

## Príspevek k regeneraci ettringitu jako donoru hlinitých iontů

Silvie Heviánková<sup>1</sup> a Jiří Vidlář

### *A contribution to the regeneration of ettringite as a donor of aluminous ions*

*At our institute was developed a technological procedure of mine water desulphation. The method consists of chemical precipitation by sodium aluminate and calcium hydroxide. By the application of this method, very interesting results were obtained. The amount of  $SO_4^{2-}$  anions decreased to almost zero-value, using optimal doses of the chemical reagents. The incurred sludge was subjected to the partial dissolving by sulphuric acid with the aim view to obtain aluminous ions in the solution. From this solution, the aluminous ions were separated selectively by two methods. In the first case is added calcium chloride for the precipitation of sulphates. In the second case is added sodium hydroxide for the controlled neutralization.*

**Key words:** mine water, desulphation, sulphuric acid, sodium aluminate, calcium hydroxide, sludge, selective separation

### Úvod

Na řešitelském pracovišti byla v předchozích letech vyvinuta a provozně verifikována technologie odstraňování nadlimitních obsahů síranů z důlních a dalších síranových odpadních vod chemickým srážením [1,2,3,7]. Na varianty srážecích postupů této technologie byly uděleny patenty [4,5,6].

Produktem předmětné technologie je vyčištěná voda a čistírenský kal. Voda je s požadovanou účinností zbavena rozpuštěných síranů, železa a dalších iontů. Ve složení čistírenského kalu převažuje hydratovaný síran hlinitovápennatý (ettringit), proto bývá tento kal označován také jako kal ettringitový. Z pohledu technologie čištění vod daného typu jako celku je tento kal technologickým odpadem. Na řešitelském pracovišti IEL, HGF, VŠB TU Ostrava jsou podrobně studovány fyzikálně-chemické vlastnosti ettringitového kalu (resp. čistého ettringitu) s cílem jeho prvotní nebo druhotné recyklace.

Za pozitivně ukončený výzkum v dané oblasti lze považovat nalezení možnosti pro využití vyzrálého ettringitového kalu v silikátových technologiích jako přísadky, který zlepšuje pevnostní charakteristiky sádrové maltoviny. Čerstvě vysrážený ettringitový kal, jak bylo rovněž prokázáno, je pro daný účel druhotné recyklace nevhodný [8,11]. Současně realizovaný výzkum je zaměřen na regeneraci čerstvě vysráženého ettringitového kalu jako donoru hlinitých iontů, opětovně využitelných pro srážecí reakci síranů in situ. Vyřešení tohoto úkolu úzce souvisí s možností podstatného snížení nákladů na čistírenskou technologii včetně nakládání se zbytkovým čistírenským kalem. Předpokladem této prvotní recyklace daného hlinitovápennatého kalu je nalezení metody pro selektivní uvolnění hliníku z vysrážené tuhé fáze.

S tímto výzkumným záměrem byl již v minulém roce proveden poměrně rozsáhlý laboratorní výzkum rozpouštění dílčích vzorků ettringitového kalu, získaných srážením síranů z důlních vod černouhelné lokality VUD Trutnov (ČDV Kateřina-Radvanice), resp. z důlních vod rudných lokalit Zlaté Hory a Smolník [9,10]. Dosavadní výsledky naznačily principiální možnost rozpouštění vyzrálého (krystalizací stabilizovaného) síranu hlinitovápennatého v různých kyselinách (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Čerstvě vysrážený ettringitový kal se kvantitativně rozpouští v kyselinách již při relativně mírně kyselém pH. Použití silných hydroxidů pro selektivní rozpouštění hliníku (při jeho amfoterním charakteru) se ukázalo jako nevhodné.

Z technologického i ekonomického hlediska lze za nevýhodnější považovat použití kyseliny sírové. Řešení však musí zohlednit nejen selektivitu uvolnění hlinitých iontů do kapalné fáze, ale i dodatečné vysrážení vnesených síranů.

### Rozpouštění ettringitového kalu v kyselině sírové

Pro ilustraci dříve získaných poznatků o rozpouštění ettringitového kalu jsou na obr. 1, 2, 3 uvedeny typické výsledky testů loužení vzorků vyzrálého ettringitového kalu v 10 % kyselině sírové-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (k testům použity dílčí vzorky kalu z provozní zkoušky desulfatace důlní vody lokality ČDV Trutnov-Kateřina) [9].

Tyto výsledky dokumentují dostatečnou účinnost převedení hlinitých iontů do roztoku již v relativně slabě kyselé oblasti, tj. již při hodnotách pH pod 4,2.

<sup>1</sup> Ing. Silvie Heviánková, Prof. Ing. Jiří Vidlář, CSc., VŠB-TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 9. 9. 2005)

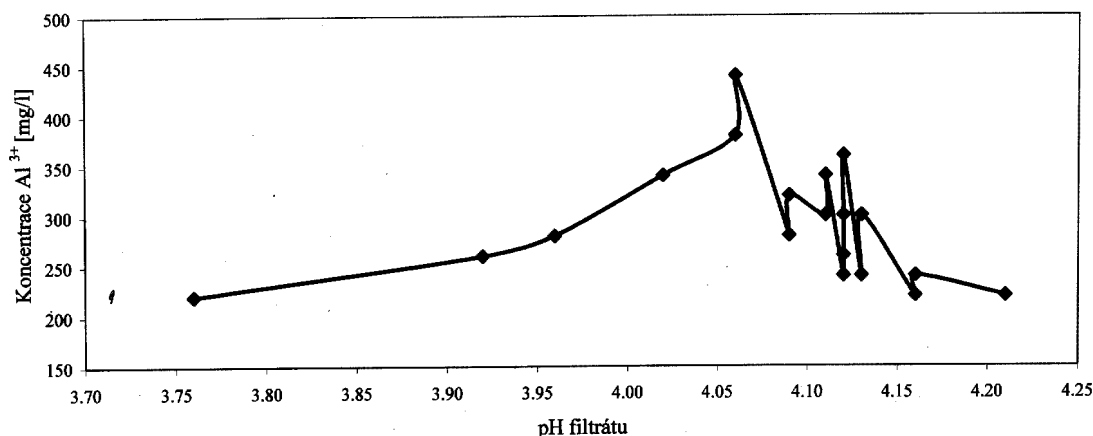
Možno konstatovať, že perkolačným loužením reálného vzorku vyzrálého ettringitového kalu v kyselině sírové je možno prevést do roztoku (filtrátu) více než 90 % z celkového množství hliníku, který je v ettringitovém kalu obsažen (resp. který byl do srážecí reakce vnesen). Zbylý louženec, který je v dané koncepci čištění vod konečným odpadem desulfatační technologie, má charakter hydratovaného síranu vápenatého  $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

Rtg - fluorescenční analýza prokázala, že jeho složení odpovídá relativně čistému dihydrátu síranu vápenatého  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , jehož technické využití (jde o obdobu odpadního energo-sádrovce) je známo. Filtrát, získaný jednostupňovým kyselým loužením v kyselině sírové- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , je však zatížen nadlimitním obsahem vnesených síranů. Snížení jejich obsahu je předmětem stávajícího výzkumu, jehož první výsledky jsou uvedeny a diskutovány v dalších odstavcích referátu.

### Rozpuštění ettringitového kalu v hydroxidu sodném

Výsledky testů alkalického loužení vyzrálého ettringitového kalu v 10 až 30 % roztoku NaOH prokázaly, že účinnost převedení iontů hliníku  $\text{AlO}^-$  do kapalné fáze (filtrátu) je velmi nízká (cca 5-15 %), což následně technologické využití filtrátu zcela vylučuje. Poněkud lepší výsledky byly získány loužením vzorků ettringitového kalu čerstvě vysráženého [9,10]. Vzorek čerstvého čistírenského kalu byl získán srážením síranů z důlní vody lokality Smolník (odběr 7/2004). Surová důlní voda obsahovala  $2984 \text{ mg.l}^{-1}$  iontů  $\text{SO}_4^{2-}$ , její pH bylo 3,34.

Princip přípravy desulfatačního vzorku kalu spočíval v prvotní alkalizaci vody hydroxidem vápenatým  $\text{Ca(OH)}_2$  na  $\text{pH}=12,5 - 12,6$  a poté ve srážení síranů hlinitanem sodným  $\text{NaAlO}_2$  [6]. Do srážecí reakce na 1 litr vody bylo přitom dávkováno  $2800 \text{ mg}$  iontů  $\text{Al}^{3+}$ .



Obr. 1. Závislost koncentrace uvolněných  $\text{Al}^{3+}$  na pH filtrátu při použití 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Fig. 1. A dependence of the concentration of released  $\text{Al}^{3+}$  ions on the pH of filtrate after using 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$

V následné tab. 1. jsou uvedeny vybrané výsledky loužení čerstvého ettringitového kalu ve 30 % roztoku hydroxidu sodného NaOH (k testům použit vzorek kalu ze srážení síranů z důlní vody lokality Smolník). Postup spočíval v rozvolnění filtračního koláče v malém množství destilované vody, poté v řízeném přidávání hydroxidu sodného a míchání suspenze na míchací koloně MK-6 při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  po dobu 10 až 30 minut. Suspenze byla filtrována a ve filtrátu byly stanoveny obsahy zájmových složek, tj. iontů hliníku a síranů.

Tab. 1. Složení filtrátu po loužení čerstvého ettringitového kalu v NaOH

Tab. 1. Filtrate composition after leaching of the fresh ettringite sludge in sodium hydroxide

Vzorek č. (filtrační koláč)	Dávka NaOH [ml]	Dávka dest. vody [ml]	Doba míchání [min]	pH suspenze	Obsah $\text{SO}_4^{2-}$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	Obsah $\text{Al}^{3+}$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	pH filtrátu
1	5	95	30	13,49	643	325	13,49
2	10	90	30	13,62	908	700	13,60
3	10	90	10	13,50	360	750	13,74
4	20	80	10	13,57	845	175	13,87
5	30	70	10	13,58	860	135	13,93

Výsledky tab. 1. naznačují, že alkalickým loužením čerstvě vysráženého desulfatačního kalu dochází k částečnému uvolňování hlinitých iontů.

I nejlepší dosažené výsledky (viz 2 a 3 řádek tabulky) však v přepočtu, dokumentují uvolnění jen asi 25 % iontů hliníku do srážecí reakce vnesených (viz 2. a 3. řádek tabulky).

## Výzkum separace hliníku z ettringitového kalu s eliminací obsahu síranů

### Charakteristika použitých vzorků

Dosud realizované výzkumné práce byly provedeny s dílčími vzorky *čerstvého ettringitového kalu*, které byly získány postupně srážením síranů ze zásobního vzorku důlní vody z Velko-lomu ČSA, MUS, a.s., Most, odběr červen 2005.

Vzorek surové důlní vody obsahoval 2210 mg.l<sup>-1</sup> síranů SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> při pH = 2,68.

#### Podmínky přípravy ettringitového kalu:

*Chemické srážení:* 0,5 litru surové důlní vody, 1,1 g práškový vápenný hydrát-Ca(OH)<sub>2</sub>, dosažení pH=12,55 ± 0,05; míchání 10 minut při 250 ot.min<sup>-1</sup>, přídavek 2 ml roztoku hlinitanu sodného NaAlO<sub>2</sub> (ozn. ALR-F), intenzivní míchání (min. 250 ot.min<sup>-1</sup>) po dobu 30 minut.

*Filtrace:* sraženina filtrována na vývěvě v Büchnerově nálevce (filtrační papír červená páska).

K testům rozpouštění připravených vzorků kalu v kyselině sírové H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byly použity navážky této filtrované sraženiny vždy o hmotnosti 10 g.

### Varianty separace hliníku po rozpuštění čerstvého ettringitového kalu v kyselině sírové

Cílem dané etapy výzkumu regenerace ettringitového kalu, jak bylo uvedeno, je získat hlinité ionty jako reaktant do opětovného srážení síranů.

Selektivní získání hliníku z filtrátu po kyselém rozpuštění ettringitového kalu může být v zásadě řešeno dvojí cestou:

- převedením hliníku do kapalně fáze jako iont Al<sup>3+</sup>, resp. AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>
- převedením hliníku do tuhé fáze jako hydroxid hlinitý Al(OH)<sub>3</sub>

První zkoumanou možností regenerace ettringitového kalu je uvedené selektivní převedení iontů hliníku Al<sup>3+</sup> do kapalně fáze.

V následné tab. 2. jsou uvedeny výsledky prvotní řady testů rozpouštění vzorků ettringitového kalu v 10 % kyselině sírové.

Eliminace obsahu vnesených síranů i ve filtrátu je řešena srážením ionty vápníku-Ca<sup>2+</sup>. Do filtrátu po rozpuštění ettringitu byly ionty vápníku Ca<sup>2+</sup> přidávány jako 10 % roztok CaCl<sub>2</sub>. Tento přídavek prakticky neovlivňuje reakční pH.

Metodika řízení loužení vzorků spočívala v promíchávání dílčích navážek vzorků ettringitového kalu v menším objemu destilované vody (89 ml) a 10 % kyseliny sírové (11 ml) po dobu 10 minut. Poté byla zbylá část tuhé fáze odfiltrována a filtrát byl dále srážen ionty Ca<sup>2+</sup>.

V získaném filtrátu i v konečném zbytku tuhé fáze byl určován obsah hliníku a síranů. Sírany byly určovány spektrofotometricky (metodou MERCK), obsah iontů Al<sup>3+</sup> ve vstupním filtrátu byl určen výpočtem z koncentrace vneseného hlinitanu sodného (ALR-F), v upraveném filtrátu byl obsah iontů hliníku kontrolován kolorimetricky (MERCK).

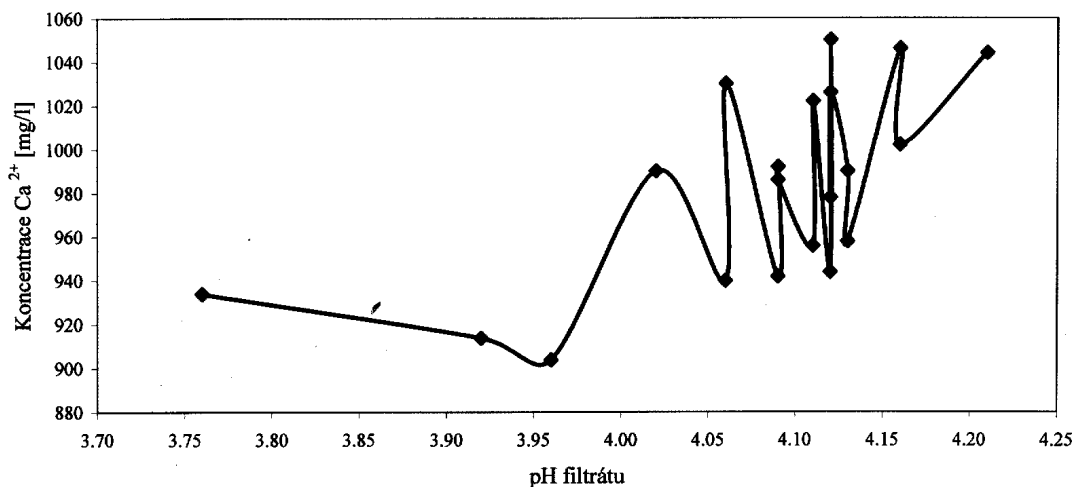
Tab. 2. Testy úpravy filtrátu po kyselém loužení ettringitového kalu srážením vnesených síranových iontů

Tab. 2. Tests of the adjustment of the filtrate after acid leaching of the ettringite sludge by the precipitation of sulphate ions

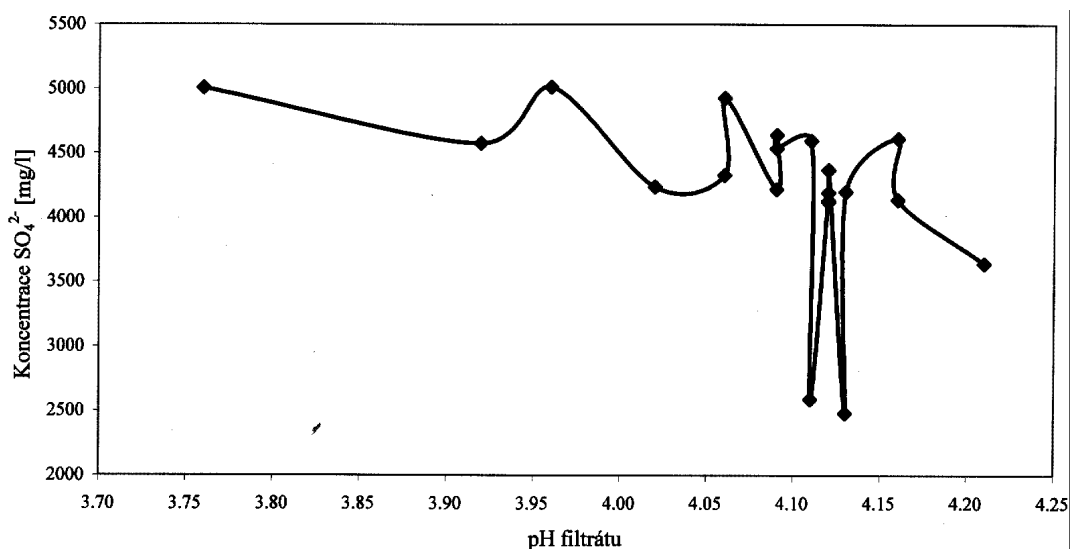
pH	Vstupní filtrát		Upravený filtrát			Tuhý zbytek po úpravě		
	Obsah SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Obsah Al <sup>3+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Dávka CaCl <sub>2</sub> [ml]	Obsah SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Obsah Al <sup>3+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	forma	Obsah SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Obsah Al <sup>3+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
2,16	10687	2800	125	3008	2800	sraženina	7679	0
3,49	9964	2800	120	3146	2800	CaSO <sub>4</sub>	6818	0
3,61	9096	2800	70	4502	2800	x H <sub>2</sub> O	4594	0
3,29	10525	2800	60	1816	2800		8709	0
3,66	9663	2800	50	3808	2800		5855	0
3,68	10188	2800	40	3563	2800		6625	0
3,59	9264	2800	30	3940	2800		5324	0

Výsledky testů, uvedené v tab. 2, jednoznačně prokazují možnost úpravy filtrátu, obsahujícího prakticky veškeré hlinité ionty, dosrážením vnesených síranů na přijatelnou úroveň pomocí kationů- Ca<sup>2+</sup>. Vzniklá sraženina odpovídá složením hydratovanému síranu vápenatému CaSO<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O. Podstatu daného zjištění nemění ani v tabulce uvedené kolísající koncentrace síranů v upraveném filtrátu, způsobené zřejmě experimentální chybou při velkém zředění roztoků pro analýzy, resp. možnou koprecipitací síranů do tuhé zbytku, která je výrazně ovlivňována neřízenou difúzí reaktantů (tj. podmínkami míchání).

Na základě uvedených výsledků lze předpokládat, že hliník ve formě *upraveného filtrátu* bude použitelný pro opětovné srážení síranů ze surové důlní vody. Tento důležitý závěr bude dále verifikován za zpřesněných reakčních podmínek a také při užití srážecího činidla, vápenného hydrátu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



Obr. 2. Závislost koncentrace uvolněných  $\text{Ca}^{2+}$  na pH filtrátu při použití 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Fig. 2. A dependence of the concentration of released  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the pH of filtrate after using 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Obr. 3. Závislost koncentrace uvolněných  $\text{SO}_4^{2-}$  na pH filtrátu při použití 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Fig. 3. A dependence of the concentration of released  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on the pH of filtrate after using 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Druhou zkoumanou možností regenerace ettringitového kalu je vydělení hliníku z filtrátu po kyselém loužení kalu do tuhé fáze.

Metodika tohoto postupu (řízené neutralizace) byla shodná s výše popsaným převedením hliníku do kapalné fáze, místo dávkování chloridu vápenatého však byl do neutralizační reakce přidáván 10 % roztok hydroxidu sodného NaOH.

V následující tab. 3. jsou uvedeny výsledky testu, při němž k neutralizaci kyselého filtrátu bylo užito hydroxidu sodného (10 % roztok). Vzorky ettringitového kalu byly prvotně louženy 10 % kyselinou sírovou, postup tohoto loužení je uveden v odstavci výše.

Výsledky uvedné v tab. 3. naznačují, že selektivní oddělení hliníku z rozpuštěného ettringitového kalu je možné i řízenou neutralizací kyselého filtrátu hydroxidem sodným NaOH.

V tomto případě je prakticky veškerý hliník převeden do *upravené tuhé fáze*, tj. sráženiny hydroxidu hlinitého  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Další testy budou zaměřeny na podrobnou verifikaci dosavadních zjištění a na aplikaci hydroxidu vápenatého místo chloridu vápenatého i místo hydroxidu sodného. Souběžně musí být zkoumán a ověřován

předpoklad účinného působení čerstvě vysráženého hydroxidu hlinitého  $\text{Al}(\text{OH})_3$  jako donoru hlinitanových iontů pro vstupní srážecí reakci síranů.

Tab. 3. Testy úpravy filtrátu po kyselém loužení ettringitového kalu řízenou neutralizací  
 Tab. 3. Tests of the adjustment of the filtrate after acid leaching of ettringite sludge by the controlled neutralization

Vstupní filtrát			Zbytkový filtrát			Upravená tuhá fáze		
pH	Obsah $\text{SO}_4^{2-}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Obsah $\text{Al}^{3+}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Dávka NaOH/pH [ml/pH]	Obsah $\text{SO}_4^{2-}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Obsah $\text{Al}^{3+}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Forma	Obsah $\text{SO}_4^{2-}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Obsah $\text{Al}^{3+}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]
2,16	6250	2800	3,5/6,99	6062	0	sráž	188	2880
3,72	10018	2880	3,25/6,97	6980	0	$\text{Al}(\text{OH})_3$	3038	2880
3,76	8250	2880	3,0/5,45	6886	0,5		1364	2880
3,67	9076	2880	2,75/5,06	8162	6		914	2794
3,74	10522	2880	2,5/4,86	8948	15		1574	2785
3,61	8050	2880	2,25/4,57	8005	50		45	2750

### Závěr

Uvedené výsledky průběžných výzkumných prací řešitelského pracoviště, jejichž cílem je dořešit způsob regenerace ettringitového kalu ze srážení síranů v důlních vodách, potvrzují principiální možnost získání recyklovatelných, technologicky vratných produktů (tj. hlinitých iontů, resp. sráže hydroxidu hlinitého).

Další výzkumné práce budou orientovány na zpřesnění technologických podmínek pro získání selektivních Al produktů z čerstvě sráženého ettringitového kalu a na ověření desulfatačního účinku těchto produktů.

### Literatura - References

- [1] Vidlář, J.: Vývoj desulfatačních činidel pro důlní vody hnědouhelných lomů, *Sb. věd. konf. "New Trends in Mineral Processing II"*, HGF VŠB-TU Ostrava, 1997.
- [2] Vidlář, J., Schejbal, C.: Důlní vody s nadlimitním obsahem síranů a možnosti jejich čištění, *Sb. věd. prací VŠB-TU Ostrava, ročník XLV, č. 3, 1999, s.1-14.*
- [3] Vidlář, J. a kol.: Vyhodnocení komplexní zkoušky technologické linky ČDV Kateřina - Radvanice, *výzk.zpráva HS č. 580427, HGF VŠB-TU Ostrava, 1999.*
- [4] Patent CZ č.290953 „Způsob čištění důlních vod s nadlimitním obsahem síranů“, 2002.
- [5] Patent CZ č.292239 „Způsob úpravy důlních vod polyaluminiumchloridem“, 2003.
- [6] Patent CZ č.295200 „Způsob úpravy důlních vod hlinitanem sodným“, 2005.
- [7] Vidlář, J., Schejbal, C., Fečko, P.: Ecologically advantageous Method of sulphate mine water clearing, *Conf. "News iniciativa en el sector minero"*, Santiago de Chile, 5/2002 (CD-nosič, Internet).
- [8] Vidlář, J., Lembák, M., Pazderník, P.: Využití ettringitového kalu z desulfatace důlních vod v sádrových hmotách, *Sb. věd. konf. „Recyklace odpadů VII“*, VŠB-TU Ostrava, 2003, s.181-187, ISBN 80-248-0245-7.
- [9] Vidlář, J., Heviánková, S.: Příspěvek ke studiu vlastností čistírenského kalu ze srážení síranových důlních vod, *Sb. věd. konf. „Recyklace odpadů VIII“*, VŠB-TU Ostrava, 2004, s.115-122, ISBN 80-248-0560-X.
- [10] Vidlář, J.: Závěrečná zpráva projektu GA ČR reg. č. 105/02/1116 „Studium vlastností síranových kalů z čištění důlních vod a možnosti jejich využití v silikátových technologiích“, Praha, 2005.
- [11] Heviánková, S., Vidlář, J., Špaldon, T.: Testy srážení síranů z důlní vody lokalit Zl. Hory a Smolník, *Sb. věd. konf. „Recyklace odpadů VIII“*, VŠB-TU Ostrava, 2004, s.97-102, ISBN 80-248-0560-X
- [12] Heviánková, S., Vidlář, J.: Studium možností uvolnění hlinitých iontů z čistírenského kalu ze srážení síranových důlních vod, *Sb. věd. konf. „Současnost a perspektivy úpravy nerostných surovin“*, VŠB-TU Ostrava, s.161-166, ISBN 80-248-0788-2.