahuštěný roztok hlinitanu sodného).

Nejprve byl připraven zásobní vzorek (6 l) vysoce alkalizované důlní vody. Poté byly vždy do 1 l vzorku vody přidávány dávky roztoku hlinitanu sodného, následovalo míchání na míchací koloně MK6 20 minut při 250 ot.min^{-1} , filtrace suspenze na vývěvě značky Vaccspace 50 při použití filtračního papíru pro kvantitativní analýzu značky Munktell č. 390 a stanovení pH a $\text{c(SO}_4^{2-})$ ve filtrátu. V tabulce 9 jsou uvedeny vybrané výsledky experimentů.

Z tabulky 9 je zřejmé, že dávka potřebná ke snížení síranů na koncentraci nižší než 300 mg.l^{-1} v upravené vodě je 0,9 ml AIR - F. V následné tabulce bylo provedeno ověření této dávky roztoku hlinitanu sodného. Zároveň byla ve filtrátu stanovena koncentrace manganu a železa.

Tabulka 9: Srážení síranů pomocí AIR - F

Vzorek	AIR-F [ml]	pH	$\text{c(SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]
1	0,7	12,55	606,0
2	0,8	12,57	366,5
3	0,9	12,58	286,0
4	1,0	12,63	164,0
5	1,1	12,70	132,4
6	1,2	12,62	102,6

Při této dávce hlinitanu sodného dochází tedy k odstranění síranů na požadovanou koncentraci. Zároveň i ionty železa a manganu jsou z upravované vody zcela odstraněny.

Tabulka 10: Ověření dávky AIR - F

Vzorek	AIR-F [ml]	pH	$\text{c(SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	c(Fe) [mg.l ⁻¹]	c(Mn) [mg.l ⁻¹]
1	0,9	12,56	271,2	<0,1	<0,1
2	0,9	12,58	284,0	<0,1	<0,1
3	0,9	12,62	272,6	<0,1	<0,1

Náklady na Ca(OH)_2 pro úpravu na pH 12,4 - 12,6 1 m^3 důlní vody jsou 6,30 Kč. Náklady na zahuštěný roztok hlinitanu sodného (AIR - F), při zbytkové koncentraci síranů v upravené důlní vodě nižší než 300 mg.l^{-1} , na 1 m^3 jsou 12,24 Kč. Celkově jsou tedy náklady na činidla na úpravu 1 m^3 18,54 Kč. Je zřejmé, že náklady spojené s použitím této technologie jsou vysoké. Dále je potřeba vzít v úvahu skutečnost, že takto upravená voda vykazuje značnou alkalitu a není ji tedy možné bez další úpravy vypouštět, s čímž by byly spojeny další náklady na zpětnou neutralizaci, která je ve výše uvedeném patentu řešena pomocí CO_2 .

Závěr

Současná technologie na ÚDV Svatava zajišťuje vypouštění důlní vody upravené s ohledem na úpravu pH a koncentrace železa. Touto technologií je řešeno i částečné odstranění manganu. Způsob odstranění, navrhovaný výše v textu, je účinný a nenáročný z hlediska současného technického vybavení úpravny. Rovněž z ekonomického hlediska je přijatelný. Technologie odstranění síranů, vyvinutá na IEI VŠB - TU Ostrava, je účinná, ale náročnější jak z hlediska dalšího technického vybavení tak i potřebného finančního zajištění.

Literatura

- [1] VIDLÁŘ, Jiří; SCHEJBAL, Ctirad. Důlní vody s nadlimitním obsahem síranů a možnosti jejich čištění. In Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, Řada hornicko – geologická, ročník 45, č.3, 1999. s. 1-14.
- [2] ČSN 83 05 40 Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod, rok vydání 1984